

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica



TESIS DOCTORAL

**Influencia del medio de reacción en la copolimerización
radical de acrilonitrilo-estireno realizada en presencia de
cloruro de zinc**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Isabel Vázquez Planchart

Madrid, 2015

Isabel Vázquez Planchart

TP
1983
049



* 5 3 0 9 8 6 0 3 6 8 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-044203-4

INFLUENCIA DEL MEDIO DE REACCION EN LA COPOLIMERIZACION
RADICAL DE ACRILONITRILO-ESTIRENO REALIZADA EN PRESENCIA
DE CLORURO DE ZINC

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 49/83

© Isabel Vázquez Planchart
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-5413-1983

Autor : ISABEL VAZQUEZ PLANCHART

INFLUENCIA DEL MEDIO DE REACCION EN LA COPOLIMERIZACION
RADICAL DE ACRILONITRILO - ESTIRENO REALIZADA EN
PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC

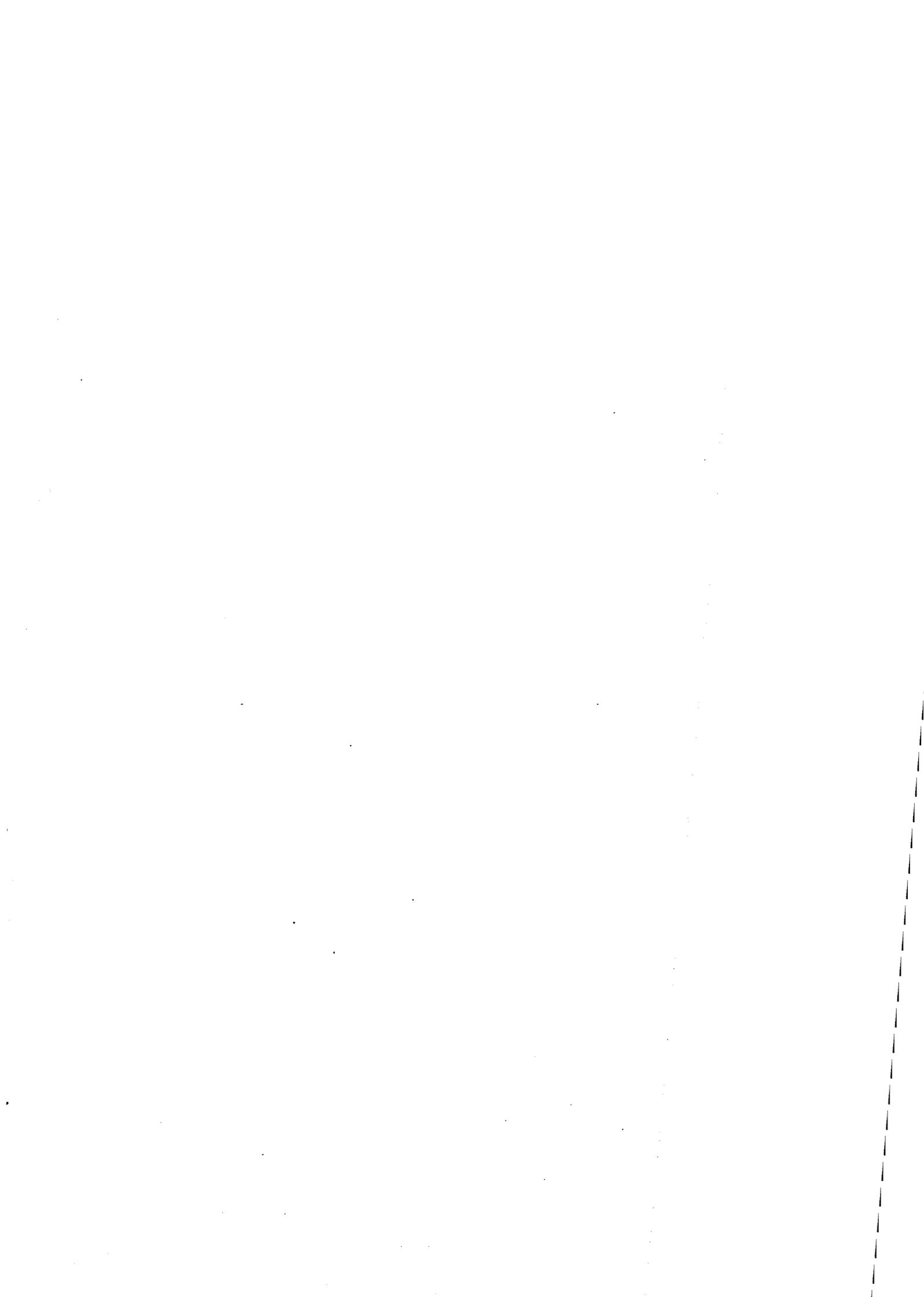
Director : B. Enrique López Madruga
Investigador Científico

