

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la cloración de polibutadienos estereo-específicos
de alto contenido en cloro**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María del Brio León

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326695506

T₁
66.0
BRI

**ESTUDIO DE LA CLORACION DE POLIBUTADIENOS ESTEREO -
ESPECIFICOS DE ALTO CONTENIDO EN CLORO**

MEMORIA

que presenta

JOSE M^º DEL BRIO LEON

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

624987463

637390144



**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA**

~~3074~~
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Registro **34086**

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO

Patronato "Juan de la Cierva" (C. S. I. C.)

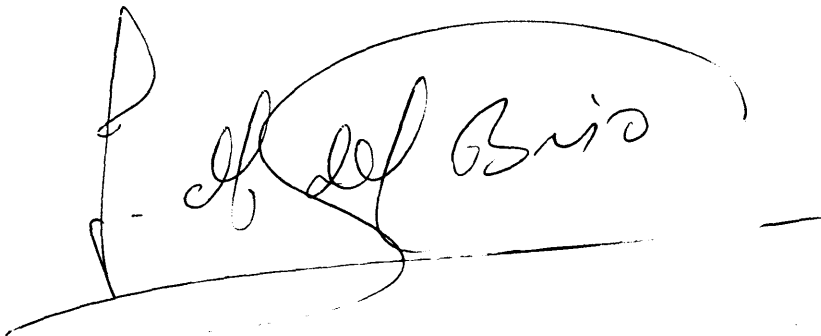
Madrid, 1972.

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" (C. S. I. C.) bajo la dirección del Dr. D. Luis Martín Vicente, a quien expreso mi agradecimiento por su constante ayuda y magisterio.

Al Instituto de Plásticos y Caucho mi reconocimiento más sincero por las facilidades dispensadas para la realización de este trabajo.

Quiedo agradecer a la Dra. J. Bellanato del Instituto de Optica su ayuda en la Interpretación de los espectros de I. R., al Dr. M. Rico su colaboración en la parte correspondiente al estudio por R. M. N. Especial agradecimiento quiero expresar al Prof. Diaz Peña por sus sugerencias y consejos.

Madrid, febrero de 1972

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M. Rico". The signature is written in a cursive style and is positioned below the typed text. A horizontal line is drawn across the page below the signature.

**Una de las pocas libertades
que la vida nos permite es
la de poder complicarnos.**

A mi madre.

INDICE

	<u>Pag.</u>
INTRODUCCION	I
ANTECEDENTES	VI
I. ESTUDIO DE LA CLORACION DEL CIS- Y TRANS-1,4 POLIBUTADIENO	1
A. CLORACION DE CIS- Y TRANS- 1,4 P.B. POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	2
Análisis de cloro	5
1. ESTUDIO DEL MECANISMO DE CLORACION DEL TRANS-1,4 POLIBUTADIENO	12
Resultados	13
Discusión	23
2. ESTUDIO DEL MECANISMO DE CLORACION DEL CIS- 1,4 POLIBUTADIENO	43
Resultados	44
Discusión	58
B. CLORACION DE CIS- Y TRANS-1,4 P.B. POR ES- PECTROSCOPIA INFRARROJA	66
Introducción	66
Interpretación de los espectros	67
II. DESCOMPOSICION TERMICA DE POLIBUTADIENOS CLORADOS	92
A. METODOS INSTRUMENTALES SIMPLES	94
B. METODOS INSTRUMENTALES ASOCIADOS	96
C. RESULTADOS	97

1. Termobalanza	97
2. Termogravimetría-Espectroscopía Infrarroja	103
3. Cromatografía Pirofítica	108
a) Análisis de muestras por cromatografía pirofítica	108
b) Análisis de muestras por termogravimetría- cromatografía pirofítica	116
4. Termogravimetría -Cromatografía de gases	120
5. Espectroscopía de ultravioleta y visible	127
III. ESQUEMAS CINETICOS DE LA REACCION DE DEGRA- DACION	130
1. Esquema para la Estructura I	132
2. Estudio comparativo de la degradación de PVC cabeza-cola y PVC cabeza-cabeza	137
3. Esquema para la Estructura II	140
4. Esquema para la Estructura III	145
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
I. CLORACION DE CIS- Y TRANS-1,4 POLIBUTADIENO	150
1. Métodos experimentales de análisis	159
2. Preparación de muestras para I. R.	160
3. Preparación de muestras para R. M. N.	163
4. Métodos de cálculo empleados en R. M. N.	165
II. DESCOMPOSICION TERMICA DE POLIBUTADIENOS CLORADOS	178
1. Instrumentación	178
2. Procedimientos experimentales	179
CONCLUSIONES	192
BIBLIOGRAFIA	

INTRODUCCION

Las primeras halogenaciones que se hicieron en el campo de los elastómeros se realizaron sobre el caucho natural y no perseguían otro fin que el de familiarizarse con las propiedades químicas y constitución del caucho. Así por ejemplo, se sabe que ya Fourcroy (1775 - 1809) hizo reaccionar caucho con cloro gaseoso. H. Traum logró, en 1859, efectuar la primera cloración, por la que se obtuvo como producto de reacción un polvo blanco. Al mismo tiempo Englehar Havemann y Day, publicaron patentes sobre procedimientos de cloración del caucho. En 1888 Gladstone e Hilbert trataron por primera vez de estudiar sistemática y científicamente la constitución del caucho clorado. Dentro de esta misma dirección de trabajo pueden citarse las investigaciones realizadas por Kirchhoff y Nielsen.

Hasta 1952 y gracias a los trabajos de Alliot y Orsini no se consiguió conocer, con suficiente exactitud, la composición y constitución químicas del caucho clorado.

Al principio del desarrollo técnico del caucho clorado, únicamente se pretendía aprovechar las buenas propiedades del caucho, para la obtención de pinturas resistentes a los productos químicos. Peachy creó en 1915 el primer procedimiento, técnicamente interesante, pero tuvieron que pasar unos 15 años más para que fuese lanzado al mercado el primer caucho clorado, realmente utilizable en la industria.

El empleo del caucho clorado, interrumpido en los años de la 2ª guerra mundial, aumentó en la pasada década en todos los países industriales, de suerte que hoy día se ha convertido en una materia prima indispensable para las industrias de barnices, esmaltes, pinturas, adhesivos y tintas de imprenta. Debido a que para lograr un caucho clorado de alta calidad, se precisan medios técnicos bastante importantes, la producción de este tipo de material es privativo de un número de fabricantes muy reducido.

En los últimos años, las investigaciones sobre la cloración del caucho, continúan progresando a gran ritmo existiendo, en términos generales, una doble finalidad :

- Estudiar el mecanismo químico de la cloración
- Sintetizar nuevos productos

A pesar de haberse desarrollado varias teorías para explicar los hechos experimentales, debemos admitir sin embargo, que no se conoce ni la estructura detallada ni el mecanismo químico de la cloración del caucho.

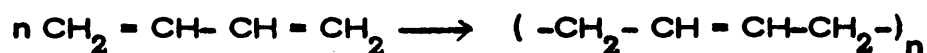
Por lo que respecta a nuevos productos, se trata de encontrar materiales con propiedades similares, e incluso superiores, permitiendo ampliar el campo de posibles aplicaciones. A este respecto pueden citarse: impregnaciones contra el fuego y la humedad, láminas para embalajes y filamentos, lubricación en la transformación de materiales plásticos, para mejorar el aspecto exterior de éstos, revestimientos y aislamientos eléctricos, adhesivos, etc.

Debido a esta gran diversidad de aplicaciones y a la gran importancia que muchas de ellas tienen, se prevé que las posibilidades de aplicación de estos productos aumentará en forma progresiva en los próximos años.

En nuestro trabajo se han seguido también dos direcciones : Por una parte nos proponemos contribuir, con nuevos datos, al estudio químico del mecanismo de cloración, y por otra, dirigir la síntesis hacia sustancias que creemos más interesantes en el momento actual, desde el punto de vista económico y de nuevas aplicaciones.

Con vistas a estos fines, el polibutadieno ofrecía las mejores condiciones, por lo que se tomó como material de partida.

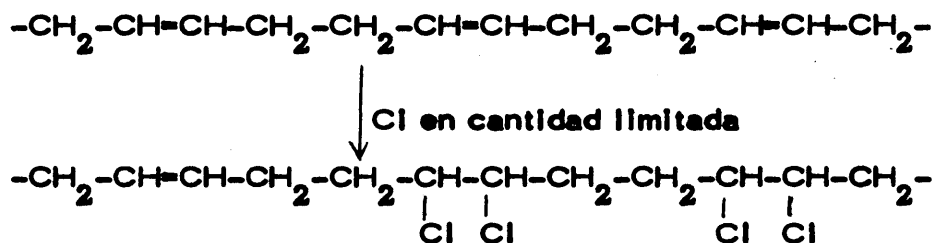
Los dobles enlaces que quedan libres después de la polimerización en 1,4 del butadieno, ofrecen la posibilidad de una introducción posterior de átomos de cloro :



El aporte de cloro puede realizarse en dos etapas :

- 1) Adición de cloro a los dobles enlaces
- 2) Sustitución de hidrógeno por átomos de cloro

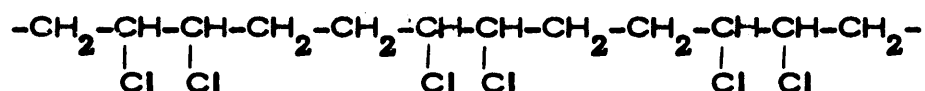
Si la adición de cloro es parcial, se obtendrán productos que conservan las propiedades y características de un caucho.



Este material, en el que aun quedan dobles enlaces libres, sería susceptible de ser vulcanizado, produciendo la reticulación de las cadenas a través de los pocos enlaces dobles en los que no ha habido adición de cloro.

El estudio de la cloración del polibutadieno con bajo contenido en cloro está siendo objeto de un amplio estudio en la Sección de Caucho de nuestro Instituto de Plásticos y Caucho.

Si la cloración se lleva de forma que se produzca la adición total de cloro a los dobles enlaces, se obtiene un polícloruro de vinilo (PVC) cabeza - cabeza.



Sus propiedades no deben ser muy diferentes a las del PVC convencional cuya estructura es cabeza - cola. Esto deja entrever la posibilidad de obtención de PVC cabeza - cabeza a partir de polibutadieno, así como también la de productos, que al tener una parte de los monómeros de butadieno clorada y otra no, se asemejarían a copolímeros de butadieno - cloruro de vinilo, que serían más difíciles de obtener mediante procesos de copolimerización.

Por adición y sustitución totales se llegaría a obtener productos con un elevado contenido en cloro que le conferiría unas características muy especiales.

El objeto del presente trabajo consiste en estudiar la cloración del polibutadieno desde el momento en que se han saturado los dobles enlaces y ha perdido, por tanto toda posibilidad de comportamiento como caucho.

Se ha considerado especialmente interesante, el estudio de la cloración del polibutadieno en relación con sus isómeros cis- y trans- ya que se ha supuesto que la estereo-especificidad de la molécula podría influir en el mecanismo de cloración.

El estudio del mecanismo de cloración puede ser seguido por muy diversos procedimientos. En el presente trabajo se ha elegido la Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N.) y la Espectroscopía Infrarroja.

La primera, ha permitido realizar el estudio cuantitativo de la variación de los diferentes grupos funcionales a lo largo del proceso de cloración, mientras que la segunda ha sido especialmente útil para determinar las distintas configuraciones estereoespecíficas de la molécula además de suministrar una gran información cualitativa sobre la estructura molecular de los diferentes productos.

Para tener un conocimiento más profundo de los polibutadienos clorados, se juzgó conveniente estudiar su degradación térmica, no sólo por el hecho de no existir datos bibliográficos al respecto, sino también, porque en la actualidad se trabaja intensamente en esta línea con productos similares, tales como el PVC, el policloruro de vinilo clorado (PVCC) o el policloruro de vinilideno (PVDC) pudiéndose llegar a un mejor conocimiento de estos productos y posibilitando una más amplia y mejor aplicación.

Además de la importancia que el presente trabajo pueda tener para el conocimiento de la cloración del polibutadieno, y de los productos resultantes, es necesario tener en cuenta que en España se fabrican polibutadienos comerciales y por tanto cualquier nuevo desarrollo, repercutiría en una mayor aplicación de estos elastómeros.

Es de destacar así mismo, que al ser el procedimiento de cloración relativamente sencillo, sería posible incorporarlo al mismo proceso de polimerización del butadieno, pues bastaría pasar cloro gaseoso a través del polibutadieno cuando se encuentra en disolución.

ANTECEDENTES

Los antecedentes que han servido de orientación y ayuda para realizar el presente trabajo, son los siguientes :

- a) Antecedentes en la cloración de caucho en general
- b) Antecedentes en el estudio de la cloración de polibutadienos
- c) Antecedentes en la cloración y degradación de productos similares a los polibutadienos.

a - Antecedentes en la cloración de caucho en general

En la Introducción ya se ha citado, de forma cronológica, la cloración del caucho. Sin embargo, como es lógico, la mayor parte de estos estudios no podían tener una aplicación práctica en nuestro caso, unas veces por tratarse de trabajos con un interés meramente histórico y otras por no tener ninguna repercusión en nuestro tema concreto. Sin embargo, existen unos pocos que en mayor o menor grado nos han sido útiles, bien para introducirnos en el tema o bien por facilitarnos datos concretos que nos ayudaran a la resolución de nuestro tema de estudio y que por tanto podemos considerar como antecedentes. Citaremos los más importantes :

M. Trousier (1) estudia en 1955 la cloración del caucho (poliisopreno) y de los productos resultantes de la cloración parcial, empleando métodos físicos y químicos; este autor llega a proponer un mecanismo de cloración, que está de acuerdo con los resultados analíticos obtenidos en 1943 por Bloomfield (2) y en el que se hace intervenir reacciones

de ciclación que confirman la estructura cíclica que ya Alliot (3) había atribuido a los cauchos clorados.

Este trabajo ha servido de orientación en cuanto a la elección de los métodos a emplear, en el proceso de cloración, aunque, como es lógico, actualizándolos de acuerdo con las técnicas más modernas.

En nuestro Instituto de Plásticos y Caucho ya se tenía una cierta experiencia sobre la cloración del caucho (4), y su aplicación a la fabricación de pinturas anticorrosivas.

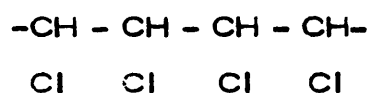
b- Antecedentes en el estudio de la cloración de polibutadienos.

La primera referencia bibliográfica relativa a la cloración de polibutadienos, data de 1957, en la que P. J. Canterino (5) estudia la cloración de copolímeros de butadieno-estireno en varios disolventes, poniendo en evidencia el carácter iónico de las reacciones de cloración y asignando un papel primordial al disolvente en los procesos de ciclación y entrecruzamiento. Sin embargo, en este estudio no se tiene en cuenta la estereoespecificidad de los polibutadienos empleados, y no se alcanza más que un 62 por ciento de cloro. Además utiliza el método de Volhard para el análisis de cloro, que como se ha comprobado, da errores por defecto para productos con contenido alto de cloro.

El primer dato bibliográfico que se posee sobre la cloración de los isómeros cis- y trans- del polibutadieno, data del año 1966 y pertenece a un trabajo de Murayama y Amagi (6). Se estudian las variaciones de isomería que ocurren en los dobles enlaces durante el proceso de cloración: se llega a la conclusión, de que en la cloración del isómero

trans-, el cloro se adiciona directamente al doble enlace, mientras que en el caso del cis- tiene lugar una isomerización a trans- antes de adicionarse al cloro.

En el mecanismo de cloración por el propuesto se llega a la estructura siguiente :



Sin embargo, en nuestro trabajo se llega a conclusiones distintas, poniendo de manifiesto por medio de la R.M.N., que la estructura final por cloración posee, no solo grupos -CHCl- sino también grupos -CH₂- y CCl₂-.

Más recientemente se ha publicado otro trabajo (7) en el que se estudia, por medio de R.M.N., la variación de grupos funcionales durante la cloración de polibutadienos pero solamente en el período comprendido entre 55 y 70 por ciento de cloro. Además se emplea un polibutadieno comercial, que posee mezcla de estructuras cis-, y trans- y vinil. La resolución de los espectros que se dan es bastante deficiente a pesar de haberse trabajado a 160°C. En este trabajo a pesar de no haber sido posible emplear temperaturas altas, se consigue una mejor resolución trabajando a concentraciones muy altas, que creemos no han sido utilizadas nunca hasta ahora.

J.L. Binder (8) hace un estudio con diversos elastómeros de polibutadieno haciendo referencia a las longitudes de onda de las distintas bandas en los espectros de I.R.

c - Antecedentes en la degradación térmica de polibutadienos.

La degradación térmica de polibutadienos clorados, no había sido estudiada todavía, sin embargo, algunos trabajos sobre la cloración o degradación de PVC, PVDC o productos similares, han sido de gran ayuda, unas veces porque las técnicas empleadas eran aplicables a la cloración o degradación de los polibutadienos, otras, porque sus resultados servían para corroborar los nuestros, dada la similitud de estructuras. Citaremos los más representativos.

R. R. Stromberg (9) trata la descomposición térmica del PVC, estudiando, por medio de la espectroscopía de masas, los productos resultantes de esta descomposición. Calcula las energías de activación y propone un mecanismo de deshidrocloración por medio de radicales libres.

Nos ha servido de orientación para conocer los productos desprendidos en la degradación y adaptar inicialmente nuestras condiciones cromatográficas a estos productos.

J. Petersen (10) estudia la cloración del PVC y da la variación de los grupos funcionales a lo largo de la cloración, utilizando R. M. N.

Nos ha sido especialmente útil para establecer el método matemático del cálculo del grado de sobrecloración.

D. H. Grant (11) estudia la pirólisis del policloruro de vinilideno en varios disolventes. Discute los posibles mecanismos de degradación y la formación de triples enlaces. Pone en evidencia, por espectroscopía, la formación de estructuras aromáticas.

Nos sirvió de orientación en la aplicación de esta moderna técnica de la pirólisis en el campo de los polímeros.

Otra interesante aplicación de la pirólisis cromatográfica, que nos fue de gran ayuda, la encontramos en el trabajo de M. O'Mara (12) que asocia esta técnica con la espectrometría de masas para analizar los productos de pirólisis del PVC, poniendo en evidencia la formación de hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

Capítulo aparte merecen los antecedentes bibliográficos encontrados en los trabajos de Philippe Berticat (13) cuyos estudios sobre la cloración y degradación del PVC se han seguido muy de cerca,

Recientemente, se ha realizado un estudio sobre P.B. clorados (con bajo contenido en cloro) en la Sección de Caucho del Instituto de Plásticos y Caucho.

I - ESTUDIO DE LA CLORACION DE CIS-
Y TRANS- 1,4 POLIBUTADIENO

A- POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR, (R. M. N.)

Desde el momento que se pudo contar con la R. M. N. como una técnica más, el químico tuvo en su mano una herramienta especialmente útil para el estudio de estructuras moleculares. Sin embargo su aplicación al campo de los polímeros, aunque muy importante, ha sido menos marcada que en otras parcelas de la química orgánica. Esto puede deberse, bien al hecho de que no siempre los polímeros presentan una solubilidad suficiente en los disolventes que son empleados en esta técnica ó también a que las interacciones entre los distintos protones son mucho más marcadas en sustancias poliméricas que entre moléculas orgánicas simples, lo cual hace que la resolución del espectro sea peor para estas sustancias. (23) (24)

En nuestro caso, los polibutadienos presentan estos mismos inconvenientes. La solubilidad en cloroformo deuterado, que fue el disolvente principalmente empleado, es suficiente, si bien extraordinariamente lenta y da lugar a productos de gran viscosidad, muy difíciles de manejar. (28)

En cuanto a la resolución, a medida que se va aumentando el grado de cloración, las bandas debidas a cada tipo de protones van haciéndose más anchas y el espectro va perdiendo resolución. Esto es debido, a que cada vez va siendo mayor el número de protones distintos, pues, aunque pertenezcan a un mismo grupo, los alrededores son ligeramente diferentes; esto se refleja en pequeñas variaciones en el espectro con el consiguiente ensanchamiento de las bandas. Ahora bien, trabajando en las condiciones más adecuadas, se pueden conseguir espectros con una resolución suficiente y que son de gran utilidad para conocer la estructura molecular incluso de polibutadienos con un elevado porcentaje de cloro. (47) (48) (49)

Por lo tanto, utilizando muestras con distintos grados de cloración, mediante los correspondientes espectros, se puede seguir las variaciones estructurales que se producen durante el transcurso de la cloración.

Las variaciones pueden ser seguidas desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo; en el segundo aspecto, radica la superioridad de esta técnica frente a cualquier otra que pudiera utilizarse.

Primeramente se realizó el estudio con el isómero trans-. Se buscaron los disolventes más adecuados así como la forma de preparar las muestras, concentración, etc., de manera que la resolución de los espectros fuera la mejor posible.

Cuando se comenzó el estudio con el isómero cis-, se trató de emplear las mismas condiciones que se habían empleado con el trans-; sin embargo, se observaron ciertas diferencias de solubilidad entre uno y otro; lo mismo puede decirse en cuanto a la distinta influencia de activadores, tales como la luz; todo ello hizo que la cloración de este isómero supusiera un trabajo más laborioso de lo que en principio cabía esperar.

Hay que hacer constar, que saturados los dobles enlaces por la entrada de átomos de cloro, se obtiene, para ambos isómeros, la misma estructura y que, es la correspondiente a un PVC cabeza-cabeza, desapareciendo (al menos es lo que se supone) todo vestigio de su procedencia.

Por tanto, parecía innecesario estudiar el periodo de sobrecoloración para cada isómero aisladamente, ya que debería ser muy similar. Sin embargo, y aunque hay que reconocer que los resultados fueron muy similares, no se descarta la posibilidad de que la interpretación de las pequeñas diferencias, sirvan de ayuda en futuras investigaciones para conseguir nuevos logros.

El no disponer de un aparato con control de la temperatura de la muestra, fue un serio inconveniente, pues la resolución se podía haber mejorado. Sin embargo trabajando a concentraciones muy elevadas (300 mg/ml), con las dificultades que esto entraña, conseguimos salvar esta dificultad.

Así mismo, con el empleo de un espectrofotómetro de 100 MHz se hubiera podido obtener con mayor detalle, la estructura fina de estos productos.

ANALISIS DE CLORO

ANALISIS DE CLORO

El primer problema que se planteó en el estudio de los polibutadienos clorados, fue el análisis de cloro.

Los datos relativos al porcentaje de cloro de las muestras, tiene una importancia básica para este tipo de estudio ya que de ellos dependen y en ellos se basan, muchos de los cálculos y muchas de las deducciones que se realizan. Por esta razón se ha puesto el mayor interés, en que estos datos fueran lo más exactos posibles. (38) (39) (40) (41)

Se estudiaron una serie de métodos para el cálculo directo del porcentaje de cloro, como son :

- Método Schöniger (con algunas variantes)
- Bomba de Parr
- Método de Volhard
- Método de Ballester-Riera

Cada uno de estos métodos tiene un area de aplicación en el cual sus resultados son más fidedignos.

Se ha trabajado principalmente con el Método Schöniger en el que se introdujeron, pequeñas variaciones para poder adaptarlo a toda la gama de productos clorados con que se ha trabajado, y que puede llegar en ocasiones hasta más de un 70% de cloro. Sin embargo, en algunos casos se corroboraron los resultados obtenidos por este método con los obtenidos por cualquiera de los demás, principalmente con los datos por el Laboratorio de Análisis del Patronato "Juan de la Cierva" de Barcelona.

Dada la importancia primordial que tienen los análisis de cloro, se han utilizado también dos métodos indirectos para su determinación :

- R.M.N.
- Análisis elemental de carbono e hidrógeno (por diferencia a cien se obtiene el porcentaje de cloro)

A partir de los espectros de R.M.N. se ha desarrollado un método totalmente original, para determinar no sólo el porcentaje de cloro de una muestra, sino también el de carbono e hidrógeno. Su sensibilidad, está en función de la exactitud del método empleado para medir las áreas de los diferentes picos del espectro.

En muestras que están constituidas solamente por carbono, hidrógeno y cloro, es decir, que carecen de oxígeno, se puede hacer el análisis elemental de carbono y de hidrógeno y por diferencia a cien sacar el contenido en cloro.

El oxígeno es el único elemento que puede estar presente en la molécula, debido principalmente a un proceso de oxidación. Su presencia es fácilmente detectable por I.R.

Esta serie de posibilidades de análisis de cloro, se contrastó con sustancias-patrón, cuyo contenido en cloro era conocido exactamente, y viéndose cuáles se adaptaban mejor según se tratara de sustancias con altos o bajos contenidos en cloro.

Así se llegó a la conclusión de que para contenidos bajos y medios de cloro (hasta aproximadamente 50%) eran perfectamente aceptables los resultados procedentes de los siguientes métodos :

- Método de Schöniger
- Bomba de Parr
- Método de Volhard

Para contenidos altos de cloro por encima de 70% se podrían emplear los siguientes :

- Método de Schöniger (modificado con un coadyuvante de la combustión)
- Método de Ballester-Riera

Además, por supuesto, se pueden emplear en cualquier caso los métodos de R.M.N. y de diferencia a cien de la suma de los porcentajes de carbono e hidrógeno.

Para el caso concreto de las muestras empleadas en la cloración del trans-, se siguió el procedimiento que se describe a continuación y que se detalla en la tabla I.

El porcentaje de cloro empleado en los cálculos con las cinco primeras muestras se obtiene como media de los porcentajes obtenidos por análisis de cloro según el método de Schöniger y el deducido por diferencia a partir de los porcentajes de carbono e hidrógeno realizados por análisis elemental.

Para las restantes muestras, el porcentaje de cloro se obtiene como media, entre el deducido a partir del análisis elemental de carbono e hidrógeno y el obtenido a partir del espectro de R.M.N. (ver Parte Experimental).

La razón de este distinto sistema de cálculo, radica en que el método de Schöniger no es adecuado para muestras con contenidos altos de cloro, pues da errores por defecto debido a la incompleta combustión de la muestra. (39)

Es necesario hacer constar, que cuando se utiliza el método por periodos, para calcular el porcentaje de los distintos grupos en las mues -

TABLA I. PORCENTAJES DE CLORO EMPLEADOS PARA
LOS CALCULOS DEL ISOMERO TRANS-.

Muestra	% Cl análisis	% Cl deducido C, H	% Cl empleado
B-III-1	15, 3	14, 9	15, 1
B-III-2	25, 9	25, 6	25, 8
B-III-3	35, 6	35, 2	35, 4
B-III-4	48, 1	48, 7	48, 4
B-III-5	53, 8	54, 0	53, 9

Muestra	% Cl deducido C, H	% Cl por R. M. N.	% Cl empleado
B-III-6	55, 3	55, 5	55, 4
B-III-1	58, 4	58, 2	58, 3
B-II-3	64, 4	64, 0	64, 2
B-II-4	66, 7	66, 3	66, 5
B-II-5	66, 4	66, 8	66, 6
B-II-6	67, 4	68, 0	67, 8
B-III-5	72, 6	72, 4	72, 5

tras B-III-6, B-II-1, B-II-3, B-II-4, B-II-5 y B-II-6, se emplea un tanto por ciento de cloro, que se ha obtenido de una media de valores, en la que interviene el tanto por ciento de cloro deducido del método directo. Esto hace que los valores obtenidos para estas muestras, por estos dos métodos, no sean totalmente independientes. Quizá fuera más correcto, utilizar solamente, el tanto por ciento de cloro deducido del análisis de carbono e hidrógeno, pero esto nos daría resultados menos exactos.

Para el caso del isómero cis- se aplicó el mismo procedimiento.

Los porcentajes de cloro empleados en cada caso se detallan en la tabla II.

TABLA II. PORCENTAJES DE CLORO EMPLEADOS PARA EL ISOMERO CIS-.

Muestra	% Cl análisis	% Cl deducido C, H	% Cl por R. M. N.	% Cl empleado
C-VII-1	20, 8	21, 0	22, 9	21, 6
C-IV-1	30, 9	29, 1	30, 5	30, 2
C-VII-2	34, 4	34, 5	34, 2	34, 4
C-IV-2	47, 7	49, 0	49, 8	48, 8
C-IV-3	55, 7	55, 7	55, 6	55, 6
C-V-2	57, 0	57, 2	56, 0	56, 7
C-IX-2	60, 6	60, 0	61, 0	60, 5
C-IX-3	62, 0	62, 3	64, 0	62, 8

Muestra	% Cl análisis	% Cl deducido C, H	% Cl por R. M. N.	% Cl empleado
C-VI-5		66, 7	67, 3	67, 0
C-VI-6		69, 0	70, 2	69, 7
C-IX-5		71, 6	71, 2	71, 4
C-IX-8		72, 9	72, 8	72, 8

1- ESTUDIO DEL MECANISMO DE CLORACION DEL TRANS- 1,4 POLIBUTADIENO.

RESULTADOS

Para llevar a cabo este estudio se utilizaron trece muestras, de las cuales se hicieron los correspondientes espectros de R.M.N. Doce corresponden a productos con distintos contenidos en cloro y la restante al trans-1, 4 polibutadieno de partida.

En la Fig. 1 están representados once de estos espectros colocados en orden creciente de porcentaje en cloro, en los que se puede ver la variación de las bandas a lo largo del proceso.

El espectro de polibutadieno original presenta solamente dos bandas bastante finas y perfectamente definidas a $\tau = 4,53$ y $\tau = 7,95$ correspondientes a los protones de los grupos $-CH=$ y $-CH_2-$ respectivamente. El área bajo la curva correspondiente al $-CH_2-$, es exactamente el doble que la correspondiente a los $-CH=$, ya que corresponde a doble número de protones.

En los productos clorados pueden aparecer cuatro bandas correspondientes a los grupos siguientes :



La banda correspondiente a los grupos $-CH_2-$, va perdiendo altura, pero su área permanece constante o más bien aumenta ligeramente hasta que el polímero alcanza un 50% de cloro; después continúa ensanchándose, pero su área va disminuyendo progresivamente a medida que aumenta la cloración.

La banda correspondiente a los grupos $-CH=$ tiene un valor máximo en el polibutadieno de partida, para después hacerse más pequeña y desaparecer cuando se ha alcanzado un 53% de cloro aproximadamente.

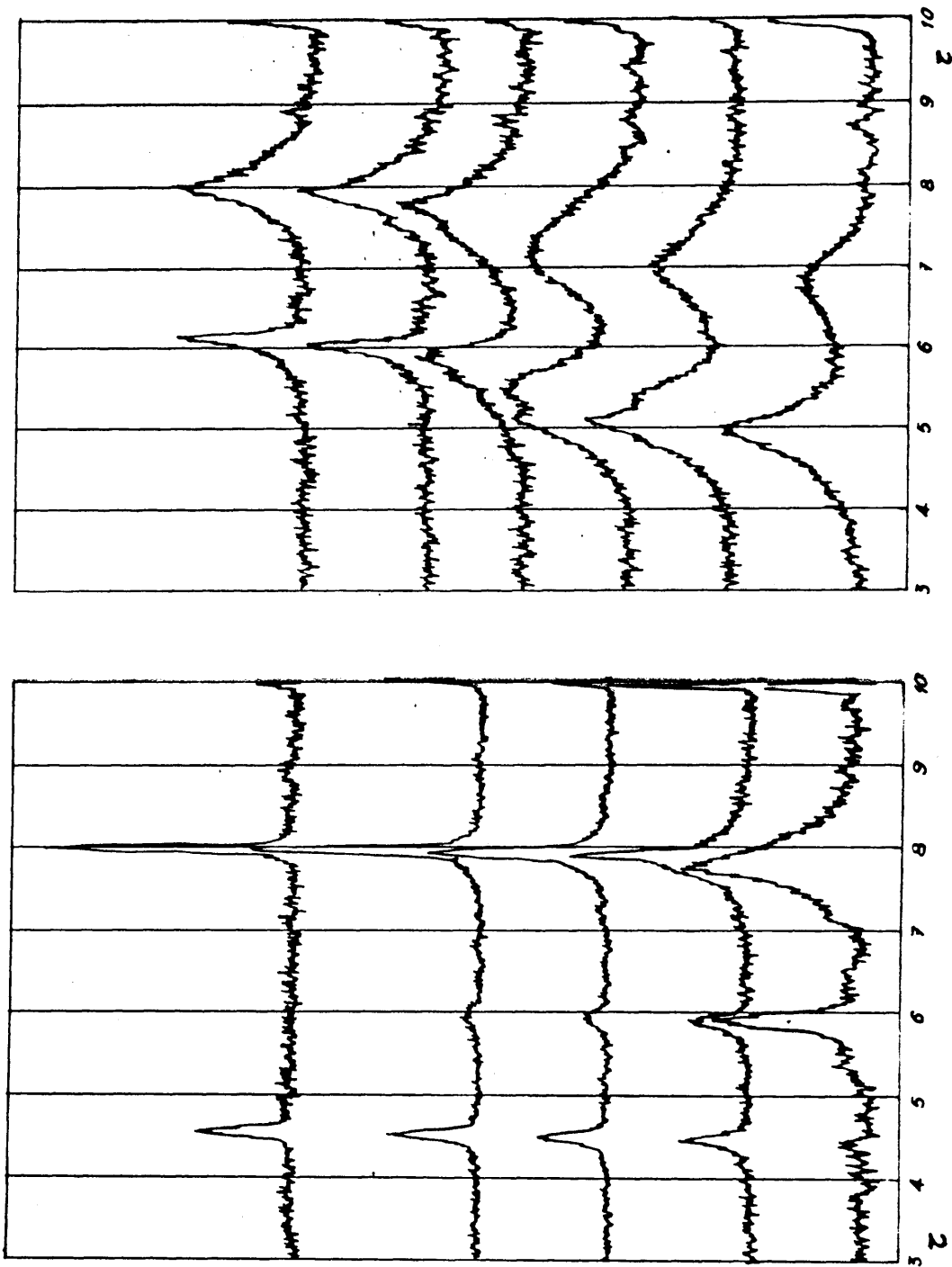


FIG. 1. ESPECTROS DE R.M. N. PARA EL TRANS-1, 4 POLIBUTADIENO Y PRODUCTOS DE CONTENIDO EN CLORO CRECIENTE.

La banda relativa a los grupos $-\text{CHCl}-$ aparece ya en la muestra menos clorada a un valor de $\zeta = 5,9$. Su área aumenta al aumentar el porcentaje de cloro en el polímero.

El grupo $-\text{CCl}_2-$ no tiene banda propia en R. M. N. por no tener protón alguno; sin embargo, se puede determinar ya que los grupos $-\text{CHCl}-$ que tienen al lado un grupo $-\text{CCl}_2-$ dan una señal característica que aparece al principio como un hombro de la banda de estos en la parte del espectro de ζ más baja para después ir aumentando de tamaño y quedar, en los productos más clorados, un sólo pico de $-\text{CHCl}-$. Por tanto el área de este pico corresponderá también a la cantidad de grupos $-\text{CCl}_2-$. (25)

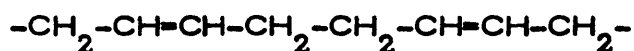
En cuanto a la forma y posición de las bandas a lo largo del proceso de cloración, pueden sacarse las siguientes conclusiones :

En cuanto a la forma :

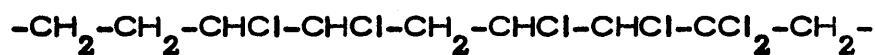
a) En todas las bandas se nota un aumento progresivo de anchura y una disminución de altura.

Para explicar este hecho se pueden tomar como ejemplo, los grupos $-\text{CH}_2-$.

En el polibutadieno de partida sólo existe una clase de $-\text{CH}_2-$ en el sentido de que todos tienen a un lado un grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ y al otro un $-\text{CH}_2-$; es decir, se tiene la siguiente configuración :



Sin embargo al progresar la cloración, en una determinada muestra, un grupo $-\text{CH}_2-$ podría tener al lado otro $-\text{CH}_2-$, un $-\text{CHCl}-$ ó un $-\text{CCl}_2-$ como en el siguiente ejemplo :



dando lugar a bandas de τ ligeramente distintas, que se ensanchan tanto más, cuanto más dispares son los grupos vecinos.

b) En cuanto a la posición:

Es fácilmente observable en el espectro, que a medida que es mayor el porcentaje de cloro las bandas correspondientes a los distintos grupos aparecen a valores de τ más pequeños. Esto se debe, a que al ser el cloro un átomo fuertemente electronegativo produce un desapantallamiento en el protón del átomo de hidrógeno que se traduce en una disminución en la energía de resonancia de éste. Por tanto, cuanto mayor sea el número de átomos de cloro, la señal correspondiente a los protones, saldrá a valores de τ más pequeños. A esto se une el hecho de que los movimientos de las cadenas están restringidos por la entrada de átomos de cloro.

Como regla general puede decirse, que a medida que van entrando átomos de cloro en posición β con respecto al carbono de un determinado grupo, el valor de τ de éste se desplaza hacia valores menores. (27)

La medida de las áreas de los distintos picos en los diferentes espectros, dará la cantidad de los grupos funcionales correspondientes, que tienen los diferentes productos.

El cálculo de estas áreas se hace mediante los métodos adecuados para cada caso que se citan en la parte experimental,

En términos generales estos métodos de cálculo pueden dividirse en tres :

- Método directo
- Método por periodos
- Método de sobrecloración.

A su vez, la medida de las áreas puede efectuarse :

- A partir de la curva integral
- Por integración mediante pesada

En las tablas III, IV, V, VI y VII se expresan los resultados experimentales obtenidos según los diferentes métodos. En ellas se dan las proporciones de grupos $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ $-\text{CHCl}-$ y $-\text{CCl}_2-$ para las diferentes muestras estudiadas, así como los contenidos en carbono, hidrógeno y cloro que tienen dichas muestras, obtenidos a partir de los espectros de R.M.N.

TABLA III. CALCULO DE GRUPOS
 METODO DIRECTO
 INTEGRACION DE LA CURVA INTEGRAL

Muestra	% -CH=	% -CH ₂ -	% -CHCl-	% -CCl ₂ -	% C	% H	% Cl
					Deducidos del espectro		
TRANS 1, 4	50, 4	49, 6			88, 9	11, 1	
B-III-1	40, 8	53, 4	5, 8		76, 8	10, 2	13, 1
B-III-2	30, 8	54, 8	14, 4		64, 8	8, 5	27, 3
B-III-3	20, 7	54, 8	24, 4		54, 0	7, 0	39, 0
B-III-4	5, 5	56, 7	37, 8		44, 5	5, 8	49, 7
B-III-5		54, 1	45, 9		40, 1	5, 5	54, 7
B-III-6		52, 7	47, 3		39, 7	5, 1	55, 5
B-III-1		47, 4	52, 6		37, 3	4, 6	58, 1
B-II-3		40, 0	55, 0	5, 0	32, 9	3, 7	63, 4
B-II-4		35, 1	56, 2	8, 7	30, 5	3, 2	66, 3
B-II-5		34, 1	55, 8	10, 0	29, 9	3, 1	66, 8
B-II-6		32, 6	53, 7	13, 8	28, 5	2, 8	68, 0
B-III-2		25, 5	52, 9	21, 7	25, 4	2, 2	72, 4

TABLA IV. CALCULO DE GRUPOS
 METODO DIRECTO
 INTEGRACION POR PESADA DE AREAS

Muestra	% -CH=	% -CH ₂ -	% -CHCl-	% -CCl ₂ -	% C	% H	% Cl
					Deducidos del espectro		
TRANS 1, 4	49, 7	50, 3			88, 9	11, 1	
B-III-1	40, 7	52, 2	7, 1		74, 8	9, 5	15, 8
B-III-2	32, 5	53, 4	14, 1		64, 1	8, 1	27, 8
B-III-3	21, 0	56, 3	23, 7		54, 2	7, 0	38, 8
B-III-4	5, 8	57, 9	36, 7		45, 1	5, 9	48, 9
B-III-5		55, 7	44, 3		41, 2	5, 4	3, 4
B-III-6		53, 9	46, 1		40, 1	5, 2	54, 7
B-III-1		47, 0	53, 0		37, 2	4, 6	58, 3
B-II-3		39, 1	56, 2	4, 8	32, 7	3, 7	63, 6
B-II-4		34, 2	55, 9	10, 0	29, 9	3, 1	67, 0
B-II-5		30, 3	56, 6	13, 1	28, 2	2, 8	69, 0
B-II-6		29, 2	55, 2	13, 8	27, 7	2, 7	69, 6
B-III-2		25, 8	51, 8	22, 4	25, 4	2, 2	72, 5

TABLA V. CALCULO DE GRUPOS
 METODO DIRECTO
 INTEGRACION MEDIA POR PESADA Y POR INTEGRACION
 CURVA

Muestra	% -CH-	% -CH ₂ -	% -CHCl-	% CCl ₂ -	% C	% H	% Cl
					Deducidos del espectro		
TRANS 1, 4	50, 00	49, 95			88, 9	11, 1	
B-III-1	40, 8	52, 8	6, 5		75, 3	9, 9	15, 0
B-III-2	31, 9	53, 6	14, 5		64, 2	8, 3	27, 5
B-III-3	21, 1	54, 6	24, 3		54, 1	7, 0	38, 9
B-III-4	5, 2	57, 8	37, 3		44, 8	5, 9	49, 3
B-III-5		54, 9	45, 1		40, 7	5, 7	54, 1
B-III-6		53, 3	46, 7		39, 9	5, 1	55, 1
B-III-1		47, 2	52, 8		37, 3	4, 6	58, 2
B-II-3		39, 6	55, 6	4, 9	32, 8	3, 7	63, 5
B-II-4		33, 1	57, 2	9, 7	29, 8	3, 0	67, 2
B-III-5		32, 1	56, 5	11, 3	29, 1	3, 0	67, 9
B-II-6		30, 8	55, 4	13, 8	28, 1	2, 8	68, 8
B-III-2		25, 6	52, 3	22, 1	25, 4	2, 2	72, 5

TABLA VI. CALCULO DE GRUPOS
METODO POR PERIODOS

Muestra	Periodos	%-CH-	%-CH ₂ -	%-CHCl-	%-CCl ₂ -
TRANS 1, 4		50, 4	49, 6		
B-III-1	A	40, 2	53, 1	6, 6	
B-III-2	"	31, 1	55, 5	13, 5	
B-III-3	"	21, 9	56, 3	21, 8	
B-III-4	"	4, 8	58, 1	37, 1	
B-III-5	B		55, 2	44, 8	
B-III-6	"		52, 5	47, 5	
B-III'-1	C		47, 1	52, 7	0, 16
B-II-3	"		38, 8	55, 8	5, 5
B-II-4	"		35, 4	56, 1	8, 5
B-II-5	"		34, 1	55, 8	10, 0
B-II-6	"		33, 3	55, 0	11, 7
B-III'-2	"		25, 6	52, 3	22, 1

TABLA VII.

CALCULO DE GRUPOS

METODO DE SOBRECLOREACION

Muestra	% Cl empleado	a % de sobre cloración	$A = \frac{A_1(-CH_2-)}{A_2(-CHCl-)}$	x	% -CH ₂ -CH- Cl	% -CH-CH- Cl Cl	% -CH ₂ -C- Cl
B-II-2	58,3	6,1	1,79	5,7	93,9	5,7	0,4
B-II-3	64,0	33,8	1,39	22,6	66,2	22,6	11,2
B-II-4	66,2	46,6	1,25	29,7	53,49	29,7	16,9
B-II-6	67,8	57,2	1,15	35,0	42,8	35,0	22,2
B-III-5	71,9	68,6	0,98	47,7	11,4	47,7	40,9

DISCUSION

Con los datos obtenidos anteriormente, se construyeron una serie de gráficas que se discuten a continuación :

FIGURA 2.

Representa la variación del porcentaje de cloro en función del tiempo.

