

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Copolímeros de injerto en materiales celulósicos en
monómeros acrílicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Jacobo Zárate Domenech

DIRECTOR:

Gonzalo Martín Guzmán

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326696154

T₁
66.0
ZAR

COPOLIMEROS DE INJERTO EN MATERIALES CELULOSICOS

CON MONOMEROS ACRILICOS

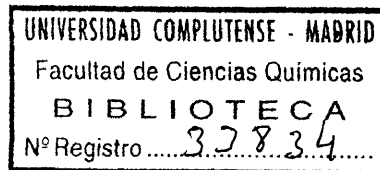
M E M O R I A

que presenta

JACOBO ZARATE DOMENECH

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



b16295663
i37428688

DEPARTAMENTO DE PLASTICOS

d e l

PATRONATO "JUAN DE LA CIERVA" DE INVESTIGACION TECNICA

Esta Memoria ha sido realizada en la Sección de Físico-Química de Altos Polímeros del Patronato "Juan de la Cierva", bajo la dirección del Dr. D. Gonzalo Martín Guzmán, a quien expreso toda mi gratitud por su constante magisterio y cordial ayuda.

Deseo también expresar mi agradecimiento al Departamento de Plásticos por la ayuda económica y las facilidades que han sido dispensadas en el transcurso de esta investigación.

Madrid, Diciembre 1.963

J. Zárate

a mis padres

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

=====

A). La industria de los materiales celulósicos, que se ha desarrollado de una forma tremenda en los últimos cien años, se encuentra en la actualidad frente a la competencia de un nuevo gigante de la industria química: la industria de plásticos y polímeros sintéticos en general. Son bien evidentes los avances conseguidos por esta joven industria que, a partir de materias primas relativamente baratas y abundantes, produce sustancias macromoleculares con una gama variadísima de propiedades químicas y físicas, capaces de ser transformadas en sacos, películas, fibras textiles, cauchos y una multitud de otros productos distintos.

, La posición de los productos celulósicos clásicos, ante semejante impulso de los polímeros sintéticos, puede llegar a ser debilitada e, incluso, precaria, en los próximos años, de no encontrarse convenientemente la investigación en los materiales celulósicos para hacer frente a los graves problemas que la competencia con otras macromoléculas ha planteado fuertemente.

Dos grandes rutas pueden señalarse, no ya como convenientes sino también como necesarias, en la futura expansión de las investigaciones celulósicas.

a) Obtención de nuevos materiales por modificación de los productos celulósicos.

b) Desarrollar a los materiales celulósicos como materia prima para la manufactura de productos químicos orgánicos.

Es sabido que la celulosa tiene propiedades naturales extraordinarias. Su elevado carácter hidrofílico suministra confortables tejidos y materiales absorbentes. Su capacidad de formar estructuras fibrilares permite obtener esos productos admirables que son el papel y el cartón. Junto a las naturales propiedades de estos materiales debe hacer posible la investigación su mejora, en el sentido de aumentar la resistencia mecánica y la tenacidad, la resistencia al agua, la resistencia química, y de reducir la capacidad de hinchamiento y de combustibilidad que poseen las delicadas estructuras celulósicas.

La aplicación más importante de las fibras celulósicas es la capacidad que tienen de formar láminas delgadas, continuas o en forma de tejidos y papel. La característica más importante de la industria del papel, por ejemplo, es su capacidad para producir una enorme cantidad de superficie por

unidad de masa de celulosa fibrosa a bajo precio. Es evidente que, en muchas aplicaciones, la celulosa sola no es el material más apropiado, y así se producen materiales a base de celulosa "recubierta" con alguna otra sustancia. La celulosa actúa, pues, de portador. En conjunto, puede decirse que la combinación de la celulosa con otros materiales es una dirección de trabajo apropiada para muchas e interesantes aplicaciones. Esta combinación implica, fundamentalmente, una unión física de los materiales con el sustrato celulósico. Ejemplos tenemos en el recubrimiento de celulosa con polietileno y ceras, la mezcla de celulosa con fibras artificiales, su empleo como relleno y sustrato en la fabricación de reforzados plásticos con fibra de vidrio, etc., et.

El papel y otras formas de films celulósicos suministran excelentes y baratas superficies, para ciertos procesos industriales, en particular procesos de separación para el tratamiento de aguas, eliminación de residuos, etc. Aparte de sus aplicaciones convencionales en filtración, las superficies celulósicas ofrecen, grandes posibilidades para obtener, mediante tratamiento adecuado, superficies cambiadoras de ión, con grandes posibilidades industriales. Procesos de separación en el tratamiento de aguas salobres por electrodiálisis son posibles gracias a nuevos tipos de membranas celulósicas. El celofán y el papel pergamino pueden ser convenientemente

modificados para obtener también membranas de características mejoradas. Todos estos procesos implican, en general, una transformación química en la estructura celulósica.

Los problemas clásicos en el campo del embalaje suelen resolverse a base de los materiales convencionales, papel, cartón, celofán. La orientación actual en este campo es de combinar materiales plásticos, papel, delgadas láminas metálicas soportadas en superficies celulósicas, y otros. Esta combinación de materiales permitirá obtener una combinación de propiedades correspondientes capaz de ser aplicada en un intervalo mucho mayor que los celulósicos clásicos.

Las nuevas técnicas electrostáticas de imprimir requieren sustratos celulósicos de especiales características electrofísicas, que se obtienen por recubrimiento fotoconductor o por recubrimiento con un film dieléctrico del papel. Ciertas técnicas de imprimir se están desarrollando para el revelado de imágenes opacas en films celulósicos transparentes. Estas aplicaciones implican ya el uso de materiales celulósicos especiales realmente nuevos, de superior jerarquía a la de un simple portador de otras sustancias.

Con relación al campo de las fibras textiles celulósicas, puede decirse que excluyendo al acetato de celulosa, los mayores avances en la investigación de estos materiales se han alcanzado no por conversión de la celulosa en otro compuesto antes de la producción de las telas sino más bien intentando

sacar el máximo provecho a la celulosa misma, disponiendo de forma apropiada las cadenas celulósicas y regulando los puentes de hidrógeno que se presentan entre las cadenas. Ejemplos característicos son las fibras de hilaza para refuerzo de neumáticos. Estas fibras, como se emplean en la actualidad, representan un gran avance con respecto a las que se empleaban hace 10 o 15 años tan solo. Las nuevas fibras de rayón viscosa que comentamos no poseen efectos indeseables sobre los neumáticos -efectos que se presentan con las fibras de nylon, por ejemplo- y han permitido e impulsado el moderno mercado de neumáticos en la industria del automóvil.

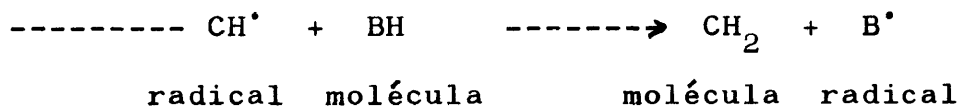
Fibras de viscosa con un elevado módulo de resistencia en estado húmedo son una de las más importantes innovaciones de estos últimos años. Estas fibras poseen una gran tenacidad y resistencia a la abrasión, probablemente superiores a las del algodón, y han sido producidas gracias a procesos que implican una reorganización de la estructura celulósica dentro de la misma fibra. Tejidos fabricados con estas fibras (100 %) resisten perfectamente los modernos tratamientos químicos de "acabado", que han hecho posible, por ejemplo, los admirables tejidos celulósicos actuales designados como "wash-wear" (lavar y poner).

Un importante ejemplo de lo que puede conseguir la modificación química de las fibras celulósicas está representado por el llamado "proceso de Belfast" en el que la reacción de

epiclorhidrina y sosa cáustica con un tejido celulósico en estado húmedo produce una "memoria" de las fibras respecto de las condiciones en que tuvo lugar la polimerización en estado húmedo. Esta "memoria" conduce a una rápida recuperación cuando se arruga el tejido en estado húmedo.

B). De la discusión precedente se deduce la gran importancia que tiene encontrar métodos físicos y químicos apropiados para modificar la estructura celulósica. Este trabajo está relacionado con los segundos. Antes de entrar en su descripción conviene revisar algunos conceptos fundamentales:

El descubrimiento de la reacción de "transferencia de cadena" en los procesos de polimerización ha permitido la preparación de nuevos tipos de polímeros vinílicos, por injerto lateral de los radicales polimerizantes a las cadenas de polímero inerte existentes en el medio. Esta unión o injerto se realiza gracias a la capacidad de los centros radicales para sustraer átomos de hidrógeno de otras moléculas, con lo cual se transfiere el carácter radical a las mismas. Así, por ejemplo,

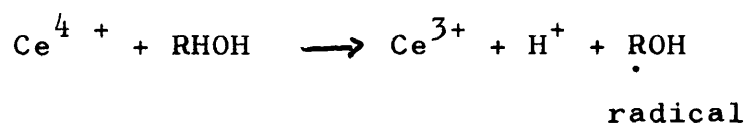


Los nuevos radicales B[•] producidos pueden iniciar la polimerización de monómeros vinílicos presentes en el sistema.

Si la molécula BH es un polímero, los radicales B' son ahora centros radicales a lo largo de la cadena, capaces de iniciar el crecimiento de monómeros vinílicos presentes, con la consiguiente formación de ramas laterales, que pueden ser químicamente distintas a la "espinas dorsal" en la que están injertadas (copolímeros de injerto).

Diversos métodos químicos, basados en procesos de transferencia, han sido aplicados a productos celulósicos desde 1953. Como ejemplos, podemos mencionar: la introducción de grupos SH en la estructura celulósica, la esterificación con ácidos halogenados, el empleo del sistema iones ferrosos-agua oxigenada, oxidación directa con periodato y persulfato, etc.

Los métodos de injerto que hemos utilizado en nuestros estudios se basan en dos tipos generales de reacciones: a) La elevada capacidad oxidante de los iones cerio ha sido ampliamente utilizada en la oxidación de compuestos orgánicos. De particular interés es la reacción con grupos alcohol, que produce radicales capaces de iniciar reacciones de polimerización:



Si los grupos alcohol pertenecen a una estructura celulósica, los centros radicales producidos en la oxidación quedan incorporados en las cadenas celulósicas, y desde ellos

podrán crecer las ramas laterales de monómeros vinílicos presentes en el medio.

El otro tipo general de reacción que hemos utilizado, b), se refiere al empleo de luz ultravioleta en presencia de un fotosensibilizador. Las radiaciones ultravioleta pueden ejercer una acción sobre el sensibilizador que depende, en general, de la naturaleza química de éste.

Algunos sensibilizadores, como los colorantes antraquinónicos, se fotoexcitan, y esta forma excitada abstrae un átomo de hidrógeno de la estructura celulósica, creándose así centros radicales en la misma, iniciadores potenciales, de la polimerización de monómeros vinílicos presentes. Otros fotosensibilizadores, como la benzoina y bencilo, responden a la acción de la luz ultravioleta rompiéndose por algún enlace débil y los fragmentos originados tienen carácter radical. Estos radicales pueden abstraer átomos de hidrógeno de la celulosa, creando en ella centros radicales capaces de iniciar reacciones de polimerización.

Como materiales celulósicos base de nuestro estudio hemos escogido a la celulosa pura y a la nitrocelulosa, derivado de importancia industrial. En la celulosa se han preparado y estudiado injertos de acrilonitrilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y acrilato de metilo. En la nitrocelulosa se han injertado metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y acrilato de butilo. Se han conseguido nuevos e interesantes copolímeros de injerto celulósicos. Al estudio general

de la copolimerización de injerto precede otro preliminar, sobre la degradación de la nitrocelulosa en condiciones comparables a las de las reacciones de injerto. También es importante resaltar que los copolímeros de injerto en celulosa, por su naturaleza compleja en estado sólido, no pueden disolverse en líquidos, a menos que sean profundamente degradados, circunstancia que destruiría su estructura macromolecular.

A fin de facilitar la exposición de estos trabajos, los dividimos en las siguientes partes:

A). SINTESIS QUIMICA DE LOS COPOLIMEROS

I) DEGRADACION DE LA NITROCELULOSA POR VIA FOTO-
QUIMICA

1. Estudio preliminar
2. Degradación en presencia de aire
3. Degradación en alto vacio

II) COPOLIMEROS A BASE DE NITROCELULOSA

1. Técnica experimental
2. Reacción de injerto con acrilato, metacrilato de butilo y metacrilato de metilo.

III) COPOLIMEROS A BASE DE CELULOSA

1. Técnica experimental
2. Reacción de injerto con metacrilato de metilo, de butilo, acrilonitrilo y acrilato de metilo.

B). SEPARACION Y AISLAMIENTO DE LOS COPOLIMEROS DE LAS
MEZCLAS DE REACCION

I) SEPARACIONES BASADAS EN LA SOLUBILIDAD

1. Copolímeros a base de nitrocelulosa
2. Copolímeros a base de celulosa.

II) ANALISIS TURBIDIMETRICOS

III) ESPECTROS DE INFRARROJO

C). PESOS MOLECULARES

I) VISCOSIMETRIA

II) OSMOMETRIA

III) ECUACION VISCOSIMETRICA DE LA NITROCELULOSA EN
ACETATO DE ETILO

D). DISCUSION DE RESULTADOS

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

A). SINTESIS QUIMICA DE LOS COPOLIMEROS
=====

En los últimos años se ha venido desarrollando gran número de trabajos sobre síntesis de copolímeros de injerto con monómeros vinílicos, siendo interesante observar que en todos ellos hay una ruptura de enlaces en las macromoléculas de un polímero previamente formado, el cual hace de espina dorsal del copolímero de injerto, creándose en ellas macrorradicales capaces de adicionar cualquier monómero vinílico que se encuentre presente en el sistema de reacción.

Considerando el mecanismo por el cual tiene lugar la iniciación de la reacción de injerto, pueden reunirse en tres grupos los diferentes métodos de síntesis utilizados:

a) Injerto por transferencia de cadena.- La iniciación tiene lugar mediante un mecanismo de transferencia de cadena; un radical presente en el sistema de reacción abstrae un átomo de hidrógeno, o de otro elemento, del polímero que hace de espina dorsal del copolímero de injerto, creando en él un centro radical con capacidad para polimerizar un monómero vinílico presente.

b) Polimerización de un monómero en presencia de un polímero que contiene grupos reactivos, capaces de iniciar polimerización por activación térmica, lumínica, etc.

c) Irradiación de la mezcla monómero-polímero, con producción de centros activos en este último, capaces de iniciar la polimerización del primero.

Cuando la reacción de injerto se realiza en una cadena de polímero de naturaleza química diferente a la del monómero presente en el sistema de reacción, tiene lugar la formación de una macromolécula, caracterizada porque al polímero se han unido una o varias ramas poliméricas de naturaleza química diferente.

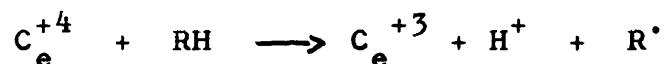
La primera indicación de que una molécula de polímero en presencia de radicales podía incrementar su peso molecular, fue obtenida por Houtz y Adkinds (1), quienes polimerizaron estireno en presencia de poliestireno, obteniéndose un producto de mayor peso molecular. Flory (2) sugirió que este fenómeno era debido a una reacción de transferencia de cadena y poco después Mayo (3) estableció una relación cuantitativa.

A su vez, han sido varios los trabajos sobre polímeros de injerto (4), (5), (6), en los cuales se utiliza la sensibilidad de algunos átomos o grupos atómicos frente a la luz ultravioleta para crear los macrorradicales que provocan la reacción de injerto.

Las radiaciones empleadas pueden ser de alta energía y de baja energía. En este caso, suelen utilizarse fotosensibilizadores del tipo de colorantes antraquinónicos, usados en el proceso de "fototendering" de las fibras celulósicas. La interpretación actual que se da a este proceso es que la molécula de colorante fotoexcitada abstrae un átomo de hidrógeno de la molécula celulósica, creando en ella un centro radical;

este radical libre producido en el esqueleto celulósico es capaz de iniciar la polimerización de monómeros vinílicos. Siguiendo esta línea de trabajo, hemos estudiado la copolimerización de injerto de una serie de monómeros acrílicos en nitrocelulosa con un fotosensibilizador en presencia.

Recientemente, Mino y colaboradores (7) y G.M. Guzmán (8) han injertado varios tipos de monómeros vinílicos en poli(alcohol vinílico) y en celulosa, utilizando el sistema alcohol-ión cérico para crear los macrorradicales. La reacción por la cual el ión cérico produce radicales cuando reacciona con ciertos compuestos orgánicos se cree es:



El radical R^{\cdot} es capaz de iniciar polimerización si existe un monómero en presencia.

Basándonos en esto hemos llevado a cabo la síntesis de varios copolímeros de injerto de una serie de monómeros acrílicos en celulosa.

I) DEGRADACION DE LA NITROCELULOSA POR VIA FOTOQUIMICA

Es conocido que las disoluciones de nitrocelulosa sufren una reacción de envejecimiento que produce una disminución en la viscosidad. Wehr (9), Campbell y Johnson (10) han revisado la literatura relativa a este fenómeno y han deducido las siguientes conclusiones generales:

- 1) Las soluciones de nitrocelulosa en la oscuridad muestran un decrecimiento en la viscosidad.
- 2) El decrecimiento en viscosidad es acelerado por exposición a la luz fuerte.
- 3) El decrecimiento en viscosidad es más marcado al principio que en las etapas posteriores del proceso de envejecimiento.

Ahora bien, la susceptibilidad de los derivados de celulosa para los procesos de degradación es debido a la naturaleza química de la molécula de cadena celulósica y a los sustituyentes a lo largo de la cadena. Puesto que la sustitución en los organosolubles es mayor que en los solubles en agua, la oxidación por el oxígeno molecular será la principal reacción degradativa en los primeros, siendo la degradación hidrolítica y térmica de menos importancia.

Es indudable que la luz ultravioleta juega el papel más importante en la degradación, ya sea produciendo una ruptura

de los puentes oxígeno de los anillos glucosídicos, uniones C-C o causando procesos, vía radical, iniciados en algún punto de la molécula de nitrocelulosa.

Basándonos en todo lo anterior hemos planteado el siguiente esquema:

a) Estudiar la degradación que sufre la nitrocelulosa disuelta en acetona expuesta a irradiación de luz ultravioleta a distintos intervalos de tiempo.

b) Ver la influencia que tiene en la degradación la presencia de un fotosensibilizador, bencilo, y la hidroquinona, con objeto de ver si existe o no un proceso vía radical.

c) Repetir las experiencias del caso anterior, pero en alto vacío, con objeto de ver la influencia que tiene el oxígeno.

d) Estudiar la degradación que sufre una nitrocelulosa de un peso molecular inferior para ver la influencia que tiene el peso molecular en la degradación.

e) Hacer análisis de nitrógeno de las muestras irradiadas para ver si existe una pérdida de los grupos nitro de la nitrocelulosa.

f) Hacer análisis de infrarrojo para ver si se ha formado algún nuevo grupo en la cadena nitrocelulósica.

PARTE EXPERIMENTAL

1) Estudio preliminar

En un tubo Pirex de 2,8 cm. de diámetro y 24 cm. de longitud se disuelven 2 gr. de nitrocelulosa en 100 ml. de acetona.

La nitrocelulosa empleada es de tipo comercial G-1440, de peso molecular 110.000, que se ha purificado disolviéndola en acetona y precipitándola en agua.

Después se ha secado en estufa a 45°C durante 48 horas y en alto vacío a 35°C durante seis horas hasta peso constante.

La acetona se destiló en una columna de rectificación de 18 pisos teóricos.

El tubo, conteniendo la disolución de nitrocelulosa, se pone en un termostato a 25°C con fino control de la temperatura $\pm 0,01^\circ\text{C}$ y se situa a una distancia de 10 cm. de una lámpara de luz ultravioleta de 125 W. La experiencia se realiza en una vitrina cerrada con objeto de evitar la presencia de luz solar y el tubo Pirex estaba abierto a la atmósfera.

A las 3, 6 y 9 horas de irradiación se toman muestras de la disolución de nitrocelulosa en acetona introduciendo una pipeta en el tubo de reacción, con objeto de mantener constante la concentración de todas las muestras.

Las muestras de disolución de nitrocelulosa en acetona irradiadas se precipitan en agua; para ello, se coloca el agua en un vaso de 500 ml. con una agitación adecuada y sumergido en un baño de hielo. Se deja caer lentamente la disolución de polímero para evitar su aglomeración, separándose el precipitado por filtración en un Büchner; las muestras se secan en estufa a 45°C durante 48 horas y en alto vacío a 35°C hasta peso constante.

A las muestras de polímero irradiadas les hemos medido la viscosidad intrínseca y se ha utilizado acetona, previamente destilada, como disolvente para todas las medidas de viscosidad. La temperatura de medida ha sido 25°C \pm 0,01.

En primer lugar hemos medido la viscosidad intrínseca de la nitrocelulosa sin irradiar y a continuación de las tres muestras irradiadas. Los resultados obtenidos son de 3,8 dl.gr⁻¹; 3,2 dl.gr⁻¹; 2,9 dl.gr⁻¹; 2,65 dl.gr⁻¹, según se indican en la Tabla I y en la figura I.

T A B L A I

Muestras	Tiempo de irradiación	η_{sp}/c (dl/gr)	C(gr/100ml.sol)	$[\eta]$ (dl/gr)
0	0 horas	12,7	0,63	3,8
		9.18	0.44	
		7.10	0.29	
		5.95	0.20	

1	3 horas	7.76	0.554	3.2
		6.00	0.388	
		4.92	0.258	
		4.33	0.176	

2	6 horas	7.40	0.691	2.9
		5.79	0.484	
		4.69	0.323	
		4.09	0.220	

3	9 horas	6.87	0.701	2.65
		5.35	0.491	
		4.33	0.327	
		3.86	0.223	

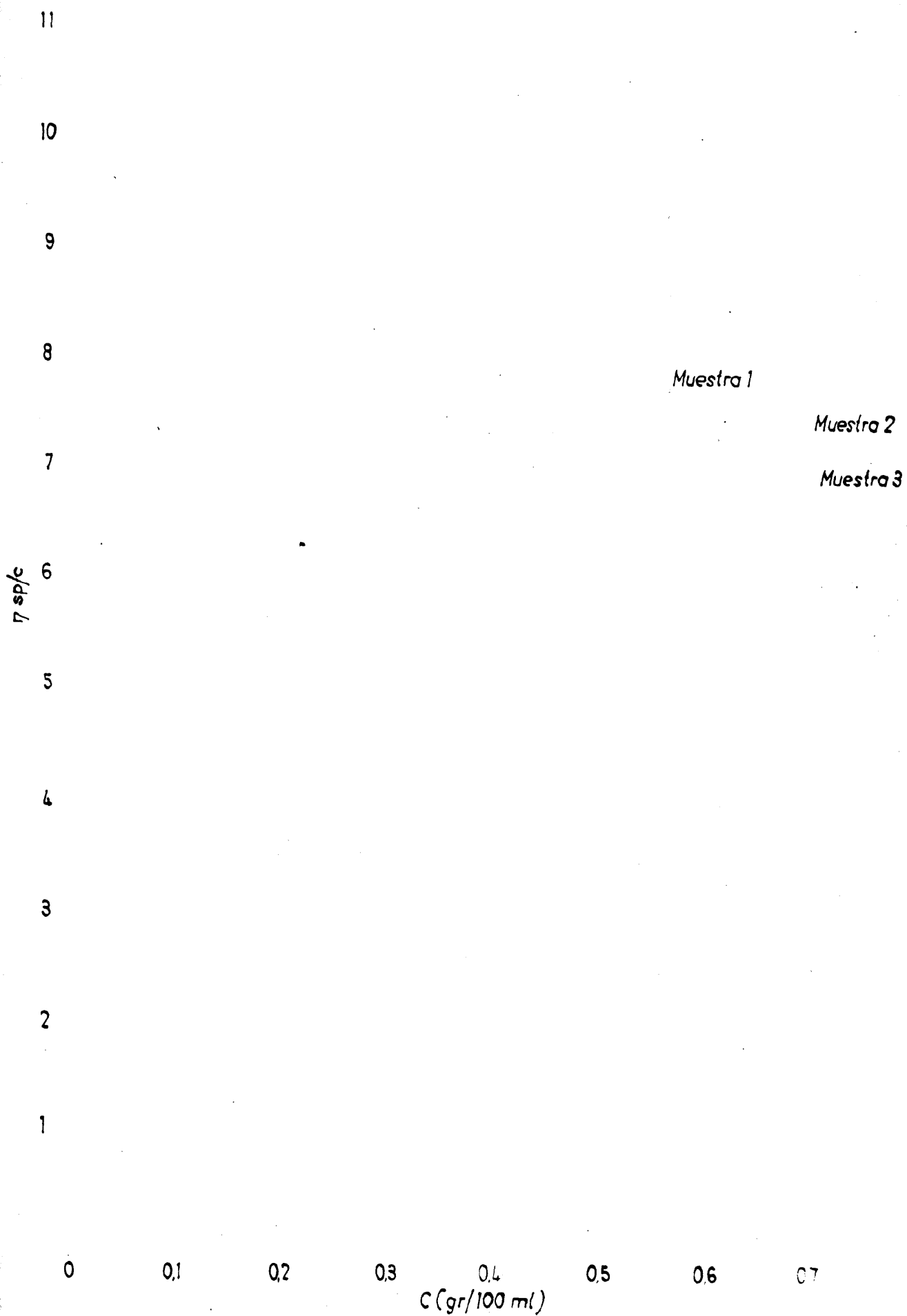


Fig. 1. - Medidas de viscosidad de las muestras de nitrocelulosa irradiada

2). Degradación en presencia de aire

a) Experiencia con nitrocelulosa sola.

En un erlenmeyer de 250 ml. se disuelven 4 gr. de nitrocelulosa de peso molecular 110.000, que se ha purificado previamente, en 100 ml. de acetona, también purificada. La disolución se introduce en un tubo Pirex de 2.8 cm, de diámetro y 24 cm. de longitud, situado en un termostato a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01$ y a una distancia de 13.5 cm. de una lámpara de luz ultravioleta de 125 W. La experiencia se realiza en una vitrina cerrada, con objeto de evitar la presencia de luz solar, y el tubo Pirex estaba abierto a la atmósfera.

A las 5, 10 y 15 horas de irradiación se tomaron muestras de la disolución de nitrocelulosa en acetona introduciendo una pipeta en el tubo de reacción con objeto de mantener constante la concentración de todas las muestras. Las disoluciones de nitrocelulosa irradiadas se precipitaron en agua, separándose el precipitado en un Büchner; las muestras se secaron en estufa a 45°C durante 48 horas y en alto vacío a 35°C hasta peso constante.

A los polímeros irradiados les hemos medido la viscosidad intrínseca y se ha utilizado acetato de etilo, destilado en una columna de rectificación de 18 pisos teóricos, como disolvente para todas las medidas de viscosidad. La temperatura de medida ha sido $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01$.

Primeramente hemos medido la viscosidad intrínseca de la nitrocelulosa sin irradiar y a continuación de los tres ejemplos irradiados. Después se han calculado sus pesos moleculares mediante la ecuación viscosimétrica $[\eta] = 1.35 \cdot 10^{-5} \cdot M_n^{1.07}$ determinada por nosotros. Los resultados obtenidos son de 3.65 dl.gr⁻¹; 2.30 dl.gr⁻¹; 1.90 dl.gr⁻¹; 1.75 dl.gr⁻¹ para las viscosidades intrínsecas y 110.000, 77.470, 64.800, 60.000 para los pesos moleculares, según se indica en la Tabla II y en la figura II.

T A B L A II

Experiencia con nitrocelulosa sola en presencia de aire

Muestra	Tiempo Irradiación	η_{sp}/c (dl/gr)	c (gr/100 ml)	$[\eta]$ (dl/gr)	Mn
0	0 horas	19.26	0.921	3.65	110.000
		12.09	0.645		
		8.34	0.430		
		6.54	0.293		
1	5 horas	5.88	0.73	2.30	77.470
		4.75	0.560		
		3.88	0.404		
		3.32	0.277		
2	10 horas	5.36	0.798	1.90	64.800
		4.33	0.614		
		3.45	0.443		
		3.19	0.307		
3	15 horas	4.75	0.849	1.75	60.000
		3.81	0.636		
		3.14	0.449		
		2.65	0.283		

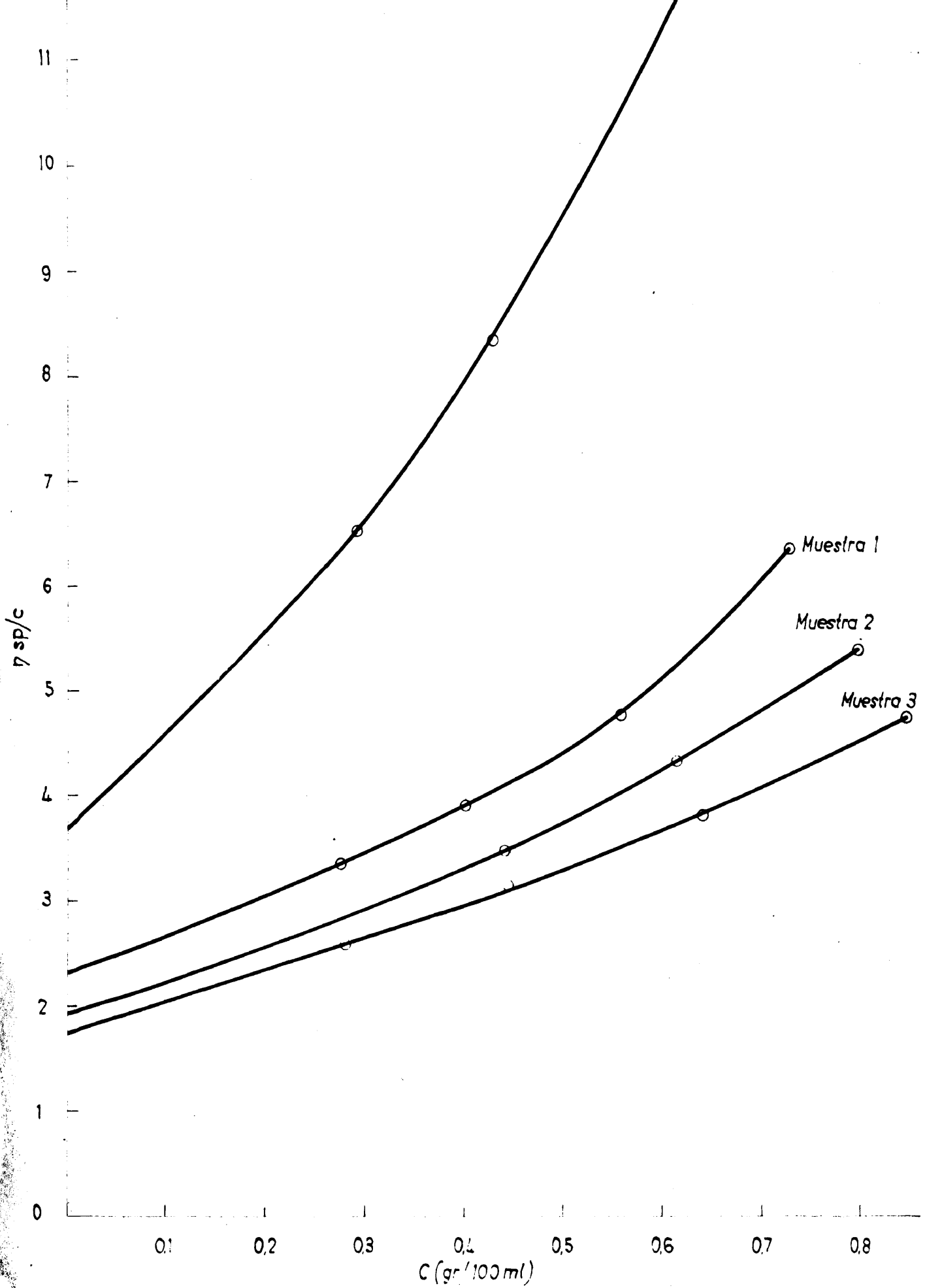


Fig 11.- Medidas de viscosidad de las muestras de nitrocelulosa de peso molecular 110 000 irradiadas en presencia de aire

b) Experiencias con nitrocelulosa y bencilo como fotosensibilizador

Se prepara una disolución con una concentración de nitrocelulosa de 4 gr/100 ml. y bencilo de 10^{-2} mol/l en acetona. La nitrocelulosa es del mismo tipo a la empleada en la experiencia anterior y la acetona utilizada también es igual. Se sigue la misma técnica experimental que se ha utilizado en el caso anterior.

Los resultados de las viscosidades intrínsecas de las tres muestras obtenidas son de 2.00 dl.gr^{-1} ; 1.80 dl.gr^{-1} ; 1.63 dl.gr^{-1} y de sus pesos moleculares 67.990, 61.610, 57.440, según se indica en la Tabla III y en la figura III.

T A B L A III

Experiencias con nitrocelulosa y bencilo como fotosensibilizador en presencia de aire.

Muestra	Tiempo Irradiación	η_{sp}/c (dl/gr)	c (gr/100 ml)	$[\eta]$ (dl/gr)	Mn
1	5 horas	5.29	0.712	2.00	67.990
		4.18	0.526		
		3.43	0.367		
		2.91	0.247		

2	10 horas	5.49	0.919	1.80	61.610
		4.26	0.689		
		3.42	0.486		
		2.83	0.331		

3	15 horas	3.56	0.889	1.63	57.440
		2.93	0.646		
		2.44	0.443		
		2.28	0.316		

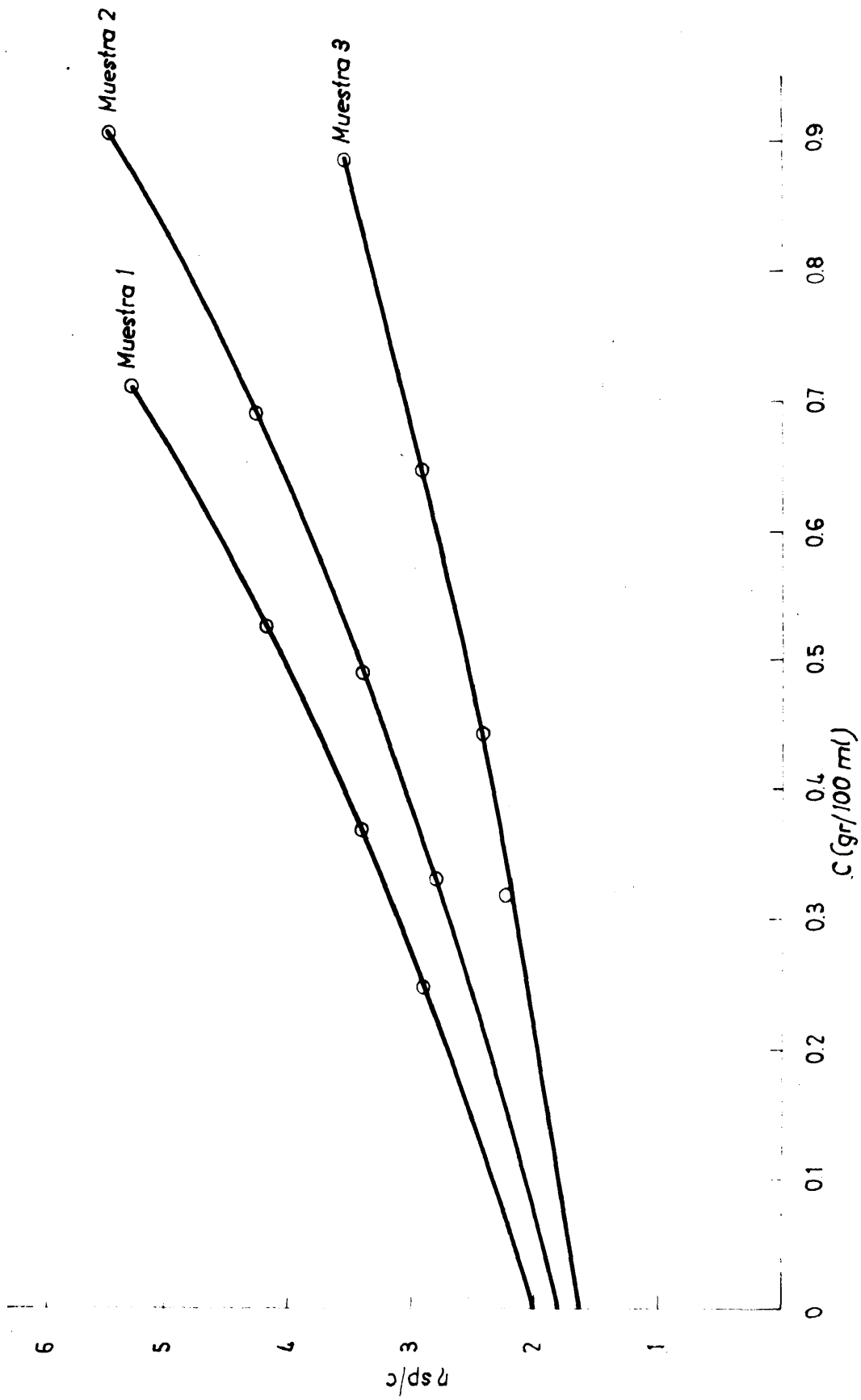


Fig. III. — Medidas de viscosidad de las muestras de nitrocelulosa de peso molecular 110.000 con bencilo en presencia y en contacto con el aire

c) Experiencias con nitrocelulosa e hidroquinona como inhibidor.

Se prepara una disolución en acetona con una concentración de nitrocelulosa de 4 gr/100 ml. e hidroquinona de 10^{-2} mol/l. La técnica experimental es la misma a la utilizada en el apartado a).

Los valores de las viscosidades intrínsecas de las tres muestras obtenidas son de 2.25 dl.gr^{-1} ; 2.20 dl.gr^{-1} ; 2.15 dl.gr^{-1} y de sus pesos moleculares 75.900, 74.820, 72.740 según se indica en la tabla IV y en la figura IV.

T A B L A IV

Experiencias con nitrocelulosa e hidroquinona como inhibidor en presencia de aire

Muestra	Tiempo Irradiación	η_{sp}/c (dl/gr)	c (gr/100 ml)	$[\eta]$ (dl/gr)	MN
1	5 horas	5.67	0.582	2.25	75.900
		4.51	0.423		
		3.71	0.291		
		3.09	0.194		
2	10 horas	7.35	0.911	2.20	74.820
		5.57	0.673		
		4.33	0.469		
		3.57	0.316		
3	15 horas	4.69	0.567	2.15	72.470
		3.83	0.425		
		3.27	0.300		
		2.84	0.204		

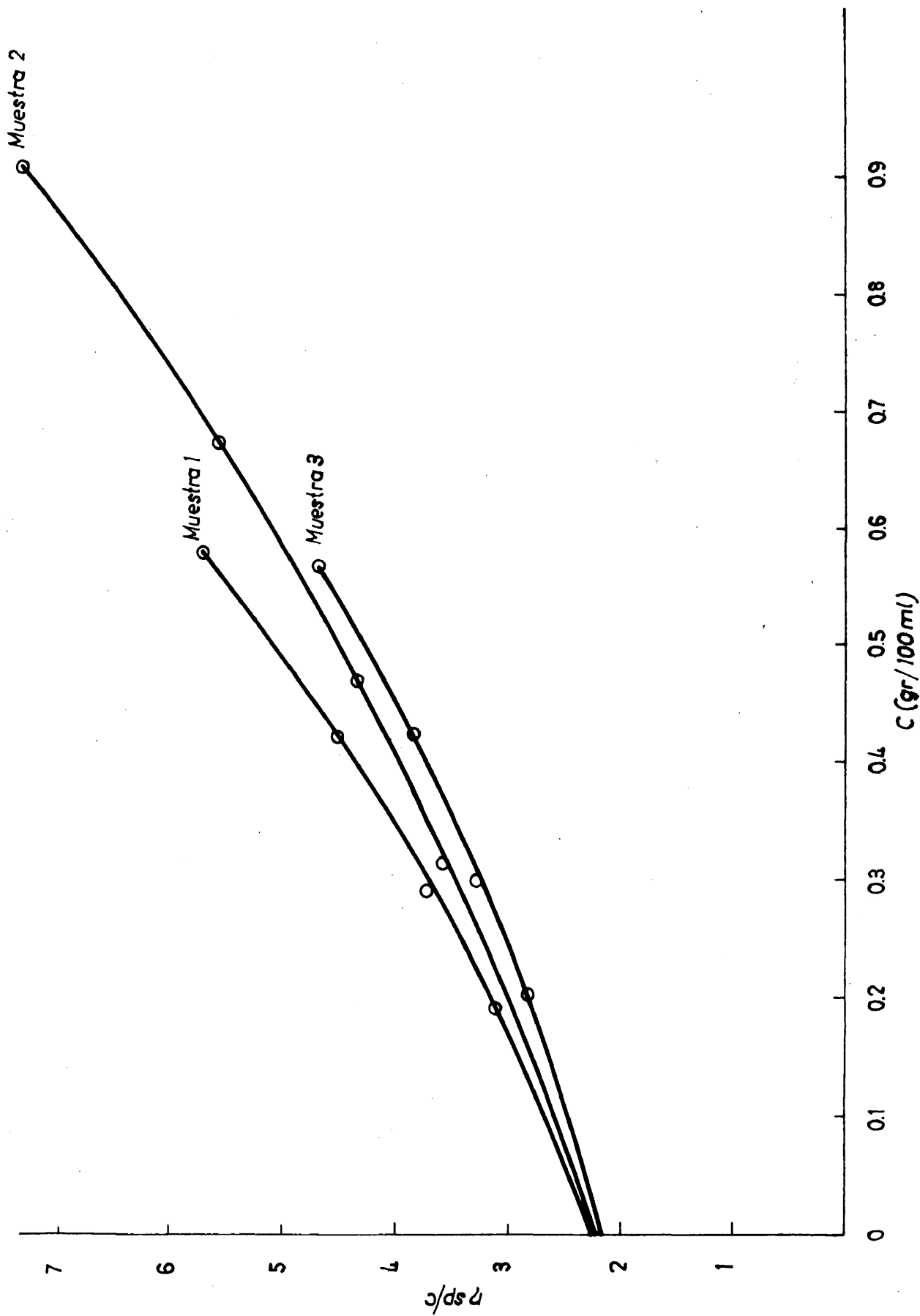


Fig. IV.— Medidas de viscosidad de las muestras de nitrocelulosa de peso molecular 110.000 irradiadas con hidrocquinona en presencia y en contacto con el aire

d) Experiencias con una nitrocelulosa de pesos molecular
distinto.

La nitrocelulosa empleada fue de un peso molecular 21.000, previamente purificada igual que la de peso molecular 110.000. Se trabajó en las mismas condiciones experimentales que en el caso a con una disolución de nitrocelulosa en acetona de concentración 4 gr/100 ml.

Hemos medido la viscosidad intrínseca de la nitrocelulosa sin irradiar y a continuación de las tres muestras irradiadas, siendo los valores calculados 0.61 dl.gr^{-1} ; 0.43 dl.gr^{-1} ; 0.41 dl.gr^{-1} ; 0.40 dl.gr^{-1} , y sus pesos moleculares 21.200, 16.150, 15.500, 15.100, según se indica en la Tabla V y en la figura V.

T A B L A V

Experiencias con una nitrocelulosa de peso molecular 21.200

Muestra	Tiempo Irradiación	η_{sp}/c (dl/gr)	c (gr/100 ml)	$[\eta]$ (dl/gr)	Mn
0	0 horas	0.79	0.996	0.61	21.171
		0.75	0.697		
		0.69	0.464		
		0.67	0.317		
1	6 horas	0.602	0.764	0.43	16.150
		0.559	0.572		
		0.495	0.404		
		0.509	0.275		
2	10 horas	0.574	0.766	0.41	15.500
		0.522	0.575		
		0.468	0.406		
		0.507	0.276		
3	25 horas	0.593	0.944	0.40	15.100
		0.55	0.708		
		0.48	0.5		
		0.47	0.340		

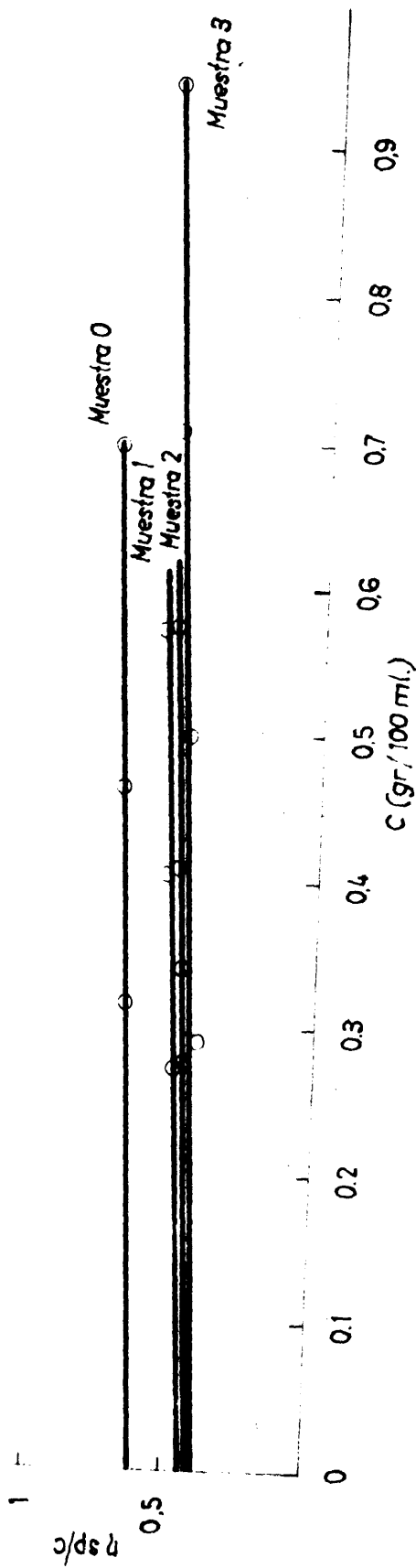


Fig. V.— Medidas de viscosidad de las muestras de nitrocelulosa de peso molecular 21.000 irradiadas en contacto con aire

e) Análisis de nitrógeno de las nitrocelulosas

El contenido en nitrógeno de las nitrocelulosas lo hemos seguido por análisis de nitrógeno según el método Dumas-Pregl (11). Para ello hemos analizado el contenido en nitrógeno de la nitrocelulosa sin irradiar y de las muestras irradiadas de las tres experiencias a, b, c. Los resultados están indicados en la Tabla VI en donde se ve que no hay variación en el contenido de nitrógeno a lo largo de la degradación.

T A B L A VI

Análisis de nitrógeno de las nitrocelulosas irradiadas

Degradación en presencia de aire

Nitrocelulosa sola		Nitrocelulosa con bencilo		Nitrocelulosa con hidroquinona	
Muestra	% N ₂	Muestra	% N ₂	Muestra	% N ₂
0	11.64	1	11.29	1	11.49
1	11.80	2	-	2	-
2	11.29	3	11.33	3	11.55
3	11.39				

f) Análisis de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo han sido obtenidos con un espectrógrafo Perkin-Elmer modelo 137 E, utilizando películas muy delgadas de polímeros de espesor no determinado. Estas, se obtuvieron colocando una pequeña capa de una disolución de polímero al 0,5% sobre mercurio y evaporando el disolvente hasta sequedad con una lámpara de infrarrojo.

Hemos hecho espectros de infrarrojo en cada experiencia de todas las muestras irradiadas y hemos encontrado que no aparecen nuevas bandas debido a la presencia de grupos creados en la molécula durante la degradación y los espectros coinciden con el de la nitrocelulosa sin irradiar. Esto podemos verlo al comparar el espectro de la nitrocelulosa sin degradar (figura VI) con el de una nitrocelulosa irradiada sola en presencia de aire (figura E). con bencilo como fotosensibilizador (figura F), y con hidroquinona como antioxidante (figura G). Todas estas muestras han sido hechas con nitrocelulosa irradiada durante 15 horas.