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Q. Orgánica
Año 1981

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO
C. S. I. C.



A mis padres



Este trabajo ha sido realizado en la Unidad Estructural de Química Macromolecular del Instituto de Plásticos y Caucho del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección de los Dres. López Madruga y San Román del Barrio a quienes deseo expresar mi más profundo agradecimiento.

Quiero igualmente expresar mi agradecimiento a los Dres. J. Fontán, Director del Instituto, y J. Millán, Jefe de la Unidad Estructural, por el interés y la amable acogida que han dispensado a este trabajo.

Mi reconocimiento hacia todas aquellas personas que de una forma u otra han contribuido a la realización de este trabajo.

I N D I C E

	<u>Pag.</u>
<u>INTRODUCCION</u>	VII
<u>CAPITULO I</u>	
COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO EN MASA.	
Introducción.	1
1.1. Métodos experimentales.	
1.1.1. Purificación de reactivos.	6
1.1.2. Preparación de la solución de cloruro de zinc en acrilonitrilo.	7
1.1.3. Método de polimerización.	8
1.1.4. Caracterización de los copolímeros.	9
1.2. Copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno.	
1.2.1. Teoría general de la copolimerización.	10
1.2.2. Análisis de la composición de los copo- límeros. Relaciones de reactividad.	14
1.3. Efecto del cloruro de zinc en la copolimeriza- ción radical de acrilonitrilo - estireno.	
1.3.1. Estudio cinético de la copolimerización	26
1.3.2. Influencia de la concentración de clo- ruro de zinc y de la conversión en la composición del copolímero	35

CAPITULO II

COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO EN TOLUENO.

Introducción.	47
2.1. Métodos experimentales.	
2.1.1. Purificación de reactivos.	51
2.1.2. Preparación de la solución de cloruro de zinc en acrilonitrilo.	51
2.1.3. Método de polimerización.	52
2.1.4. Caracterización de los copolímeros	53
2.2. Copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno en tolueno.	
2.2.1. Copolimerización radical de acrilonitri lo - estireno en tolueno en ausencia de cloruro de zinc.	54
2.2.2. Copolimerización radical de acrilonitri lo - estireno en tolueno en presencia de cloruro de zinc.	60

CAPITULO III

COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO EN MEDIO ACUOSO.

Introducción	77
3.1. Métodos experimentales.	
3.1.1. Purificación de reactivos.	81

3.1.2. Método de polimerización.	81
3.1.3. Caracterización de los copolímeros.	83
3.2. Copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno en medio acuoso.	85
3.3. Efecto del cloruro de zinc en la copolimeriza- ción radical de acrilonitrilo - estireno en me- dio acuoso.	
3.3.1. Estudio cinético de la copolimerización	102
3.3.2. Influencia de la concentración de cloru- ro de zinc y de la conversión sobre la composición de los copolímeros.	112
<u>RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES</u>	129
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	135

INTRODUCCION

VII

El estudio de las reacciones de copolimerización presenta un gran interés, tanto desde un punto de vista científico como desde un punto de vista comercial. Científicamente, los datos obtenidos en las reacciones de copolimerización permiten conocer las reactividades relativas de radicales y monómeros y, comercialmente, muchos copolímeros tienen importantes aplicaciones.