Se dan dos curvas que representan condiciones de cloración distintas :

La inferior está realizada en condiciones normales, que corresponde a un determinado disolvente, concentración, caudal de cloro, etc. que se detallan en la parte experimental.

En la superior se han mantenido estas condiciones pero se ha utilizado además luz ultravioleta, para activar la reacción a partir del minuto 45.

En ambas podemos distinguir 3 periodos :

PERIODO A -	Abarca desde	%	Cl = 0	a	%	Cl = 56	
PERIODO B -	"	"	% Cl = 56	a	% Cl = 66		
PERIODO C -	"	"	% Cl = 66 hasta el final de la cloración.				

En cada uno de estos periodos "predomina" un mecanismo de cloración distinto.

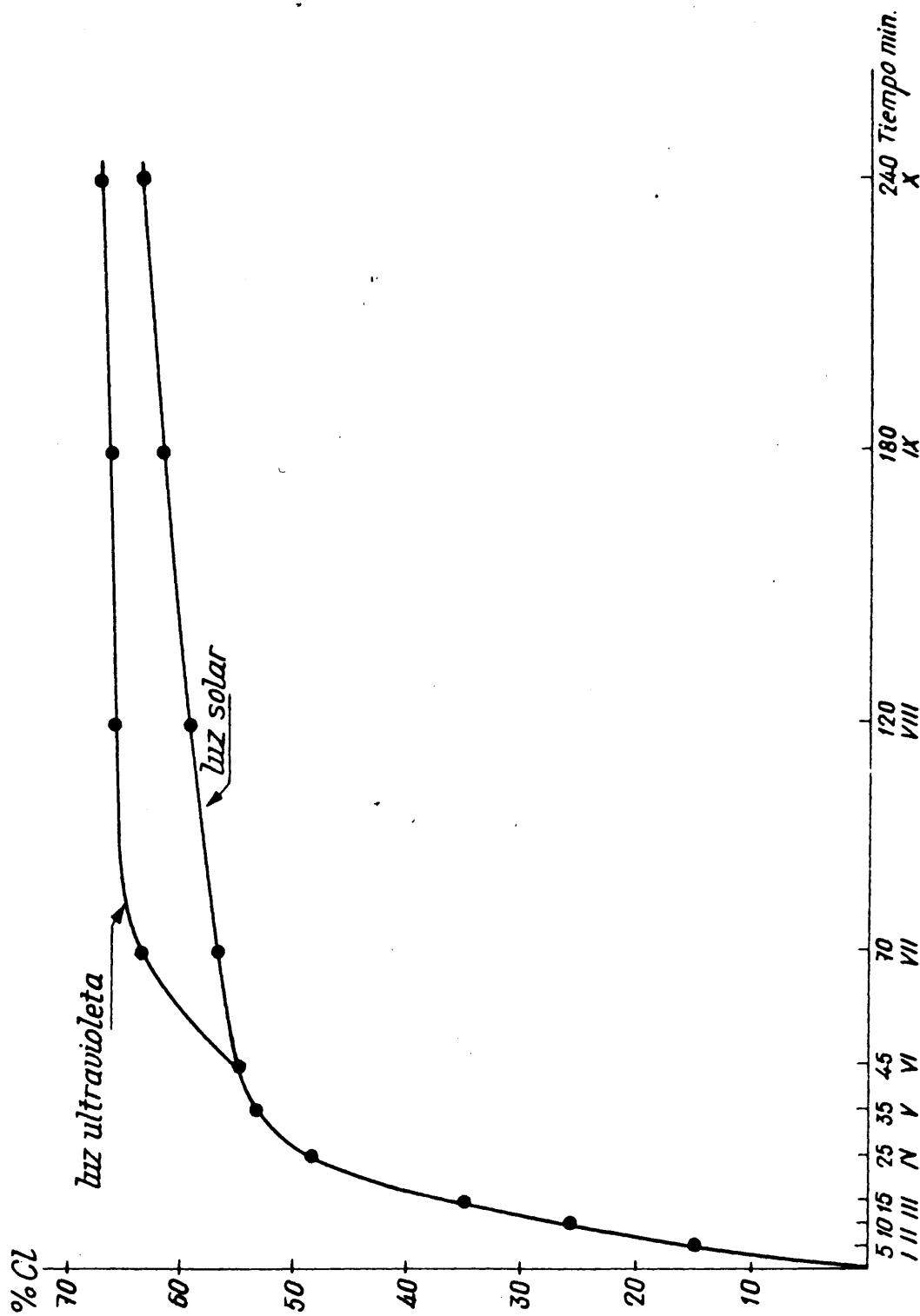


FIG. 2. VELOCIDAD DE CLORACION PARA EL TRANS-1,4 POLIBUTADIENO.
(VARIACION DEL PORCENTAJE DE CLORO EN FUNCION DEL TIEMPO)

Periodo A

Corresponde al mecanismo de adición de cloro a los dobles enlaces, (preferentemente).

No se ha empleado luz ultravioleta, pues la reacción es suficientemente rápida y una mayor activación podría provocar una reticulación a través de dobles enlaces, con la consiguiente gelificación.

El porcentaje de cloro aumenta muy rápidamente, alcanzando en 45 minutos el tanto por ciento de cloro que corresponde aproximadamente a la existencia de dos átomos de cloro por cada monómero de butadieno.

A partir de este momento, se empleó luz ultravioleta para favorecer la entrada de cloro en la molécula.

Periodo B

Corresponde a la entrada del tercer átomo de cloro en el monómero, mediante un mecanismo de sustitución.

Este mecanismo es mucho más lento que el de adición, a pesar de haber comprobado que está favorecido por el empleo de luz ultravioleta; por eso el aumento en el porcentaje de cloro, aunque importante, es menos pronunciado que en el primer periodo.

Periodo C

Corresponde a la entrada del cuarto átomo de cloro también mediante un mecanismo de sustitución. Los impedimentos estéricos de los demás átomos de cloro son muy fuertes y dificultan grandemente la entrada del

nuevo átomo. La velocidad de cloración, es por tanto muy pequeña, hasta el punto de que para elevar en una unidad el porcentaje de cloro son necesarias del orden de las dos horas de cloración.

Se ha comprobado que la luz ultravioleta no afecta sensiblemente la velocidad de cloración en esta etapa.

FIGURA 3.

Se refiere a la variación de grupos $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{CHCl}-$ y $-\text{CCl}_2-$ durante el proceso de cloración.

Se pueden distinguir también tres periodos que se corresponden exactamente con los que se hicieron notar en la Fig. 2, y que se designan también con las letras A, B y C.

Periodo A.

En la primera parte de la cloración ($\% \text{ Cl} = 56$) aparecen solamente tres clases de grupos : $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$ y $-\text{CHCl}-$.

$-\text{CH}_2-$

La cantidad de grupos de esta clase deberían permanecer constantes en este periodo; sin embargo experimentan un ligero aumento que sólo puede ser debido a la adición de pequeñas cantidades de ClH a los dobles enlaces, según la siguiente reacción :



La presencia de ClH puede ser debida a dos causas ajenas al propio proceso de cloración :

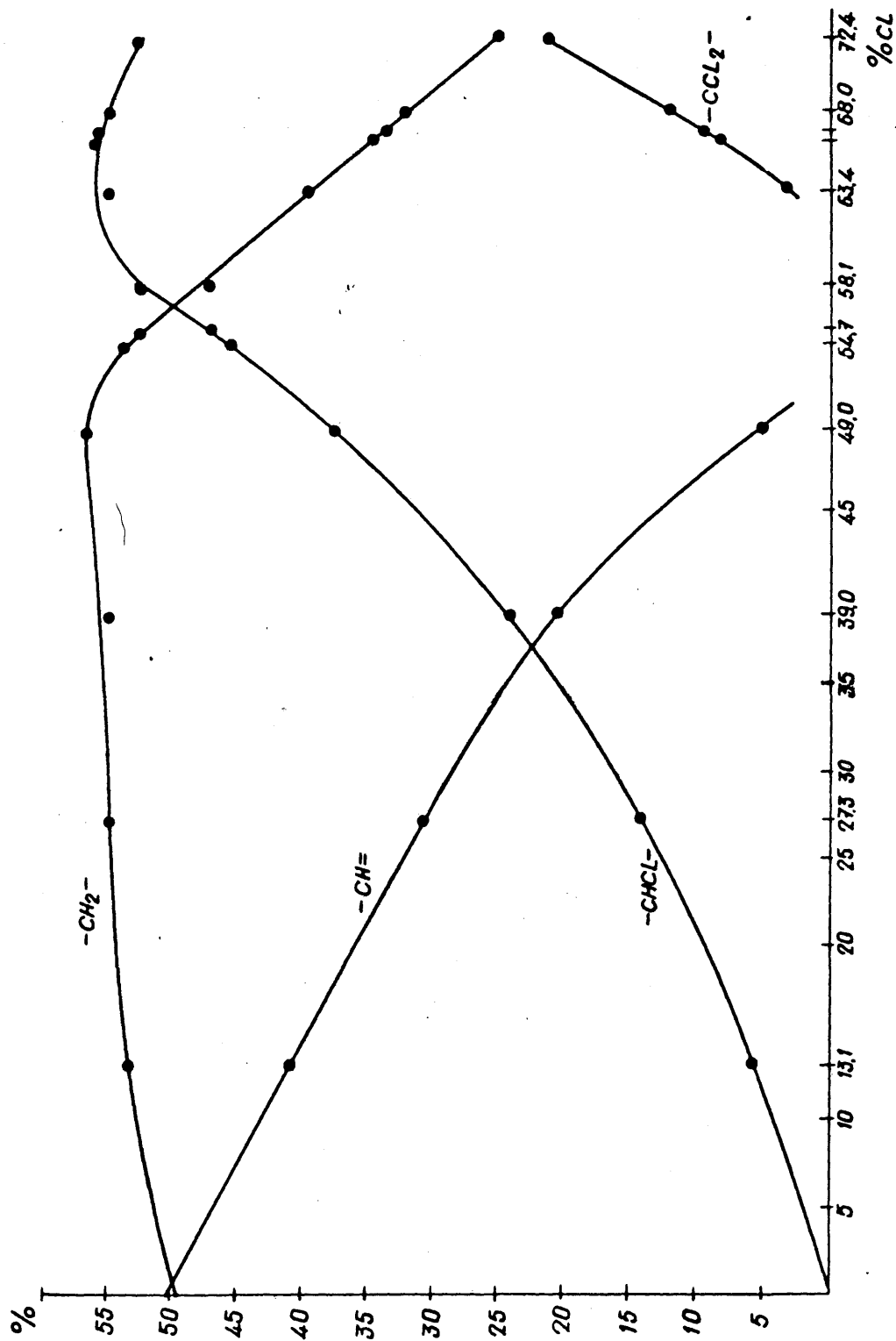
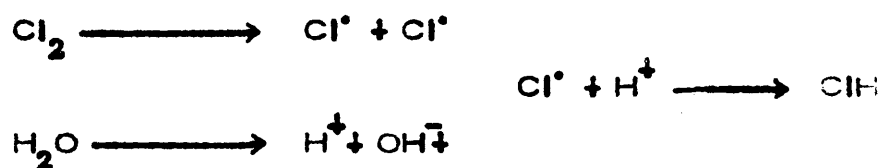


FIG. 3. CLORACION DEL TRANS-1, 4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS POR EL METODO DIRECTO (INTEGRACION DE LA CURVA INTEGRAL).

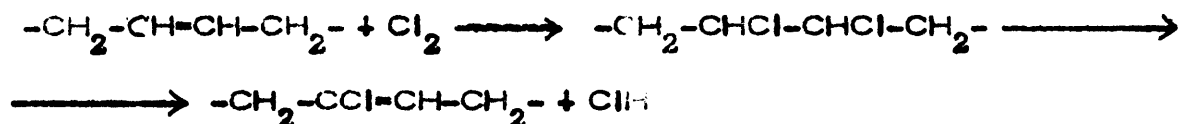
a) La fuente alimentadora de cloro contiene en pequeña proporción cantidades de ClH que pudieran pasar a la disolución a pesar de los lavados previos a que se somete.

b) Puede formarse en la misma disolución con pequeñas cantidades de agua que pudieran llevar los disolventes :



En ambos casos la intervención del ClH en el proceso de cloración, es una reacción lateral independiente de dicho proceso.

Por otro lado, la presencia de ClH puede deberse a la propia reacción de cloración :



Es posible que sea esta última, la causa más probable de la formación de ClH.

Este tipo de reacción es más difícil de evitar que la primera.

Cualquiera que sea la forma de producirse el ClH causante del aumento de los grupos $-\text{CH}_2-$, lo cierto es que éste es poco importante y no afecta al proceso de cloración en sí.

Además, al final de este período ($\% \text{Cl} = 56$) la cantidad de grupos $-\text{CH}_2-$ vuelve a ser del 50% como corresponde a la estructura :



-CH=

Desde el momento en que se inicia la cloración, hay una disminución pronunciada de grupos -CH=. Esta disminución es prácticamente lineal, lo cual indica que el mecanismo que regula la velocidad de cloración, es la capacidad de los dobles enlaces para tomar átomos de cloro.

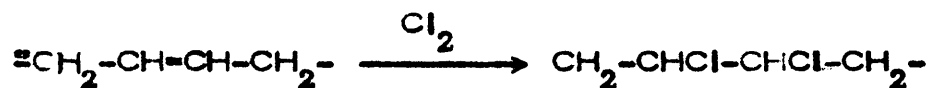
Los grupos -CH= desaparecen prácticamente al final del período confirmando también, la existencia en este momento de la estructura (1), anteriormente indicada.

-CHCl-

Partiendo de cero, la cantidad de grupos -CHCl- va aumentando de manera prácticamente lineal.

Hasta que el porcentaje de cloro es igual a 15, el aumento es menor debido a que en este intervalo hay aumento también de los grupos de -CH₂-.

Por todo lo cual puede deducirse, que en el primer período hay una transformación de grupos -CH= en grupos -CHCl- preferentemente y una pequeña cantidad en grupos -CH₂- . Esto indica que la reacción de cloración se realiza por un mecanismo que, considerado globalmente, es 100% adición al doble enlace. Es decir :

Período B.

Esta segunda etapa corresponde a un contenido de cloro comprendido entre 56 y 66%, interviniendo en el proceso de cloración los grupos : -CH₂-, -CHCl- y -CCl₂-.

La entrada de un átomo de cloro mediante un mecanismo de sustitución, es más difícil, que por adición ya que necesita mayor energía. Por esta razón, la cloración se desarrolla mucho más lentamente a pesar de ser activada por una fuente de energía como es la luz ultravioleta.

Período C

Corresponde a un contenido en cloro de 66-73%.

Existen tres grupos : $-\text{CH}_2-$; $-\text{CHCl}-$ y $-\text{CCl}_2-$

$-\text{CH}_2-$

Continúa la misma disminución que en la etapa anterior; solamente al final parece que pierde algo de pendiente.

$-\text{CHCl}-$

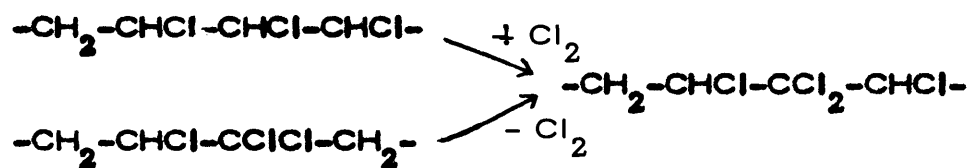
A partir del 66% de cloro, comienza a disminuir la cantidad de grupos $-\text{CHCl}-$ que existen en la molécula.

$-\text{CCl}_2-$

Son los únicos grupos que aumentan en este período y lo hacen de forma muy marcada al aumentar el porcentaje de cloro.

El mecanismo que regula esta etapa es la transformación de grupos $-\text{CHCl}-$ en $-\text{CCl}_2-$. Los impedimentos estéricos son muy intensos y hacen muy difícil la entrada de nuevos átomos de cloro; por eso, esta etapa es la más lenta (unas 50 veces más lenta que la de adición) y las energías que se necesitan son muy grandes.

El mecanismo de cloración en este período se puede representar por el siguiente esquema :



La estructura final tiene el mismo número de átomos de carbono y cloro y correspondería a un 73,2% de Cl que es el máximo admitido en los modelos moleculares debido a los impedimentos estéricos.

A partir de las tablas IV, V y VI se obtienen las figuras 4, 5 y 6. En ellas se representa también, la variación de grupos $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}$, $-\text{CHCl}-$ y $-\text{CCl}_2-$.

La tabla IV está calculada, tomando como base los datos de la integración de las áreas por pesada. La tabla V a partir de una media entre los valores de las áreas dadas por la curva integral y de los obtenidos por integración medianta pesada. La tabla VI se ha realizado siguiendo el método de cálculo por periodos.

En todas ellas, se encuentra una variación bastante similar del porcentaje de los distintos grupos. Ambas coinciden en que para un 56% de cloro, solamente existen grupos $-\text{CHCl}-$ y $-\text{CH}_2-$, en la proporción del 50 por ciento. Sin embargo, en las figuras calculadas según el método directo, el porcentaje de grupos $-\text{CH}$ disminuye más despacio y por tanto los grupos $-\text{CHCl}-$ y $-\text{CH}_2-$ aumentan más lentamente, que los calculados según el método por periodos.

En la última parte de la cloración, comprendida entre 56 y 73 por ciento de cloro, la coincidencia es total.

FIGURA 7.

Está calculada siguiendo el método de sobrecloración y comprende por tanto el periodo de cloración comprendido entre % Cl = 56,6

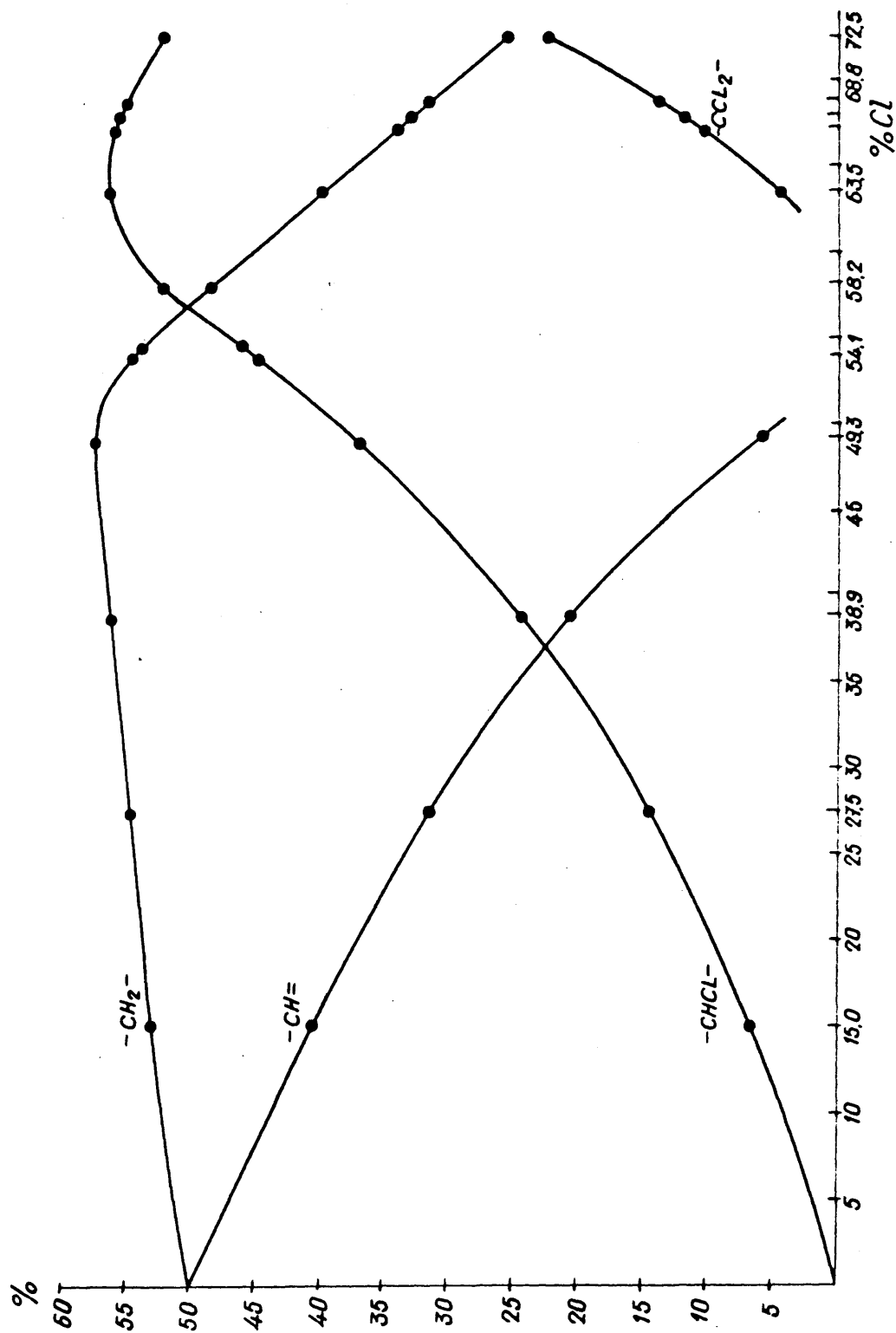


FIG. 4. CLORACION DEL TRANS-1, 4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS POR EL METODO DIRECTO (INTEGRACION POR PESADA).

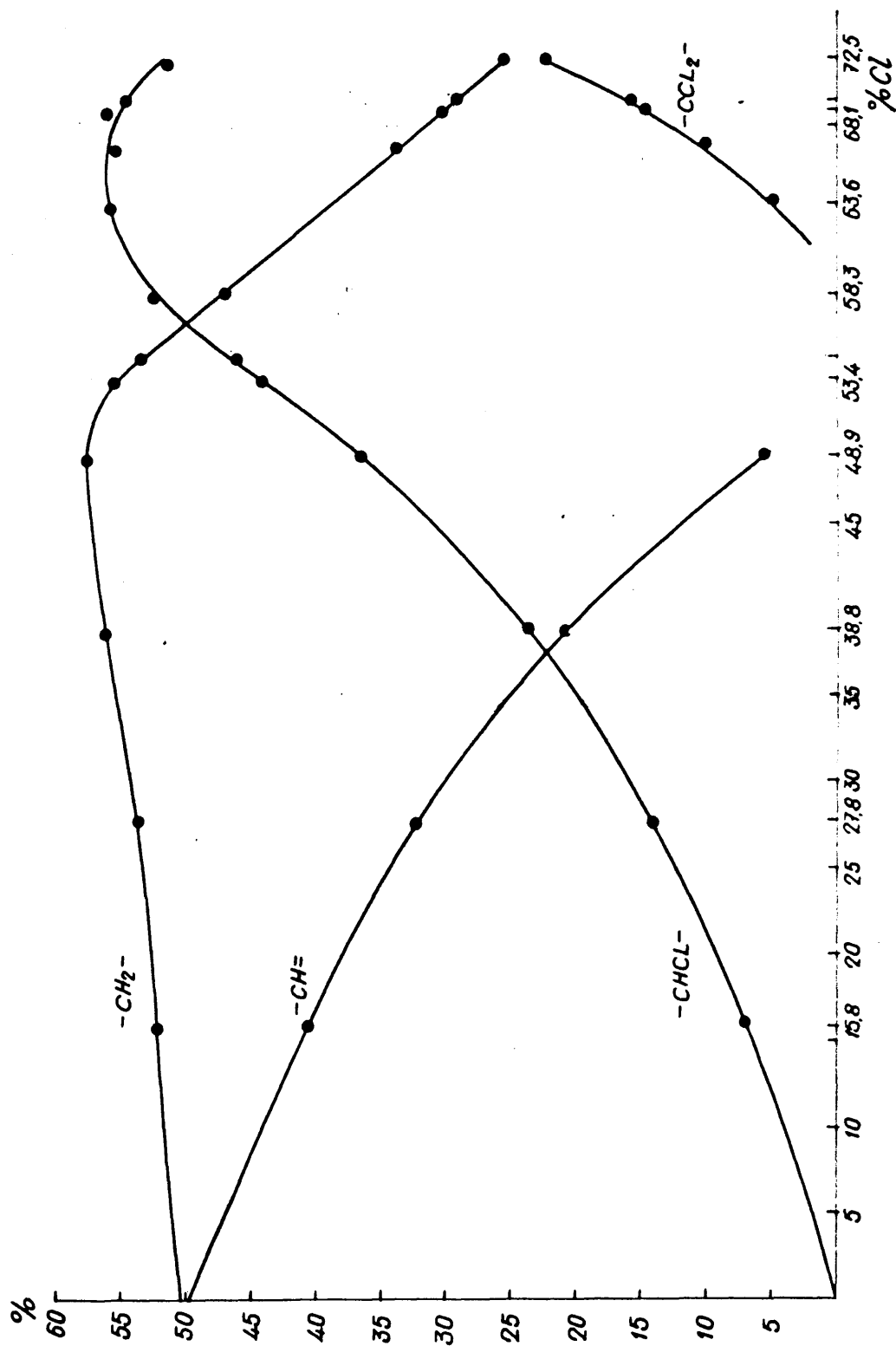


FIG. 5. CLORACION DEL TRANS-1, 4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS POR METODO DIRECTO (INTEGRACION MEDIA).

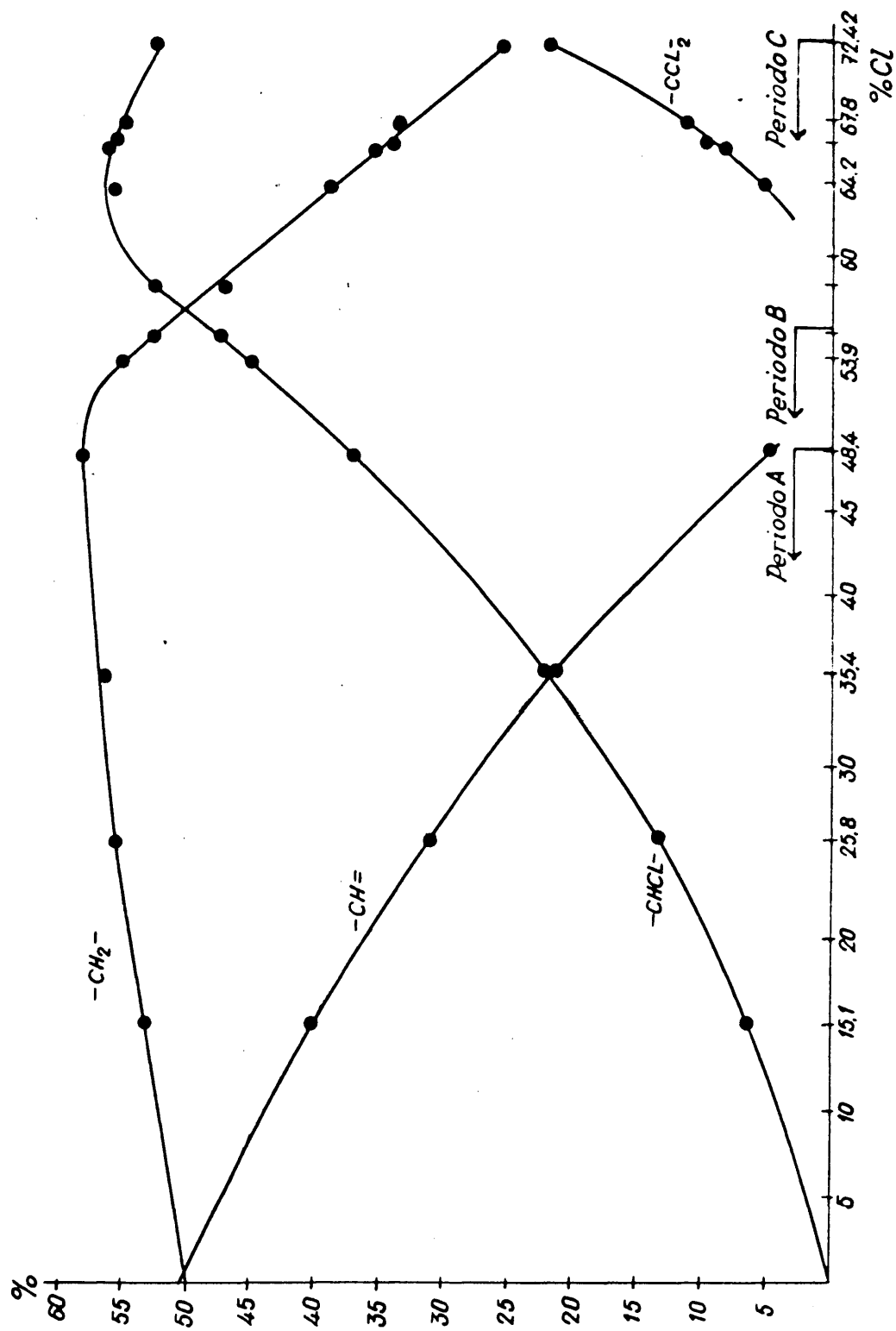


FIG. 6. CLORACION DEL TRANS-1, 4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS MEDIANTE EL METODO POR PERIODOS.

y al máximo de cloración 73,2 % de Cl. Representa las variaciones de grupos funcionales a partir del momento en que la estructura del polibutadieno clorado es la correspondiente a un PVC cabeza-cabeza, es decir :



Si esta estructura de cuatro carbonos, se divide en dos grupos de dos carbonos cada uno, es decir ,



se obtendrían dos monómeros de PVC cuyas transformaciones a lo largo de la cloración pueden dar lugar a los siguientes grupos:



Midiendo el porcentaje de estos grupos a lo largo de la cloración y mediante la correspondiente representación dada en la Fig. 7, se puede seguir el curso de la misma; de este modo se obtiene gran información sobre la etapa, en la que el cloro entra por sustitución. Así se completan las deducciones hechas a partir de las Figs. 2 y 3.

En la Fig. 7 se expresan las variaciones en los porcentajes de cada grupo en función del tanto por ciento de sobrecloración (a). Esta se relaciona con el tanto por ciento de cloro mediante la Fig. 8.

Al principio de la sobrecloración, hay solamente grupos $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$, es decir, monómeros de PVC. A lo largo de la cloración estos van disminuyendo para transformarse en grupos $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ y $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$. La transformación en $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$, es siempre mayor que en $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$; sin embargo si se tienen en cuenta las pendientes, al principio es mayor la de los $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ y al final es mayor la de los $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$.

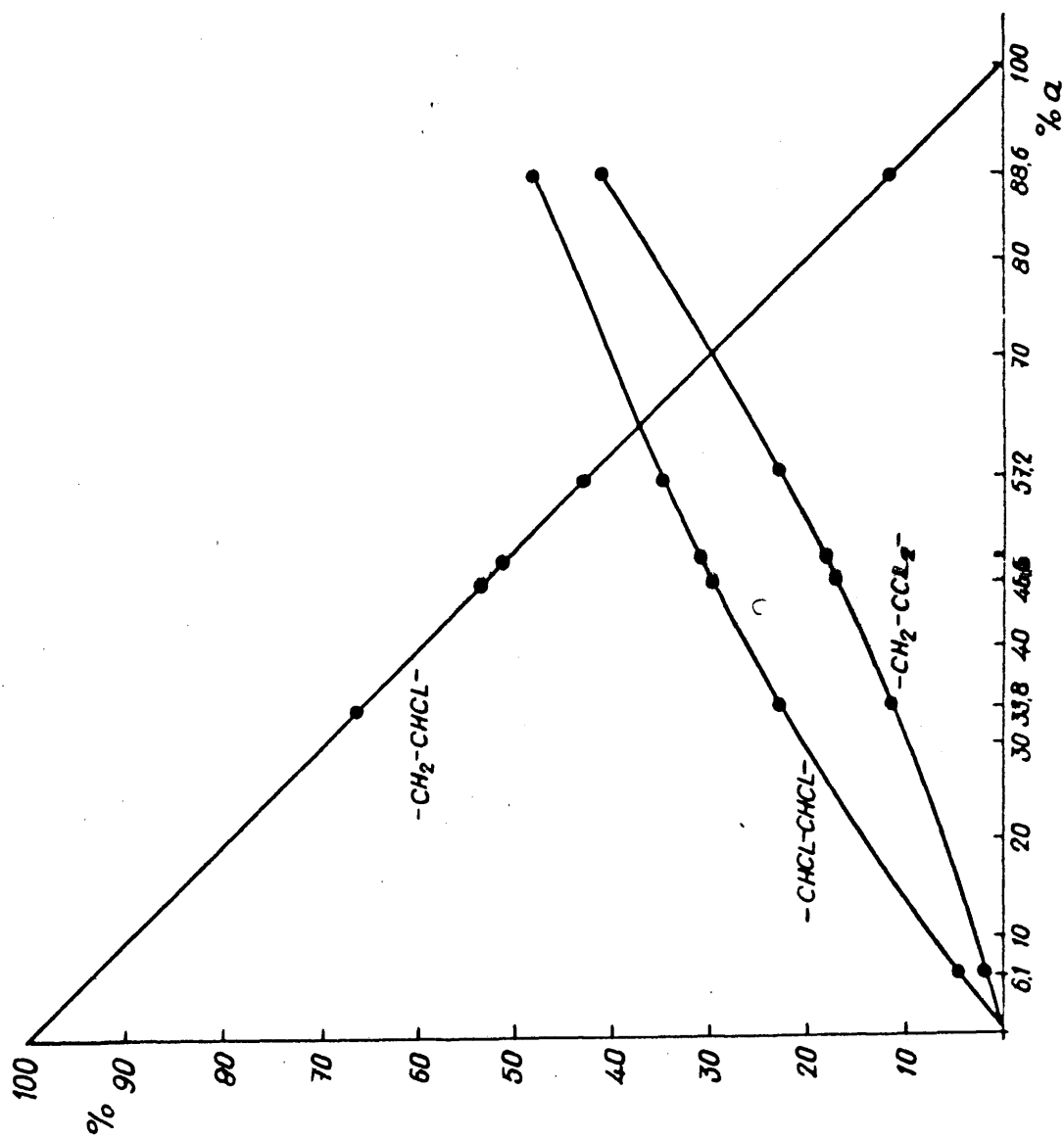


FIG. 7. CLORACION DEL TRANS-1, 4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS POR EL METODO DE SOBRECLOMACION.

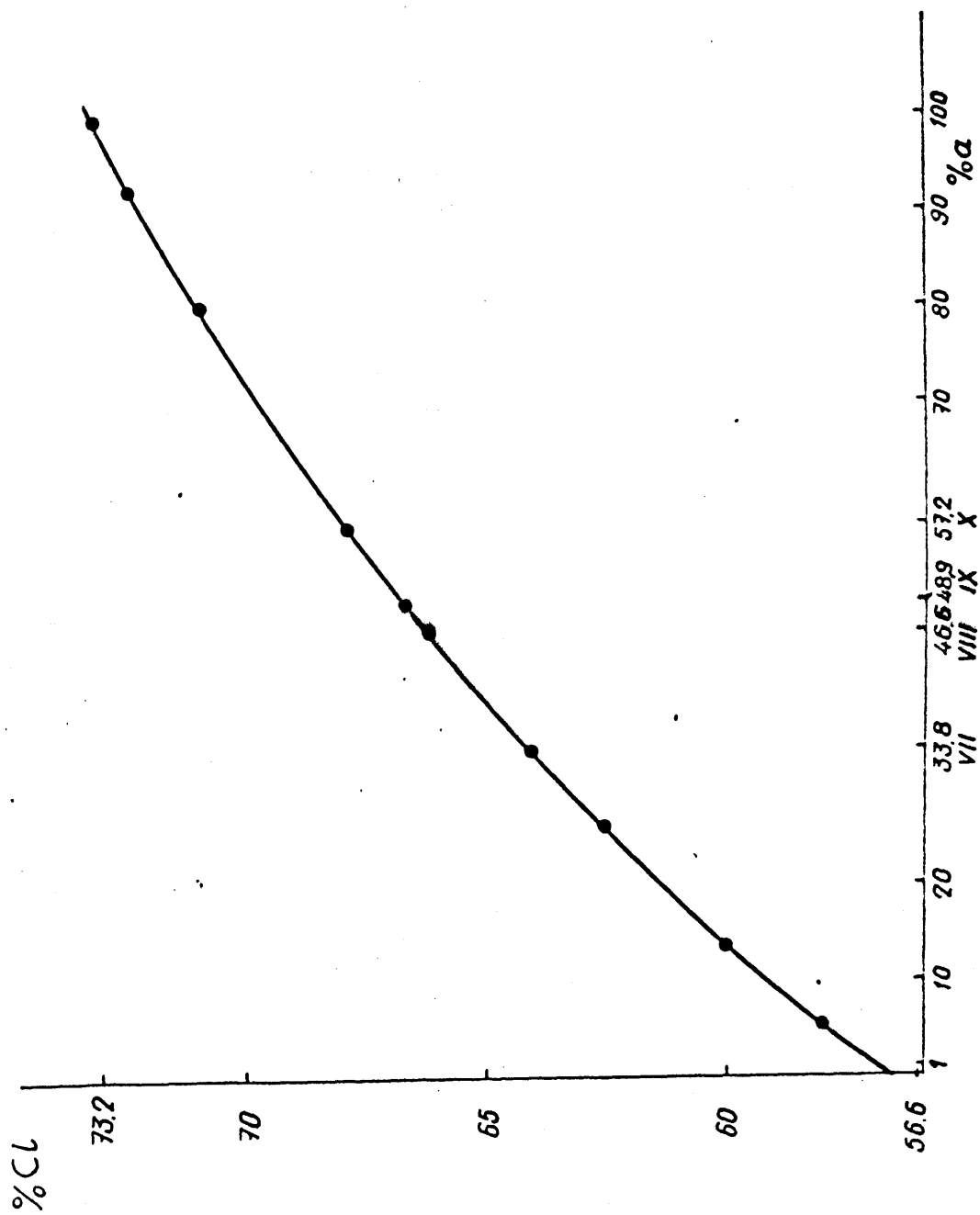


FIG. 8. REPRESENTACION DEL GRADO DE SOBRECLOREACION (a) EN FUNCION DEL TANTO POR CIENTO DE CLORO.

Esto está en perfecto acuerdo con lo deducido a partir de la Fig. 3 para este mismo periodo, si bien en ella se trata de grupos de un sólo carbono.

Se ha representado también la relación entre A y el % de sobrecloración \underline{a} , siendo

$$A = \frac{A_1(-CH_2-)}{A_2(-CHCl-)}$$

$A_1(-CH_2-)$ = Área correspondiente a los grupos $-CH_2-$ en el espectro.
 $A_2(-CHCl-)$ = Idem, Idem de los grupos $-CHCl-$

El resultado está representado en la Fig. 9. En ella puede verse que una muestra de PVC cabeza-cabeza, cuyo tanto por ciento de sobrecloración es cero, tiene sin embargo $A = 2$ puesto que si bien el número de grupos $-CH_2-$ es igual al de los $-CHCl-$, el área de los grupos $-CH_2-$ en el espectro de R.M.N. es doble de la que corresponde a los $-CHCl-$ por tener aquel dos protones. Por tanto, esta muestra dará un cien por cien de grupos $-CH_2-CHCl-$ en la Fig. 7.

Los valores de $-A-$ van decreciendo, primero de manera muy pronunciada, lo que demuestra que el cloro reacciona preferentemente con los $-CH_2-$; después, la pendiente de la curva disminuye proporcionalmente, indicando que ahora el cloro reacciona también con los $-CHCl-$. Esto está en total acuerdo con la representación de la Fig. 7, en la que al principio es mayor la pendiente de la curva de los $-CHCl-CHCl-$, pero que a partir de un 50% de sobrecloración, es mayor la de los $(-CH_2-CCl_2-)$.

Para estos grados de sobrecloración, la cantidad de grupos $-CH_2-CCl_2-$ es superior al 40%.

Si se compara el espectro de R.M.N. de la muestra que tiene un grado de sobrecloración de 88,6 con el espectro del policloruro de

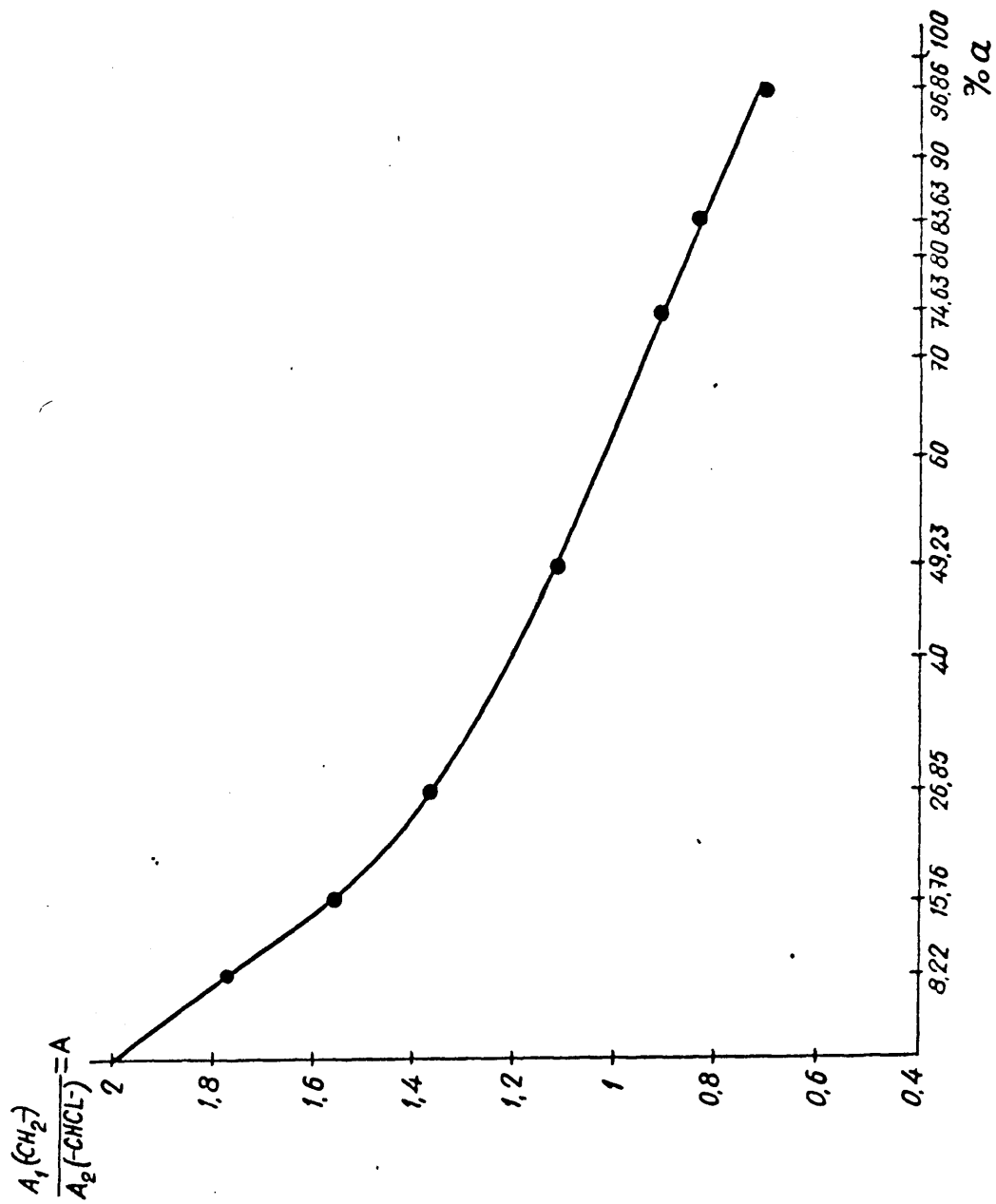


FIG. 9. TRANS-1, 4 POLIBUTADIENO. REPRESENTACION DEL GRADO DE SOBRECLOMACION (a) EN FUNCION DE LA RELACION DE LAS AREAS (A).

vinilideno (PVCD), de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ (Fig. 10), se ve que en el primero no aparece pico alguno, a $\xi = 6, 19$; esto indica que en el polibutadieno sobreclorado no existen secuencias consecutivas de $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ o por lo menos no existen en una cantidad medible.