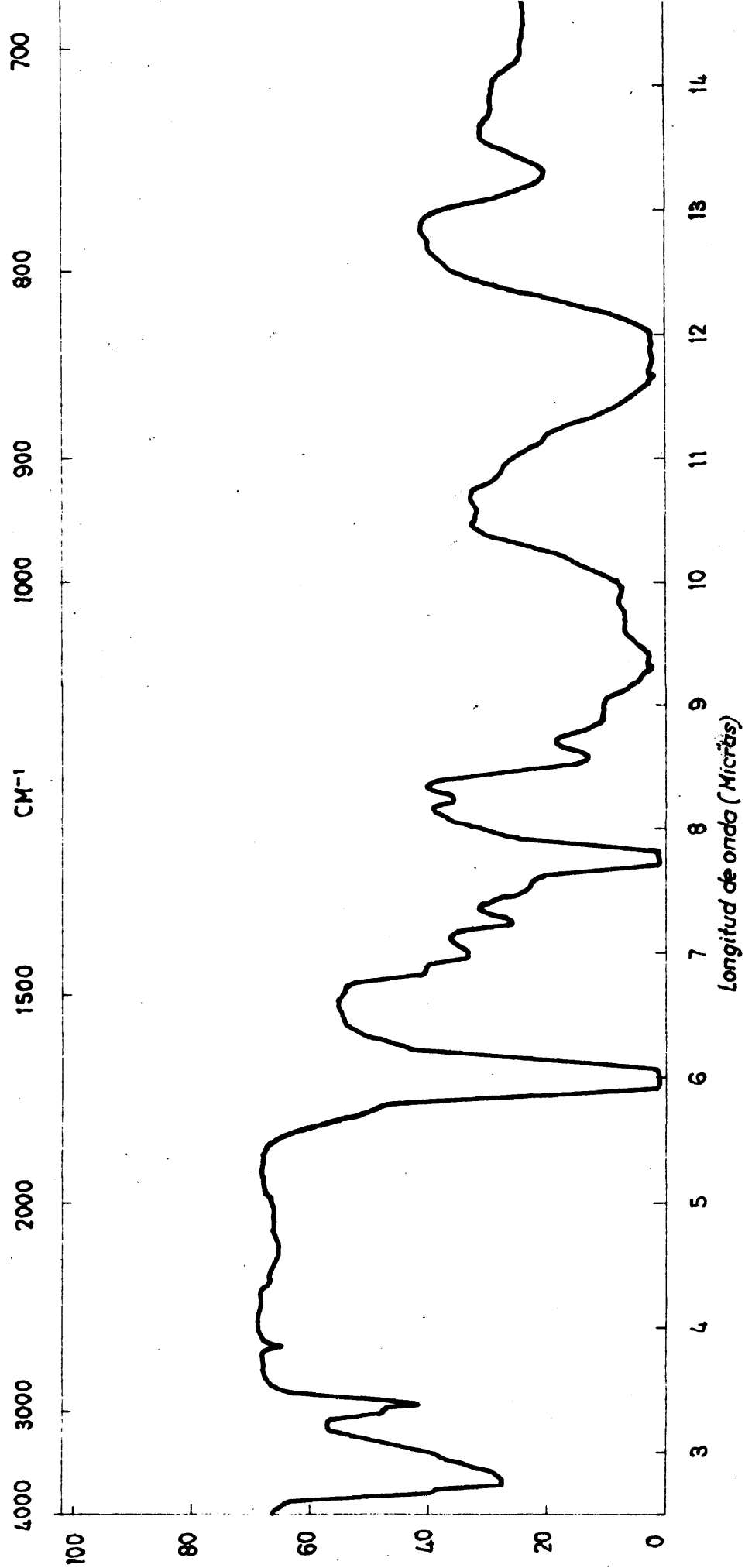


Fig. VI

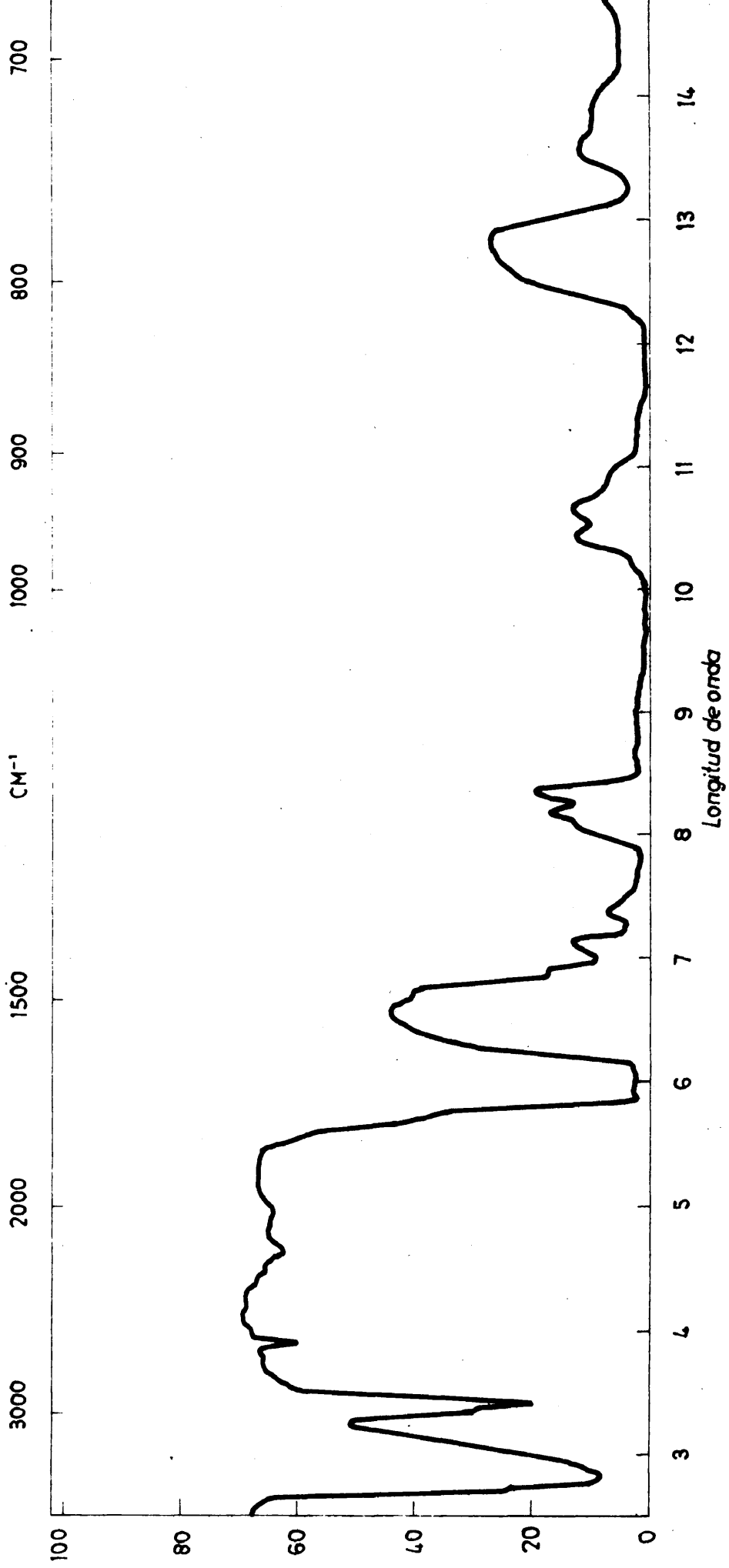


Fig. E.— Nitrocelulosa irradiada sola : en presencia de aire

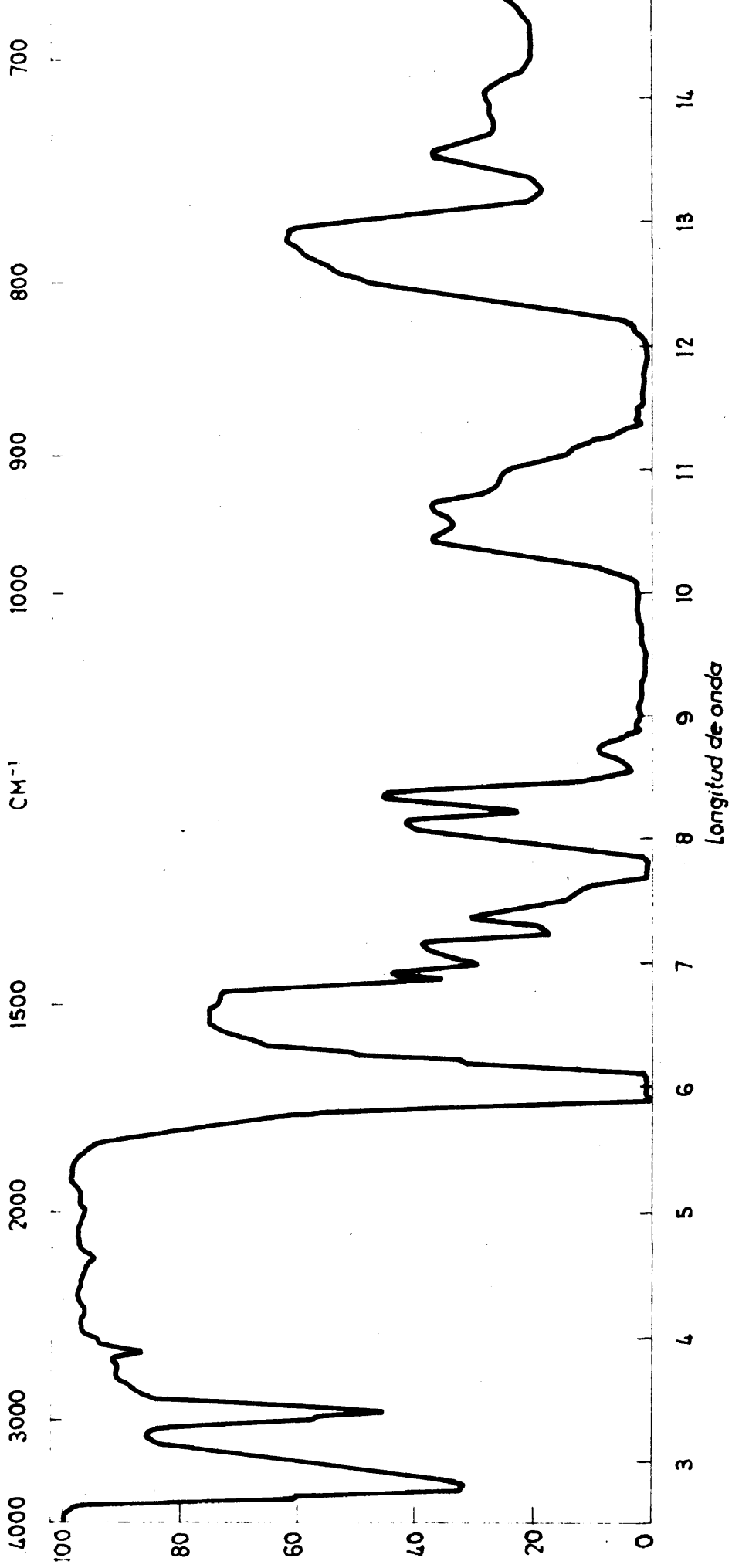


Fig. 5.- Nitrocelulosa irradiada con hidrogeno

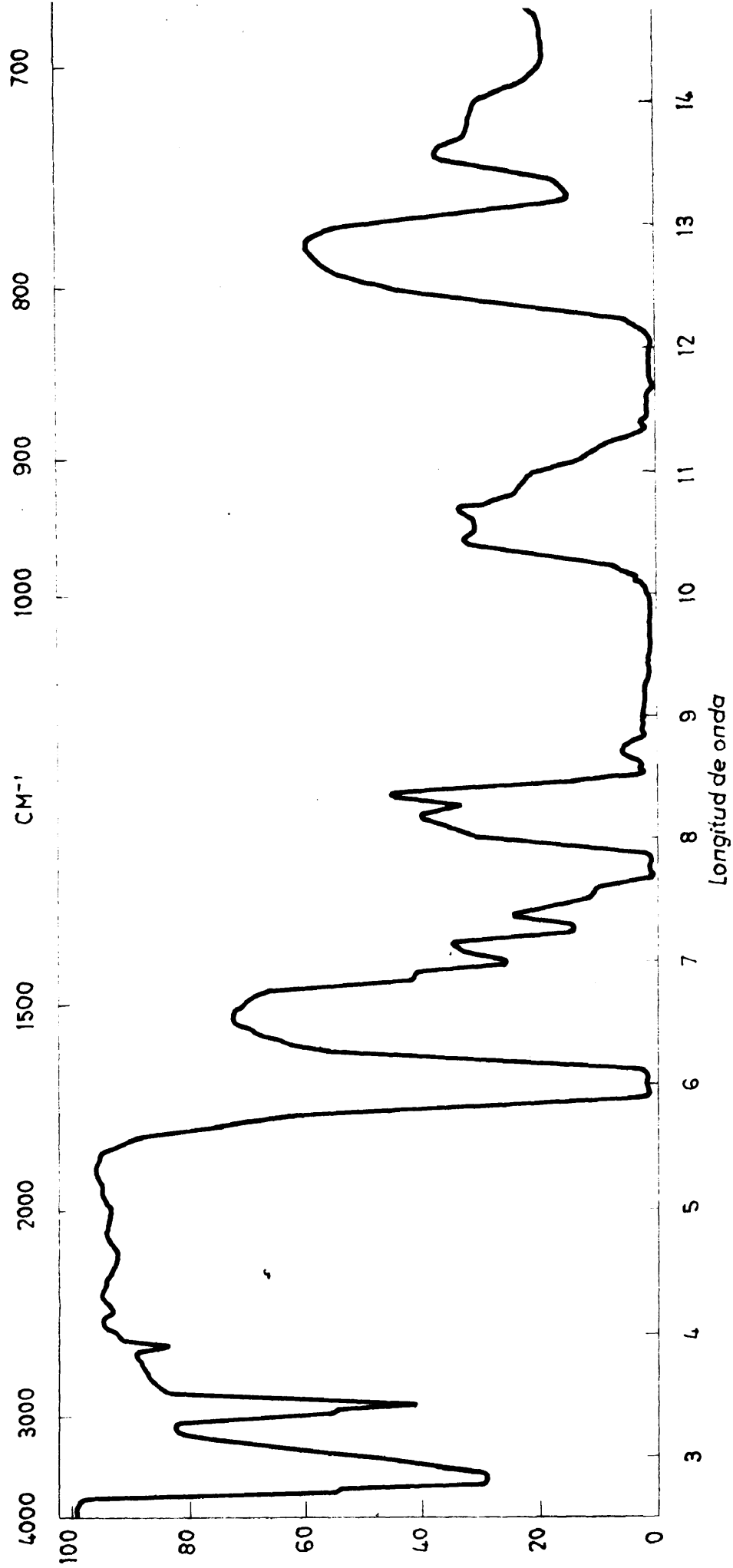


Fig.F. -- Nitrocelulosa irradiada con bencilo en presencia de aire

3). Degradación en alto vacío

a) Experiencias con nitrocelulosa sola

Se preparó una disolución de nitrocelulosa en acetona con una concentración de 4 gr/100 ml. En tres tubos Pirex, iguales que en las experiencias anteriores, se introdujo la misma cantidad de disolución de nitrocelulosa. Se desgasificaron en la línea de alto vacío tres veces y se cerraron a vacío. Cada tubo fue sometido a distinto tiempo de irradiación en las mismas condiciones experimentales que en los casos anteriores. Después de irradiar se abrieron los tubos, la nitrocelulosa se precipitó en agua, se secó en estufa y a vacío y se le midió la viscosidad intrínseca, siguiendo siempre la técnica experimental ya descrita.

Los valores de las viscosidades intrínsecas de las tres muestras obtenidas son de 2.40 dl.gr^{-1} ; 2.10 dl.gr^{-1} ; 2.00 dl.gr^{-1} y sus pesos moleculares 80.620, 71.160, 67.990 según se indica en la Tabla VII y en la figura VII.

T A B L A VII

Experiencias con nitrocelulosa sola en alto vacío

Muestra	Tiempo Irradiación	η_{sp}/c (dl/gr)	c (gr/100 ml)	$[\eta]$ (dl/gr)	Mn
1	5 horas	7,35	0.778	2.40	80.620
		5.74	0.594		
		4.53	0.430		
		3.72	0.298		
2	10 horas 10'	5.56	0.708	2.10	71.160
		4.46	0.531		
		3.68	0.375		
		3.14	0.255		
3	15 horas	4.87	0.751	2.00	67.990
		3.94	0.578		
		3.24	0.417		
		2.77	0.289		

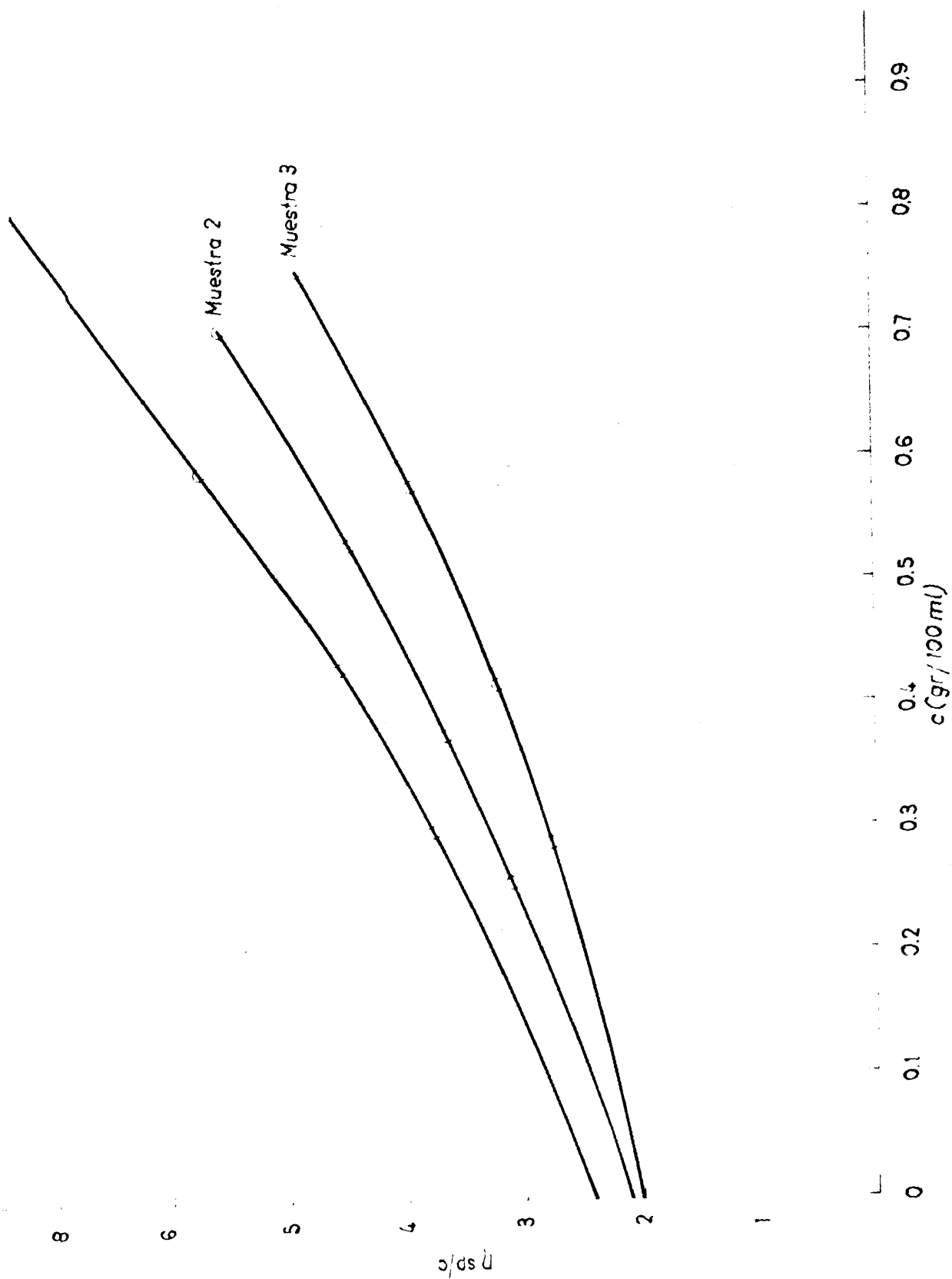


Fig. VIII. - Medidas de viscosidad de las muestras de nitrocelulosa de peso molecular 110.000 irradiadas en vacío

b) Experiencias con nitrocelulosa y bencilo

Se prepara una disolución con una concentración de nitrocelulosa de 4 gr/100 ml y bencilo 10^{-2} mol/l en acetona. Se sigue la misma técnica experimental descrita en el caso anterior para realizar las experiencias.

Los valores de las viscosidades intrínsecas obtenidas son de 2.35 dl.gr^{-1} ; 2.05 dl.gr^{-1} ; 1.85 dl.gr^{-1} y sus pesos moleculares 79.000, 69.570, 63.210, según se ve en la Tabla VIII y en la figura VIII.

T A B L A VIII

Experiencias con nitrocelulosa y bencilo en alto vacío

Muestra	Tiempo Irradiación	$\eta_{sp/c}$ (dl/gr)	c (gr/100 ml)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (dl/gr)	Mn
1	5 horas	6.87	0.819	2.35	79.000
		5.42	0.614		
		4.28	0.434		
		3.56	0.295		
2	10 horas	4.88	0.729	2.05	69.570
		3.93	0.562		
		3.27	0.407		
		2.76	0.282		
3	15 horas	3.98	0.731	1.85	63.210
		3.32	0.548		
		2.76	0.387		
		2.43	0.263		

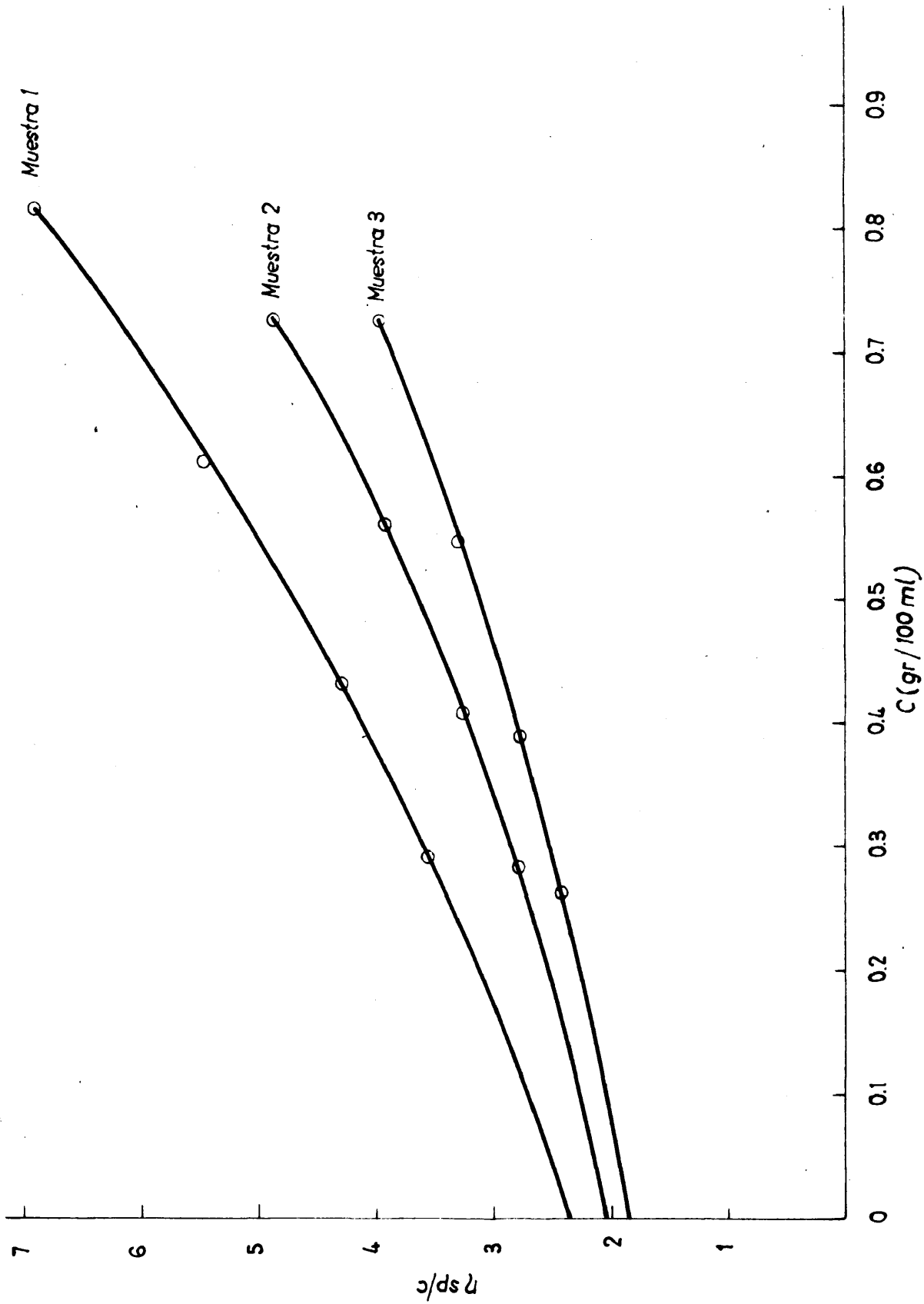


Fig. VIII.— Medidas de viscosidad de las muestras de nitrocelulosa de peso molecular 110.000 irradiadas con bencilo en presencia y en vacio

c) Experiencias con nitrocelulosa e hidroquinona

La disolución de nitrocelulosa en acetona empleada en de una concentración de 4 gr/100 ml. con hidroquinona en una concentración de 10^{-2} mol/l. Las experiencias se realizaron siguiendo la técnica experimental ya conocida.

Los valores de las viscosidades intrínsecas de las tres muestras obtenidas son de 2.55 dl.gr^{-1} ; 2.30 dl.gr^{-1} ; 2.15 dl.gr^{-1} , y sus pesos moleculares 85.300, 77.500, 72.700, según se ve en la Tabla IX y en la figura IX.

T A B L A IX

Experiencias con nitrocelulosa e hidroquinona en alto vacío

Muestra	Tiempo Irradiación	η_{sp}/c (dl/gr)	c (gr/100 ml)	$[\eta]$ (dl/gr)	Mn
1	5 horas	7.53	0.728	2.55	85.300
		5.86	0.546		
		4.65	0.385		
		4.58	0.262		
2	10 horas	7.50	0.825	2.30	77.500
		5.67	0.619		
		4.58	0.437		
		3.63	0.297		
3	15 horas	7.29	0.883	2.15	72.700
		5.57	0.662		
		4.29	0.468		
		3.49	0.318		

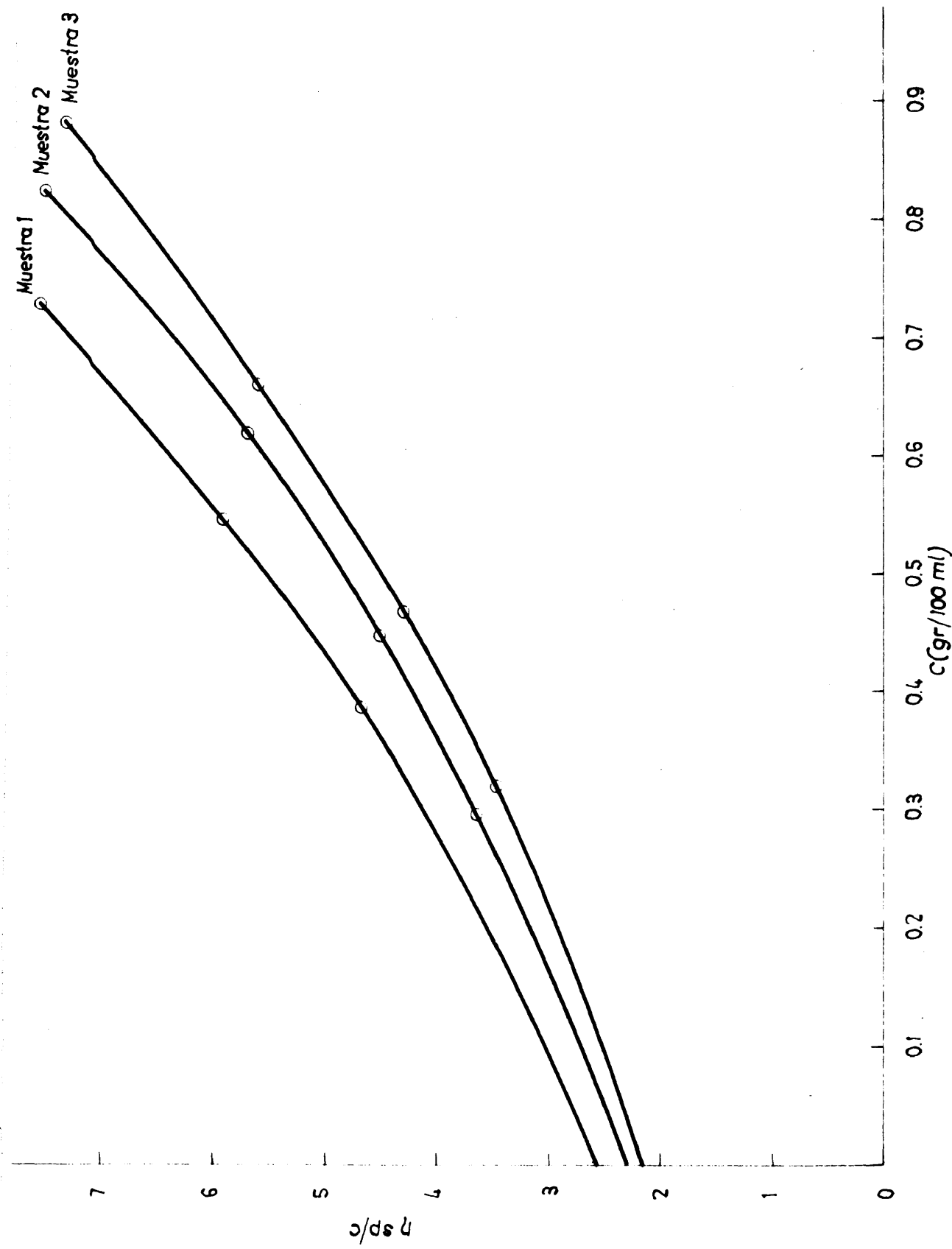


Fig. IX.— Medidas de viscosidad de las muestras de nitrocelulosa de peso molecular 110.000 irradiadas con hidroquinona en presencia y en vacío

d) Análisis de nitrógeno de las nitrocelulosas

El contenido en nitrógeno de las nitrocelulosas lo hemos seguido por el mismo método empleado en las experiencias hechas al aire. Los resultados que se encuentran en la Tabla X, muestran que no existe variación en el % N₂ a lo largo de la degradación.

T A B L A X

Análisis de nitrógeno de las nitrocelulosas

irradiadas

Degradación en alto vacío

<u>Nitrocelulosa sola</u>		<u>Nitrocelulosa con bencilo</u>	
<u>Muestra</u>	<u>% N₂</u>	<u>Muestra</u>	<u>% N₂</u>
1	10.89	1	11.13
2	-	2	10.82
3	11.36	3	-

e) Análisis de Infrarrojo

Se han hecho las mismas experiencias que en la degradación al aire encontrándose los mismos resultados, que los espectros de infrarrojo de todas las muestras irradiadas coinciden con el espectro de infrarrojo de la nitrocelulosa sin irradiar, figura VI. Esto podemos verlo al comparar el espectro de la nitrocelulosa sin irradiar (figura VI) con el de

una nitrocelulosa irradiada sola en alto vacío (figura H), con bencilo en presencia (figura I) y con hidroquinona (figura J). Todas las muestras de nitrocelulosa de los espectros han sido irradiadas durante 15 horas.

Se han representado gráficamente los valores de las viscosidades intrínsecas y los pesos moleculares de las nitrocelulosas irradiadas frente a los tiempos de irradiación. Las figuras A y B se refieren a la nitrocelulosa de peso molecular 110.000 y las C y D a la nitrocelulosa de peso molecular 21.000.

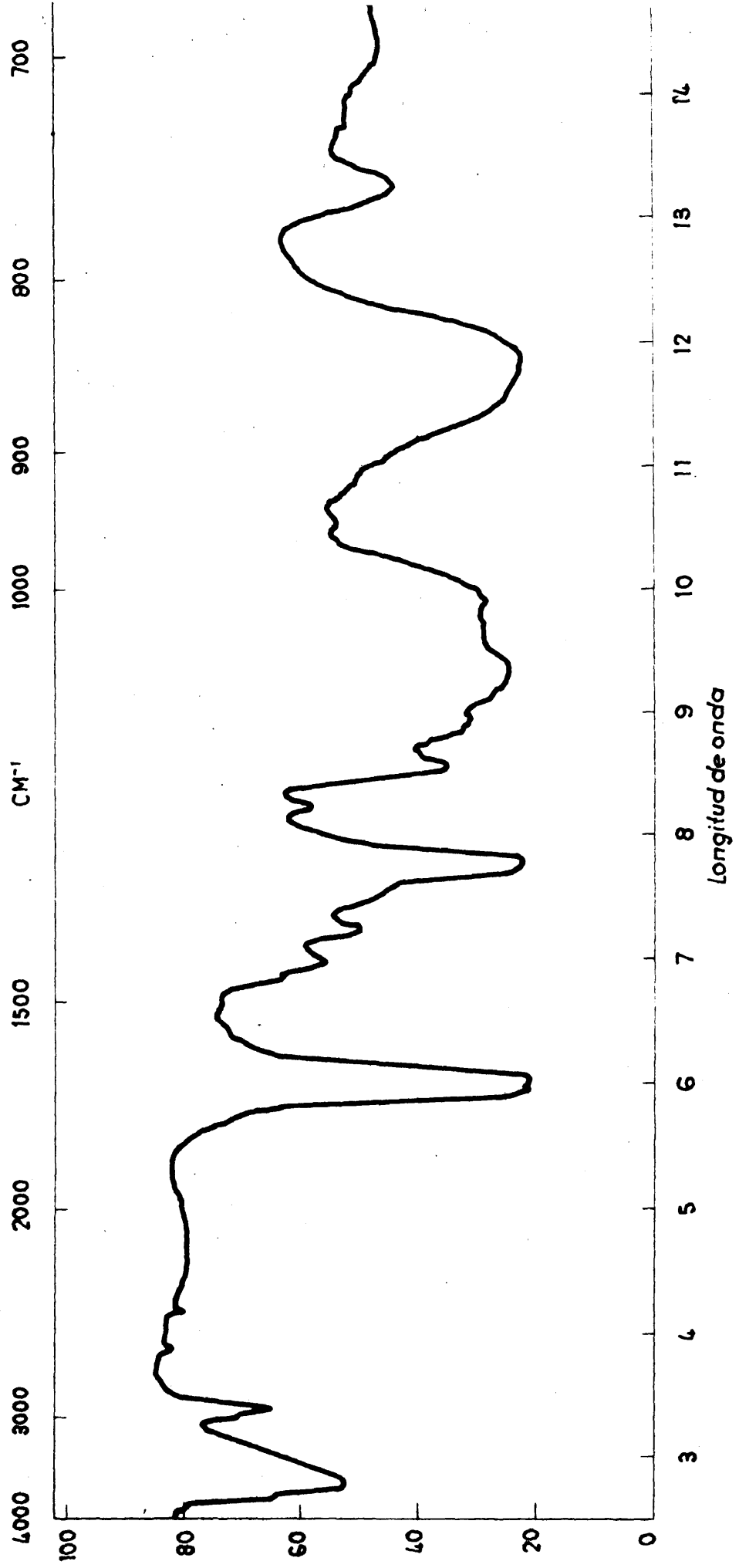


Fig. 1.-- Nitrocelulosa irradiada con bencilo en alto vacio

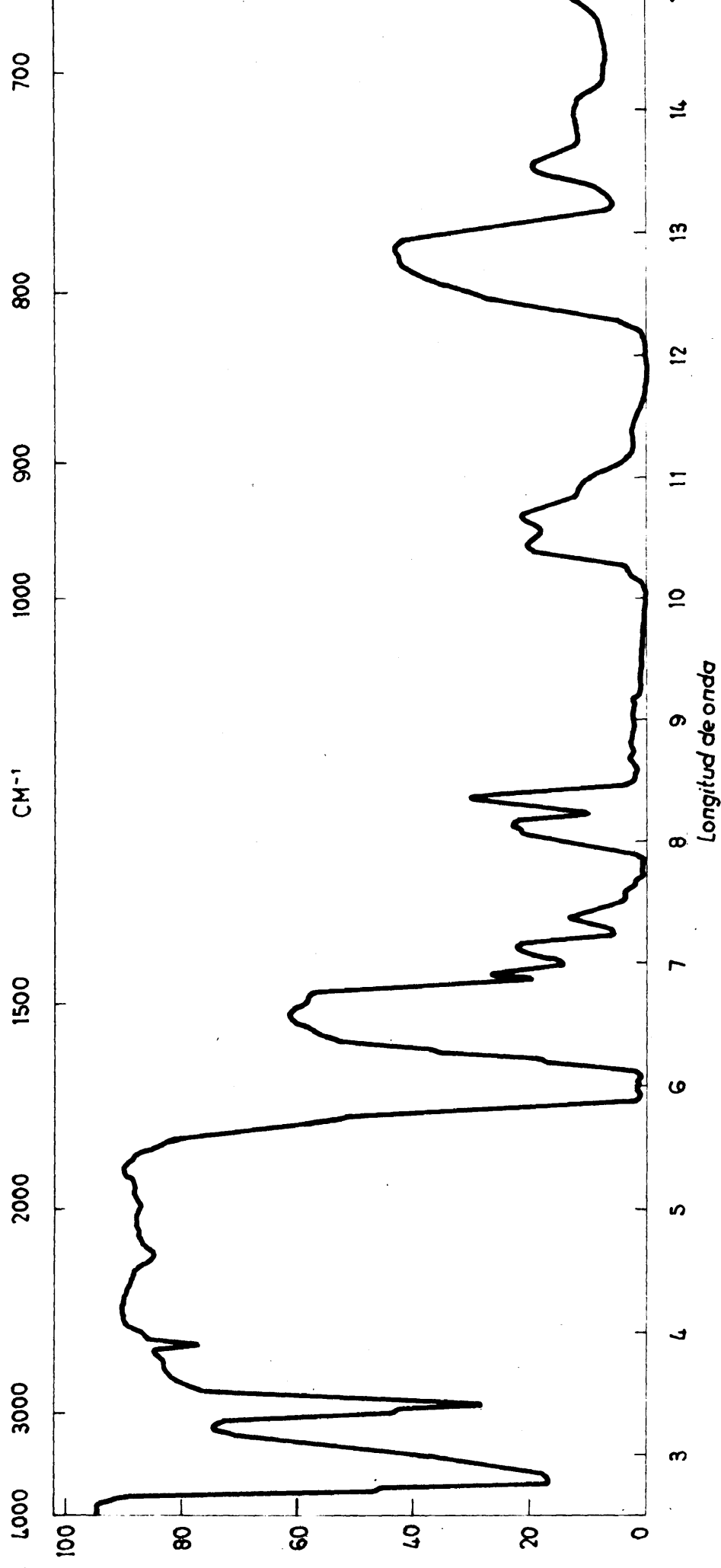


Fig.H- Nitrocelulosa seca

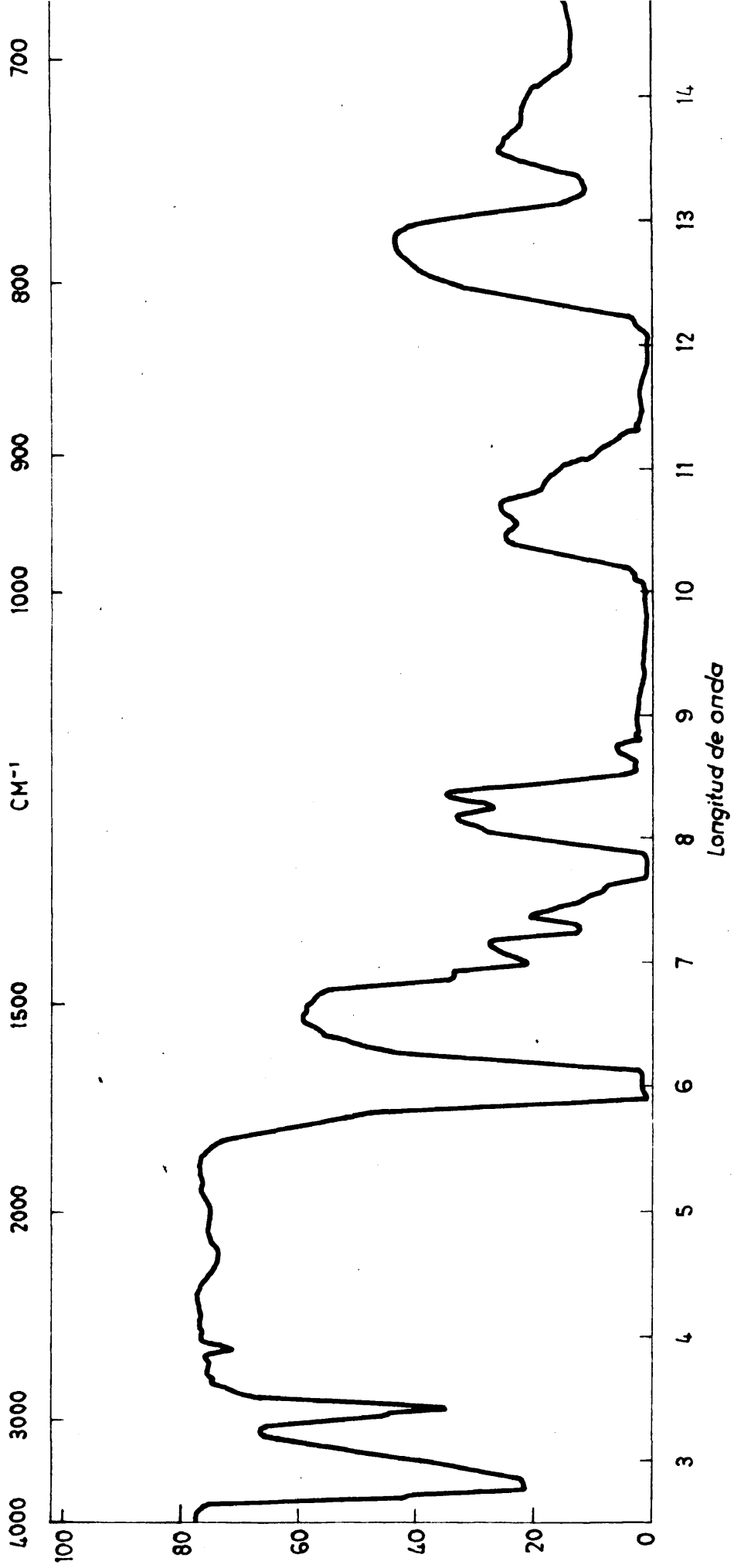


Fig.J.- Nitrocelulosa irradiada con hidroquinona en alto vacio

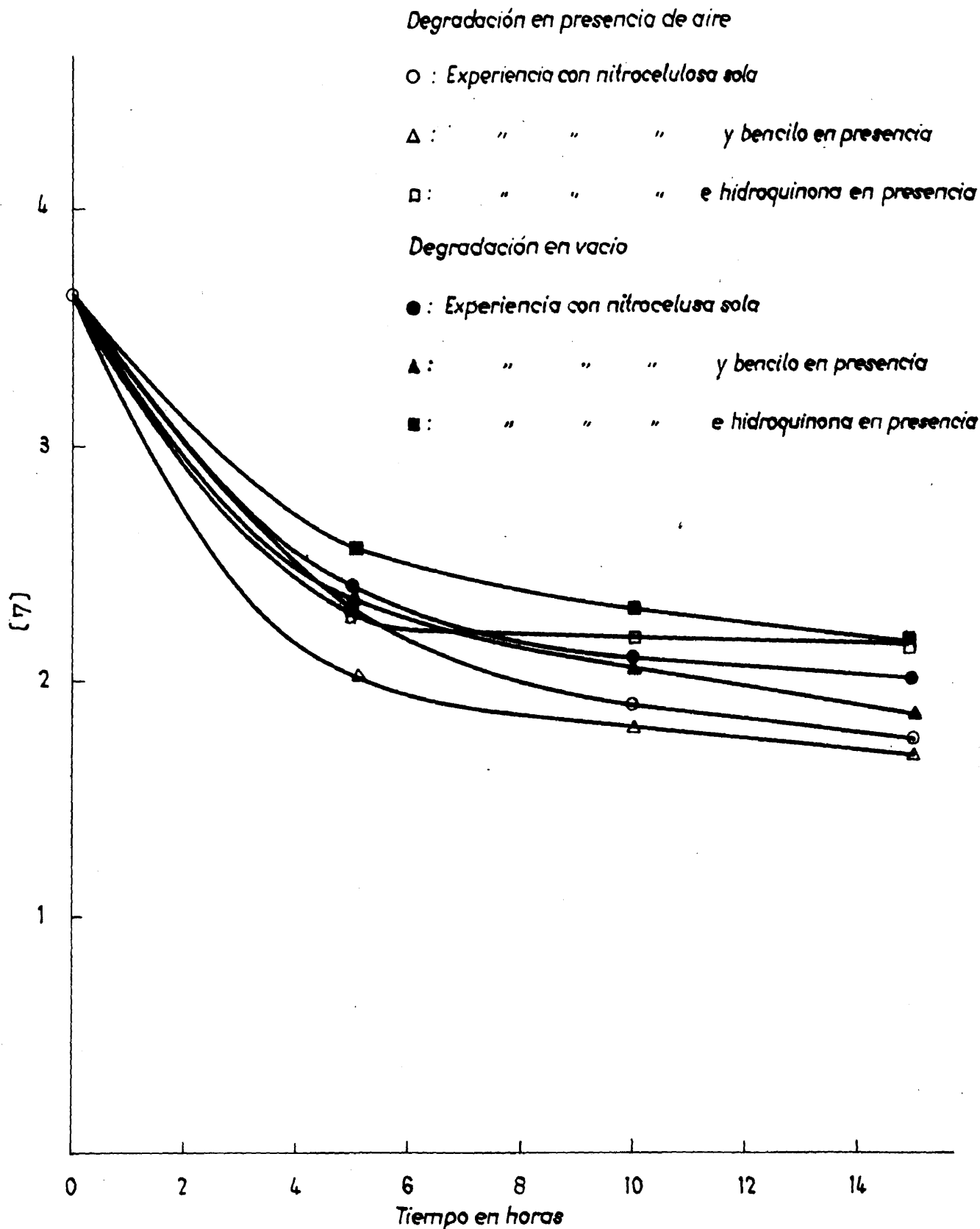


Fig. A - *Variación de la viscosidad intrínseca de la nitrocelulosa de peso molecular 110.000 con el tiempo de irradiación*

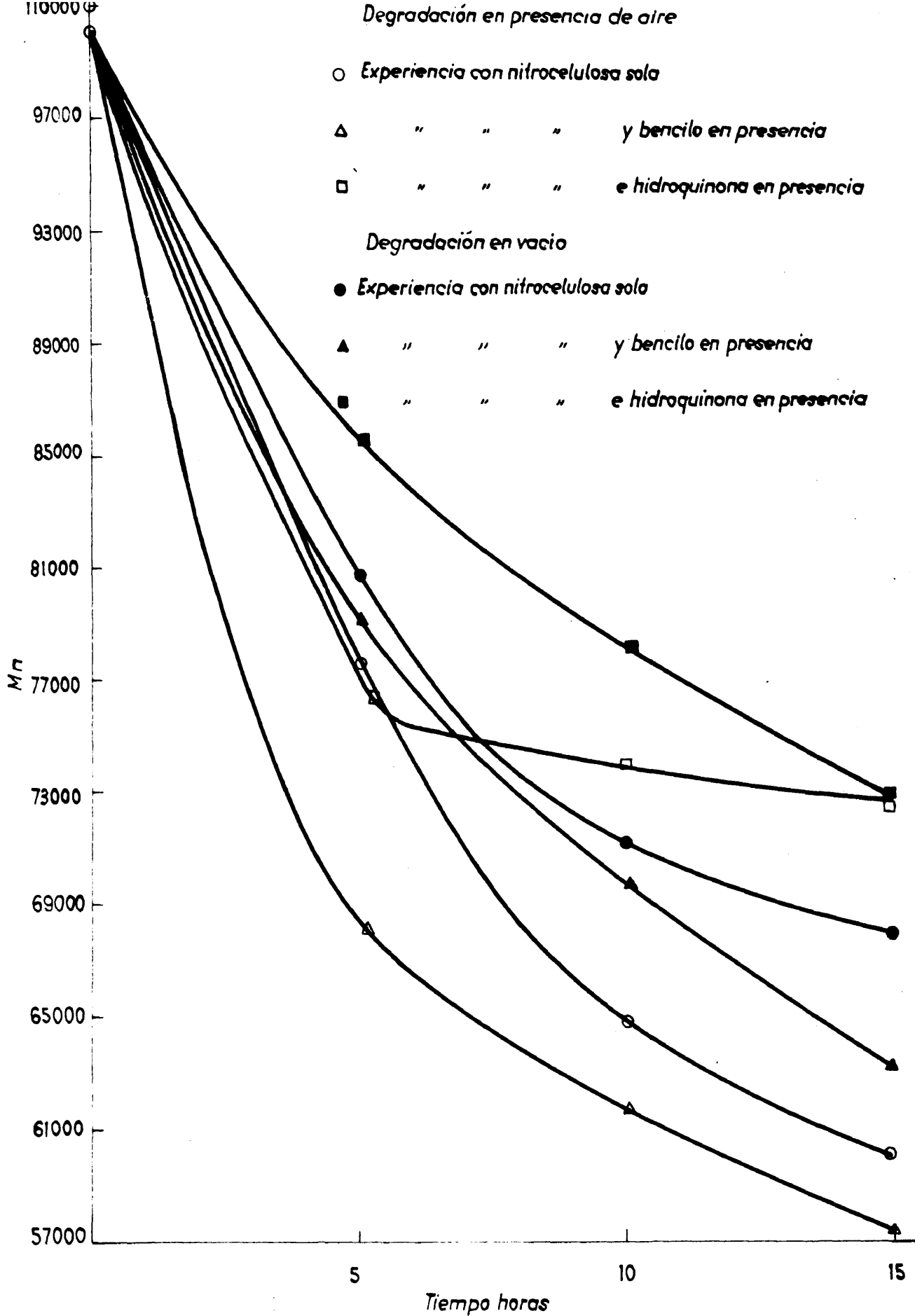


Fig. B. - Variación del peso molecular de la nitrocelulosa de peso molecular 110.000 con el tiempo de irradiación

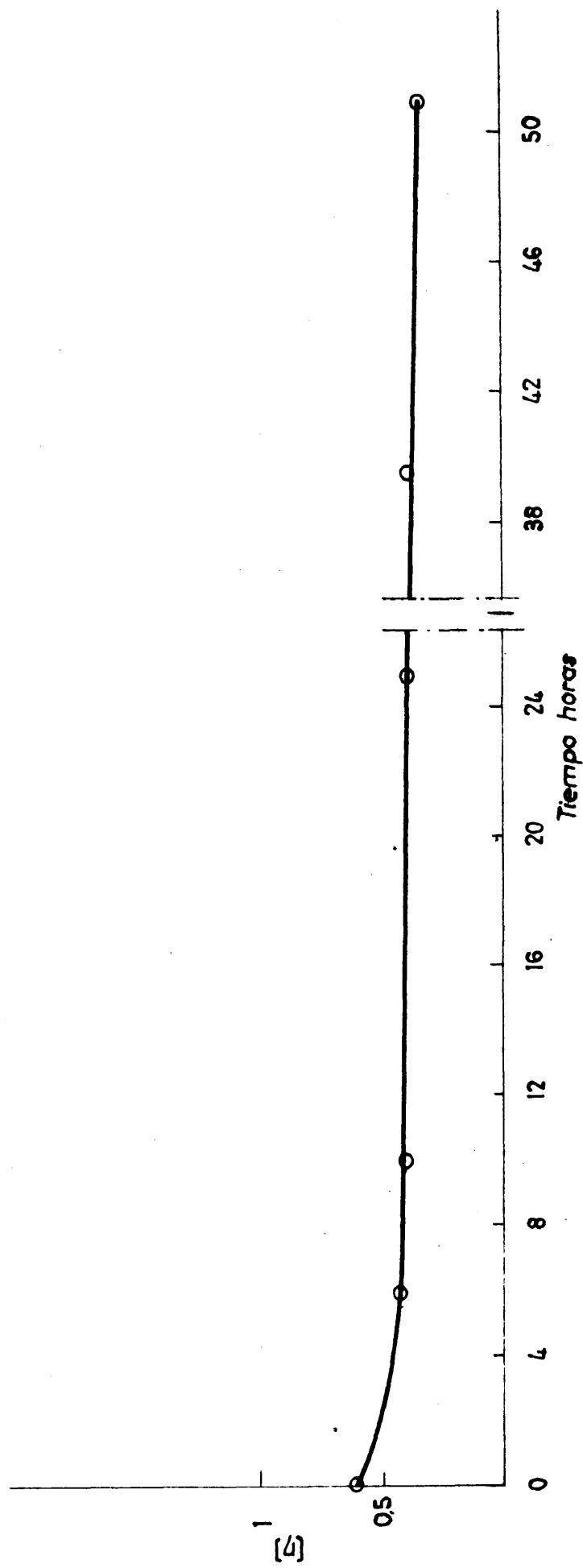


Fig. C -- Variación de la viscosidad intrínseca de la nitrocelulosa de peso molecular 21000 con el tiempo de irradiación

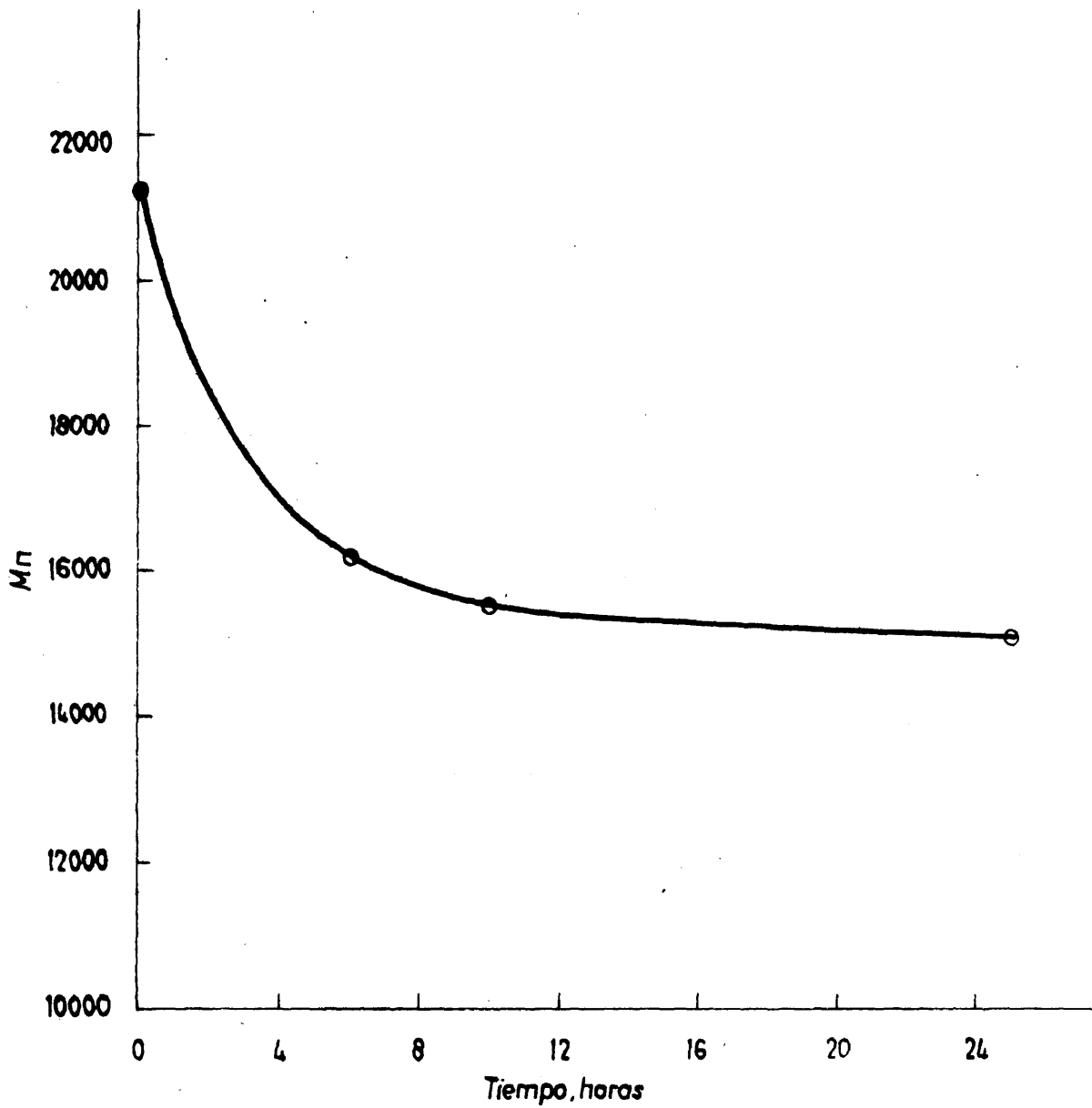
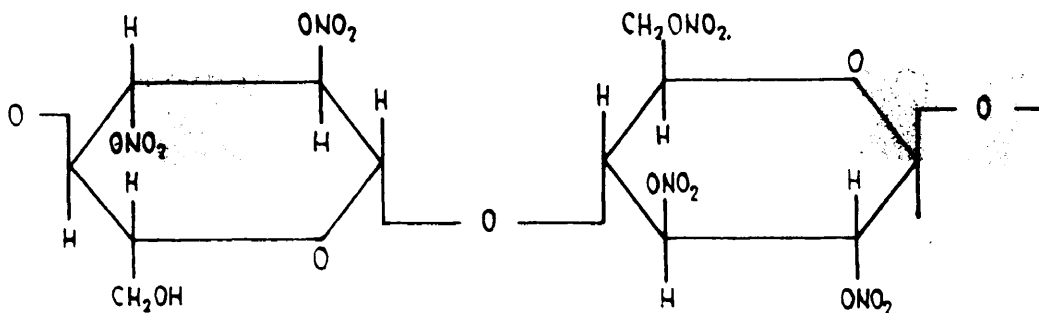


Fig. D -- Variación del peso molecular de la nitrocelulosa de peso molecular 21000 con el tiempo de irradiación

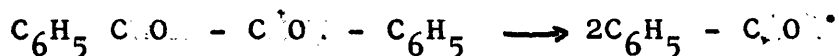
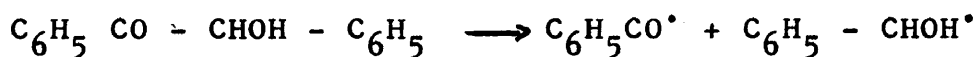
II) COPOLIMEROS A BASE DE NITROCELULOSA

La cadena que hace de espina dorsal de estos copolímeros es la nitrocelulosa, a la cual se unen los monómeros acrílicos.