Como es suficientemente conocido (1), en todo proceso de copolimerización por adición, las unidades comonoméricas pueden distribuirse a lo largo de las cadenas macromoleculares de formas diferentes dando lugar a tres tipos extremos de copolímeros: Copolímeros con ordenación al azar, en los que las unidades comonoméricas están distribuidas sin obedecer a un orden determinado. Copolímeros de bloque, en los que las unidades de uno de los monómeros forman largas secuencias que se continúan con largas secuencias del otro monómero y, copolímeros alternantes, en los que las unidades comonoméricas se disponen alternadamente con perfecta regularidad.

En general, la ordenación de unidades comonoméricas en un copolímero obtenido por vía radical depende de las condiciones de reacción, de la reactividad y de la polaridad de los monómeros.

VIII

La formación de copolímeros alternantes se produce cuando los comonómeros presentan una diferencia de polaridad apreciable. Así, la copolimerización radical de monómeros aceptores, tales como cianuro de vinilideno, anhídrido maleico, ésteres fumáricos, etc., con monómeros donadores, tales como propileno, isobutileno, estireno, dienos, viniléteres, acetato de vinilo, etc., producen copolímeros alternantes (2).

Entre los copolímeros con distribución al azar y los copolímeros alternantes existe una amplia gama de copolímeros con distribuciones más o menos alternantes, dependiendo de la diferencia de polaridad entre los monómeros (3) (4).

Desde 1957, en que Bamford y col. (5) observaron que la polimerización radical de acrilonitrilo en dimetilformamida se aceleraba en presencia de cloruro de litio, han aparecido un gran número de trabajos sobre la polimerización iniciada por vía radical, de monómeros polares en presencia de ácidos de Lewis. La presencia de sales metálicas afecta a la velocidad de homopolimerización y el aumento de reactividad monomérica ha sido interpretado en términos de formación de complejos entre los monómeros y los cationes metálicos (6) (7) (8) (9) (10) o formación de complejos entre el radical en crecimiento con las moléculas monoméricas a través de los cationes metálicos (11) (12).

XIX

La influencia de los ácidos de Lewis en la copolimerización radical fue descrita por vez primera por Imoto y col. (7), en la copolimerización de metacrilato de metilo con cloruro de vinilideno. Dichos autores observaron que los copolímeros presentaban una mayor tendencia a la alternancia a medida que aumenta la concentración de cloruro de zinc.

La copolimerización radical convencional de monómeros de carácter aceptor con monómeros electrodonadores da lugar a copolímeros cuyas unidades monoméricas se disponen al azar, aunque con cierta tendencia a la alternancia. Sin embargo, los monómeros de carácter aceptor copolimerizados con monómeros que contienen grupos electronegativos forman copolímeros alternantes cuando en el medio de reacción existe un ácido de Lewis.

Los mecanismos de reacción propuestos para explicar la obtención, en estas condiciones, de copolímeros alternantes no están totalmente aclarados y se ha supuesto que pueden ser de tres tipos:

1. Homopolimerización de un complejo formado por el ácido de Lewis - monómero aceptor - monómero donador (4) (13) (14) (15) (16).
2. Formación de un complejo doble al final del radical en propagación (17), y

3. Copolimerización radical convencional (18) (19).

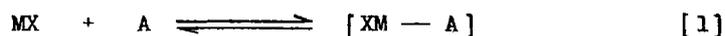
La producción de copolímeros alternantes a través del mecanismo de formación de un complejo de transferencia de carga fue propuesto como consecuencia de una serie de hechos experimentales. En primer lugar, fueron detectados mediante espectroscopía IR., UV. y de R.M.N. diversos complejos de ácidos de Lewis con monómeros aceptores (7) (10) (13) (20) (21) (22), así como complejos moleculares ternarios entre el ácido de Lewis, monómero aceptor, monómero donador (4) (21) (22) (23) (24) (25). Posteriormente, se propuso un esquema cinético en el que la polimerización transcurría a través del complejo de transferencia de carga.

La determinación de las constantes de equilibrio de la formación de diferentes complejos (23) (26), ha permitido cuantificar la influencia de estos en el proceso (27) (28), llegándose a la conclusión de que la polimerización tiene lugar a través de la homopolimerización del complejo molecular ternario y que cualquier otra especie complejada no participa en la copolimerización alternante aunque la concentración de estas especies complejadas sea mucho mayor que la concentración de complejo molecular ternario (27) (28).