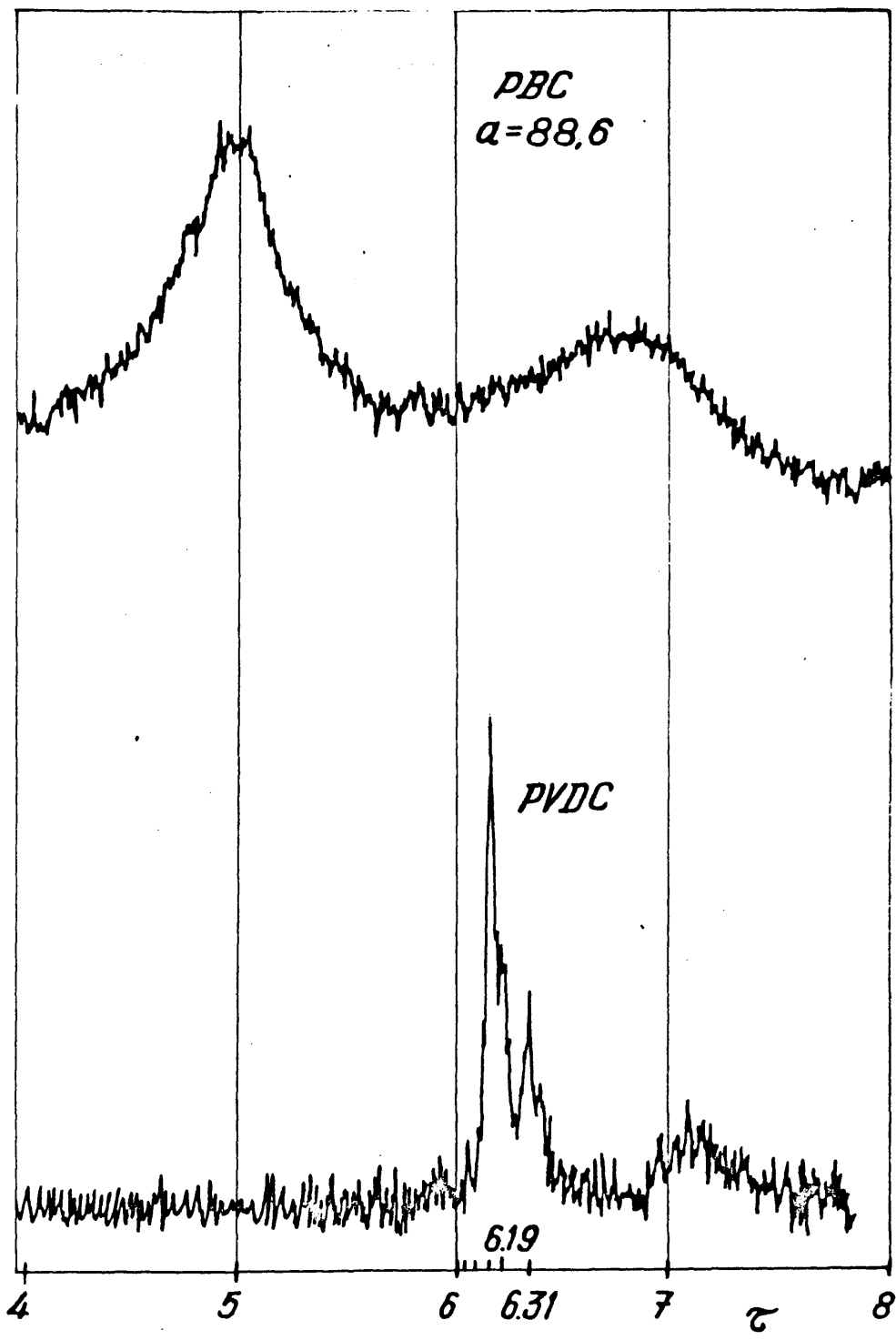


FIG. 10. ESPECTROS DE R. M. N. DE POLIBUTADIENO CLORADO Y POLICLORURO DE VINILIDENO.

2. ESTUDIO DEL MECANISMO DE CLORACION DEL CIS- 1,4 POLIBUTADIENO.

RESULTADOS

Se intentó hacer la cloración del isómero cis- empleando las mismas condiciones que con el trans- y por tanto el mismo disolvente, es decir una mezcla de tetracloruro-cloroformo 1:1. Sin embargo, la cloración no se pudo llevar a cabo, pues la disolución gelificada haciendo imposible la agitación.

Se utilizaron otros disolventes empleándose sucesivamente benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono, obteniendo los mismos resultados. (42)

Se pensó que podría tratarse de un problema de concentración del caucho en la mezcla; por este motivo se diluyó a la mitad; no obstante continuó gelificándose.

Siguiendo el proceso sistemático de variación de condiciones, se pensó en la influencia que pudiera tener la luz natural, para lo cual se hizo una cloración en ausencia absoluta de luz, empleando cloroformo como disolvente. Por primera vez la cloración se pudo llevar hasta el finel, sin encontrar ningún síntoma de gelificación.

Esto demostró, que en el caso de la cloración del cis-1,4 polibutadieno, la luz juega un papel más importante que en el trans-; por lo cual se decidió realizar el estudio de esta influencia.

Para ello se efectuó una nueva cloración, manteniendo la ausencia de luz durante todo el periodo de adición, con lo cual todos los dobles enlaces habrían adicionado cloro. La cloración se continuó luego haciéndose dos experiencias. En la primera la cloración se realizó en presencia de luz natural y en la segunda se irradió con luz ultravioleta. En ambos casos no se observó ningún síntoma de gelificación.

Estos datos confirmaron el supuesto de que la reacción de reticulación, se puede producir únicamente cuando aún quedan dobles enlaces, sin saturar, es decir, durante el periodo de adición, que en muestras condiciones de trabajo dura hasta el minuto 50 aproximadamente.

Se continuó el estudio de la influencia de diversos activadores, en los distintos periodos o fases de la cloración.

Así se hicieron cloraciones para ver la influencia del calor en la reacción de sustitución, y de la luz ultravioleta en la entrada del tercero y cuarto átomos de cloro por cada monómero de butadieno.

En las Tablas VIII a XII , se dan los valores correspondientes al estudio de la influencia de la obscuridad, luz natural, luz U.V. , y calor en una serie de cloraciones distintas.

TABLA VIJ. INFLUENCIA DE LA OBSCURIDAD, LUZ NATURAL Y LUZ U.V. EN LA CLORACION C-VI.

MUESTRA	Condiciones de cloración	Tiempo (min.)	% Cl
1	Obscuridad	60	58,8
2	Luz natural	90	57,2
3	" "	150	59,2
4	" "	195	59,8
5	Luz U.V.	245	67,0
6	" "	290	69,7
7	" "	360	71,0

TABLA IX. CLORACION C-VII REALIZADA EN AUSENCIA TOTAL DE LUZ.

MUESTRA	Condiciones de cloración	Tiempo (min.)	% Cl
1	Obscuridad	5,5	21,6
2	"	10,0	34,4
3	"	20,5	46,9
4	"	40,0	55,6
5	"	60,0	57,0
6	"	120,0	56,9
7	"	240,0	58,0
8	"	360,0	58,5

TABLA X . INFLUENCIA DE LA LUZ NATURAL EN EL PERIODO DE SUSTITUCION DE LA CLORACION C-VIII.

Muestra	Condiciones de cloración	Tiempo (min.)	% Cl
1	Obscuridad	45	55,6
2	"	65	55,8
3	L. S.	79	57,4
4	"	120	58,4
5	"	180	60,3
6	"	240	61,1
7	"	360	62,6

TABLA XI INFLUENCIA DE LA LUZ ULTRAVIOLETA EN EL PERIODO DE SUSTITUCION DE LA CLORACION C-IX.

Muestra	Condiciones de cloración	Tiempo (min.)	% Cl
1	Obscuridad	60,0	56,5
2	L. U. V.	80,0	60,5
3	"	120,0	62,8
4	"	180,0	70,3
5	"	240,0	71,4
6	"	300,0	71,5
7	"	360,0	72,8
8	"	600,0	72,8

TABLA XII. INFLUENCIA DEL CALOR EN EL PERIODO DE SUS -
TITUCION DE LA CLORACION C-X.

Muestra	Condiciones de cloración	Tiempo (min.)	% Cl
1	Obscuridad	60	55,4
2	Calor (58°C)	80	55,9
3	"	120	56,5
4	"	180	56,8
5	"	300	59,0
6	"	360	60,2

En la figura 11 están representados gráficamente los valores correspondientes a las tablas VIII a XII. En ella se puede ver claramente la influencia de las condiciones en la velocidad de reacción.

Una vez hecho el estudio de la cloración en distintos disolventes, concentraciones, activadores, etc., se procedió al estudio cuantitativo de la variación de grupos funcionales. Similarmente a como se hizo en el caso del isómero trans-, se seleccionaron una serie de muestras que cubrían todo el margen del porcentaje de cloro según se expresa en la tabla XIII.

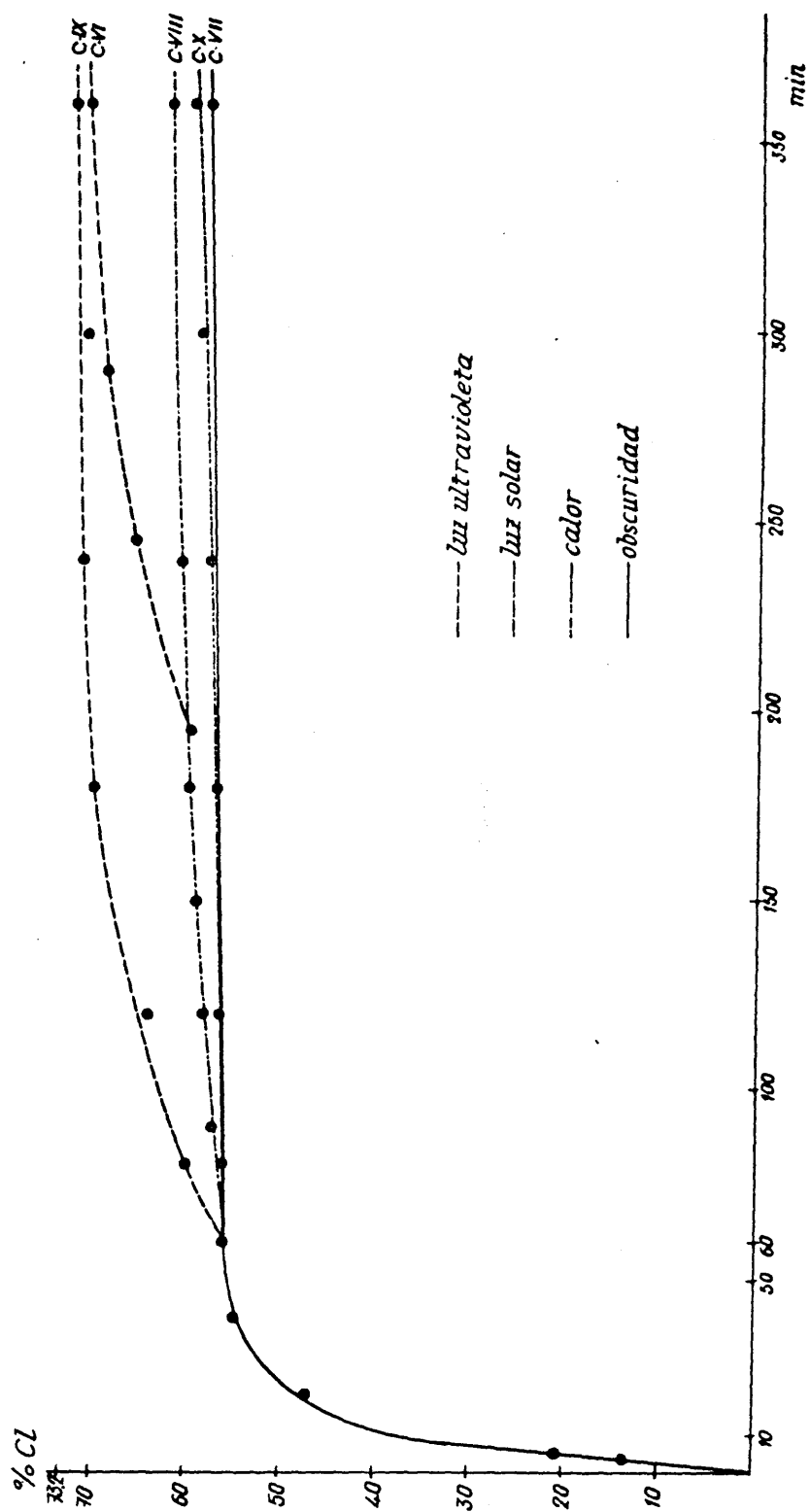


FIG. 11. VELOCIDAD DE CLORACION DEL CIS-1,4 POLIBUTADIENO EMPLEANDO DISTINTOS ACTIVADORES.

TABLA XIII. MUESTRAS SELECCIONADAS PARA EL ESTUDIO DE LA CLORACION DEL ISOMERO CIS-.

Cloración de la que procede	% Cl empleado
C-VII-1	21,6
C-IV-1	30,2
C-VII-2	34,4
C-IV-2	48,8
C-IV-3	55,7
C-V-2	56,7
C-IX-2	60,5
C-IX-3	62,8
C-VI-5	67,0
C-VI-6	69,7
C-IX-5	71,4
C-IX-8	72,8

De cada una de las muestras se obtuvo el espectro de R. M. N. correspondiente.

Aquí también se observaron ciertas diferencias con respecto al trans- ya que en este último caso, todos los espectros fueron obtenidos a partir de la disolución de la muestra correspondiente en cloroformo deuterado.

Sin embargo, para el *cis*-, sólo las muestras muy cloradas eran solubles en este disolvente, mientras que las de un contenido de cloro inferior a 60 por ciento no lo eran.

Se intentó realizar la disolución con otros disolventes empleados también en R.M.N., tales como sulfuro de carbono, dimetilsulfóxido y ácido trifluoroacético, con resultado negativo.

Solamente en piridina se consiguieron buenos espectros, a pesar de la interferencia de alguna banda, cuya corrección hubo que hacer con la consiguiente complicación de los cálculos.

Las disoluciones en piridina amarillean algo con el tiempo por lo que había que hacer los espectros rápidamente; por otro lado era necesario conservarlas fuera de la acción de la luz.

En la Fig. 12, se da la serie de los distintos espectros por orden creciente de tanto por ciento de cloro, diferenciándose fácilmente los realizados en piridina y en cloroformo deuterado, ya que en los primeros aparece una banda fina a $\xi = 7,55$ debida al disolvente.

Los cálculos del porcentaje de cada grupo en los distintos espectros se hicieron siguiendo los mismos métodos que para el caso del isómero *trans*- (Directo, por periodos y de sobrecloración).

En las tablas X y XV se dan los valores obtenidos para el cálculo de grupos por el método directo.

Los valores que se encuentran en blanco en las muestras C-IV-3 y C-V-2, (tabla XV) se han preferido no tenerlos en cuenta debido a que, al resultar difícil la medida de las áreas del espectro correspondiente, venían afectados en bastante error, por lo cual se han tenido en cuenta solo los calculados por otros métodos.

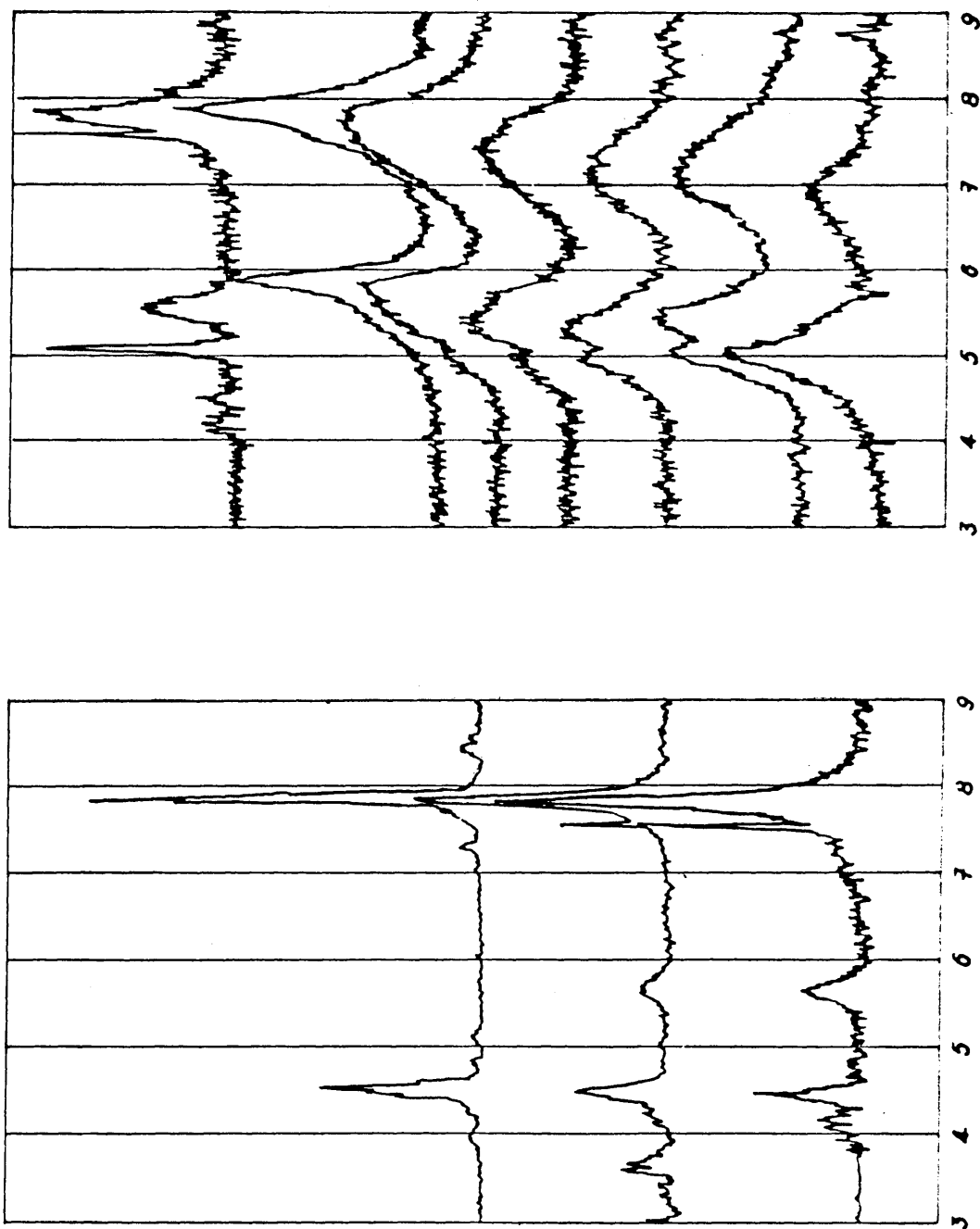


FIG. 12. ESPECTROS DE R. M. N. PARA EL CIS-1,4 POLIBUTADIENO Y PRO-
DUCTOS DE CONTENIDO EN CLORO CRECIENTES.

TABLA XIV. CALCULO DE GRUPOS
METODO DIRECTO
INTEGRACION POR PESADA

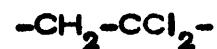
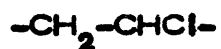
Muestra	% -CH-	% -CH ₂ -	% -CHCl-	% -CCl ₂ -	% C	% H	% Cl
					Deducidos del espectro		
CIS-1, 4	48, 3	51, 8			88, 8	11, 2	
C-VII-1	36, 3	52, 5	11, 2		68, 5	8, 8	22, 8
C-IV-1	30, 5	52, 8	16, 7		61, 7	7, 9	30, 5
C-VII-2	25, 4	54, 0	20, 6		57, 4	7, 6	35, 0
C-IV-2	6, 4	55, 7	37, 9		44, 4	5, 8	49, 8
C-IV-3		52, 4	47, 6		39, 4	5, 0	55, 6
C-V-2		51, 5	48, 5		39, 1	4, 9	56, 0
C-IX-2		42, 5	55, 4	2, 1	35, 5	4, 2	60, 3
C-IX-3		36, 7	56, 9	6, 4	32, 5	3, 6	63, 9
C-VI-5		32, 4	56, 0	11, 6	29, 4	3, 0	67, 6
C-VI-6		28, 9	54, 4	16, 7	27, 4	2, 7	69, 9
C-IX-5		28, 2	53, 3	16, 8	27, 4	2, 6	70, 0
C-IX-8		24, 5	53, 0	22, 5	25, 1	2, 1	72, 8

TABLA XV. CALCULO DE GRUPOS
 METODO DIRECTO
 INTEGRACION DE LA INTEGRAL DEL ESPECTRO

Muestra	% -CH-	% -CH ₂ -	% -CHCl-	% -CCl ₂ -	% C	% H	% Cl
					Deducidos del espectro		
CIS-1, 4	50, 3	49, 8			88, 9	11, 1	
C-VII-1	36, 4	52, 2	11, 4		68, 2	8, 7	23, 0
C-IV-1	31, 1	53, 0	16, 8		62, 1	8, 2	29, 7
C-VII-2	24, 7	55, 6	19, 7		58, 9	7, 7	33, 4
C-IV-2	6, 5	55, 5	38, 9		43, 8	5, 9	50, 3
C-IV-3							
C-V-2							
C-IX-2		42, 5	54, 7	2, 8	34, 5	4, 0	61, 5
C-IX-3		38, 5	56, 2	5, 3	33, 0	3, 9	64, 0
C-VI-5		34, 2	56, 4	9, 5	30, 0	3, 1	66, 9
C-VI-6		28, 2	55, 0	16, 9	27, 0	2, 5	70, 6
C-IX-5		27, 7	54, 1	18, 2	26, 5	2, 4	71, 0
C-IX-8		24, 6	53, 0	22, 4	25, 1	2, 1	72, 7

Con los datos que figuran en la tabla II y los métodos de cálculo que se detallan en la Parte Experimental (método por periodos), se han determinado los porcentajes de cada grupo que se expresan en la tabla XVII.

En la tabla XVIII se da la variación del porcentaje de los grupos (método de sobrecloración)



obtenidos a partir de los tantos por ciento de cloro dados en la tabla II para estas muestras, el grado de sobrecloración α expresado en la Fig. 8 y la relación de las áreas A sacada de los espectros R.M.N. realizados para cada muestra.

TABLA XVI. CALCULO DE GRUPOS
METODO DE PERIODOS

Muestra	Periodos	%-CH-	%-CH ₂ -	%-CHCl-	%-CCl ₂ -
CIS-1, 4		49, 3	50, 8		
C-VII-1	A	35, 5	54, 0	10, 5	
C-IV-1	"	30, 7	53, 2	16, 1	
C-VII-2	"	24, 3	55, 3	20, 4	
C-IV-2	"	5, 9	56, 8	37, 3	
C-IV-3	B		52, 2	47, 8	
C-V-2	"		51, 5	48, 6	
C-IX-2	"		42, 1	57, 9	
C-IX-3	C		39, 5	57, 7	2, 9
C-VI-5	"		34, 2	56, 3	9, 5
C-VI-6	"		28, 5	55, 6	15, 9
C-IX-5	"		25, 9	56, 5	17, 7
C-IX-8	"		23, 4	55, 1	21, 5

TABLA XVII.

CALCULO DE GRUPOS

METODO DE SOBRECLORACION

Muestra	% Cl análisis	% de sobrecloración ^a	$\frac{A_1(-CH_2-)}{A_2(-CHCl-)}$	X	% $\begin{matrix} CH_2-CH \\ \\ Cl \end{matrix}$	% $\begin{matrix} -CH-CH \\ \quad \\ Cl \quad Cl \end{matrix}$	% $\begin{matrix} Cl \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ Cl \end{matrix}$
C-V-3	56,7	8,2	1,77	6,8	91,8	6,8	1,4
C-IX-2	60,5	15,8	1,55	13,5	84,2	13,5	2,2
C-IX-3	62,8	26,9	1,37	21,1	73,2	21,1	5,8
C-VI-5	67,0	49,2	1,13	31,3	50,8	33,6	15,6
C-VI-6	69,7	74,6	0,92	42,9	25,4	46,1	28,5
C-IX-5	71,4	83,6	0,84	48,3	16,4	50,6	33,0
C-IX-8	72,8	96,9	0,71	59,0	3,1	57,8	39,1

DISCUSION

La primera parte de las curvas representadas en la Fig. 11 corresponde a los primeros 60 minutos, y es común a todas ellas, debido a que fue preciso realizar siempre la cloración en ausencia total de luz; y a partir de dicho tiempo, las velocidades de cloración difieren según hayan sido las condiciones empleadas.

La menor velocidad de cloración corresponde a la reacción efectuada en ausencia total de luz; y la mayor, a la efectuada aplicando luz ultravioleta, desde el final del proceso de adición.

En la oscuridad, o incluso activando la reacción por medio de calor, no se consigue llegar al 60 por ciento de cloro.

Expuesta la reacción a la luz natural, se alcanza un porcentaje algo mayor del 60 por ciento, no habiéndose llegado por tanto a dos átomos de cloro por monómero de butadieno.

Si se aplica luz ultravioleta desde el minuto sesenta, se consigue un 72, por ciento de cloro, muy cercano al 73,1 equivalente a cuatro átomos de cloro por monómero de butadieno, y que corresponde al porcentaje máximo de cloro, deducido teóricamente por impedimentos estéricos.

Si se aplica después la luz ultravioleta a los 180 min., por ejemplo, (cloración C-VI), a las seis horas aún no se ha alcanzado el porcentaje de la C-IX, si bien la forma de la curva parece indicar que se logrará en un plazo mayor de tiempo.

Por tanto, la luz ultravioleta resulta ser un activador especialmente adecuado para la reacción de entrada de cloro por sustitución.

Esta reacción, precisa de una energía que sea lo suficientemente grande para arrancar un átomo de hidrógeno, pero que sin embargo no produzca la rotura de la cadena polimérica, como ya demostraron Petersen y Ranby (10) en el proceso de cloración del PVC similar al nuestro.

En la figura 12, en la que están representados los espectros de R.M.N. para las distintas muestras, puede verse, que la variación de las curvas correspondientes a los diferentes grupos, sigue un proceso similar al descrito para el isómero trans-.

La banda correspondiente a los grupos $-CH-$ va disminuyendo hasta desaparecer a medida que aumenta la de los $-CHCl-$. Esta última al principio es una sola banda, después se desdoble en dos, y al final queda reducida nuevamente a una que corresponde a los grupos $-CHCl-CCl_2-$.

Todas las bandas se van haciendo más anchas, mientras que su altura disminuye al aumentar el contenido de cloro.

La banda original de los $-CH_2-$, presenta un doblete característico de isómero cis- que desaparece en las muestras cloradas al ir perdiendo resolución el espectro e ir disminuyendo por cloración la cantidad de dobles enlaces cis-.

En las figuras 13, 14, 15 y 16, se representa la variación de grupos funcionales para el isómero cis- calculados a partir de los siguientes métodos : método directo, método por períodos y método de sobrecloración.

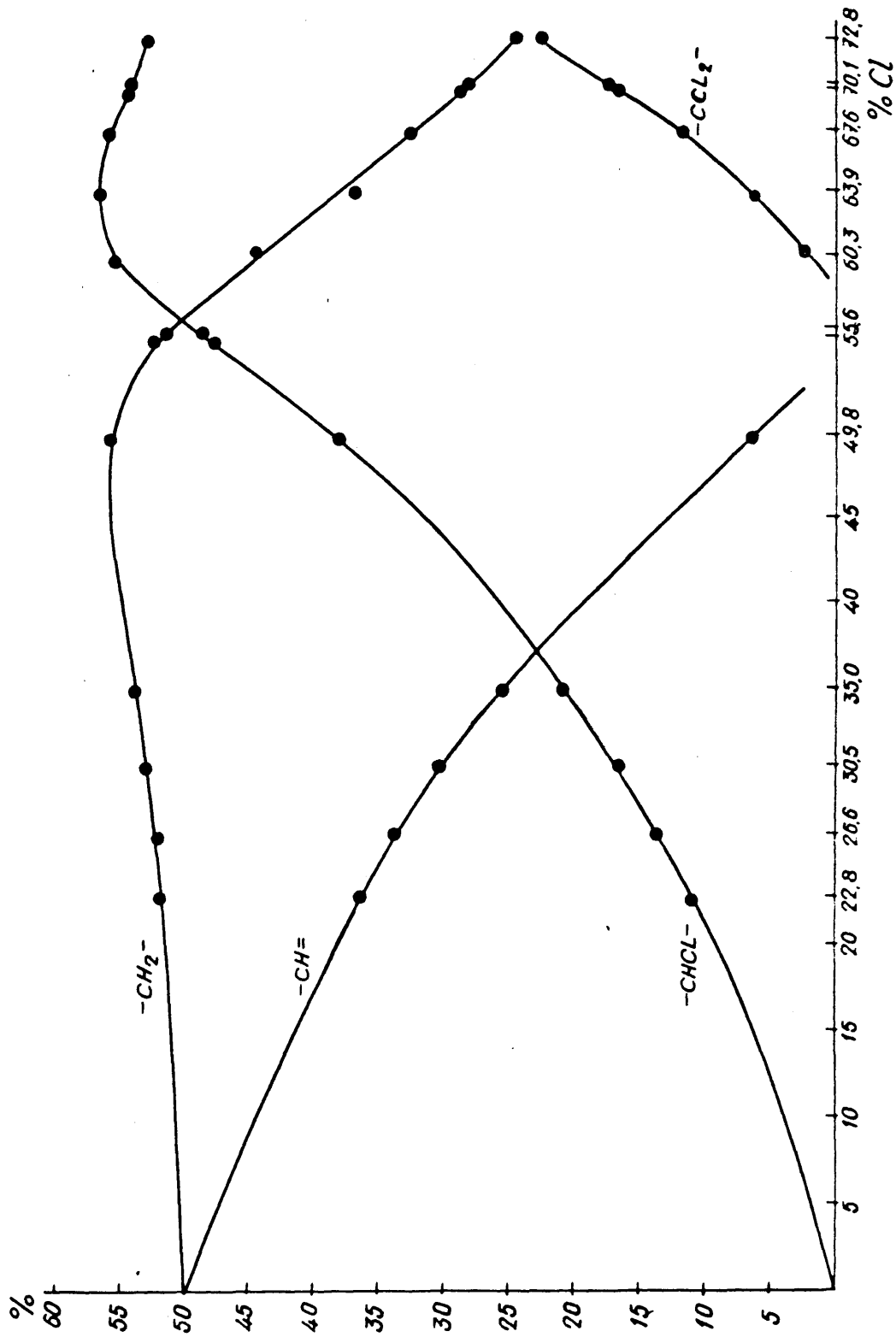


FIG. 13. CLORACION DEL CIS-1,4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS POR EL METODO DIRECTO (INTEGRACION POR PESADA).

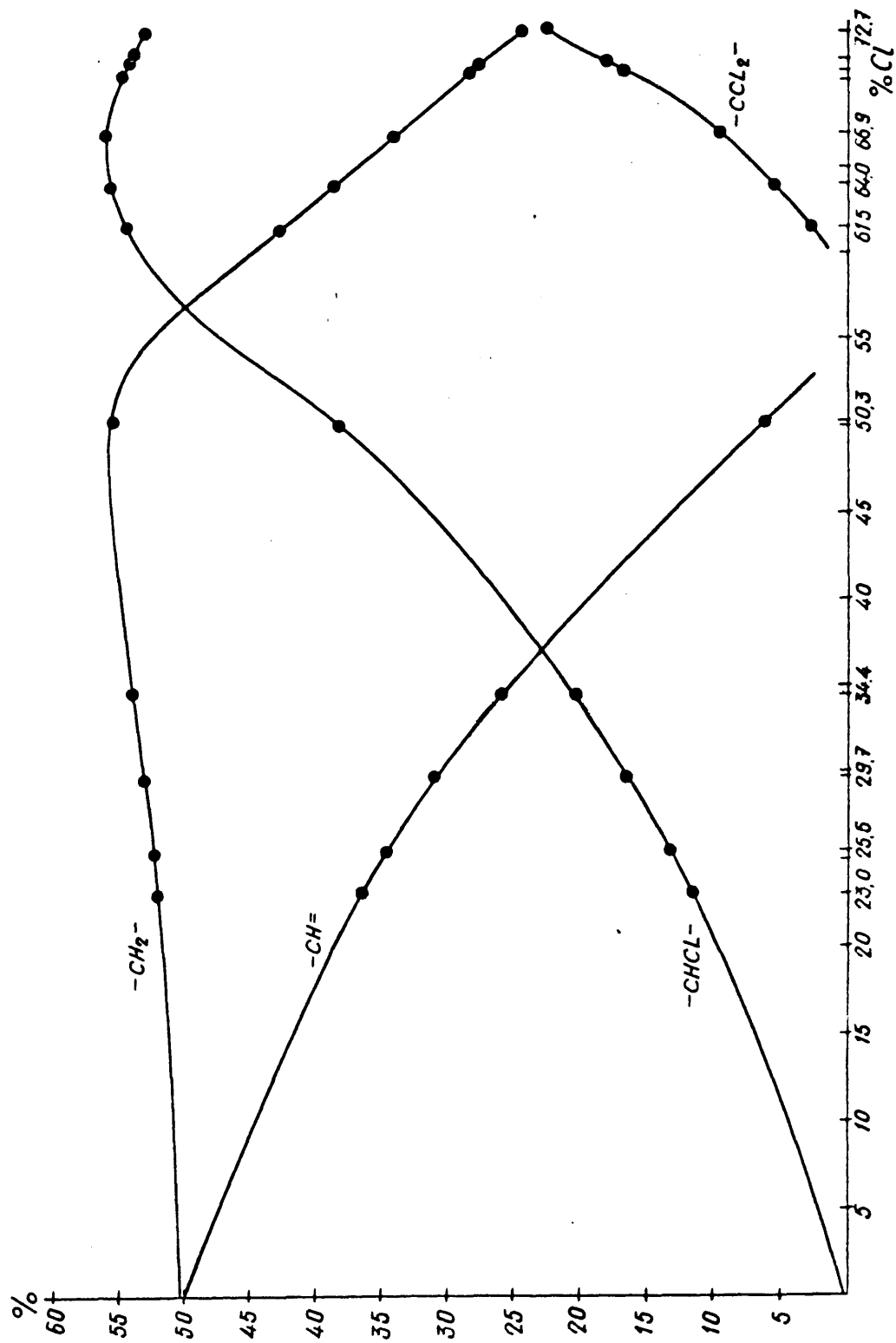


FIG. 14. CLORACION DEL CIS-1, 4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS POR EL METODO DIRECTO (INTEGRACION DE LA CURVA INTEGRAL).

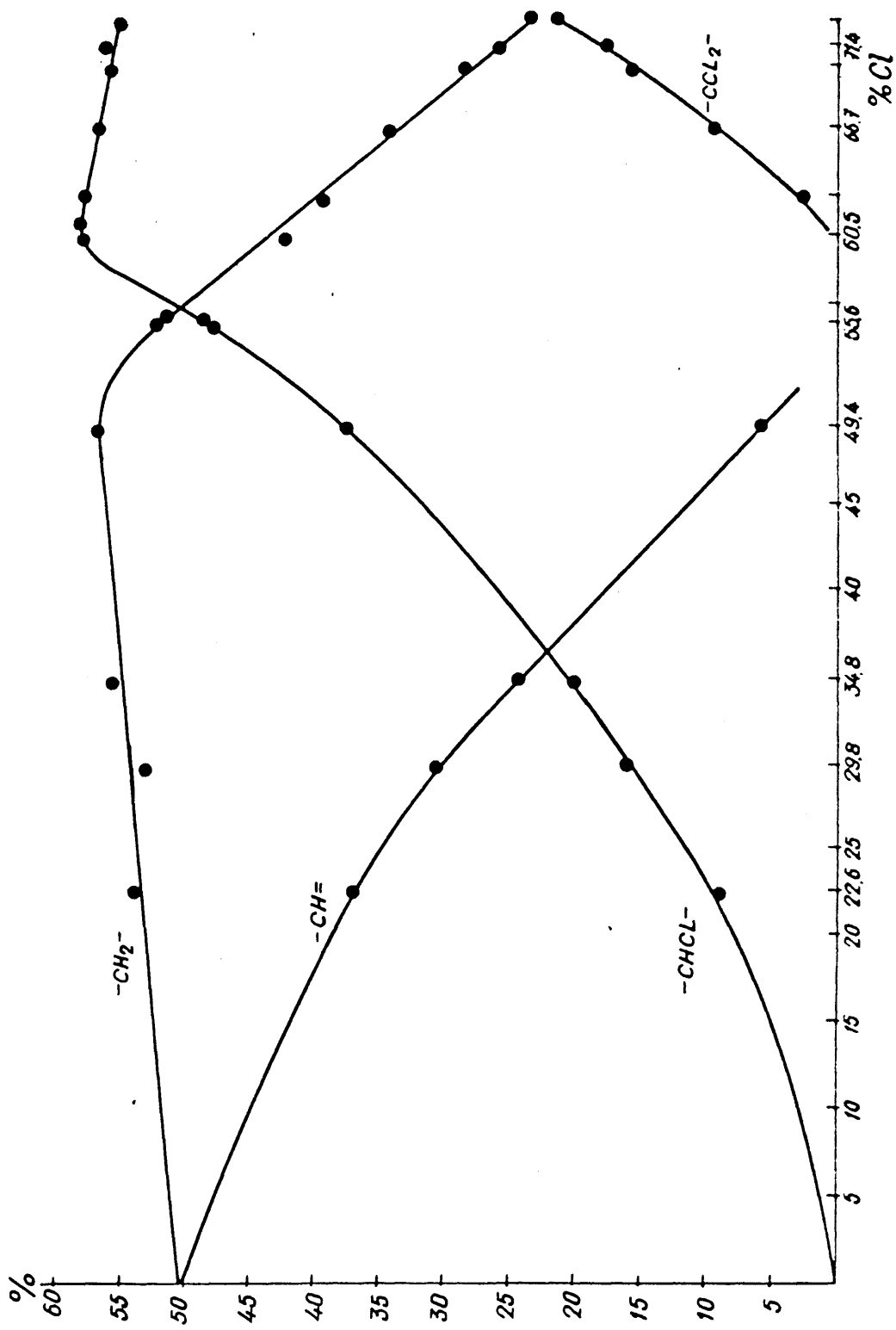


FIG. 15. CLORACION DEL CIS-1, 4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS MEDIANTE EL METODO POR PERIODOS. 2.

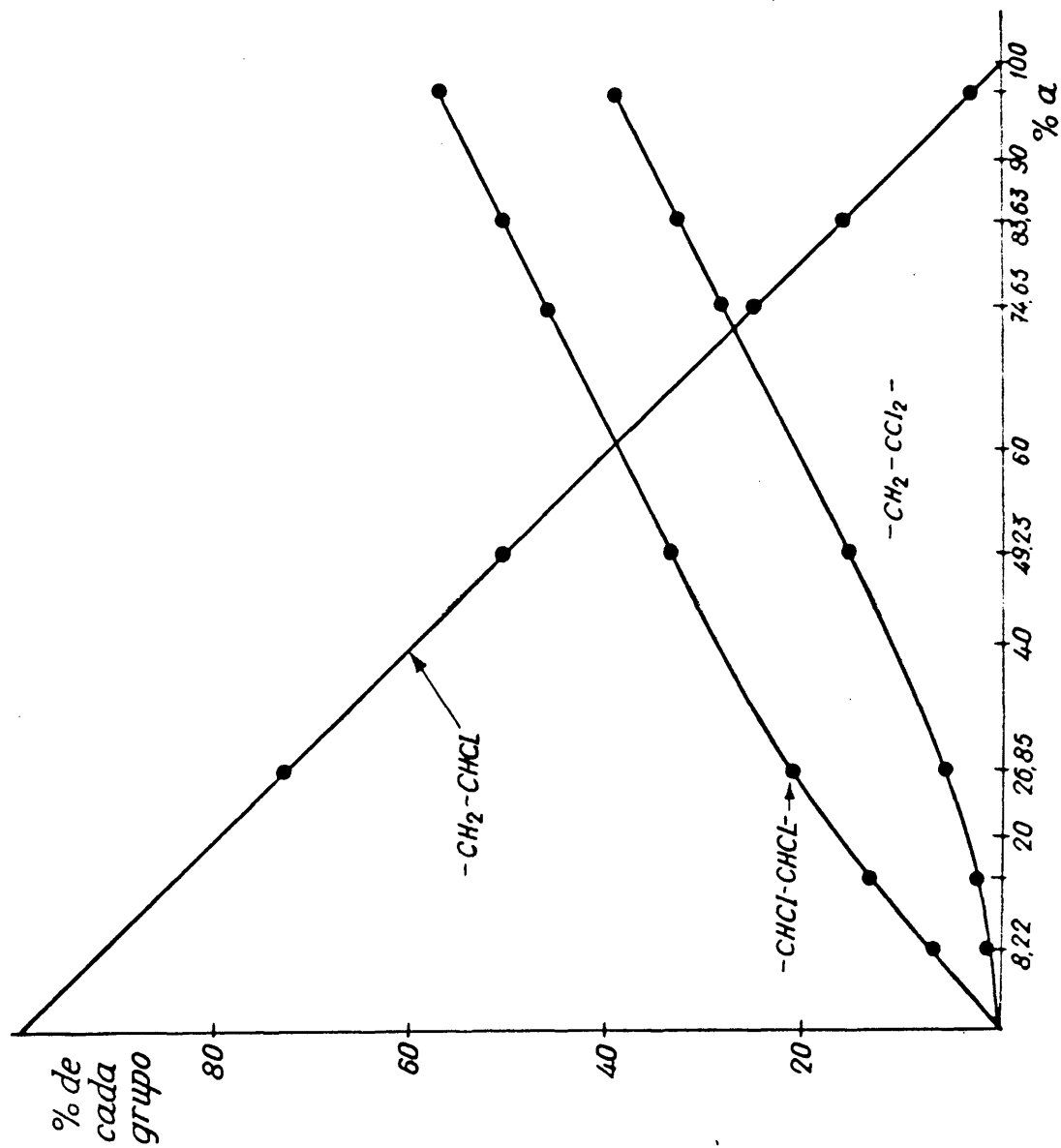


FIG. 16. CLORACION DEL CIS-1, 4 POLIBUTADIENO. CALCULO DE GRUPOS POR EL METODO DE SOBRECLOMACION.

En la Fig. 17 se representa la sobrecloración (a) en función de la relación de las áreas (A).

El hábito de las curvas que representan la variación de los distintos grupos funcionales es similar al encontrado para el isómero trans-. Por tanto las consideraciones generales hechas en la discusión de estas gráficas para el isómero trans- son aplicables también aquí para el isómero cis-.

El estudio de las diferencias encontradas en la variación de los diferentes grupos funcionales, analizados en las correspondientes gráficas, para ambos isómeros, se analizan en el capítulo correspondiente.