La nitrocelulosa se obtiene industrialmente nitrando la celulosa con mezclas de $\text{NO}_3\text{H} - \text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (12), (13), (14). Su estructura es:



La mayoría de las sustancias que se disocian térmicamente para dar radicales, a temperaturas moderadas, se disocian también por absorción de luz ultravioleta. Tal es el caso de la benzoina y el bencilo, con una disociación radical primaria que podría representarse así:



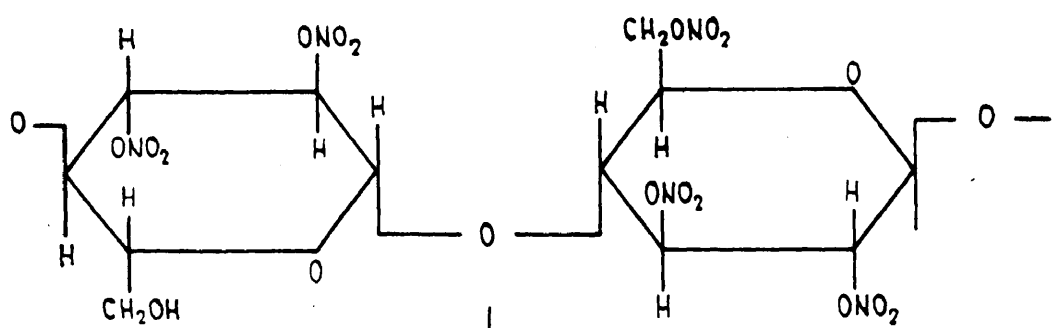
y los radicales producidos serían iniciadores de polimerización entre otras reacciones que pudieran sufrir. Igualmente, podrían actuar como agentes de transferencia de cadena en presencia de compuestos, como la nitrocelulosa, capaces de ceder átomos de hidrógeno.

Estos radicales creados en la nitrocelulosa serían responsables de la polimerización de los monómeros, con la consiguiente formación de ramas injertadas. La homopolimerización de los monómeros externos a la nitrocelulosa, es naturalmente, posible por iniciación directa de los radicales producidos en la descomposición del fotosensibilizador.

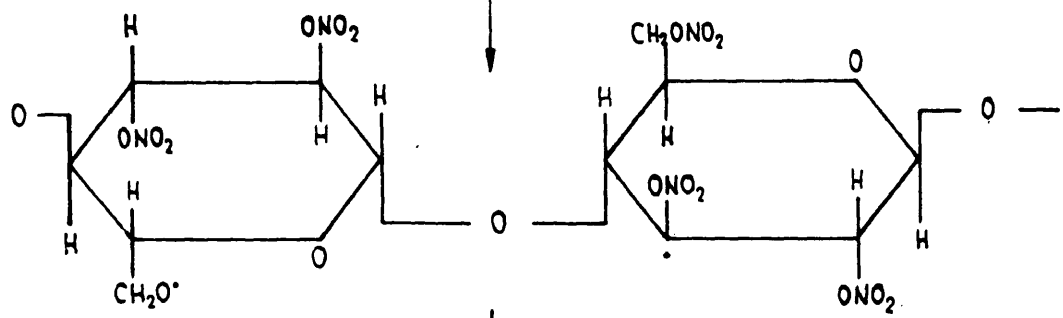
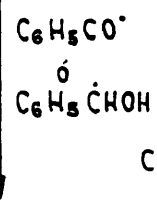
Basándonos en estos hechos, pensamos obtener injertos sobre nitrocelulosa de acrilato y metacrilato de butilo y metacrilato de metilo.

El esquema de reacción para este proceso será:

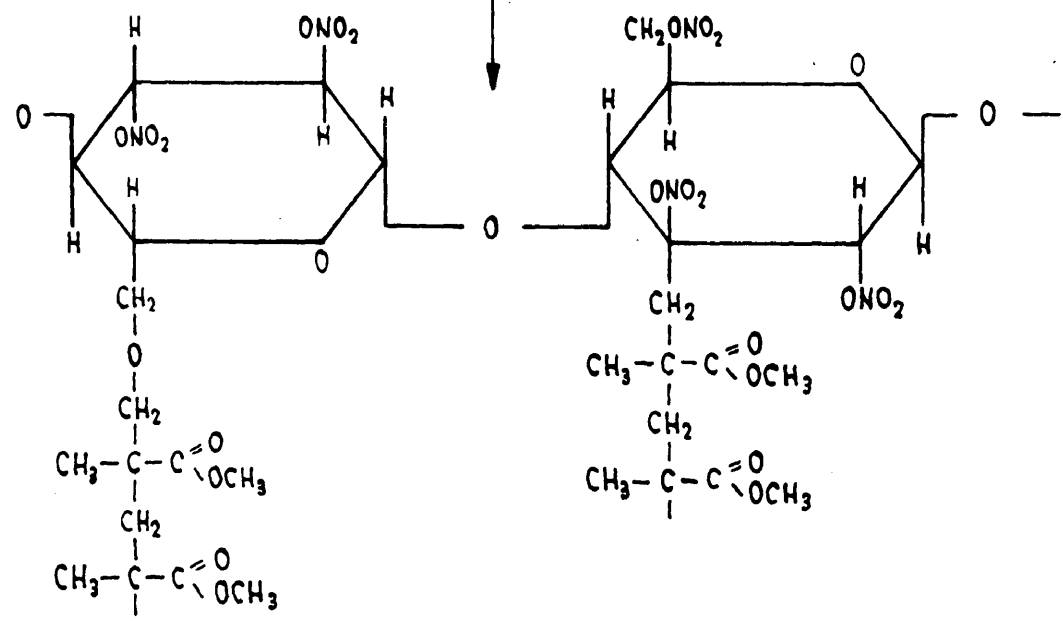
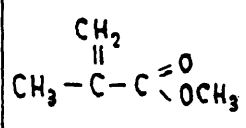
Metacrilato de metilo



Formación de centros radicales

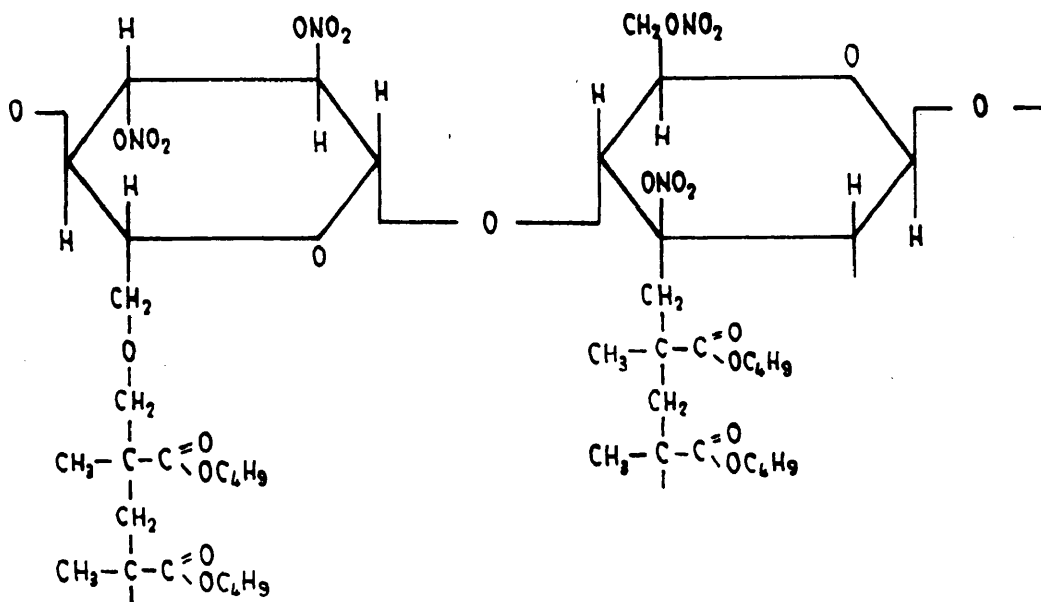


Adición de monómero

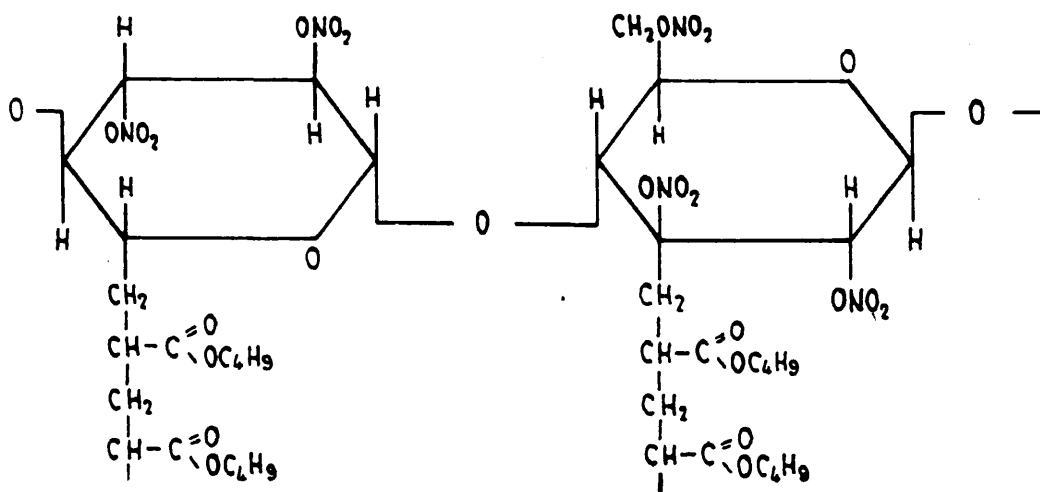


Copolímero de injerto nitrocelulosa-metacrilato de metilo

El acrilato y metacrilato de butilo tendrán el mismo esquema de reacción para obtener los copolímeros del tipo:



Copolimero de injerto nitrocelulosa - metacrilato de butilo



Copolimero de injerto nitrocelulosa - acrilato de butilo

PARTE EXPERIMENTAL

1. Técnica experimental

Se prepara una disolución en benceno de monómero y benzoina con unas concentraciones específicas en cada caso. 100 ml de esta disolución se colocan en un tubo Pirex de diámetro 2.8 cm. y longitud 24 cm. A continuación se añade 1 gr. de nitrocelulosa finamente dividida, de tal forma que casi se forme una suspensión.

El tubo Pirex conteniendo la disolución y la nitrocelulosa se introduce en un termostato a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01$ y se sitúa a una distancia de 13.5 cm. de una lámpara de luz ultravioleta de 125 W. La experiencia se realiza en una vitrina cerrada con objeto de evitar la presencia de la luz solar y el tubo Pirex estaba abierto a la atmósfera.

La reacción se deja transcurrir durante 20 horas agitando la mezcla de reacción de tiempo en tiempo para conseguir unas condiciones lo más homogéneas posibles. A medida que transcurre la reacción, el medio se va haciendo más viscoso.

Una vez terminada la reacción los productos sólidos se separan de la disolución por filtración en un Büchner. El homopolímero que se ha formado en el benceno se aísla por precipitación con metanol; para ello, se coloca en un vaso la mezcla precipitante con una agitación adecuada y se deja caer lentamente la solución bencénica de polímero para evitar su aglomeración, separándose el precipitado por filtración en un Büchner.

El homopolímero y los productos sólidos se secan primero en estufa y después a vacío.

2. Reacción de injerto con acrilato y metacrilato de butilo y metacrilato de metilo

La disolución bencénica de monómero se preparó con una concentración de 3.125 mol/l para el acrilato de butilo, 2.8169 mol/l para el metacrilato de butilo y 3.99 mol/l para el metacrilato de metilo. La concentración de benzoina en los tres casos fue de 10^{-2} mol/l. Hemos realizado las experiencias según la técnica experimental descrita anteriormente y los resultados pueden verse en la Tabla XI. En los productos sólidos de los tres injertos tendremos: nitrocelulosa, homopolímero y copolímero de injerto. Es necesario, en primer lugar, comprobar si existe tal copolímero de injerto, aislarlo y así poder calcular el % de monómero injertado. Los resultados se muestran en el apartado "Separación y aislamiento de los copolímeros de las mezclas de reacción" (pág. 85).

Siguiendo la misma técnica experimental hemos estudiado la influencia de ciertas variables en la reacción de injerto de metacrilato de metilo usando dos fotosensibilizadores, benzoina y bencilo. En todas las experiencias hemos aislado el copolímero de injerto de los homopolímeros y calculado el % de injerto según la técnica experimental empleada para el injerto de metacrilato de metilo tratada en el apartado "Separación y aislamiento de los copolímeros de las mezclas de reacción" (pág. 85).

T A B L A X I

Reacciones de injerto con acrilato y metacrilato de butilo y
metacrilato de metilo

Monómero	Nitrocelulosa	Productos sólidos después de la reacción	Homopolímero producido en el benceno
Acrilato de butilo	1 grs.	1.8160 gr.	24.6587 gr.
Metacrilato de butilo	1 "	2.4436 "	29.6005 "
Metacrilato de metilo	1 "	5.6990 "	20.8272 "

a) Influencia de la concentración de monómero

Para estudiar la influencia de la concentración de monómero sobre la reacción de injerto, se preparó una disolución madre en benceno de benzoina con una concentración de 10^{-2} mol/l. Se tomaron cuatro muestras de 50 ml., se puso dentro de cada disolución 0.5 gr. de nitrocelulosa finamente dividida y metacrilato de metilo en las siguientes concentraciones 0.999 mol/l; 1.997 mol/l; 2.996 mol/l; 3.995 mol/l.

Se repitieron todas las experiencias empleando bencilo en lugar de benzoina con una concentración de 10^{-2} mol/l.

Los resultados se muestran en las Tablas XII y XIII y en las figuras X y XI.

T A B L A XII

Variación de la concentración de monómero usando bencilo

Metacrilato de metilo	Polimetacrilato de metilo producido en el benceno	% de Polimetacrilato de metilo injertado
0.999 mol/l	0.4835 gr.	7.98
1.997 "	1.8773 "	29.56
2.996 "	3.2540 "	37.91
3.995 "	3.6014 "	41.85

T A B L A XIII

Variación de la concentración de monómero usando benzoina

Metacrilato de metilo	Polimetacrilato de metilo producido en el benceno	% de Polimetacrilato de metilo injertado
0.999 mol/l	1.4776 gr.	7.21
1.997 "	3.9442 "	24.67
2.996 "	9.0961 "	39.91
3.995 "	10.4139 "	53.49

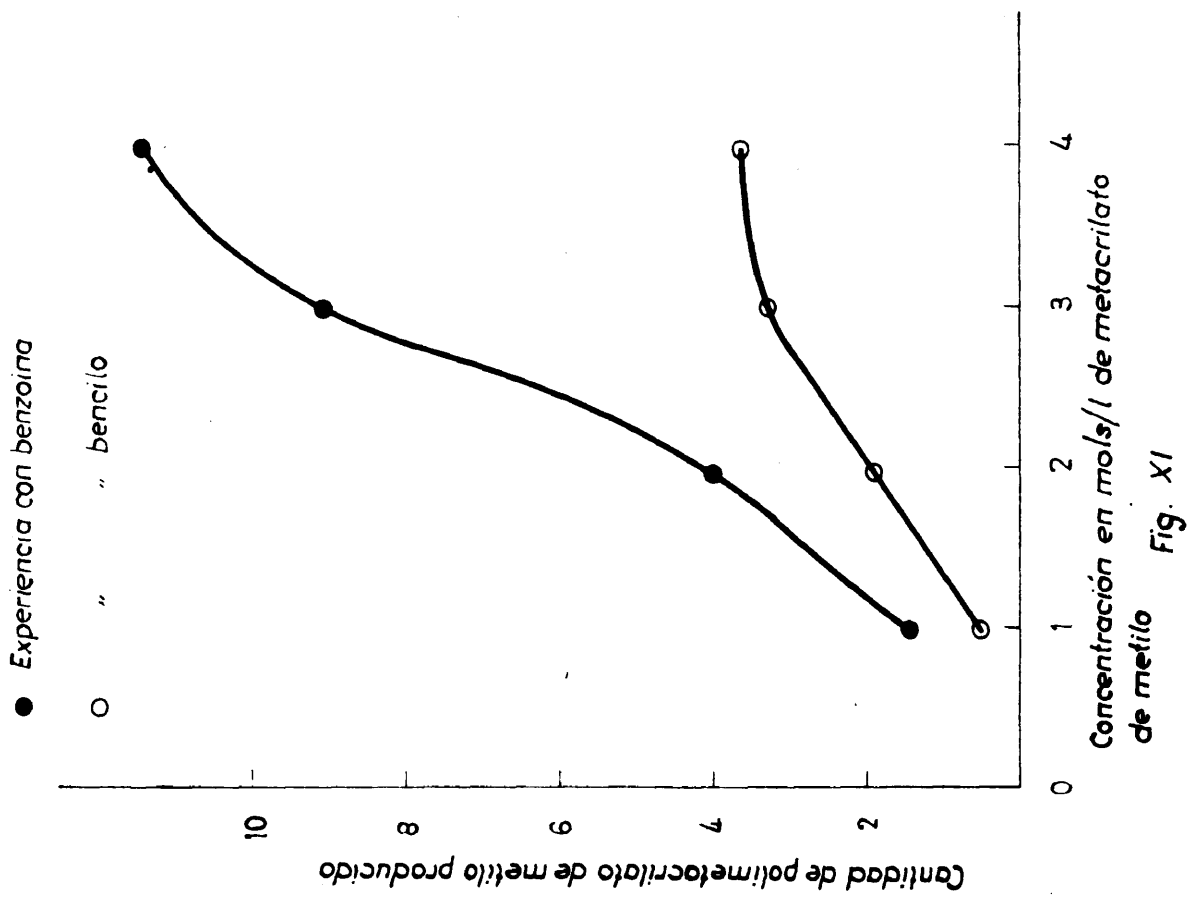


Fig. XI

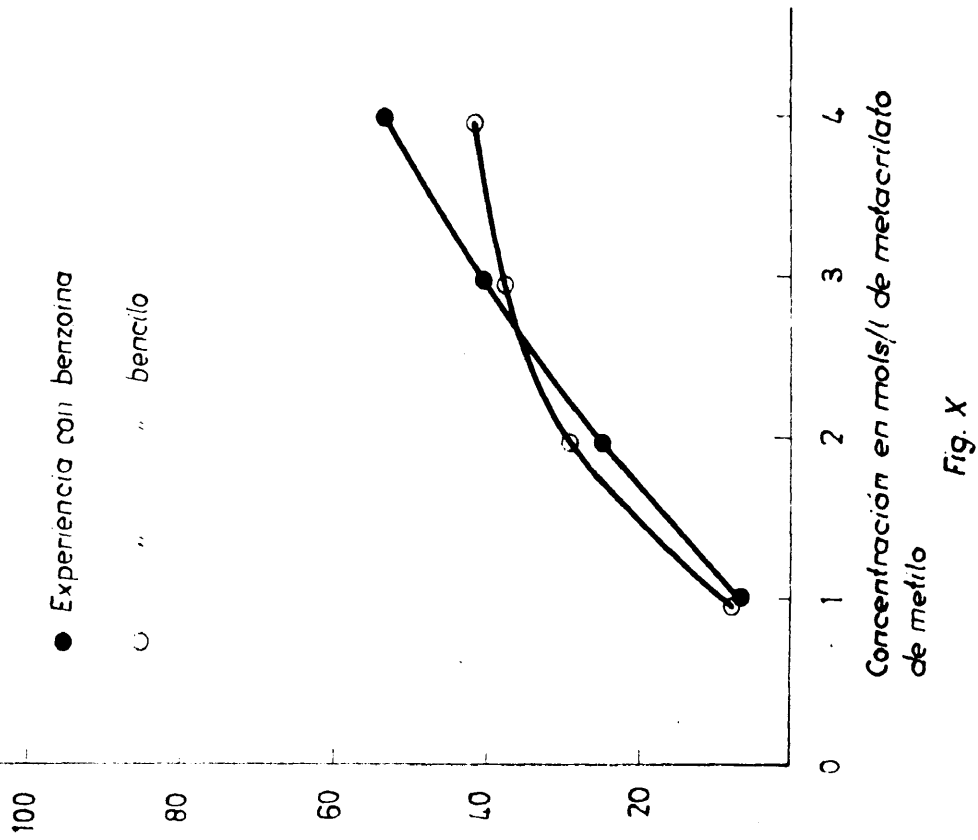


Fig. X

b) Influencia de la concentración de fotosensibilizador

Manteniendo constante la concentración de metacrilato de metilo 2.996 mol/l y empleando 50 ml. con 0.5 gr. de nitrocelulosa, se hicieron cuatro experiencias con las siguientes concentraciones de benzoina: $0-2 \cdot 10^{-2}$ mol/l; 10^{-2} mol/l; $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Las experiencias anteriores se han repetido para el bencilo a las mismas concentraciones que la benzoina.

Los resultados se muestran en las Tablas XIV y XV y en las figuras XII y XIII.

T A B L A XIV

Variación de la concentración de bencilo

<u>Bencilo</u>	<u>Polimetacrilato de metilo producido en el benceno</u>	<u>% de Polimetacrilato de metilo injertado</u>
$0.2 \cdot 10^{-2}$ mol/l	2.5212 gr.	37.05
$1 \cdot 10^{-2}$ "	3.2540 "	37.91
$2 \cdot 10^{-2}$ "	3.0084 "	41.20
$4 \cdot 10^{-2}$ "	3.2912 "	42.88

T A B L A XV

Variación de la concentración de benzoina

<u>Benzoina</u>	<u>Polimetacrilato de metilo producido en el benceno</u>	<u>% de Polimetacrilato de metilo injertado</u>
$0.2 \cdot 10^{-2}$ mol/l	4.4907 gr.	42.13
$1 \cdot 10^{-2}$ "	9.0961 "	39.91
$2 \cdot 10^{-2}$ "	10.4625 "	38.46
$4 \cdot 10^{-2}$ "	11.0377 "	39.45

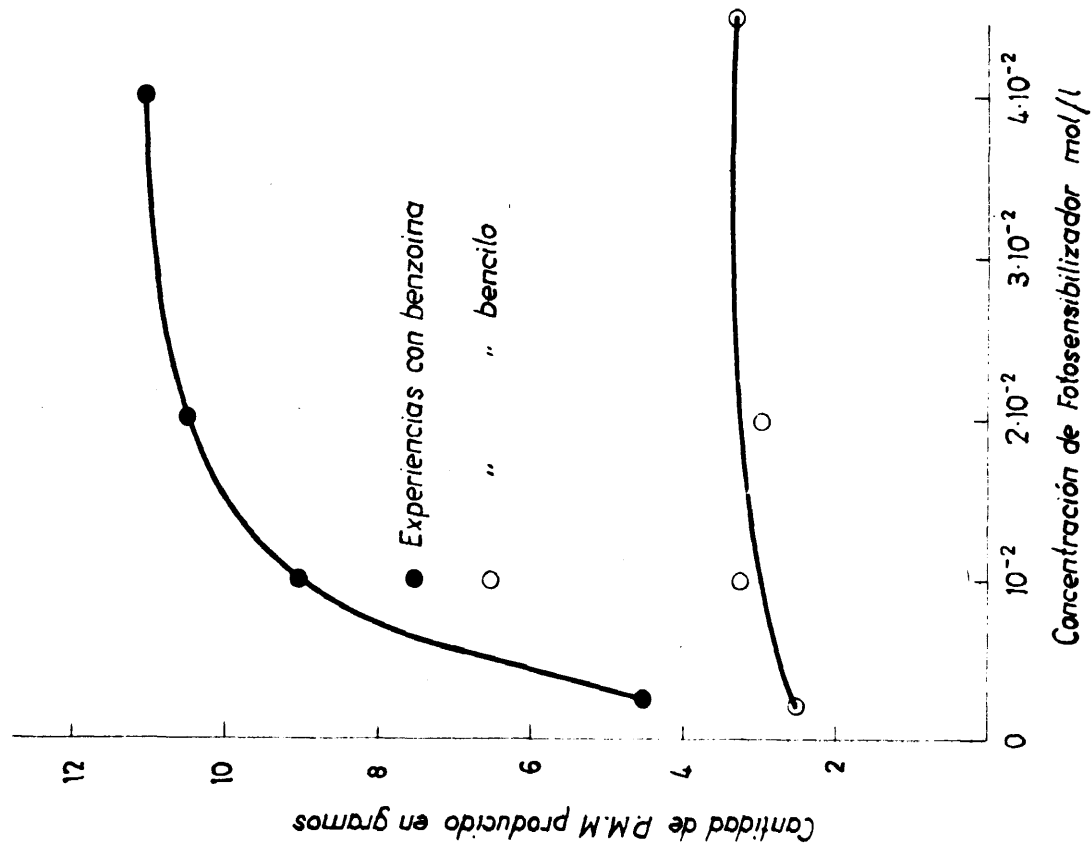


Fig. XIII

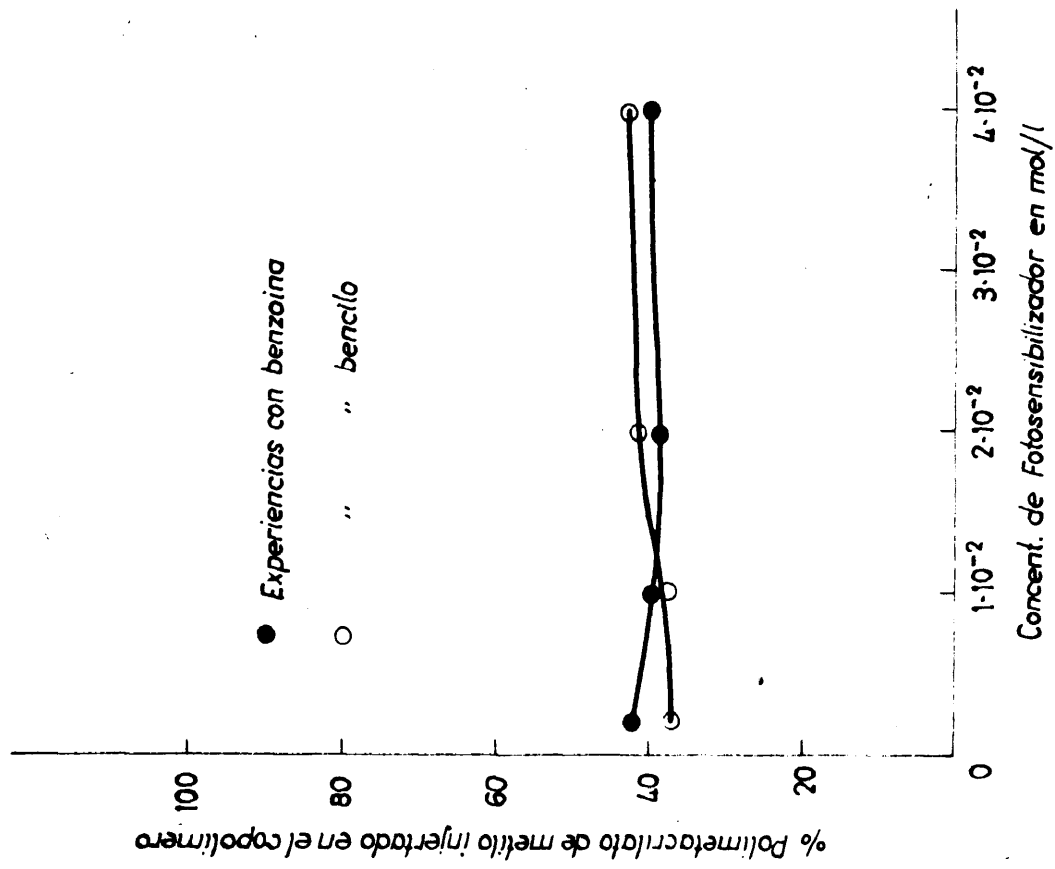


Fig. XII

c) Influencia del tiempo

Se preparó una disolución madre en benceno con una concentración de metacrilato de metilo de 2.996 mol/l y benzoina 10^{-2} mol/l. Se tomaron cuatro muestras de 50 ml. se colocó en cada una 0.5 gr. de nitrocelulosa y se sometieron a los siguientes tiempos de irradiación: 5, 10, 15 y 20 horas.

Empleando bencilo en lugar de benzoina a la misma concentración se repitieron las cuatro experiencias.

Los resultados se muestran en las Tablas XVI y XVII y en las figuras XIV y XV.

T A B L A XVI

Variación del tiempo usando bencilo

<u>Tiempo</u>	<u>Polimetacrilato de metilo producido en el benceno</u>	<u>% de Polimetacrilato de metilo injertado</u>
5 horas	0.3803 gr.	30.32
10 "	1.0546 "	35.49
15 "	1.9416 "	36.50
20 "	3.2540 "	37.91

T A B L A XVII

Variación del tiempo usando benzoina

<u>Tiempo</u>	<u>Polimetacrilato de metilo producido en el benceno</u>	<u>% de Polimetacrilato de metilo injertado</u>
5 horas	1.9247 gr.	37.32
10 "	6.0337 "	39.93
15 "	7.8384 "	38.86
20 "	9.0961 "	39.91

● Experiencia con benzoina

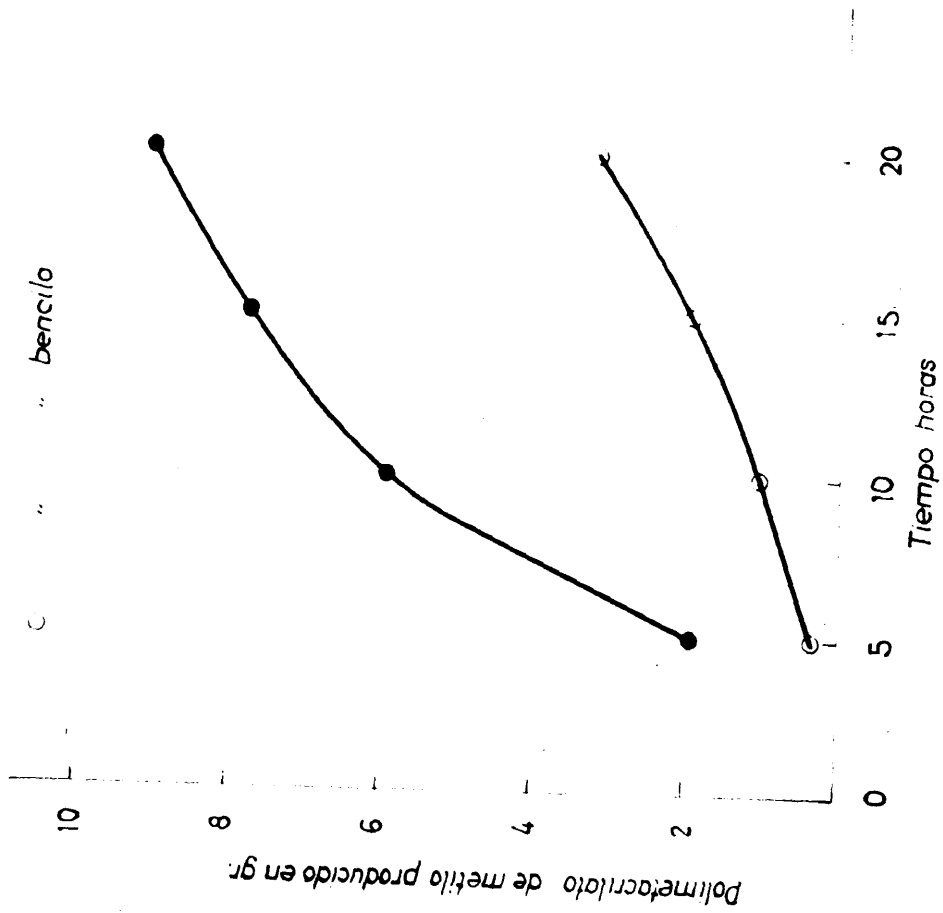


Fig. XV

● Experiencia con benzoina

○ " " bencilo

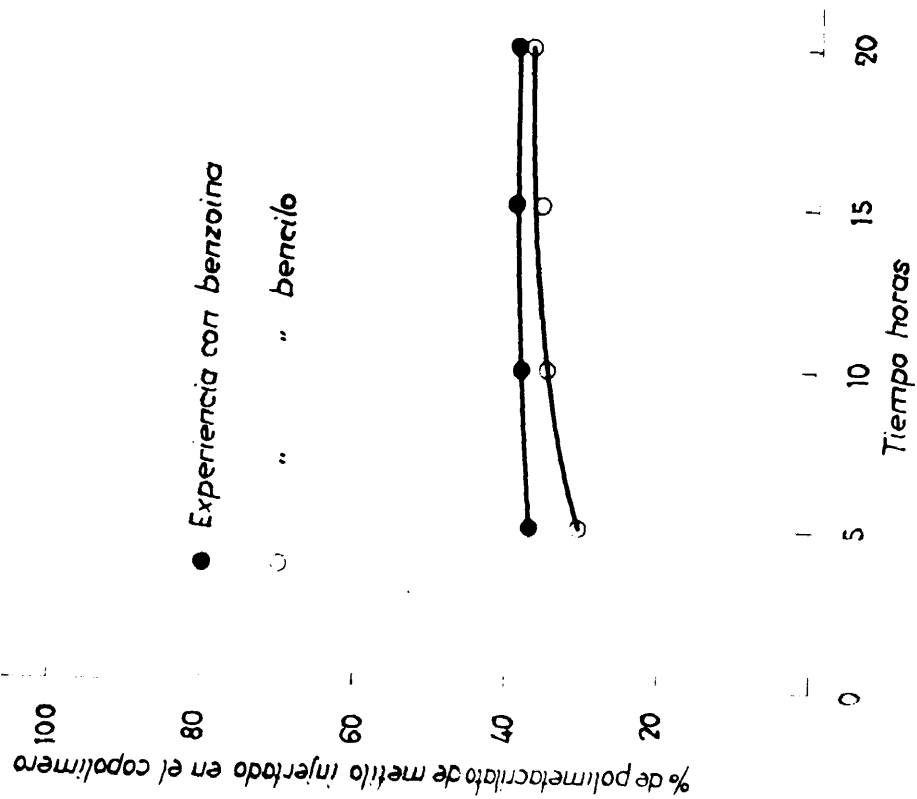


Fig. XIV

d) Influencia de la temperatura

Cuatro porciones de 50 ml. de una disolución madre con una concentración en metacrilato de metilo de 2.996 mol/l y benzoina de 10^{-2} mol/l con 0.5 gr. de nitrocelulosa se sometieron a irradiación a las siguientes temperaturas: 20°C, 25°C, y 35°C, con una dosis de radiación de 10^5 rads.

Los resultados se muestran en las Tablas XVIII y XIX y en las figuras XVI y XVII.

T A B L A XVIII

Variación de la temperatura usando bencilo

<u>Temperatura</u>	<u>Polimetacrilato de metilo producido en el benceno</u>	<u>% de Polimetacrilato de metilo injertado</u>
20°C	2.2453 gr.	32.7
25°C	3.2540 "	37.91
30°C	3.1590 "	38.4
35°C	4.2749 "	40.0

T A B L A XIX

Variación de la temperatura usando benzoina

<u>Temperatura</u>	<u>Polimetacrilato de metilo producido en el benceno</u>	<u>% de Polimetacrilato de metilo injertado</u>
20°C	6.9950 gr.	36.2
25°C	9.0961 "	39.91
30°C	7.7301 "	42.6
35°C	8.6941 "	42.7

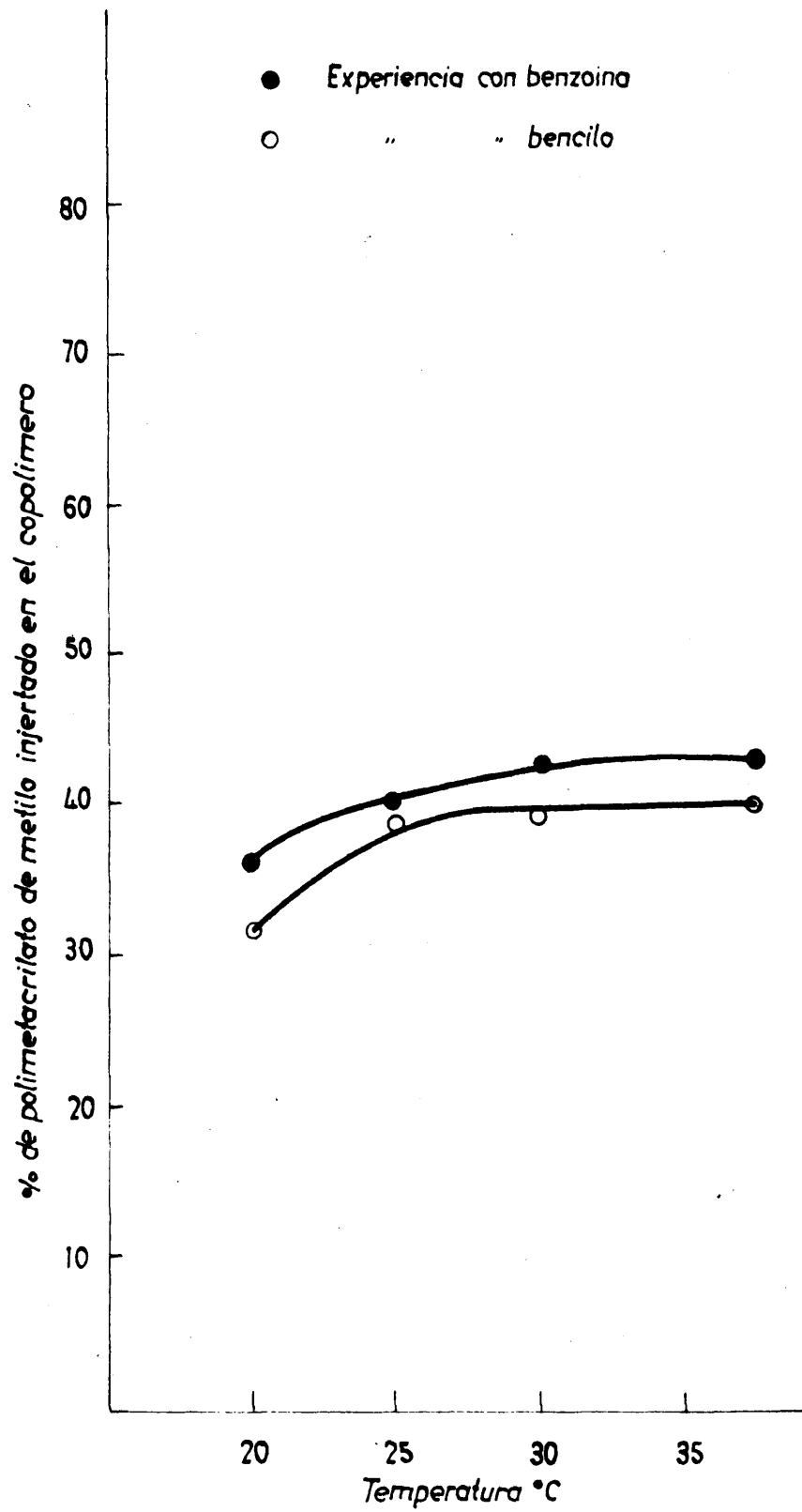


Fig. XVI

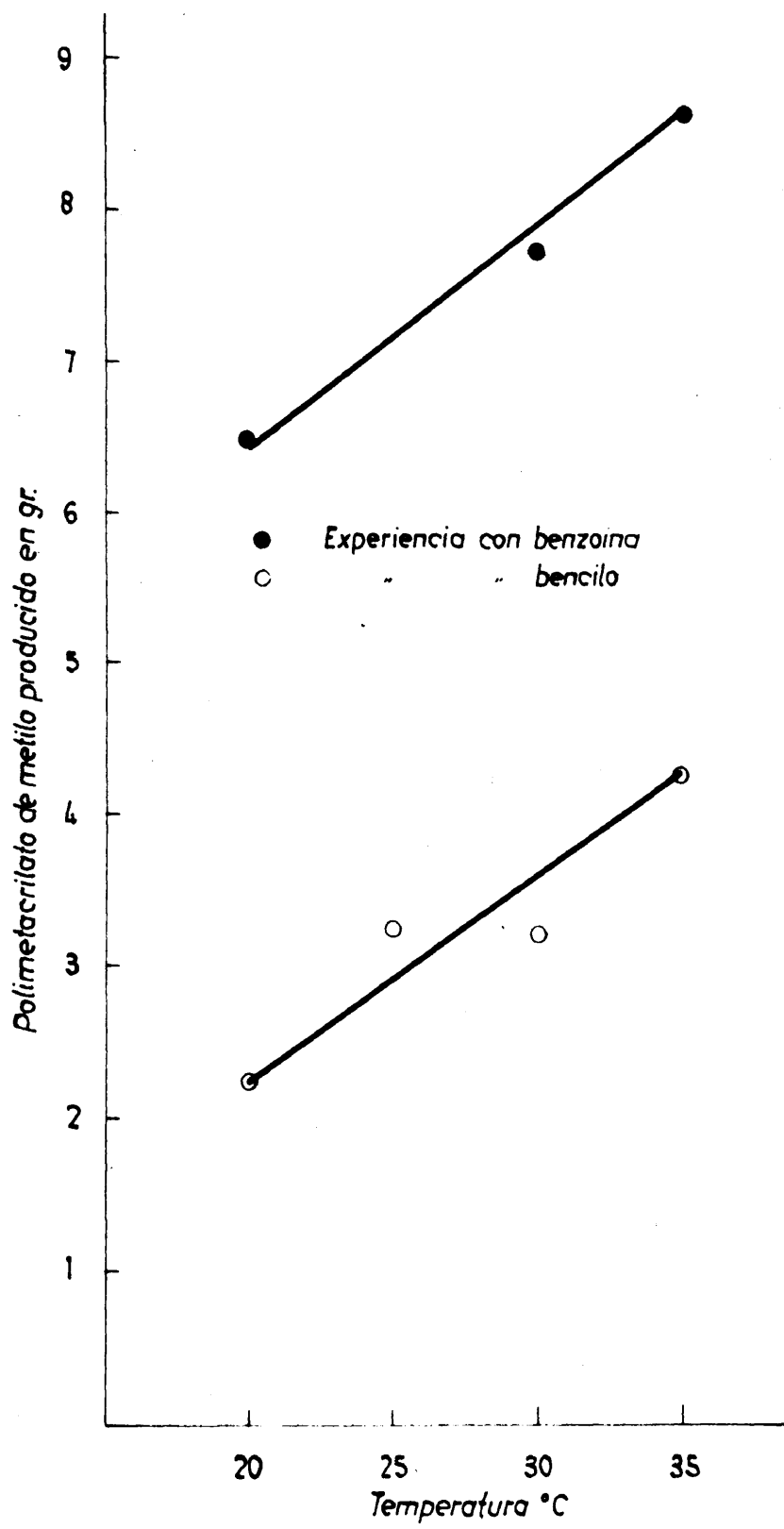
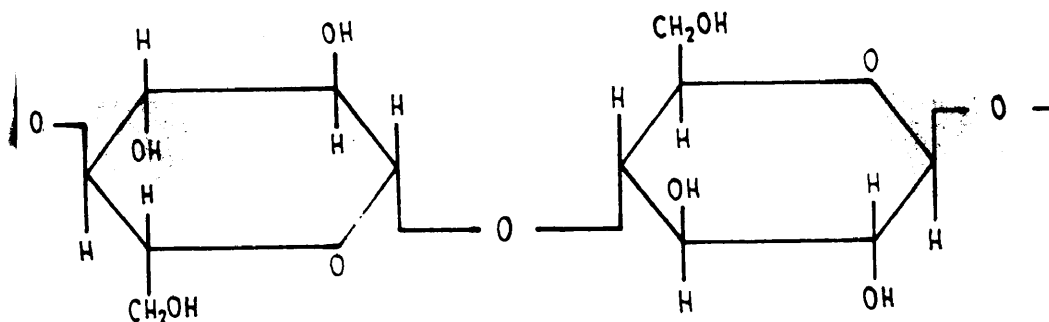


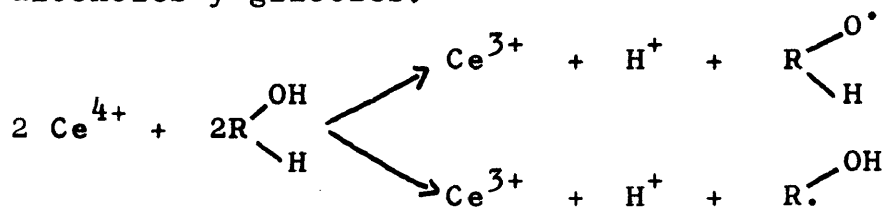
Fig. XVII

III) COPOLIMEROS A BASE DE CELULOSA

En estos copolímeros empleamos la celulosa, como polímero formador de la espina dorsal del copolímero de injerto, a la cual se unen los monómeros acrílicos (15). Su estructura es:



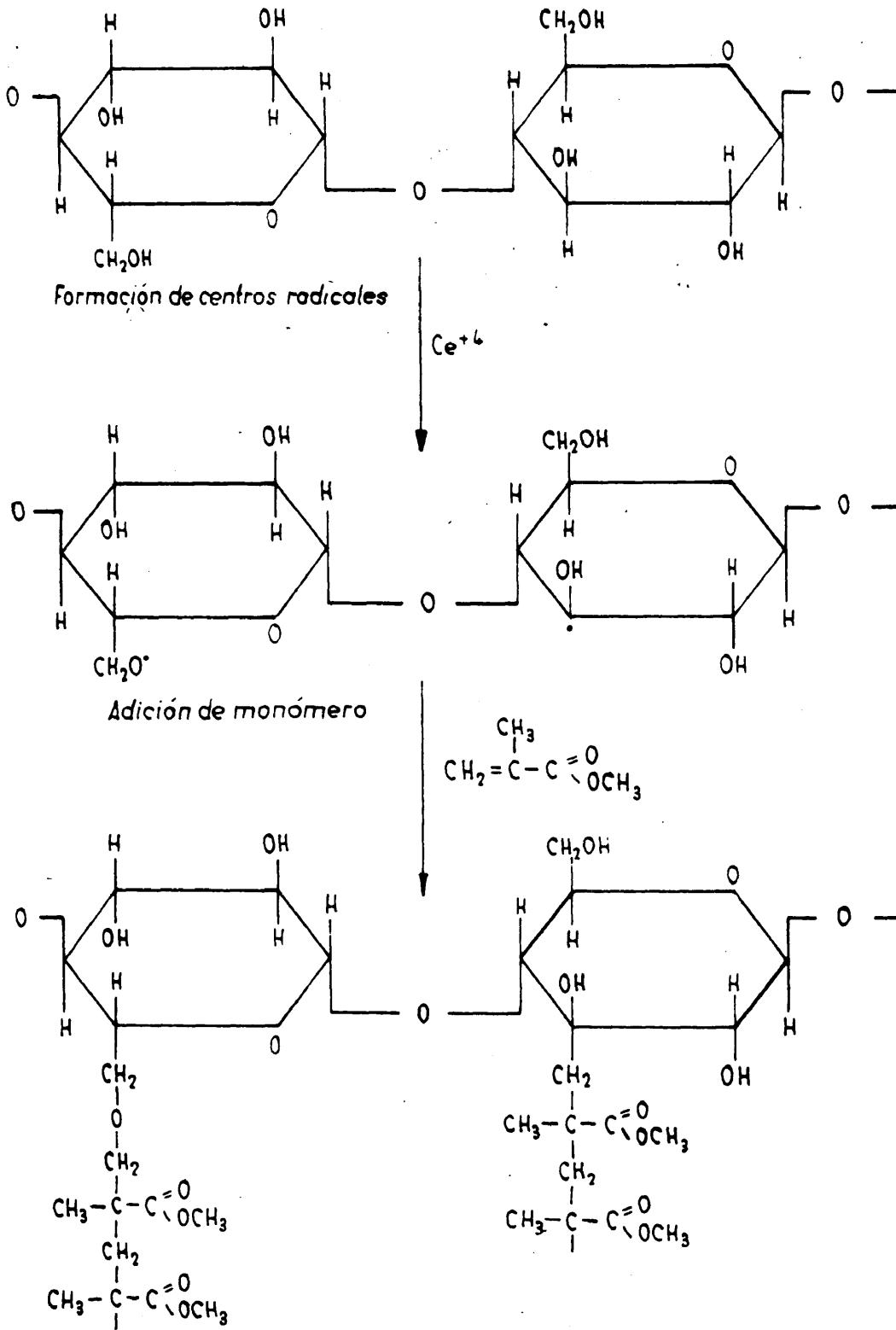
Se sabe que el ión cérico produce radicales capaces de iniciar polimerización de monómeros vinílicos cuando reacciona con ciertos compuestos orgánicos conteniendo grupos hidroxilo, como alcoholes y glicoles.