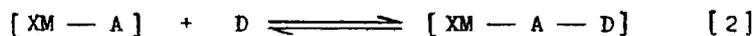
En esencia, el mecanismo propuesto (16) considera, de una forma general, la formación de un aducto entre el monó-

XI

mero aceptor (A) y el ácido de Lewis (MX):



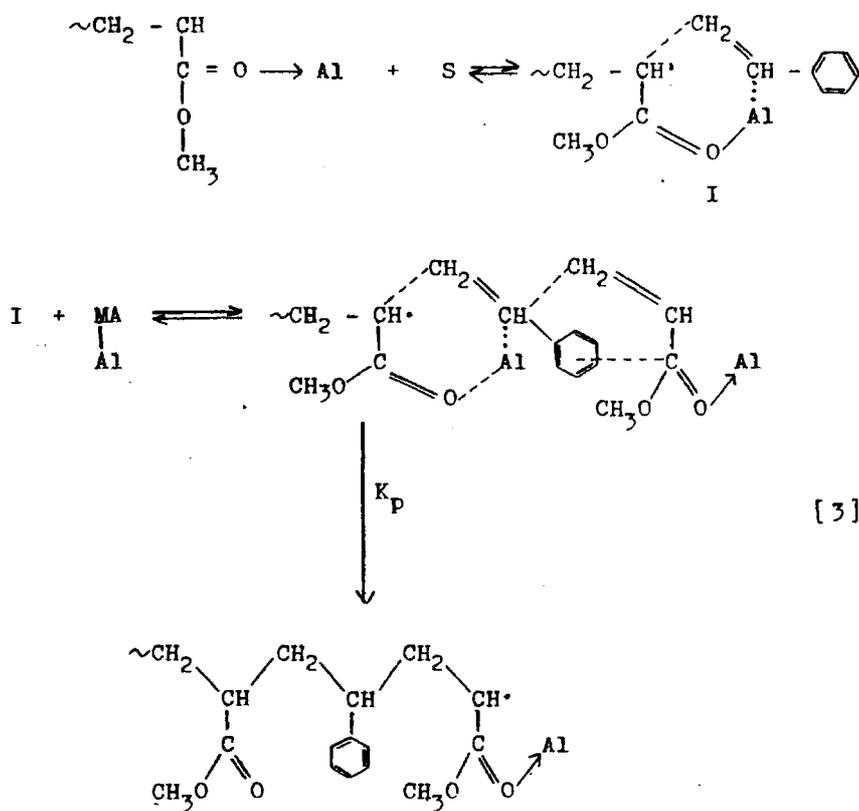
el aducto así formado posee el suficiente carácter electropositivo como para atraer al monómero donador (D) y formar el complejo molecular ternario:



que posteriormente homopolimerizaría dando lugar al copolímero alternante.

Hirooka (17) utilizando el sistema estireno (S) - acrilato de metilo (MA) en presencia de AlEtCl_2 detecta mediante espectroscopía UV. y crioscopia el complejo $[\text{MA} \dots \text{Al}]$, pero no detecta el complejo ternario $[\text{MA} \dots \text{Al} \dots \text{S}]$. Los resultados cinéticos muestran que la velocidad de copolimerización no depende de la concentración de estireno, pero es proporcional a la concentración de haluro de etilaluminio, por lo que propone un mecanismo de reacción en él que existe una participación del complejo monómero donador - monómero aceptor - haluro metálico en combinación con el radical polimérico en crecimiento (29). El esquema cinético podría ilustrarse de la siguiente forma.

XII



[3]

en el que la cadena en crecimiento con un extremo radical de acrilato de metilo puede estabilizarse complejandose con una molécula de AlEtCl_2 y a continuación adicionar una molécula de estireno para formar un complejo radical monómero de tipo donador aceptor que reacciona con una nueva molécula de acrilato de metilo complejada, produciéndose un doble complejo en el extremo de la cadena en crecimiento que se estabiliza por reso-

nancia.