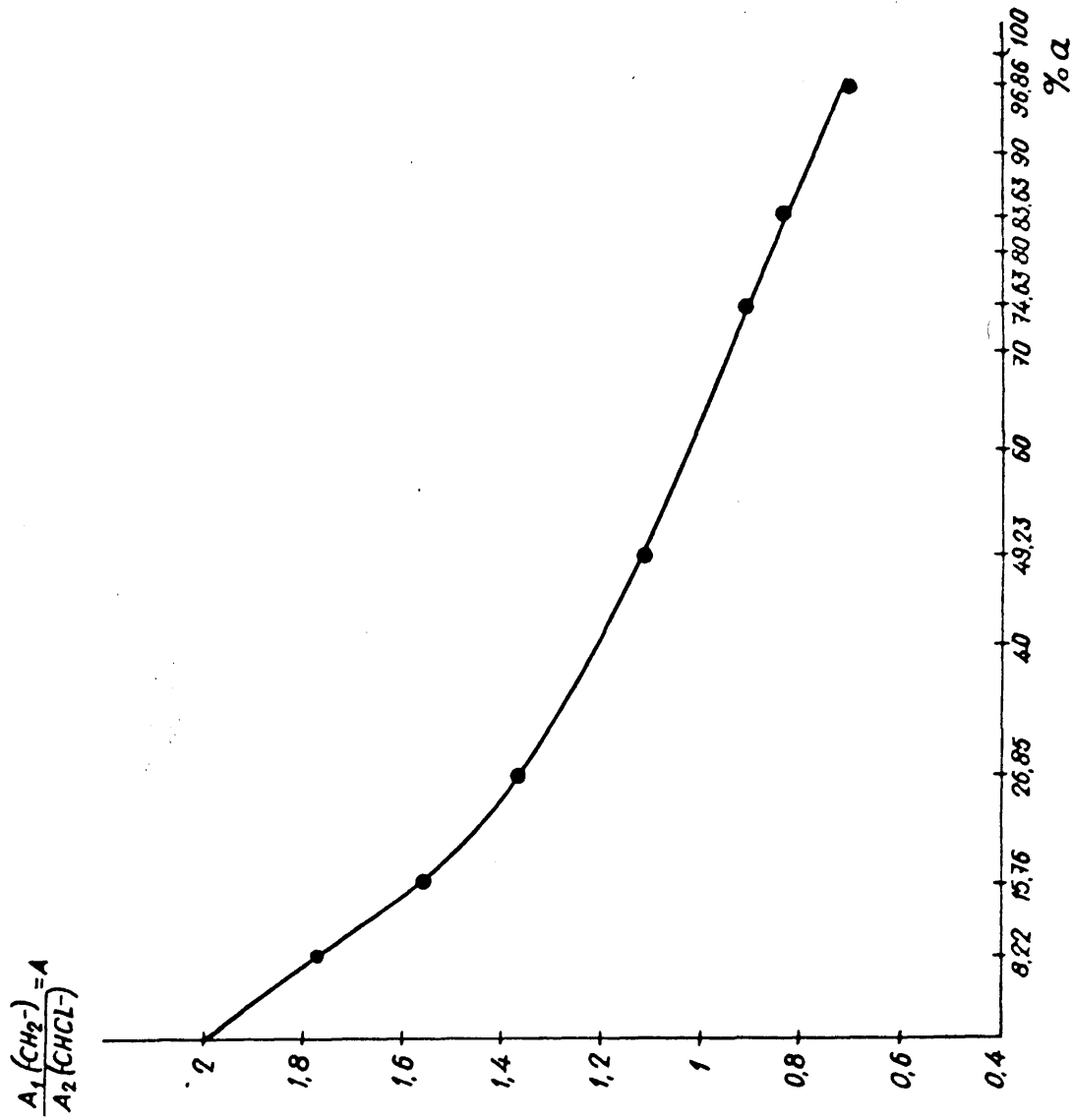


FIG. 17. CIS-1, 4 POLIBUTADIENO. REPRESENTACION DEL GRUPO DE SOBRE CLORACION (a) EN FUNCION DE LA RELACION DE LAS AREAS (A).

B- ESTUDIO DE LA CLORACION DEL CIS- Y TRANS- 1,4 POLIBUTADIENOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Introducción

A pesar de haber hecho anteriormente y con bastante detalle el estudio de la cloración de los isómeros cis- y trans-1,4 polibutadienos por R.M.N., se ha creído conveniente realizar este mismo estudio mediante el análisis por espectroscopía infrarroja, principalmente por dos razones: la 1ª es que la espectroscopía infrarroja, da una gran cantidad de información, en cierto sentido mayor que la que da la R.M.N., y por tanto, pudiera proporcionar datos que hubieran pasado desapercibidos hasta ahora. La 2ª razón es que el análisis infrarrojo puede servir para corroborar y perfilar deducciones hechas por R.M.N.

La R.M.N. es más apta para el estudio cuantitativo del problema; la espectroscopía infrarroja permite obtener una información cualitativa; el conjunto de ambas crea las mejores condiciones para un mejor y más profundo estudio del proceso.

La espectroscopía infrarroja suministra una gran información sobre la conformación de la molécula, muy útil para explicar las diferencias en los productos de la cloración de los isómeros, así como las distintas posiciones en que puedan entrar los átomos de cloro.

El procedimiento operatorio consistió en tomar una serie de muestras, (las mismas que para la R.M.N.), de distintos grados de cloración de los isómeros cis- y trans-.

Del estudio realizado para encontrar el método más conveniente de preparación de la muestra, se dedujo que la presentación en forma de película, daba espectros de gran resolución y limpieza por lo cual ha sido el método ordinariamente empleado, a pesar de que se encontraron dificultades para eliminar los disolventes. Este inconveniente se solucionó haciendo los espectros de éstos, para de este modo conocer sus bandas.

Interpretación de los espectros.

En las figuras 18 19 y 20 se hallan representados los espectros ordenados por orden creciente de contenido en cloro. El primero corresponde al Trans-1, 4 P.B. y el último a un polímero con un contenido de 72, 5% de Cloro.

En las tablas XVIII y XIX se dan las bandas más representativas de los diferentes espectros que permiten su interpretación.

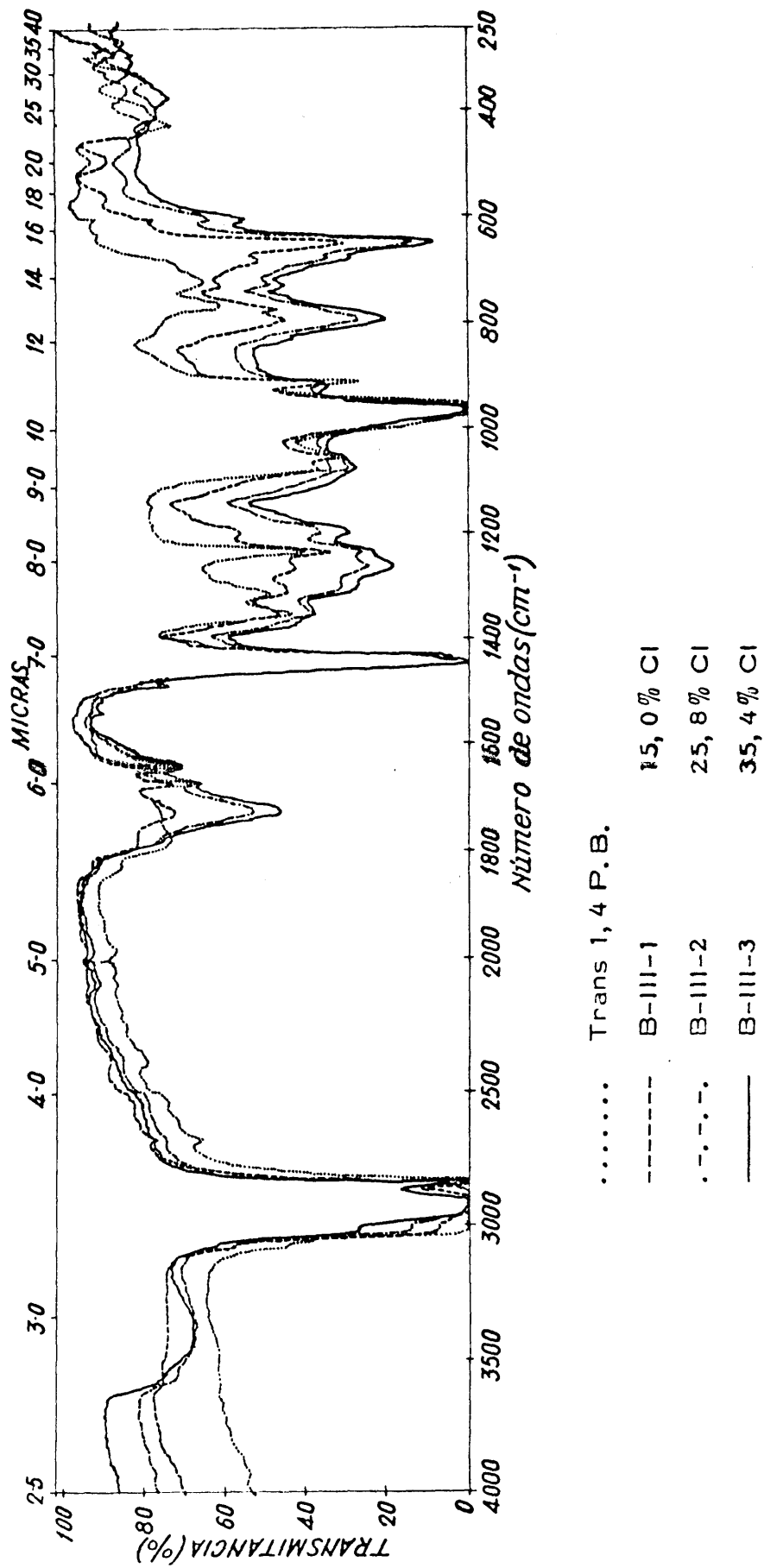


FIG. 18. ESPECTROS DE INFRARROJOS DEL TRANS-1, 4 P.B. Y PRODUCTOS HASTA UN CONTENIDO DEL 35, 4% DE CLORO.

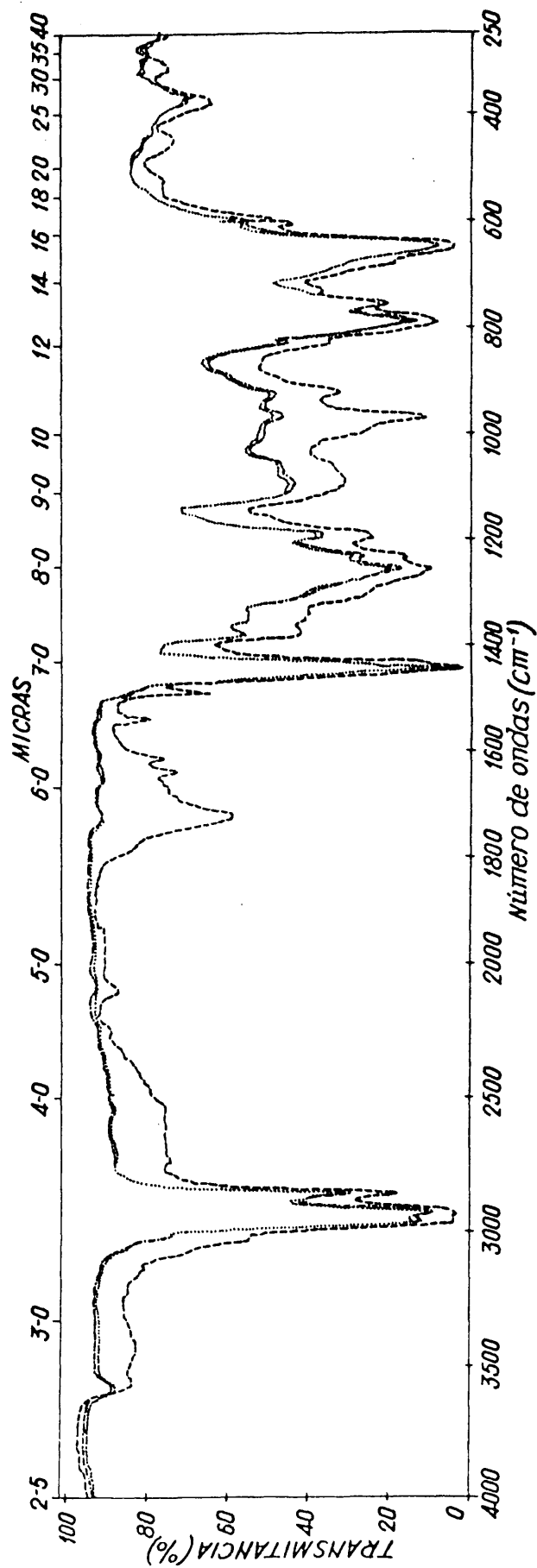
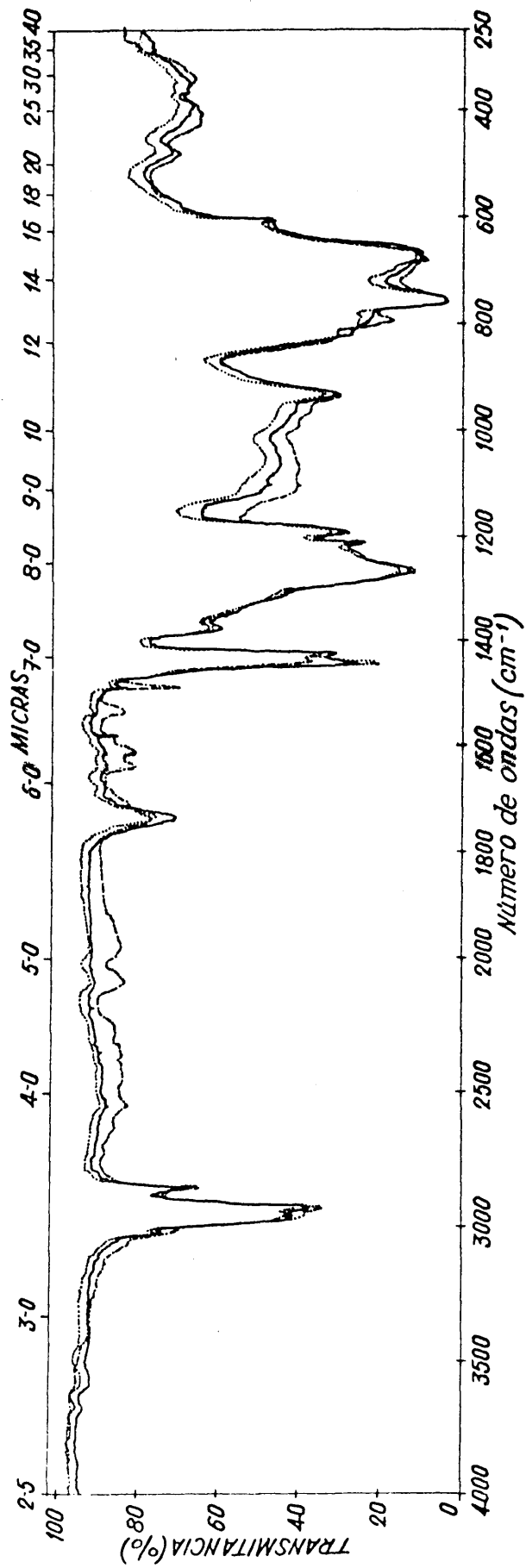


FIG. 19. ESPECTROS INFRARROJOS DEL TRANS 1, 4 P. B. CLORADO ENTRE 48, 4 Y 55, 4 % DE CLORO.



- B-II-4, 66, 5% Cl
- B-III-2, 67, 8% Cl
- .-.-.- B-II-6, 72, 5% Cl

FIG. 20. ESPECTROS INFRARROJOS DE TRANS-1, 4 P. B. CLORADOS ENTRE 66, 5 Y 72, 5 % DE CLORO.

TABLA XVIII. ASIGNACION DE BANDAS EN LOS ESPECTROS DE POLIBUTADIENOS.

<u>cm⁻¹</u>	
3070	CH de tensión de CH ₂ = CH (vinil)
3012	CH " " " CH = CH
2900	CH " " " CH ₂ Asimétrica
2841	CH " " " CH ₂ Simétrica
1780	CH ₂ = CH - (vinil)
1670	C = C de tensión de CH = CH (Trans)
1660	C = C " " " CH = CH (Cis)
1640	C = C " " " CH ₂ = CH (vinil)
1450	C - H de deformación de CH ₂
1408	C - H " " " en el plano de CH = CH (Cis)
1355	C - H " " " de CH = CH (Trans)
1311	C - H " " " " CH = CH (Cis)
1053	Cristalinidad de 1,4 Trans-
1000	" " " Cis-
995	C - H de deformación fuera del plano de CH ₂ = CH (Vinil)
967	C - H " " " " " " CH = CH (Trans)
915	CH ₂ " " " " " " CH ₂ = CH (Vinil)
749	CH " balanceo de CH = CH (Cis)

Estudio de la banda de los CH del grupo CH₂.

La vibración de deformación de los CH del grupo CH₂ da lugar a una banda de 1450 cm⁻¹.

En el caso del isómero trans-, esta banda permanece constante (Fig. 18, 19 y 20) hasta que el contenido en cloro es del 48,4%. Sin embargo, en las muestras cuyo contenido en cloro es de 53,9 y 54,4%, (Fig. 19), disminuye ligeramente, y cuando dicho contenido llega al 66,5% (Fig. 20), hay una disminución muy marcada, aparece un hombro a 1425 cm⁻¹ a la vez que la banda se ha desplazado a 1445 cm⁻¹.

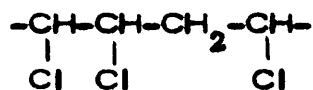
Finalmente, cuando se llega a 72,5 % de cloro, la banda a 1445 cm⁻¹ casi desaparece, mientras que la banda a 1425 cm⁻¹ aumenta hasta quedar como banda única (Fig. 20).

Los desplazamientos de frecuencia hacia la región de valores más altos son debidos a la influencia de los átomos de cloro fuertemente electronegativos.

Durante la primera parte del proceso de adición de cloro a los dobles enlaces, los grupos -CH₂- permanecen invariables (Fig. 18); sin embargo, a partir de un contenido en cloro de 48,4%, se nota una pequeña disminución indicando que aunque no se ha llegado a la adición total comienza a haber ya una pequeña reacción de sustitución. No obstante, es a partir de % Cl = 55,4, cuando se nota claramente la disminución de grupos -CH₂- ya que ha terminado la reacción de adición y por tanto, empiezan a clorarse los grupos -CH₂-

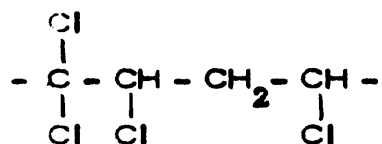
En este momento existirán grupos $\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \begin{array}{c} \text{CH-} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$

preferentemente, aunque habrá una pequeña cantidad de grupos



debidos a la sustitución. Estos grupos aumentan a medida que avanza el proceso de cloración por sustitución, y por tanto, disminuye la banda a 1445 cm^{-1} , que finalmente desaparece.

Simultáneo con este proceso, se da el de entrada del cuarto átomo de cloro por cada mesómero de butadieno, dando lugar a grupos $-\text{CH}_2-$ con la siguiente configuración:



Estos grupos dan una banda a 1425 cm^{-1} que es la que únicamente queda al final del proceso de cloración como puede observarse en el espectro de la Fig. 20 (correspondiente a 72,5 % de cloro).

En el caso del isómero *cis*-, la asignación de bandas y la interpretación es la misma que en el caso de *trans*- (Figs. 21, 22, y 23), ya que las diferencias en la cloración de ambos isómeros son de tipo estérico, es decir, dan estructuras distintas en el espacio, pero idénticas desde el punto de vista de cuales son los carbonos que se cloran.

Estudio de la banda correspondiente a los grupos $>\text{C}=\text{O}$

En los espectros más clorados del isómero *trans*- y en todos los del *cis*-, se encuentra una banda a 1730 cm^{-1} que corresponde a grupos $>\text{C}=\text{O}$. El problema consistía en saber si estos grupos aparecían durante el proceso de cloración ó en los tratamientos dados posteriormente a los productos clorados.

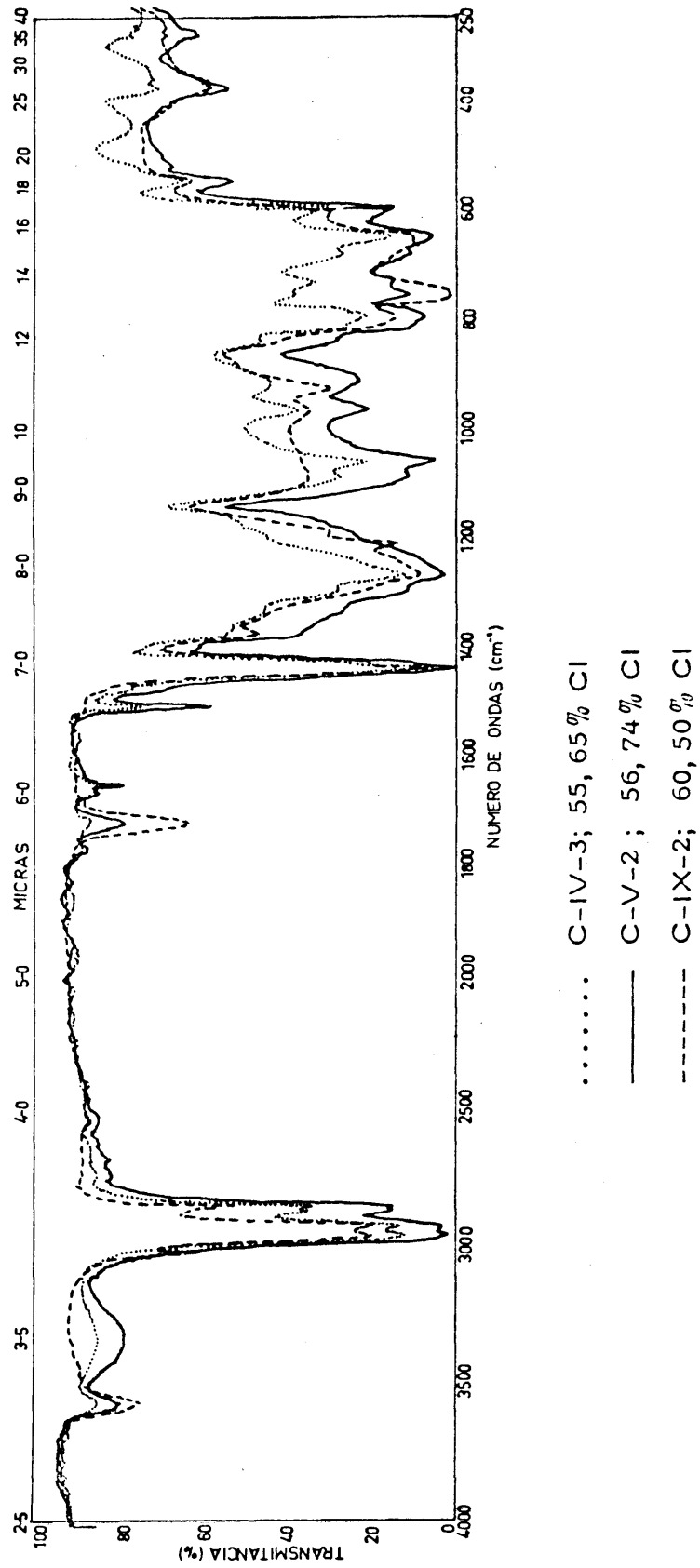


FIG. 21. ESPECTROS INFRAROJOS DE CIS-1, 4 P.B. CLORADO ENTRE 55, 65% Y 60, 50% DE Cl.

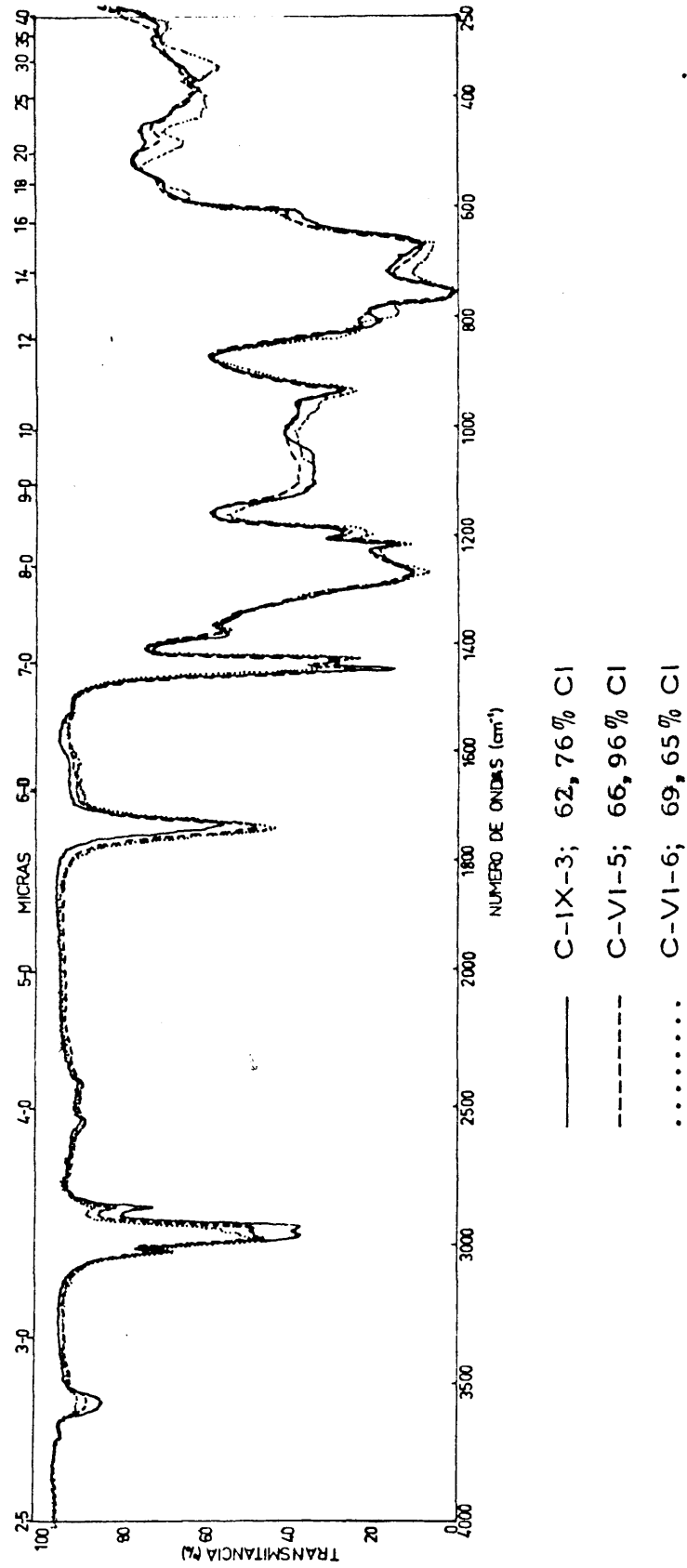
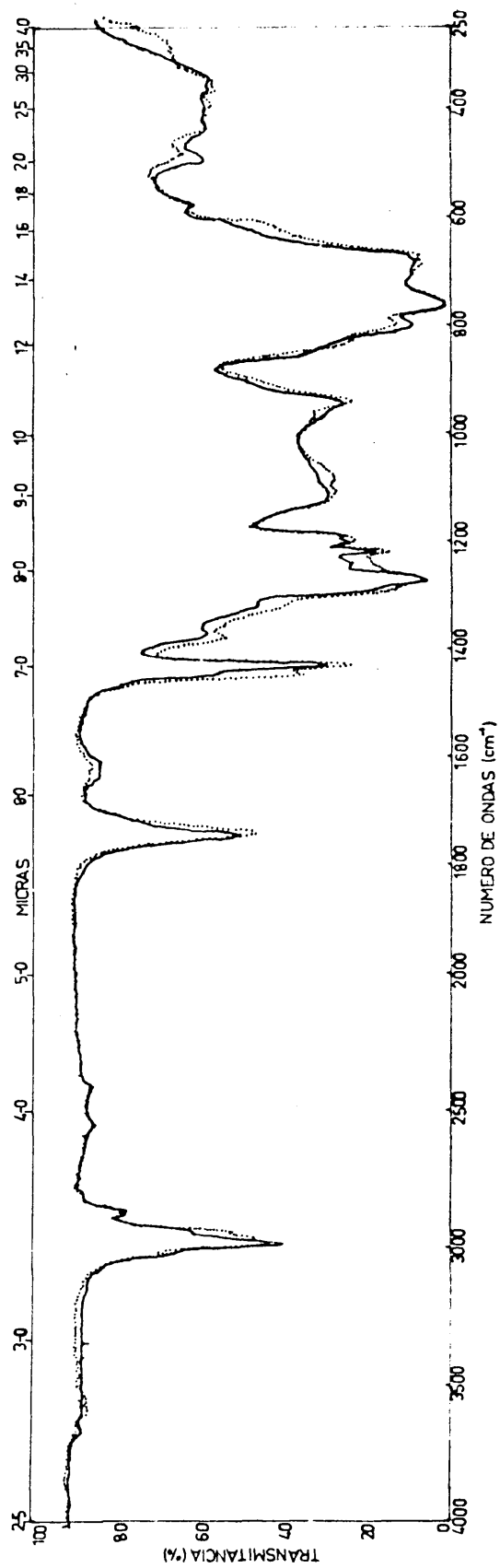


FIG. 22. ESPECTROS INFRARROJOS DE CIS-1, 4 P. B. CLORADO ENTRE 62, 76% Y 69, 65% DE CLORO.



..... C-IX-5; 71, 36 %Cl
 — C-IX-8; 72, 8 %Cl

FIG. 23. ESPECTROS INFRARROJOS DE CIS-1, 4 P. B. CLORANDO (71, 36% y 72, 8% DE CLORO).

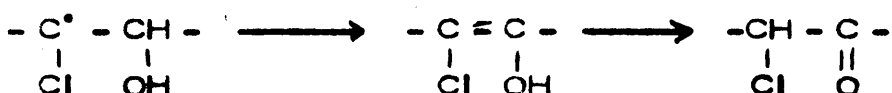
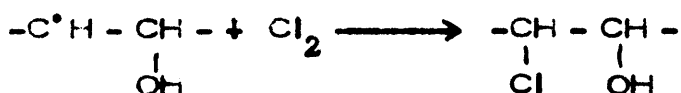
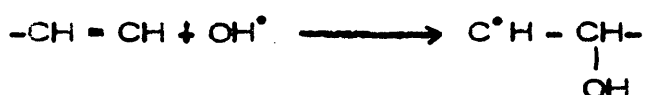
Durante el proceso de cloración, la reacción de oxidación puede deberse a :

a) Oxidación por el oxígeno del aire.

Este tipo de reacción parece difícil pues si bien es verdad que la cloración se comienza en atmósfera de aire, también es cierto que este es rápidamente desplazado por el exceso de cloro que se pone en la reacción.

b) Reacción de hidrólisis.

Es debida a la presencia de agua en la reacción. Berticat (13), en un trabajo sobre la cloración de PVC explica la presencia de los grupos carbonilo suponiendo una reacción de degradación catalizada por el mismo cloro, provocando la formación de dobles enlaces, que en medio acuoso pueden dar lugar a su vez a una reacción de enolización según el siguiente esquema :



Esta reacción parecía poco probable en nuestro caso, ya que el agua puede provenir únicamente de los disolventes o de la bala de cloro; sin embargo, el cloro se seca previamente sobre SO_4H_2 y los disolventes se eligieron cuidando especialmente que no tuvieran agua.

Ninguna de estas hipótesis se adaptaba a nuestro caso, y se pensó que estos grupos deberían aparecer posteriormente al producirse la oxidación durante los tratamientos de purificación a que son sometidas las muestras ó por oxidación al aire de éstas.

Para aclarar estos extremos, se hizo un espectro de una muestra clorada en disolución, con lo cual se eliminaba la desecación de las películas en vacío y a 50°C . En este espectro siguió apareciendo la banda a 1740 cm^{-1} lo cual descartaba la posibilidad de que la oxidación se produjera durante el proceso de desecación.

Se concluyó, pues, que la oxidación tenía que ser debida a una reacción con el oxígeno del aire durante el proceso de almacenamiento.

Para confirmar esto, se hicieron espectros de películas a diferentes periodos de tiempo, observándose que las bandas debidas a los grupos >C=O aumentaban proporcionalmente con el tiempo, si las muestras estaban en contacto con el aire.

Estudio de las bandas debidas a dobles enlaces

Hasta el momento en que el contenido de cloro alcanza el 56,7%, es decir, el relativo a la saturación de los dobles enlaces, la reacción de cloración es bastante rápida como corresponde a una reacción de

adición , y da lugar a grandes cambios en el espectro. A partir de este momento, las reacciones que se producen son más lentas y las variaciones en el espectro menores. Esta etapa es la relativa a la entrada de átomos de cloro por sustitución.

En las figuras 18, 19 y 20 correspondientes al isómero trans-, se vé que a medida que progresa la cloración, las bandas de los dobles enlaces van disminuyendo de tamaño. Este es el caso de las bandas a 3.070 cm^{-1} y 3.020 cm^{-1} relativas al enlace de valencia -C-H de los grupos -C=C-H, las de 1.670 cm^{-1} y 1.640 cm^{-1} , del enlace de valencia C=C y la de 915 cm^{-1} relativa al grupo vinilo. Parece deducirse de estos espectros que los primeros en clorarse son los grupos vinilo que se encuentran como impurezas procedentes de la cloración en 1, 2 del butadieno.

Una vez que ha desaparecido casi totalmente la banda a 915 cm^{-1} , comienza a disminuir la de 970 cm^{-1} que corresponde a los CH fuera del plano de la agrupación -C=C-H correspondiente a la configuración trans-; esta banda a 970 cm^{-1} llega a desaparecer cuando el porcentaje de cloro es de 56%, es decir, cuando se ha llegado a la adición total. Lo mismo ocurre con la banda alrededor de 1.080 cm^{-1} .

Estudio de las bandas debidas al cloro

En cuanto a las bandas relativas al cloro, se ha observado que la región comprendida entre 1.200 cm^{-1} y 1.340 cm^{-1} , se ahueca y ensancha a medida que progresa el proceso de cloración, destacando principalmente las bandas a 1.265 cm^{-1} correspondientes a la vibración de "bending mode" de los CH. Estas bandas aparecen también en los espectros de PVC, con la misma forma, pero a 1.254 cm^{-1} ;

Por otro lado, en el proceso de cloración del *cis*-1,4 P.B., figuras 21, 22 y 23, las bandas a 725 cm^{-1} y $1,660\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a los dobles enlaces disminuyen y desaparecen; no obstante, la banda a $1,270\text{ cm}^{-1}$ se va haciendo cada vez más intensa, como ocurre en el caso del *trans*-.

Según esto, en la región comprendida entre $4,000$ y 800 cm^{-1} , no existen diferencias notables en la cloración de los isómeros *cis*- y *trans*-.

Sin embargo, pueden apreciarse sensibles diferencias en la región comprendida entre 800 y 400 cm^{-1} , que se hacen más notables en los espectros correspondientes a las muestras B-III-6 para el *trans*-, y C-IV-3 para el *cis*-, con contenidos en cloro de 55,4 y 55,7 respectivamente. En estas muestras se ha completado la adición al doble enlace y tienen por tanto estructura de PVC cabeza-cabeza.

La muestra B-III-6 correspondiente al *trans*-, da un espectro bastante simple en esta zona (únicamente tres bandas a 790 cm^{-1} , 755 cm^{-1} y 645 cm^{-1}); por el contrario, la muestra C-IV-3, correspondiente al *cis*-, presenta un espectro más complicado, dando bandas a $810 - 790\text{ cm}^{-1}$ (ancha), 725 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 645 cm^{-1} y 590 cm^{-1} . La banda a 790 cm^{-1} corresponde a la vibración de balanceo de los grupos $-\text{CH}_2-$ y la banda de 650 cm^{-1} corresponde al "stretching mode" del enlace C-Cl.

Sin embargo, en las muestras con un mayor contenido en cloro que las citadas, a medida que aumenta dicho contenido, las bandas se van igualando para ambos isómeros quedando al final del proceso las mismas bandas para los compuestos clorados, es decir, las bandas a 930 cm^{-1} , 790 cm^{-1} , 755 cm^{-1} y 670 cm^{-1} .

Según esto, tanto la estructura obtenida a partir del isómero cis-, como la obtenida a partir del trans-, evolucionan hacia una estructura única que deben tener por tanto las mismas propiedades.

Esta conclusión coincide con los resultados obtenidos por Berticat (14) en la cloración de PVC; en este caso, y partiendo de polímeros de PVC distintos en cuanto a su comportamiento térmico, se obtienen productos de fórmula empírica $(C_2H_2Cl_2)_n$ de idénticas propiedades térmicas, una vez que el contenido en cloro es del 73,2 %.

Puede concluirse, por tanto, que cualquiera que sea el PVC de partida: cabeza-cola, como en el caso antes citado, o cabeza-cabeza, como en nuestro caso (obtenido bien a partir de un cis-polibutadieno o de un trans-polibutadieno), el producto resultante de la cloración hasta un 73,2% de Cl, es siempre el mismo.

Las diferencias encontradas en los espectros correspondientes a los productos de adición total, (procedentes de los isómeros cis- y trans-) se pueden interpretar de la forma siguiente:

Aunque la reacción de adición en el trans-1,4 P.B. da lugar a una estructura con los átomos de cloro en posición trans-, si se tienen en cuenta dos monómeros de butadieno, es decir, ocho átomos de carbono, los átomos de cloro pueden estar en el mismo plano los cuatro (estructura I, fig. 24) o dos en un plano y dos en otro; ambos planos formarían un ángulo de 60° (estructura II, fig. 24).

De estas dos posibilidades, prácticamente solo la primera responde al proceso real de cloración, ya que en la segunda, los grupos $-CH_2-$, son muy difícilmente clorables, debido a impedimentos estéricos y sólo pueden ocurrir en alguna posición muy especial de la cadena.

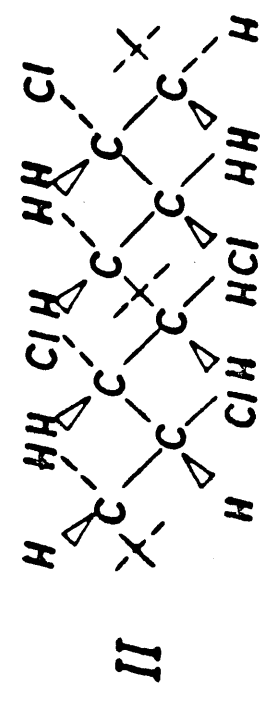
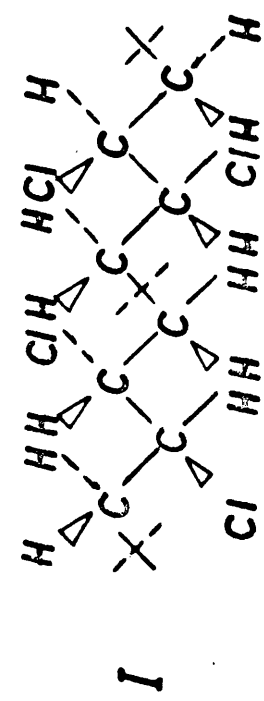
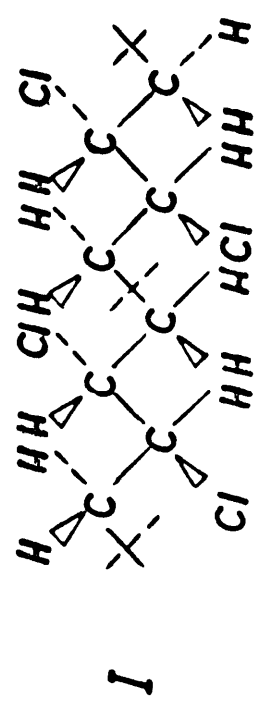
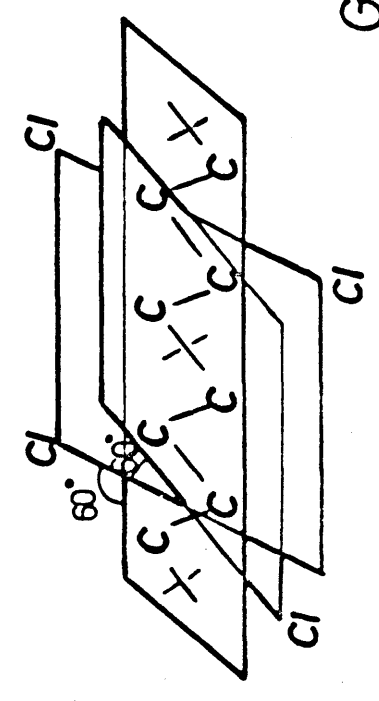
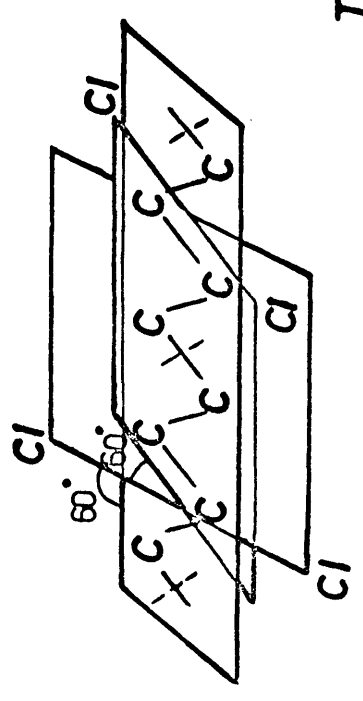
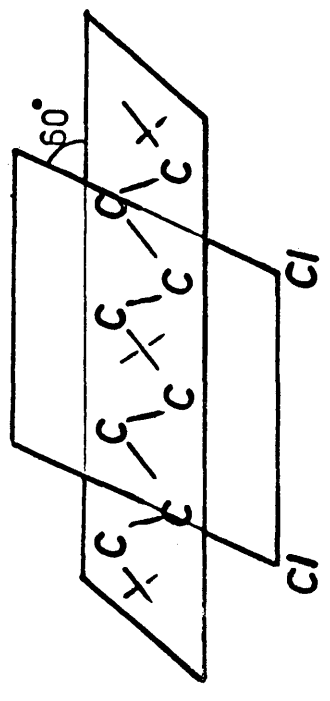
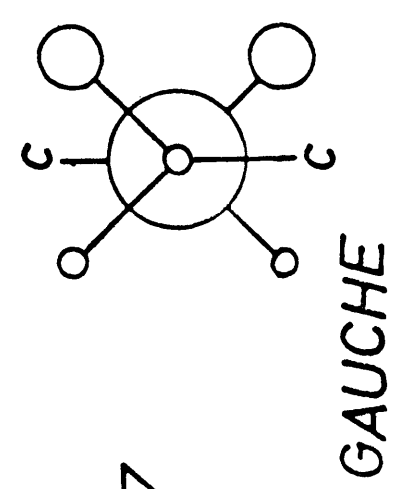
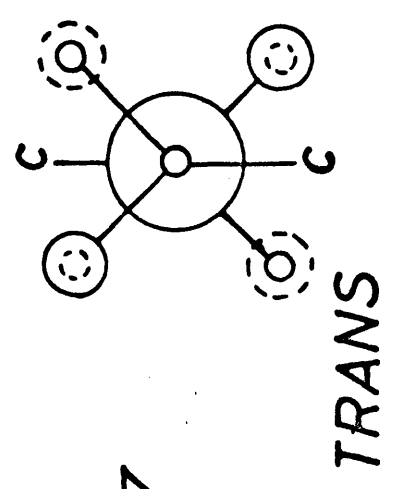
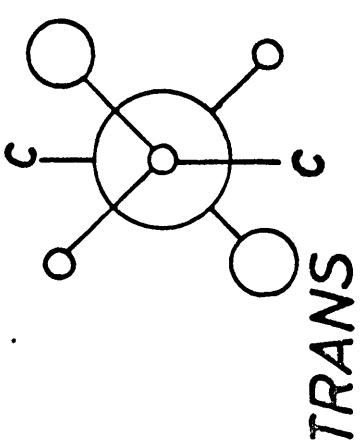
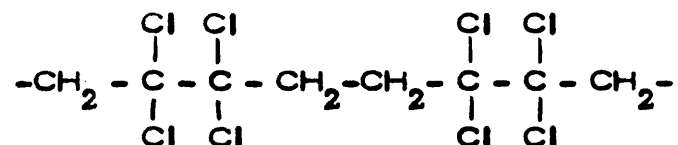


FIG. 24. POSICIONES EN EL ESPACIO QUE PUEDEN ADOPTAR LOS ATOMOS DE CLORO CUANDO SE ADICIONAN AL DOBLE ENLACE.