Es claro que si la iniciación implica adición del radical alcohol y suponiendo que la celulosa reacciona similarmente, uno puede esperar injerto (16), (17).

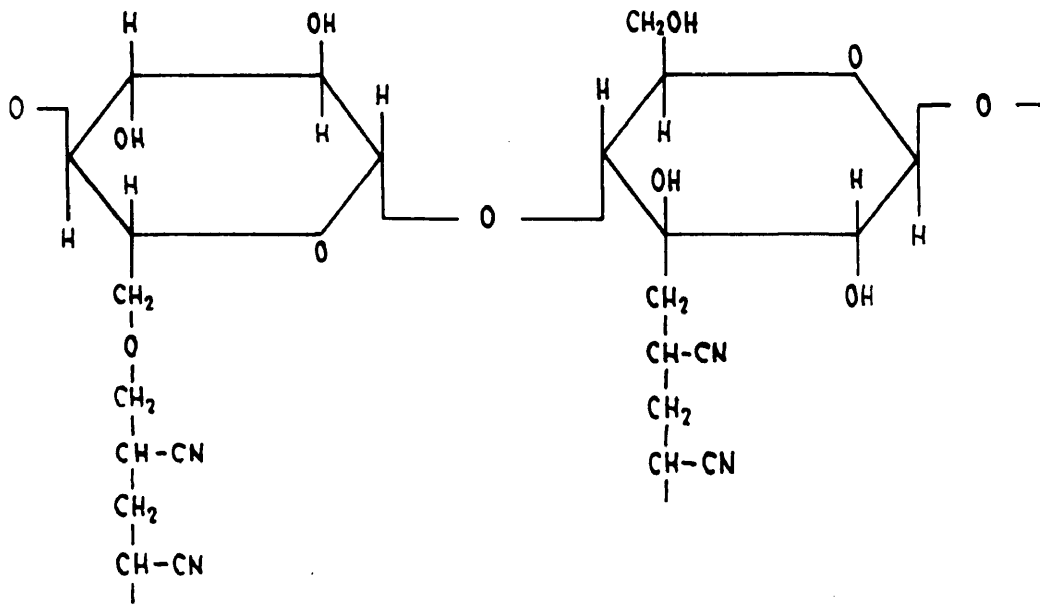
Basándonos en estos hechos pensamos obtener injertos sobre celulosa de metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilato de butilo y acrilato de metilo.

El esquema de reacción de este proceso será:

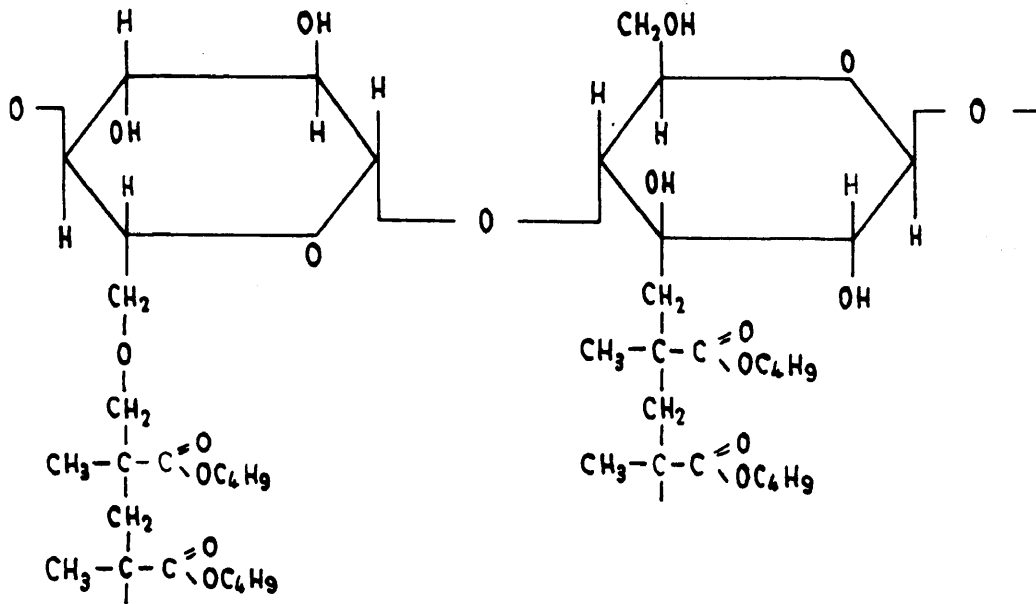


Copolímero de injerto celulosa-metacrilato de metilo

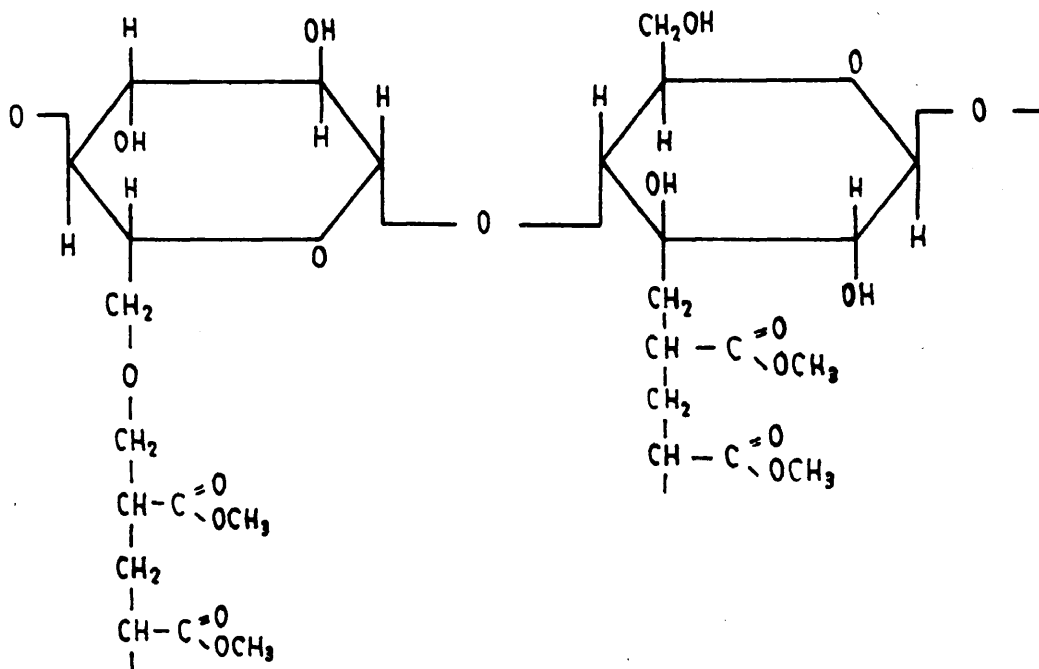
El acrilonitrilo, metacrilato de butilo y acrilato de metilo tendrán el mismo esquema de reacción para obtener los copolímeros



Copolímero de injerto celulosa-acrilonitrilo



Copolímero de injerto celulosa - metacrilato de butilo



Copolimero de injerto celulosa - acrilato de metilo

PARTE EXPERIMENTAL

1). Reacción de injerto con metacrilato de metilo, de butilo y acrilonitrilo

1. Técnica experimental

En un matraz de 250 ml. con tres bovas, provisto de agitador y refrigerante de reflujo se colocan 100 ml. de agua destilada. Se agrega ácido nítrico, $(\text{NO}_3)_4\text{Ce}$, $2\text{NO}_3 \text{NH}_4$ y papel de filtro cortado en pequeños trozos. Se pasa una corriente de nitrógeno por borboteo en el agua y se mantiene toda la mezcla en agitación durante 20 minutos para que el papel se desmenuce y se hinche con el agua. Después de esto se añade el metacrilato de metilo, formándose una suspensión, a causa de la agitación que existe, puesto que solamente una pequeña proporción de metacrilato de metilo se disuelve en agua.

El matraz se coloca en un baño de agua a 25°C y la reacción se deja continuar durante dos horas.

Los productos sólidos se separan por filtración en un Büchner, y las muestras se secan en estufa a 60°C hasta peso constante.

2. Reacción de injerto con metacrilato de metilo, de butilo, acrilonitrilo y acrilato de metilo

Hemos realizado todas las reacciones de injerto siguiendo la técnica experimental descrita anteriormente. Las cantidades de los productos que toman parte en la reacción, igual que el aumento de peso sufrido por el papel después de la reacción, pueden verse en la Tabla XX para cada monómero.

Siguiendo la misma técnica experimental, por la que se obtuvieron los injertos anteriores, se ha estudiado la influencia de ciertas variables en la reacción de injerto de acrilato de metilo. Hemos hecho extracciones del homopolímero y calculado el % de injerto siguiendo la técnica experimental descrita en el apartado "Separación y aislamiento de los copolímeros de las mezclas de reacción" para los injertos en celulosa (pág.85).

T A B L A XX

Reacción de injerto con metacrilato de metilo, de butilo, acrilonitrilo y acrilato de metilo.

	NO_3H	Catalizador	Papel	Monómero	Papel + homopolímero producido
Metacrilato de metilo	$0.89 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	1.5 gr.	0.714 mol/l	6.8326 gr.
	$0.89 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$8.908 \cdot 10^{-3}$ mol/l	2 gr.	3 mol/l	5.2220 gr.
Metacrilato de butilo	0.05 mol/l	$0.89 \cdot 10^{-3}$ mol/l	1.5 gr.	0.281 mol/l	4.7100 gr.
Acrilonitrilo	0.05 mol/l	$3.722 \cdot 10^{-3}$ mol/l	2 gr.	0.377 mol/l	5.6621 gr.
Acrilato de metilo	0.07 mol/l	$0.744 \cdot 10^{-3}$ mol/l	1 gr.	0.4651 mol/l	3.7902 gr.

a) Influencia de la concentración de catalizador

Para estudiar la influencia de la concentración de catalizador en la reacción de injerto se hicieron cuatro experiencias en las mismas condiciones con las siguientes concentraciones de $(\text{NO}_3)_4\text{Ce}$, $2\text{NO}_3\text{NH}_4$: $0.189 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $0.744 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $7.44 \cdot 10^{-3}$ mol/l y $14.89 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Los otros productos que intervienen en la reacción estaban en las siguientes proporciones en las cuatro experiencias realizadas: 50 ml. agua destilada, 0.01 mol/l de NO_3H , 0.5 gr. de papel filtro en trozos y 0.4651 mol/l de acrilato de metilo.

Los resultados se muestran en la Tabla XXI y en las figuras XIX y XX.

T A B L A XXI

Variación de la concentración de catalizador

Catalizador	Poliacrilato de metilo producido	Poliacrilato de metilo Celulosa	.100
$0.189 \cdot 10^{-3}$ mol/l	0.0073 gr.	nada	
$0.744 \cdot 10^{-3}$ "	0.2496 "	229.1%	
$7.44 \cdot 10^{-3}$ "	0.3680 "	159.4%	
$14.89 \cdot 10^{-3}$ "	0.4567 "	151.0%	

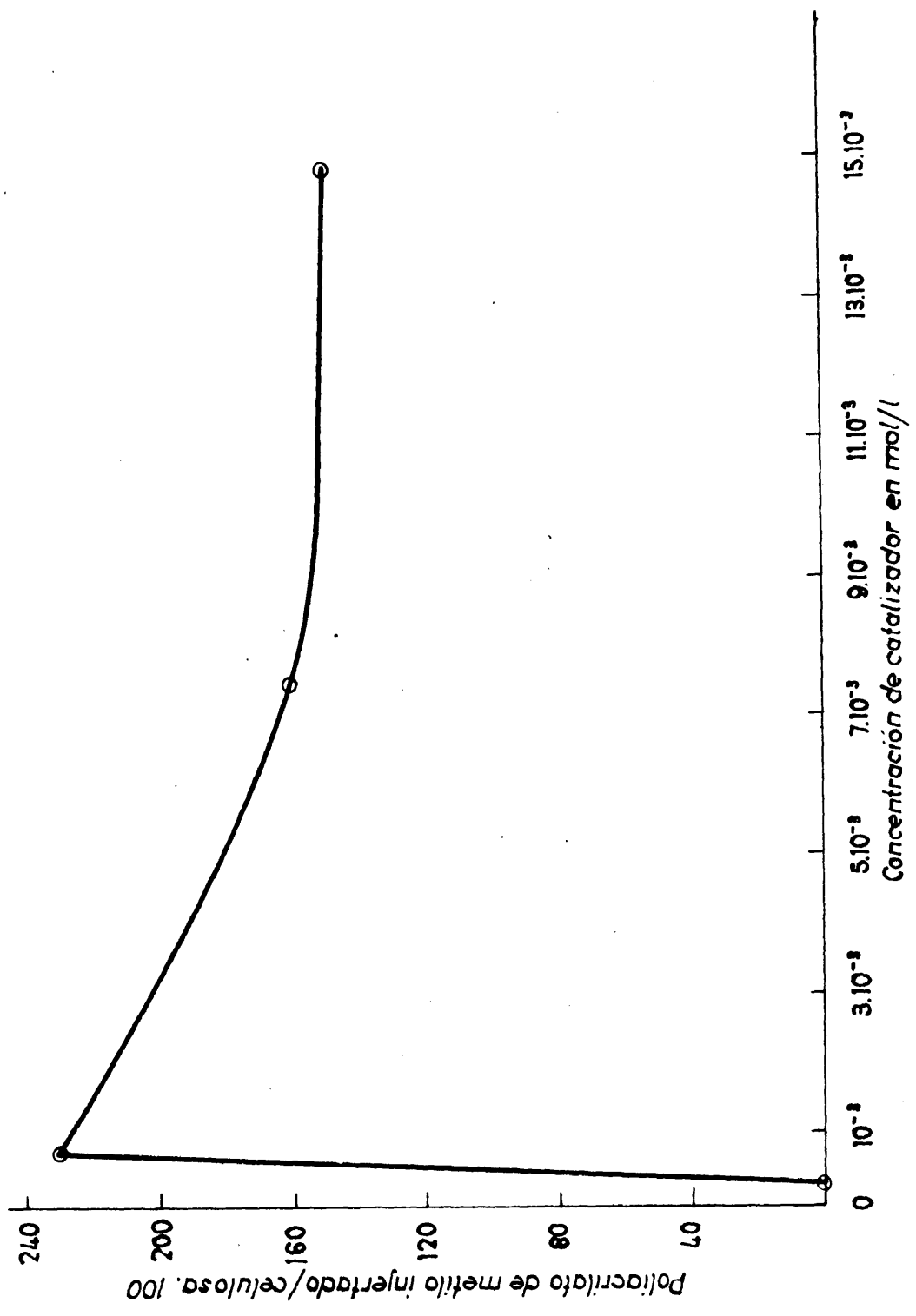


Fig. XIX

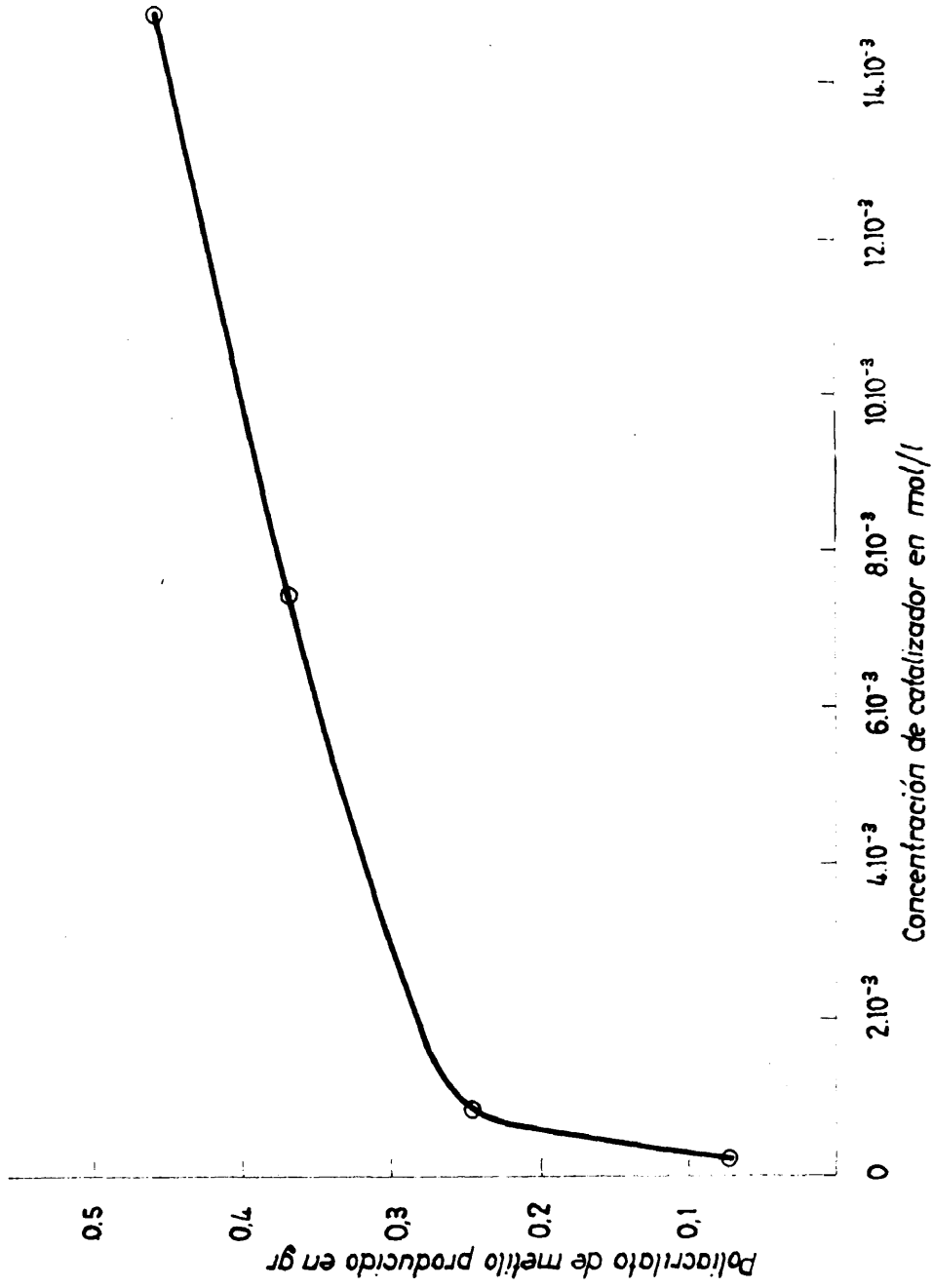


Fig. XX

b) Influencia de la concentración de ácido nítrico

Manteniendo las mismas concentraciones de agua destilada, papel, monómero y una concentración de $0.744 \cdot 10^{-3}$ mol/l de catalizador, se han hecho tres experiencias a las siguientes concentraciones de NO_3H : 0.05 mol/l; 0.1 mol/l y 0.2 mol/l.

Los resultados se muestran en la Tabla XXII y en las figuras XXI y XXII.

T A B L A XXII

Variación de la concentración de ácido nítrico

Concentración de ácido nítrico	Poliacrilato de metilo producido	<u>Poliacrilato de metilo</u> <u>Celulosa</u> .100
0.05 mol/l	0.0812 gr.	110.1 %
0.1 "	0.1297 "	126.0 %
0.2 "	0.6147 "	144.4 %

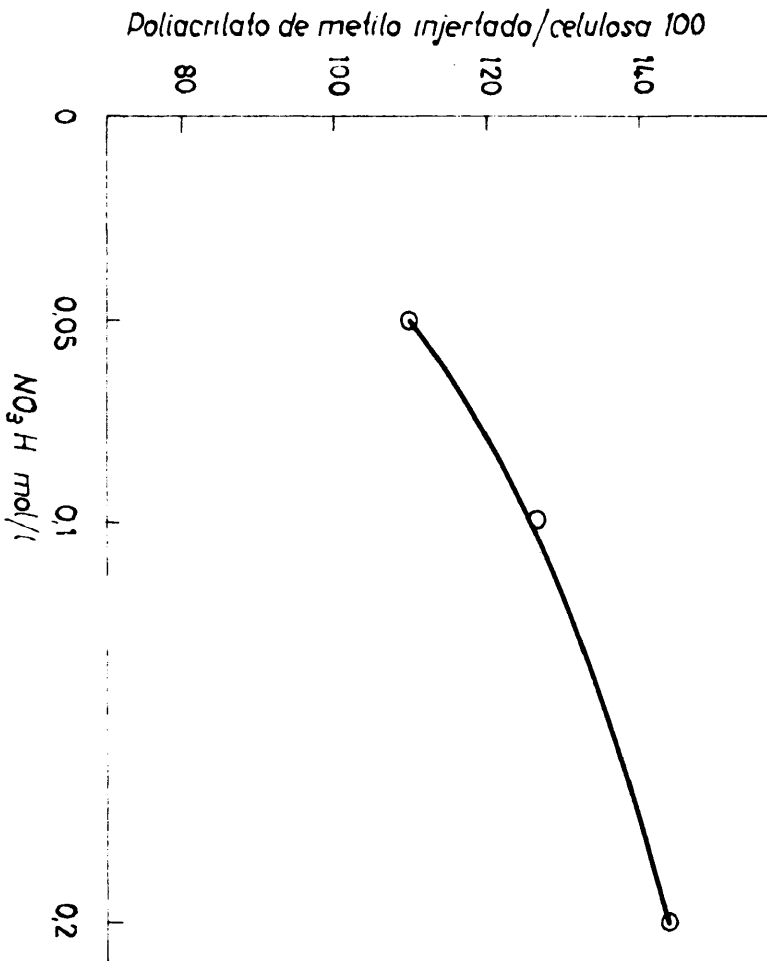


Fig. XXI

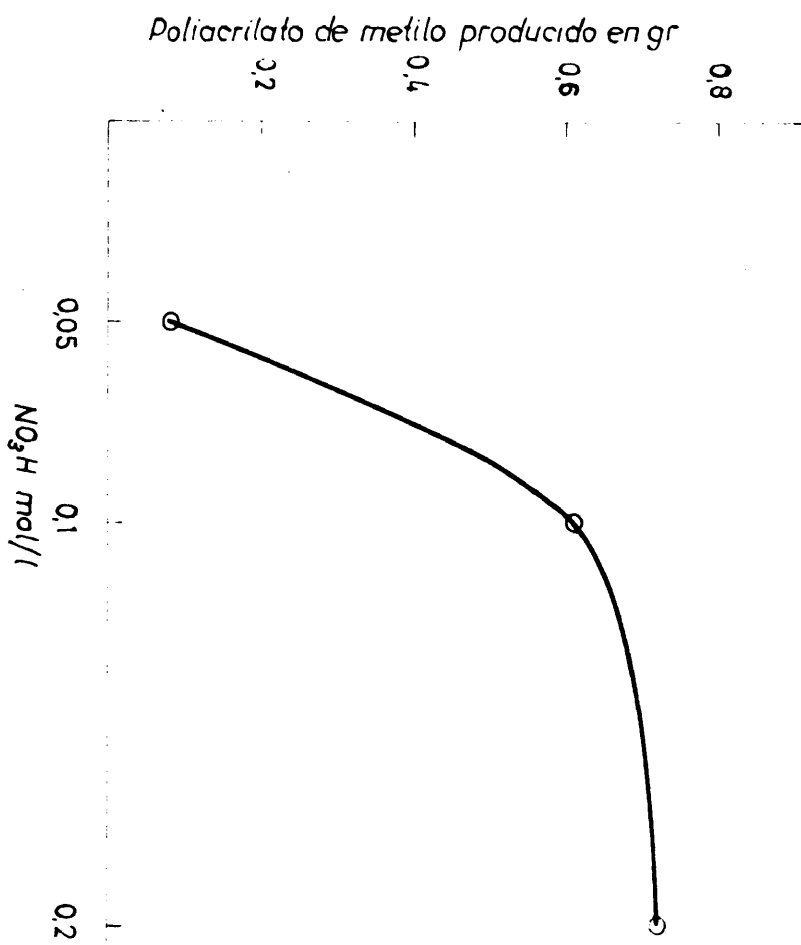


Fig. XXII

c) Influencia de la temperatura de reacción

Con una composición en la mezcla de reacción de 50 ml. de agua destilada, 0.05 mol/l de NO_3H , $0.744 \cdot 10^{-3}$ mol/l de catalizador, 0.4651 mol/l de acrilato de metilo y 0.5 gr. de papel de filtro se han hecho tres experiencias a distintas temperaturas de reacción: 35°C, 45°C y 55°C.

Los resultados se muestran en la Tabla XXIII y en las figuras XXIII y XXIV.

T A B L A XXIII

Variación de la temperatura de reacción

Temperatura	Poliacrilato de metilo producido	<u>Poliacrilato de metilo</u> <u>celulosa</u> . 100
35°C	0.0640 gr.	94.7 %
45°C	0.1750 "	200.0 %
55°C	0.2047 "	204.2 %

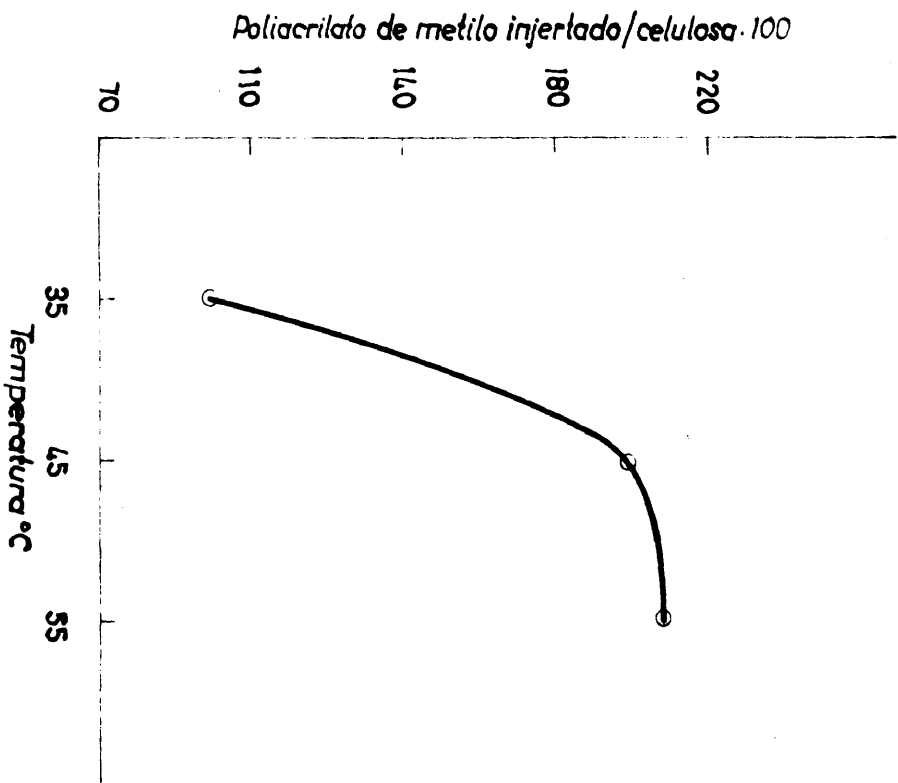


Fig. XXIII

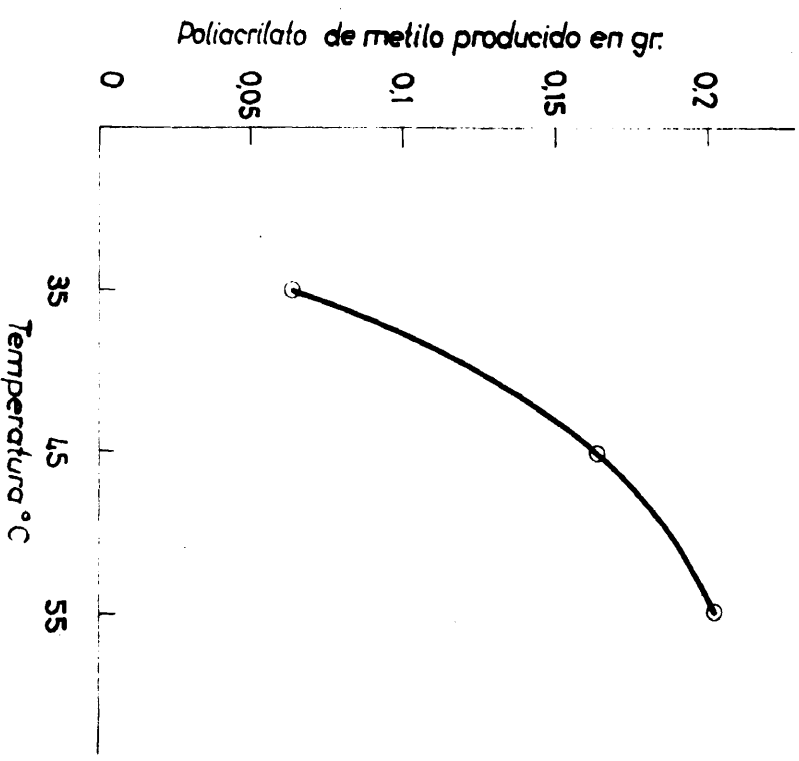


Fig. XXIV

d) Influencia del tiempo de reacción

La influencia del tiempo de reacción se ha estudiado haciendo tres experiencias a los tiempos de 20, 40 y 90 minutos con una mezcla de reacción igual que en el caso anterior.

Los resultados se muestran en la Tabla XXIV y en las figuras XXV y XXVI.

T A B L A XXIV

Variación del tiempo de reacción

Tiempo	Poliacrilato de metilo producido	<u>Poliacrilato de metilo</u> <u>Celulosa</u> . 100
20 min.	0.0951 gr.	91.5 %
40 "	0.1013 "	115.2 %
90 "	0.1297 "	126 %

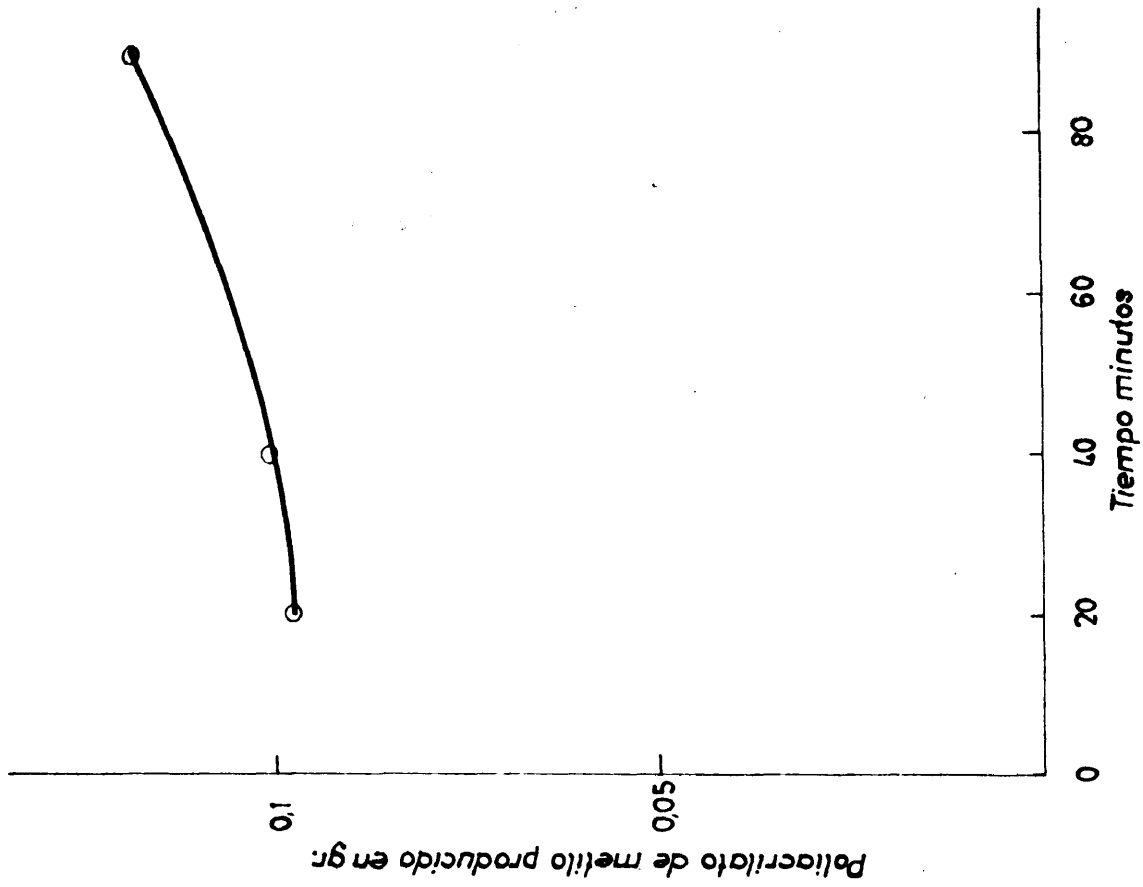


Fig. XXVI

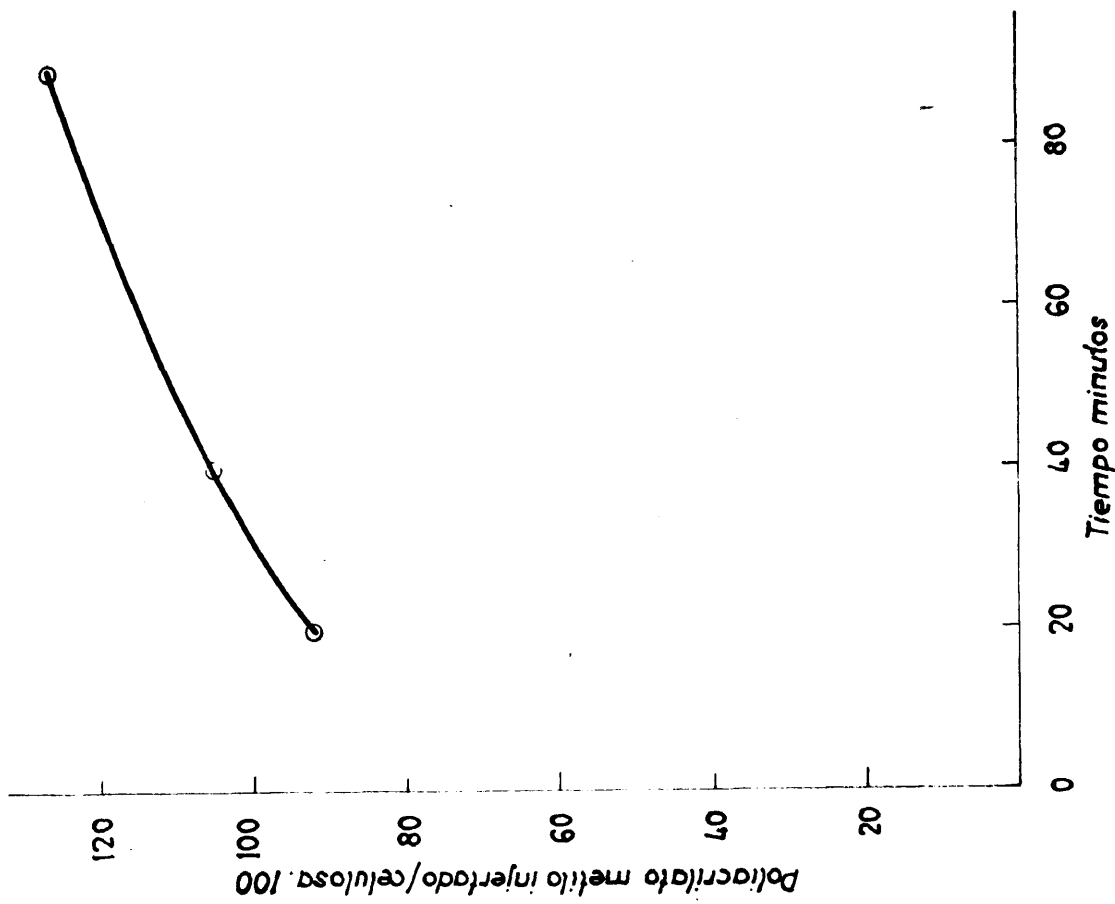


Fig. XXV

e) Influencia de la concentración de monómero

Se han hecho experiencias a las siguientes concentraciones de monómero: 0.232 mol/l; 0.4651 mol/l; 0.9302 mol/l y 1.8604 mol/l y se han empleado en todos los casos la siguiente mezcla de reacción: 50 ml. de agua destilada, 0.05 mol/l de NO_3H , $0.744 \cdot 10^{-3}$ mol/l de catalizador y 0.5 gr. de papel de filtro.

Los resultados se muestran en la Tabla XXV y en las figuras XXVII y XXVIII.

T A B L A XXV

Variación de la concentración de monómeros

Monómero	Poliacrilato de metilo producido	<u>-----</u> Poliacrilato de metilo <u>-----</u> Celulosa . 100
0.232 mol/l	0.0260 gr.	13.1 %
0.4651 "	0.1297 "	126 %
0.9302 "	- -	61.8 %
1.8604 "	0.2156 "	11.3 %

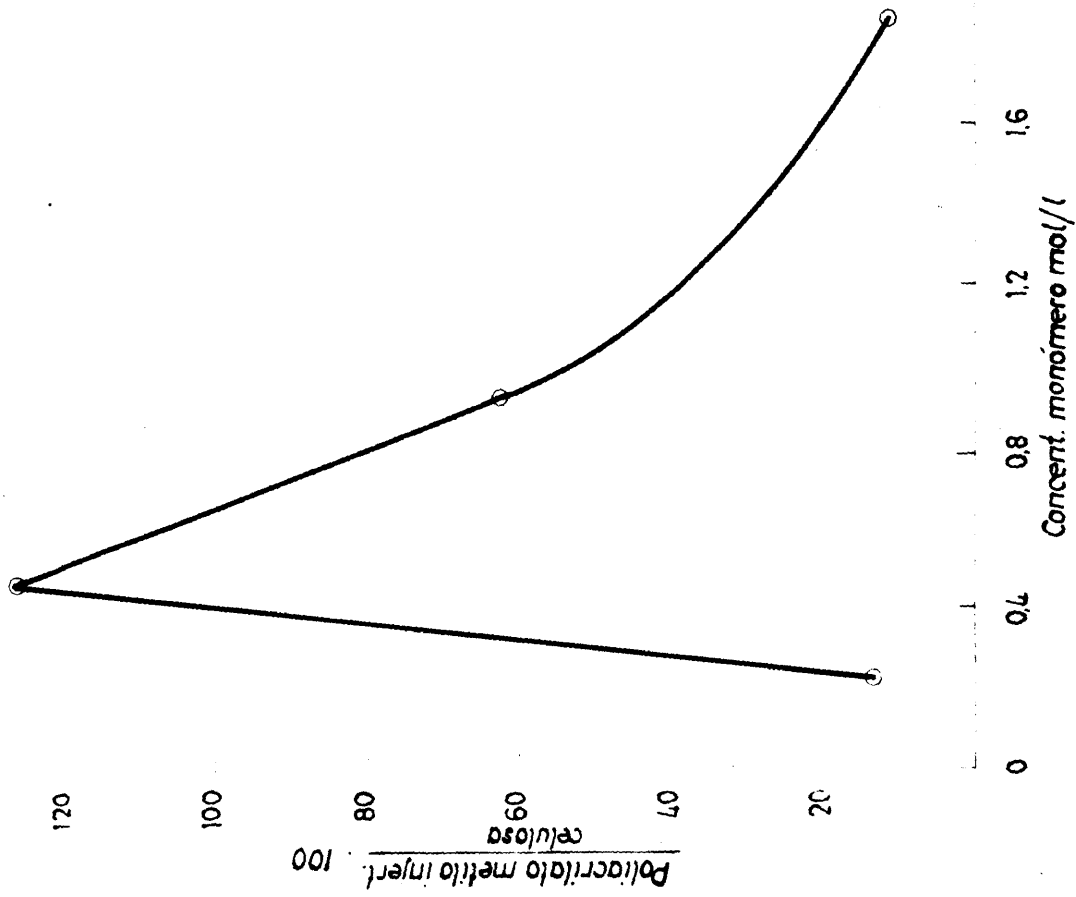


Fig. XXVII

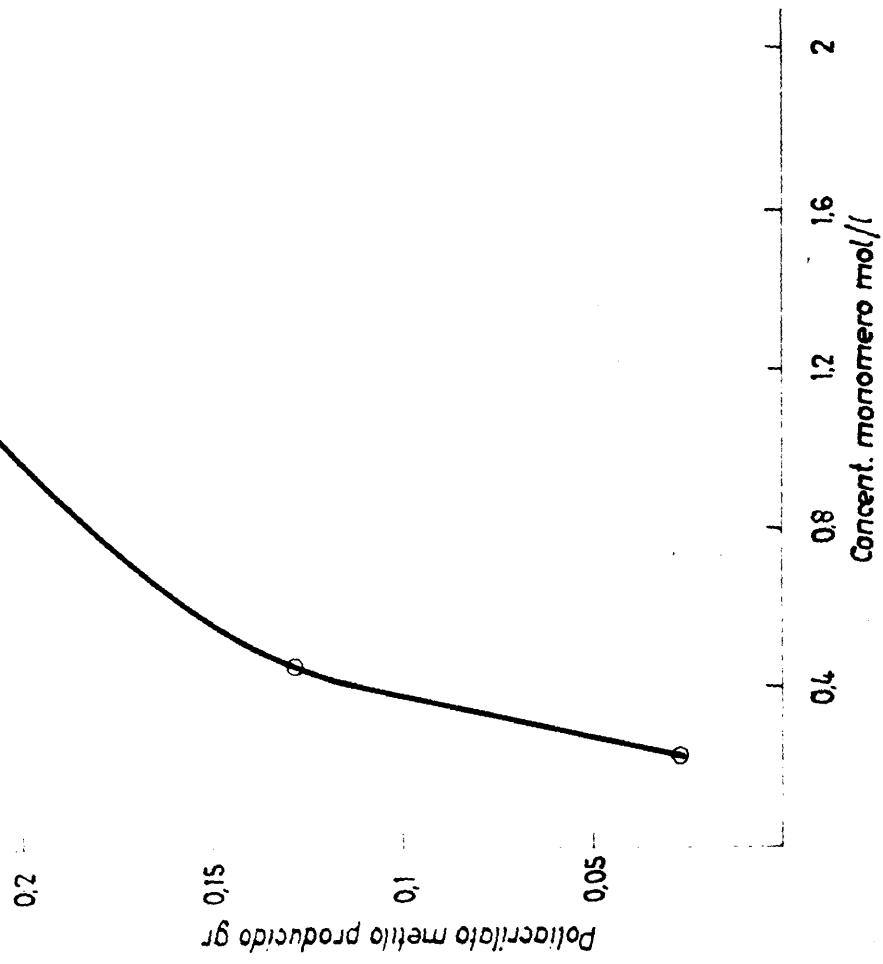


Fig. XXVIII

B). SEPARACION Y AISLAMIENTO DE LOS COPOLIMEROS DE
=====

LAS MEZCLAS DE REACCION
=====

I. SEPARACION BASADA EN LA SOLUBILIDAD

En toda reacción de injerto teóricamente ha de obtenerse una mezcla formada por tres especies poliméricas de naturaleza química diferente; el homopolímero utilizado como espina dorsal, pero que no ha sido afectado durante la reacción, homopolímero idéntico a las ramas injertadas y el copolímero de injerto.

La caracterización de un copolímero de injerto y el estudio de sus propiedades requiere su aislamiento en estado puro. Las técnicas seguidas en la resolución de este problema (18) son comunes a las utilizadas en el fraccionamiento de homopolímeros, ya que, en ambos casos, se hace uso de la diferente solubilidad que presentan dos fracciones de un homopolímero con diferente peso molecular o el copolímero de injerto y los dos homopolímeros que pueden aparecer junto a él.

La extracción selectiva puede utilizarse cuando se tienen pares de disolventes de modo que cada uno disuelva a un homopolímero sin disolver al otro. En estas condiciones el copolímero suele ser insoluble en ambos disolventes. A veces el copolímero de injerto posee un contenido elevado de una de las especies poliméricas por lo que su solubilidad puede ser semejante a la del homopolímero que predomina, apareciendo entonces en el mismo extracto que éste. En este caso, puede ser separado el homopolímero por precipitación fraccionada.

La precipitación fraccionada se utiliza cuando se tiene un disolvente y un agente precipitante común a toda la mezcla polimérica. El sistema disolvente-precipitante se ha de elegir de tal manera que el intervalo de precipitación de los dos homopolímeros sea el más amplio posible, para que el copolímero precipite entre las zonas de precipitación de ambos homopolímeros. Puede aumentarse la separación de estos intervalos adicionando a la disolución un diluyente, el cual sea poco disolvente del homopolímero que precipita primero, y disolvente del otro homopolímero.

La precipitación selectiva difiere de la precipitación fraccionada en que solamente es una especie polimérica la que se precipita.

Hartley ha utilizado el método de cromatografía de precipitación en el aislamiento de copolímeros de injerto (19). Esta técnica de aplicación muy reciente fue introducida al estudio de polímeros por Bakey y Williams (20) siendo un método de equilibrio en el cual el polímero contenido en una columna es sometido simultáneamente a gradientes de temperatura y de disolvente, teniendo lugar una secuencia continua de precipitación, solución, precipitación, etc., cuando el polímero recorre la columna. De esta forma, las especies poliméricas más solubles en el sistema disolvente-precipitante elegido se desplazan a mayor velocidad a través de la columna.

PARTE EXPERIMENTAL

1) Copolímeros a base de nitrocelulosa

a) Copolímero nitrocelulosa-acrilato de butilo

Para aislar el copolímero de injerto nitrocelulosa-acrilato de butilo se ha hecho un estudio de las solubilidades de los dos homopolímeros que forman parte del copolímero de injerto, habiéndose encontrado que el cloroformo es disolvente del poliacrilato de butilo y el metanol de la nitrocelulosa. Con esta base, se ha utilizado como técnica de separación del copolímero la extracción selectiva.

La mezcla de polímeros aislados procedentes de la reacción de injerto y bien secos, se pulveriza finamente y se coloca dentro de un cartucho en un matraz Soxhlet. Se ha utilizado metanol que es disolvente de la nitrocelulosa para realizarla separación calentando a reflujo de tal manera que al condensarse se hace caer sobre la masa de polímero hasta que no extrae más nitrocelulosa.

El residuo sólido se seca primero en estufa y después a vacío hasta peso constante. En este caso su peso ha sido 1.1521 gr.

Con esta técnica toda la nitrocelulosa queda separada por disolución en metanol; y lo que queda es el copolímero de injerto y el poliacrilato de butilo. El residuo sólido se pulveriza finamente y se somete otra vez a extracción con cloroformo que es disolvente del poliacrilato de butilo, hasta que no extrae más

poliacrilato de butilo. El sólido que queda después de la extracción con cloroformo se seca primero en estufa y después a vacío hasta peso constante y luego se pesa. En este caso el peso fue de 0.9403 gr. De esta forma queda también separado el poliacrilato de butilo por disolución en cloroformo; lo que no se ha disuelto es el copolímero de injerto. Los resultados se muestran en la Tabla XXVI.

Una extracción idéntica se realiza sobre una mezcla física de la nitrocelulosa utilizada en el injerto y el poliacrilato de butilo producido en el benceno. Para ello, en primer lugar y para obtener una mezcla homogénea, se disuelven ambos polímeros en acetona en la relación 1:1 y se precipitan en *agua*, secándose a continuación. Se colocan dentro de un cartucho en un matraz Soxhlet y se somete a extracción con metanol y cloroformo. Al final de las extracciones no queda ningún residuo.

b) Copolímero nitrocelulosa-metacrilato de butilo

Se ha hecho un estudio de las solubilidades de los dos homopolímeros que forman parte del copolímero de injerto, encontrándose que el cloroformo es disolvente del polimetacrilato de butilo y el metanol de la nitrocelulosa.

La mezcla de polímeros aislados procedentes de la reacción de injerto y bien secos se pulveriza finamente y se somete a extracción igual que en el caso anterior. Los resultados se muestran en la Tabla XXVI.

Se prepara, igual que en el caso anterior, una mezcla física de nitrocelulosa y polimetacrilato de butilo que se somete a

extracción con cloroformo y metanol. Al final de las extracciones no queda ningún residuo.

T A B L A XXVI

Aislamiento de los copolímeros de nitrocelulosa

	Producto sólido después de extraer con metanol	Producto sólido después de extraer con cloroformo	% de polímero injertado
Acrilato de butilo	1.1521 gr.	0.9403 gr.	64
Metacrilato de butilo	1.9461 "	0.0791 "	51.7
Metacrilato de metilo	1.3593 "	1.7272 "	53.49

c) Copolímeros nitrocelulosa-metacrilato de metilo

Un estudio experimental sobre solubilidades nos ha permitido agrupar los disolventes más comunes y específicos de ambos homopolímeros según se indica en la Tabla XXVII.

T A B L A XXVII

	<u>Nitrocelulosa</u>	<u>Injerto</u>	<u>Polimetacrilato de metilo</u>
Metanol	Disuelve	No	No
Cloroformo	No	No	Disuelve
Acetona	Disuelve	Disuelve	Disuelve
Benceno	No	No	Disuelve
Nitrobenceno	Disuelve	No	Un poco disuelto
Tetrahidrofurano	Disuelve	Disuelve	Disuelve

Se ha usado como disolventes para las extracciones el metanol y el cloroformo. Una vez pulverizada finamente la mezcla de polímeros aislados procedentes de la reacción de injerto y bien secos se somete a extracción siguiendo la misma técnica experimental. que en el caso a. Los resultados están en la Tabla XXVI.

Una mezcla física de nitrocelulosa y polimetacrilato de metilo, preparada igual que en los dos casos anteriores, se somete a extracción con los dos disolventes cloroformo y metanol y al final de las extracciones no queda residuo ninguno.