Yabumoto (18) y Zubov (19) (30) proponen un mecanismo de copolimerización convencional, teniendo en cuenta la distinta reactividad que presenta un monómero libre y el mismo monómero complejoado. Consideran que la copolimerización de un monómero aceptor y un monómero donador en presencia de un ácido de Lewis es una copolimerización convencional en la que participan tres especies: monómero aceptor libre, monómero aceptor complejoado con el haluro metálico y monómero donador. Esto conduce a un esquema cinético que contiene nueve reacciones de propagación y mediante la aplicación del tratamiento cinético general, obtienen una expresión de la ecuación de composición de los copolímeros similar a la de Lewis - Mayo.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en la presente Memoria se estudia el efecto de diferentes medios de reacción sobre la copolimerización radical de acrilonitrilo con estireno. Las condiciones de reacción se han modificado efectuando la reacción en presencia de diferentes concentraciones de ácido de Lewis, que en nuestro caso fue cloruro de zinc.

En un primer capítulo, mediante estudios cinéticos y de composición de los copolímeros obtenidos, se determina el efecto de la presencia de cloruro de zinc en la copolimerización en masa a 50°C. La velocidad de copolimerización depende

XIV

de la concentración de cloruro de zinc, así como de la relación monomérica inicial utilizada y la composición de los copolímeros se ve afectada tanto por la presencia de cloruro de zinc como por la conversión alcanzada.

Los efectos del cloruro de zinc presente en el medio de reacción, así como la influencia de la concentración del mismo, en la copolimerización realizada en tolueno a 50°C, son descritos en el segundo capítulo, observándose la aparición de dos fases en el medio de reacción, lo que da lugar a una distribución no uniforme de las especies reactivas en dicho medio y al igual que en la polimerización en masa, tanto la velocidad de copolimerización como la composición de los copolímeros está influenciada por la presencia de cloruro de zinc, siendo también afectada la composición de los copolímeros por la conversión.

Finalmente, en un tercer capítulo, se analizan los efectos de la presencia de cloruro de zinc en la copolimerización en medio acuoso a 40°C. Debido a la distinta solubilidad que presentan los monómeros en agua, tiene lugar la formación de una fase orgánica y una fase acuosa, en las cuales se producirá simultáneamente la reacción.

La polimerización radical ha sido investigada sistemáticamente a partir de los años 30 y, lógicamente, en el trans

curso de tan largo intervalo de tiempo se han producido periodos de relativo estancamiento y periodos de mayor actividad en el desarrollo de este area de la Ciencia Macromolecular. Los últimos años han sido testigos de una creciente actividad que ha dado lugar a importantes avances teóricos y practicos a los que, las investigaciones descritas en esta Memoria, pretenden colaborar.

C A P I T U L O I

COPOLIMERIZACION RADICAL DE
ACRILONITRILLO - ESTIRENO EN MASA

INTRODUCCION

Los copolímeros de acrilonitrilo - estireno han sido comercializados con contenidos de acrilonitrilo comprendidos entre un 20 y un 30%. En numerosos trabajos se ha descrito la copolimerización radical convencional de este sistema (31) (32) (33) (34) (35) y los valores de las relaciones de reactividad encontrados por los diferentes autores no son, en general, concordantes. En otros estudios, se han atribuido efectos penúltimos y antepenúltimos (36) (37) o efectos de solvatación preferencial (38) (39) para explicar la no concordancia de valores en las relaciones de reactividad.

Los copolímeros comerciales de acrilonitrilo - estireno presentan el grave inconveniente de que amarillean por el calor. Como en el caso de los homopolímeros de acrilonitrilo, la contribución de las reacciones de ciclación de los grupos ciano, en secuencias de varias unidades de acrilonitrilo en el copolímero, no pueden descartarse (40) (41) (42) (43) (44) (45), por lo que puede esperarse que los copolímeros en que una unidad de estireno alterne con otra de acrilonitrilo serán termicamente mas estables.

Partiendo de esta base, y con el descubrimiento de que los monómeros aceptores de electrones pueden formar complejos de transferencia de carga con monómeros donadores en pre-

sencia de haluros metálicos, se comenzaron los estudios de copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno en presencia de haluros metálicos.

Yabumoto y col. (46) copolimerizaron acrilonitrilo con estireno en presencia de cloruro de zinc y observaron que las relaciones de reactividad aparentes disminuyen al aumentar la concentración de cloruro de zinc, cuando se utilizan relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$ comprendidas entre 0,01 y 0,2. Los copolímeros, obtenidos con conversiones menores de un 5% a 60°C, se aproximan a la equimolecularidad y la copolimerización se produce espontáneamente. Por otro lado, observaron que la presencia de iniciadores de tipo radical acelera la velocidad de copolimerización, sin modificar la composición del copolímero.