Sin embargo, el hidrógeno de los grupos $-\text{CHCl}-$, se sustituye fácilmente por cloro en cualquier posición, lo que daría lugar a la siguiente estructura :



Por R. M. N. se sabe que no es posible esta estructura por no existir grupos $-\text{CHCl}-$.

En el espectro de infrarrojos correspondiente a la reacción de adición del *cis*-1, 4 P. B., aparecen las mismas bandas que en el caso del *trans*-, mas otras tres a 725 cm^{-1} , 680 cm^{-1} y 590 cm^{-1} .

Esto indica que en la estructura del *cis*-, habrá parte de adición de cloro en forma *trans*-, y parte en forma "GAUCHE" y que por tanto, la estructura más probable será la III, fig. 24.

Tomando como punto de partida las estructuras I y III (fig. 24), se ha hecho un estudio del proceso de cloración considerando las moléculas en las tres direcciones del espacio, fig. 25, Para hacer este estudio se emplearon modelos moleculares a escala, utilizados siempre sobre la base de los resultados experimentales que se poseen, obtenidos, bien del estudio cuantitativo realizado por R. M. N. , o bien de los datos analíticos que se poseen para las distintas etapas de cloración.

Los modelos moleculares orientan sobre las posibles posiciones en las que pueden entrar los átomos de cloro en función de los impedimentos estéricos; esto permite conocer las distintas posibilidades, que están representadas en la figura 25.

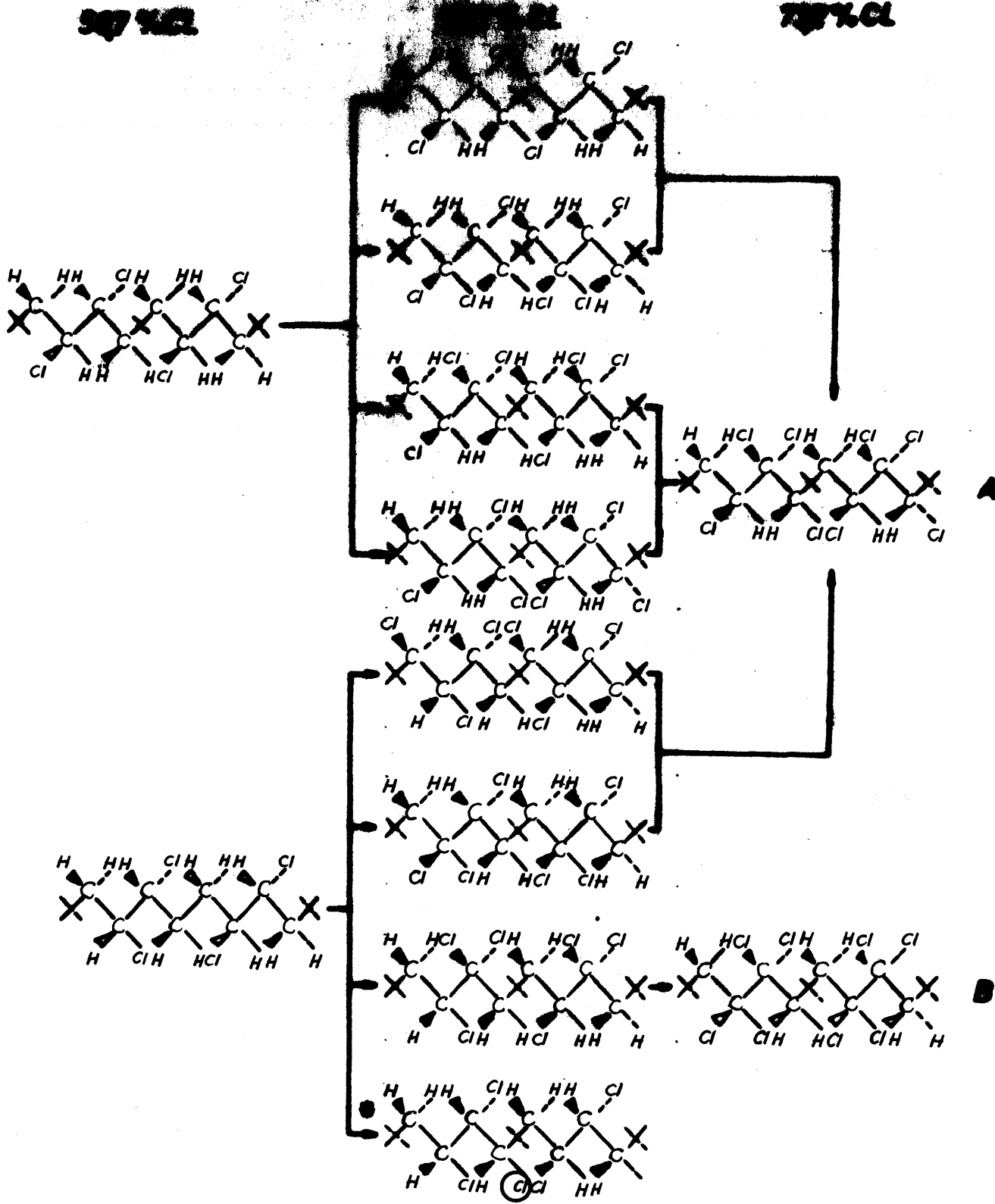


FIG. 25. POSICIONES EN EL ESPACIO QUE PUEDEN ADOPTAR LOS ATOMOS DE CLORO EN LA REACCION DE SUSTITUCION.

La estructura representada en la parte inferior central ^x es factible de ser realizada mediante los modelos moleculares a escala, pero el átomo de cloro (en rojo) produce unas deformaciones en la cadena carbonada originando una tensión que consideramos muy difícil que pueda darse, en muestras condicionales de trabajo, por lo cual no la tenemos en cuenta.

En la columna de la derecha, correspondiente a los productos con un 73,2% de cloro, se han representado las dos estructuras que resultan de las distintas posibilidades.

De estas dos estructuras, la B, no tiene grupos -CHCl-, y por tanto no se adapta al proceso real de cloración. Sin embargo, la A está de acuerdo con los datos experimentales que se poseen y por consiguiente es la única válida.

A la vista de los resultados obtenidos por R.M.N. y por espectroscopía infrarroja y, teniendo en cuenta los antecedentes que existen, parece este tipo de reacción, se está en condiciones de poder dar un mecanismo para el proceso de cloración.

Anteriormente (fig. 25) se ha dado este mecanismo desde el punto de vista de las posibles posiciones en el espacio.

Utilizando como base los datos cuantitativos procedentes de la R.M.N., y teniendo en cuenta los antecedentes que existen para este tipo de reacciones, a continuación se da el mecanismo de cloración que mejor se adapta a ambos.

En cuanto al grado máximo de cloración que puede alcanzarse, se sabe que siguiendo el proceso de cloración comunmente emplea-

do, no es posible introducir más de un átomo de cloro por mesómero de Cloruro de Vinilo que representa un átomo de cloro por cada átomo de carbono. Esto significa, que en nuestro caso, no se puede introducir más de cuatro átomos de cloro por mesómero de butadieno.

La introducción de otro átomo de cloro requeriría unas condiciones muy especiales y frecuentemente viene acompañada de rotura de la cadena.

Teniendo en cuenta que la reacción de sustitución está activada por la luz ultravioleta, que facilita la formación de radicales, se puede representar esta etapa como una reacción de radicales.

El cloro se adiciona al doble enlace del P.B. según la etapa 1 de la fig. 26.

La entrada del tercer átomo de cloro (correspondiente a un 66,7% de cloro) tendrá lugar según las dos posibilidades representadas en la etapa II (fig. 26).

La entrada del cuarto átomo de cloro por mesómero de butadieno, da la misma estructura (III) para las dos posibilidades anteriores. Esta estructura coincide con A (fig. 25). En ambas las proporciones de grupos $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHCl}-$ y CCl_2- están de acuerdo con los cálculos cuantitativos hechos por R.M.N.

En la figura 27 se da una representación en el espacio más detallada de la estructura final A.

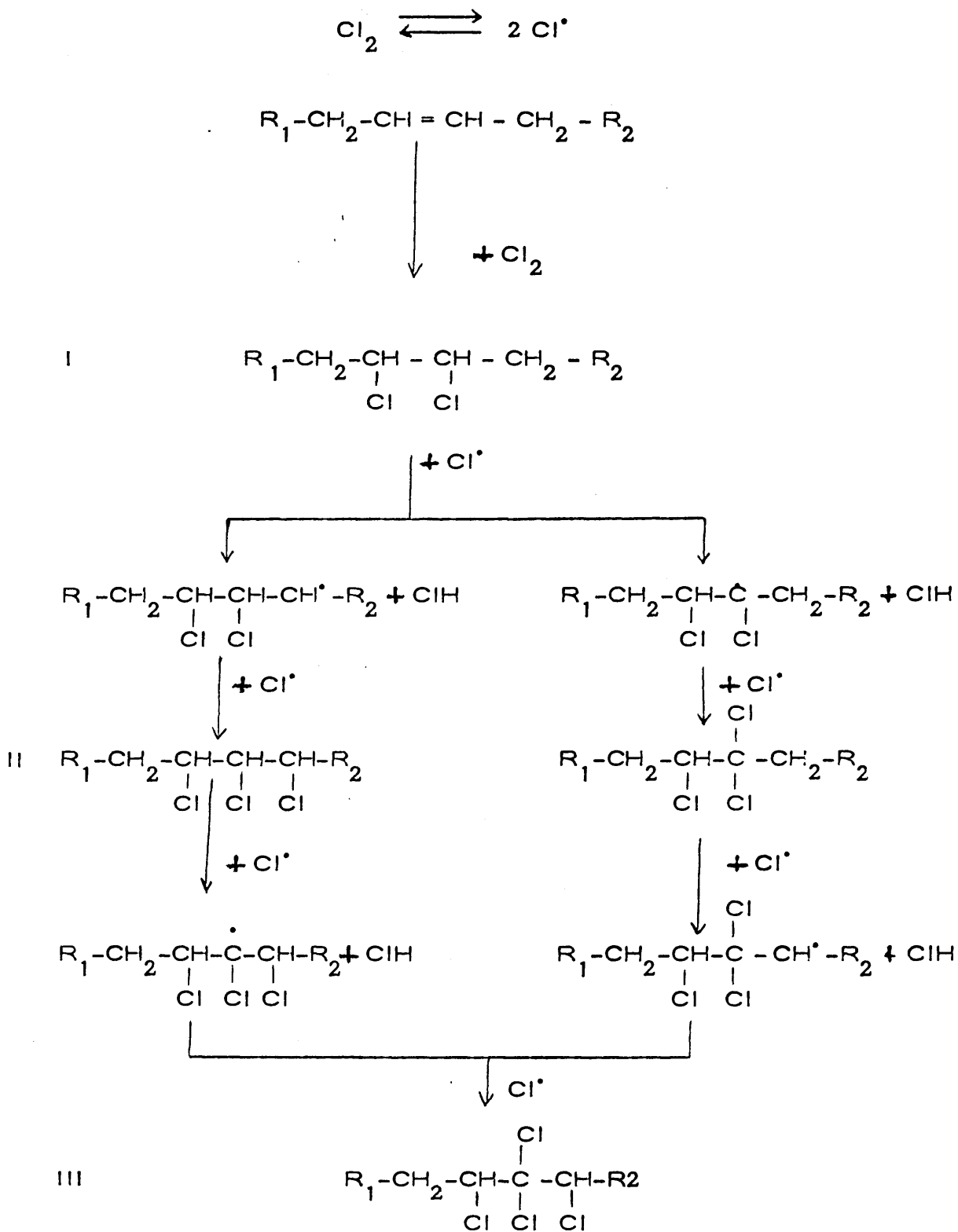


FIG. 26. ESQUEMA CINETICO DE LA REACCION DE CLORACION DE POLIBUTADIENOS.

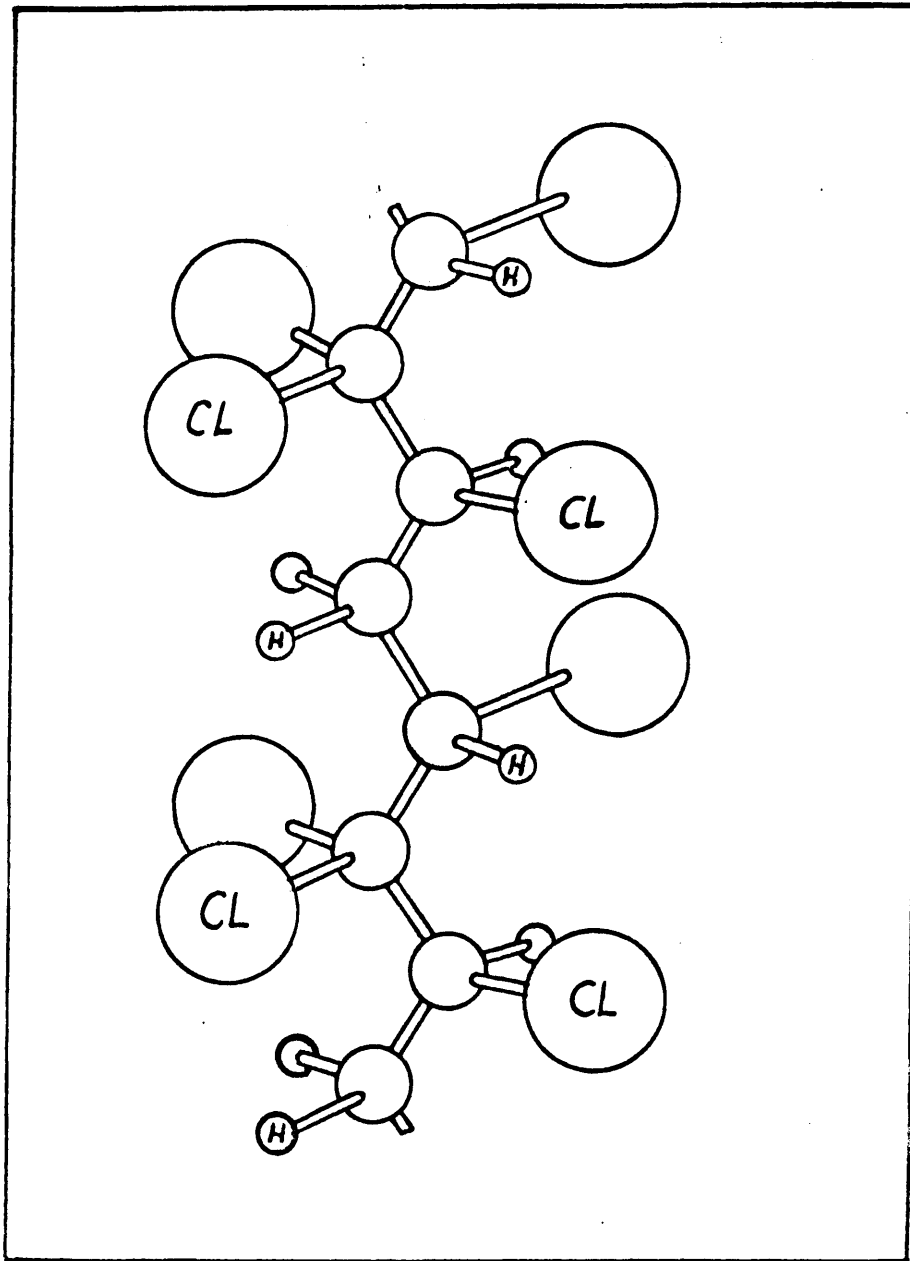


FIG. 27. ESTRUCTURA EN EL ESPACIO DE LA MOLECULA DE POLIBUTADIENO CLO-RADA CON 72, 5% DE CLORO.

La figura 28 es una fotografía de la molécula A construida con los modelos moleculares a escala. Debido al gran volumen de los átomos de cloro la molécula es prácticamente rígida y puede observarse como los grupos $-\text{CH}_2-$ sirven de separadores entre los grupos $-\text{CCl}_2-$.



FIG. 28. - FOTOGRAFIA DE LA MOLECULA A (VER FIG. 25) CONSTRUIDA CON MODELOS MOLECULARES A ESCALA.

II- DESCOMPOSICION TERMICA DE POLIBUTADIE-
NOS CLORADOS

DESCOMPOSICION TERMICA DE POLIBUTADIENOS CLORADOS

En un reciente trabajo realizado en el Instituto de Plásticos y Caucho, se ha estudiado la degradación del Solprene 200 (mezcla de isómeros cis y trans) en el que se ve que la degradación es análoga a la del PVC, desprendiéndose primeramente ClH , formándose luego dobles enlaces conjugados y observando por I. R. la formación de anillos aromáticos que nosotros confirmamos por cromatografía de gases.

Se sabe desde hace tiempo que el PVC se descompone desprendiendo ácido clorhídrico e hidrocarburos gaseosos, y dando lugar a un residuo más o menos coloreado.

El mecanismo de la reacción de descomposición no es bien conocido como tampoco lo es el posible efecto catalítico que puede tener el ácido clorhídrico que se desprende (15).

Cuando la descomposición térmica se hace mediante pirólisis a 600°C , se obtiene una serie de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. La cantidad de aromáticos es mayor que la de alifáticos, siendo el benceno el componente que se encuentra en mayor proporción (12).

En el caso del PVDC, cuya pirólisis estudia D.M. Grant (11) en varios disolventes, se discuten los posibles mecanismos de degradación mediante métodos espectroscópicos y se pone en evidencia la formación de estructuras aromáticas.

Nuestro trabajo se ha centrado perfectamente en el estudio de la descomposición térmica de los productos de cloración del trans-1,4 PB (con diferentes contenidos de cloro).

De estos materiales se conoce :

- Contenido en C, H y Cl
- Composición (en %) de grupos $-CH_2-$; $-CHCl-$, $-CH-$ y $-CCl_2-$ (por R.M.N.)

Para realizar esta parte del presente trabajo, se han empleado una serie de técnicas instrumentales aisladas o asociadas varias de ellas entre sí.

Las técnicas y métodos se describen con detalle en la Parte Experimental. Como consecuencia de los resultados obtenidos, se proponen unos esquemas cinéticos de la Reacción de Degradación.

A- METODOS INSTRUMENTALES SIMPLES

1) Termogravimetría

En la termogravimetría, (termobalanza) la pérdida de peso de las distintas muestras se ha estudiado a temperaturas comprendidas entre 25 y 700°C, siguiendo un programa de calentamiento determinado, y obteniéndose curvas de pérdida de peso en función de la temperatura (32).

2) Pirólisis cromatográfica

En la pirólisis cromatográfica o pirólisis "flash", se han determinado los productos que se forman al pirolizar una sustancia a 700°C; mediante un pirolizador de filamento calentado eléctricamente y los gases desprendidos se han analizado por cromatografía gaseosa. (22) (29) (31)

Los resultados obtenidos por los métodos 1 y 2 no son enteramente comparables al ser distintos los programas de calefacción de ambos; sin embargo la información que proporcionan, se complementa.

3) Cromatografía de gases

Se empleó para determinar los compuestos gaseosos desprendidos en la degradación, ya fueran procedentes de la termobalanza o de la pirólisis "flash". También se utilizó para determinar los tiempos de retención de las distintas sustancias que fueron utilizadas como patrones en la identificación de estos productos, en estado sólido, líquido, o gaseoso (33)

4) Espectroscopía infrarroja

Esta técnica ha permitido conocer no sólo la estructura molecular de los productos cuya degradación iba a ser estudiada, sino también las diferentes etapas de la degradación de los mismos. (26) (46)

El sistema de preparación de muestras generalmente empleado fue el de pastilla de bromuro potásico pero en algunos casos se empleó también el de disolución y película.

5) Espectroscopía ultravioleta y variable

Para llegar al conocimiento de las estructuras resultantes de la degradación térmica, era necesaria una técnica que pusiera de manifiesto los fenómenos que ocurren durante el proceso de degradación y más concretamente la formación de dobles enlaces aislados y dobles enlaces conjugados, que según se sabe, se producen en la degradación de compuestos similares a los polibutadienos clorados (13) (15)

Mediante esta técnica se ha podido conocer el grado de degradación de una muestra a través de la cantidad de dobles enlaces conjugados que se han formado.

Las muestras se prepararon sometiendo los productos clorados a distintos grados de degradación en ampollas cerradas y atmósfera de nitrógeno puro, empleando baños termostáticos de silicona para poder alcanzar temperaturas superiores a los 200°C.

Dichas muestras una vez degradadas, se disolvieron en disolventes adecuados, llevándose a concentraciones determinadas mediante enrase en matraz aforado.

En estas condiciones se hacen los espectros de U.V. y visible obteniéndose los máximos de absorción para cada muestra. Según el tamaño de estos máximos, se determina la concentración de dobles enlaces conjugados, y según la posición, (longitud de onda) se obtiene la extensión de la conjugación.

B- METODOS INSTRUMENTALES ASOCIADOS

Para poder identificar los productos eliminados al degradar las muestras en la termobalanza y tener un conocimiento más exacto del mecanismo de degradación, se utilizaron además sistemas instrumentales asociados, combinando varios métodos instrumentales simples.

- I) Combinación de la termogravimetría con la espectroscopía infrarroja.
- II) Combinación de la termogravimetría con la cromatografía en fase gaseosa.
- II I) Combinación de la termogravimetría con la cromatografía pirólítica.

C - RESULTADOS

I) TERMOBALANZA

A partir de la serie de termogramas realizados con las muestras TB-2 que corresponden a productos de distinto contenido en cloro, se obtiene una amplia información del comportamiento térmico de estos productos.

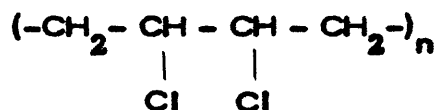
Se han estudiado especialmente los siguientes puntos :

- a) Temperatura de descomposición
- b) Temperatura a que se ha descompuesto el 50%
- c) Cantidad de producto degradado hasta 400°C (proporcional a la cantidad de ácido clorhídrico desprendido)

a) Temperatura de descomposición

Para el trans-1,4 P.B. de partida, esta temperatura es de 350°C (Fig. 29). A medida que se va adicionando cloro, la estabilidad de los productos clorados va disminuyendo.

Cuando se llega a la adición total se tiene una estructura similar al PVC cabeza-cabeza en la cual los grupos -CHCl- se encuentran uno al lado del otro, lo que le da una cierta inestabilidad



En el PVC convencional de estructura cabeza-cola existe una mayor regularidad en la molécula ya que los grupos -CH- están separados por un grupo -CH₂-.

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$$

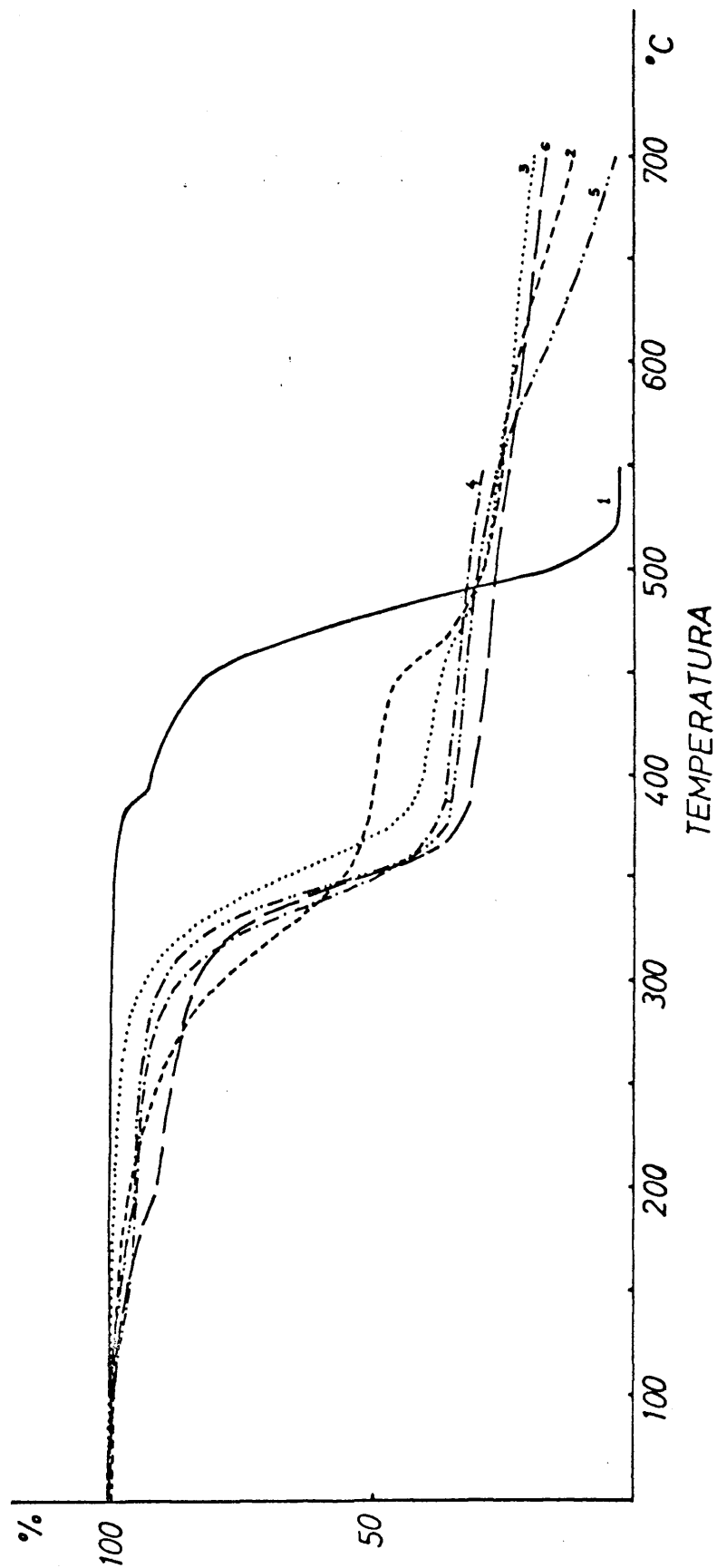


FIG. 29 CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE LOS PRODUCTOS DE LA CLORACION TB-2
(ver Tabla XX)

1 - Trans-1, 4 P.B.

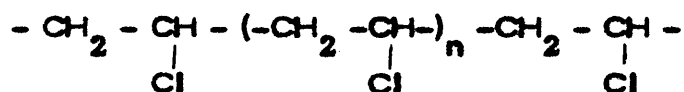
2 - TB - 2 - 2

3 - TB - 2 - 5

4 - TB - 2 - 9

5 - TB - 2 - 11

6 - TB - 2 - 13



Esto hace que la temperatura de descomposición tome valores entre 200 y 250°C. De aquí que la estabilidad de estos productos sea ligeramente superior a la de los PB clorados.

En las siguientes muestras con porcentajes de cloro mayores se ve (Fig. 29) que la temperatura de descomposición ha disminuido dando lugar a productos poco estables. Esto se debe a que, al entrar el tercer átomo de cloro, la molécula va perdiendo cada vez más su simetría y este último cloro es más fácilmente eliminable.

En esta misma serie de muestras, TB-2, se ha observado (Fig. 29), que a partir de los productos con porcentaje de cloro superior al de adición (56%) aparece un escalón en la zona de 100 a 200°C que no había aparecido en las muestras con contenidos menores de cloro.

Buscando el posible origen de esta pérdida de peso se hicieron los espectros infrarrojo de estos productos observándose (Tabla XX), que precisamente a partir de la muestra TB-2-6, de 55,2% de cloro, aparece una banda a 1720 cm^{-1} correspondiente al grupo $> \text{C} = \text{O}$, cuya intensidad aumenta ligeramente en la muestra TB-2-7, TB-2-8 y TB-2-9 estabilizándose su tamaño en las restantes.

Debido a la gran intensidad relativa que normalmente presenta la banda del grupo carbonilo, deducimos que la cantidad de grupos $> \text{C} = \text{O}$ a lo largo de la cadena debe ser pequeña pues además el tamaño de las bandas que encontramos es también pequeño.

TABLA XX. DEGRADACION DE LAS MUESTRAS DE LA CLORACION TB-2

M	%Cl	Temp. de descomposición (°C)	Temp. media de la caída de 100 a 250°C (°C)	Temp. media de la caída de 250 a 400°C (°C)	Temp. media de la caída de 400 a 500°C (°C)	Temp. a que se descompone el 50% (°C)
0	0	350	-	-	485	430
1	27,5	125	-	335	470	420
2	43,3	125	-	325	470	400
3	52,2	150	-	345	485	360
4	56,1	175	-	355	475	370
5	55,1	200	-	355	470	370
6	55,2	200	-	345	475	360
7	61,0	85	125	345	-	380
8	62,1	90	130	335	-	345
9	64,0	85	-	335	-	345
10	64,5	75	-	340	-	350
11	69,4	85	-	345	-	355
12	69,6	90	185	350	-	355
13	70,7	80	180	350	-	355

Por tanto, creemos que la pérdida de peso que se observa en el termograma entre 100 y 200°C se debe a la rotura de la cadena por los pocos grupos carbonilo que posee, si bien es verdad que la cantidad de productos que se desprenden y por tanto la pérdida de peso, no deben ser grandes ya que solamente se producirán productos volátiles cuando los grupos carbonilo se encuentren muy cerca unos de otros, a menos de cuatro o cinco átomos de carbono, cosa bastante difícil dada la pequeña cantidad de éstos presentes en la molécula.

Lo que sí ocurre, como es lógico, es una disminución de los pesos moleculares de los productos.

Si se consiguiera evitar esta oxidación se podrían alcanzar mejores temperaturas de descomposición pues desaparecería la pérdida de peso entre 100 y 200°C.

En la figura 30, se da la variación de la temperatura de descomposición en función del porcentaje de cloro de la muestra. Los datos se han sacado de los termogramas correspondientes.

b) Temperatura a que se descompone el 50%

Se dedujo de los termogramas de las distintas muestras y corresponde a la temperatura a la cual la muestra ha perdido la mitad de su peso.

Para el trans-1,4 P.B., de partida esta temperatura es de 430°C. A medida que aumenta el porcentaje de cloro disminuye, para estabilizarse sobre los 355°C en las muestras de mayor contenido en cloro (Tabla XX).

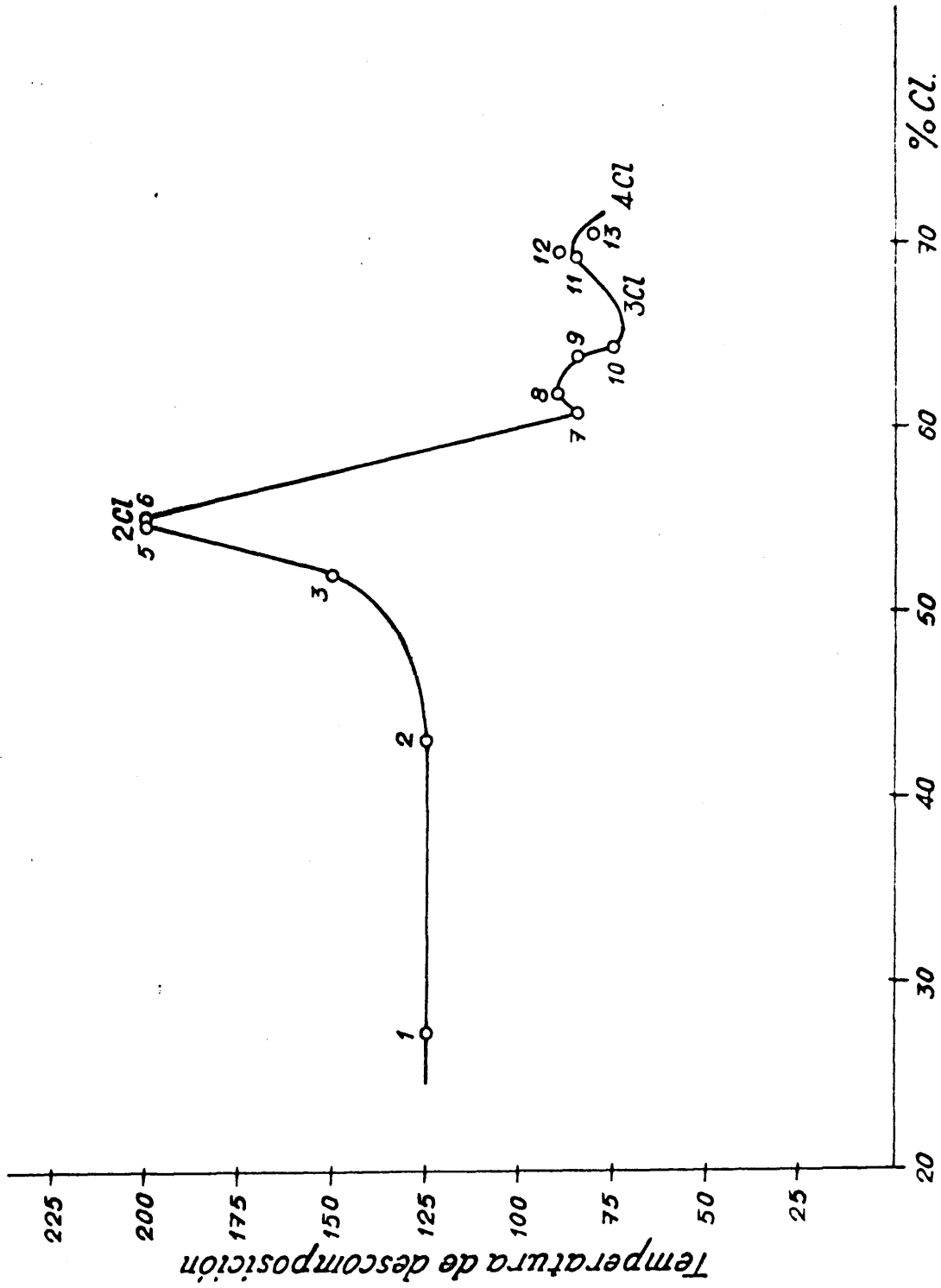


FIG. 30. TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION DE P. B. CLORADOS EN FUNCION DEL PORCENTAJE DE CLORO.

c) Cantidad de producto degradado hasta 400°C

La cantidad de producto degradado hasta 400°C debe ser proporcional a la cantidad de ácido clorhídrico que posee la muestra, pues el primer escalón del termograma se debe a una pérdida de peso producida por el desprendimiento de ácido clorhídrico.

Para hacer este estudio se calcularon las áreas bajo la curva de degradación desde la temperatura de descomposición hasta 400°C que es el final del primer escalón de la pérdida de peso en los termogramas. Este cálculo de área se realizó mediante la integración por pesada de las áreas correspondientes previamente recortadas en papel homogéneo.

En la figura 31 se representa dicha variación, observándose que a medida que aumenta el porcentaje de cloro en las muestras, es mayor el área correspondiente a la pérdida de peso. Sin embargo, solamente las primeras muestras guardan una relación lineal con el contenido en cloro, como cabría esperar. Esto se debe a que al ser mayor el contenido en cloro, no sólo se desprende ClH sino también algunos otros hidrocarburos.

2) TERMOGRAVIMETRIA-ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Debido a la mala solubilidad y a lo difícilmente disgregables que son los productos resultantes de la degradación térmica de P.B. clorados, no se consiguió obtener espectros de la suficiente resolución que permitieran evidenciar los cambios estructurales ocurridos en el proceso de degradación. A pesar de haber utilizado varios métodos de preparación de la muestra,

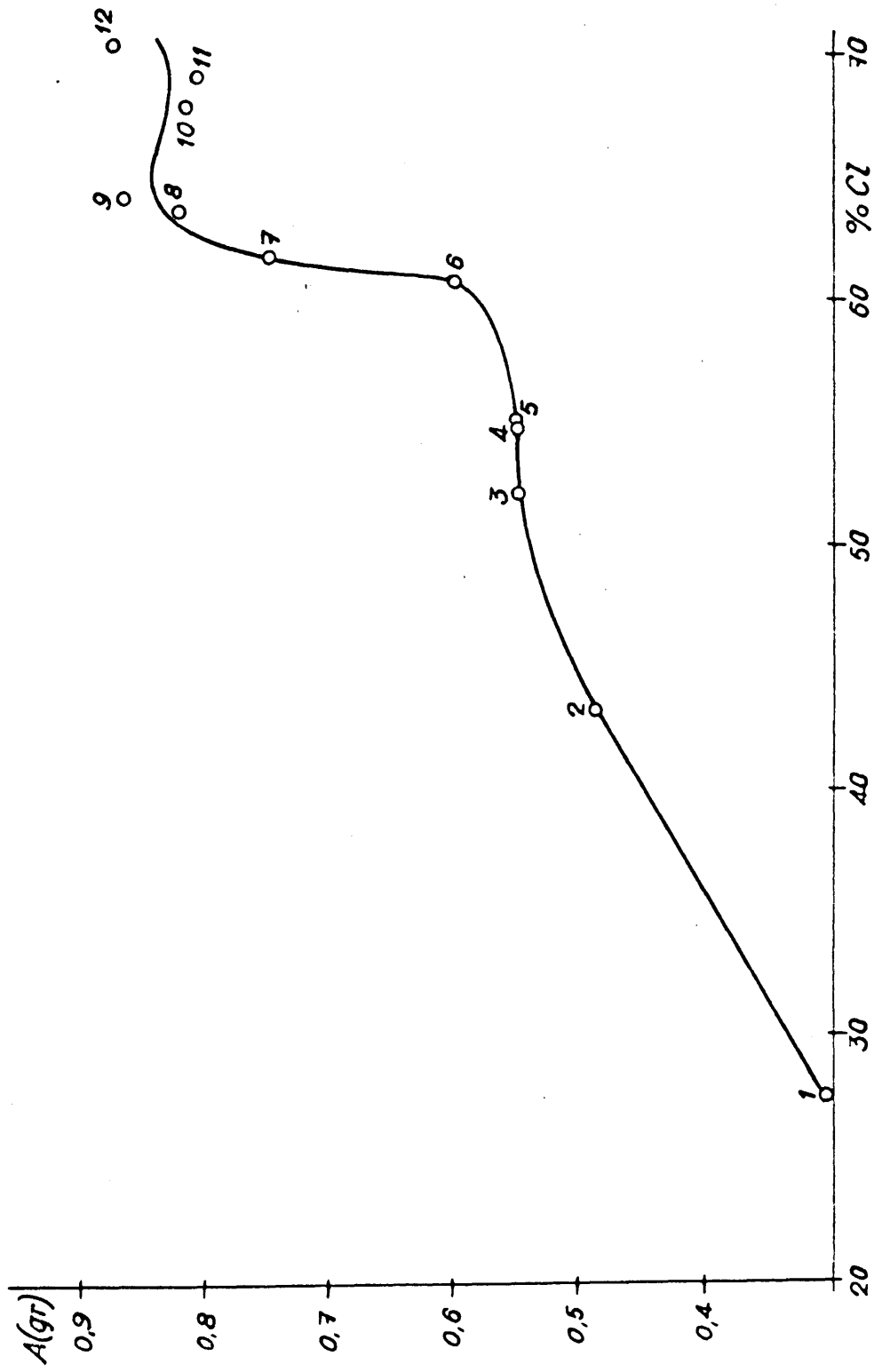


FIG. 31. AREA BAJO EL PRIMER ESCALON DE DEGRADACION EN FUNCION DEL PORCENTAJE DE CLORO.

Los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes :

Muestra 1 (56,5% cloro) Trans-P₂B₂

- 0) Espectro original. Perfecta resolución y limpieza.
- 1) Muestra degradada 6' a 150°C
No se notan cambios apreciables
- 2) Muestra degradada 15' a 150°C
No se notan cambios apreciables
- 3) Muestra degradada 30' a 150°C
Mala resolución.
No se notan cambios apreciables
- 4) Muestra degradada 60' a 150°C
Muy mala resolución

Muestra 2 (68,5% cloro) Trans-P₂B₂

En pastilla de BrK

- 1) Muestra degradada 30' a 250°C
Mala resolución
- 2) Muestra degradada 60' a 250°C
No se notan cambios apreciables
Mala resolución

3) Muestra degradada 120' a 250°C

Aparece una banda a 1125 cm^{-1} que no estaba.

Mala resolución

4) Muestra degradada 180' a 250°C

Continúa la banda a 1125 cm^{-1}

Muy mala resolución.

La banda a 1125 cm^{-1} por sí sola no nos indica nada aun que podría deberse a anillos aromáticos.

Muestra 3 (71,2% cloro) Trans-P,B.

Espectro original en película. Perfecta resolución.

Los espectros de las muestras degradadas no presentan absorción alguna por no ser solubles ni triturables.

Muestra 4 (46,6% cloro) Cis-P,B.

a) Degradación a 300°C (1 hora)

Se compararon los espectros obtenidos con la muestra original y otra degradada 1 hora a 300°C. Las diferencias observadas fueron =

- La muestra degradada presenta una absorción a 3020 cm^{-1} . Se atribuye a la vibración de tensión de los grupos CH unidos a los dobles enlaces que se producen durante el proceso de degradación.

- Se observa una disminución de la intensidad de las bandas a 2960, 2920 y 2890 cm^{-1} atribuidas a la vibración C-H (CH y CH_2) en los grupos CHCl y $\text{CH}_2\text{-CHCl}$.
- Aparecen bandas a 1710 y 1600 cm^{-1} , la primera debida a los grupos carbonilos de oxidación y la segunda a dobles enlaces alifáticos.
- La banda a 685 cm^{-1} se hace más intensa y aparece otra a 750 cm^{-1} que atribuimos a ciclos y/o entrecruzamiento.

b) Degradación a 335°C (1 hora)

Continúa el mismo proceso anterior.

- Disminución de bandas de deformación y "rocking" de los grupos CH y CH_2 unidos a C-Cl (1440, 1265 y 800 cm^{-1}). La banda atribuida a vibraciones C-Cl a 650 cm^{-1} disminuye también. Esto indica pérdida de cloruro de hidrógeno.

En esta fase la formación de dobles enlaces y ciclos se ponen más claramente de manifiesto (3000, 3010, 1600, 750 y 700 cm^{-1}). Las bandas a 800 y 860 cm^{-1} se pueden atribuir a entrecruzamientos y/o ciclación.

La banda correspondiente a la vibración de deformación C-H fuera del plano de dobles enlaces cis y vinil desaparecen para dar lugar a una banda a 970 cm^{-1} originada por la misma vibración en el isómero trans que corresponde a la forma más estable del doble enlace.

c) Degradación hasta 500°C

Se prosiguió la degradación hasta 500°C. Se observa

la desaparición de dobles enlaces lineales y un aumento de la banda a 1500cm^{-1} lo que unido al aumento que se produce en las bandas a 813, 870 y 750cm^{-1} , parece indicar que la formación de derivados aromáticos y ciclos progresa con la degradación.

De todo lo anterior se deduce que durante la degradación se produce formación de cloruro de hidrógeno, dobles enlaces conjugados y entrecruzamiento, apareciendo al final anillos aromáticos.

Estas conclusiones confirman los resultados obtenidos por termogravimetría, pirólisis cromatográfica y espectros de ultravioleta y visible.

3) CROMATOGRAFIA PIROLITICA

Como ya se ha mencionado, se empleó en dos formas diferentes; como técnica independiente y en combinación con la termogravimetría.

a) Análisis de muestras por cromatografía pirólítica

En la parte experimental se da cuenta de los procedimientos experimentales empleados en la pirólisis.

Muestras empleadas

Se pirolizaron trece muestras pertenecientes todas ellas a la cloración TB-2, (Tabla XXI) que fueron tomadas a distintos tiempos y que poseen por tanto distinto contenido de cloro. Los pirogramas correspondientes se representan en las figuras 32 y 33.