Esta misma extracción se ha empleado para separar el copolímero nitrocelulosa-metacrilato de metilo en todas las experiencias realizadas al estudiar la influencia de ciertas variables.

2) Copolímeros a base de celulosa

a) Copolímero celulosa-metacrilato de metilo

Para separar el polimetacrilato de metilo de la mezcla de polímeros aislados procedentes de la reacción de injerto se secan bien, se pulverizan finamente y se colocan dentro de un cartucho en un matraz Soxhlet. Se ha utilizado acetona como disolvente del polimetacrilato de metilo para realizar la separación, calentando a reflujo de tal manera que al condensarse se hace caer sobre la masa de polímeros aislados hasta que no extrae más polimetacrilato de metilo. Los resultados se muestran en la Tabla XXVIII.

Una extracción idéntica se realiza sobre una mezcla física de la celulosa utilizada en el injerto y polimetacrilato de metilo en la relación 1:1. Se colocan dentro de un cartucho en un matraz Soxhlet y se somete a extracción con acetona. Al final de la extracción solamente queda la celulosa, habiéndose disuelto todo el polimetacrilato de metilo en la acetona.

b) Copolímero celulosa-metacrilato de butilo

La mezcla de polímeros aislados procedentes de la reacción de injerto y bien secos se pulveriza finamente y se somete a extracción con acetona igual que en el caso anterior. Los resultados se muestran en la Tabla XXVIII.

Se prepara, igual que en el caso anterior, una mezcla física de celulosa y polimetacrilato de butilo que se somete a extracción con acetona. Al final de la extracción sólo queda celulosa en el cartucho.

c) Copolímero celulosa-acrilonitrilo

Se ha usado como disolvente, para la extracción de poli-acrilonitrilo de los polímeros aislados procedentes de la reacción de injerto, la dimetilformamida. En este caso fue necesario hacer las extracciones a presión reducida debido al punto de ebullición elevado del disolvente 152-154°C. Los resultados se muestran en la Tabla XXVIII.

d) Copolímero celulosa-acrilato de metilo

Los productos después de la reacción de injerto se secan y se pulverizan finamente. A continuación se someten a extracción con acetona. Los resultados se muestran en la Tabla XXVIII.

T A B L A XXVIII

Aislamiento de los copolímeros de celulosa

	Celulosa	Celulosa + polí- mero injertado	% de polímero injertado
Metacrilato de metilo	1.5 gr. 2 "	4.92 gr. 3.22 "	228 61
Metacrilato de butilo	1.5 "	2.28 "	52.0
Acrlonitrilo	2 "	2.946 "	47.3
Acrlato de metilo	1 "	3.2910 "	229.1

II. ANÁLISIS TURBIDIMÉTRICOS DE LOS COPOLÍMEROS DE INJERTO

La técnica de valoración turbidimétrica es aplicable al estudio de mezclas de polímeros, aunque tiene la desventaja de que no se pueden aislar grandes cantidades de polímero y es, por tanto, más un método analítico que preparativo, permitiendo hacer un estudio cualitativo de la mezcla polimérica y determinar el intervalo de precipitación de cada polímero para un sistema disolvente-precipitante determinado.

El análisis turbidimétrico implica la medida cuantitativa de la cantidad de turbidez que aparece al ir agregando porciones determinadas de precipitante a una disolución muy diluida de polímero (21) (22). Las disoluciones de polímeros utilizadas en la valoración turbidimétrica han de ser muy diluidas a fin de evitar que las macromoléculas precipitadas se aglomeren.

El aspecto de la curva obtenida representando el % de turbidez que aparece frente a la relación de volumen de precipitante al volumen total, depende de las solubilidades de los polímeros que forman la mezcla. El % de turbidez de cada mezcla disolución-precipitante queda definido por la relación que hay entre la cantidad de luz absorbida por esa mezcla y la luz absorbida cuando todo el polímero se ha precipitado.

Morey y Tamblyn (23) y Harris y Miller (24), han demostrado que la curva de valoración para una mezcla de dos fracciones de un polímero, con diferente peso molecular, posee una inflexión

bien marcada, mientras que no aparece cuando se valora una sola fracción. Análogamente, la presencia de especies poliméricas con estructura química diferente a una mezcla de polímeros, queda reflejada en la forma de la curva de valoración turbidimétrica, de tal forma, que por el número de inflexiones que aparecen en la curva puede determinarse el número de especies poliméricas que forma la mezcla.

Hemos utilizado esta técnica para estudiar el grado de pureza de los diferentes tipos de copolímeros aislados y, en otros casos, las diversas mezclas de polímeros que se obtienen en las reacciones de injerto.

PARTE EXPERIMENTAL

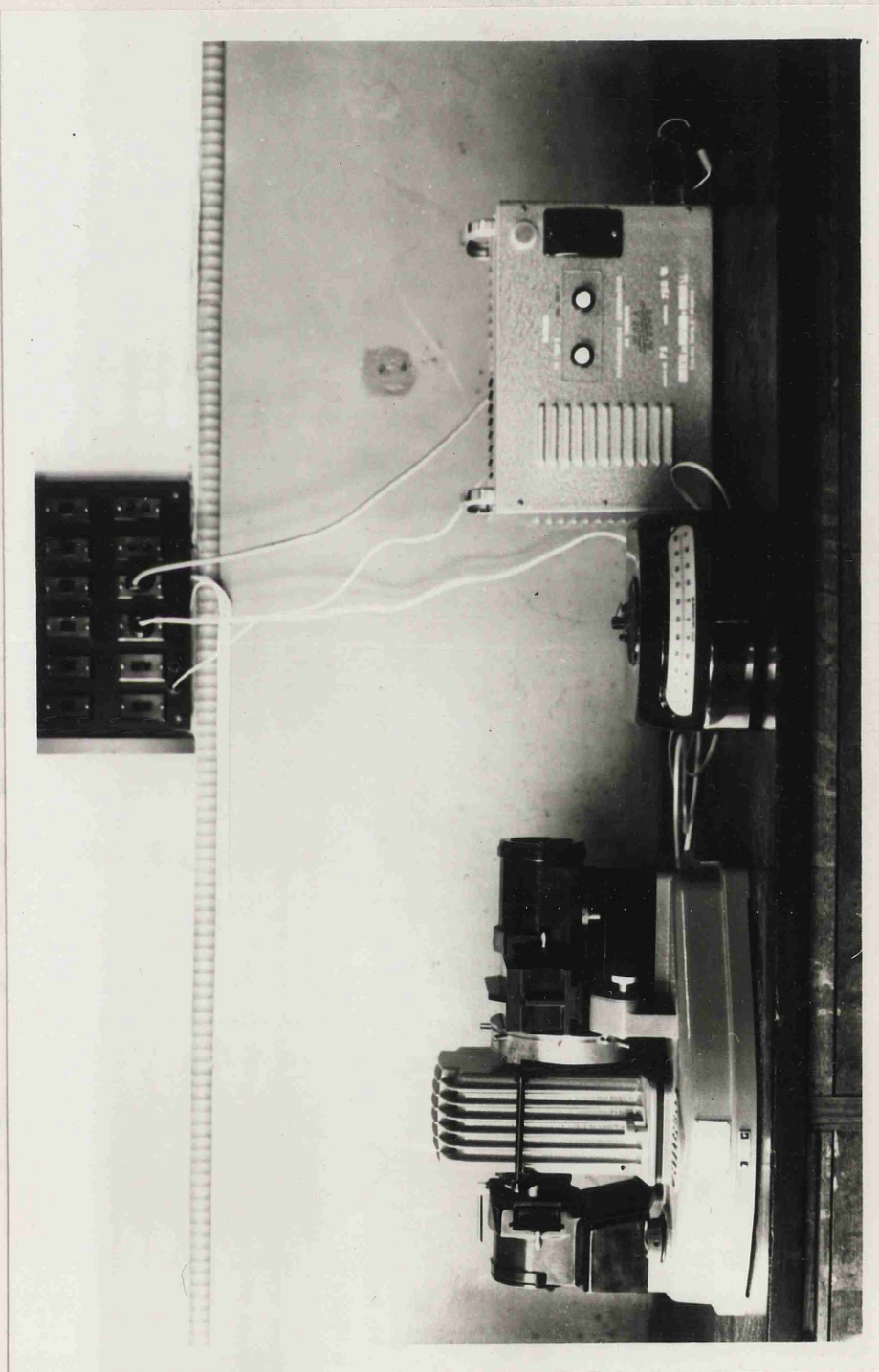
El aparato utilizado ha sido un absorciómetro fotoelétrico Spekker Hilger (fotog. 1), el cual mide la luz transmitida por disoluciones muy diluidas de polímeros, a cada una de las cuales se ha añadido una proporción determinada de precipitante. Este, en cada adición, se ha añadido lentamente y acompañado de agitación para obtener una distribución homogénea de ambos líquidos, disolvente y precipitante. En las medidas realizadas hemos utilizado un filtro rojo, el cual deja pasar solamente radiaciones luminosas de 6200-7200 Å. La disolución del polímero y el precipitante se filtraron antes de ser colocados en la célula de medida, a través de una placa filtrante Raschig. Todas las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

1) Copolímero nitrocelulosa-acrilato de butilo

Según la técnica indicada se ha realizado el análisis turbidimétrico de los productos sólidos después de la reacción de injerto, del poliacrilato de butilo y copolímero de injerto aislados después de las extracciones utilizando como sistema disolvente-precipitante acetona-metanol.

Los resultados obtenidos aparecen en las Tablas XXIX, XXX y XXXI y en las figuras XXIX, XXX y XXXI.

Se ha usado este sistema disolvente-precipitante después
de ensayar otros que no permitían vencer la precipitación de
la nitrocelulosa en un disolvente turbidimétrico de injerto
de precipitación de acetato de celulosa. El inter-
sá-acrilato y 330 para precipitante del poliacrilato
257.1, indicados en las tablas coinciden con los
en el análisis de la reacción de precipitación del
pues no apare



Se ha usado este sistema disolvente-precipitante después de ensayar otros que no permitían separar la precipitación de la nitrocelulosa del poliacrilato de butilo. Como el metanol es un disolvente de la nitrocelulosa, al hacer el análisis turbidimétrico de los productos sólidos después de la reacción de injerto no aparecerá la curva correspondientes a la precipitación de la nitrocelulosa.

El intervalo de precipitación del copolímero nitrocelulosa-acrilato de butilo queda comprendido entre los valores 260 y 330 para la relación $\Delta V/V$ representando ΔV el volumen de precipitante agragado y V el volumen total de la mezcla, y el del poliacrilato de butilo aparece entre los valores 112.5 y 257.1, indicando estos valores que ambas sustancias poliméricas tienen diferentes intervalos de precipitación y que además coinciden con los intervalos de las curvas de precipitación en el análisis turbidimétrico de los productos sólidos después de la reacción de injerto. Por otra parte, la curva de precipitación del copolímero de injerto indica que éste es puro, pues no aparece ningún punto de inflexión en élla.

T A B L A XXIX

Análisis turbidimétrico de los productos sólidos después de la
reacción de injerto

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Metanol

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 16 ml (6.2 disoluc. y 9.8 metanol)

<u>ΔV</u>	<u>$\Delta V/V$</u>	<u>Transmisión</u>	<u>Turbidez</u>
10.8	174.1	99.5	6.3
11.8	190.3	97.2	- -
12.8	206.4	98.5	18.9
13.8	222.5	98	25.3
14.8	238.7	96.5	44.3
15.8	246.6	94.5	69.6
15.8	254.8	94.5	69.6
16.8	270.9	94.5	69.6
17.8	287	94.2	73.4
18.8	303.2	94	75.9
19.8	319.3	93.5	82.2
20.8	335.4	92.1	100
21.8	351.6	92.1	
22.8	367.7	92.1	

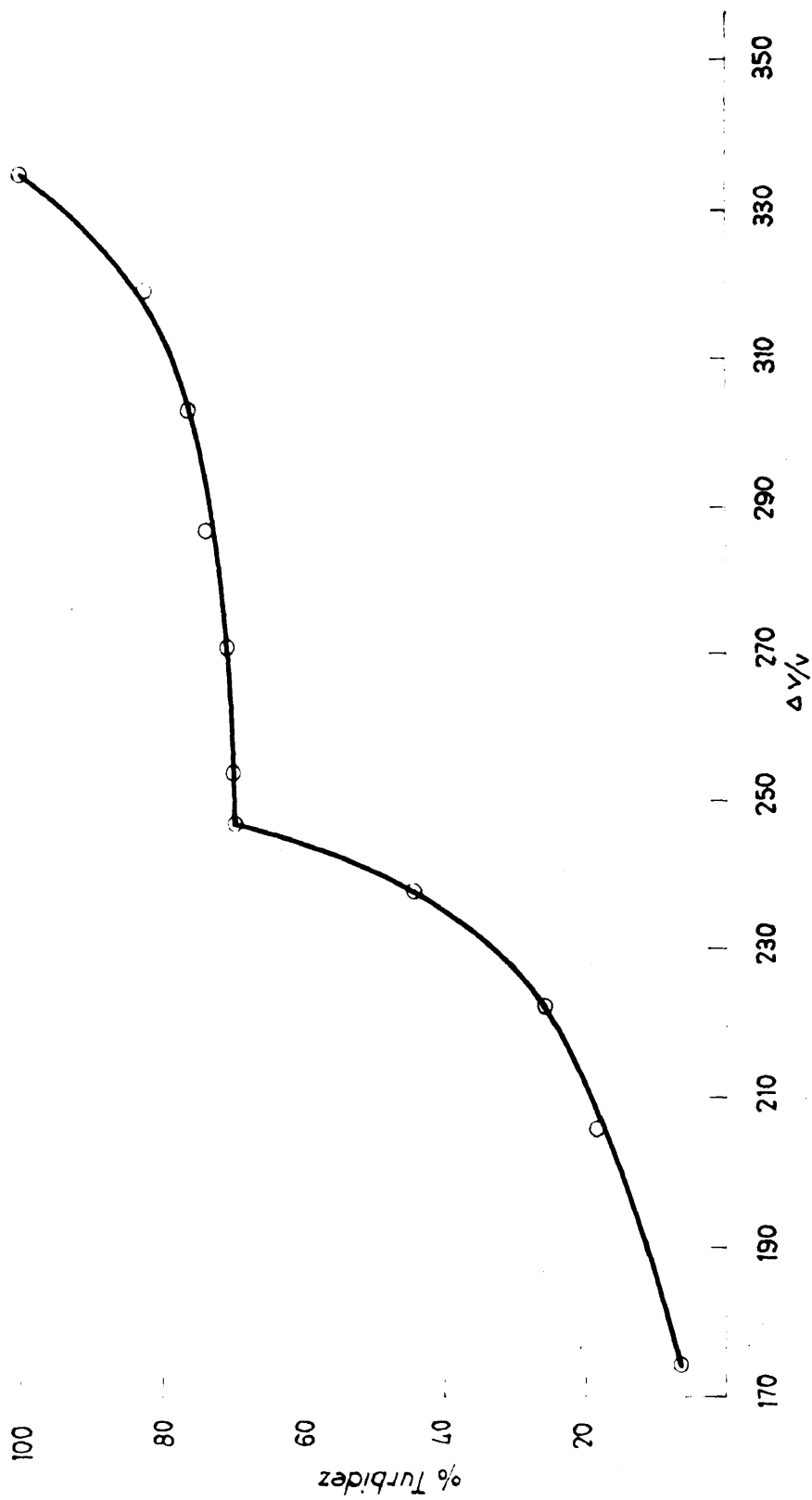


Fig. XXIX. — Curvas de valoración turbidimétrica de los productos sólidos después de la reacción de injerto

T A B L A XXX

Análisis turbidimétrico de poliacrilato de butilo

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Metanol

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 16 ml (8 ml disolución, 8 ml precipitante)

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
9	112.5		
9.5	118.7	98.7	14.4
10.5	131.2	98.5	16.6
12.5	156.2	98.2	20.0
13.5	168.7	98	22.2
14.5	181.2	97.8	24.4
Debido a que el volumen de la cubeta es insuficiente para continuar agregando más cantidad de precipitante, tomamos un volumen de 16 ml de la mezcla disolución/precipitante que tenemos en la cubeta y continuamos el análisis			
10.9	194.6	97.5	27.7
11.4	203.5	96.5	38.8
11.9	212.5	95.5	50.0
12.4	221.4	94	66.6
12.9	230.3	92.5	83.3
13.4	239.2	91.5	94.4
14.4	257.1	91	100
16.4	292.8	91	100

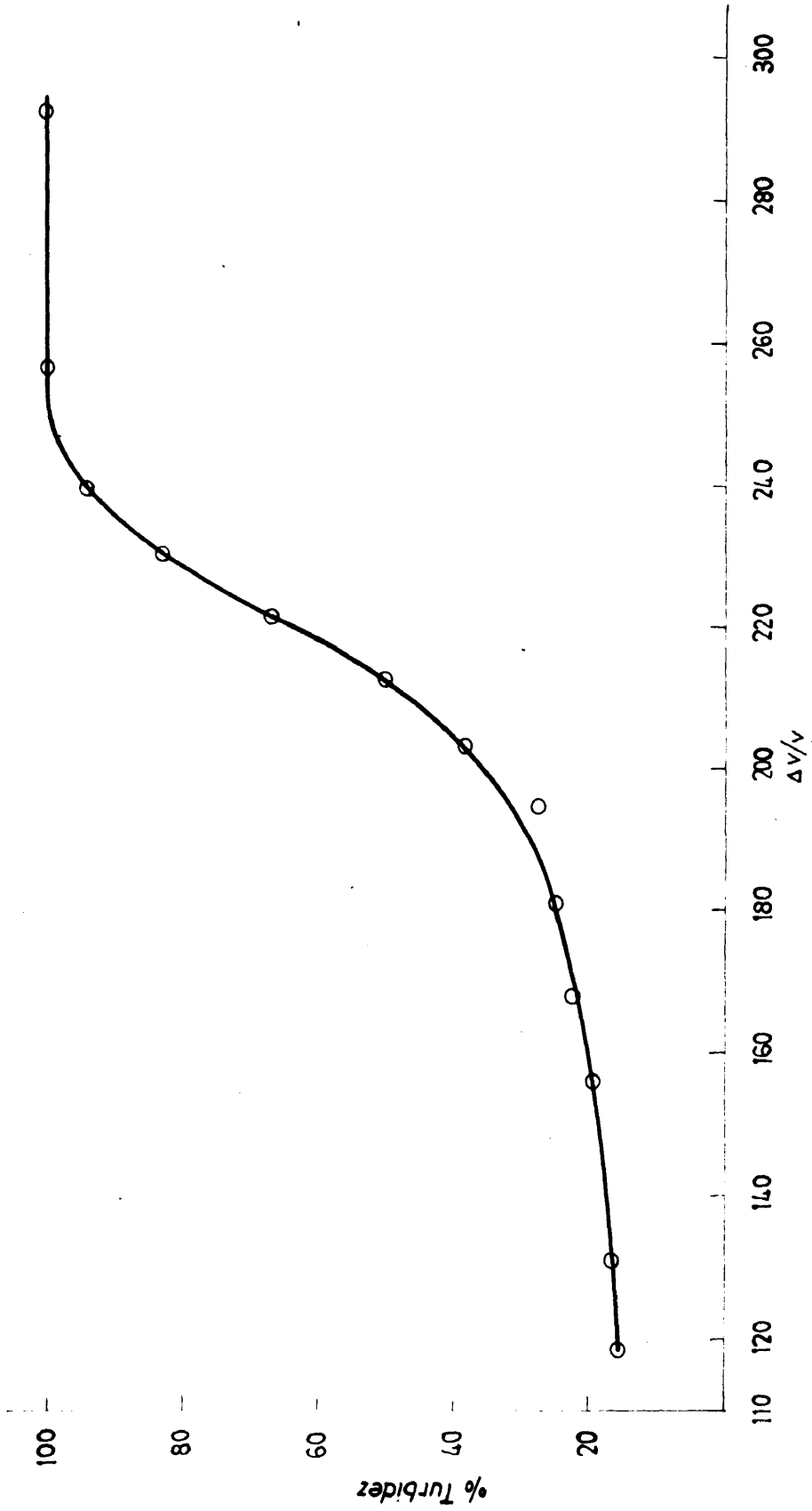


Fig. XXX.— Curva de valoración turbidimétrica del poliacrilato de butilo

T A B L A XXXI

Análisis turbidimétrico del copolímero nitrocelulosa-acrilato
de butilo

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Metanol

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 16 ml (6.2 ml disoluc. 9.8 ml precipitante)

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
14.8			
15.8			
15.9			
16.0			
16.1	259.6		
16.6	267.7	99.5	8
17.1	275.8	99.1	14.5
17.6	283.8	98	32.2
17.9	288.7	96.8	51.6
18.3	295.1	96.2	61.2
18.6	300	95.4	74.1
18.9	304.8	94.8	83.8
19.6	316.1	94.3	91.9
20.3	327.4	93.8	100
22.3	359.6	93.8	100

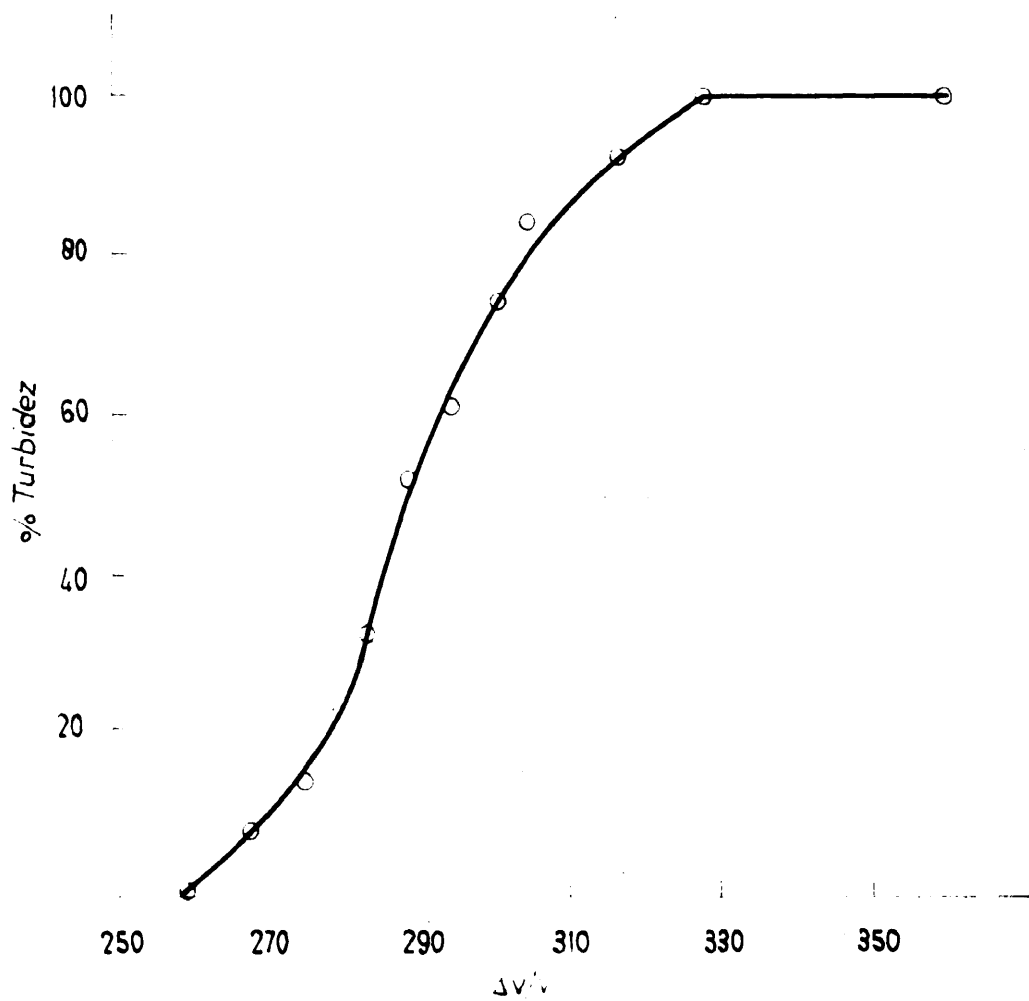


Fig. XXXI. — Curva de valoración turbidimétrica del copolimero de injerto nitrocelulosa acrilato de butilo

2) Copolímero nitrocelulosa-metacrilato de butilo

Se han realizado los análisis turbidimétricos de los productos sólidos después de la reacción, del polimetacrilato de butilo y del copolímero de injerto. Se ha seguido la técnica indicada anteriormente empleando como sistema disolvente precipitante el mismo que en el caso del copolímero nitrocelulosa-acrilato de butilo. Los resultados obtenidos se pueden ver en las Tablas XXXII, XXXIII y XXXIV y en las figuras XXXII, XXXIII y XXXIV.

En el análisis turbidimétrico de los productos sólidos se han encontrado dos curvas bien diferenciadas con unos intervalos de precipitación de 110 - 240 y 250 - 400 para la relación $\Delta V/V$. Por otra parte, una vez aislados el homopolímero y el copolímero de injerto, el intervalo de precipitación para el polimetacrilato de butilo ha sido de ~~110 - 260~~ y para el copolímero de injerto ~~250 - 330~~ para la relación $\Delta V/V$, indicando estos valores que ambas sustancias poliméricas tienen diferentes intervalos de precipitación y que además coinciden con los intervalos de las curvas de precipitación en el análisis turbidimétrico de los productos sólidos después de las reacción de in jerto. Además, la curva de precipitación del copolímero de injerto indica que éste es puro, pues no aparece ningún punto de inflexión en ella.

T A B L A XXXII

Análisis turbidimétrico de los productos sólidos después de la
reacción de injerto

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Metanol

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 16 ml (8 ml disoluc. 8 ml metanol)

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
9			
10	125	99.2	7.4
11	137.5	98.8	11.1
13	162.5	98.5	13.8
14	175	98	18.5
15	187.5	97.5	23.1
16	200	97	27.7
17	212.5	96.5	32.4
18	225	95.5	41.6
19	237.5	94.5	50.9
20	250	94.5	50.9

Tomamos un volumen de la mezcla disolución precipitante para continuar el análisis igual: 16 ml

12.5	277.7	93.5	60.1
13.5	300	91.8	75.9
14.5	322.2	91.5	78.7
16.5	366.6	89.8	94.4
17.5	388.8	89.2	100
18.5	411.1	89.2	
20.5	455.5	89.2	

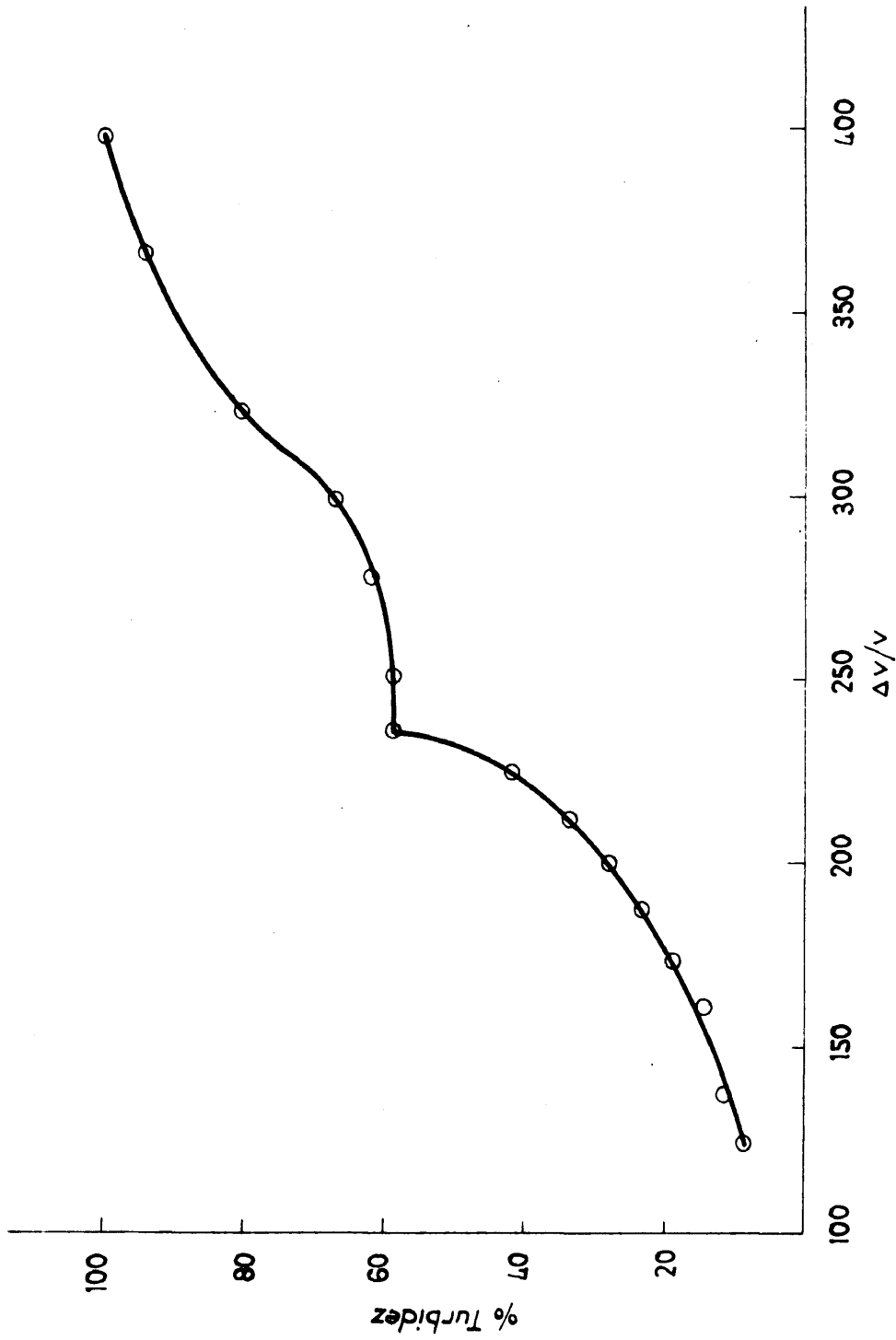


Fig. XXXII. -- Curva de valoración turbidimétrica de los productos sólidos

T A B L A XXXIII

Análisis turbidimétrico del polimetacrilato de butilo

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Metanol

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 16 ml (8 ml disoluc. 8 ml metanol)

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
8.1		99.5	
8.2		100	
8.3		100	
9.3	116.2	99.5	3.6
10.3	128.7	99	7.2
11.3	141.2	97.5	18.1
12.3	153.7	96.5	25.3
13.3	166.2	95	36.2
14.3	178.7	93.5	47.1
15.3	188.8	91.5	61.5
16.3	203.7	89.5	76
17.3	216.2	88.5	83.3
18.3	228.7	87.8	88.4
19.3	241.2	86.8	95.6
20.3	253.7	86.2	100
22.3	278.7	86.2	100

T A B L A XXXIV

Análisis turbidimétrico del copolímero de injerto

Filtro: Rojo

Sistema disolvente-precipitante: Acetona/Metanol

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 16 ml (5.5 ml disoluc. 10.5 ml precipitante)

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
13.5			
13.6			
13.7	249		
13.8	250.9	99	6.8
14.3	260	97.8	15.1
14.7	267.2	96.5	24.1
15.0	272.7	95.6	30.3
15.5	281.8	93.5	44.8
15.7	285.4	92.8	49.6
15.9	289.0	91.1	61.3
16.5	300.0	88.6	78.6
17	309	87.3	87.5
17.6	320.0	86.3	94.4
18.2	330.9	85.5	100
19.2	349	85.5	100

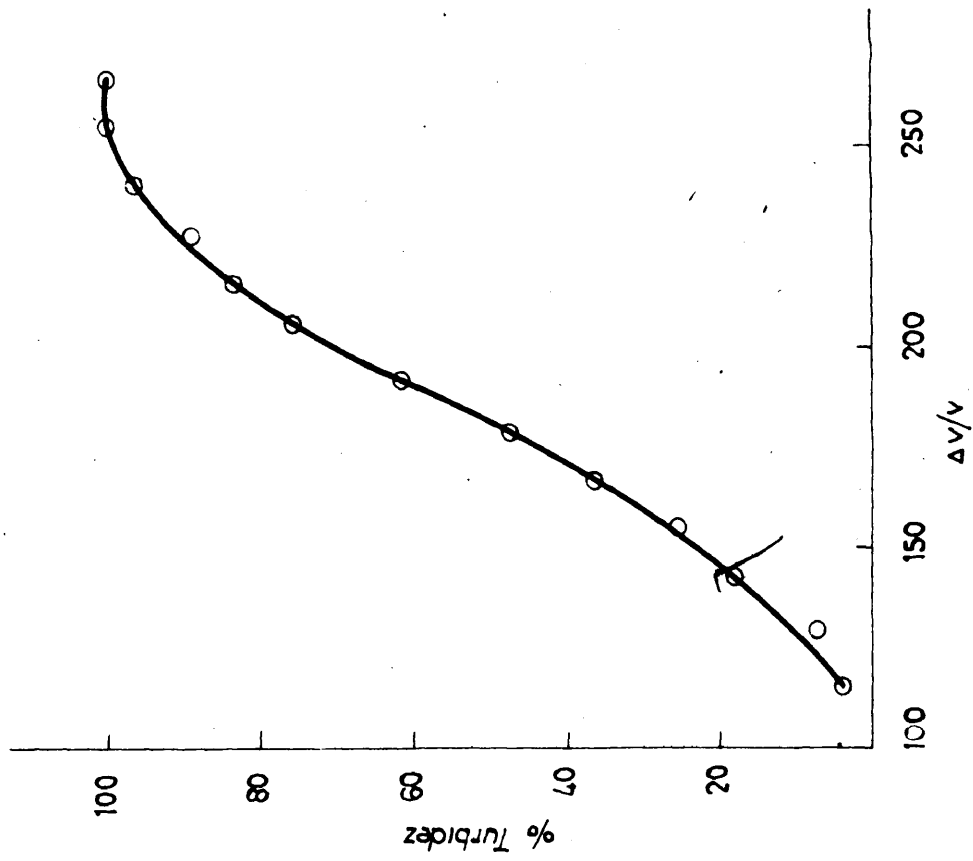


Fig. XXXIV.— Curva de valoración turbidimétrica del *polimetacrilato de but*

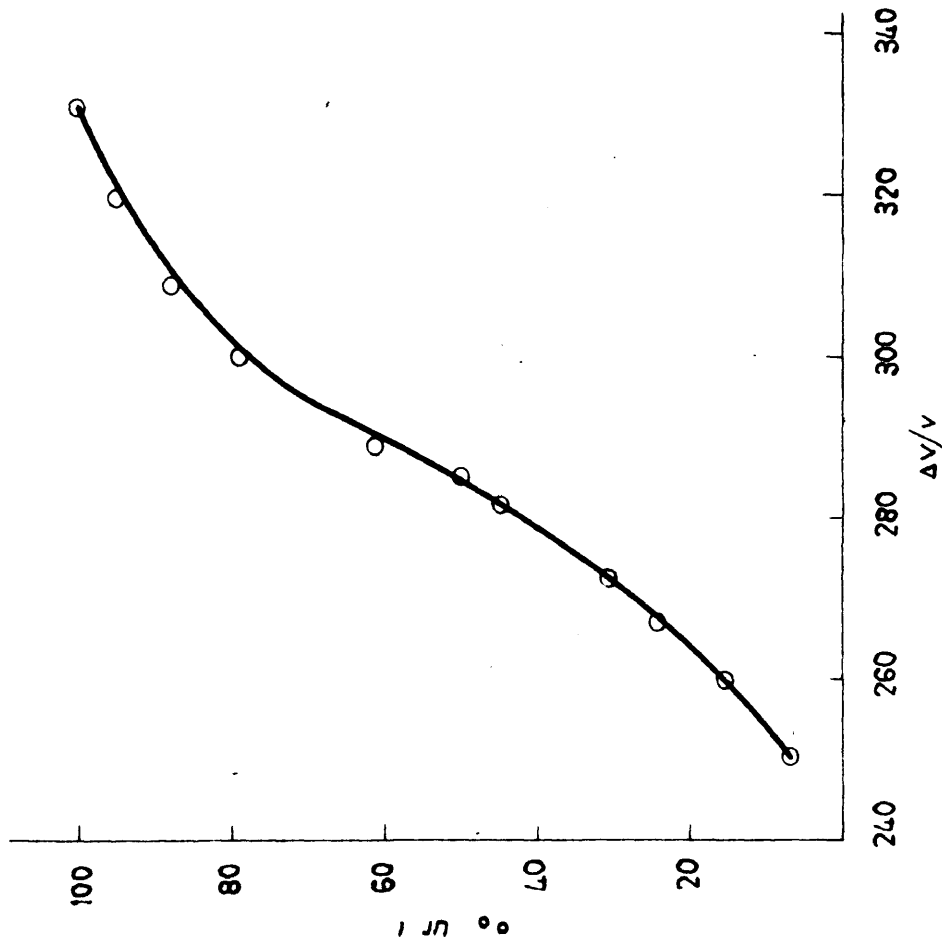


Fig. XXXIII.— Curva de valoración turbidimétrica del *copolímero de estireno de acrilato*

3). Copolímero nitrocelulosa-metacrilato de metilo

Se ha hecho un estudio para buscar un sistema precipitante disolvente que separara los intervalos de precipitación de la nitrocelulosa y el polimetacrilato de metilo y se encontró que el sistema acetona/éter de petróleo separaba suficientemente sus intervalos de precipitación.

Siguiendo la técnica antes expuesta se ha hecho un análisis turbidimétrico de los productos sólidos después de la reacción de injerto. Aparecen tres curvas bien definidas con tres intervalos de precipitación comprendidos entre los valores 1.5-4; 4-11 y 60-115 para la relación $\Delta V/V$.

A continuación se separaron la nitrocelulosa, el polimetacrilato de metilo y el copolímero de injerto y se les hizo un análisis turbidimétrico a cada uno encontrándose que sus intervalos de precipitación son: 1.5-4; 70-152.5; 5-12.8. Las curvas en todos los casos son continuas, lo que demuestra que los polímeros son puros, tienen intervalos de precipitación separados y además coinciden con aquellos encontrados en el primer análisis turbidimétrico realizado.

Se preparó una mezcla física de nitrocelulosa-polimetacrilato de metilo en las mismas proporciones que está en el injerto y se le hizo un análisis turbidimétrico. En este caso solamente aparecen dos curvas continuas cuyos intervalos de precipitación son de 1-4 y 60-85 que coinciden con los intervalos de precipitación calculados para la nitrocelulosa 1.5-4 y el polimetacrilato

de metilo 70-152.5 y también con aquellos encontrados en el primer análisis turbidimétrico 1.5-4 y 60-115.

Los resultados pueden verse en las Tablas XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII y XXXIX y en las figuras XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII y XXXIX.

T A B L A XXXV

Análisis turbidimétrico de los productos sólidos después de la
reacción de injerto

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Eter de petróleo

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml

Volumen en la cubeta: 16 ml.

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
0.2	1.3	96.5	31.8
0.25	1.6	95.2	43.6
0.3	1.9	94	54.5
0.35	2.2	93.8	56.4
0.4	2.5	92	63.6
0.45	2.8	92.5	68.2
0.5	3.1	91.2	80
0.55	3.4	91	81.8
0.6	3.8	91	81.8
0.65	4.1	90.8	83.6
0.7	4.4	90.2	89.1
0.8	5	89.8	92.7
0.9	5.6	89.5	95.5

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
1.3	8.1	89.2	98.2
1.5	9.4	89	100
1.8	11.3	89	100
2.8	17.5	89	100
3.8	23.8	92	72.7
4.8	30	93.5	59.1
5.8	36.3	95	45.5
6.8	42.5	96.5	31.8
7.8	48.8	96	- -
8.8	55	97	27.3
9.8	61.3	97.5	22.7
10.8	67.5	96.5	31.8
11.8	73.7	96.2	34.5
12.8	80	95.8	38.9
13.8	86.3	95.5	40.9
15.8	98.8	95.5	- -
17.8	111.2	95.2	43.6

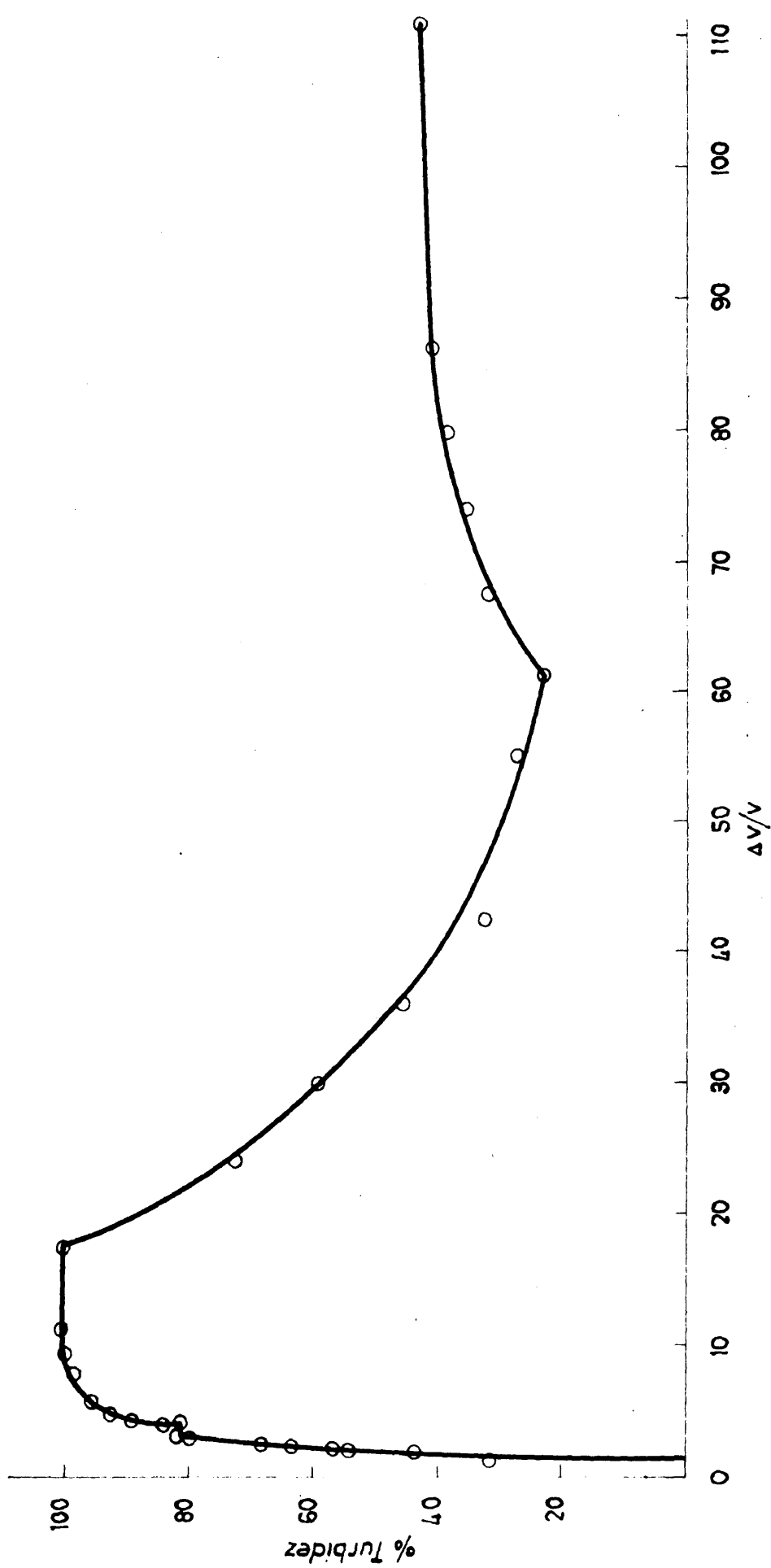


Fig. XXXV. - Curva de valoración turbidimétrica de los productos sólidos

T A B L A XXXVI

Análisis turbidimétrico de la nitrocelulosa

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Eter petróleo

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 19 ml.

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
0.05			
0.1			
0.2			
0.3	1.5	99.5	12.5
0.35	1.8	98.2	45
0.40	2.1	98	50
0.50	2.6	97.5	62.5
0.60	3.2	96.7	82.5
0.70	3.6	96	100
0.90	4.7	96	100
1.1	5.7	96	100

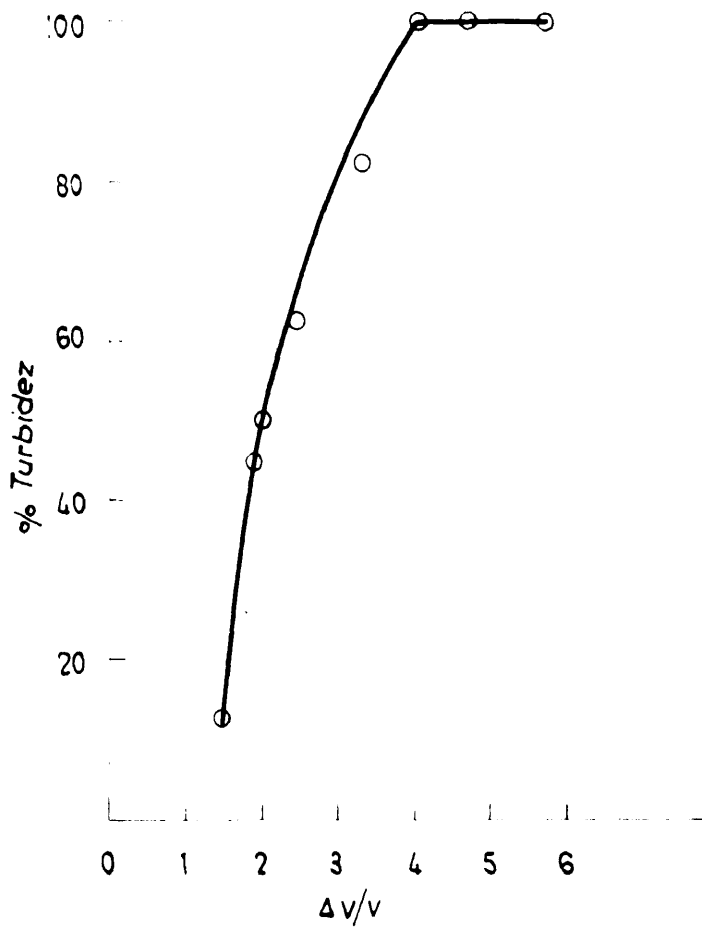


Fig. XXXVI.- Curva de valoración turbidimétrica de la nitrocelulosa

T A B L A XXXVII

Análisis turbidimétrico del polimetacrilato de metilo

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Eter petróleo

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 10 ml.

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
4	40		
4.5	45		
5	50		
5.5	55		
6	60		
6.5	65		
7	70		
7.5	75	97.5	6.8
8	80	94.5	15.1
8.5	85	91.5	23.3
9	90	88	32.9
9.5	95	88	--
10	100	81.5	50.7
10.5	105	78.5	58.9
11	110	75.5	67.1
11.5	115	72.5	75.3
12	120	71	79.5
12.5	125	67.5	89
13.5	135	65.5	94.5
14.5	145	64	98.6
15	150	63.5	100

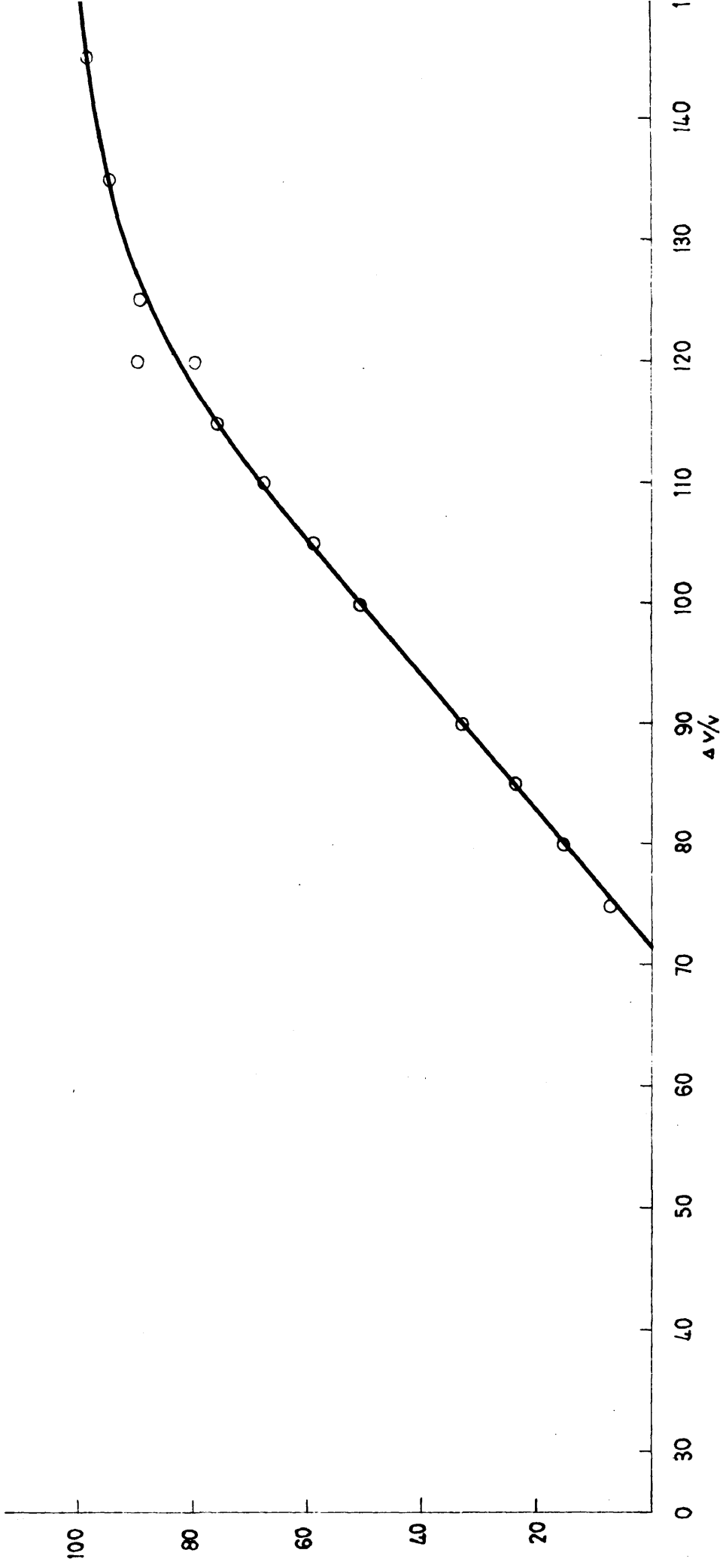


Fig. XXXVII.— Curva de valoración turbidimétrica del polimetacrilato de metilo

T A B L A XXXVIII

Análisis turbidimétrico del copolímero de injerto

Filtro: Rojo

Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Eter petróleo

Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona

Volumen en la cubeta: 19 ml.