Posteriormente, se observó (47) que aunque a bajas conversiones se producen copolímeros equimoleculares de acrilonitrilo - estireno, cuando la copolimerización se efectúa en presencia de haluro metálico, la composición de los copolímeros se desvía de la equimolecularidad cuando los copolímeros obtenidos presentan un mayor porcentaje de conversión. Las desviaciones de la equimolecularidad se producen a conversiones que dependen de la temperatura de reacción, y de las relaciones molares de acrilonitrilo/estireno y de haluro metálico/acrilonitrilo. Así, se ha comprobado que a 50°C se producen co

polímeros con mayor tendencia a la alternancia que a 70°C (48) (49), lo que ha sido atribuido a la mayor estabilidad del complejo ternario [S — AN...ZnCl₂] a la temperatura de polimerización inferior. Por otro lado, se ha comprobado que los copolímeros, que se desvían de la equimolecularidad, son una mezcla de copolímeros equimoleculares y copolímeros ricos en acrílonitrilo (47). Las explicaciones a los hechos experimentales observados se basan en que el factor determinante de la formación de copolímeros alternantes es la interacción del monómero aceptor complejoado con el monómero donador. El complejo ternario producido por tal interacción, conduce a una iniciación espontánea cuando está presente en concentración suficiente, es decir, cuando la concentración del aducto, monómero aceptor - ácido de Lewis, es alta y/o cuando la temperatura es lo suficientemente baja como para que el equilibrio se desplace hacia la formación del complejo ternario. Existe un delicado balance entre la temperatura necesaria para formar el complejo ternario y la temperatura necesaria para su copolimerización. Un aumento de temperatura hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de monómero donador libre y del aducto, monómero aceptor - ácido de Lewis, de tal forma que el primero puede conducir a la copolimerización convencional y el segundo a la homopolimerización en forma complejada, lo que trae como consecuencia que se produzcan copolímeros que se desvían de la equimolecularidad (49) (50).

La adición de un iniciador radical en la copolimerización de acrilonitrilo - estireno en presencia de un ácido de Lewis y en general, a la copolimerización de un monómero aceptor con un monómero donador en presencia de un haluro metálico da lugar, como hemos señalado anteriormente, a un aumento de la velocidad global de copolimerización y aunque a bajos grados de conversión no se modifica sustancialmente la composición de los copolímeros (46), se pueden producir desviaciones de la equimolecularidad a grados de conversión mas elevados. Las desviaciones de la equimolecularidad son consecuencia de que al existir un iniciador radical en el medio de reacción, la copolimerización transcurre conjuntamente por un mecanismo de copolimerización convencional y mediante la polimerización de especies complejadas, dependiendo la proporción de uno u otro tipo de polimerización, a una temperatura dada, de la concentración de haluro metálico (51).

Los estudios cinéticos de copolimerización de acrilonitrilo - estireno en presencia de cloruro de zinc muestran (51) que la velocidad de copolimerización aumenta con la concentración de cloruro de zinc y que el orden aparente de reacción con respecto a la concentración de cloruro de zinc no es constante. El mecanismo de copolimerización propuesto es la homopolimerización de los complejos ternarios: $[S - AN \cdots ZnCl_2]$ y $[AN - AN \cdots ZnCl_2]$, cuando la copolimerización transcurre en ausencia de un iniciador radical y, estas dos reacciones de

homopolimerización acompañadas de las reacciones de copolimerización convencional cuando existe un iniciador radical en el medio de reacción.

En este primer capítulo, se describe la copolimerización en masa de acrilonitrilo - estireno iniciada, a 50°C, por peróxido de benzofl, en ausencia y en presencia de distintas concentraciones de cloruro de zinc. La velocidad global de copolimerización, así como la composición de los copolímeros y su evolución con el grado de conversión, se explican sobre la base de la formación de las diferentes especies complejadas y su participación en la reacción global de copolimerización.