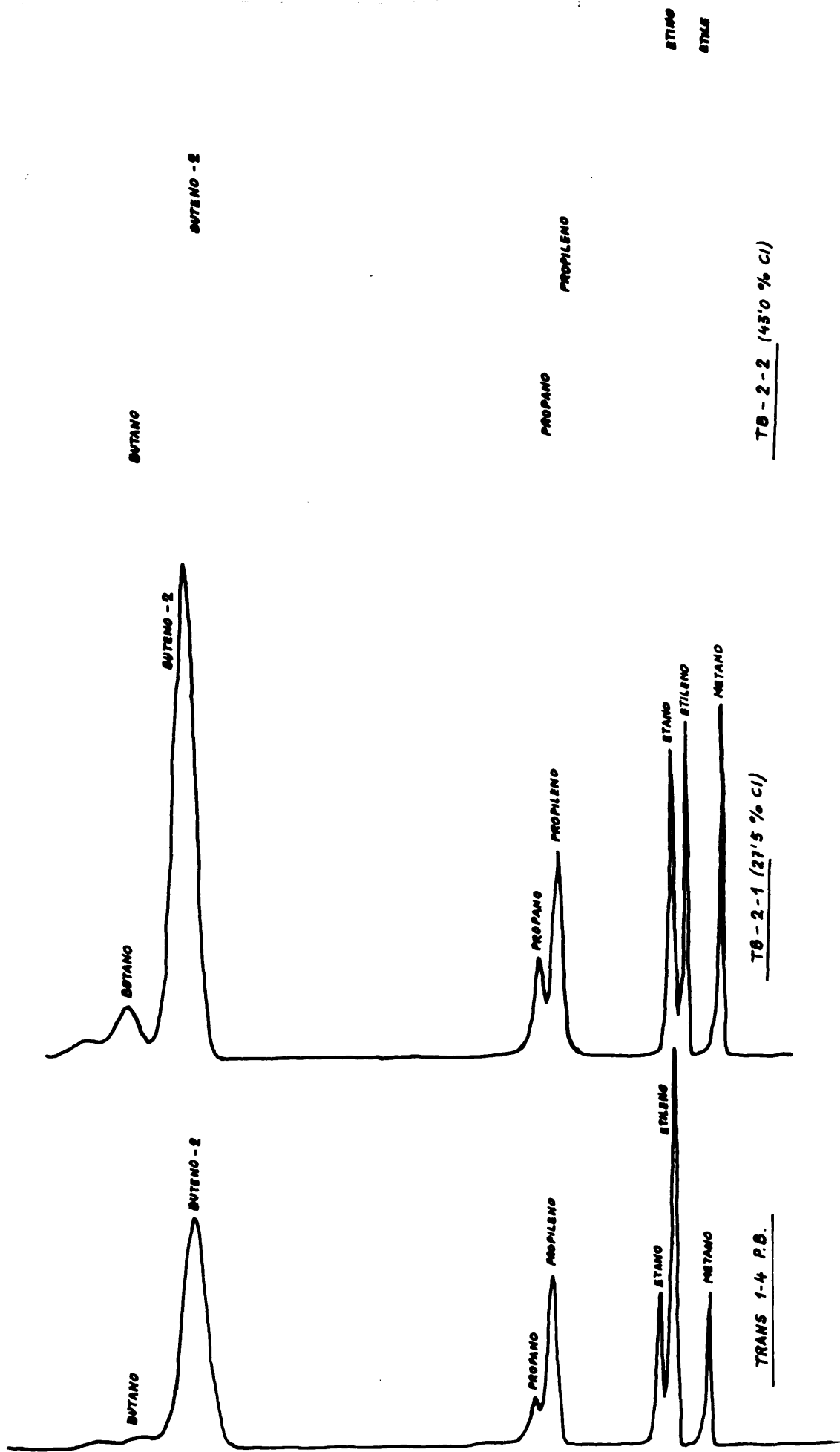


FIG. 32. PIROGRAMAS DE MUESTRAS CON DISTINTOS CONTENIDOS EN CLORO.

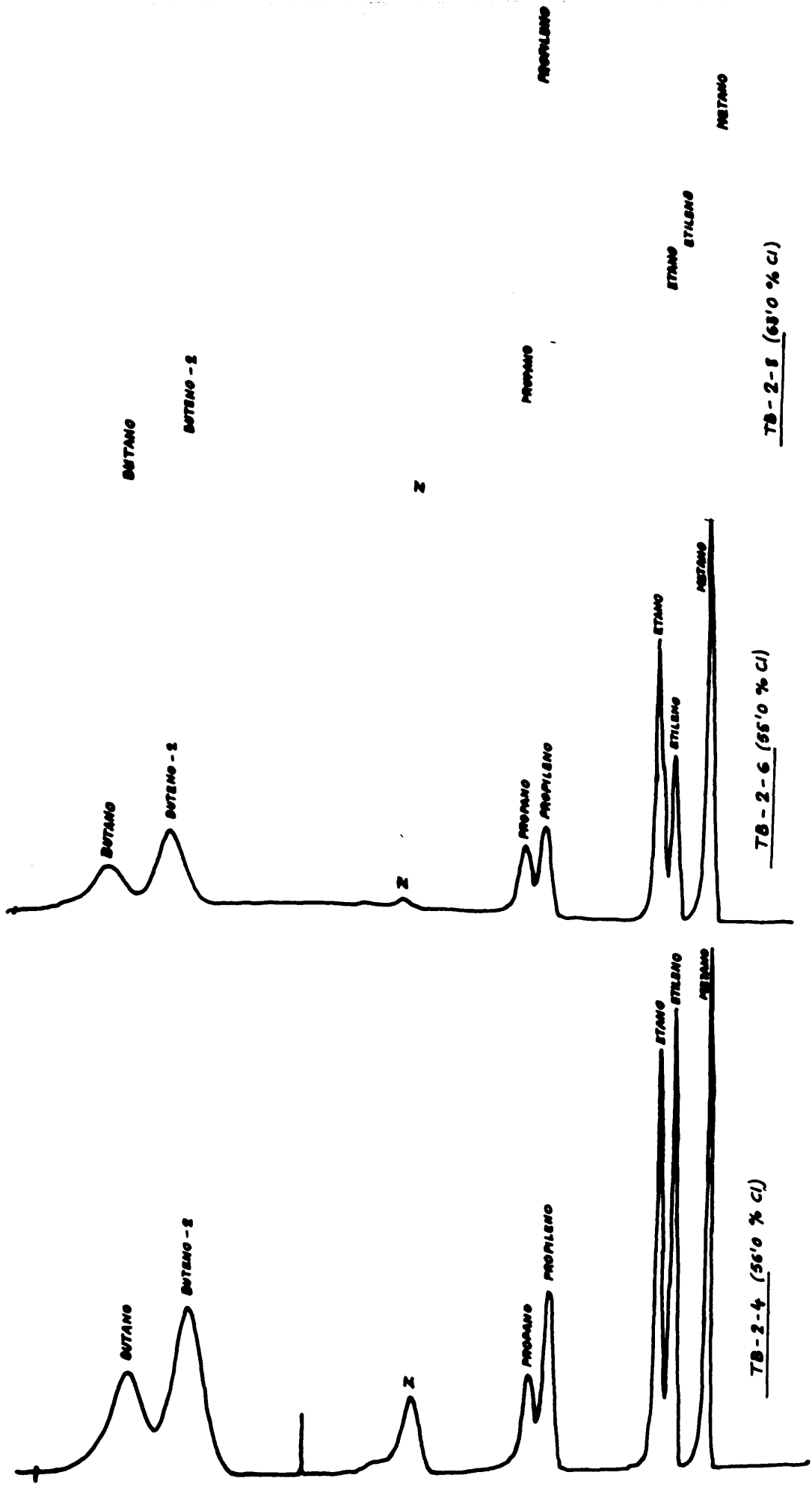


FIG. 33. PIROGRAMAS DE MUESTRAS CON DISTINTOS CONTENIDOS EN CLORO.

TABLA XXI. PRODUCTOS DE PIROLISIS DE LA CLORACION TB-2

	% Cl	% metano	% etileno	% etano	% propileno	% propano	% Z	% V	% buteno-2	% butano	% Y	% O	% benceno	% tolueno
M-1	27,5	5,8	8,6	8,4	9,4	4,9	T	-	54,8	6,2	1,8	-	-	-
M-2	43,0	13,4	14,4	8,8	11,3	5,3	1,0	-	34,1	10,1	1,6	-	-	-
M-3	52,0	22,7	10,6	20,9	9,7	10,4	T	-	15,8	9,8	T	-	-	-
M-4	56,0	16,4	12,0	17,8	9,2	8,2	T	-	21,9	14,5	T	-	-	-
M-5	55,0	20,0	17,8	18,4	9,1	7,5	T	T	21,4	11,7	-	-	-	-
M-6	55,0	23,6	10,4	19,7	9,4	8,3	T	T	18,6	10,2	-	-	?	-
M-7	61,0	26,9	14,4	16,3	21,5	7,6	T	T	11,3	2,0	-	-	?	-
M-8	63,0	6,7	4,8	5,3	20,5	3,1	T	T	3,6	0,7	T	T	51,0	4,1
M-9	64,0	6,2	5,0	4,6	52,1	-	0,5	1,0	2,2	0,3	-	1,6	23,4	3,1
M-10	64,5	4,1	4,1	2,5	82,5	-	0,8	1,4	4,7	?	?	?	?	?
M-11	69,0	1,9	2,8	0,8	86,3	-	1,8	2,7	3,6	?	?	?	?	?
M-12	69,5	0,2	0,5	T	42,9	-	0,8	0,3	1,8	0,9	1,6	4,2	41,4	5,1
M-13	71,0	0,1	0,1	T	54,2	-	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	3,4	28,2	12,8

T = Trazas

- = No hay

? = no se puede medir ó lo oculta otro

Z, V, Y, O = Productos minoritarios sin identificar

2) La variación de las cantidades de algunos productos, sufre un cambio brusco entre las muestras M-6 y M-7 (Tabla XXI) que corresponde al final de la reacción de adición.

a) Las cantidades de Metano, Etileno y Etano van en aumento hasta M-7; después disminuyen.

b) La cantidad de Propileno se mantiene aproximadamente constante hasta M-6; después aumenta y en la muestra M-13 llega a ser el producto que se encuentra en mayor proporción.

c) La cantidad de buteno-2 y butano presentan una disminución brusca después de las muestras M-7 y M-6 respectivamente.

d) A partir de la muestra 8 (quizás desde la 7) aparece benceno que luego va disminuyendo.

Estas variaciones podrían explicarse de la forma siguiente :

Al pirolizar un polibutadieno puro, se obtiene principalmente butenos, según la reacción explicada en el apartado 1, y además otra serie de productos más ligeros : Metano, Etileno, Etano, Propileno y Propano. Según esto, la pirólisis de un polibutadieno clorado, se parecerá tanto más a la del polibutadieno puro, cuanto menos sea su porcentaje en cloro.

Por tanto es lógico que en la pirólisis de la muestra 1 con un porcentaje en cloro de sólo 27,5%, se produzca principalmente buteno-2 y en menores proporciones Metano, Etileno, Etano, Propileno, etc.

Ahora bien, a medida que aumenta el porcentaje del cloro, la estructura del polibutadieno va desapareciendo, al irse adicionando cloro a los dobles enlaces; por tanto, la cantidad de buteno-2, como producto de pirólisis irá disminuyendo para transformarse en productos más ligeros, como resultado de las roturas de enlaces C-C más próximas, con el consiguiente aumento en las proporciones de Metano, Etano, Etileno, Propileno y Propano.

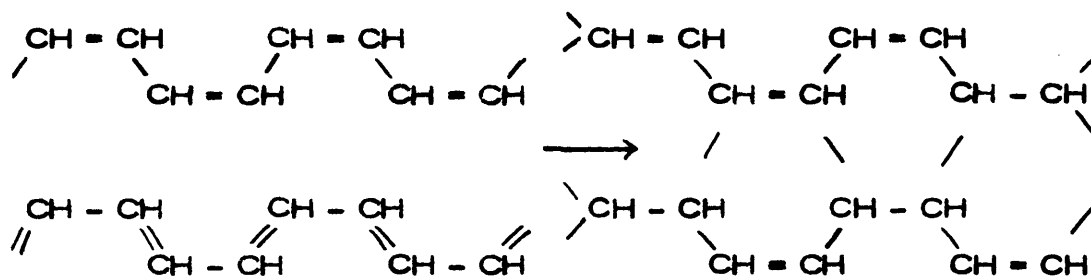
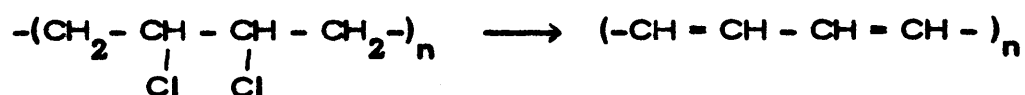
Este proceso debe continuar mientras no intervenga ningún otro factor que lo modifique.

Sin embargo, cuando se llega a la adición total de cloro, las proporciones en los productos de pirólisis sufren un cambio considerable, que ha de deberse a modificaciones en el proceso de degradación. Tomando como base los productos de pirólisis que se forman al pirrolizar muestras con un porcentaje de cloro superior al de la adición total, se trata a continuación de explicar dichas modificaciones :

A partir de la muestra 8 (y probablemente ya en la 7) se forma una cantidad considerable de benceno como producto de pirólisis.

Esto parece poner de manifiesto que la degradación de polibutadieno clorado hasta adición total (PVC cabeza-cabeza) se asemeja a la dada por Berticat (17) para el PVC (cabeza-cola), según la cual la eliminación del cloro de la molécula en forma de ácido clorhídrico da lugar a la formación de dobles enlaces conjugados que después se ciclan mediante la reacción de ciclación Diels-Adler para dar lugar a estructuras aromáticas.

Sin detallar los pasos, cosa que se hace al dar el esquema completo de degradación, la reacción se puede expresar así:



Por tanto la modificación del mecanismo de pirólisis que se produce después de que se ha alcanzado la adición completa, se debe a la formación de estas estructuras aromáticas que al romperse durante la pirólisis, dan cantidades tanto más importantes de benceno cuanto más cerca se encuentra la muestra pirolizada de la estructura del PVC cabeza-cabeza.

Esto repercute, como es lógico, disminuyendo la cantidad de productos ligeros que se forman durante la pirólisis. Es decir, disminuye la cantidad de Metano, Etileno y Etano.

Sin embargo, resulta curioso observar cómo la proporción de Propileno, que ha permanecido prácticamente constante hasta la muestra 6, comienza a aumentar a partir de este momento para llegar a ser, (muestra 13), el producto principal de la pirólisis. La explicación de este hecho no está muy clara, pero puede deberse : 1) a la rotura de las secuencias de dobles enlaces antes de ciclarse o 2) a la rotura de los anillos bencénicos; el segundo caso es tanto más fácil, cuanto más clorado está el producto de partida ya que la estructura aromática formada por

la reacción de Diels-Adler tiene un número mayor de dobles enlaces cuanto más clorado está el producto de partida, pues el desprendimiento de ácido clorhídrico da lugar a la formación de nuevos dobles enlaces.

b) Análisis de muestras por termogravimetría-cromatografía pirólítica

Este estudio consistió en someter las muestras a un determinado tratamiento térmico en la termobalanza y analizar el residuo resultante mediante su pirólisis cromatográfica.

Para realizar este estudio se emplearon las muestras siguientes :

Muestras	% Cl	Temp. final 1 ^{er} tratamiento	Temp. final 2 ^o tratamiento
TB-4-2	33,5	425	550
B-III-5	71,2	400	600

En los cromatogramas representados en la figura 34 se identificaron los distintos picos debidos a los productos de pirólisis, con ayuda de patrones adecuados.

En las tablas XXII y XXIII, se expresan las áreas relativas calculadas para todos ellos.

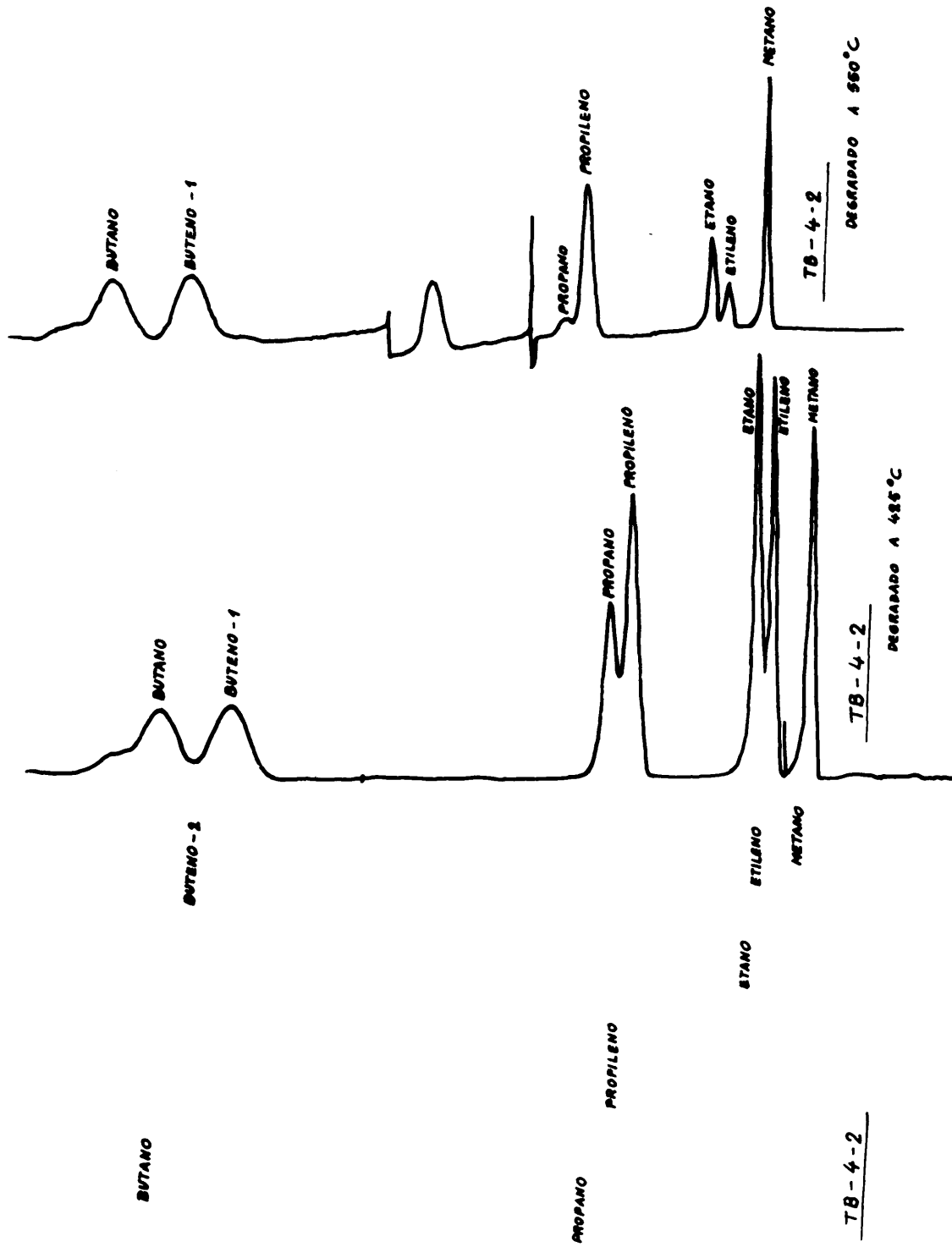


FIG. 34. PIROGRAMAS DE MUESTRAS DEGRADADAS ANTERIORMENTE EN LA TERMOBALANZA.

TABLA XXII. TB-4-2.

33,5 % Cl	% metano	% etileno	% etano	% propileno	% propano	% Z	% buteno-2	% C ₄
sin degradar	6,1	9,2	7,3	7,7	1,8	0,9	55,6	11,1
degradado hasta 425 °C	12,8	14,7	18,7	20,0	12,6	trazas	12,7	10,6
degradado hasta 550 °C	24,2	6,2	16,6	39,8	6,4	1,6	2,7	2,6

TABLA XXIII. B-III'5.

71,2 % Cl	metano %	etileno %	propileno %	Z %	benceno %	tolueno %
sin degradar	-	-	36,7	8,6	26,1	28,5
degradado hasta 400 °C	-	-	36,9	-	7,9	55,2
degradado hasta 600 °C	trazas	trazas	40,3	1,7	5,2	52,7

Z - producto minoritario sin identificar

Además de los productos de pirólisis citados en las Tablas XXII y XXIII, pueden existir otros, que por encontrarse en cantidades muy pequeñas son difícilmente medibles y que además no afectan demasiado al proceso de degradación.

A la vista de estas Tablas se llega a las siguientes conclusiones :

a) Muestra TB-4-2

1) Cuanto más degradadas están las muestras, se obtiene mayor proporción de productos ligeros.

Esto es debido a que al prolongarse más el tratamiento térmico es mayor el número de dobles enlaces y por tanto el número de puntos débiles que se pueden romper al pirolizar.

2) Cuando se piroliza el producto sin degradar se obtiene preferentemente buteno-2.

La explicación de este hecho se ha dado anteriormente.

3) Cuanto más degradada está la muestra, mayor es la cantidad de propileno que se forma.

Esto se debe a que al ser mayor el número de dobles enlaces y por tanto estar más cerca unos de otros, las roturas se hacen cada vez con menos frecuencia según unidades de cuatro carbonos, y cada vez más según unidades de tres carbonos para dar propileno.

b) Muestra B-III-5

1) En la pirólisis de esta muestra se obtiene un número menor de productos que en la TB-4-2.

Esto es debido a que al tratarse de un producto con un porcentaje de cloro muy elevado, 71,2%, que proporciona a la molécula una estructura muy regular, las roturas están más definidas y se producen un menor número de enlaces.

2) En las muestras degradadas se produce un aumento considerable de productos pesados (tabla XXIII) que corresponden a benceno y tolueno.

Esto se debe a que la degradación de la muestra produce dobles enlaces que posteriormente deben ciclarse para dar lugar a productos aromáticos.

3) En la muestra degradada hasta 600°C, se mantiene la proporción de productos pesados y aumenta la de los ligeros.

4) TERMOGRAVIMETRIA CROMATOGRAFIA DE GASES

El estudio se realizó con los siguientes productos :

I -	Trans 1, 4	Polibutadieno
II -	TB-4-2	con 31,4% Cl
III -	TB -4-4	" 56,6% Cl
IV -	TB-4-8	" 64,1% Cl
V -	B-III-5	" 71,8% Cl

Estudio de la degradación del producto I

Se tomaron tres muestras gaseosas de la termobalanza en la forma que se describe en la Parte Experimental. Estas muestras se recogieron a las temperaturas correspondientes a una pérdida brusca de peso en el termograma. Estas temperaturas fueron 367°C, 462°C y 495°C.

Inyectadas las muestras en el cromatógrafo de gases se separan e identifican los distintos compuestos gaseosos de que están constituidas.

En este caso las tres muestras tomadas estaban constituidas exclusivamente por etano.

Esto es debido a que al ser el polibutadieno un producto perfectamente homogéneo, las roturas se producen siempre de la misma forma.

Estudio de la degradación del producto II

El producto II corresponde a un polibutadieno clorado con 31,4% de cloro, es decir, que aún posee dobles enlaces.

Se tomaron muestras gaseosas a las siguientes temperaturas :

Muestra a -	275°C
" b -	350°C
" c -	450°C
" d -	500°C

En la tabla XXIV se dan los productos encontrados en ca da una de estas muestras, así como las cantidades relativas de cada uno.

Debido a que los cálculos cuantitativos vendrían afectado de errores imputables al sistema de toma de muestra y a la medida de los volúmenes inyectados, hemos creído más adecuado, dar solamente cantidades relativas que representamos por medio de los signos siguientes :

(XXX)	Mucho
(XX)	Regular
(X)	Poco

TABLA XXIV.

Muestra	a	b	c	d
Productos encontrados				
Metano	-	-	-	XX
Etano	XXX	XXX	XX	XX
Etileno	-	-	XX	XXX
Propileno	-	X	XX	XXX
Propano	-	X	XX	XXX
Buteno	-	X	X	XX
Butano	-	XX	X	XX

En la figura 35 se representa el termograma correspondiente a la degradación de la muestra II, las temperaturas a las que se han tomado las muestras y los productos encontrados por cromatografía gaseosa de dichas muestras.

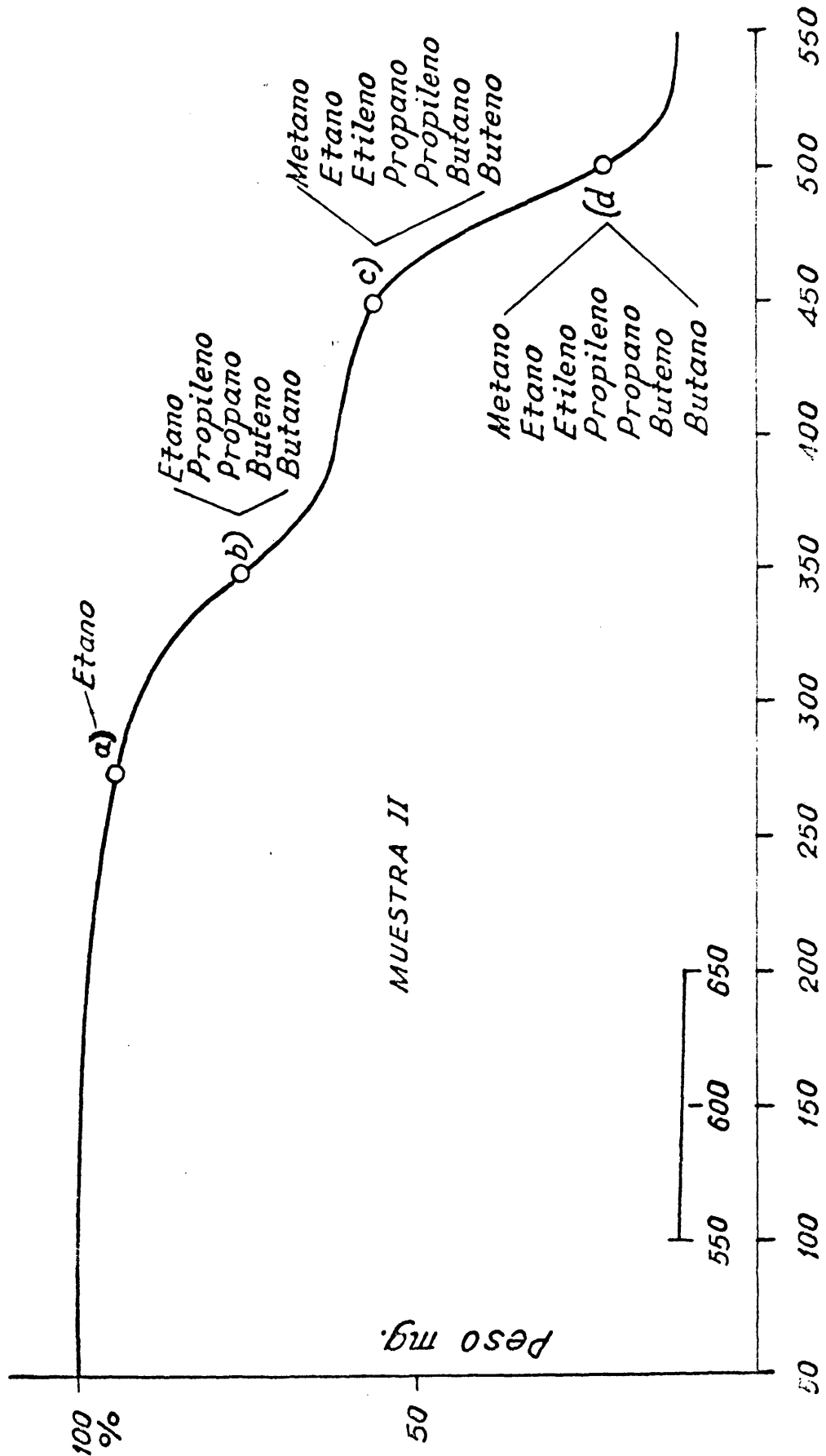


FIG. 35. TERMOGRAMA Y PRODUCTOS DESPRENDIDOS AL DEGRADAR LA MUESTRA II.

Estudio de la degradación del producto III

Se tomaron tres muestras a las temperaturas siguientes:

Muestra a - 355°C
 " b - 390°C
 " c - 520°C

En la tabla XXV se dan los productos encontrados en cada una de las muestras, así como las cantidades relativas de los mismos.

TABLA XXV.

Muestra	a	b	c
Productos encontrados			
Etano	XX	XX	XXX
Etileno	X	XX	XXX
Propileno	-	-	XX
Propano	-	-	XX
Buteno	-	-	X
Butano	XXX	XX	X

Estudio de la degradación del producto IV

Durante la descomposición termogravimétrica de este producto se tomaron tres muestras a las temperaturas siguientes :

Muestra a - 335°C
 " b - 575°C
 " c - 700°C

El análisis de los componentes de estas muestras se detallan en la Tabla XXVI.

TABLA XXVI.

Muestra	a	b	c
Productos encontrados			
Metano	-	XXX	X
Etileno	XX	XX	XX
Etano	-	X	X
Propileno	XXX	X	XXX
Propano	-	-	X
Buteno	-	X	XXX
Butano	-	-	-

Estudio de la degradación del producto V

En la descomposición de este producto se tomaron dos muestras a las temperaturas siguientes :

Muestra a - 500°C
 " b - 600°C

Los productos obtenidos se dan en la tabla XXVII.

TABLA XXVII.

Muestra	a	b
Productos obtenidos		
Etileno	XXX	XXX
Etano	X	X
Propileno	X	XX
Propano	X	XX
Buteno	-	XX

Se emplearon también condiciones cromatográficas adecuadas para poner en evidencia posibles hidrocarburos clorados.

En algunos casos se encontraron productos con 2, 3 y 4 átomos de carbono que tenían uno o más átomos de cloro. Sin embargo las cantidades de estos fueron extremadamente pequeñas, muy cercanas a los límites de sensibilidad del cromatógrafo de gases en nuestras condiciones de trabajo.

A la vista de estos resultados podemos confirmar el hecho ya observado anteriormente en el estudio termogravimétrico, de que el cloro se desprende principalmente como ácido clorhídrico en la primera etapa de degradación. Así mismo, se observa, que a medida que las muestras corresponden a productos de degradación a más alta temperatura, se obtiene una mayor proporción de propileno como ya se encontró en el estudio por termogravimetría-cromatografía pirólítica.

5) ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

Se tomaron 5 muestras pertenecientes a la cloración TB-5 con un contenido en cloro de 68,5%. Estas muestras se sometieron a un tratamiento de degradación térmica dentro de un baño termostático de aceite de silicona, que dispone de un sistema de flujo continuo de nitrógeno para que la degradación se produzca en atmósfera inerte y a la vez se arrastren los gases procedentes de la degradación y evitar así reacciones secundarias.

Los pesos de estas muestras, temperaturas y tiempos de degradación de cada una se dan en la tabla XXVIII.

TABLA XXVIII.

Nº Muestra	Peso de la muestra (g)	Temperatura de degradación (°C)	Tiempo de degradación (min)	% de degradación
1	0,50206	200	30	2,08
2	0,50019	"	60	1,99
3	0,50052	240	15	4,19
4	0,49978	"	120	16,23
5	0,49948	"	180	21,56

Las muestras parcialmente degradadas se pesan y diseñven según tabla XXIX.

TABLA XXIX.

Muestras	Peso (g)	Disolventes
1	0,10035	S ₂ C
2	0,10078	S ₂ C
3	0,10084	T.H.F.
4	0,10039	T.H.F.
5	0,09949	T.H.F.

Con las disoluciones así preparadas se obtienen los espectros correspondientes en los que se utilizaron como referencia los propios disolventes puros empleados en las disoluciones.

Los espectros se hicieron a longitudes de onda comprendidas entre 185 y 750 m μ barriendo de esta forma todo el campo del espectro ultravioleta y visible.

Todas las muestras presentan un máximo de absorción cuyas intensidades y longitudes de onda se dan en la Tabla XXX.

TABLA XXX.

Nº Muestra	Longitud de onda (m μ)	Absorbancia (cm ⁻¹)
1	365	1,2
2	365	0,6
3	360	0,8
4	335	1,8
5	315	1,0

Según esto, las muestras 1, 2 y 3 presentan el mayor número de secuencias de dobles enlaces conjugados pues son las que dan el máximo de absorción a mayor longitud de onda. La muestra 1 tiene una mayor concentración de estas secuencias que la 2 y la 3.

Las muestras 4 y 5 presentan máximos de absorción a longitudes de onda bajas lo que indica secuencias más pequeñas de dobles enlaces conjugados. Sin embargo la concentración de estas es mayor como corresponde a un mayor grado de degradación.

En algunos casos se encontraron dos máximos de absorción en las muestras. Uno de ellos de una intensidad grande y otro de pequeña intensidad que, aunque preferentemente existen secuencias de un número determinado de dobles enlaces conjugados, existen también, una pequeña proporción, otras secuencias de un número, generalmente menor de dobles enlaces.

**III ESQUEMAS CINETICOS DE LA REACCION DE
DEGRADACION**

ESQUEMAS CINETICOS DE LA REACCION DE DEGRADACION

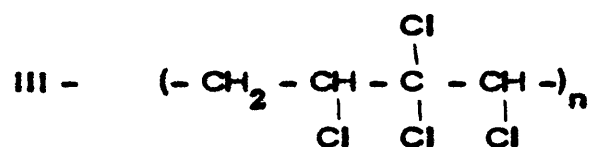
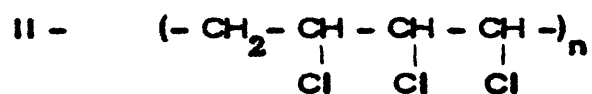
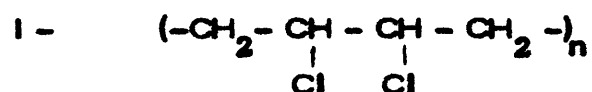
Entre los investigadores que han estudiado últimamente las reacciones de degradación de polímeros clorados, parece bastante generalizada la idea de que estas reacciones son de tipo radical. (34).

SIMHA, WALL y BLATZ (18), han tratado el proceso de descomposición de polímeros valiéndose de radicales libres de manera similar a un mecanismo de polimerización que, como es bien sabido, implica como etapas fundamentales, las de iniciación, propagación, transferencia y terminación. CAMPBELL y RAUSCHER (19) han descrito un mecanismo de degradación que utiliza una base como acelerador, dependiente de un sistema alquílico, con un hidrógeno activo que es fácilmente eliminado por la base. ARLMAN (20), encontró, que además de la descomposición de sustancias en radicales, hay que tener en cuenta el aumento de la velocidad de descomposición y propone un mecanismo radical para la descomposición del P.V.C.

STROMBERG (15) propone un esquema de degradación para el P.V.C. basado en un mecanismo de radicales libres en cadena, que consta de una etapa de iniciación, otra de propagación y una tercera de terminación. Supone que la reacción se inicia con la rotura de un enlace C-Cl debido a una energía de descomposición relativamente baja, que posee este enlace.

Teniendo en cuenta estas consideraciones hechas con productos de estructura similar a los polibutadienos clorados, y a la vista de los resultados experimentales obtenidos por nosotros, a continuación se dan los esquemas de reacción que mejor corresponden a ambos.

Consideraremos tres tipos de productos que corresponden a tres momentos de la reacción de cloración, precisamente aquellos formados por secuencias, que tienen 2, 3 y 4 átomos de cloro por monómero de butadieno y que se pueden representar por las siguientes estructuras:

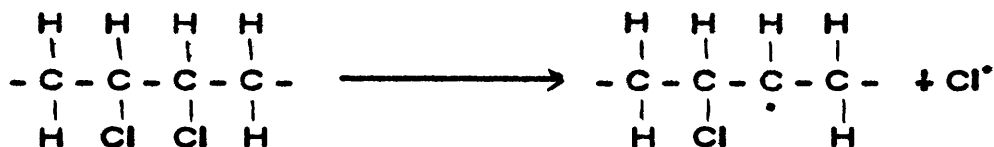


1) ESQUEMA DE LA REACCION DE DEGRADACION DE LA ESTRUCTURA, I.

Consideramos que se trata de un mecanismo de degradación en cadena a través de radicales y que consta, lo mismo que en el caso de la degradación del P.V.C. dada por STROMBERG, de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

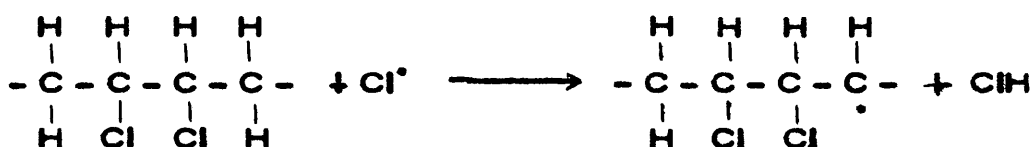
Reacción de iniciación

La reacción se inicia por la rotura del enlace C-Cl que es el que necesita menos energía :

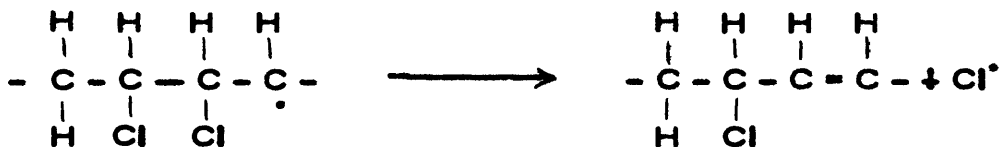


Reacción de propagación

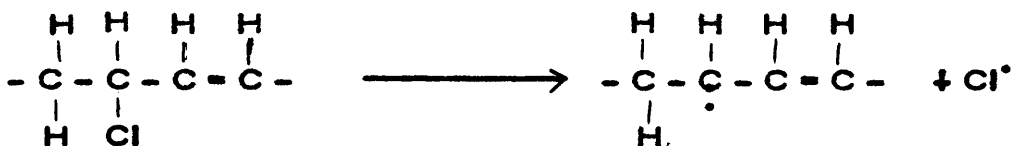
El radical cloro liberado es capaz de reaccionar con otra cadena polimérica o con otra porción de cadena, desprendiendo H y formando ClH volátil :



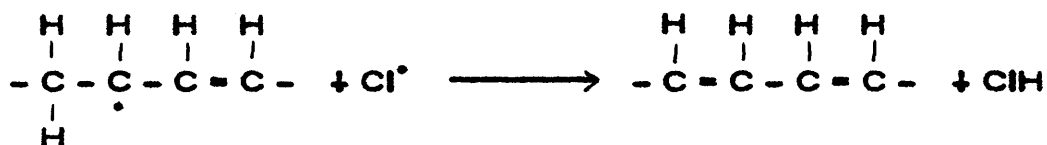
Como resultado del desprendimiento de H se produce un átomo de Cl lábil en posición α con respecto al radical y por tanto se elimina como radical cloro, formándose un doble enlace :



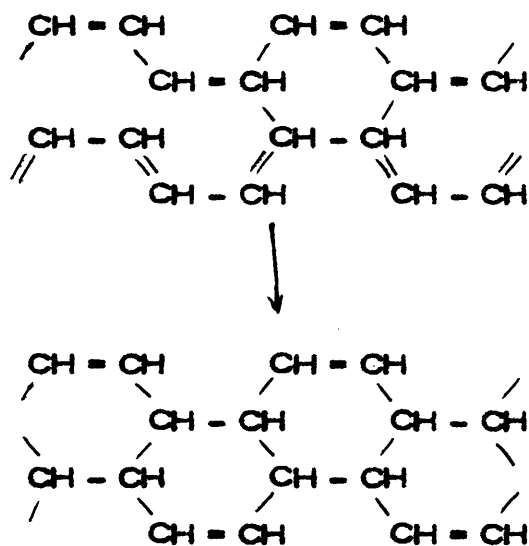
El cloro en posición β con respecto al doble enlace es bastante inestable y por tanto fácilmente desplazable :



Este nuevo radical da lugar a un sistema de dobles enlaces conjugados de gran estabilidad



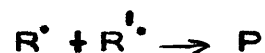
La reticulación de las cadenas poliméricas a través de los dobles enlaces, según una reacción de Diels-Adler, da lugar a un entrecruzamiento que se pone de manifiesto en los cambios de solubilidad que se producen, pudiendo llegar a obtenerse productos insolubles :



Estas reacciones de ciclación explican el hecho de que en los espectros de ultravioleta no se encuentren secuencias de una longitud superior a seis u ocho dobles enlaces conjugados. Así mismo se explica la presencia de cantidades importantes de benceno en los productos de pirólisis.

Reacción de terminación

La principal reacción de terminación es probablemente la unión de los radicales libres de las cadenas poliméricas



Por otra lado, al disminuir la movilidad de las cadenas se hace más difícil el ataque de los radicales cloro a éstas por lo que es fácil una reacción entre éstos radicales para dar cloro molecular, produciendo un nuevo tipo de reacción de terminación :



Sin embargo, este cloro no ha sido detectado en procesos de degradación similares al nuestro que emplean la Espectroscopía de Masas para la identificación de los productos resultantes de la degradación (15). Esto nos hace suponer, que se une a los dobles enlaces que quedan en el polímero residual, si bien es verdad que la cantidad que de él se forma es muy pequeña y su identificación por tanto difícil sobre todo teniendo en cuenta que se encuentra junto a grandes cantidades de ClH.

La otra posible reacción de terminación es una combinación de las dos posibilidades anteriores, es decir :



Este podría ser el esquema ideal de degradación; sin embargo, en los polímeros reales es necesario considerar una serie de factores que modifican el mecanismo de degradación, haciendo que se adapte más o menos al ideal, según sea la influencia de estos factores.

Factores que afectan a la reacción de iniciación

La mayor parte de los investigadores que han estudiado las reacciones de degradación de productos similares a los polibutadienos clorados, están de acuerdo con nosotros en cuanto al hecho de considerar la reacción de propagación como una reacción de formación de dobles enlaces conjugados. Sin embargo, las discrepancias surgen a la hora de indicar cual es el mecanismo de iniciación, que por otra parte es el que ofrece los mayores inconvenientes para una visualización.

Se ha dicho, que la reacción de iniciación se produce por la rotura del enlace C-Cl, el más débil de los existentes. Esto es así en el caso ideal y más general, pero puede ocurrir, y de hecho es bastante frecuente, que en la cadena polimérica existan puntos débiles, producidos por causas más o menos accidentales, aunque su número sea menor que el de enlaces C-Cl. Así, por ejemplo, pueden producirse oxidaciones en la cadena polimérica debidas a :

- a - Catalizadores empleados en la polimerización
- b - Compuestos empleados como telómeros.
- c - Trazas de oxígeno presentes en la cloración
- d - Oxidación durante el almacenamiento

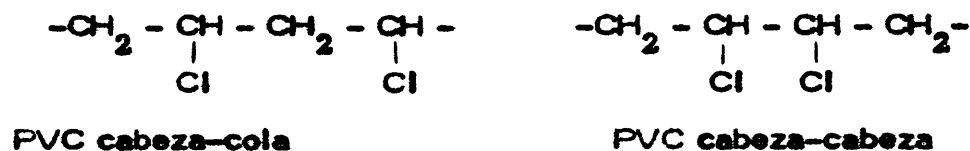
Esto da lugar a la formación de grupos carbonilos, peróxidos u otros tipos de estructuras que contengan oxígeno y que pueden dar lugar a puntos débiles, por donde comenzar la reacción de degradación.

Otra causa de inestabilidad que puede dar lugar a la iniciación de la reacción de degradación son (según BAUM y WARTMAN (21) los átomos de cloro unidos a carbonos terciarios, que se forman en los puntos donde existen ramificaciones. Su energía de enlace es menor que la de los átomos de cloro unidos a carbonos secundarios.

En cuanto a las reacciones de propagación y terminación, se ven afectadas por una serie de factores que influyen principalmente en su extensión. Así, en la reacción de propagación, las secuencias de dobles enlaces pueden ser más o menos largas según se la regularidad de la molécula.

2) ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DEGRADACION DE PVC CABEZA-COLA Y PVC CABEZA-CABEZA

Se juzgó interesante hacer un estudio comparativo entre los procesos de degradación del P.V.C. comercial cabeza-cola y la estructura I que corresponde a un P.V.C. cabeza-cabeza :



Este estudio se llevó a cabo mediante los análisis termogravimétricos de un PVC comercial y un P.B. clorado con 56,7% de cloro y en cuyo espectro de R.M.N. se ve que solamente existen grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ y -CHCl- en la proporción de 50%, correspondiendo por tanto a un PVC cabeza-cabeza.

El PVC cabeza-cola comienza a degradarse a 230°C y el proceso de deshidrocloración progresa rápidamente hasta que se desprende la mayor parte del cloro en forma de ClH. Por su parte, el PVC cabeza-cabeza comienza a degradarse a menor temperatura pero con una velocidad de degradación muy pequeña, como puede verse por la menor pendiente de la curva termogravimétrica, fig. 36, lo que hace que se degrade un 10 % a una temperatura de 305°C, mientras que en el PVC convencional, a esta misma temperatura se ha degradado ya un 26 %. Esto hace que el final del primer escalón del termograma, correspondiente a la pérdida de ClH, lo alcance primero el PVC cabeza-cola, habiéndose producido una pérdida de peso del 60 % a 390°C mientras que para el cabeza-cabeza, esta pérdida de peso es del 62 % y corresponde a una temperatura de 400°C.

Se aprecian también diferencias en el segundo escalón de termograma, comprendido entre 400 y 550°C, que representa la pérdida de peso debida al desprendimiento de moléculas ligeras producidas por rotura de enlaces C-C y C=C.

En el PVC cabeza-cola, este escalón se diferencia preferentemente del primero, por existir un tramo de la curva casi horizontal entre 385- y 400°C, que indica que en este intervalo apenas si hay pérdida de peso. La pendiente de este tramo es muy marcada. Al final, la pérdida de peso es de un 82 % a 575°C.

En el PVC cabeza-cabeza, apenas se puede decir donde acaba el primer escalón y donde comienza el segundo, ya que no existe ningún tramo horizontal entre ellos; además, la pérdida de peso no es tan brusca como en el cabeza-cola, si no que disminuye lentamente para alcanzar el 80 % de pérdida de peso a unos 700°C.

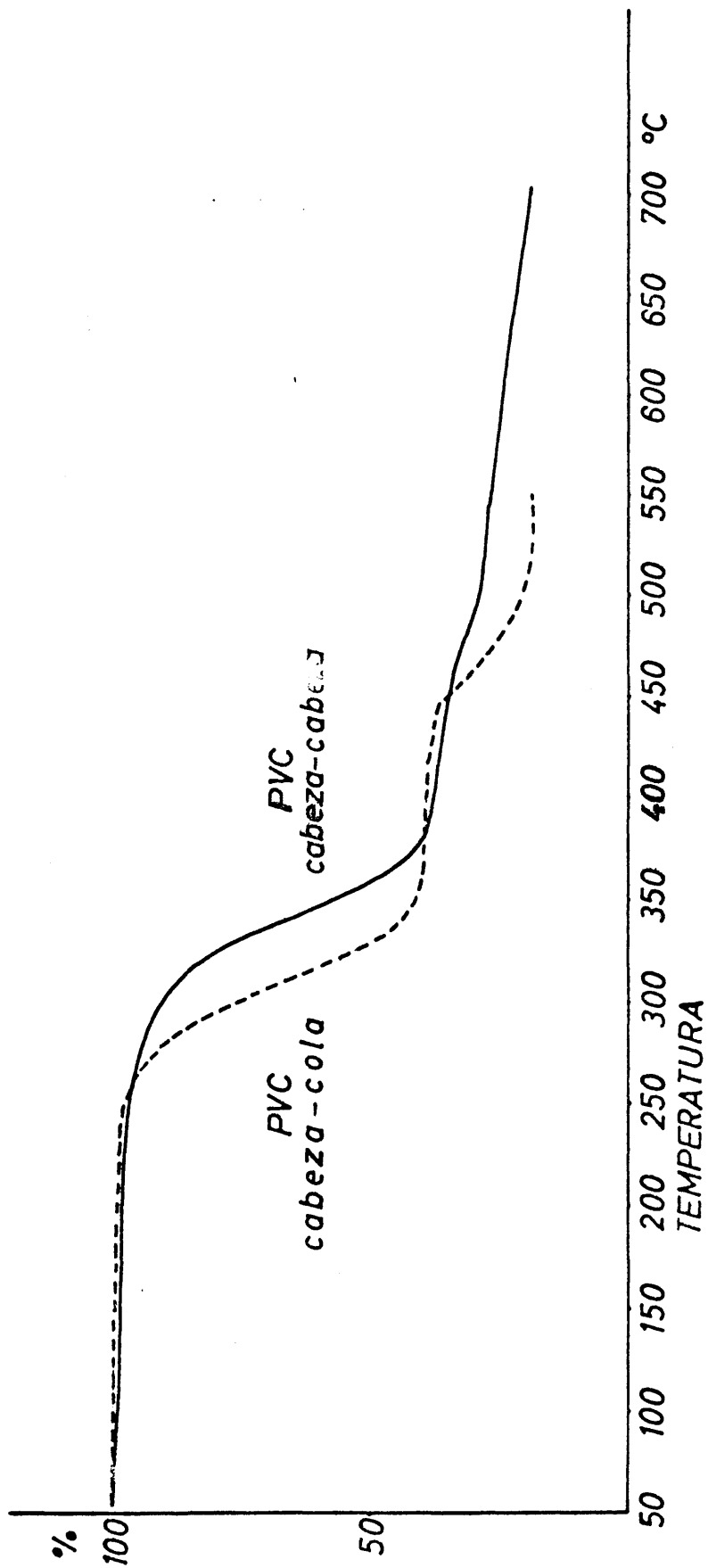


FIG. 36.- CURVAS DE DEGRADACION DE PVC CABEZA-COLA Y CABEZA-CABEZA.

De estas consideraciones deducimos :

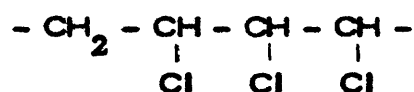
a) La mayor simetría del PVC cabeza-cola se traduce en solamente dos tipos de reacciones o procesos de degradación perfectamente diferenciadas, mientras que para el PB clorado de estructura cabeza-cabeza, existen no sólo estos mismos tipos de reacciones como fundamentales, sino que hay otros procesos de menos importancia que afectan a estas reacciones principales y hacen que un esquema de degradación sea distinto del correspondiente al PVC convencional.

b) En el PVC cabeza-cabeza, el cloro es menos estable que en el PVC cabeza-cola.

c) La formación de dobles enlaces es más difícil de desarrollarse en el PVC cabeza-cabeza y por tanto, la pérdida de ClH es más lenta, como se ve en el termograma. Esto se debe a que tiene menos átomos de hidrógeno adyacentes al átomo de cloro.

3) ESQUEMA DE DEGRADACION DE LA ESTRUCTURA, II.

La estructura II corresponde a un monómero de butadieno que no sólomente ha saturado su doble enlace con átomos de cloro, sino que ha sustituido uno de sus hidrógenos por un tercer átomo, también de cloro. Corresponde, pues, a un producto con un porcentaje de cloro del 66,8 y la siguiente estructura :



Correspondiéndose bastante bien con los porcentajes técnicos dados para la estructura II.

Por tanto en este estadio de la cloración, hay monómeros que efectivamente tienen tres grupos $-CHCl-$ (primer monómero de la secuencia), otros que aún no se han clorado y corresponden a la estructura I (tercer monómero de la secuencia) y unos terceros que ya han llegado al máximo de cloración, con cuatro átomos de cloro por monómero y poseen grupos $-CCl_2-$ (segundo monómero de la secuencia).

Como es lógico, esta heterogeneidad en la estructura, se traduce en la existencia de un esquema de degradación que no se ajuste a un mecanismo único sino a varios, aunque en realidad, se puede afirmar, que esencialmente se trata de un mecanismo como el descrito para la estructura I pero con las variaciones necesarias para adaptarse a la configuración de la molécula en cada caso.

Se da un esquema de degradación para esta estructura ya que los demás estadios de la cloración han sido o van a ser estudiados en este sentido, y es indudable, que si bien no podemos decir que en un momento determinado tengamos exclusivamente esta estructura, no deja de ser cierto que existen algunos monómeros que la poseen, tanto más cuanto más próximo se esté del 66,8% de cloro.

A la vista del termograma correspondiente a un producto con 65% de cloro, fig. 37, (el más cercano al 66,8% que teóricamente corresponde a un monómero con tres átomos de cloro) se ve que sigue existiendo una fuerte caída entre 250 y 400°C, pero se observan algunas diferencias con respecto al correspondiente a la estructura I :

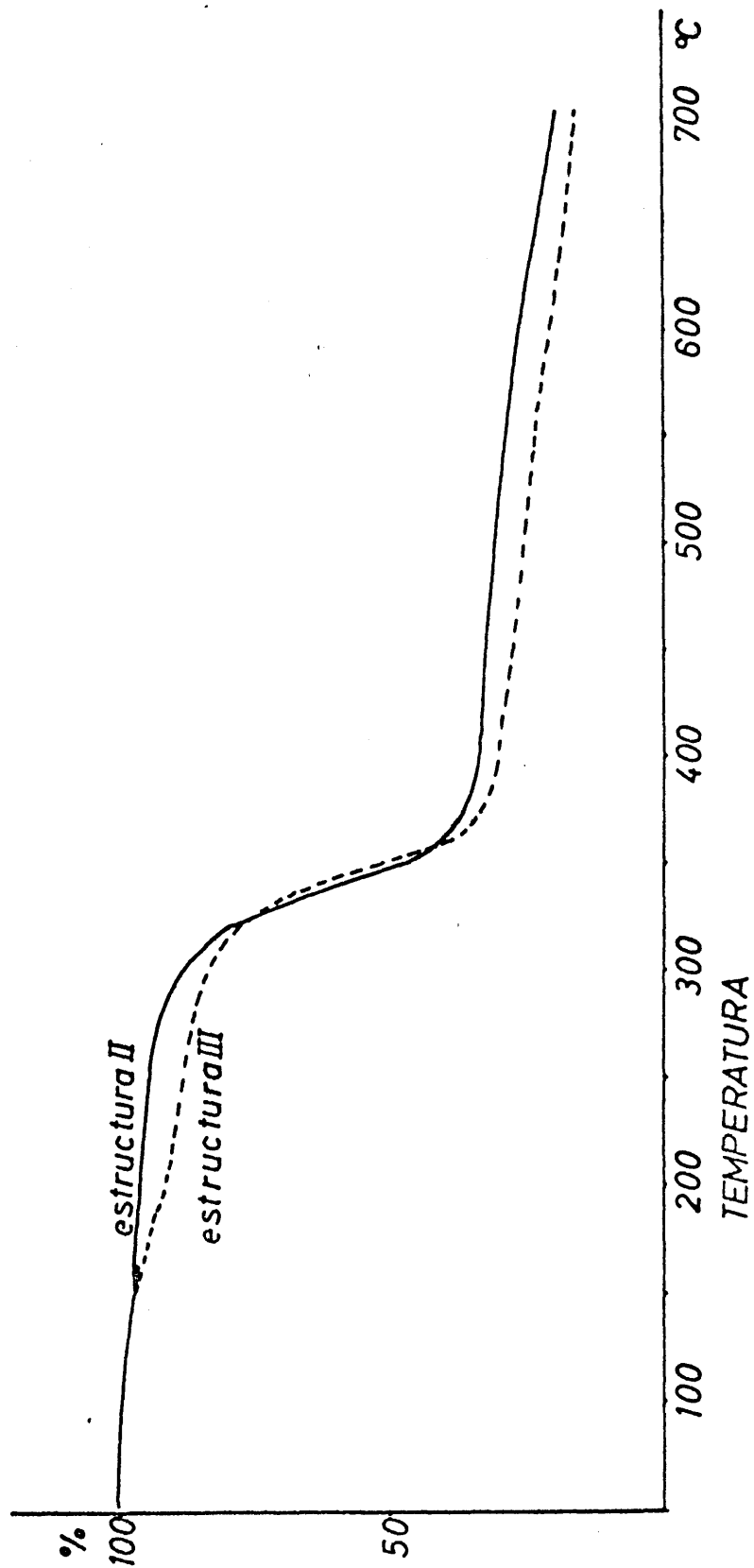


FIG. 37. TERMOGRAMAS DE DEGRADACION DE LA ESTRUCTURA II (65% de CI) Y ESTRUCTURA III (71, 2% de CI).

- La temperatura de descomposición ha disminuido hasta 100°C.

- El segundo escalón del termograma, que en la estructura I estaba comprendido entre 400 y 550°C ha desaparecido quedando en su lugar una pérdida de peso que es función lineal de la temperatura. No existe por tanto ninguna pérdida brusca de peso.

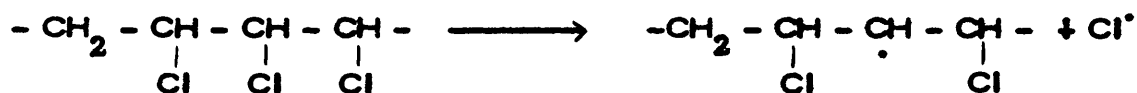
A la vista de estas observaciones se puede deducir :

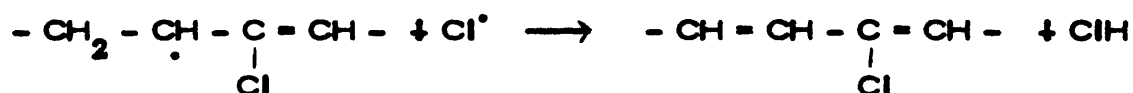
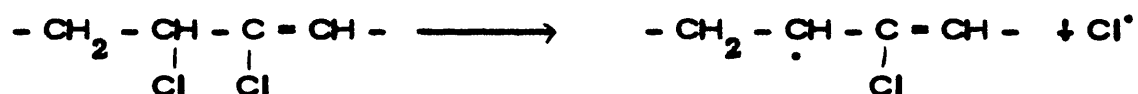
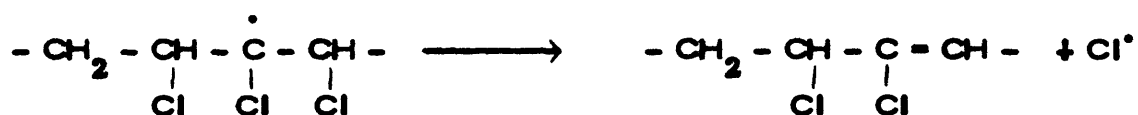
1- Existe una fuerte pérdida de peso entre 250 y 400°C, que corresponde, como en las estructuras anteriores, a la pérdida de C₂H.

2- La entrada del tercer átomo de cloro da a la molécula una mayor irregularidad y por tanto, menos estabilidad térmica. Esta es la razón de la pérdida lineal de peso desde 100 a 250°C.

3- La desaparición del segundo escalón demuestra que ya no existe una segunda etapa de degradación definida, según un mecanismo determinado, sino que la pérdida de peso de manera progresiva, indica que la molécula se va partiendo en trozos iguales o bastante parecidos hasta que el producto está totalmente degradado.

Con las consideraciones anteriores se puede dar el siguiente esquema de reacción :

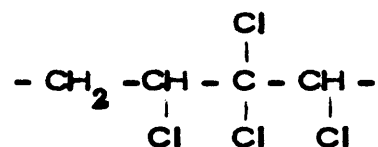




Resulta, por tanto, una estructura que tiene también dobles enlaces conjugados pero que aún posee un átomo de cloro.

4) ESQUEMA DE DEGRADACION DE LA ESTRUCTURA . III.

La estructura III corresponde a un monómero de butadieno que se ha clorado totalmente. Tiene por tanto cuatro átomos de cloro por monómero. Cuando se estudió la reacción de cloración, se demostró que no era posible la entrada de un mayor número de átomos de cloro. Así mismo quedó demostrado, mediante los espectros de R.M.N. y los modelos moleculares a escala, que la configuración de estos átomos es la dada para la estructura III, es decir :



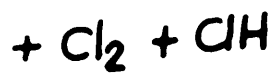
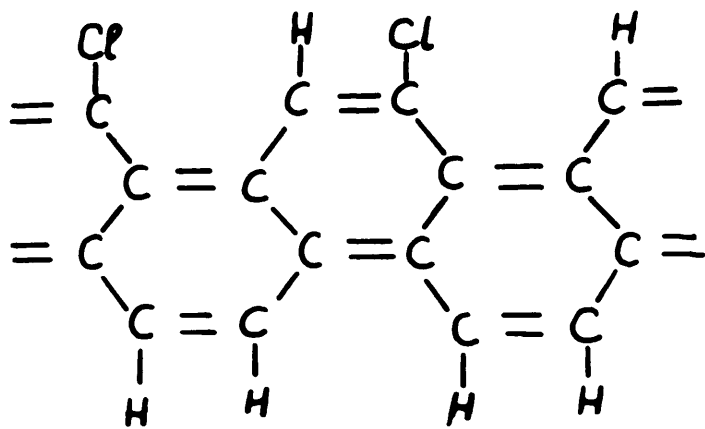
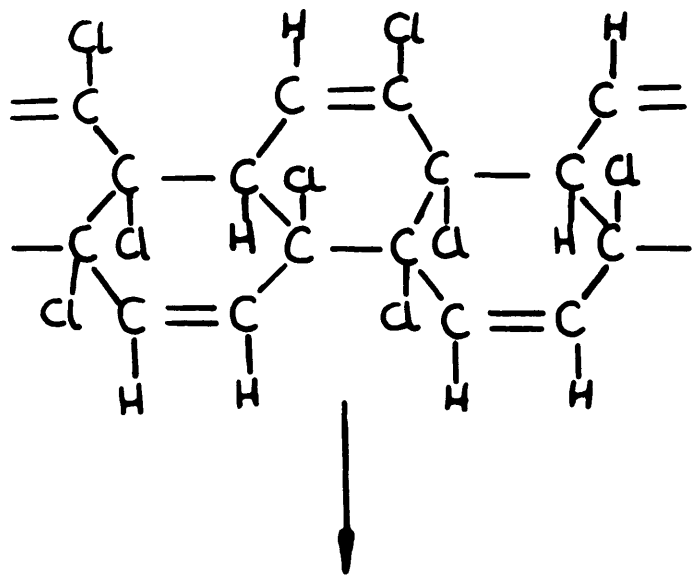
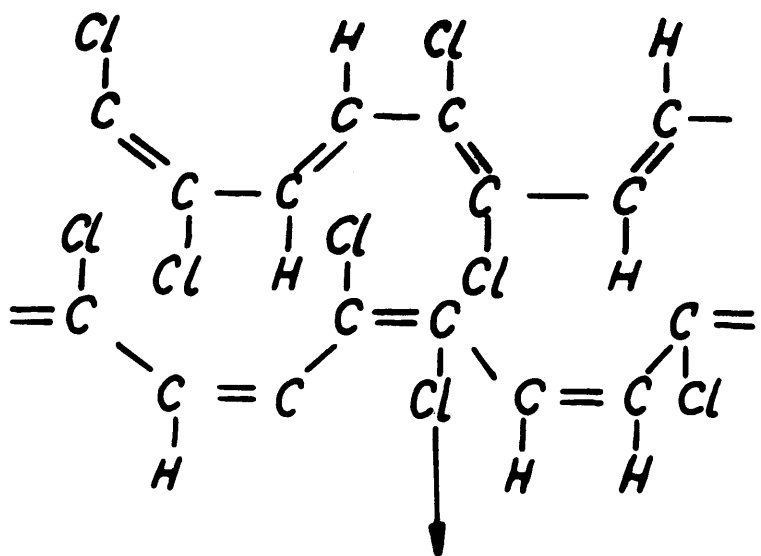
A estructuras similares han llegado varios investigadores que han estudiado la cloración del PVC convencional. Sin embargo, existen discrepancias en cuanto a la posición del grupo $-CCl_2-$. Ya se justificó en su momento que estos grupos deben estar en medio de dos grupos $-CHCl-$, ya que el espectro de R.M.N. indica la existencia de un solo tipo de estos grupos.

El termograma correspondiente a la estructura III (fig. 37) sigue presentando una disminución de peso muy marcada entre 250 y 400°C debida a la pérdida de ClH . Sin embargo la primera parte del termograma presenta una pérdida de peso entre 100 y 250°C mucho más pronunciada que la correspondiente a la estructura II.

En este caso, dicha pérdida se debe no solo a la inestabilidad que produce el tercer átomo de cloro (estructura II), sino también a que al haber forzado las condiciones de cloración con luz ultravioleta, se han producido roturas en la cadena, que dan lugar a cadenas más cortas que se degradan fácilmente.

La última parte del termograma presenta también una pérdida de peso que es función lineal del aumento de temperatura, llegando a los 700°C con una pérdida del 82% del peso inicial de la muestra.

En cuanto al esquema de degradación de esta estructura, se sabe que da lugar a dobles enlaces conjugados y que por pirólisis se producen cantidades importantes de benceno; esto justifica el siguiente esquema, en el que las cadenas poliméricas que poseen dobles enlaces conjugados y átomos de cloro reaccionan según una reacción de Diels - Alder :



En la anterior reacción, no solo se desprende ClH como ocurre en la degradación del PVC clorado sino también cloro. Esto es debido a que son distintas las posiciones de los átomos de cloro en los productos de partida.

PARTE EXPERIMENTAL

1.- CLORACION DE CIS- Y TRANS-1, 4 P. B.

POLIMEROS DE PARTIDA

Como productos de partida se emplearon :

- Trans-1, 4 polibutadieno, cedido gentilmente por la Phillips Petroleum Company de Oklahoma (EE. UU.).

El análisis elemental de este producto dió el siguiente resultado :

<u>Experimental</u>	<u>Teórico</u>
% C = 88, 84	% C = 88, 80
% H = 11, 14	% H = 11, 11

La proporción del isómero trans- en este producto era superior al 98 por ciento.

- Cis-1, 4 polibutadieno. Polimerizado en solución por la Phillips Calatrava Ventas.

El análisis elemental de este producto dió el siguiente resultado :

<u>Experimental</u>	<u>Teórico</u>
% C = 89, 16	% C = 88, 89
% H = 10, 66	% H = 11, 11

Ambos isómeros poseen grupos vinilo en pequeña proporción como se pone de manifiesto por los espectros I. R.

Las pequeñas cantidades de impurezas que contiene son debidas a antioxidantes, estabilizantes y telómeros.

Ambos isómeros se sometieron a un proceso de purificación consistente en disolver el polímero en una mezcla de tetracloruro de carbono y cloroformo, filtrar sobre placa lentamente, con ayuda de una pequeña presión de nitrógeno y precipitar el caucho de la disolución dejándolo gotear después sobre alcohol isopropílico con gran agitación.

Este proceso se repite dos veces procurando mantener la disolución y el polímero, una vez purificado, fuera de la acción del oxígeno del aire y de la luz.

El polibutadieno precipitado, se deseca durante 48 horas a 50°C en vacío y en la obscuridad quedando ya en las condiciones adecuadas para el posterior proceso de cloración.

CONDICIONES DE CLORACION

El aparato de cloración se instaló dentro de una vitrina que disponía de sistemas de extracción de aire y estaba compuesto de un reactor Quickit, provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro y tubo de desprendimiento de gases Fig. 40. (43) (45)

El volumen del reactor varía entre 300 y 6000 ml, según la cantidad de producto clorado que se desea obtener.

Como depósito de cloro se utilizó una bala que lo contenía en estado líquido a la presión de 5 Kg/cm². Este cloro se purifica haciéndolo pasar por dos frascos lavadores; el primero contiene agua para eliminar el posible cloruro de hidrógeno que pudiera llevar el cloro, y el segundo ácido sulfúrico que evita pasar humedad a la disolución.

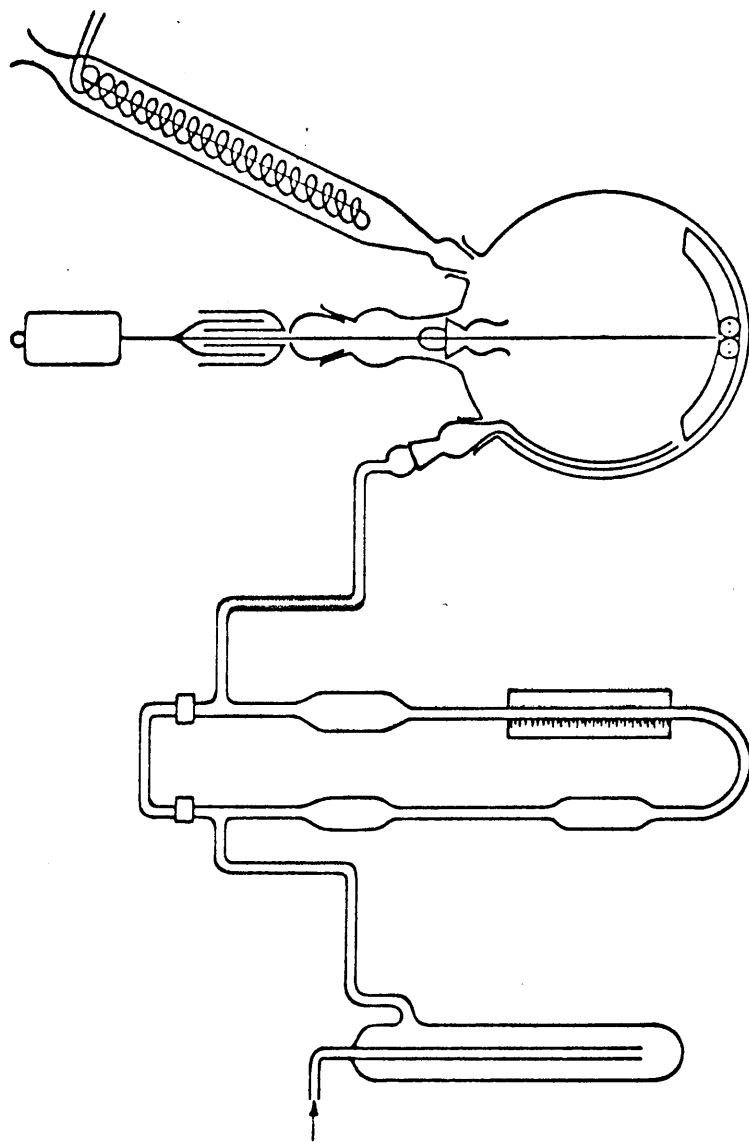


FIG. 40. APARATO DE CLORACION.

El caudal de cloro a la entrada del reactor se regula mediante una llave de aguja a la salida de la botella y un venturímetro en el que la caída de presión que provoca el gas al pasar por un capilar, se traduce en una diferencia de altura entre las dos ramas del venturímetro. Esta diferencia de altura tiene una correspondencia directa con el caudal que se calcula previamente mediante el correspondiente calibrado, usando como referencia un caudalímetro de burbuja, que se emplea asimismo para calcular el caudal de cloro sin reaccionar a la salida del reactor.

El polímero finamente troceado, se disolvió en la proporción y disolvente adecuados en cada caso.

Para el isómero trans- se empleó una mezcla de tetracloro-ro-cloroformo (1:1) y un 2,5 a 5% de polímero en la disolución.⁽⁴⁾ Para el caso del isómero cis-, se usaron varios disolventes y la concentración más adecuada resultó ser de 1,25%.

Una vez cubierto el reactor, para evitar la luz, en aquellas reacciones que lo requieran, y después de ser desalojado el aire mediante un barrido con nitrógeno, se añade la disolución y se comienza a pasar cloro a caudal constante.

Durante la reacción, se controla la temperatura, el calor de la disolución (que da idea de su contenido en cloro), y el caudal de cloro a la salida del reactor.

A tiempos determinados se toman muestras que son precipitadas lentamente sobre alcohol isopropílico con fuerte agitación; después de lavar y filtrar, se desecan a 50°C en vacío durante 24 horas.

Cuando se requiere obtener productos con un elevado contenido en cloro, se utiliza una lámpara de luz ultravioleta para irradiar la disolución.

Como ejemplo de los procesos experimentales seguidos en las cloraciones, se adjunta el esquema de cloración TB-2 en el que se detallan las diferentes condiciones, etapas y observaciones que se van produciendo. (Tabla XXXII).

COLORACION TB-2

Condiciones de cloración :

Producto	Trans-1, 4 polibutadieno
Disolvente	Cloroformo-tetracloruro (1:1)
% de producto	2, 5
Volumen de la disolución	1000 c. l.
Caudal de cloro	200 cc/min.
Altura en el venturímetro	17, 7 cm.
Capilar nº	11
Agitación	media
Hora de toma de las muestras (min.)	15, 30, 45, 60, 90, 150, 210, 270, 330, 390, 510, 1110, 1830.

TABLA XXXII. ESQUEMA DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA REACCION DE CLORACION, TB-3.

M	Tiempo (min.)		Temperatura 2C		Caudal Cl salida cc/min.	Observaciones
	parcial	total	tema de muestra	empezar a pasar Cl		
EN OSCURIDAD						
1	6	6	28		14,5	Caudal de cloro correcto
	12	18	39	38	14,5	
	11	29	44			
2	4	33	46	45	20,5	Disolución color marrón claro
3	15	48	48,5	48	19	
4	15	63	44,5	41	18	Disolución algo amarilla
LUZ NATURAL						
5	10		37		7	Disolución amarilla
	32	95	35	34,5	8	
	40	135	31			
6	15	150	28	27	10,5	Caudal cloro correcto
LUZ ULTRAVIOLETA						
7	10		32			Disolución muy amarilla
	23	40	39			
	43	210	41	39	6	
8	60	270	40	40	7	
9	60	330	40	39,5	7	
10	60	390	39	39	8	
11	120	510	39,5		8	Caudal salida se mide con dificultad pues no se forma burbuja
12	600	1110	39	39	8	Disolución muy amarilla y transparente
13	720	1830	39		8	

A continuación se citan la serie de cloraciones efectuadas con los isómeros cis- y trans- detallando las condiciones experimentales más importantes y los productos resultantes de la cloración. (Tabla XXXIII).

TABLA XXXIII. CONDICIONES DE CLORACION DE LAS DISTINTAS REACCIONES EFECTUADAS

Referencia	Caucho	%	Disolvente	Volumen de disolución (ml.)	Caudal (C.C./min)	Temperatura (°C) x	Sistema de activación	Producto resultante
B-I	trans-1,4 P.B.	5	HCCl ₃ + CCl ₄	300	100	22-41-24	luz natural	líquido
B-II	"	"	"	"	"	22-59-52	luz natural y luz U.V.	líquido
B-III	"	2,5	"	"	"	20-34-28	luz natural	líquido
B-III'	"	"	"	"	"	- 55-50	luz natural y luz U.V.	líquido
C-I	cis-1,4 P.B.	"	"	"	"	25-36- -	luz natural	gel
C-II	"	"	benceno	"	"	20-32- -	luz natural	gel
C-III	"	"	clorofor _{mo}	"	"	19-41- -	luz natural	gel
C-IV	"	1,25	"	"	50	18-21- -	luz natural	gel
C-V	"	"	"	"	"	19-31-22	obscuridad	líquido
C-VI	"	"	"	"	"	22-46- -	obscuridad	líquido

x Inicial, más elevada, final.

CONTINUACION DE LA TABLA XXXIII.

Referencia	Caucho	%	Disolvente	Volumen de disolución (ml)	Caudal (C.C./min)	Temperatura (°C) ±	Sistema de activación	Producto resultante
C-VII	cis-1,4 P.B.	1,25	cloroformo	300	50	22-28-22	obscureidad	líquido
C-VIII	"	"	"	"	"	19-30-22	obscureidad y luz natural	líquido
C-IX	"	"	"	"	"	20-58-58	obscureidad y luz natural	líquido
C-X	"	"	"	"	"	27-58-58	obscureidad y calor	líquido
C-XI	"	"	"	1000	200	20-59-59	obscureidad y luz U. V.	líquido
TB-1	trans-1,4 P.B.	245	HCCl ₃ + CCl ₄	1000	100	25-42-27	luz natural	líquido
TB-2	"	"	"	"	"	28-45-40	luz natural obscureidad y luz U. V.	líquido
TB-3	"	"	"	5000	300	23-39-34	obscureidad	líquido
TB-4	"	"	"	6000	"	22-44-32	obscureidad y luz U. V.	líquido
TB-5	"	"	"	"	"	22-54-54	obscureidad y luz U. V.	líquido

MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ANALISIS

ANALISIS DE CLORO

Ya se ha citado anteriormente los distintos métodos de análisis de cloro empleados. Sin embargo el usado con mayor amplitud fue el método de Schöninger, cuyo procedimiento experimental se cita a continuación :

Se pasan muestras de aproximadamente 5 mg, se envuelven en un papel especial y se colocan en una red de platino que está soldada en el extremo de un vástago unido al tapón. En el Erlenmeyer se coloca la solución de absorción formada por 4 ml de NaOH 0, 1N y 15 gotas de H_2O_2 al 30%. Se pasa oxígeno en el interior durante 5 minutos. Se enciende el papel donde va la sustancia y se introduce en el Erlenmeyer. El cloro que tiene la muestra se transforma en cloruro de hidrógeno y es absorbido por la disolución. Se agita y después se enfría sobre hielo (15 min.).

Se abre el Erlenmeyer con cuidado, se lavan las paredes con isopropanol y se añaden 7 gotas de la solución alcohólica de difenilcarbazona, coloreándose de naranja. Se añade ahora, gota a gota, ácido perclórico 1 N hasta que desaparece la coloración naranja. Después de añadir unas gotas de exceso se valora con perclorato de mercurio 0, 01 N hasta que la disolución blanca se pone violeta.

Mediante el correspondiente factor se determina el porcentaje de cloro en la muestra con ayuda de la fórmula :

$$\% \text{ Cl} = \frac{V_1 \cdot f}{P_1} \cdot 100, \quad f = \frac{P_2 \cdot \%}{100 \cdot V_2}$$

V_1 = ml de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$ gastados

f = factor de valoración

P_1 = mg de muestra pesada

P_2 = mg de muestra patrón pesada

$\%$ = porcentaje de cloro del patrón

V_2 = ml de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$ gastados para valorar el patrón.

ANÁLISIS DE CARBONO E HIDRÓGENO

Los análisis elementales de carbono e hidrógeno, se realizaron en el laboratorio de microanálisis del Centro Nacional de Química Orgánica, habiéndose empleado el "Elemental Analyzer" de Perkin-Elmer, Modelo-240 que trabaja de manera automática con muestras de uno o dos miligramos y da los resultados con una exactitud de $\pm 0,03\%$.

PREPARACION DE MUESTRAS PARA I. R.

Se estudió una serie de técnicas de preparación de muestras para ver cuál de ellas era la más adecuada con el fin de obtener espectros con la mejor resolución posible.

En general se siguieron dos procedimientos :

A - en película

B - en pastilla de bromuro potásico.

a) En película

Esta técnica fue la que dió mejores espectros.

Consiste en disolver 100 mg de producto en 2,5 ml del disolvente adecuado, agitar hasta que se disuelve totalmente y verter la disolución en placas "Petri" de 42 mm de diámetro. La película formada se despega y se deseca a 50°C en estufa de vacío durante 24 horas.

Los disolventes empleados, según la distinta solubilidad de las muestras fueron :

- Benceno
- Cloroformo
- Tetracloruro de carbono

El benceno se emplea para aquellas muestras que son solubles. Tiene el inconveniente de que da muchas bandas en el espectro, y es difícil de eliminar totalmente pues queda retenido entre las cadenas poliméricas y no se elimina ni aún después de aplicar vacío y calor.

El cloroformo tiene la ventaja de eliminarse mejor. Sin embargo da una banda de 755 cm^{-1} que dificulta la visión de los enlaces C-Cl del polímero.

El tetrahidrofurano se empleó en las muestras que no fueron solubles en ninguno de los otros dos disolventes. Se aplicó en los espectros del cis-1,4 polibutadieno clorado de bajo contenido en cloro.

Las técnicas experimentales seguidas para hacer las películas fueron :

- I - Sobre placa "Petri"
 - Ia - Con mercurio en el fondo
 - Ib - Con una capa fina de grasa de silicona
 - Ic - Directamente sobre la placa

II - En una prensa**II a - Con calor****II b - Sin calor**

Ia - Se emplea únicamente para productos sin clorar pues en los clorados, el cloro disuelto reacciona con el mercurio y ennegrece la película.

Ib - Para productos puros o poco clorados que se adhieren al vidrio. Las películas son a veces difíciles de despegar conservando el espesor. Pueden quedar restos de grasa en la película.

Ic - Para productos muy clorados (por encima del 20%), y para el isómero trans-puro.

IIa - Consiste en prensar el producto entre dos placas calientes hasta el espesor adecuado. Es un método sencillo, rápido y no interviene ningún disolvente. Tiene el inconveniente de no poderse controlar el espesor y de que los productos clorados se pueden degradar o por lo menos se favorecen las reacciones de oxidación.

IIb - Tiene algunas ventajas pero en general es difícil sacar películas finas pues éstas se encogen cuando se sacan de la prensa.

b). - En pastillas de bromuro potásico

Consiste en hacer unos comprimidos en los que la muestra se encuentra íntimamente mezclada con bromuro potásico.

Se pesan 2-3 mg de muestra y se mezclan perfectamente en un mortero de ágata con 200 mg de BrK. Se coloca el polvo en un molde de comprimido y se prensa a vacío.

Este método tiene el inconveniente de que la mayor parte de los productos con que se ha trabajado no se desmenuzan fácilmente y dan lugar a pastillas feitas de homogeneidad.

Para tratar de paliar, al menos en parte, esta dificultad se empleó otra técnica que consiste en hacer una falsa disolución (hinchamiento) de la muestra en el propio mortero. Esto facilita el desmenuzamiento y da lugar a una mayor homogeneidad de la pastilla. Tiene el inconveniente de que es muy difícil eliminar el disolvente.

En cualquier caso, el método de la pastilla dió siempre peores espectros que el de película.

Para cada muestra se hicieron espectros entre longitudes de onda comprendidas entre 4,000 y 250 cm^{-1} , en un aparato Perkin-Elmer modelo 475 que proporciona una muy detallada información en esta región que es la que absorben los distintos grupos con átomos de cloro.

PREPARACION DE MUESTRAS PARA R, M, N₂

Se pesan cantidades de muestra que oscilan entre 100 y 300 mg según su grado de cloración y se disuelven en 1 ml de cloroformo deuterado, que llevaba ya incorporado tetrametilsilano empleado como referencia.

Para su perfecta disolución fue necesario emplear pequeños tubos con un ensanchamiento esférico en su parte inferior que se mantuvieron en un agitador de válvula durante seis u ocho horas.

Una vez disueltas perfectamente las muestras, se pasan a la célula porta-muestras, constituida por un tubo de vidrio de diámetro constante (3,65 mm). Esta operación resulta especialmente laboriosa debido a que en muchos casos, la disolución es sumamente viscosa.

El aparato empleado fue un espectrógrafo de R. M. N. modelo Perkin-Elmer de 60 MHz.

La cámara donde se colocan las distintas muestras está a 33°C.

MÉTODOS DE CÁLCULO EMPLEADOS EN R, M, N.

I - CÁLCULO DE LOS GRUPOS

- CH =
- CH₂ -
- CHCl -
- CCl₂ -

A) MÉTODO DIRECTO

a) Integración del espectro

Ejemplo - muestra B-III-3 (Fig. 41)

El espectro presenta tres picos a :

$$\tau = 4,47$$

$$\tau = 5,90$$

$$\tau = 7,93$$

correspondientes a la frecuencia de resonancia de los protones de los grupos : - CH=, - CHCl- y - CH₂ -, respectivamente.

Las medidas de las áreas de estos tres picos nos la da la curva integral del espectro, pues sabemos que la altura entre las cotas en que está comprendido el pico, es proporcional al área.

$$\text{- CH =} \quad 1,65 \text{ cm}$$

$$\text{- CHCl -} \quad 0,77 \text{ ''}$$

$$\text{- CH}_2 \text{ -} \quad 5,85 \text{ cm.}, \frac{5,85}{2} = 2,93 \text{ por tener } 2 \text{ H}^\dagger$$

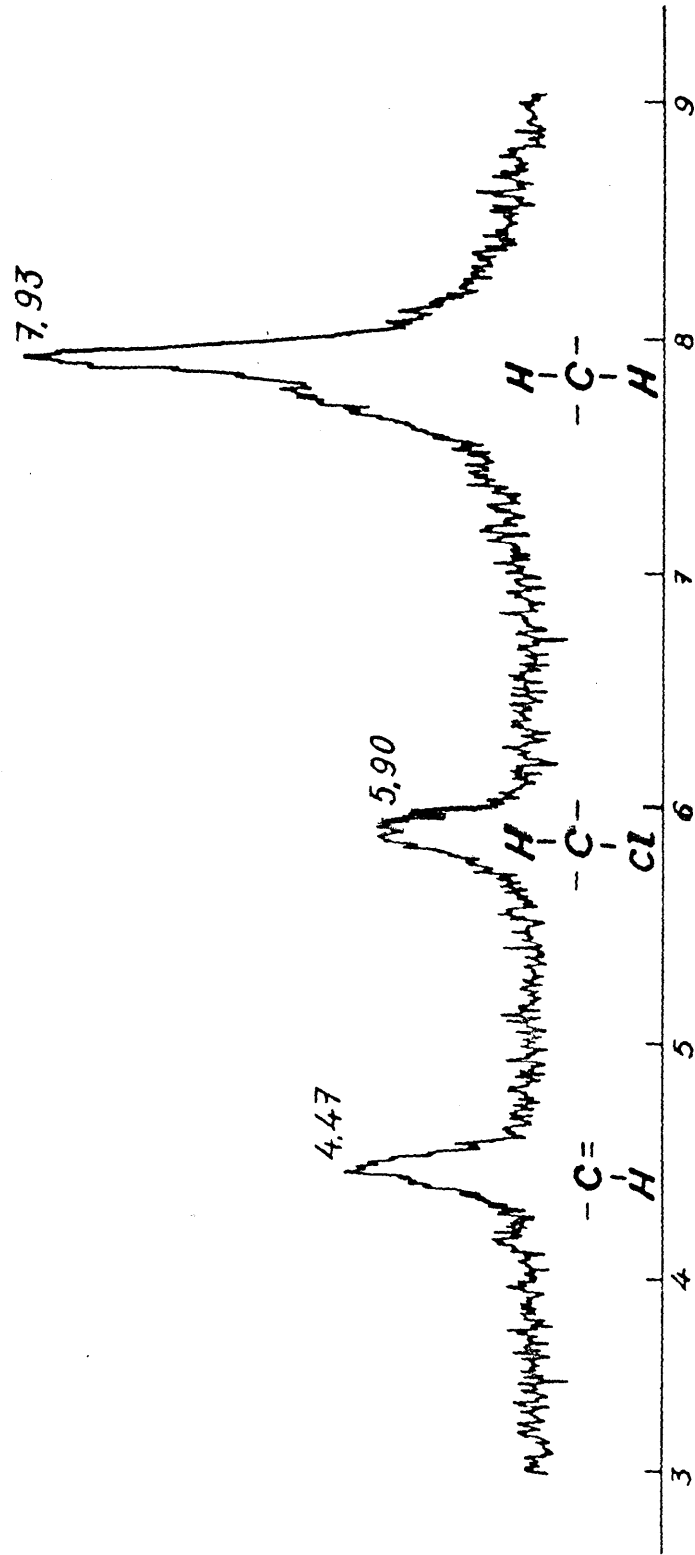


FIG. 41. ESPECTRO DE R. M. N. DE LA MUESTRA B-III-3.

$$1,65 + 0,77 + 2,93 = 5,35$$

$$\% (-CH=) = \frac{1,65}{5,35} \cdot 100 = 30,8 \%$$

$$\% (-CHCl-) = \frac{0,77}{5,35} \cdot 100 = 14,4 \%$$

$$\% (-CH_2-) = \frac{2,93}{5,35} \cdot 100 = 54,8 \%$$

De aquí se puede sacar el % de C, H y Cl de la muestra, de la forma siguiente :

Se supone una secuencia de 100 grupos es decir de 100 C. El Pm de esta secuencia será :

$$30,8 \cdot Pm (-CH=) = 30,8 \cdot 13 = 400$$

$$14,4 \cdot Pm (-CHCl-) = 14,4 \cdot 48,5 = 699$$

$$54,8 \cdot Pm (-CH_2-) = 54,8 \cdot 14 = 767$$

$$Pm \text{ de una secuencia de } 100 \text{ C} = 400 + 699 + 767 = 1866.$$

$$\% \text{ C} = \frac{12 \cdot 100}{1866} \cdot 100 = 64,2$$

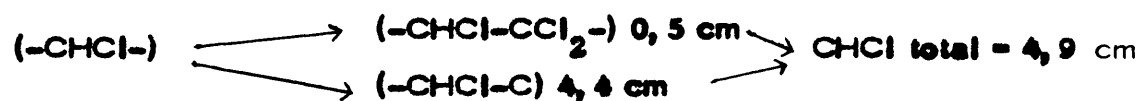
$$\% \text{ H} = \frac{1 \cdot (30,8 + 54,82 + 14,4)}{1866} \cdot 100 = 8,5$$

$$\% \text{ Cl} = \frac{35,5 \cdot 14,4}{1866} \cdot 100 = 27,3$$

A partir de la muestra B-11-3 (tabla III) hay además grupos $-CCl_2-$ que también hay que calcular.