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
1.2	6.3	99	28.5
1.4	7.3	98.2	51.4
1.6	8.4	97.8	62.9
1.8	9.5	97.2	80
2.0	10.5	97.0	85.9
2.2	11.0	96.7	94.5
2.4	12.6	96.5	100
2.6	13.6	96.5	100
3	15.8	96.5	100

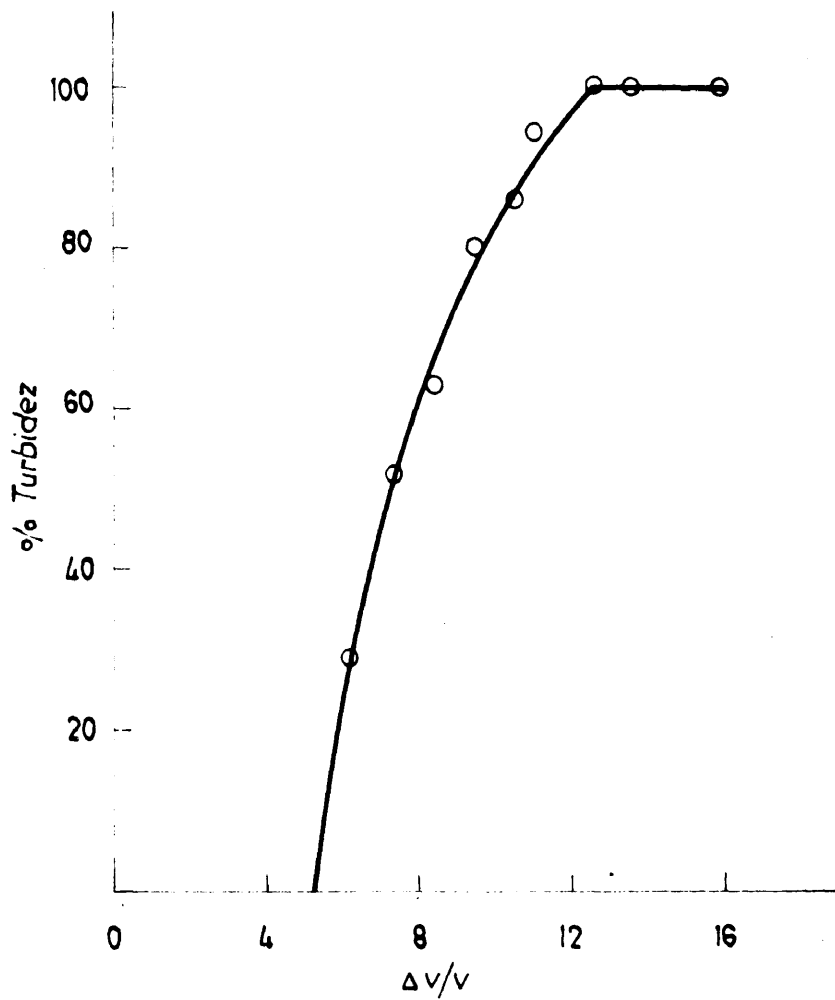


Fig. XXXVIII.— Curva de valoración turbidimétrica del copolímero de injerto

T A B L A XXXIX

Análisis turbidimétrico de una mezcla física de nitrocelulosa y
polimetacrilato de metilo en las mismas proporciones que en el
injerto

Filtro: Rojo
Sistema disolvente/precipitante: Acetona/Eter de petróleo
Concentración de la disolución: 0.005 gr/100 ml acetona
Volumen en la cubeta: 16 ml.

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
0.1	0.6	98	41.6
0.2	1.2	97.8	45.8
0.3	1.8	97.5	52
0.4	2.5	96.8	66.6
0.5	3.12	96.2	79.1
0.6	3.75	96	83.3
1	6.25	96	83.3
1.5	9.37	96	83.3
2.3	14.37	96	83.3
2.5	15.62	96	83.3
2.7	16.87	96	83.3
3.7	23.12	96	83.3
4.7	29.37	96.2	79.1
5.7	35.62	96.5	72.9
6.7	41.87	96.8	66.6

ΔV	$\Delta V/V$	Transmisión	Turbidez
7.7	48.12	96.8	66.6
8.7	54.37	96.8	66.6
9.7	60.62	97	66.5
10.7	66.87	96.5	72.9
11.7	73.12	95.8	87.5
12.7	79.37	95.5	93.7
13.7	85.62	95.2	100
15.7	91.87	95.2	100

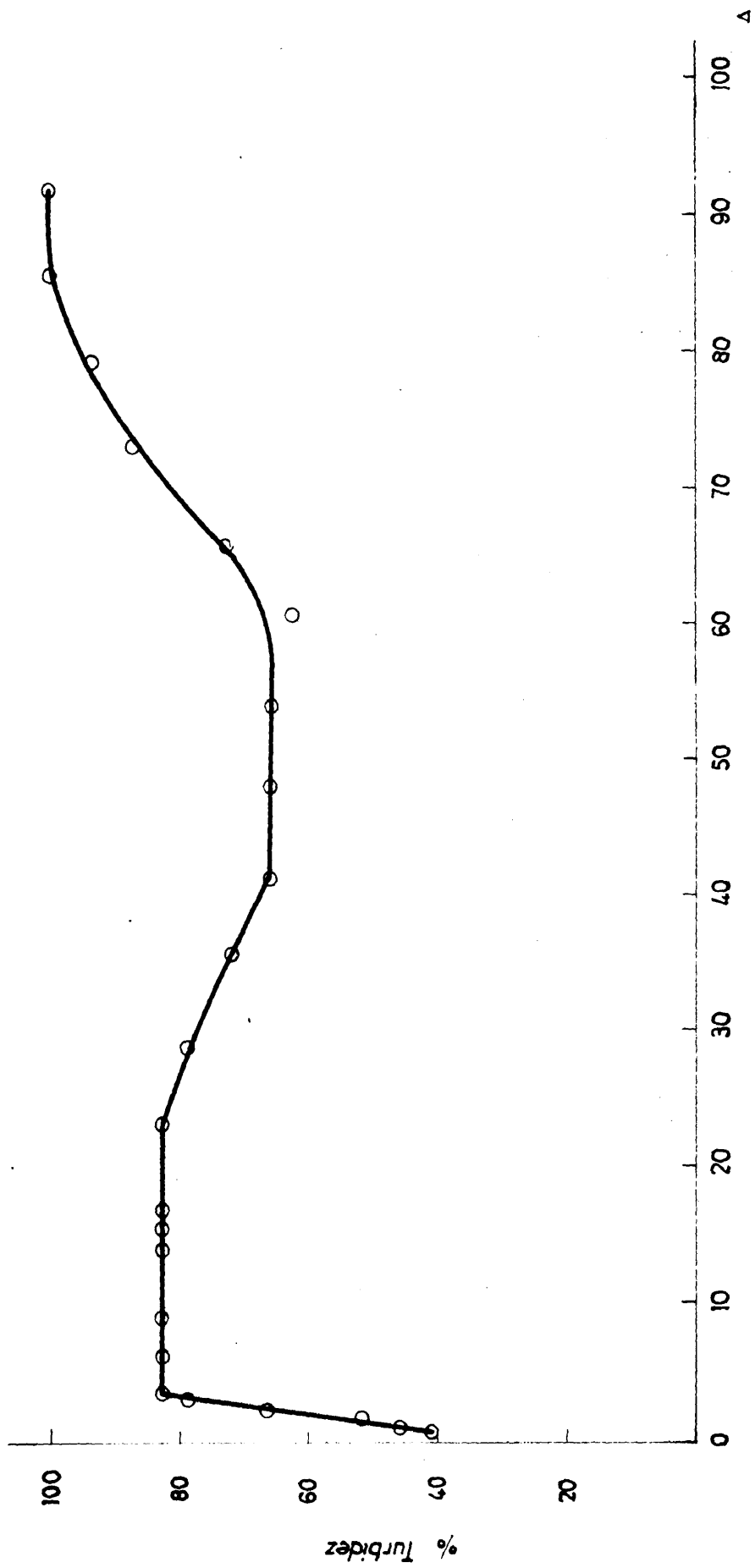


Fig. XXXIX.- Curva de valoración turbidimétrica de una mezcla física nitrocelulosa-polimetacrilato de metilo

III). ESPECTROS DE INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo los hemos obtenido con un espectrógrafo Perkin-Elmer modelo 137 E, igual que en el caso de la degradación fotoquímica de la nitrocelulosa. Hemos utilizado películas muy delgadas de polímero que hemos obtenido colocando una pequeña capa de una disolución de polímero al 0.5% sobre mercurio y evaporando el disolvente hasta sequedad.

Hemos hecho espectros de infrarrojo de los dos homopolímeros y del injerto en cada caso. El espectro de infrarrojo de la nitrocelulosa (fig. VI) presenta dos bandas características, una a 1650 cm^{-1} y otra a 3600 cm^{-1} de los grupos OH. En el espectro de infrarrojo del polimetacrilato de metilo (fig. XL) no encontramos estas dos bandas, considerando su estructura química, pero aparece una banda característica de los grupos C=O a 1725 cm^{-1} . Al hacer el espectro de infrarrojo del copolímero de injerto nitrocelulosa-polimetacrilato de metilo (fig. XLI) aparecen las bandas características de la nitrocelulosa, ONO_2 y OH y también los grupos C=O, indicándonos que la nitrocelulosa tiene ramas injertadas de polimetacrilato de metilo responsables de la presencia de grupos C=O en el espectro de infrarrojo del injerto.

En el caso del injerto nitrocelulosa-polimetacrilato de butilo hemos hecho espectros de infrarrojo del polimetacrilato de butilo (fig. XLII) y del copolímero de injerto (fig. XLIII)

encontrando la presencia de bandas en el espectro características de los grupos ONO_2 y OH causados por la espina dorsal del copolímero de injerto, la nitrocelulosa y bandas de los grupos C=O de las cadenas injertadas de polimetacrilato de butilo.

Al hacer los espectros de infrarrojo del copolímero de injerto nitrocelulosa-poliacrilato de butilo (fig. XLIV) y del poliacrilato de butilo (fig. XLV) nos encontramos con el mismo resultado, la presencia en el espectro de grupos C=O pertenecientes a las cadenas de poliacrilato de butilo injertado.

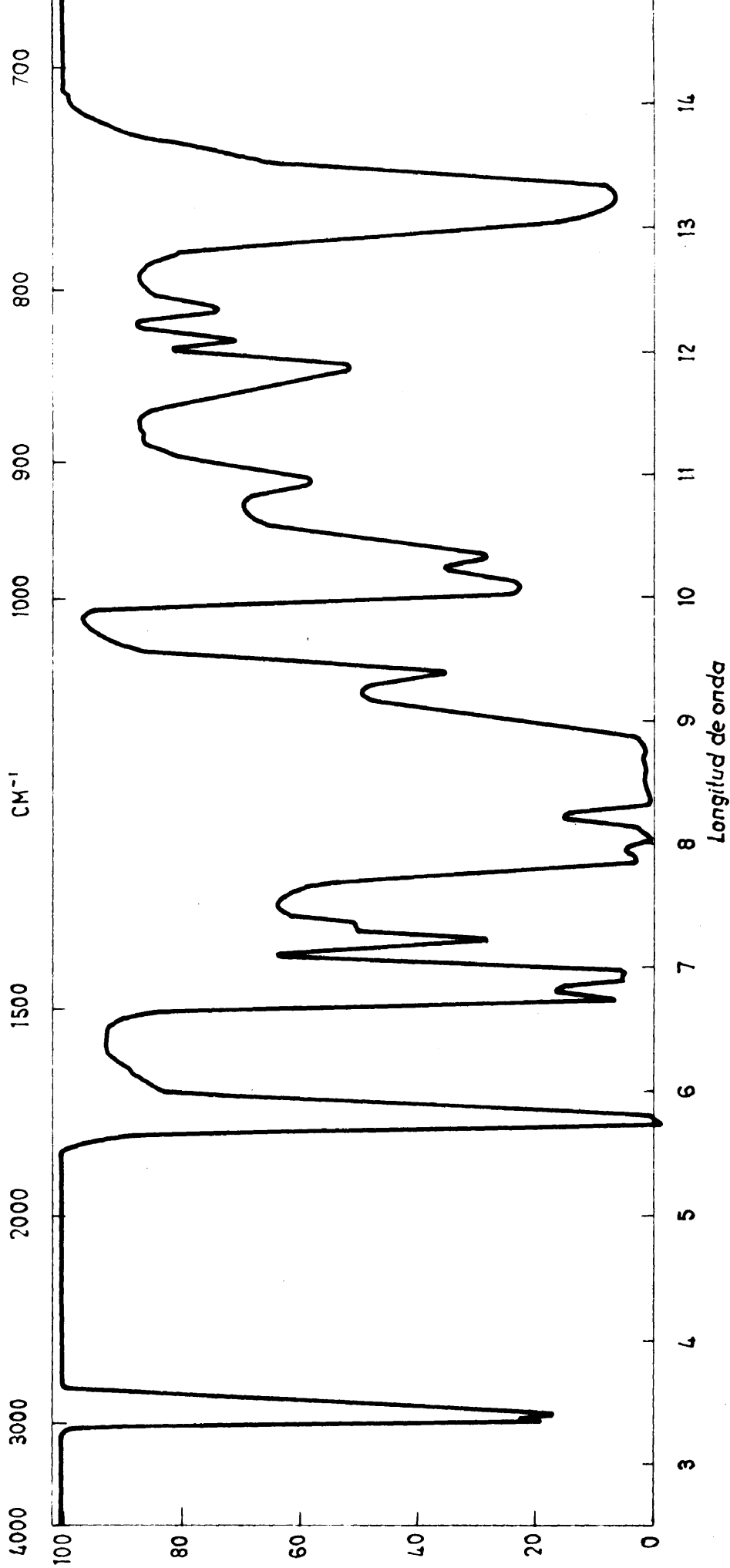


Fig. XL. - Espectro de infrarrojo del polimetacrilato de metilo

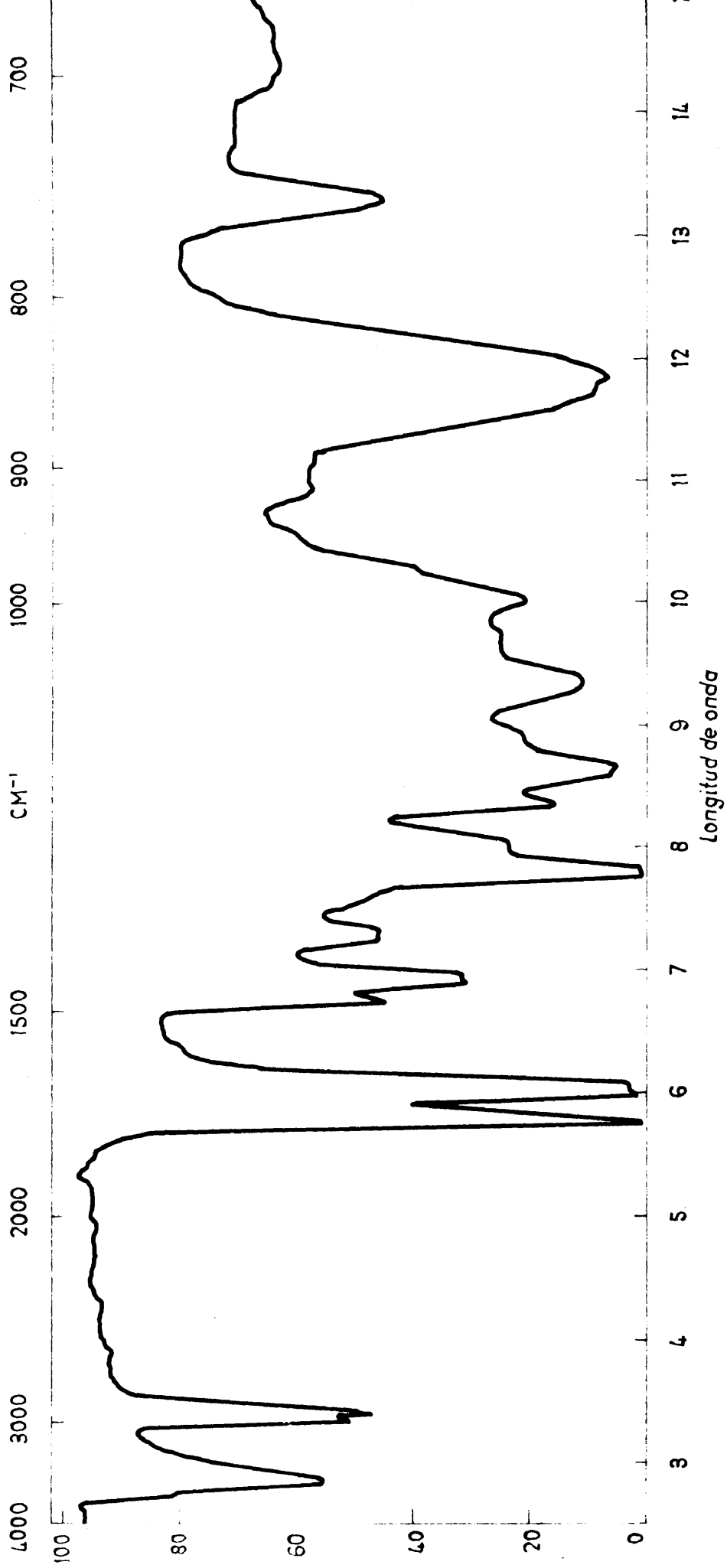


Fig XL I .- Espectro de infrarrojo del copolimero de injerto nitrocelulosa
polimetacrilato de butilo

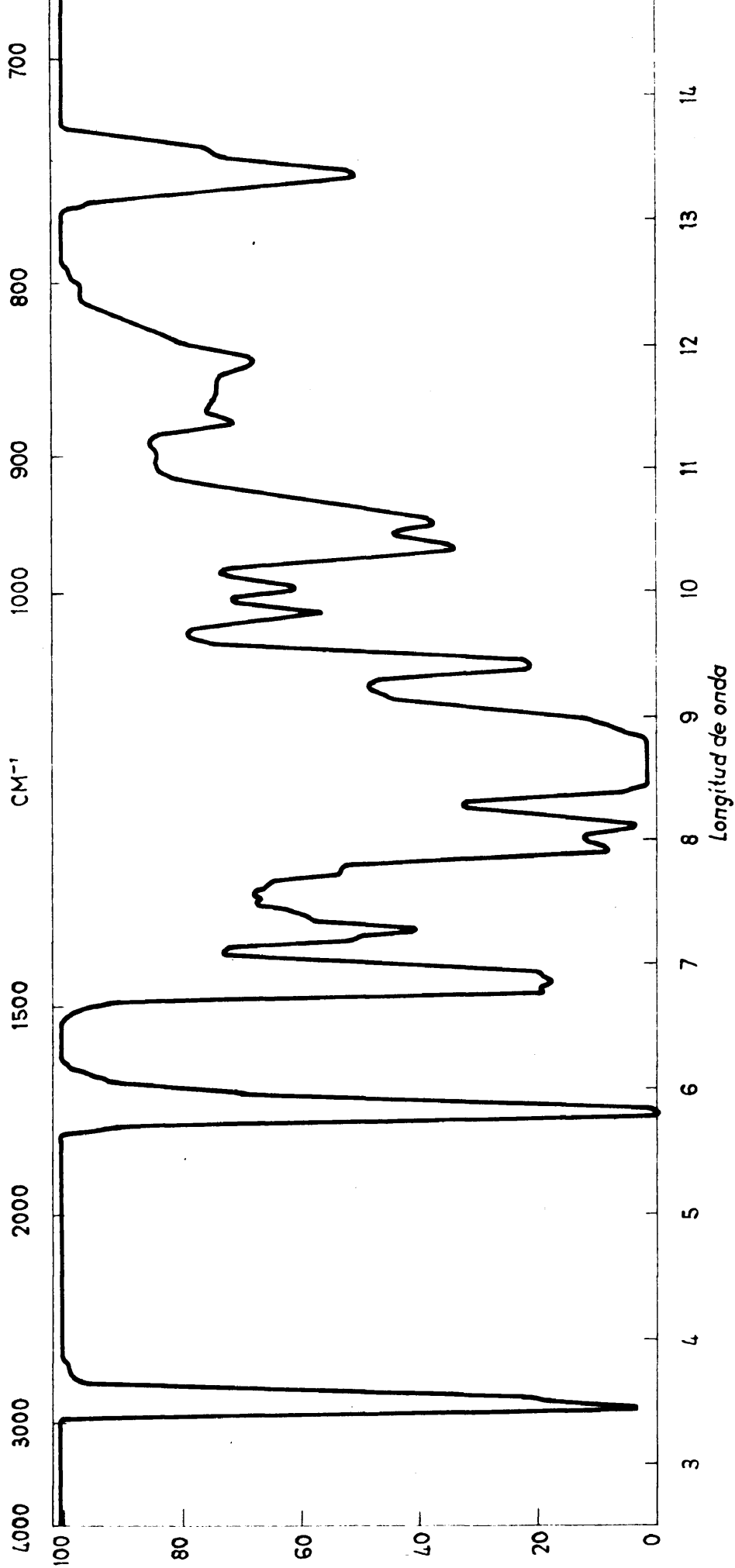


Fig. XLII -- Espectro de infrarrojo del polimetacrilato de butilo

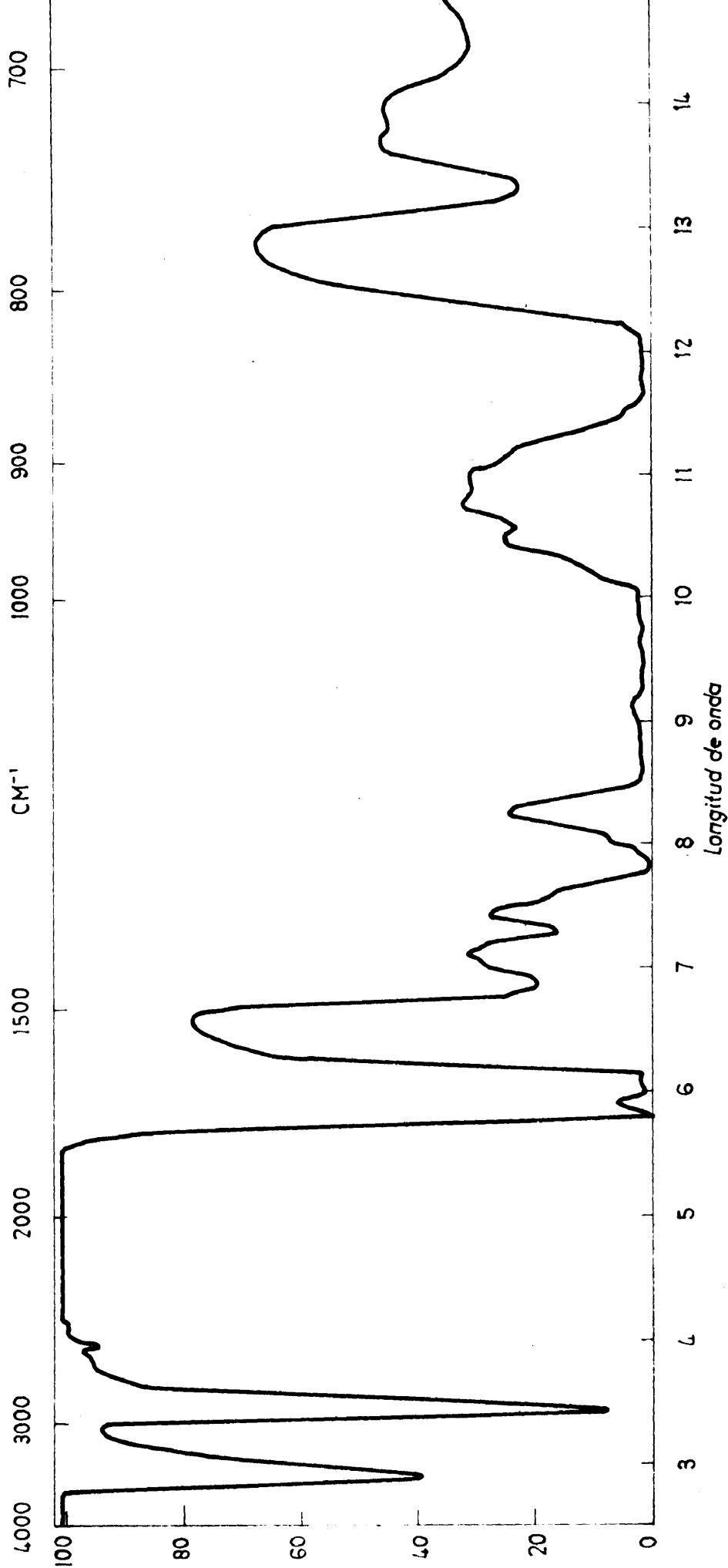


Fig. XLIII... Espectro de infrarrojo del copolimero de injerto
nitrocelulosa polimetacrilato de butilo

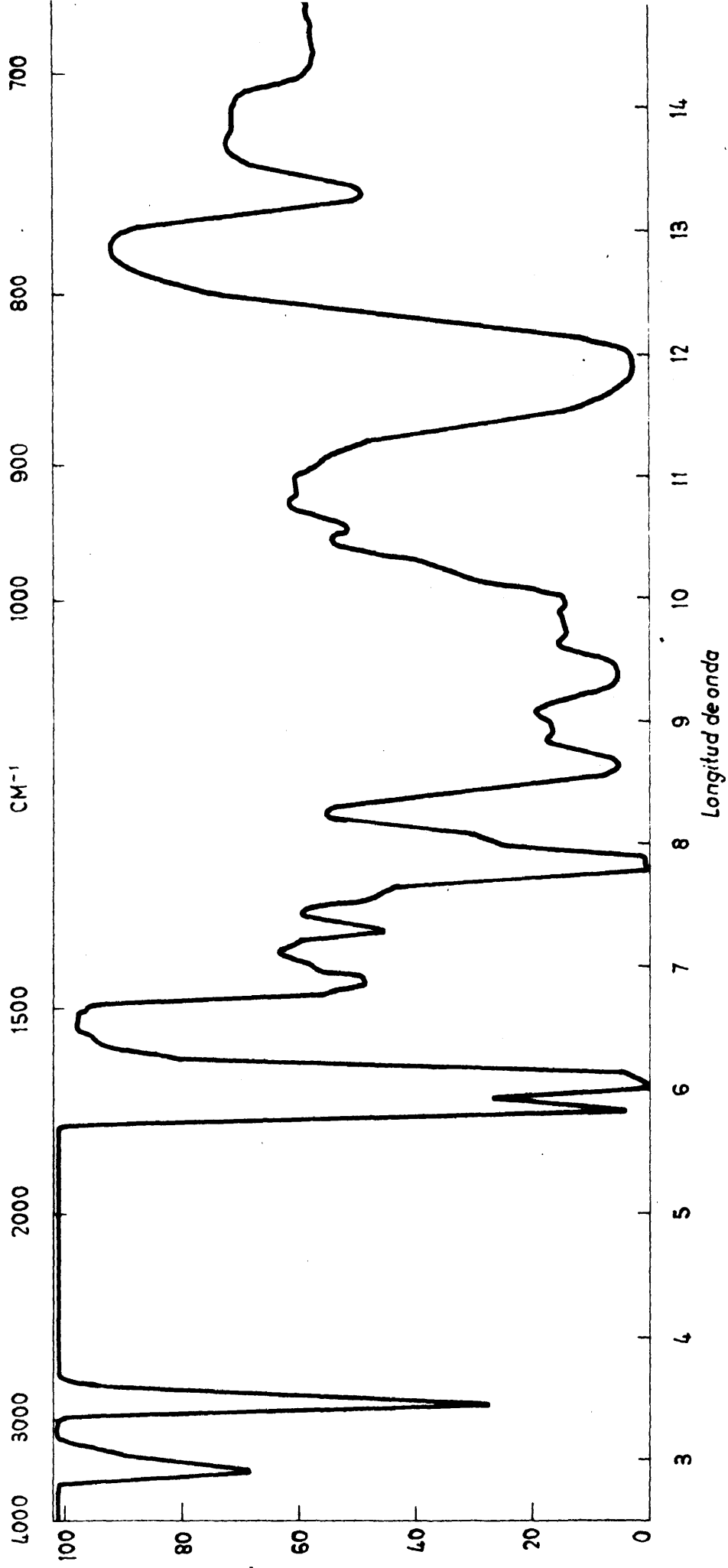


Fig. XLIV. Espectro de infrarrojo del copolimero de injerto nitrocelulosa-poliacrilato de butilo

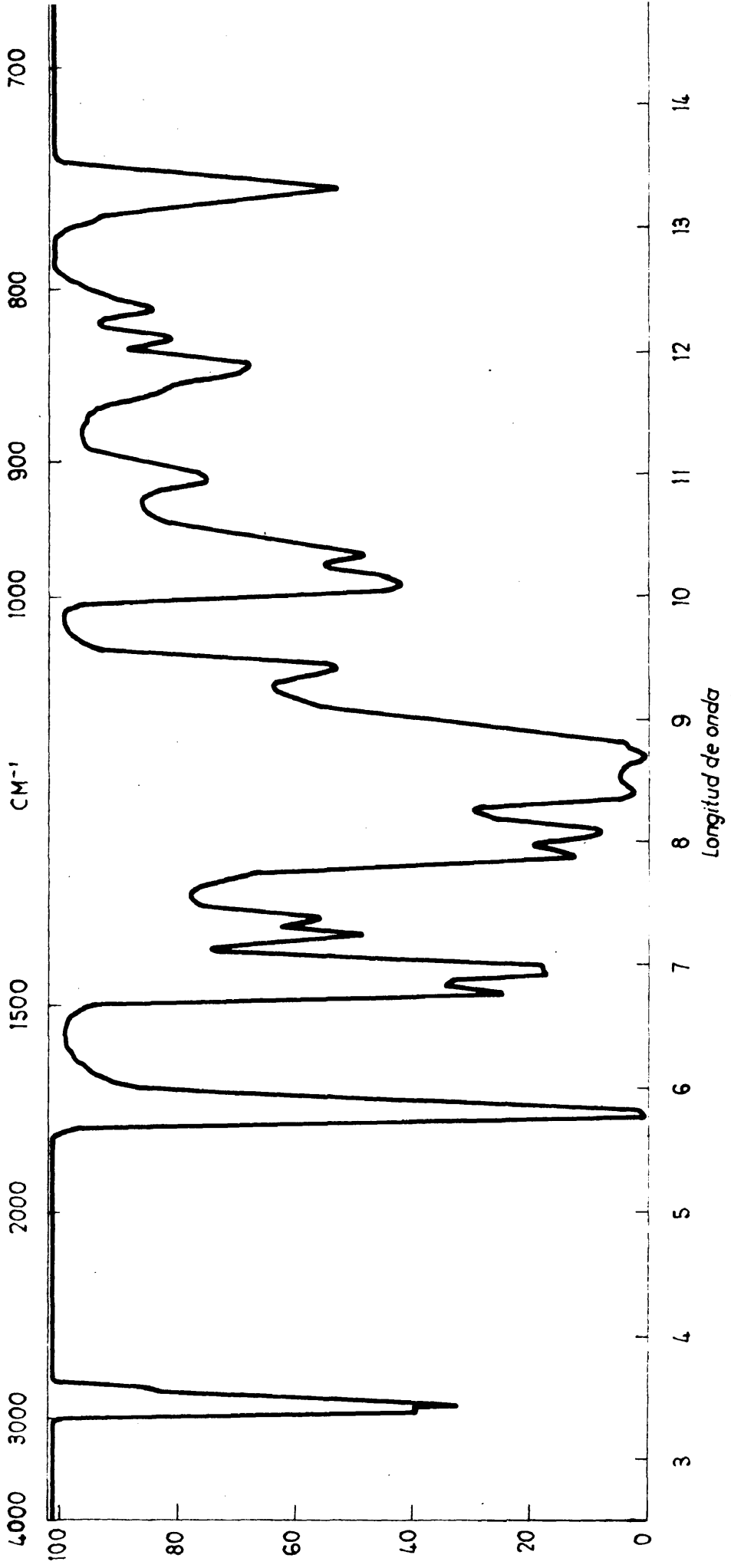


Fig.XLV.- Espectro de infrarrojo del poliacrilato de butilo

C). TAMAÑO Y CONFIGURACION MOLECULAR
=====

I. MEDIDAS DE VISCOSIDADES

Un fenómeno característico de las macromoléculas en disolución es su capacidad para aumentar el valor de la viscosidad de los líquidos en que están disueltas, manifestación de su carácter voluminoso, y por tanto, de su estructura típica.

A una determinada concentración, esta viscosidad es una función del peso molecular, aumentando con el mismo. Por ello, las medidas de viscosidad proporcionan, en cierta medida, una relación directa con el peso molecular. Sin embargo, las medidas de viscosidad de disoluciones de polímeros no suministran una medida absoluta de la magnitud molecular y la dependencia entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular debe establecerse como resultado de otras medidas absolutas.

Las viscosidades de disoluciones diluidas de polímeros pueden medirse en viscosímetros capilares del tipo Ostwald, Fenske o Ubbelohde (24).

La viscosidad absoluta se calcula a partir de la ecuación

$$\eta = A\rho t - B\rho/t$$

en la que ρ es la densidad de la disolución, t el tiempo de caída y A y B dos constantes de calibrado del viscosímetro.

La viscosidad relativa se obtiene dividiendo la viscosidad de la disolución por la del disolvente, y la viscosidad específica $\eta_{sp} = \eta_{r-1}$ expresa el incremento de viscosidad atribuible

al soluto. La relación η_{sp}/c es una medida de la capacidad específica del polímero para aumentar la viscosidad relativa. El valor límite de esta relación a dilución infinita se llama viscosidad intrínseca o número de viscosidad límite (25).

$$[\eta] = \left[\eta_{sp}/c \right]_{c=0} = \left[\eta_r^{-1}/c \right]_{c=0}$$

La concentración se expresa generalmente en gramos por 100 ml. de disolución y la viscosidad intrínseca viene dada en dl.gr^{-1} .

Para obtener el valor de la viscosidad intrínseca es necesario realizar una extrapolación de los valores de las viscosidades reducidas obtenidos para varias concentraciones, pero el procedimiento para realizar esta extrapolación es relativamente sencillo. Las gráficas η_{sp}/c frente a c son normalmente líneas rectas.

Se han propuesto varias ecuaciones para expresar la variación de la viscosidad relativa con la concentración, basadas en el principio de que la viscosidad relativa de las disoluciones de polímeros solamente depende, en teoría, del volumen total verdadero del material y de la forma de la partícula. El que el número de ecuaciones que relacionan la viscosidad con la concentración sea numeroso es una indicación de la complejidad de los fenómenos internos en las disoluciones de polímeros y de las dificultades que presenta su expresión cuantitativa.

Una de las ecuaciones más utilizada en la actualidad es la propuesta por Huggins (26)

$$\eta_{sp} = [\eta] + k. [\eta]^2 . c$$

en donde k es aproximadamente constante para una serie homóloga de polímeros en un disolvente determinado, y generalmente, sus valores están comprendidos en el intervalo 0,35-0,40 para polímeros lineales en buenos disolventes.

En nuestro caso, las medidas de viscosidad intrínseca han sido realizadas para hacer un estudio comparativo de la degradación fotoquímica de la nitrocelulosa.

Por medio de las viscosidades intrínsecas se ha podido estudiar también comparativamente las viscosidades intrínsecas que poseen los copolímeros de injerto sintetizados, los homopolímeros de que están formados y las mezclas físicas de los homopolímeros que forman cada uno de los copolímeros, hecha esta mezcla en las mismas proporciones en que aparecen en el copolímero.

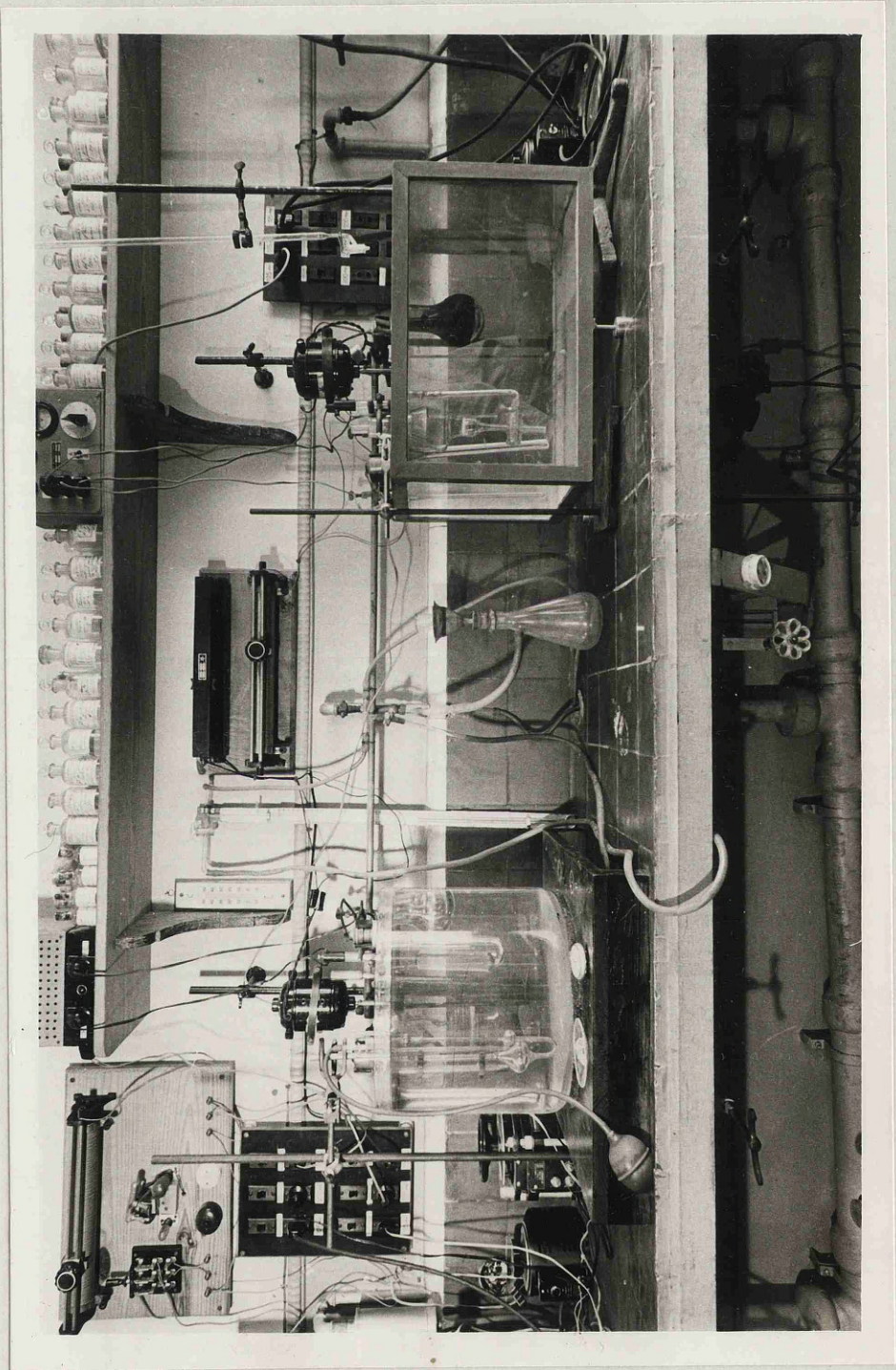
Por otra parte, se ha hecho un estudio viscosimétrico de 5 nitrocelulosas de distinto peso molecular para obtener una ecuación viscosimétrica para este polímero.

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha utilizado un viscosímetro modelo Ubbelohde de nivel suspendido, modificado para realizar diluciones sucesivas sin necesidad de sacar la solución primera (fotog. 2). La técnica de medida es la siguiente:

El viscosímetro fue sujetado rígidamente mediante pinzas Terry, a una barra de latón de 9 mm. de diámetro, previamente niquelada para evitar corrosión en el agua del termostato e introducido y colocado verticalmente en el mismo.

El disolvente, previamente filtrado a través de una placa porosa, se introduce en el bulbo cónico del viscosímetro mediante una pipeta. El tubo del centro se cierra con un tapón esmerilado y se sujeta con los dedos mientras se insufla aire a presión con una pera de caucho por el tubo de llenado. El líquido asciende por el tubo capilar hasta un nivel conveniente, dejándose entonces escapar la presión por lo que inmediatamente el nivel del líquido se rompe en la base del capilar, formando así un nivel suspendido. Se mide el tiempo de caída del disolvente al pasar entre las dos marcas. Igualmente se repite con la disolución primera (concentración inicial 0,5 a 1%) una vez que el viscosímetro ha sido limpiado y secado escrupulosamente. Después se añaden de 3 a 5 ml. de disolvente a la disolución inicial, burbujeando un poco de aire lentamente con la pera de goma para asegurar una mezcla homogénea, y se repite la medida del tiempo de caída, y así sucesivamente con las restantes disoluciones. En la última disolución se determina la concentración por pesada y conociendo la relación de dilución



pueden hallarse fácilmente las concentraciones de las disoluciones intermedias. Una vez conocidas las concentraciones y los valores η_{sp}/c calculados a partir de los tiempos de caída se construye la gráfica η_{sp}/c frente a c y se calcula la viscosidad intrínseca.

Tanto el disolvente como las disoluciones a medir deben de estar perfectamente filtradas, ya que pequeñas impurezas e incluso partículas de polvo, pueden conducir a resultados erróneos.

Para este fin se ha utilizado una placa porosa muy fina soldada a un esmerilado y unida a un colector cilíndrico.

Las medidas efectuadas son las siguientes:

1. Copolímero nitrocelulosa-acrilato de butilo

Se ha utilizado acetona como disolvente y la temperatura de medida fue $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01$. El valor de la viscosidad intrínseca obtenida para este copolímero es de 1.50 dl.gr^{-1} , mientras que para la mezcla física es de 1.1 dl.gr^{-1} . Además se ha medido la viscosidad intrínseca de la nitrocelulosa y del poliacrilato de butilo, siendo los valores obtenidos para estos dos polímeros: 2.7 dl.gr^{-1} ; 0.675 dl.gr^{-1} . Todos estos resultados aparecen en la Tabla XL y en la figura XLVI.

En todos los casos la relación entre la viscosidad específica de las disoluciones y la concentración, cumplen la ecuación de Huggins.

T A B L A XL

Viscosidades de copolímeros y homopolímeros

<u>Polímero</u>	<u>Disolvente</u>	<u>$[\eta]$</u>
Copolímero nitrocelulosa-acrilato de butilo	Acetona	1.50 dl.gr^{-1}
Mezcla física de nitrocelulosa y poliacrilato de butilo	"	1.1 dl.gr^{-1}
Nitrocelulosa	"	2.7 dl.gr^{-1}
Poliacrilato de butilo	"	0.675 dl.gr^{-1}

Medidas de viscosidad

- A.- Copolimero de injerto nitrocelulosa-acrilato de butilo
- B.- Mezcla física de nitrocelulosa y poliácrlato de butilo
- C.- Poliácrlato de butilo

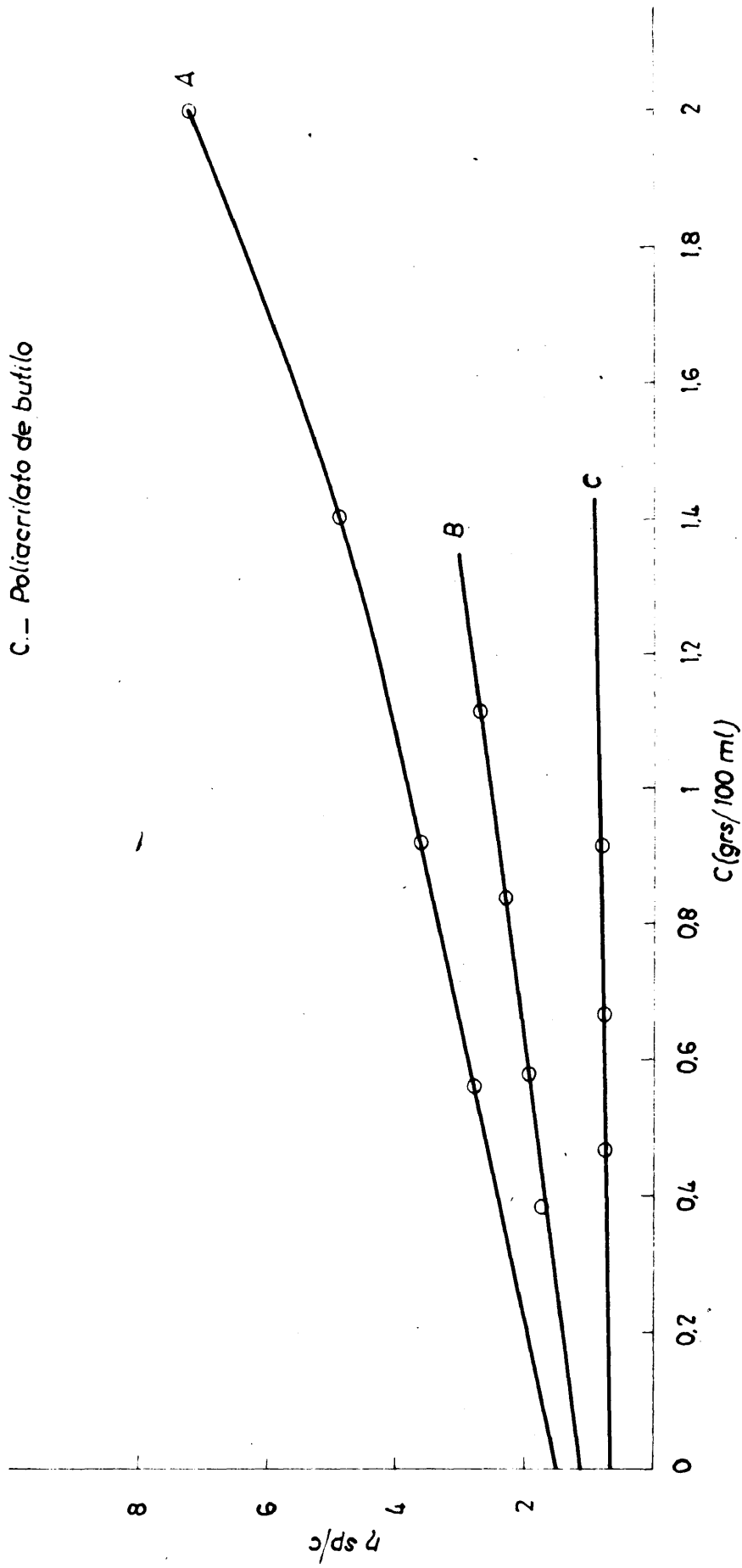


Fig. XLVI

2. Copolímero nitrocelulosa-metacrilato de butilo

Se ha utilizado butanona previamente destilada como disolvente para todas las medidas de viscosidad relacionadas con este copolímero. La temperatura de medida ha sido $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01$.

En primer lugar se ha medido la viscosidad intrínseca de una muestra de nitrocelulosa y otra del polimetacrilato de butilo siendo sus valores 2.4 dl.gr^{-1} y 0.06 dl.gr^{-1} .

En el caso del copolímero nitrocelulosa-metacrilato de butilo, el valor de sus viscosidad intrínseca es de 1.25 dl.gr^{-1} mientras que el valor que se obtiene en el caso de la mezcla física de nitrocelulosa y polimetacrilato de butilo es de 1.45 dl.gr^{-1} . Los resultados se encuentran en la Tabla XLI y en la figura XLVII.

También en estos casos la relación entre la viscosidad específica y la concentración cumplen la ecuación de Huggins.

T A B L A X L I

Viscosidades de copolímero y homopolímeros

<u>Polímero</u>	<u>Disolvente</u>	<u>$[\eta]$</u>
Nitrocelulosa	Butanona	2.4 dl.gr^{-1}
Polimetacrilato de butilo	"	0.06 dl.gr^{-1}
Copolímero nitrocelulosa-metacrilato de butilo	"	1.25 dl.gr^{-1}
Mezcla física nitrocelulosa-polimetacrilato de butilo	"	1.45 dl.gr^{-1}

Medidas de viscosidad
 A- Nitrocelulosa
 B- Mezcla física nitrocelulosa-polime-
 tacrilato de butilo
 C- Copolimero de injerto nitrocelulosa
 metacrilato de butilo
 D- Polimetacrilato de butilo

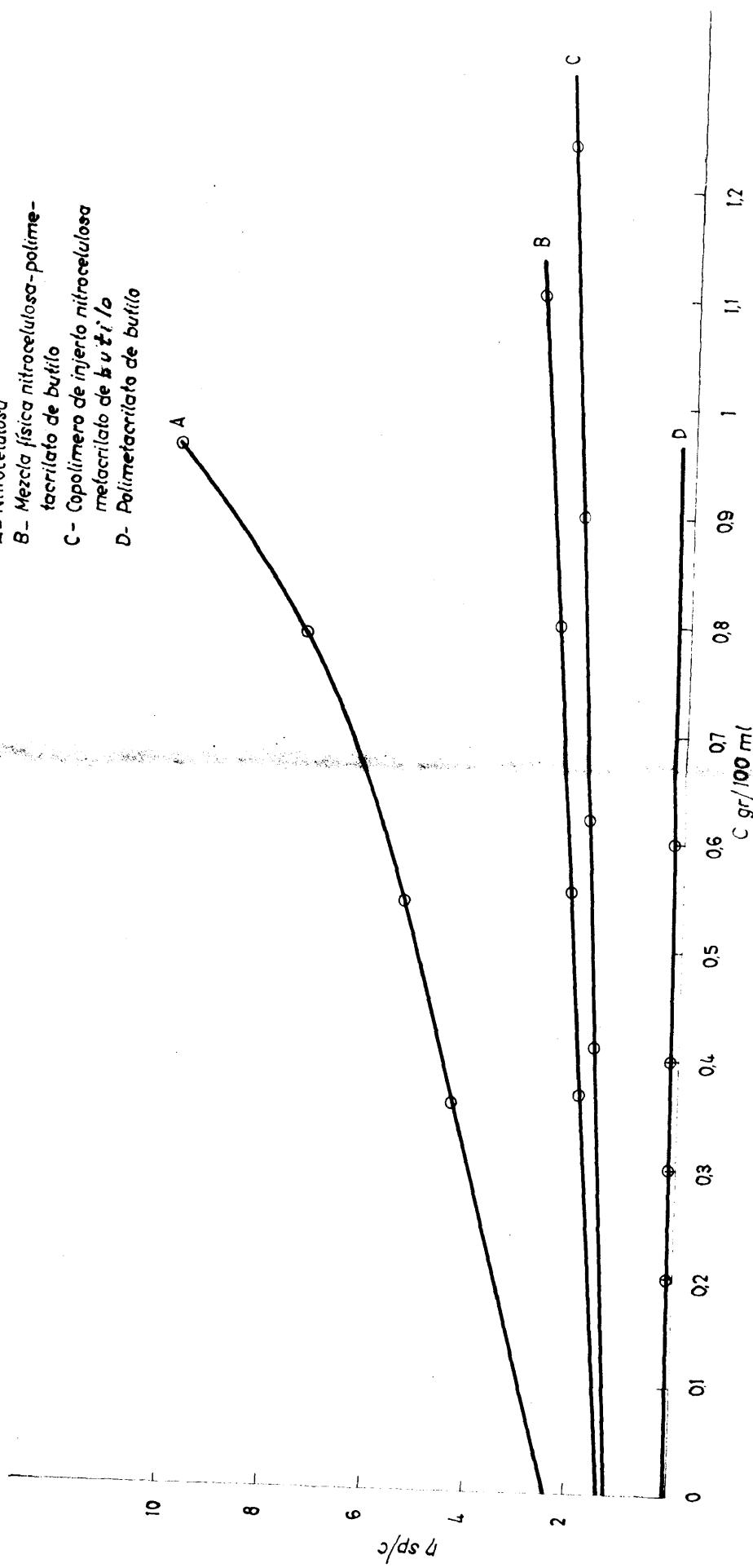


Fig. XLVII

3. Copolímero nitrocelulosa-metacrilato de metilo

El disolvente utilizado en todas las medidas de viscosidad intrínseca relacionadas con este copolímero ha sido la acetona y la temperatura de medida $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01$. El valor de la viscosidad intrínseca obtenida para este copolímero es 1.82 dl.gr^{-1} mientras que la mezclas física de nitrocelulosa y polimetacrilato de metilo es de 2.05 dl.gr^{-1} .