1. 1.- METODOS EXPERIMENTALES

1. 1. 1.- PURIFICACION DE REACTIVOS

a) Monómeros: Acrilonitrilo (AN) (Fluka A. G.), se lavó repetidas veces con una solución acuosa de hidróxido sódico (5%), y posteriormente con agua destilada para eliminar el inhibidor. Después de este proceso se secó con cloruro cálcico y se destiló a presión atmosférica, recogiendo la fracción central que se mantuvo a baja temperatura.

Estireno (S) (comercial), estabilizado con Topanol A (Ciba - Geigy), se calentó durante dos horas a 40 - 50°C para destruir el inhibidor. A continuación se destiló a presión reducida, despreciándose abundantes cabezas y colas, conservándose la fracción central a baja temperatura y en ausencia de luz.

b) Iniciador: Peróxido de benzoflo (Riser), utilizado en todas las experiencias, se purificó por recristalización en cloroformo/metanol. El peróxido de benzoflo así purificado se conservó a baja temperatura y protegido de la luz. Su punto de fusión fue de 104 ± 1°C.

c) Cloruro de zinc: (ZnCl₂) (Merck) Utilizado como agente formador de complejo, se secó a temperatura de 100 ± 1°C

durante veinticuatro horas, antes de su utilización en cada experiencia.

1. 1. 2.- PREPARACION DE LA SOLUCION DE CLORURO DE ZINC EN ACRILONITRILO

A un matraz que contenía una determinada cantidad de cloruro de zinc, tratado de la forma anteriormente descrita, se añadió un volumen conocido de acrilonitrilo.

La mezcla heterogénea de acrilonitrilo y cloruro de zinc se mantuvo con agitación a temperatura ambiente, hasta lograr una solución transparente e incolora, que a continuación se filtró y se conservó en oscuridad a temperatura ambiente.

Durante el tiempo de conservación no se produce polimerización, ya que se comprobó que no aparece precipitado alguno, cuando se trató una muestra de la correspondiente solución con metanol.

La concentración exacta de cloruro de zinc en la solución de acrilonitrilo - cloruro de zinc, fue calculada volumetricamente, utilizando una solución de nitrato de plata 0,1 N. Para ello se hidrolizaron 0,2 cc. de las correspondientes soluciones de cloruro de zinc en acrilonitrilo, con 200 cc. de

agua destilada, previamente acidulada con ácido nítrico concentrado.

El punto de equivalencia de la titulación fue determinado potenciométricamente, utilizando un potenciómetro Ph Meter E-44 Metrohm Herisau, con un electrodo combinado Ag/AgCl EA-406 como referencia y un electrodo de Ag, Metrohm A. G. CH-900 Herisau como indicador.

1. 1. 3.- METODO DE POLIMERIZACION

La copolimerización de acrilonitrilo - estireno se llevó a cabo en masa, primero en ausencia de cloruro de zinc y posteriormente, utilizando distintas relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$. Las mezclas monoméricas se variaron entre el 0,20 y 0,80 de acrilonitrilo, utilizando un 1% molar de peróxido de benzofl, respecto a la concentración total de monómeros, como iniciador radical.

La copolimerización se realizó en atmósfera de nitrógeno, utilizando ampollas de vidrio Pyrex. La cantidad de peróxido de benzofl necesario para cada experiencia, disuelto en acetona, se introdujo en cada ampolla de reacción, eliminándose la acetona por destilación a vacío. Posteriormente, fueron pipeteados en las ampollas, los volúmenes necesarios de acrilo

nitrito, o de una solución de concentración conocida de cloruro de zinc en acrilonitrilo, y de estireno.

Efectuadas estas operaciones, se borboteó nitrógeno en las ampollas, las cuales, se cerraron y se introdujeron en un baño termostatzado a $50 \pm 0,05^\circ\text{C}$ durante periodos determinados de tiempo.

Transcurrido el tiempo de polimerización, la mezcla fue diluída en acetona y los copolímeros fueron precipitados con metanol acidulado con ácido clorhídrico. El precipitado fue filtrado y finalmente secado en estufa de vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

1. 1. 4.- CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS

Análisis por espectroscopía de R.M.N.