Ejemplo muestra B-II-3 (tabla III)

Los grupos CHCl se pueden dividir en dos clases :



$$-\text{CH}_2- \text{7,2 cm}, \quad \frac{7,2}{2} = 3,6 \text{ cm}$$

$$-\text{CHCl}- \text{4,9 cm}$$

$$-\text{CCl}_2- \text{0,5 cm}$$

$$4,9 + 0,5 + 3,6 = 9,0 \text{ cm}$$

$$\% \text{ CH}_2- = \frac{3,6}{9,0} \cdot 100 = 40,0$$

$$\% \text{ CHCl} = \frac{4,9}{9,0} \cdot 100 = 55,0$$

$$\% \text{ CCl}_2 = \frac{0,50}{9,0} \cdot 100 = 5,0$$

Los tantos por cientos de cloro, carbono e hidrógeno se calculan de la misma manera que en el ejemplo anterior pero teniendo en cuenta que ahora hay 3 átomos de cloro.

b - Integración por pesada (Fig. 4)

Los cálculos son los mismos pero el número que da el área se obtiene haciendo una xerocopia del espectro en papel homogéneo, recorriendo el área cuidadosamente y pesando en una balanza analítica.

Se pesan incluso los $-\text{CCl}_2-$ y el área se toma según una vertical que separa los $-\text{CHCl}-\underset{|}{\text{C}}-$ y los $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ de forma que se compense las áreas de cada uno.

En aquéllos casos en que la medida de los grupos $-\text{CCl}_2-$, ofrecía alguna dificultad, se empleó el 310 "Curver Resolver" cedido por gentileza de la casa Dupont, que desintegra cada área en las curvas gaussianas de que está compuesto (Fig. 42).

B) METODO POR PERIODOS

En el cálculo por periodos se tiene en cuenta para cada muestra los datos referentes a las áreas de cada grupo, obtenidas a partir del espectro de R.M.N. y también el porcentaje de cloro de esa muestra.

Para el cálculo de los distintos grupos según este método, el proceso de cloración se divide en periodos según sean los grupos que existen en cada momento y el área relativa de cada uno. De forma que el método de cálculo se adapte al proceso y los errores sean los más pequeños posibles.

La cloración se divide en tres periodos :

Periodo A

Para las muestras \approx B-III-1, B-III-2, B-III-3 y B-III-4, de porcentajes de cloro comprendidos entre 15,3 y 48,4.

En los cálculos se toman la relación de las áreas de las bandas más representativas que son la de los $-\text{CH}_2-$ y la de los $-\text{CH}=\text{}$.

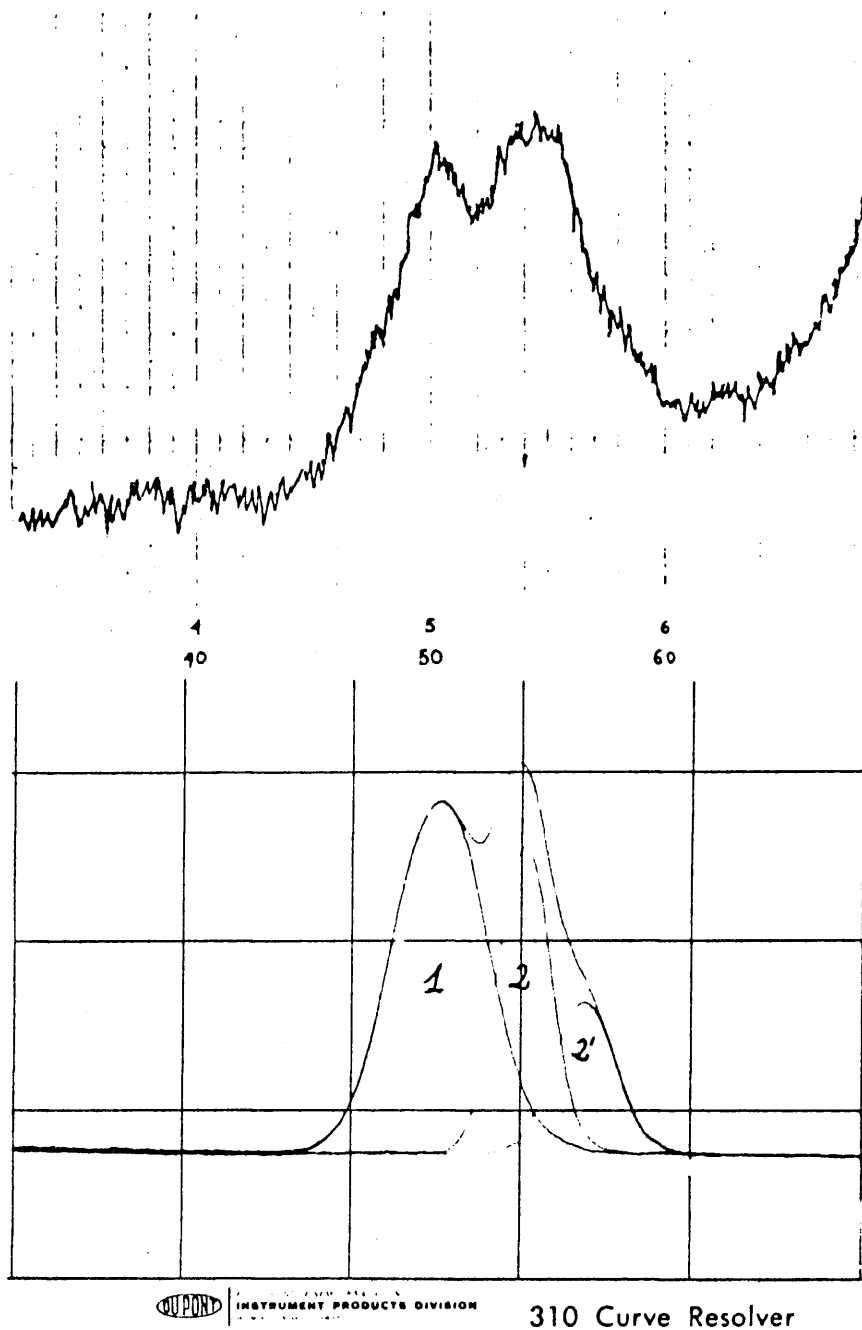


FIG. 42 . DESCOMPOSICION DE AMBAS MEDIANTE EL "CURVE RESOLVER".

Ejemplo :

$x =$ nº de grupos $-\text{CH}_2-$ que hay en una cadena de 100 C
 $y =$ " " " $-\text{CH} =$ " " " " " " " " " " " " " " " "
 $z =$ " " " $-\text{CHCl}-$ " " " " " " " " " " " " " " " "

$$x + y + z = 100$$

$$\frac{x}{y} = \frac{\frac{A(-\text{CH}_2-)}{2}}{A(-\text{CH} =)}$$

$$\% \text{ Cl} = \frac{35,5z}{14x + 13y + 48,5z} \cdot 100$$

Siendo :

$A(-\text{CH}_2-)$ = área del pico de los $-\text{CH}_2-$ sacada del espectro

$A(-\text{CH} =)$ = " " " " " " $-\text{CH} =$ " " " "

Los porcentajes de cloro son los correspondientes a la tabla I.

Período B

Para las muestras : B-III-5 y B-III-6 de porcentajes de cloro comprendidos entre 48,4 y 55,4.

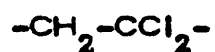
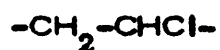
$$x + y + z = 100$$

$$\% \text{ Cl} = \frac{35,2 (y + 2z)}{14x + 48,5y + 83z} \cdot 100$$

$$\frac{x}{y} = \frac{\frac{A(-\text{CH}_2-)}{2}}{A(-\text{CHCl-}) \text{ total}}$$

A(-CHCl-) total, incluye toda el área que hay bajo el pico de la derecha del espectro en el cual están involucrados todas las clases de -CHCl- que hay.

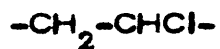
II. CALCULO DE LOS GRUPOS



A) METODO DE SOBRECLOMACION

Para hacer los cálculos, comenzaremos por obtener los valores de sobrecloración correspondientes a cada porcentaje de cloro.

Para simplificar este estudio y hacerlo más intuitivo, dividiremos cada unidad de butadieno clorado en unidades de dos átomos de carbono cada una :



A partir de la muestra B-III-6 desaparece completamente la banda de los grupos $-\text{CH}=\text{}$ quedando solamente las correspondientes a los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CHCl}-$ por lo cual para las muestras B-III-5 y B-III-6 se aplica el siguiente método :

$$14x + 48,5y = \frac{35,5y}{\% \text{ Cl}} \cdot 100$$

$$x = 100 - y$$

Siendo :

$$x = \% -\text{CH}_2-$$

$$y = \% -\text{CHCl}-$$

Los porcentajes de cloro son los correspondientes a la tabla I.

Periodo C

Para las muestras B-II-1, B-II-3, B-II-4, B-II-5, B-II-6 y B-III-5 de porcentajes de cloro comprendidos entre 68,3 y 72,5.

Han desaparecido completamente los dobles enlaces y en la cadena empiezan a aparecer grupos $-\text{CCl}_2-$ que como tales no son directamente medibles en el espectro, pero sí a través de la banda que dan los grupos $-\text{CHCl}-$ que tienen al lado un grupo $-\text{CCl}_2-$.

Ejemplo :

$$x = \text{n}^\circ \text{ de grupos } -\text{CH}_2- \text{ en } 100 \text{ C}$$

$$y = \text{" " " } -\text{CHCl}- \text{" " "}$$

$$z = \text{" " " } -\text{CCl}_2- \text{" " "}$$

Según éstos definimos el grado de sobrecloración a como el número de estas unidades que tienen dos átomos de cloro expresados en tanto por ciento.

a - Cálculo de a

El cálculo de a se realiza de la forma siguiente :

Se considera una secuencia de 50 unidades de butadieno, es decir 100 de cloruro de vinilo (200 átomos de carbono), a representa según hemos definido, el número de estas unidades que tienen dos átomos de cloro.

El peso molecular de esta secuencia será :

$$P_m = 200.12 + b.35,5 + (400-b).1$$

b = nº de átomos de cloro en las 100 unidades consideradas (200 átomos de carbono)

$(400-b)$ = nº de H en las 100 unidades consideradas.

El P_m no lo conocemos, pero lo podemos poner en función del porcentaje de Cloro de la muestra que es conocido.

$$P_m = \frac{35,5. b. 100}{\% Cl}$$

$$\frac{35,5. b. 100}{\% Cl} = 200.12 + b.35,5 + (400-b).1$$

Haciendo operaciones y despejando b resulta :

$$b = \frac{2800. \% Cl}{3550 - 34,5. \% Cl} = \frac{2800}{\frac{3550}{\% Cl} - 34,5}$$

Además sabemos que :

$$(b-100) = a$$

De esta forma tenemos un valor a para cada porcentaje de cloro, como se expresa en la tabla VII. Representados estos valores, obtenemos la figura 8.

Las posibles estructuras de las unidades monoméricas con sideradas, se dan en la tabla siguiente :

TABLA XXIV. POSIBLES ESTRUCTURAS
MONOMERICAS.

	Unidades tipo	Número de unidades (%)
1	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	100-a
2	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	x
3	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	a - x

Las unidades que tienen dos cloros son, la 2 y la 3, por tanto su suma será a

$$x + (a - x) = a$$

El resto hasta 100 serán unidades de la clase 1.

b - Cálculo de la relación de áreas A

A partir del espectro de R. M. N. se puede calcular la relación entre la cantidad de grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CHCl}-$ que vendrá dada por la relación entre las áreas, bajo los picos correspondientes a cada grupo, esta relación será igual a la relación entre las cantidades de grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CHCl}-$ dadas en la tabla VII .

La relación de las áreas se hizo calculando cada área por el método de Integración por pesada.

$$A = \frac{A_1(-\text{CH}_2-)}{A_2(-\text{CHCl}-)} = \frac{2(100-a) + (a-x)}{(100-a) + 2x}$$

El numerador del segundo miembro, viene multiplicado por dos, por ser dos los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2-$.

$A_1(-\text{CH}_2-)$ = Área del pico correspondiente a los $-\text{CH}_2-$ en el espectro

$A_2(-\text{CHCl}-)$ = " " " " " " $-\text{CHCl}-$ " " "

$$A = \frac{200 - 2a + 2a - 2x}{100 - a + 2x} ; \quad A = \frac{200 - 2x}{100 - a + 2x}$$

Despejando x resulta :

$$x = \frac{200 - 100A + aA}{2A + 2}$$

Sustituyendo el valor de A dado para cada muestra, en el espectro se tiene x , es decir, la cantidad de grupos $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ y conocida ésta se saca fácilmente la cantidad de grupos $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ y $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2$

según se ve en la tabla XXIV con la cual se construye la figura 7.

Con la relación de las áreas A , y el grado de sobrecloración a se construye también la curva correspondiente. Fig. 9.

II - DESCOMPOSICION TERMICA DE POLIBUTADIENOS CLORADOS

I - INSTRUMENTACION

- Termogravimetría (Termobalanza)

Se ha utilizado el 950 Thermogravimetric Analyzer (Dupont) con programador de temperatura.

- Pirólisis cromatográfica

En el estudio de cromatografía pirólítica se ha hecho uso del Cromatógrafo Pirólítico, Carlo Erba Fractovap Model-C Tipo-AID/F, provisto de pirolizador de filamento de platino que se calienta eléctricamente, la temperatura de pirólisis se puede graduar regulando la intensidad de la corriente que pasa por la espiral así como por el tiempo empleado en la pirólisis.

- Cromatógrafo de gases

El cromatógrafo pirólítico, sin pirolizador, se empleó como cromatógrafo convencional de gases para analizar las muestras procedentes de la degradación de los productos en la termobalanza.

- Espectrofotómetro de infrarrojos

A lo largo del trabajo se hizo uso del "Grating Infrared Spectrophotometer" Modelo 457 de la Firma Perkin-Elmer, que abarca las longitudes de onda comprendidas entre 4000 y 250 cm^{-1} .

2 - PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

- Termogravimetría

Las muestras estudiadas se colocaron en la navecilla contenida en el horno donde se conseguía una atmósfera inerte mediante el paso de un caudal controlado de nitrógeno.

Se emplearon muestras de distinto contenido en cloro, con un peso aproximado de 7 mg. La temperatura se programó a una velocidad de 10°C/min.

- Termogravimetría - Espectroscopía Infrarroja

Cuando se empleó la termogravimetría asociada con la espectroscopía infrarroja, se procedió de la forma siguiente :

Primeramente se degradaron en la termobalanza de 20 a 50 mg de muestra. Como esta cantidad es mayor que la que se suele utilizar normalmente, fue preciso prensar el producto en pequeñas pastillas para facilitar su colocación en la cestita de combustión. Así mismo y para conseguir una degradación completa y homogénea, se disminuyó la velocidad de calentamiento a 10°C/minuto. Las muestras se calentaron hasta una temperatura en la que previamente se habían observado que se produce una fuerte disminución de peso. En este punto se corta el calentamiento y se enfría el horno, recogiendo la muestra degradada que se analizará posteriormente por espectroscopía infrarroja, en forma de pastilla de bromuro potásico o en disolución según los casos.

- Cromatografía pirólítica independiente

El procedimiento seguido en el análisis de las muestras fue el siguiente :

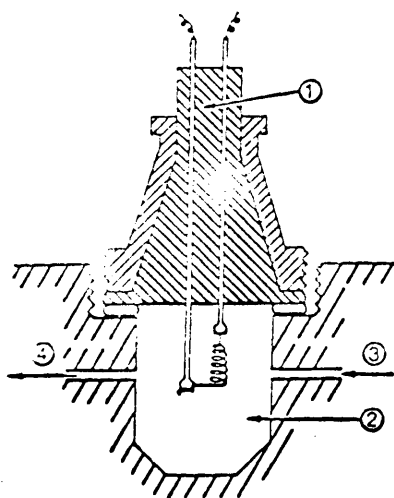


Fig. 43 Pirólizador de filamento caliente.

1. Pieza aislante. - 2. Cámara de pirólisis. - 3. Entrada de gas portador. - 4. Salida de gases hacia la columna.

Las muestras, con un peso del orden de la décima de miligramo, se colocan en la unidad de pirólisis, que está constituida por un filamento de platino construido por nosotros mismos mediante un hilo enrollado de forma de espiral, de dos milímetros de diámetro y unido a un soporte metálico a través de un material aislante (figura 43). Esta pieza se fija al bloque de inyección de manera hermética. La muestra se coloca entre la espiral de la resistencia. Es muy importante que las espiras estén suficientemente juntas para retener sobre la espiral el líquido que se forma durante la pirólisis. (34)

La temperatura se eleva rápidamente haciendo pasar una corriente eléctrica.

En la figura 44 se representa el esquema de un cromatógrafo pirólítico.

- Termogravimetría - Cromatografía pirólítica

El procedimiento operatorio fue el siguiente :

- Obtención de los termogramas completos de las muestras para conocer la zona donde se producen las pérdidas bruscas de peso, (y que corresponde al momento de mayor actividad del mecanismo de degradación).

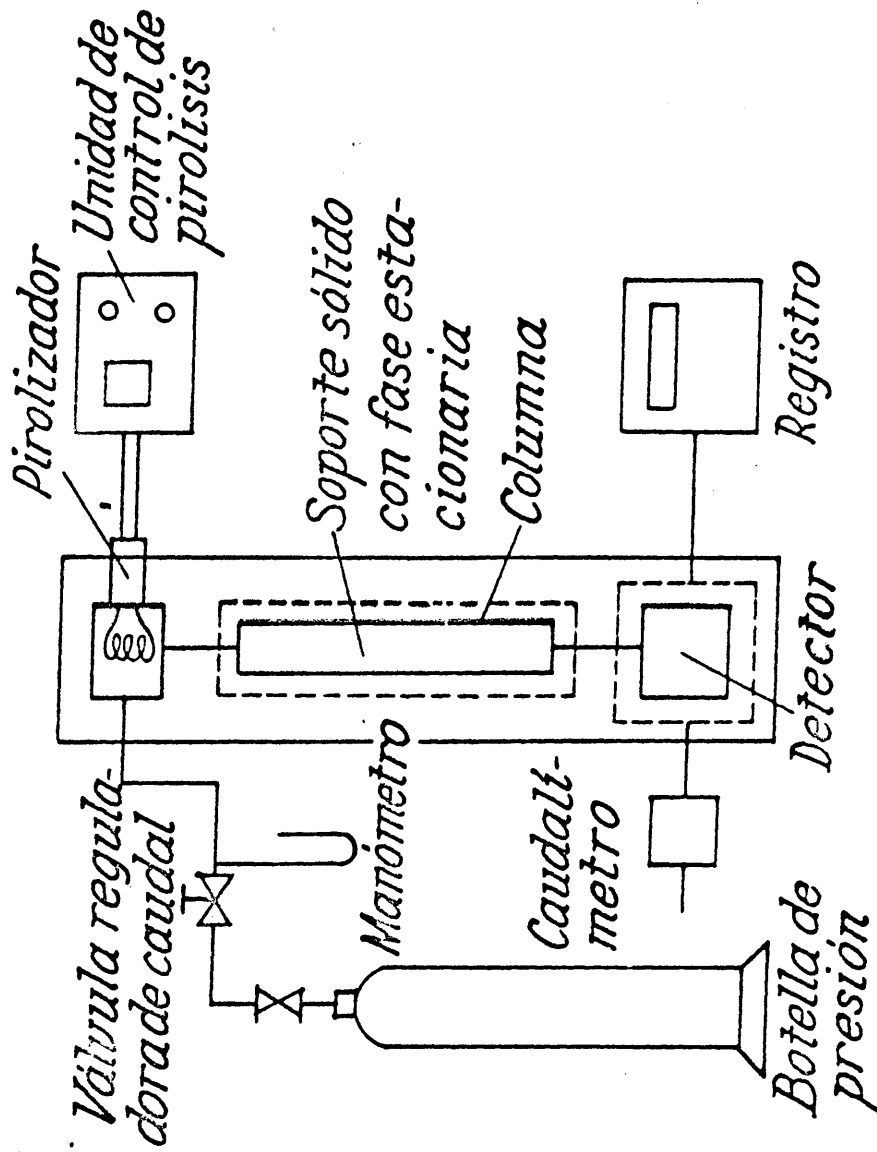


FIG. 44. ESQUEMA DEL APARATO EMPLEADO EN EL ESTUDIO POR CROMATOGRAFIA PIROLITICA.

- Realización de los tratamientos térmicos hasta las temperaturas correspondientes a los finales de dichas pérdidas de peso. A estas temperaturas, se corta el calentamiento y se recogen las muestras que son analizadas por pirólisis cromatográfica siguiendo el mismo procedimiento operativo descrito en el apartado correspondiente al estudio de Cromatografía Pirólítica Independiente.

Las condiciones cromatográficas empleadas en la pirólisis

son :

Columna

Material	acero inoxidable
Sección	1/8 pulgada
Longitud	3,25 m
Soporte	Porapak "Q"
Tamaño del grano	100 -120 mesh.
Peso soporte	4,402 g.
Detector	de llama
Gas portador	Nitrógeno
Temperatura del horno	125°C
Temperatura del inyector	190°C
Presión N ₂	2 Kg/cm ²
Presión O ₂	1,65 Kg/cm ²
Presión H ₂	0,25 Kg/cm ²
Velocidad de registro	1,25 cm/mín.

Temperatura de pirólisis :

Normalmente se pirolizó a 700°C. Sin embargo, en algunos casos se estudió también la influencia de la temperatura en los productos de pirólisis.

Para conocer las temperaturas que se producen en el piro-
lizador, se hizo un calibrado previo en función de la intensidad de la corrient
te que pasa por la espiral y el tiempo durante el cual está pasando.

Calibrado del piroizador

De los distintos sistemas de calibrado, se eligió el método
de medida de la temperatura a partir de los puntos de fusión de sales puras.

Este método consiste en colocar un cristalito de una de es-
tas sales, entre las espiras del piroizador, fijar un punto en la escala ar-
bitraria del aparato y cerrar el circuito mediante el interruptor. Si no fun-
de se espera a que se enfríe y se aumenta la intensidad que pasa por la espi-
ral y por tanto su temperatura. Se continúa operando de esta manera hasta
que funde la sal.

Con estos datos se tiene la relación entre la temperatura de
la espiral, la escala del aparato y la intensidad que marca el amperímetro
mientras está circulando la corriente; con ello se construye la figura 45.

Es necesario hacer constar que las intensidades represen-
tadas en la escala superior corresponden a los primeros instantes de calen-
tamiento ya que después, al elevarse la temperatura del filamento, la resis-
tencia de éste aumenta, disminuyendo por tanto la intensidad. Cuando la temp
eratura ha alcanzado un valor máximo, la intensidad se estabiliza.

Identificación de los productos de pirólisis

Los productos desprendidos en la pirólisis cromatográfica
dan lugar a una serie de picos en los registros gráficos.

La identificación de los diferentes picos se realizó comparando los tiempos de retención con los de una serie de sustancias patrones que se inyectaron en el cromatógrafo, primero de una en una para conocer sus tiempos de retención y su pureza y después todas mezcladas para comprobar si hay interacciones. (35)

En la tabla XXXV se especifican los patrones empleados, los tiempos de retención en las condiciones de trabajo y su procedencia .

Hay que tener en cuenta que los tiempos de retención de los patrones inyectados en fase gaseosa y los de estos mismos productos procedentes de la pirólisis, no coinciden; esto es debido al volumen muerto de la cámara de pirólisis que produce un retraso en el tiempo de retención. Se observó que este tiempo correspondía a 4 milímetros del papel del registrador; de este modo se pudieron realizar las correcciones correspondientes.

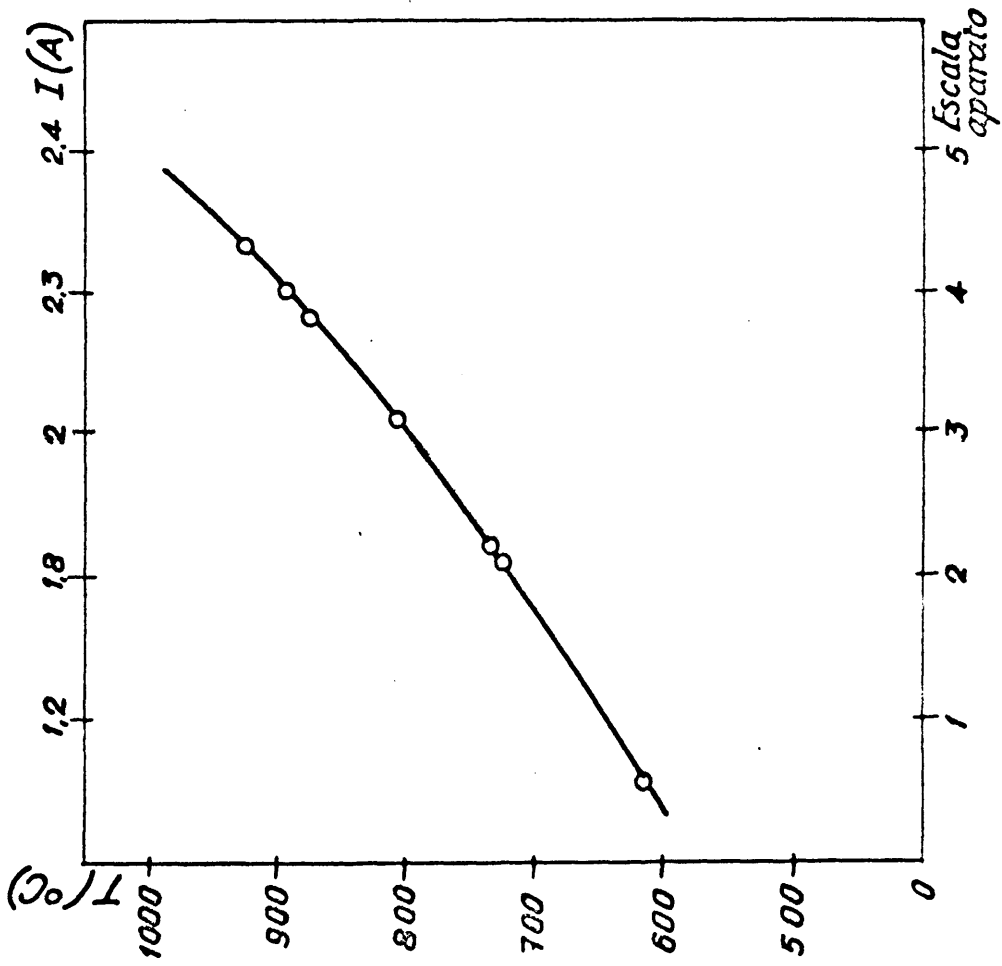
TABLA XXXV TIEMPOS DE RETENCION
PATRONES GASEOSOS

Patrones	Tiempos de retención (mm de papel)		Observaciones
		corrección gaseosa	
Metano	22, 5	26, 5	Tomado del gas ciudad donde se encuentra como componente mayoritario
Etileno	37, 0	41, 0	Muestra PHILLIPS
Etano	42, 8	46, 8	Muestra PHILLIPS
Propileno	89, 5	93, 5	Muestra PHILLIPS
Propano	97, 0	101, 0	Botella de propano de referencia
Cloruro de vinilo	162, 5	166, 5	Bala de Reposo
Isobutano	216, 2	220, 2	Del cromatograma de Butano, S. A.
Isobutileno	230, 5	234, 5	Muestra pura de FLUKA
Buteno - 1	234, 0	238, 0	Muestra PHILLIPS
Butano	262, 5	266, 5	Botella de butano de referencia

Termobalanza-cromatografía en fase gaseosa

También se empleó la termobalanza en asociación con la cromatografía en fase gaseosa.

El procedimiento operatorio fue el siguiente :



Tiempo de calentamiento 4 seg.

FIG. 45. CURVA DE CALIBRADO DE LA TEMPERATURA EN LA ESPIRAL DEL PIROLIZADOR.

Se emplearon muestras de 20-30 mgr en forma de pastillas prensadas y velocidades de 10°C/min.

El control del caudal de nitrógeno se hizo con sumo cuidado ajustándose a 10 cc./min. para que permitiese un barrido lento de la cámara de combustión.

Se comenzó el calentamiento de la muestra y, a temperaturas previamente fijadas, se tomaron las muestras gaseosas del horno mediante una jeringa provista de una aguja larga para tomar la muestra lo más cerca posible de la cesta (Figura 46).

La cantidad de muestra tomada es aproximadamente de 1 cc.

Las jeringas se mantienen cuidadosamente cerradas hasta el momento de hacer la inyección al cromatografo.

Como los productos gaseosos procedentes de la descomposición térmica, podrían estar compuestos de gases que condensen al enfriar, hubo que buscar un sistema de calefacción de las muestras antes de su inyección en el cromatógrafo; de esta forma no quedaría ningún condensado en la jeringa y por tanto se tendría seguridad de detectar todos los productos de degradación. (Figura 47).

Esta idea se llevó a la práctica fabricando un pequeño horno de forma tubular, disponiendo un arrollamiento de hilo de "Kantal" sobre un tubo de refractario recubierto de una capa de amianto y otra de cinta de teflón.

Este horno se adaptaba perfectamente a la jeringa y podía calentar la muestra gaseosa a la temperatura deseada, sin más que hacer un calibrado previo del tiempo y voltaje (figura 47).

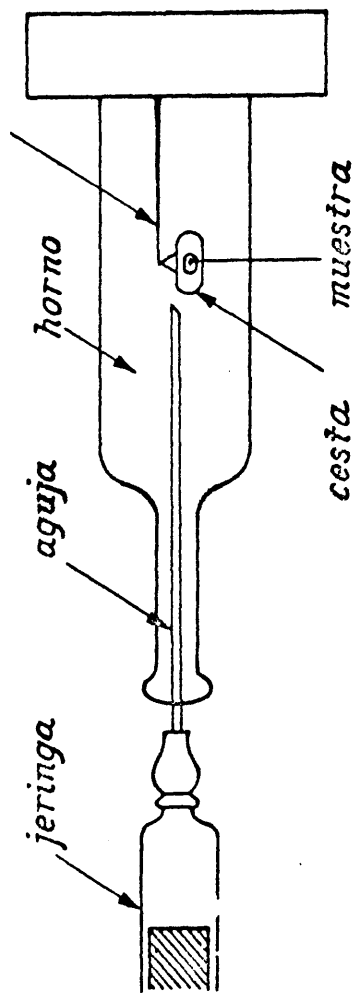


FIG. 46. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LA TOMA DE MUESTRAS GASEOSAS EN LA TERMOBALANZA.

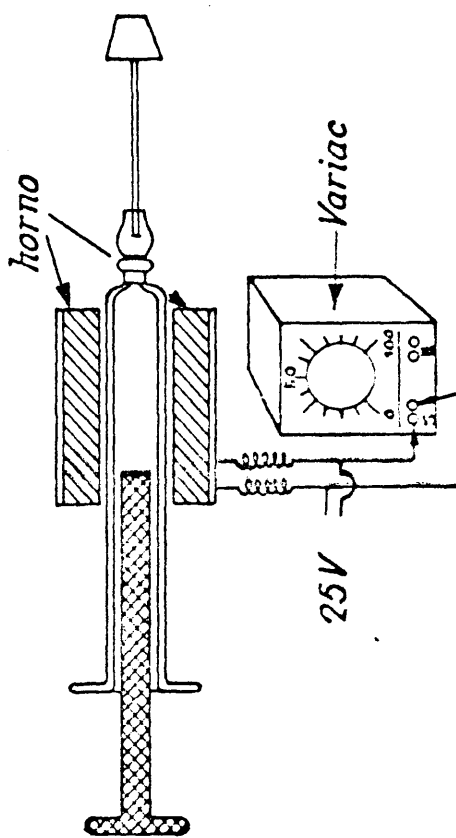


FIG. 47. DETALLE DEL CALENTAMIENTO DE LA MUESTRA ANTES DE SER INYECTADAS

Condiciones cromatograficas empleadas en la cromatografía gaseosa

Columna

Material	acero inoxidable
Sección	1/8 pulgada
Longitud	3,25 m.
Soporte	Porapak "Q"
Tamaño de grano	100-120 mesh
Peso soporte	4,402 g
Detector	de llama
Gas portador	Nitrógeno
Presión de Oxígeno	1,8 Kg/cm²
Presión de Hidrógeno	0,25 Kg/cm²
Velocidad de registro	1,25 cm/min.

Estas condiciones fueron fijadas en todos los casos.

A continuación se dan las condiciones que variaron de un proceso a otro :

Temperatura del horno
Temperatura del inyector
Presión de Nitrógeno
Caudal de salida en el "by-pas"
Caudal de salida en el detector

Para el caso concreto de las muestras gaseosas tomadas de la termobalanza e inyectadas en el cromatógrafo, las condiciones variables fueron las siguientes :

a) Análisis de hidrocarburos ligeros

Temperatura del horno	125°C
Temperatura del inyector	160°C
Presión de Nitrógeno	2 Kg/cm ²
Caudal de salida en el "by-pas"	16, 5 cc/min.
Caudal de salida en el detector	13, 15 cc/min.

b) Análisis de posibles productos clorados e hidrocarburos pesados

Temperatura del horno	200°C
Temperatura del inyector	240°C
Presión de Nitrógeno	3 Kg/cm ²
Caudal de salida en el "by-Pas"	26, 3 cc/min.
Caudal de salida en el detector	17, 8 cc/min.

- Espectroscopía de ultravioleta y visible

Los espectros, en la zona ultravioleta y visible, de las muestras degradadas, se realizaron en un aparato Perkin-Elmer y como disolución de referencia se utilizó el mismo disolvente de la muestra.

La disolución de las muestras resultó especialmente laboriosa debido a la mala solubilidad de los productos degradados, tanto peor cuanto más degradada sea la muestra a disolver. Debido a esto, fue necesario someter las muestras a intensa agitación durante varias horas y en algunos casos durante varios días.

Para favorecer aún más la disolución, se calentaron los matraces hasta una temperatura ligeramente inferior al punto de ebullición del disolvente, durante todo el tiempo de agitación.

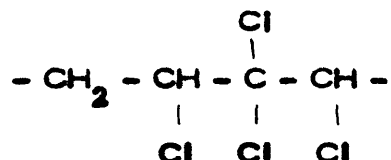
Las muestras una vez disueltas, envasaron en matraz aforado de 10 c. c. y de estos se lleva a la cubeta del aparato.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se ha observado que en la reacción de adición del cloro al isómero cis- polibutadieno, las radiaciones solares dan lugar a fenómenos de reticulación que, por otro lado, no aparecen en el caso del isómero trans- sean cual sean las temperaturas, disolventes y concentraciones empleados.
2. En el proceso de cloración de polibutadienos estereoespecíficos, se ha comprobado que la luz ultravioleta facilita la entrada de los átomos de cloro, lo cual confirma que se trata de una reacción por radicales.
3. La Resonancia Magnética Nuclear ha permitido estudiar el proceso de cloración de polibutadienos estereoespecíficos tanto cualitativa como cuantitativamente ya que :
 - a) Mediante métodos de cálculo originales que se adaptan al proceso, se ha podido medir la variación de los porcentajes de los grupos $-CH_2-$, $-CH=$, $-CHCl-$ y $-CCl_2-$ así como su posición relativa en la molécula.
 - b) Se ha desarrollado un método original que permite el cálculo del contenido de C, H, y Cl, si bien la sensibilidad del mismo es función de la exactitud del método empleado en la medida de las áreas de los diferentes picos de los espectros.

4. Como producto intermedio de la cloración de 1,4-Polibutadienos se obtiene un PVC cabeza-cabeza, sea cual sea el estereoisómero de partida (cis- o trans-).
5. Se ha demostrado que en la cloración de polibutadienos estereoespecíficos, no se puede introducir más de cuatro átomos de cloro por mesómero de butadieno, que corresponde al máximo deducido tóricamente por impedimentos estéricos.
6. Si bien ciertos autores proponen una estructura final con sólo grupos -CH- , se ha podido demostrar que la configuración final de un
- $$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$$
- polibutadieno no estereoespecífico clorado al máximo de sus posibilidades, es la siguiente :



7. Se proponen esquemas de degradación de los diferentes polibutadienos clorados, ya que se han podido determinar cualitativa y cuantitativamente los productos que se forman en el proceso (por técnicas de termogravimetría y cromatografía en fase gaseosa combinadas).
8. En el proceso de degradación de polibutadienos clorados, se ha comprobado la aparición de dobles enlaces conjugados, con posterior formación de estructuras cíclicas que al romperse dan lugar a compuestos aromáticos (determinados por cromatografía de gases y pirólisis).

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) TROUSSIER, M., *Rev. Gen. Caout.*, 32, 3, 229-39, (1955).
- (2) BLOOMFIELD, G.F., *J. Chem. Soc.* 289 (1943).
- (3) ALLIROT, R. y ORSINI, L., *Rev. Gen. Caout.*, 30, 42 (1953).
- (4) VAZQUEZ, M. *Cloración del caucho Parthenium Argentatum*, Tesis, 1962.
- (5) CANTERINO, P.J. *Ind. Eng. Chem.*, 49, 712, (1957).
- (6) MURAYAMA, N., AMAGI, Y., *J. of Polymer Sci., Part. B.*, 4, 1, 119-25, (1966).
- (7) SOBAJIMA, S., *J. of Polymer Sci., Part A-2*, 6, 223-230, (1968).
- (8) BINDER, J.L., *J. of Polymer Sci., Part A*, 1, 47-58, (1963).
- (9) STROMBERG, S.S., *J. of Polymer Sci.*, XXXV, 355-368, (1959).
- (10) PETERSEN, J., RANBY, B., *Die Makromol. Chemie*, 102, 83-93, (1967).
- (11) GRANT, D.H. *Polymer*, 581-595, (1970)
- (12) O'MARA, M.M., *J. of Polymer Sci., Part A-1*, 8, 1887-1899, (1970).
- (13) BERTICAT, P., *J. Chim. Phys.*, 64, (5), 887-891, (1967).
- (14) PHAM-QUANG-THO, BERTICAT, P., *Europ. Poly. J.*, 4, 265-273, (1968).
- (15) STROMBERG, R.R., STRAUS, S. y ACHHAMMER, B.G., *J. Polymer Sci.*, 35, 355 (1959).
- (16) BERTICAT, P., BEJAT, J., MAY, J.F., VALLET, G., *J. Chimie Physique*, 67, 170, (1970).

- (17) BERTICAT, P., BEJAT, J., VALLET, G., *J. Chimie Physique*, **67**, 176, (1970).
- (18) SIMHA, R., WALL, L.A. y BLATZ, P.S., *J. Polymer Sci.*, **5**, 615 (1950); SIMHA, R. y WALL, L.A., *J. Polymer Sci.*, **6**, 39 (1951); SIMHA, R. y WALL, L.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 307 (1952).
- (19) CAMPBELL, J.E. y RAUSCHER, W.H., *J. Polymer Sci.*, **18**, 461 (1955).
- (20) ARLMAN, E.J., *J. Polymer Sci.*, **12**, 543 (1954).
- (21) BAUM, B. y WARTMAN, L.H., *J. Polymer Sci.*, **28**, 537 (1958).
- (22) EGGERTSEN, F.T., STROSS, F.H., *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1171-1183, (1966).
- (23) YASUAKI ABE, MITSUO TASUMI, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **4**, 1413-1431, (1966).
- (24) ROBERT, S. SUDOL, *Anal. Chim. Acta*, **46**, 231-237, (1969).
- (25) KALTWASSE, H., KLOSE, W., *Plaste und Kautschuk*, **9**, (1966).
- (26) KALTWASSE, H., KLOSE, W., *Plaste und Kautschuk*, **10** (1966).
- (27) GERMAR, H., *Makromolekulare Chem.*, **86**, 89-97, (1965).
- (28) MASATAMI TAKEDA, Ryuicki Endo, *Part C*, **23**, 487-498, (1968).
- (29) AUDEBERT, R. *Ann. Chim.*, **3**, 49-66, (1968).
- (30) PERRY, S.G., *J. Gas Chromatography*, **2**, 54-59, (1964).
- (31) PERRY, S.G., *J. Gas Chromatography*, **5**, 77-80, (1967).
- (32) MADORSKY, S.L. *Thermal Degradation of Org. Polym.*, Interscience Pub., (1964).
- (33) VACHEROT, M., *J. Gas Chromatography*, March, (1967).

- (34) ZULAIZA, J., GUIOCHON, G., Bull. Soc. Chim., 1351, (1966).
- (35) LEVY, R.L., Chromatographic Reviews, 8, (1966).
- (36) Mc KINNEY, R.W., J. Gas Chromatogr. 2, 432, (1964).
- (37) LEMOAN, G. y CHAIGNEAU, M., Anal. Pharmaceutiques Françaises 27, 2, 97-101, (1969).
- (38) BALLESTER, M. The Chlorocarbons Anthology. I.
- (39). GIUSEPPE RASPANTI, Anal. Chem., 225, 24-29, (1966).
- (40) AWAD, W.I. Anal. Chim. Acta, 36, (3), 339-345, (1966).
- (41) VOLF, L.A., KHISLAVSKI, A.G., Teknol., 13, 6, 880-883, (1970).
- (42) Brit., 1.093, 850 (Cl. CO8C) Dec. 6., (1967).
- (43) Ital., 715, 426 (Cl. CO8), Oct. 1, (1966).
- (44) Japan., 16, 67565 (Cl. 26 B 211) July 30, (1962).
- (45) Brit., 1.093, 374 (Cl. CO81), Nov. 29, (1967).
- (46) POHL y HUMMEL, Makromolekulare Chemie, 113, 203, (1968).
- (47) SVENLIADO, J. Appl. Polym. Sci., 13, 6, 1113-1127, (1969).
- (48) HARRY, G. HECHT, J. Amer. Chem. Soc. 89, 11, 2532-2534, (1967)
- (49) KVLIVIPZC, V.I. Vysokomol. Soedin, Ser. A., 9, 9, 1924-1929, (1967).
- (50) GUY A.R., SOLBERGER, L.E., Rubb. World, 162, 3, 60-63, (1970).
- (51) MATTHAN, J. Evaluation of the variables of the Brabender plastograf
- (52) LAGUNA, O. , Rev. de Plásticos Modernos, nº 168, Jun. (1970).