Las viscosidades intrínsecas de los dos homopolímeros, nitrocelulosa y polimetacrilato de metilo han sido 2.7 dl.gr^{-1} y 0.140 dl.gr^{-1} .

Todos estos resultados se encuentran en la Tabla XLII y en la figura XLVIII.

La relación entre la viscosidad específica de las disoluciones y la concentración cumple la ecuación de Huggins para todos los casos.

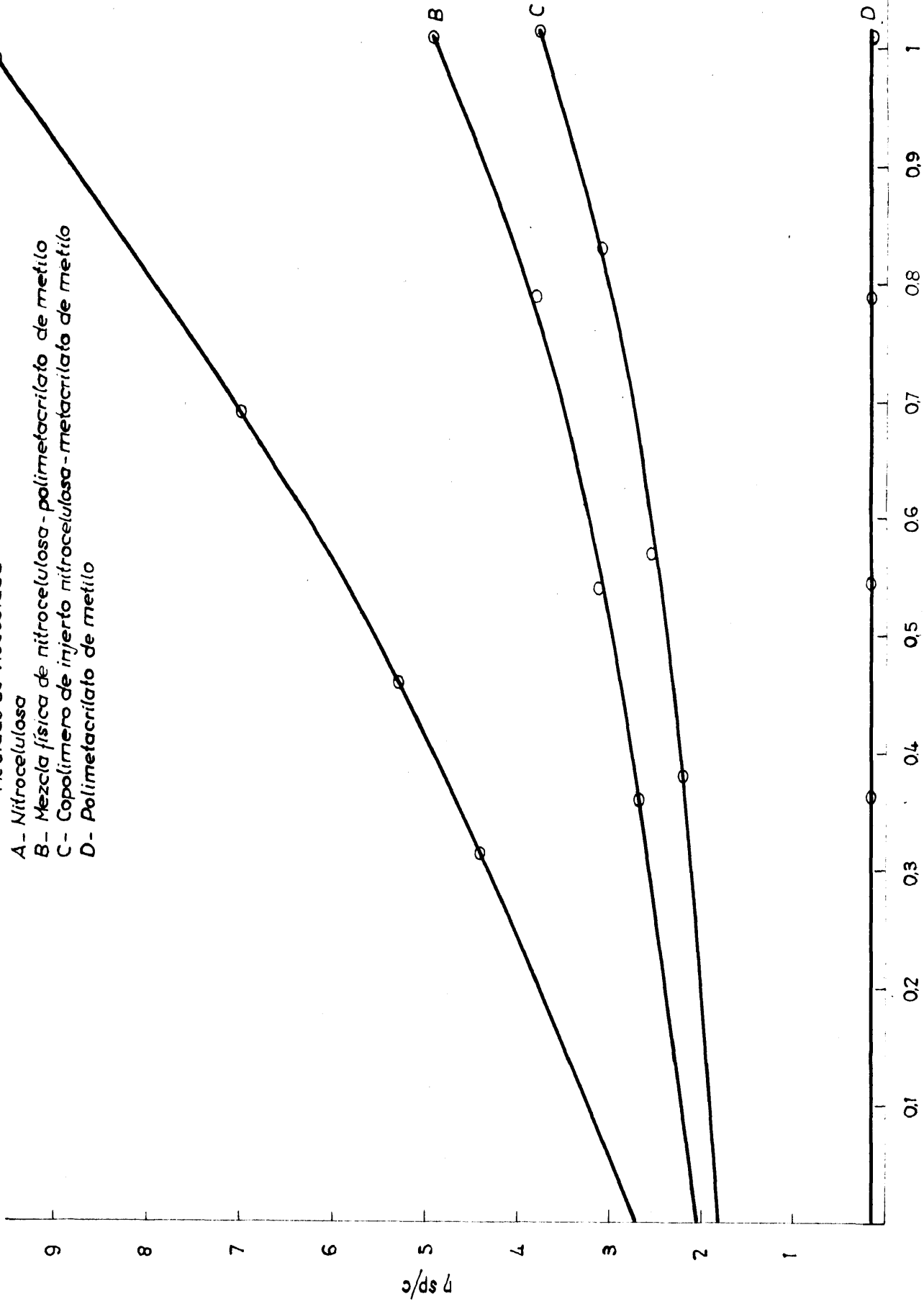
T A B L A XLII

Viscosidades de copolímero y homopolímeros

<u>Polímero</u>	<u>Disolvente</u>	<u>$[\eta]$</u>
Copolímero nitrocelulosa-metacrilato de metilo	Acetona	1.82 dl.gr^{-1}
Mezcla física nitrocelulosa-polimetacrilato de metilo	"	2.05 "
Nitrocelulosa	"	2.7 "
Polimetacrilato de metilo	"	0.140 "

Medidas de viscosidad

- A- Nitrocelulosa
- B- Mezcla física de nitrocelulosa-polimetacrilato de metilo
- C- Copolimero de injerto nitrocelulosa-metacrilato de metilo
- D- Polimetacrilato de metilo



C grs/100 ml.

Fig. XLVIII

4. Medidas viscosimétricas de cinco muestras de nitrocelulosa de distinto peso molecular

Se ha medido la viscosidad intrínseca de cinco muestras de nitrocelulosa de los tipos G - 1.440; G - 1.160; G - 950; G - 840; G - 510. El disolvente utilizado en todas las medidas de viscosidad intrínseca relacionadas con este polímero ha sido el acetato de etilo y la temperatura de medida $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01$. Los resultados se muestran en la Tabla XLIII y en la figura IL.

T A B L A X L I I I

Muestras	η sp/c (dl/gr)	C (gr/100 ml sol)	$[\eta]$ (dl/gr)
G - 1.440	19.26	0.921	3.65
	12.09	0.645	
	8.34	0.430	
	6.54	0.293	

G - 1.160	13.28	0.99	3.15
	9.07	0.693	
	6.52	0.462	
	5.29	0.315	

G - 950	3.30	0.741	1.90
	2.72	0.456	
	2.50	0.329	
	2.38	0.257	
	2.30	0.211	

G - 840	2.95	0.781	1.65
	2.54	0.547	
	2.21	0.365	
	2.04	0.249	

G - 510	0.79	0.996	0.61
	0.75	0.697	
	0.69	0.464	
	0.67	0.317	

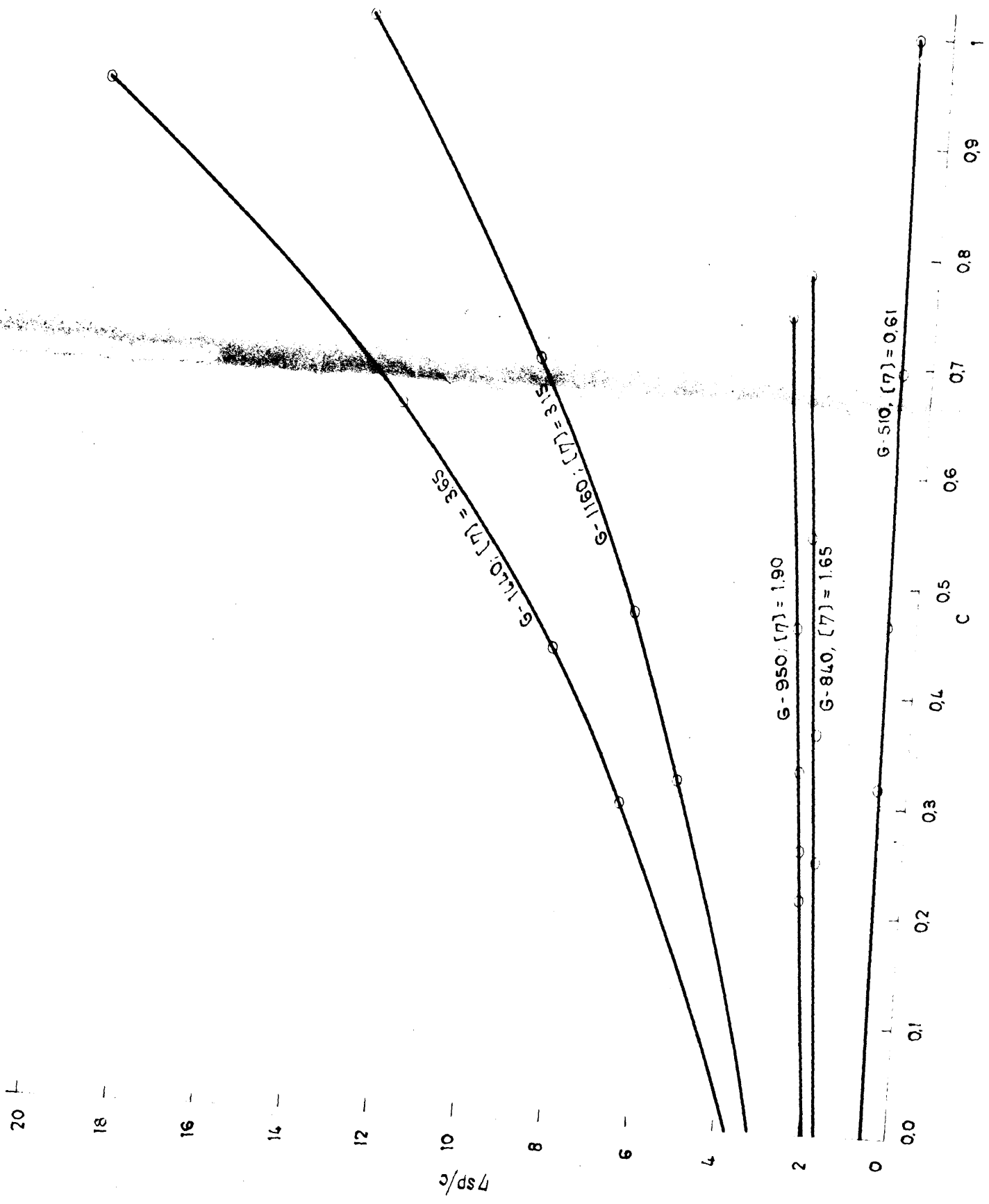


Fig. 11

II. PESOS MOLECULARES POR OSMOMETRIA

Puesto que todos los polímeros son mezclas de macromoléculas de diferentes tamaños, los pesos moleculares obtenidos son siempre valores medios, cuyo orden estadístico depende del método físico utilizado en su determinación, es decir, de la propiedad de la sustancia que influye en la técnica experimental utilizada. Estos pesos moleculares medios pueden determinarse por medios físicos adecuados o, cuando es posible, por análisis químicos de grupos terminales.

Los diferentes métodos físicos utilizados actualmente se basan en medidas de presión osmótica, dispersión de luz, equilibrio de sedimentación, velocidad de sedimentación en relación con medidas de difusión y viscosidad de disoluciones. Todos ellos, excepto el último, son métodos absolutos, y en cada uno se requiere extrapolación a dilución infinita para cumplir los requerimientos de la teoría de disoluciones de altos polímeros. Básicamente, los métodos físicos dependen de las propiedades termodinámicas de la disolución (por ejemplo, el cambio de energía libre debido a la presencia de moléculas de polímero) o de su comportamiento cinético (por ejemplo, el incremento de viscosidad) o de una combinación de ambos.

Las disoluciones de polímeros exhiben, generalmente, desviaciones con respecto a su comportamiento a dilución infinita, ya a concentraciones notablemente bajas; por ello es necesario

no solo realizar las experiencias a bajas concentraciones, sino, además, extrapolar a dilución infinita los resultados obtenidos a las más bajas concentraciones prácticamente utilizables.

La razón física para esta necesidad de trabajar a elevadas diluciones se hace evidente al considerar la naturaleza de las disoluciones de macromoléculas en cadenas enroscadas al azar. Por término medio, la molécula polimérica pueden ser representada por una distribución estadística simétrica y esférica de los elementos de cadena alrededor de un centro de gravedad de tal modo, que el volumen englobado por ella puede llegar a ser muchas veces su volumen molecular.

Todos los métodos físicos usados hoy para determinar pesos moleculares de macromoléculas, requieren que las moléculas contribuyan individualmente, es decir, aditivamente, a la propiedad física que se mide. Solamente si la disolución es lo suficientemente diluida para permitir que las moléculas poliméricas ocupen porciones separadas del volumen, sin interposición apreciable entre dos o más moléculas, se alcanzará una aproximación satisfactoria al mencionado carácter aditivo.

Los resultados que se obtienen en las medidas de presión osmótica dan la presión osmótica en función de la concentración del polímero. El problema está en deducir el peso molecular a partir de estos datos. La ecuación clásica válida para disoluciones diluidas de moléculas normales es

$$\pi/c = RT/M$$

según la cual π/c debiera ser independiente de la concentración e igual a RT/M . En general, las disoluciones de polímeros no cumplen esta ley, sino que π/c aumenta de manera casi lineal al aumentar c , dependiendo la pendiente de esta recta del sistema polímero-disolvente. Con un mismo polímero disuelto en varios disolventes, se obtienen líneas con diferente pendiente, las cuales extrapoladas a concentración cero, coinciden en el mismo punto del eje π/c . Este hecho es completamente general y, hasta ahora, no se han encontrado casos contradictorios. Una vez calculado el valor límite $[\pi/c]_{c=0}$ podemos escribir

$$[\pi/c]_{c=0} = RT/M$$

Gee (27) ha demostrado termodinámicamente la validez de esta ecuación para disoluciones de polímeros, cualquiera que sea la forma y tamaño de las macromoléculas. La condición necesaria para ello es que el valor extrapolado $(\pi/c)_{c=0}$ no depende de la naturaleza del disolvente, y actualmente no se conocen casos en los que aparezcan desviaciones.

Según la teoría de las disoluciones diluidas de polímeros, la presión osmótica puede ser expresada en función de la concentración de polímeros mediante la ecuación de Huggins (28)

$$\pi/c_2 = RT/M_2 + RT/M_1 \left[d_1/d_2^2 (0,5\mu) \right] c_2 + RT/M_1 \left[d_1/d_2^3 \right] c_2^2$$

siendo d_1 y d_2 las densidades del disolvente y del polímero y

M_1 y M_2 sus pesos moleculares, μ es una constante empírica que depende de la naturaleza del sistema, pero no del peso molecular.

Si en esta expresión el término cuadrático en c_2 es despreciable, entonces la representación de π/c frente a c nos dará líneas rectas, como se ha demostrado en muchos casos.

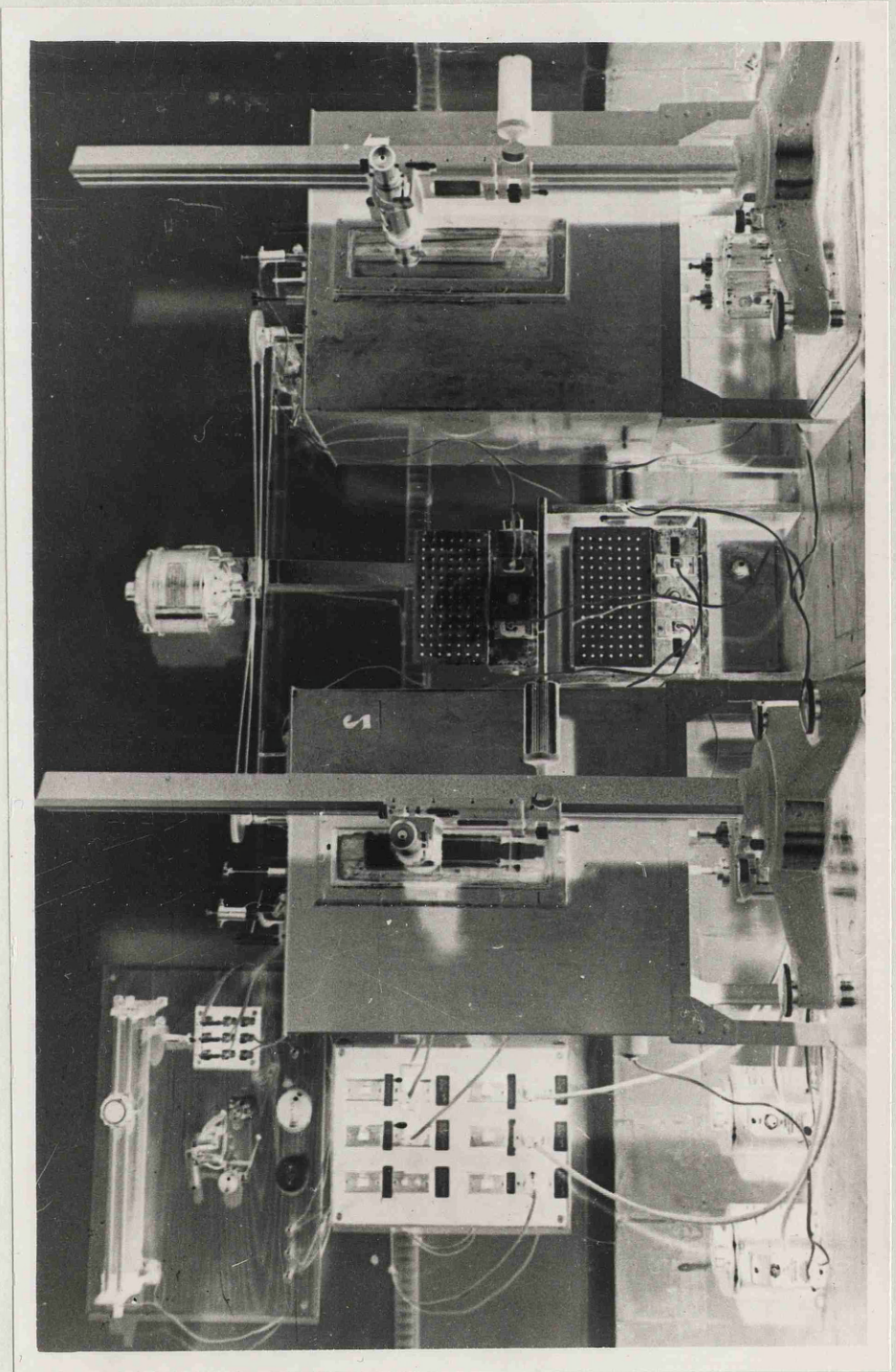
El peso molecular obtenido por osmometría, depende del número de partículas de soluto y suministra el peso molecular medio en número, es decir

$$\overline{Mn} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

En este trabajo, hemos realizado las medidas de presión osmótica para determinar el peso molecular de cinco muestras de nitrocelulosa de distinto peso molecular con objeto de calcular una ecuación viscosimétrica para este polímero.

PARTE EXPERIMENTAL

La determinación de los pesos moleculares de las distintas muestras fue realizada en un osmómetro tipo Fuoss-Mead modificado (fotog. 3). Se componen fundamentalmente de dos bloques cilíndricos, construido de latón especial macizo, entre los cuales se soporta la membrana. Cada una de las caras que miran hacia la membrana está trabajada a torno y forma una serie de canales concéntricos con una interseparación de 2 mm. Los bordes superiores de las citadas caras de los bloques, perfectamente planos, sirven para sujetar la membrana entre ambos bloques, los cuales quedan alineados recíprocamente mediante dos cilindros guía de acero inoxidable y sujetos firmemente uno contra otro mediante diez pernos hexagonales situados a intervalos regulares en la periferia de los bloques. La membrana queda situada verticalmente y las cavidades osmóticas o células se llenan desde el fondo mediante un sistema de canales a través de los bloques eliminándose así las burbujas de aire durante el llenado. Las células tienen un diámetro inferior de 10 cm. aproximadamente y su profundidad de sólo 2 mm. por lo cual la relación superficie-volumen es grande. Cada célula una vez llenada, contiene unos 12 ml. de líquido. Supuesto que la tensión superficial del disolvente y de la disolución sean iguales, y los dos capilares del mismo diámetro, no es preciso corregir el efecto de la capilaridad, ya que éste es el mismo en cada capilar.



Ambas células pueden ser llenadas y vaciadas simultáneamente con solución y disolvente por simple manejo de las válvulas del fondo de los bloques, y las membranas pueden colocarse y quitarse sin desmantelar todo el instrumento (basta con separar los bloques).

Por otro lado, las medidas de presión osmótica pueden realizarse fácilmente y de modo continuo mediante un catetómetro de precisión convenientemente instalado delante del osmómetro. Todo el osmómetro va sumergido y fijado a un termostato de más de 60 litros de capacidad, con un fino control de temperatura ($\pm 0.01^{\circ}\text{C}$) (29). La célula de la izquierda se llena con la solución, y la de la derecha, que se cierra con válvula una vez llena, con el disolvente.

Membranas

Dos factores gobiernan la elección de membranas semipermeables para el trabajo osmótico. El primero es la permeabilidad hacia las moléculas de soluto, y el segundo su permeabilidad hacia el disolvente. Puesto que estos factores no son independientes entre sí, ambos gobiernan la precisión con que puede realizarse una determinación de presión osmótica, y puede decirse que ha sido la falta de membranas adecuadas, mas bien que defectos en el diseño de osmómetros, lo que ha retardado el progreso de este campo. Puesto que la presión osmótica es una propiedad coligativa, cada molécula de soluto individual contribuye en la misma proporción a la presión osmótica total.

Por consiguiente, de la contribución total realizada por todas las moléculas, la que corresponde a las moléculas más pequeñas será considerablemente mayor, en proporción a su peso, que la de las moléculas mayores. De esto se deduce que es de la mayor importancia asegurar que las pequeñas moléculas de soluto presentes en la disolución desarrollen por completo su parte en la formación de la presión osmótica total. Esto implica el que la membrana debe ser estrictamente impermeable respecto a las más pequeñas moléculas de soluto presentes. Una apreciable difusión de estas moléculas a través de la membrana mientras se realiza una experiencia, dará lugar a una considerable disminución de la verdadera presión del sistema. Esta disminución se debe a dos efectos: parte del soluto queda osmóticamente inerte en virtud de su pérdida por la disolución y, además, hay una tendencia de las moléculas de soluto, que han pasado a la zona del disolvente, a establecer una presión osmótica que actúa en dirección contraria a la que corresponde a la disolución.

Para que se cumpla la condición de estricta impermeabilidad a todas las moléculas de soluto, puede ser necesario utilizar una membrana que permita pasar el disolvente con mucha lentitud. En este caso, la determinación de presión osmótica se hace muy larga -puede requerirse uno o varios días hasta el establecimiento del equilibrio- como ocurre en las medidas de polímeros de bajo peso molecular y en los polímeros no fraccionados que contienen una apreciable cantidad de producto de

muy bajo peso molecular. Con aquellos polímeros de los que se ha separado previamente la fracción de bajo peso molecular, la dificultad no es tan grande y pueden usarse membranas que son mucho más permeables al disolvente. Los principales tipos de membranas que se emplean actualmente en medidas osmóticas son: celulosa regenerada (celofán), colodión desnitrado, membrana de alcohol polivinílico, celulosa bacteriana y ultracellafilter. Entre ellas y por la simplicidad de su preparación, se ha generalizado el uso de las de celofán que, aunque lentas, son apropiadas para pesos moleculares bajos.

En este trabajo se ha empleado el celofán comercial tipo 61 de la Papelera de Zicuñaga, Para ello, se ha acondicionado previamente, según el método de Carter y Record (30) hinchando el material en mezclas de agua-alcohol hasta el grado de permeabilidad deseado; una vez hinchado el celofán se lava con alcohol para sustituir el agua y, finalmente, se hincha en el disolvente que se va a usar.

Técnica de medida

Primeramente, las células del osmómetro fueron lavadas concienzudamente con disolvente puro, a fin de reducir a un mínimo la constante de célula que pudiera haberse desarrollado durante los ensayos de permeabilidad. Las células fueron luego lavadas con solución y disolvente (lado izquierdo y derecho respectivamente) seis veces, y en el último llenado se utilizó disolvente fresco, Después del sexto y último llenado, las válvulas del fondo se abrieron completamente para dejar salir las burbujas

de aire retenidas, y la solución y disolvente vueltos a meter con mucho cuidado en el osmómetro. El nivel de la solución en el capilar se ajustó a unos 10 cm. de altura, y la varilla-válvula del lado del disolvente fue colocada en posición de cierre. El lado de la disolución queda abierto para servir de referencia a la lectura y se dejó quince minutos para alcanzar equilibrio de temperatura. A medida que se desarrolla la presión osmótica, el menisco del capilar derecho empieza a bajar, tomando lecturas con el catetómetro hasta que la diferencia de alturas se mantiene constante.

Después de que se tomaron las lecturas anteriores, se realizó la segunda parte de la experiencia. El menisco del disolvente se bajó manejando las válvulas y se siguió con el catetómetro su ascenso progresivo.

Los valores Δh , se representan gráficamente en función del tiempo para obtener el valor final de la cabeza osmótica. Para encontrar un punto de partida de la gráfica, hay que conocer aproximadamente el valor de la presión osmótica. Este se obtiene tomando el valor medio de los dos valores finales de

h . De las lecturas escogemos ahora dos valores de Δh , cada uno separado una cantidad igual de esta medida, por ambos lados. En cada uno de estos valores se ajusta el origen de los tiempos, en cada tabla, obteniéndose así una escala de tiempo revisado. Los valores de Δh se representan entonces en función de este tiempo revisado, y las curvas trazadas se hacen

simétricas y su valor medio constante es el valor que se toma como la verdadera cabeza de presión para esta solución. Este es el método dinámico.

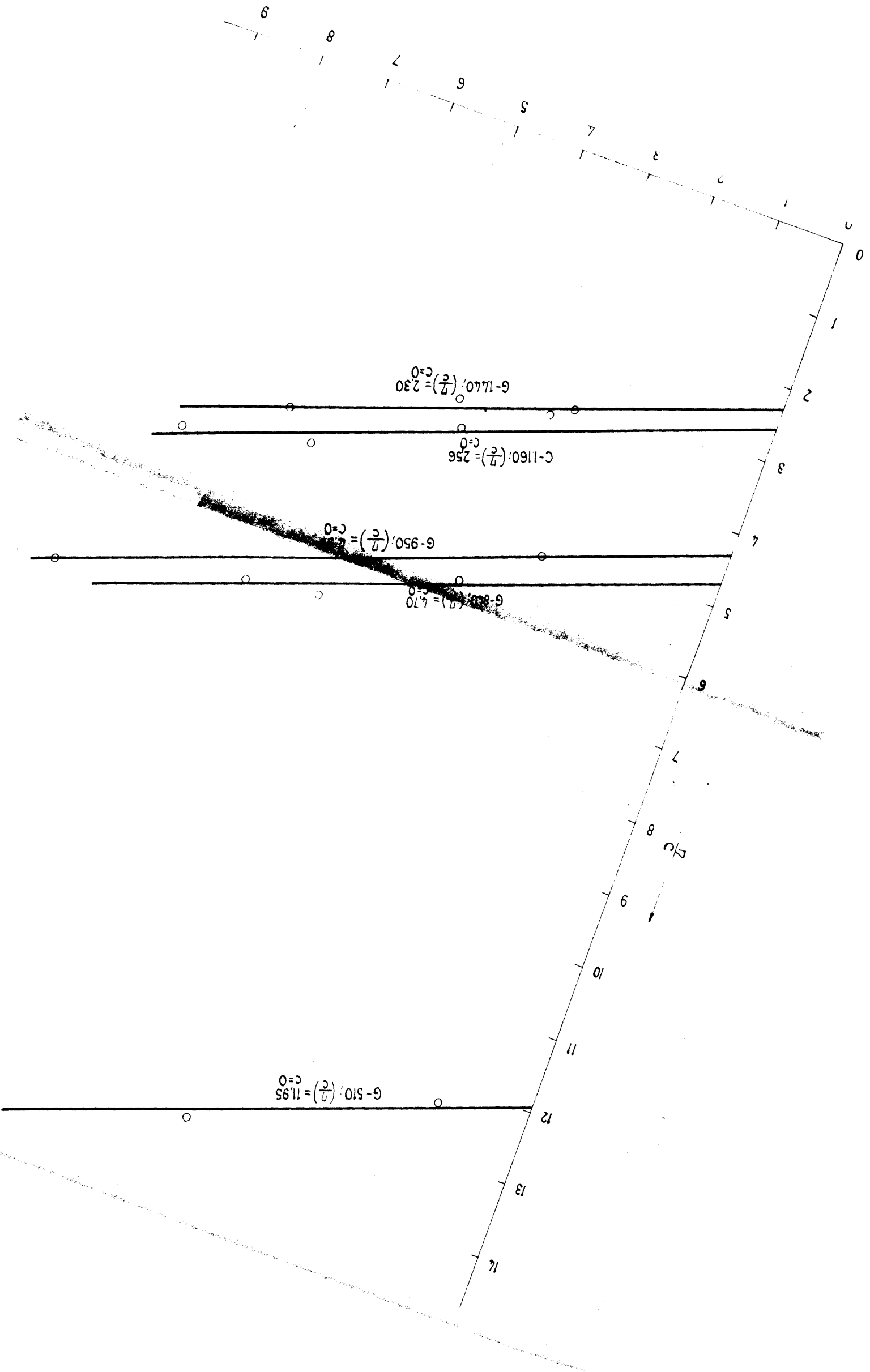
Terminada la medida de la presión, la concentración de la disolución se determina sacando a través de la válvula izquierda una pequeña porción, pesando y evaporando a sequedad en estufa a 100°C. El osmómetro se enjuaga con disolvente repetidas veces y la constante de célula se determina dinámicamente. Siguiendo este procedimiento se determinaron las presiones osmóticas para cada muestra a cuatro diferentes concentraciones.

Los valores de π/c se expresan en cm. de agua/gr por 100 de solución y se calculan a partir de π en cm. de solución y C en gr/100 gr. solución. Es conveniente expresar las concentraciones en gr/100 ml solución la gráfica de π/c frente a C.

El valor obtenido para $(\pi/c)_{c=0}$ se sustituye en la fórmula $\overline{Mn} = RT/(\pi/c)_{c=0}$ y de esta forma se calcula el peso molecular osmótico. Todas las experiencias han sido realizadas en acetato de etilo y los resultados se encuentran en la Tabla XLIV y en la figura L.

T A B L A XLIV

Muestra	$\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}$ cm de agua gr por 100 sol	C gr/100 ml	$(\pi/c)_{c=0}$	M
G-1.440	4.436	0.671	2.30	110.000
	3.525	0.447		
	3.362	0.314		
	3.193	0.284		
G-1.160	5.089	0.814	2.56	100.300
	4.795	0.624		
	3.862	0.43		
G-950	7.346	0.918	4.30	58.800
	5.947	0.477		
	5.114	0.258		
G-840	6.666	0.539	4.70	54.700
	5.720	0.360		
	6.735	0.648		
G-510	13.60	0.463	11.95	21.171
	12.25	0.133		



III). ECUACION VISCOSIMETRICA DE LA NITROCELULOSA EN
ACETATO DE ETILO

Fue Staudinger el primero que encontró que entre la viscosidad de una disolución polímera y el peso molecular del polímero existe una relación lineal del tipo:

$$[\eta] = K' \cdot M_n$$

Posteriormente, y puesto que para muchos sistemas no se cumple esta relación, Houwink y Mark propusieron la ecuación

$$[\eta] = K' \cdot M_n^a$$

en donde K' y a son constantes. Esta ecuación es empírica en su origen, pero no obstante las expresiones teóricas más complicadas que pueden deducirse de la teoría de disoluciones de polímeros, pueden ser aproximadas estrechamente por esta simple ecuación en un intervalo de unas cien veces el peso molecular M_n .

En general, el exponente de la ecuación de Houwink y Mark varía con la naturaleza del sistema polímero disolvente y ha de ser determinado experimentalmente para cada caso (29). Una vez establecidos empíricamente K' y a , los pesos moleculares pueden obtenerse a partir de las viscosidades intrínsecas, sin tener que realizar medidas absolutas.

El establecer esta relación para el sistema nitrocelulosa-acetato de etilo a 25°C, nos ha servido para seguir la variación del peso molecular en la degradación fotoquímica de la nitrocelulosa.

Cuando se representan gráficamente los logaritmos de las viscosidades intrínsecas de una serie homóloga de polímeros lineales frente a los logaritmos de sus pesos moleculares, se obtienen líneas rectas dentro del error experimental. Esta relación lineal puede expresarse por una ecuación de la forma:

$$\log[\eta] = \log K' + a \log M_n$$

en donde K' y a son constantes que quedan determinadas, respectivamente, por la ordenada en el origen y por la pendiente de la recta. En general, a varía con la naturaleza del sistema polímero-disolvente.

Una vez que K' y a han sido establecidas, para una serie polímera en un determinado disolvente a una temperatura especificada, los pesos moleculares pueden obtenerse a partir de las viscosidades intrínsecas, sin tener que realizar medidas absolutas.

En la figura LI se representan $\log [\eta]$ frente a $\log M_n$ para las muestras utilizadas. De la recta, se obtuvieron para K' y a los siguientes valores:

$$K' = 1.35 \cdot 10^{-5}$$

$$a = 1.07$$

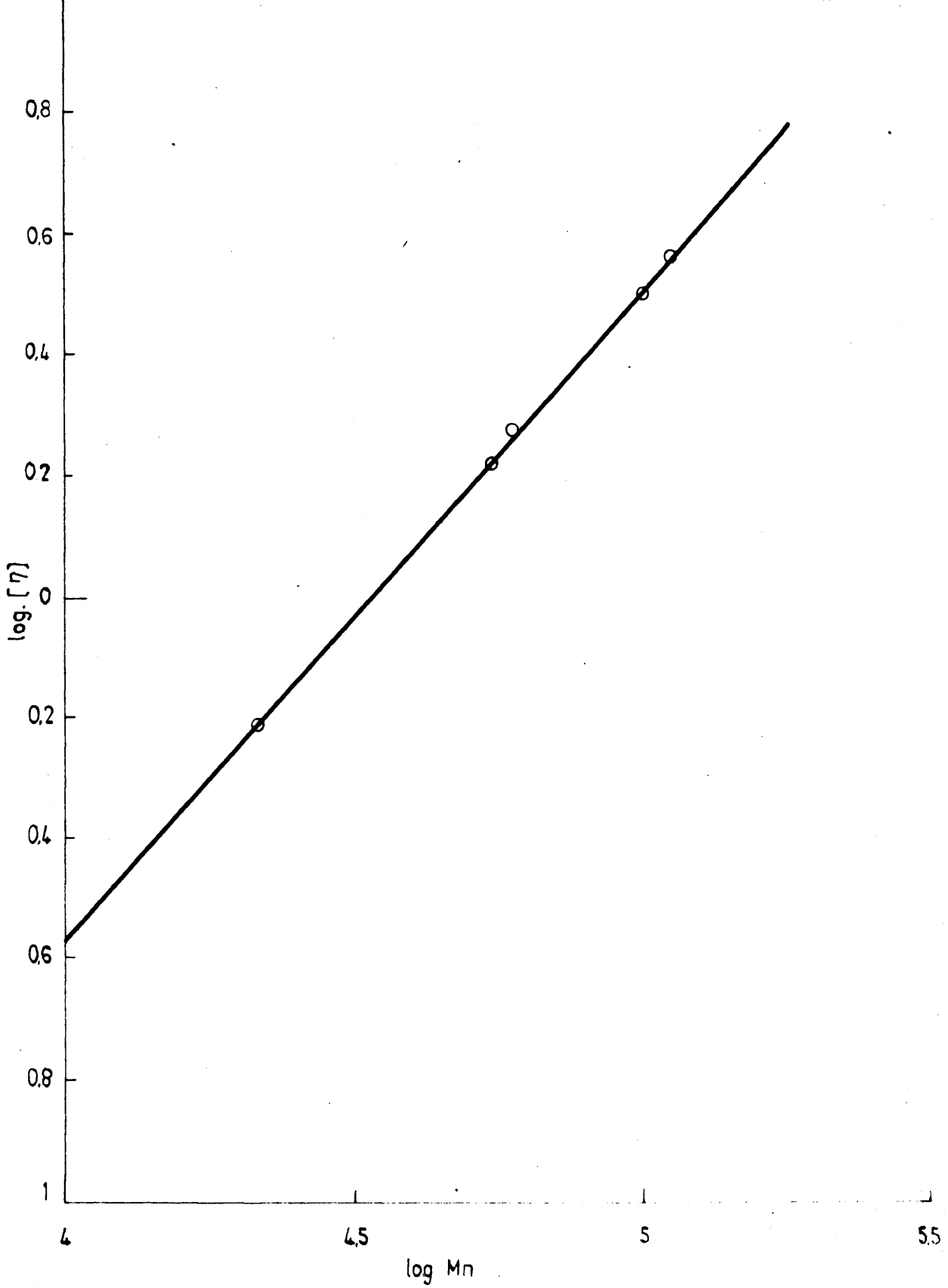


Fig. 11

DISCUSION DE RESULTADOS
=====

La degradación de derivados de celulosa por vía fotoquímica, es una fase previa para conocer el comportamiento de su estructura cuando se quieren sintetizar copolímeros de injerto por el mismo método y, se manifiestan por una pérdida en viscosidad y en muchos casos cambios marcados en las propiedades de solubilidad.

La estabilidad de los tipos solubles en agua es menos dependiente de la naturaleza química de los sustituyentes y es más comparable a la de la celulosa normal. La estabilidad de los tipos organosolubles, por otra parte, es influenciada principalmente por la naturaleza química de los sustituyentes y en una extensión mucho menor por la espina dorsal celulósica, puesto que los derivados solubles en agua están mucho menos sustituidos que los organosolubles. Así, por ejemplo, en cierto tipo de oxidaciones se producen en la molécula grupos funcionales que favorecen la escisión de cadena (62) (68). Esto se ha encontrado en los trabajos de Clibbens y Ridge (63) y Davidson (64) (65) (66) (67) en celulosa. Sin embargo, los dos tipos están sujetos a la interacción con el disolvente, que también juega una parte en la estabilidad. Este efecto es más pronunciado con los organosolubles ya que una gran variedad de disolventes y plastificantes se emplean en su uso (56).

La luz ultravioleta tiene una gran influencia en la degradación de celulosa y sus derivados organosolubles y solubles en agua (56).

Ahora bien, a parte de los fenómenos químicos que pueden tener lugar, existen fenómenos físicos que también contribuyen grandemente en la degradación por ruptura de puentes de hidrógeno (10) tanto en presencia de oxígeno como en su ausencia.

En cuanto a los fenómenos químicos que produce la luz ultravioleta hay que tener en cuenta si existe oxígeno en presencia o no. Cuando se trabaja en ausencia de oxígeno tiene lugar reacción a causa de la acción de la luz ultravioleta, que producirá la ruptura de los enlaces glucosídicos. Cuando las experiencias se hacen en presencia de oxígeno la reacción anterior estará ayudada por un proceso vía radical tipo peroxídico de naturaleza autocatalítica, cuasando una velocidad de degradación superior que si las experiencias se hacen en ausencia de oxígeno. Esto mismo se ha encontrado en acetato de celulosa (31) (32) (33), etil celulosa (34) (35) (36) y celulosa (57) (58).

En el caso de la celulosa la reacción de oxidación es comparable a la sufrida por un hidrocarburo (59) (60) (61). Entwistle (69) ha estudiado la cinética de la degradación oxidativa de celulosa y encontró que es de naturaleza autocatalítica, vía radical, con formación de peróxidos, debido a que cualquier radical producido en la reacción puede abstraer un átomo de hidrógeno de la cadena celulósica y crear un radical que continua el proceso. El átomo de hidrógeno más factible a esta abstracción será el unido al átomo de carbono terciario, como se ha visto que sucede en etil celulosa (34) (35) y en celulosa (57) (58).

En todos estos trabajos se ha encontrado que en el proceso de degradación existen dos etapas, una primera rápida y otra posterior lenta. Lo mismo se ha encontrado en la degradación de la nitrocelulosa (9) (10).

Por otra parte, en la autooxidación de alcalicelulosa (70) etilcelulosa (34) y nitrocelulosa (42) existe un efecto retardador en la autooxidación cuando se ponen en presencia sustancias retardadoras como la hidroquinona y la quinona.

En las figuras A y B (pág~~46~~47) podemos ver la variación de $[\eta]$ y del peso molecular frente a las horas de irradiación de una nitrocelulosa tipo G-1440, $M_n = 110.000$ sometida a degradación bajo diferentes condiciones. Lo primero que se observa en esta figura es un descenso grande en la viscosidad intrínseca y, por lo tanto, en el M_n , general para todos los ensayos, dentro de las primeras 5 horas y otro descenso menos pronunciado desde las 5 hasta las 15 horas de irradiación.

Esto quiere decir que la velocidad de degradación es superior en una primera etapa y después se hace mucho más lenta. Sin embargo, aparte de las experiencias hechas con disolución de nitrocelulosa en acetona y en contacto con el aire hemos realizado otras poniendo en presencia un fotosensibilizador, bencilo, y un antioxidante, hidroquinona, para ver su influencia en la degradación y poder sacar conclusiones aprovechables que puedan ayudarnos en la interpretación de los injertos de monómeros vinílicos en este polímero, que hemos realizado posteriormente. Hemos repetido las experiencias en alto vacío y estudiado

la degradación de una nitrocelulosa tipo G-510 de Mn = 21.200 para ver la influencia del peso molecular.

De la forma de las curvas de las figuras A y B se deduce:

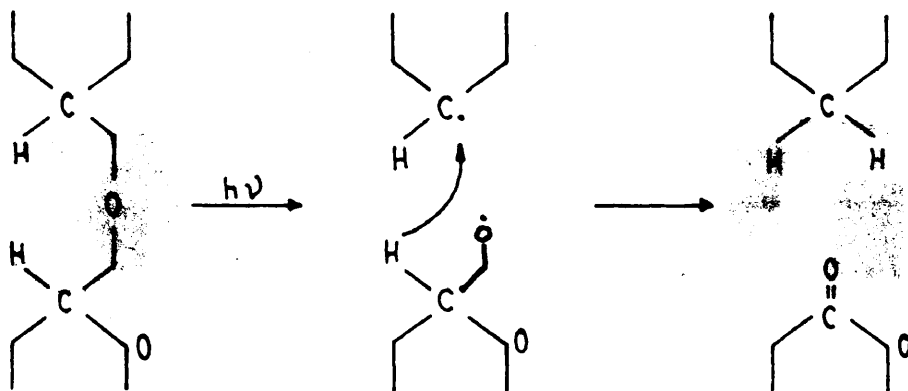
- a) La degradación que sufre la nitrocelulosa por efecto de la luz ultravioleta en acetona y al aire es superior en presencia de bencilo que en ausencia y esto se manifiesta a lo largo de toda la curva, es decir, que cualquiera que sea el tiempo de degradación siempre se degrada más la nitrocelulosa con un fotosensibilizador que estando sola. Se observa el mismo fenómeno en las experiencias hechas en alto vacío.
- b) Cuando está presente la hidroquinona su influencia tiene un efecto retardador tanto en presencia de aire como en alto vacío.

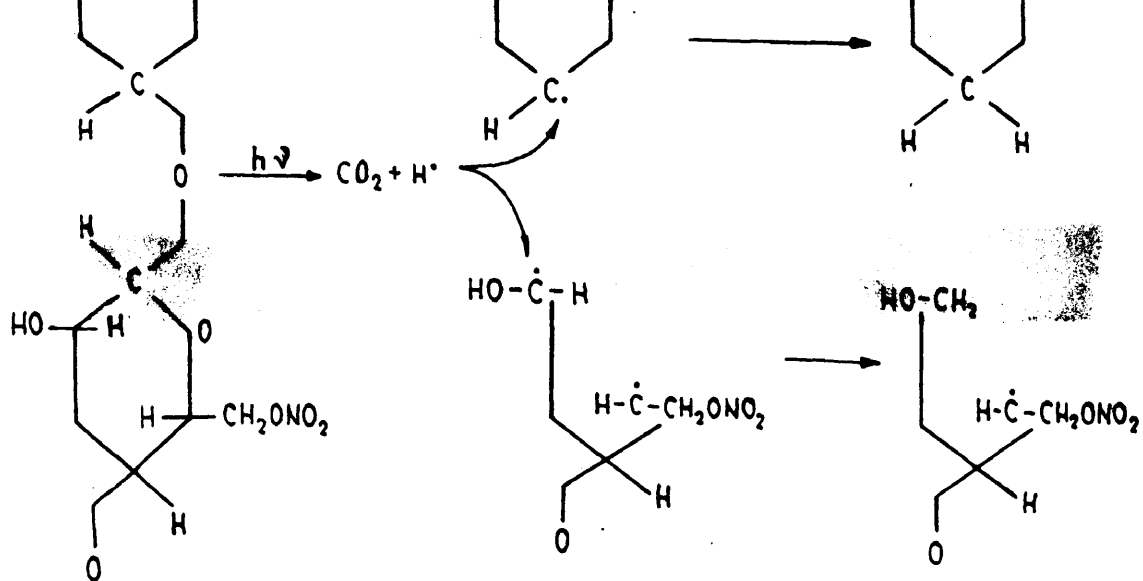
La nitrocelulosa que nosotros usamos tiene un grado de nitración entre di y trinitrada. Esto indica que a lo largo de la cadena existen OH libres sin nitrar, OH que están formando puentes de hidrógeno, que son responsables del carácter fibroso de la nitrocelulosa. Estos puentes, por efecto de la luz ultravioleta, pueden romperse, ya que su energía de enlace es de 4.5 a 8.2 Kcal/mol y la energía de la luz ultravioleta de $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ es de 90 Kcal/mol, y dar lugar a un polímero amorfo que tendrá mayor solubilidad que antes, como hemos comprobado, y, por otro lado, producirá una disminución en la viscosidad, ya que la longitud media de cadena estará disminuida.

En cuanto a los fenómenos químicos, la nitrocelulosa sola disuelta en acetona y expuesta a la luz ultravioleta puede sufrir varias reacciones de degradación. Para ver la influencia

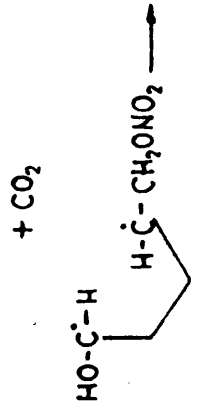
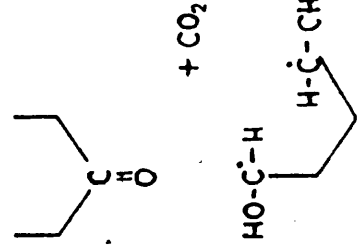
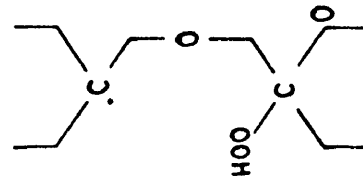
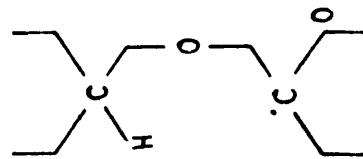
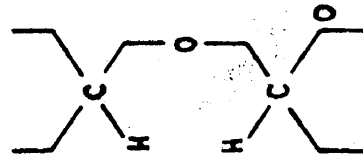
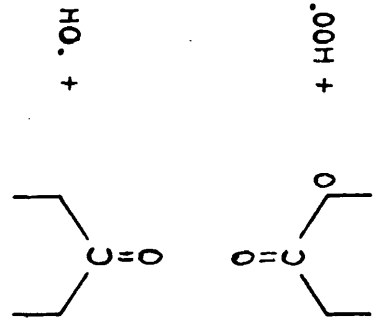
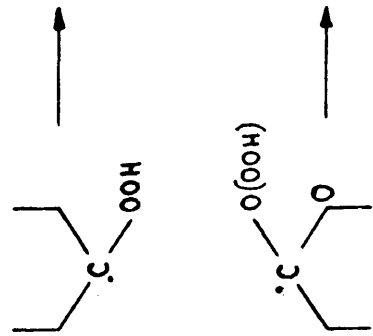
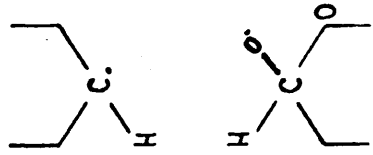
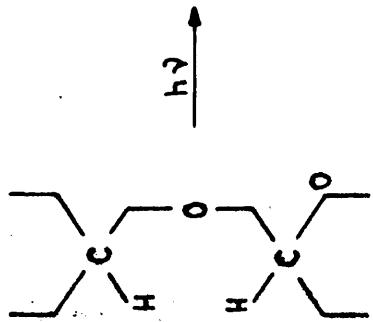
que allí tiene lugar, se han hecho las experiencias en alto vacío. De estas experiencias se ha deducido que la nitrocelulosa en vacío se degrada bastante menos que si está en contacto con el aire. Esto es una prueba que el oxígeno cuando está presente actúa en el proceso degradativo.

Cuando la nitrocelulosa sola disuelta en acetona se irradia con luz ultravioleta en alto vacío puede sufrir ruptura de los puentes oxígeno de los anillos glucosídicos, ya que la energía de la luz ultravioleta de $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ es de 90 Kcal/mol y la de los enlaces C-O es de 80 Kcal/mol. Sin embargo, al hacer las experiencias hemos encontrado que se forman burbujas en el seno de la disolución debido a que algún gas se ha desprendido en la degradación. Como el átomo de carbono terciario está situado entre dos oxígenos y los enlaces C-O son fáciles de romper, entonces el gas desprendido en la degradación será CO_2 . Entonces, si la luz ultravioleta rompe los puentes oxígeno de los anillos glucosídicos y además se desprende CO_2 tendrán que existir dos mecanismos de degradación; que podemos interpretar de la siguiente forma:

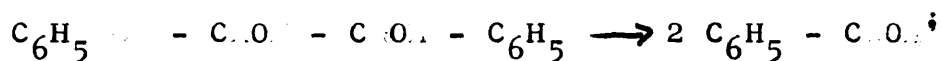




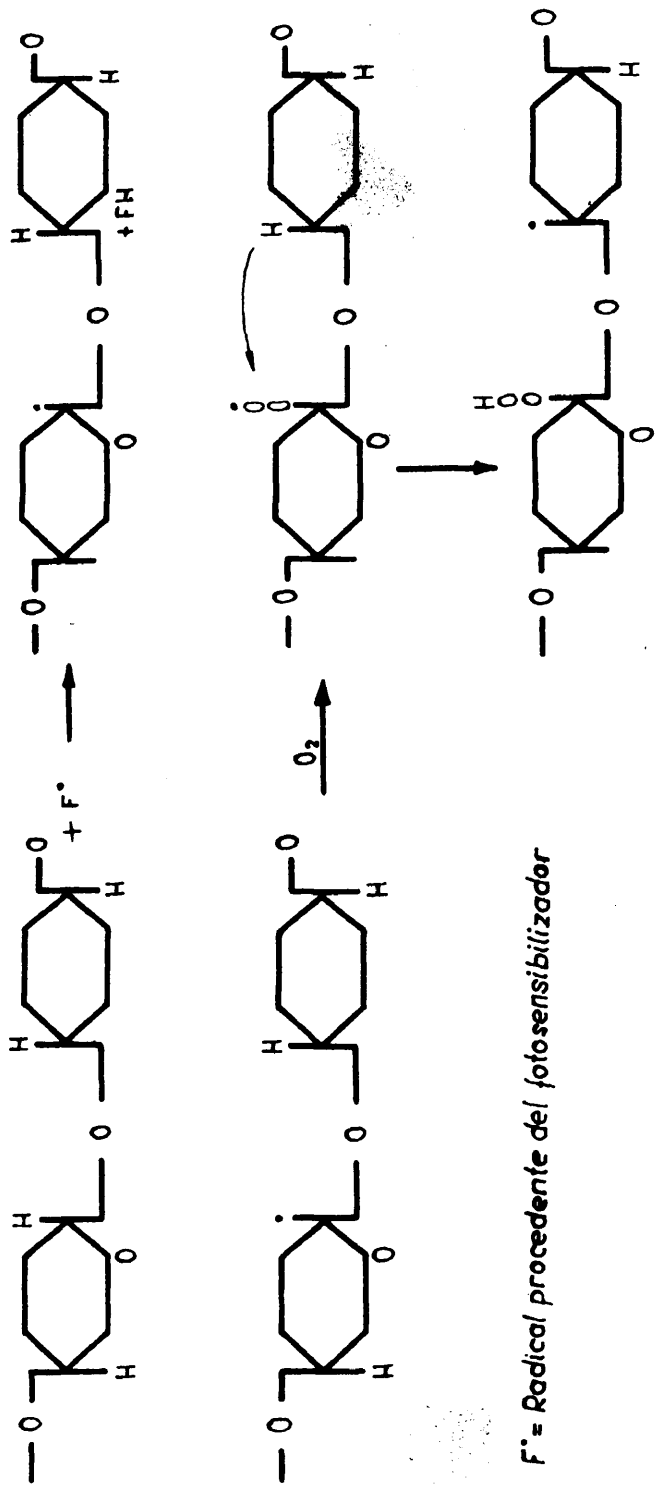
Ahora bien, si la disolución de nitrocelulosa sola la sometemos a irradiación de luz ultravioleta pero en contacto con el aire, en este caso, actuará el oxígeno incrementando la degradación, como se puede ver en las curvas de la figura A y B. Es indudable que aquellas reacciones de degradación sufridas por la nitrocelulosa en alto vacío estarán también aquí presentes, ya que no existe ningún impedimento a que tengan lugar, además de las causadas por la presencia de oxígeno molecular. Estas reacciones pueden interpretarse de la siguiente forma:



Según se ve en las figuras A y B, cuando las experiencias se hacen en presencia de un fotosensibilizador, el bencilo, la degradación es mayor que en los casos anteriores tanto si las experiencias se hacen en alto vacío como en contacto con el aire. Esto es debido a la influencia que tienen los procesos vía radical en la degradación. Como será discutido más adelante el bencilo sufre, por efecto de la luz ultravioleta, una disociación radical del siguiente tipo:



Estos radicales pueden actuar como agentes de transferencia de cadena cuando está presente la nitrocelulosa, capaz de ceder átomos de hidrógeno. Estos nuevos radicales creados en la nitrocelulosa son causantes de degradación. Como hemos dicho anteriormente, los hidrógeno más lábiles son aquellos que están unidos al átomo de carbono 1 y en este carbono es donde se creará más fácilmente el centro radical que causará distinta reacción según las experiencias sean en alto vacío o en presencia de aire. En el primer caso seguirá una reacción igual a la que encontramos en la página 166 y en el segundo sufrirá una reacción de tipo peroxídico que podemos esquematizar así:

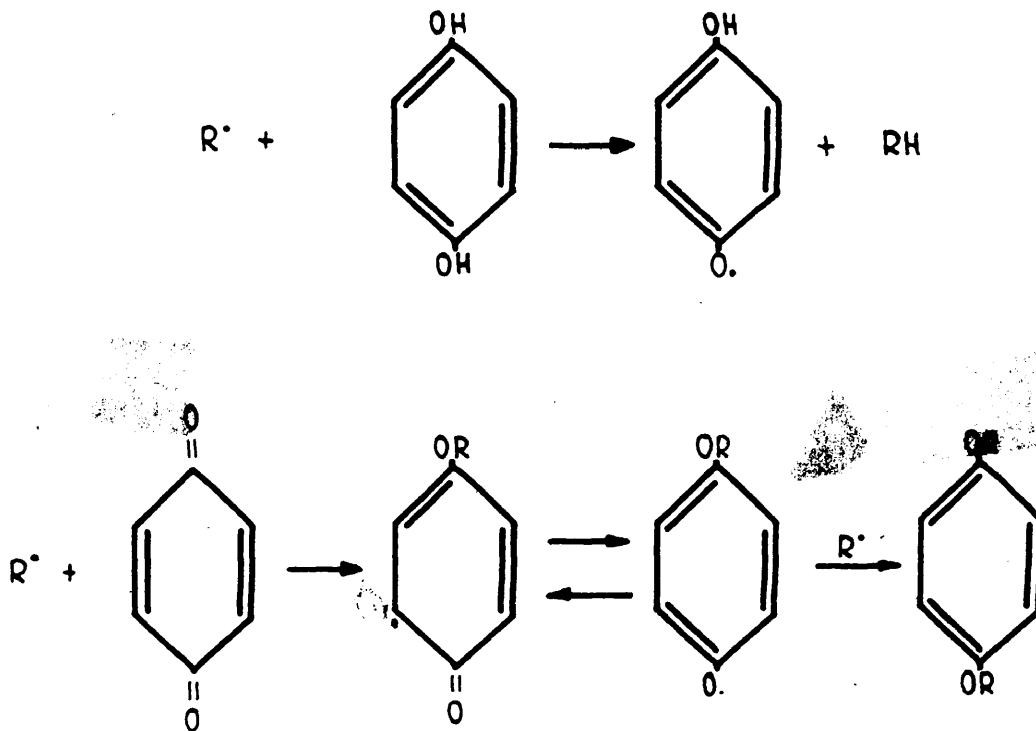


F^\bullet = Radical procedente del fotosensibilizador

Descomposición y ruptura como en la
página 168

La hidroquinona, como podemos ver en las figuras A y B, tiene un efecto retardador en la degradación en las experiencias hechas al aire y en alto vacío. En la bibliografía hemos encontrado evidencia de este efecto retardador en la autooxidación de alcalicelulosa (70), en etil celulosa (34) y nitrocelulosa (42).

La hidroquinona y la quinona, que estarán presentes en el medio de reacción a causa de la facilidad con que se pasa de hidroquinona a quinona, son dos sustancias que pueden existir en forma radical y ser estables. Su forma de actuar será:



Según esto, la hidroquinona y la quinona bloquearán los radicales R[•] de nitrocelulosa impidiendo que faciliten la ruptura de los anillos glucosídicos en las experiencias en vacío e inicien un proceso radical y produzca escisión de cadena cuando las experiencias se hacen en presencia de aire. También la hidroquinona impide la absorción de oxígeno del aire (34) disminuyendo la formación de grupos hidropéroxidos (35). Su papel es retardador y no inhibidor a causa de que las reacciones que tienen lugar en alto vacío y en presencia de aire no son solamente de tipo radical como ya hemos visto.

Hemos hecho experiencias para ver la influencia que tiene el peso molecular en la degradación. La variación de $[\eta]$ y del Mn frente al tiempo de irradiación para una nitrocelulosa de Mn = 21.171 la podemos ver en las figuras C y D (pág 48, 49). Aquí la caída tanto en $[\eta]$ como en el peso molecular durante las 6 primeras horas es mucho más pequeña que la sufrida por la nitrocelulosa de Mn = 110.000 y a partir de las 25 horas de irradiación la degradación casi no existe. La conclusión que hemos sacado de estas experiencias es que cuanto menor sea el Mn existe menos degradación.

Como hemos expuesto anteriormente, existen en solución radicales con un electrón en el último átomo de carbono de la cadena y otros con el centro radical situado en cualquier lugar de la molécula. Estos radicales, entre otras reacciones que pueden sufrir, está la de acoplamiento:



172

Para que dos radicales puedan acoplarse es necesario que tengan una cierta movilidad y cuanto mayor sea ésta, será mayor el número de radicales que sufren esta reacción (10). Entonces si tenemos dos disoluciones de polímero de distinto peso molecular, 110.000 y 21.200 y con la misma concentración, existirá más movilidad de las cadenas en la disolución que contiene al polímero de bajo peso molecular. Si se produce el mismo número de radicales en las dos disoluciones, será mayor la cantidad de radicales que se acoplan en la disolución que contiene al polímero de peso molecular más bajo y, por lo tanto, la disminución en viscosidad intrínseca será menor. Esto nos explica esta diferencia en la velocidad de degradación entre la nitrocelulosa de $M_n = 110.000$ y la de $M_n = 21.200$.

Por otra parte, explicamos también, por la misma razón, el cambio de la velocidad de degradación dentro de la misma experiencia entre las 5 primeras horas y las siguientes. A medida que aumenta el tiempo de degradación disminuye la longitud de las cadenas, aumenta su movilidad y la reacción de acoplamiento, haciendo menor el descenso en $[\eta]$ hasta que llega un momento que es nulo.

Del examen de los espectros de infrarrojo hemos deducido que la banda que aparece a 3600 cm^{-1} correspondiente a los grupos OH se mantiene a lo largo de toda la degradación, o sea que estos grupos no son atacados por el oxígeno molecular

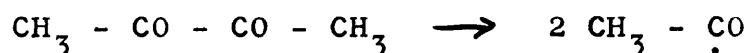
para dar otros nuevos en la cadena. La banda a 1650 cm^{-1} correspondiente a los grupos ONO_2 se mantiene también a lo largo de toda la degradación y esto está de acuerdo con los análisis del % de N_2 de las muestras de nitrocelulosa degradada que muestra que no hay variación en el contenido de nitrógeno. Por otra parte no hemos encontrado ninguna banda a 1725 cm^{-1} correspondiente a los $\text{C}=\text{O}$ demostrándonos que el oxígeno no produce estos grupos a partir de los OH y los que puede haber son consecuencia de la ruptura de puentes $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y que por estar al final de unas cadenas largas no se detectan en el espectro de infrarrojo.

Uno de los métodos de injerto más corrientes es la irradiación de la mezcla monómero polímero, con producción de centros activos en este último, capaces de iniciar la polimerización del primero. Las radiaciones empleadas suelen ser de baja energía con un fotosensibilizador en presencia. La molécula de fotosensibilizador fotoexcitada abstrae un átomo de hidrógeno de la molécula de polímero, creando en ella un centro radical, capaz de iniciar la polimerización de monómeros vinílicos.

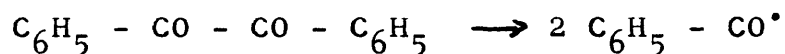
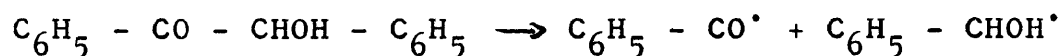
La absorción de energía entre 2000 y 6000 \AA corresponde a cuantos de 143 a 48 Kcal/mol , respectivamente, cantidades de energía muy capaces de provocar ruptura completa de enlaces covalentes. Esta absorción de energía produce moléculas fotoexcitadas y la producción de radicales a partir de estas

moléculas es considerablemente complicada. Además de la ruptura de enlaces inmediata con producción de radicales libres, la molécula fotoexcitada puede perder su energía, emitiendo luz, como en el fenómeno de fluorescencia, o pasar a un nuevo estado de predisociación (71).

La mayoría de las sustancias que se disocian térmicamente para dar radicales, a temperaturas moderadas, se disocian también por absorción de luz ultravioleta. Tal es el caso de los peróxidos, que se emplean como iniciadores de polimerización, y muchos azocompuestos. Muchos compuestos carbonílicos se disocian fotoquímicamente y algunos de ellos han encontrado uso como fotoiniciadores de procesos en cadena, tal ocurre al diacetilo, que se disocia por la luz ultravioleta de onda próxima a 3600 Å.

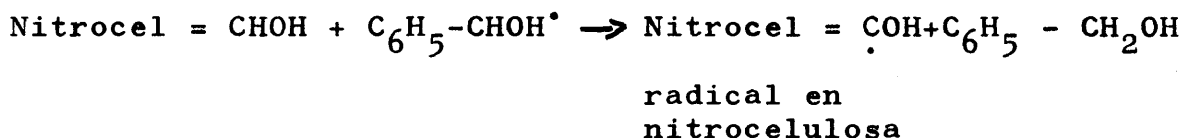
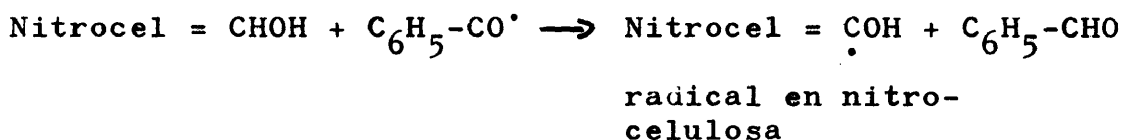


La evidencia experimental, aunque escasa, permite clasificar a la benzoina y al bencilo, con toda posibilidad, dentro de este mismo tipo de fotoiniciadores, con una disociación radical primaria que podría representarse así:

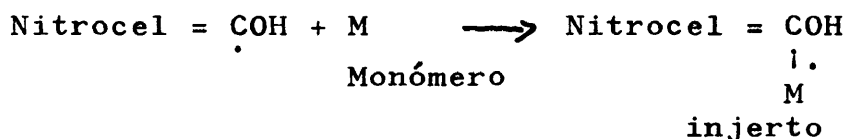


y los radicales producidos serían iniciadores de polimerización entre otras reacciones que pudieran sufrir. Igualmente

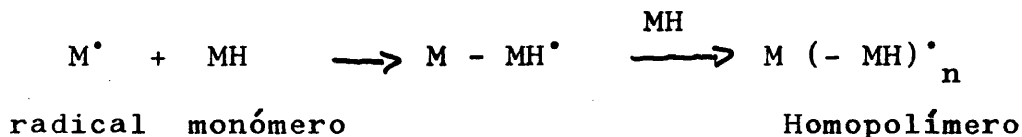
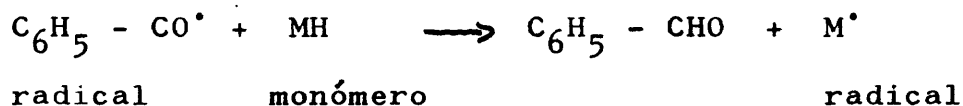
podrían actuar como agentes de transferencia de cadena en presencia de compuestos, como la nitrocelulosa, capaz de ceder átomos de hidrógeno.



Estos radicales creados en la nitrocelulosa serían responsables de la polimerización de los monómeros embebidos en ella, con la consiguiente formación de ramas injertadas.



La homopolimerización de los monómeros externos a la nitrocelulosa es posible por iniciación directa de los radicales producidos en la descomposición del fotosensibilizador.



Por otra parte, como hemos visto al estudiar la degradación fotoquímica de la nitrocelulosa, las cadenas de nitroce-

lulosa se rompen por los puentes C - O - C originando radicales al final de la molécula capaces de producir polimerización del monómero presente dando lugar a copolímeros de bloque.

El producto de reacción será una mezcla de nitrocelulosa, copolímero de injerto y homopolímero. En los injertos de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y metacrilato de butilo, después de extraer en caliente los dos homopolímeros con disolventes particulares de cada uno, nos queda una tercera sustancia. Si se prepara una mezcla física en cada uno de los tres casos, de los dos homopolímeros en las mismas proporciones que están en el injerto y se someten a extracción en caliente con los mismos disolventes que en el caso anterior no queda residuo, los dos homopolímeros se han disuelto en sus respectivos disolventes, Nos indica esto que en la reacción se ha obtenido el copolímero de injerto.

Por otra parte, al hacer un análisis turbidimétrico de la mezcla de reacción se ha encontrado, en el caso del injerto del metacrilato de metilo (pág.114), que existen tres curvas totalmente diferenciadas que corresponden a cada una de las sustancias presentes, nitrocelulosa, copolímero de injerto y polimetacrilato de metilo. Al hacer análisis turbidimétricos por separado de cada uno de los polímeros extraídos (págs.116, 120, 118), en cada caso sólo existe una curva continua, que demuestra que sólo hay un polímero y los intervalos de precipitación del polimetacrilato de metilo, copolímero de injerto y nitrocelulosa coinciden con los intervalos de precipitación

en el análisis turbidimétrico de la mezcla de reacción. El análisis turbidimétrico de una mezcla física de nitrocelulosa y polimetacrilato de metilo (pág. 73) muestra dos curvas totalmente diferenciadas que corresponden a los dos polímeros y su rango de precipitación coincide con el encontrado en el análisis turbidimétrico de la mezcla de reacción. Por lo tanto, las propiedades en disolución del copolímero de injerto son diferentes de la mezcla física y de los homopolímeros de que está formado el injerto. Es, pues, una sustancia distinta con distintas propiedades.

En el caso del injerto de acrilato de butilo y metacrilato de butilo, en donde hemos usado el sistema disolvente/precipitante acetona/metanol, sólo se encontraron dos curvas en el análisis turbidimétrico de la mezcla de reacción (pág. 100, 107). Esto es debido a que el metanol, usado como precipitante, es disolvente de la nitrocelulosa y, por lo tanto, no precipita a este polímero de la mezcla de reacción. Tanto al poliacrilato de butilo como al polimetacrilato de butilo y a sus respectivos injertos se les hizo análisis turbidimétricos (págs. 102, 110, 104). El rango de precipitación de los dos homopolímeros y sus injertos coinciden con el encontrado en el análisis turbidimétrico de la mezcla de reacción.

Otra prueba más que demuestra la existencia del injerto es la caracterización que se ha hecho por viscosidades. En los tres injertos las viscosidades intrínsecas de la nitrocelulosa,

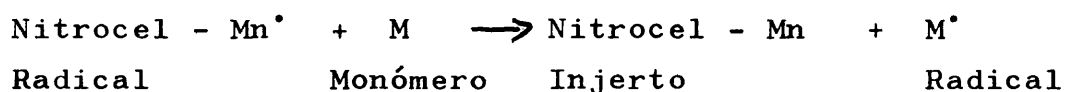
copolímero de injerto, homopolímero y una mezcla física de nitrocelulosa y homopolímeros en las mismas proporciones que están en el injerto han sido distintas (págs. 138, 140, 142).

Así se prueba, una vez más, que la reacción de injerto ha tenido lugar y se han obtenido tres copolímeros de injerto nuevos, puesto que si no hubiera injerto y, por tanto, el copolímero no fuera mas que una mezcla física de nitrocelulosa y homopolímero, los resultados obtenidos hubieran sido prácticamente idénticos. Sin embargo, los valores obtenidos de las viscosidades intrínsecas indican una variación bastante grande.

Hemos considerado de mayor interés el injerto de metacrilato de metilo y estudiado las variables del proceso en presencia de dos fotosensibilizadores, bencilo y benzoina.

La influencia de la concentración de monómero en el % de injerto figura X (pág. 59) es normal en el sentido que aumenta con dicha concentración tanto para el bencilo como para la benzoina. Teniendo en cuenta que el monómero es completamente soluble en el medio de reacción, esto significa una difusión incrementada en la nitrocelulosa y, por lo tanto, mayor disponibilidad de moléculas de monómero alrededor de los centros activos en crecimiento. Entre las concentraciones 1 y 2.5 mol/l de monómero la velocidad de injerto es superior para el bencilo que para la benzoina. Puesto que la concentración de radicales en las experiencias con bencilo es menor que en aquellas que se emplea benzoina, a causa de la mayor disociación de esta

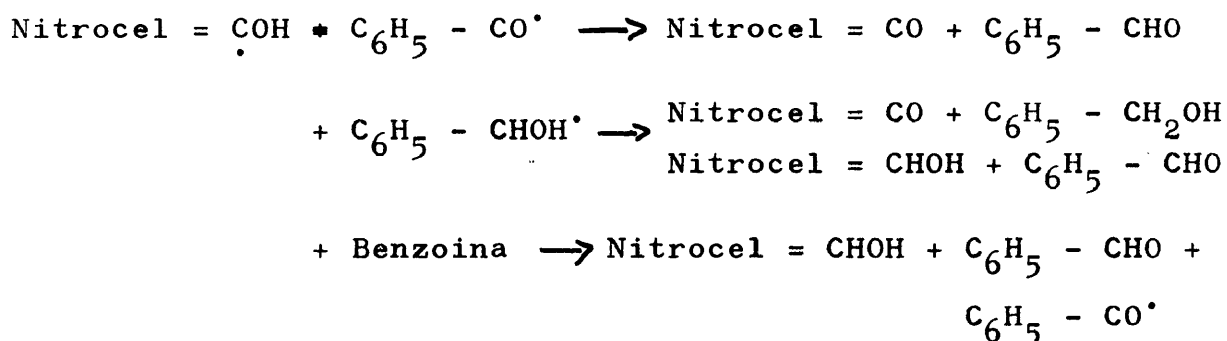
última, la terminación de las cadenas no es tan frecuente a causa de los radicales procedentes del fotosensibilizador. A partir de la concentración de monómero 2.5 mol/l el % de injerto es menor para el bencilo que para la benzoina. Esto podemos explicarlo por una reacción de transferencia de polímero a monómero, a causa de que la concentración de monómero aumenta y a que la concentración de radicales procedentes del fotosensibilizador es menor que en el caso de la benzoina.



La cantidad de polimetacrilato de metilo producido como homopolímero, en estas reacciones anteriores al estudiar la influencia de la concentración de monómero, como se ve en la figura XI (pág. 59) también aumenta tanto con benzoina o con bencilo como fotosensibilizador. Esto se explica porque la concentración de monómero es mayor y, por lo tanto, es más fácil que se produzca homopolímero a partir de los radicales del fotosensibilizador presente. Sin embargo, en el caso de la benzoina, como podemos ver en la fig. XI (pág. 59) la cantidad de homopolímero producido es mayor que en el caso del bencilo, debido a que se producen más radicales a partir de la benzoina que del bencilo y la variación de pendiente de la curva es más pronunciada y podíamos relacionarlo con un fenómeno de autoaceleración causado por un aumento de viscosidad del medio que dificulta la velocidad de terminación de los radicales que

tendrán una vida media más larga que da lugar a una mayor velocidad de polimerización.

La influencia de la concentración de fotosensibilizador en el % de injerto la podemos ver en la figura XII (pág. 61). En el caso de la benzoina el % de injerto disminuye a medida que aumenta su concentración desde $0.2 \cdot 10^{-2}$ a $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, lo que demuestra que la benzoina o los productos de su fotodisociación actúan de agentes terminadores de los centros radicales en la nitrocelulosa y las reacciones que podrían tener lugar son:



Al aumentar la concentración de benzoina desde $2 \cdot 10^{-2}$ a $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l el % de injerto permanece constante, lo que indica que todos los puntos activos de la nitrocelulosa están atacados por la benzoina y ya no se produce más injerto.

En el caso del bencilo el % de injerto aumenta a medida que aumenta su concentración desde $0.2 \cdot 10^{-2}$ a $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Esto es debido a que la concentración de radicales procedentes del bencilo es menor que en el caso de la benzoina y no estarán en exceso actuando la mayor parte en producir injerto.

A concentraciones superiores desde $2 \cdot 10^{-2}$ a $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l el % de injerto permanece constante debido, igual que en el caso anterior, a que no hay más puntos activos en la nitrocelulosa en donde pueden crecer más ramas injertadas.

En la figura XII (pág. 67) vemos la influencia de la concentración de fotosensibilizador en la cantidad de polimetacrilato de metilo, homopolímero, producido. A medida que aumenta la concentración de fotosensibilizador aumenta la cantidad de homopolímero producido, siempre mayor en las experiencias con benzoina debido a la mayor concentración de radicales procedentes del fotosensibilizador que en el caso del bencilo. La velocidad de reacción va disminuyendo a medida que aumenta la concentración de fotosensibilizador tanto con bencilo como con benzoina, hasta que alcanza un valor constante que indica una destrucción de los radicales polímeros por los radicales procedentes del fotosensibilizador llegándose a un estado en que se igualan las velocidades de producción de radicales y terminación.

La influencia del tiempo, según la figura XIV, muestra que el % de injerto producido sigue casi una línea recta en el intervalo que nosotros estudiamos, tanto para la benzoina como para el bencilo. Podríamos explicarlo desde el punto de vista que la progresiva disminución de monómero disponible para el injerto y de centros lábiles en la nitrocelulosa al ataque de los radicales procedentes del fotosensibilizador para crear

nuevos centros radicales, conducen a un valor constante en la cantidad de polímero injertado.

La cantidad de polimetacrilato de metilo producido, homopolímero, figura XV (pág. 63) sigue dos curvas distintas según las experiencias hayan sido hechas con benzoina o con bencilo.

En el caso de la benzoina la formación de homopolímero con el tiempo sigue el curso de una polimerización normal, disminuyendo la velocidad de polimerización debido a que va disminuyendo la concentración de monómero.

En el caso del bencilo la velocidad de polimerización aumenta a pesar de que disminuye la concentración de monómero y esto puede ser debido a que la velocidad de aparición de radicales es mayor que la de desaparición.

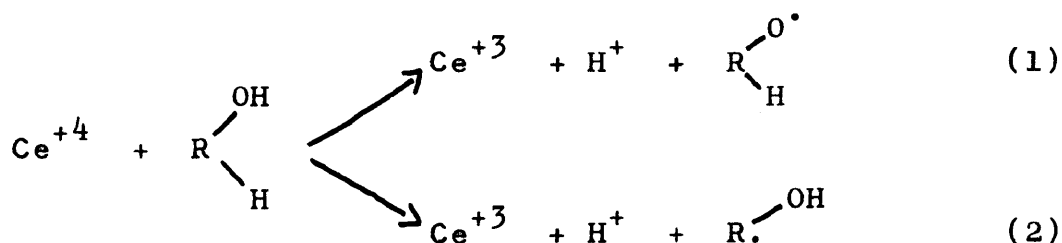
La influencia de la temperatura en el % de injerto puede verse en la figura XVI (pág. 66). En ella encontramos que, aunque una reacción normal a temperatura próxima a la ambiente duplica o triplica su velocidad cuando se aumenta la temperatura 10°C, en la figura XVI el aumento de temperatura, dentro del intervalo que nosotros estudiamos, desde 20 a 30°C tiene una influencia no muy grande y desde 30 a 35°C el % de injerto se hace constante tanto para benzoina como para bencilo. Es debido a que los puntos lábiles de la molécula de nitrocelulosa al ataque de los radicales procedentes del fotosensibilizador están agotados y que la difusión de monómero en la nitrocelulosa no es suficientemente grande para que actúe la temperatura produciendo más % de injerto.

El polimetacrilato de metilo, homopolímero, según la figura XVII aumenta con el incremento de temperatura. Aquí el medio es homogéneo y la difusión no tiene tanta importancia y por eso al aumentar la temperatura aumenta el valor de la constante de velocidad produciendo más cantidad de homopolímero.

Cuando las experiencias se hacen en presencia de benzoina la cantidad de homopolímero producido es mayor que en presencia de bencilo, y es debido a la mayor facilidad del primero a disociarse por un aumento de temperatura y producir así mayor cantidad de radicales capaces de producir homopolímero.

Los copolímeros de injerto en celulosa los hemos obtenido usando, como sistema de iniciación, el ión cérico que produce radicales, capaces de iniciar polimerización de monómeros vinílicos cuando reacciona con ciertos compuestos orgánicos conteniendo grupos hidroxilo, como alcoholes y glicoles.

La reacción se interpreta así:



Aquí pueden existir dos caminos produciendo distintos enlaces al reaccionar con el monómero C-C ó O-C. G.M. Guzmán (44) ha estudiado la distinta reactividad de los enlaces C-H

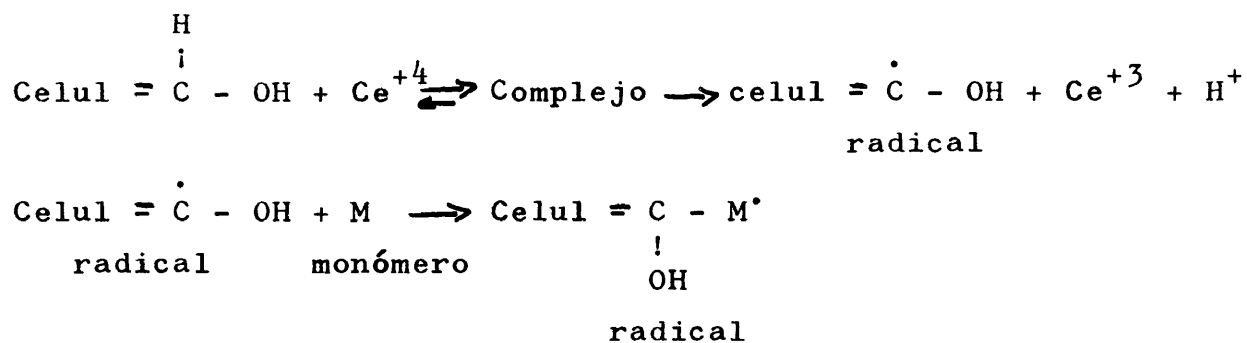
y O-H en dos compuestos, la dimetilformamida y alcohol butílico terciario y ha llegado a la conclusión que la reactividad de los enlaces C-H frente a los iones cerio (IV) es considerablemente superior a la de los enlaces O-H. Por lo tanto, la reacción (2) será la principal y se formarán más enlaces C-C.

Estudios cuantitativos han sido hechos principalmente con alcoholes, aunque muchos otros compuestos orgánicos son de igual forma susceptibles de esta oxidación. Existe mucha evidencia de que la oxidación de alcoholes procede a través de un complejo de coordinación (44) (45) (46) (47) (48) (55). Esta evidencia es debida parcialmente al espectro de absorción y parcialmente a la cinética de la oxidación misma. Uno y otro método han sido usados para obtener las constantes de inestabilidad de los complejos implicados. Ardon (49), por ejemplo, describió la oxidación de etanol en soluciones acuosas de perclorato cérico. Estudios similares con otros sistemas, en los cuales el etanol fue reemplazado por otros compuestos (45) (50) o el cerio (IV) por otros metales (50)(51) ha conducido a resultados similares. Sin embargo, el análisis de los datos no es siempre posible. Esto es debido al hecho de que las soluciones acuosas de sales céricas, aun en la ausencia de alcohol, contienen diversos complejos de cerio, debido a la fuerte tendencia de los iones céricos a formar complejos con los aniones. De acuerdo con Hardwick y Robertson (52), Sherril (53) y Offner (48), los iones céricos en estas soluciones, a un pH bajo, están acomplejados con iones hidroxilo $Ce(OH)^{+3}$.

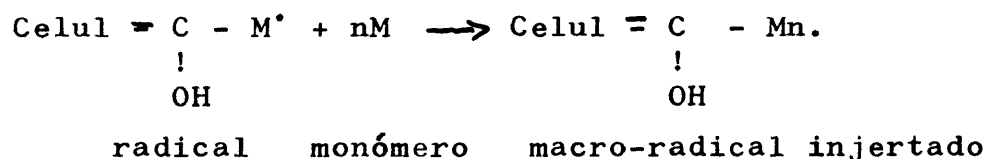
Por otra parte, la constante del complejo etanol-cérico depende del pH y esta dependencia fue explicada por Ardon (49). Mino, Kaizerman y Rasmussen ha estudiado la oxidación de picanol por sulfeto cérico (17). Estas reacciones de oxidación de alcoholes han sido empleadas para iniciar reacciones de polimerización de monómeros vinílicos, como acrilamida (7) (17); también G.M. Guzmán ha usado la reacción con dimetilformamida para iniciar polimerización de acrilonitrilo (54).

Es claro que si la iniciación implica adición del monómero al radical alcohol y suponiendo que la celulosa reacciona análogamente a un compuesto alcohólico sencillo, uno puede esperar injerto (16) (17). Según esto la reacción de un monómero vinílico será:

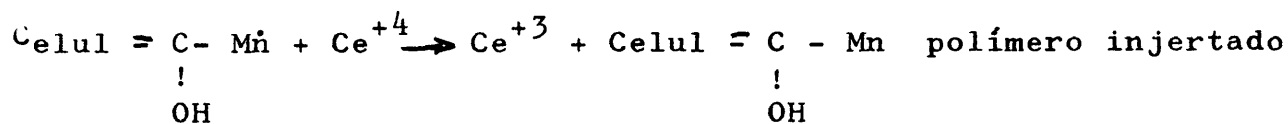
Iniciación:

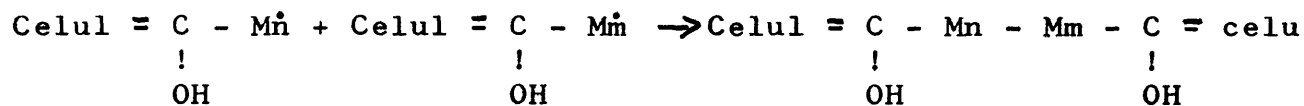
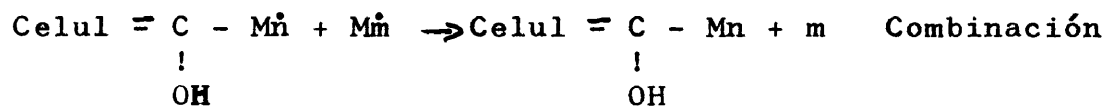
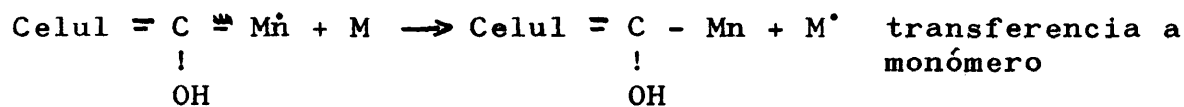


Propagación:



Terminación:

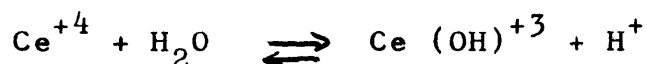




(Entrecruzamiento)

Por otra parte, hasta recientemente, la mayor parte de los ensayos que condujeron a injerto en celulosa dieron pobres resultados y la razón de un éxito más grande en trabajos posteriores es frecuentemente relacionada con las condiciones físicas más bien que con las químicas. De los trabajos realizados se ha sacado la conclusión que el hinchamiento de la celulosa es un requisito importante para hacer el sistema accesible al monómero, aunque el injerto en fibras celulósicas suele ser un fenómeno de superficie.

Todas las reacciones que se han hecho en este trabajo se mantuvieron los trozos de papel en contacto con la disolución ácida de sal de cerio durante un tiempo determinado y fijo con objeto de permitir que la celulosa se hinchase y el cerio formara complejo con ella. Ahora bien, no todo el cerio en disolución se compleja con la celulosa y, por lo tanto, la oxida para producir radicales capaces de producir injerto, ya que sufre la siguiente reacción:



$$K_h = \frac{[Ce(OH)^{+3}][H^+]}{[Ce^{+4}]} \quad (A)$$

Según sea la $[H^+]$ así será el valor de la relación

$$\frac{[Ce(OH)^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

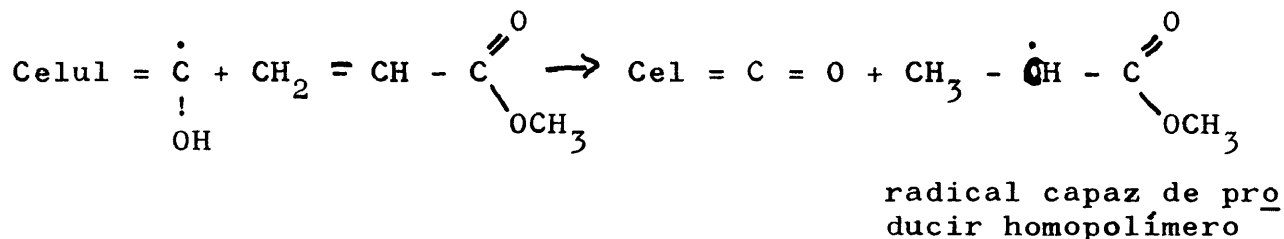
Se han estudiado las variables de la reacción y así al estudiar la variación del % de injerto frente a la concentración de NO_3H en el injerto de acrilato de metilo nos encontramos que el % de injerto aumenta al ser mayor la concentración de NO_3H (figura XXI) (pág. 78). Tomando la ecuación (A) vemos que si aumenta la $[H^+]$ la relación

$$\frac{[Ce^{+4}]}{[Ce(OH)^{-3}]}$$

se hace mayor, puesto que K_h permanece constante. Entonces habrá más cantidad de Ce^{+4} complejoado con la celulosa y, por lo tanto, el % de injerto aumentará.

En la figura XXII (pág. 78) vemos la variación de la cantidad de homopolímero producido frente a la variación de la concentración de NO_3H . Entre 0.05 y 0.1 mol/l de NO_3H la formación de homopolímero es grande y es debido, por un lado a la mayor $[Ce^{+4}]$ que puede oxidar al doble enlace creando un radical capaz de producir homopolimerización; y por otro, a causa de que hay más centros activos en la celulosa y cadenas

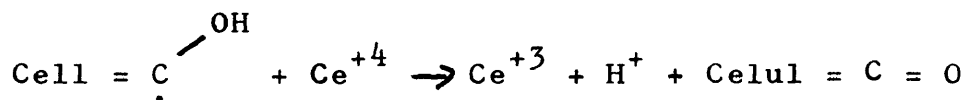
en crecimiento capaces de producir transferencia a monómero y producir homopolímero.



El cerio en forma de $\text{Ce}(\text{OH})^{+3}$ no interviene en el injerto y así se ha demostrado (50).

Desde 0.1 a 0.2 mol/l la formación de homopolímero es más lenta y se hace constante a causa de que al aumentar la concentración de NO_3H el Ce^{+4} libre en solución es mayor y puede destruir los centros activos creados en la celulosa (terminación oxidativa).

Al estudiar la variación del % de injerto con respecto a la variación de la concentración de cerio se ha encontrado que la curva presenta un máximo para la concentración de cerio $0.744 \cdot 10^{-3}$ mol/l y después desciende. Esto es debido a que existe una cantidad óptima de cerio que produce la máxima cantidad de injerto y si hay un exceso de este ión lo que causa es una destrucción de los radicales que se crean en la celulosa



Así se ve en el hábito de la curva de la figura XIX (pág. 75). Por otra parte, en la figura XX (pág. 76) vemos la variación de la cantidad de homopolímero frente a la concentración de catalizador. La producción de poliacrilato de

metilo aumenta a medida que aumenta la concentración de catalizador. Esto es debido a la gran concentración de Ce^{+4} que produce oxidación del doble enlace con producción de radicales y polimerización posterior. Al estudiar la variación de la temperatura, el % de injerto aumenta con la temperatura, figura XXIII (pág. 80) como era de esperar debido a la influencia que tiene la temperatura en la constante de velocidad: $K = A e^{-Ea/RT}$, pero entre 45 y 55°C el % de injerto se hace casi constante. Es decir, que el aumento en 10°C no tiene apenas efecto en la velocidad de reacción y es debido a que la difusión del monómero en la celulosa no es suficiente para que la temperatura actúe produciendo más cantidad de polímero injertado.

Cuando estudiamos la variación de la cantidad de homopolímero producido frente a la temperatura, figura XXIV (pág. 80) nos encontramos que sigue una curva de una polimerización normal, a causa de que la difusión no juega un papel tan importante como en el caso anterior, ya que el homopolímero se produce en la fase acuosa.

El tiempo es otra variable que interviene en el % de injerto, fig. XXV (pág. 92). Al aumentar el tiempo aumenta también el % de injerto y esto es lógico que suceda, pues al aumentar el tiempo de reacción damos ocasión a que todo el cerio presente actúe produciendo injerto. La velocidad de reacción va disminuyendo lentamente debido a que la concentración de monómero se va haciendo menor.

La cantidad de homopolímero producido a medida que aumenta el tiempo es mayor, fig. XXVI (pág. 82), pero la velocidad de homopolímero va aumentando a pesar de que la concentración de monómero se va haciendo menor, y es debido a que la velocidad de aparición de radicales es superior a la de desaparición.

La influencia de la concentración de monómero en el % de injerto la podemos ver en la figura XXVII (pág. 84). La curva presenta un máximo. Esto quiere decir que hay una concentración de monómero óptima, a la cual se produce el máximo % de injerto y después de esta concentración el exceso de monómero presente en el agua, agota los iones Ce^{+4} evitando que oxiden a los OH de la celulosa. Por otra parte, al existir tanto monómero en el agua, las ramas injertadas en crecimiento pueden sufrir reacciones de transferencia a monómero.

La influencia de la concentración de monómero en la cantidad de homopolímero producido se puede ver en la fig. XXVIII (pág. 84). Sigue el curso de una polimerización normal hasta que al final se hace constante debido a que llega a un estado en que la velocidad de producción de radicales se iguala a la velocidad de terminación.

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

=====

1ª.- Hemos estudiado la degradación fotoquímica de la nitrocelulosa en contacto con aire y en alto vacío. Las experiencias se han hecho con nitrocelulosa sola disuelta en acetona, en presencia de bencilo e hidroquinona como fotosensibilizadores, tanto en contacto con aire como en alto vacío, observándose que la degradación en presencia de aire es más acentuada que en alto vacío en todas las experiencias. Hemos estudiado la influencia que tiene el peso molecular en la degradación y se ha encontrado que al ser menor el peso molecular disminuye la degradación de la nitrocelulosa.

2ª.- Hemos sintetizado los copolímeros de injerto nitrocelulosa-metacrilato de metilo, nitrocelulosa-acrilato de butilo y nitrocelulosa-metacrilato de butilo, mediante iniciación fotoquímica en presencia de un fotosensibilizador. En el copolímero nitrocelulosa-metacrilato de metilo se ha estudiado la influencia que tienen en la reacción: la concentración de monómero, la concentración de fotosensibilizador, la influencia del tiempo de reacción y la influencia de la

temperatura, haciéndose las experiencias con dos fotosensibilizadores, la benzoina y el bencilo, para ver la influencia del tipo de fotosensibilizador en la reacción.

3a.- Hemos aislado estos copolímeros de las mezclas de reacción mediante extracción selectiva, a fin de realizar ulteriores estudios de sus propiedades.

4a.- Hemos aplicado la valoración turbidimétrica al estudio de las mezclas de los polímeros que se obtienen en las reacciones de síntesis, habiéndose obtenido, en todos los copolímeros sintetizados, diferentes intervalos de precipitación para el copolímero de injerto, los dos homopolímeros que forman el copolímero y una mezcla física de los homopolímeros en las mismas proporciones en que están en el injerto. Las curvas de valoración turbidimétrica en todos los copolímeros de injerto han sido continuas confirmándose la pureza de los mismos.

5a.- El estudio de los espectros de infrarrojo de los copolímeros de injerto nitrocelulosa-metacrilato de metilo, nitrocelulosa-acrilato de butilo y nitrocelulosa-metacrilato de butilo indican que son una superposición de los que se obtienen en el caso de los homopolímeros que forman cada uno de los copolímeros de injerto.

6a.- Hemos medido las viscosidades de los copolímeros sintetizados y aislados en estado puro y se han comparado estas

con las que poseen los homopolímeros. Las medidas de viscosidad nos indican que aparece una gran diferencia entre los valores que se obtienen para los copolímeros de injerto, los homopolímeros y mezclas físicas de los dos homopolímeros que forman el copolímero.

7a.- Hemos sintetizado los copolímeros de injerto celulosa-metacrilato de metilo, celulosa-acrilonitrilo, celulosa-metacrilato de butilo y celulosa-acrilato de metilo empleando sales de Ce^{4+} como iniciadores de polimerización.

En el copolímero celulosa-acrilato de metilo se ha estudiado la influencia que tienen en la reacción: la concentración de catalizador, la concentración de ácido nítrico, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y la concentración de monómero, habiéndose empleado la extracción selectiva para separar los homopolímeros de los injertos.

8a.- Hemos calculado una ecuación viscosimétrica para la nitrocelulosa en acetato de etilo a $26^{\circ}C$ y por medio de élla hemos seguido la variación del peso molecular al estudiar la degradación fotoquímica de la nitrocelulosa.

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

- (1). Houtz, R. y Adkins, H.J., J. Am. Chem. 50, C, 55, 1609 (1933)
- (2). Flory, P., J. Am. Chem. 60 C., 59, 241 (1937)
- (3). Mayo, F., J. Am. Chem., 50 C. 65, 2324 (1943)
- (4). Gillet, J. y Norrison, R., Nature, 173, 625 (1954)
- (5). Jones, M.H., Canad, J. Chem. 34, 948 (1956)
- (6). Geacintov, N., Stannett y Abrahamson, E., Makromol. Chem., 36, 52 (1960)
- (7). Mino, G. y Kaizerman, S., J. Polymer Sc., 31, 242 (1958)
- (8). Guzmán, G.M., An. Fis. Quim., 58 B, 193 (1962)
- (9). W. Wehr, Kolloid-Z, 88, 185, 290 (1939)
- (10). H. Campbell y P. Johnson, J. Polymer Sc., 5, 443(1950)
- (11). Dumas-Pregl. 91, Quantitative Organische Mikroanalyse, 7. Aufl.
- (12). G. Lunge y E. Weintraub, Z. angew. Chem. 12, 441, 467 (1899)
- (13). G. Lunge y J. Bebie, Z. angew. Chem., 14, 483, 507, 537,561 (1900)
- (14). G, Lunge, J. Am. Chem., 50 C, 23, 527 (1901)
- (15). J.J. Hermans, Pure and Applied Chemistry, 147, 5 (1962)
- (16). G, Mino y Kaizerman, J. Polymer Sc., 31, 242 (1959)
- (17). G, Mino y Kaizerman y E. Rasmussen, J. Polymer Sc., 38, 393 (1959)
- (18). Allen, P.W., "Technique of Polymer Characterization"
- (19). Hartley, F.D., J. Polymer Sc., 34, 397 (1959)

- (20). Baker, C.A. y Williams, R.J.P., J. Chem. Soc., 2352 (1956)
- (21). Melville, H.W. y Stead, B.D., J. Polymer Sc., 16, 505 (1955)
- (22). Oth. Bull., Soc. Chim. Belges, 58, 285 (1949)
- (23). Morey, D.R. y Tamblyn. J.W., J. App. Phys., 16, 419 (1945)
- (24). Guzmán, G.M., Rev. Ciencia Apl., nº 12 (1950)
- (25). Kraemer, E.O., Ind. Eng. Chem., 30, 1200 (1938)
- (26). Huggins, M.L., J. Am. Chem., 30 C, 64, 2716 (1942)
- (27). Gee, G., Trans. Faraday Soc., 40, 261 (1944)
- (28). Huggins, M.L., Ann. N.Y. Acad. Sc., 44, 341 (1943)
- (29). G.M. Guzmán, "Aportación al estudio del peso molecular" y de la distribución de tamaños moleculares en altos polímeros". Patronato "Juan de la Cierva", Madrid, 1956
- (30). S.R. Carter y B.R. Record, J. Chem. Soc., 660, 664 (1939)
- (31). Cellulose y Cellulose derivatives, High Polymers, 5, 1035
- (32). C.D. Hurd, The Pyrolysis of Carbon, compounds, Chemical Catalog Co. N.Y. 1929, pp. 556-9
- (33). F.B. Cramer, T.S. Gardner y C.B. Purves, Ind. Eng. Chem. Anal, Ed., 15, 319 (1943)
- (34). L.F. Mc Burney, Ind. Eng, Chem., 41, 1251 (1949)
- (35). E.F. Evans y L.F. McBurney, Ind. Eng. Chem., 41, 1256(1949)
- (36). Cellulose and cellulose derivatives. High Polymers, 5, 1027
- (37). Cellulose and cellulose derivatives. High Polymer, 5, 1047
- (38). L.F. McBurney, 5, 168 Cellulose Part I, High Polymers
- (39). P.W. Cunliffe y F.O. Farrow, Shirley Inst. Mem., 7, 1 (1928)
J. Textile Inst. 19 T, 169 (1929)
- (40). R.A. Stillings y R.J. Van Nostrand, J. Am. Chem. Soc., 66, 753 (1944)
- (41). E. Heuser y G.N. Chamberlin, J. Am. Chem. Soc., 68, 71(1946)

- (42). T.S. Lawton, Jr. y H.K. Nason, Ind. Eng. Chem. 36, 1128 (1944)
- (43). P. Pascal y J. Grevy, Compt. rend 195, 726, 896 (1932)
- (44). G.M. Guzmán, nº 2 feb., 189, B. Química, Anales Real Soc. Esp. Fis. Química (1962)
- (45). F.R. Duke, J. Am. Chem. Soc., 69, 2885, 3054 (1947)
- (46). F.R. Duke, J.A.A. Forist, J. Am. Chem. Soc., 71, 2790 (1949)
- (47). F.R. Duke y R.F. Bremer, J. Am. Chem. Soc., 73, 5179 (1951)
- (48). H.G. Offner. Thesis, Stanford University, Sept. (1957)
- (49). M. Ardon, J. Chem. Soc., 1811 (1957)
- (50). G. Hargreaves y L.H. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., 51, 1105 (1955)
- (51). D.M. West y D.A. Skoog, J. Am. Chem. Soc., 82, 280 (1960)
- (52). T.J. Hardwick y E. Robertson. Can. J. Chem. 29, 818, 828 (1951)
- (53). M.S. Sherril, C.B. King y R.C. Spooner, J. Am. Chem. Soc., 81, 1494 (1959)
- (54). H.M. Guzmán, "Cinética de la polimerización de acrilonitrilo en fase heterogénea por el sistema redox cerio-dimetilformamida". En prensa. Anales de la Real Soc. Esp. Fis. Quim.
- (55). G.M. Guzmán, febrero nº 2, 193 B, Química Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím. (1962)
- (56). Cellulose and Cellulose derivatives, part II, High Polymers 1019
- (57). R.A. Stillings y R.J. Van Nostrand, J. Am. Chem. Soc., 66, 753 (1944)
- (58). E. Heuser y G.N. Chamberlin, J. Am. Chem. Soc., 68. 79(1946)
- (59). J.L. Bolland y G. Gee. Trans. Faraday Soc. (1947), nº 2.117
- (60). G.F. Collis y C.N. Hinshelwoo. Discussions Faraday Soc., 1947. nº 2, 117
- (61). A. Robertson y W.A. Waters, Trans. Faraday Soc., 42, 201 (1946)

- (62). Cellulose and Cellulose derivatives part I, High Polymers
- (63). D.A. Clibbens y B.P. Ridge, J. Textile Inst, 19, T, 389 (1928)
- (64). G.F. Davidson, J. Textile Inst. 29, T 195 (1938)
- (65), G.F. Davidson, J. Textile Inst. 26, T 174 (1934)
- (66). G.F. Davidson, J. Textile Inst. 27, P 144 (1936)
- (67). G.F. Davidson, J. Soc. Dyers Colonist 56, 58 (1940)
- (68). J.F. Hasking y M.J. Hogbed, J. Org. Chem. 15. 1264 (1950)
- (69). D. Ent. E.H. Cole y N.S. Wooding, Textile Research J. 19 527 (1949)
- (70). D. Ent, E.H. Cole y N.S. Wooding, Textile Research II, 19 609 (1949)
- (71). G.M. Guzmán, Julio-Agosto, 519, B. Química, Anales real Soc. Esp. Fis. Quim. (1963).