Se han obtenido espectros de los copolímeros, a temperatura ambiente, utilizando un espectrofotómetro Varian E M de 90 MHz., para lo cual se prepararon soluciones al 5% (peso/volumen) en dimetilsulfóxido deuterado, utilizando tetrametilsilano (TMS) como compuesto de referencia interna.

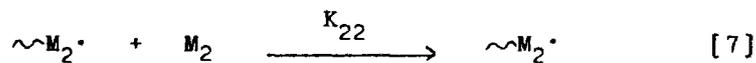
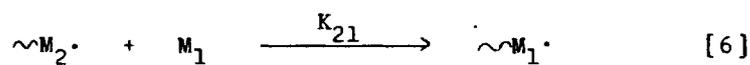
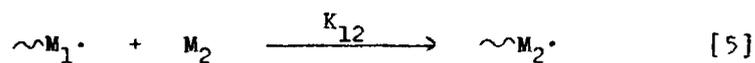
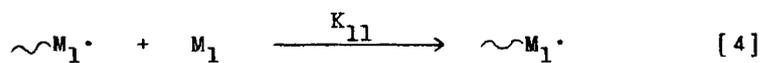
1. 2.- COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO

1. 2. 1.- TEORIA GENERAL DE LA COPOLIMERIZACION

Cuando dos monómeros polimerizan por vía radical para formar un copolímero, las unidades monoméricas del mismo presentan una ordenación que dependerá de la estructura de los monómeros, del mecanismo por el que transcurre la polimerización y de las condiciones de reacción.

Las reacciones de copolimerización radical transcurren fundamentalmente a través de tres etapas: Iniciación, propagación y terminación. Los monómeros se consumen principalmente en la etapa de propagación, por lo que es esta etapa la que determina la composición del copolímero.

La copolimerización de dos monómeros, M_1 y M_2 , origina dos tipos de radicales capaces de participar en reacciones de propagación. Si se considera que la reactividad de las especies en crecimiento depende solamente de la naturaleza de la unidad monomérica terminal que soporta el radical libre, estas dos especies activas darán lugar a cuatro reacciones de propagación:



donde $\sim M_1 \cdot$ y $\sim M_2 \cdot$ son los macrorradicales en crecimiento y K_{11} , K_{12} , K_{21} , K_{22} son las distintas constantes de velocidad de propagación en él que el primer subíndice indica la naturaleza del extremo radical en crecimiento y el segundo subíndice indica el tipo de monómero que reacciona con la cadena.

La velocidad de desaparición de los monómeros viene dada por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11} [M_1 \cdot] [M_1] + K_{21} [M_2 \cdot] [M_1] \quad [8]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12} [M_1 \cdot] [M_2] + K_{22} [M_2 \cdot] [M_2] \quad [9]$$

Dividiendo entre sí estas dos ecuaciones se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11} [M_1 \cdot] [M_1] + K_{21} [M_2 \cdot] [M_1]}{K_{12} [M_1 \cdot] [M_2] + K_{22} [M_2 \cdot] [M_2]} \quad [10]$$

Para poder eliminar los términos que expresan las concentraciones de radicales $M_1 \cdot$ y $M_2 \cdot$ se aplica la suposición del estado estacionario para cada tipo de radical por separado, es decir, las concentraciones de los radicales $M_1 \cdot$ y $M_2 \cdot$ deben de permanecer constantes y por lo tanto la velocidad de conversión de $M_1 \cdot$ a $M_2 \cdot$ debe de ser igual a la de conversión de $M_2 \cdot$ a $M_1 \cdot$.

$$K_{12} [M_1 \cdot] [M_2] = K_{21} [M_2 \cdot] [M_1] \quad [11]$$

Despejando la concentración de uno de los radicales de la ecuación [11] y sustituyendo en la ecuación [10], obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])} \quad [12]$$

donde r_1 y r_2 son los parámetros conocidos como relaciones de reactividad que están definidos por las relaciones:

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \quad [13]$$

La ecuación [12] es conocida como ecuación de copolimerización o ecuación de composición del copolímero y ha sido confirmada en numerosas investigaciones experimentales, habiéndose establecido los valores de las relaciones de reactividad para un gran número de pares de monómeros.

Para poder determinar los valores de las relaciones de reactividad, r_1 y r_2 , la ecuación de copolimerización se expresa en términos de fracciones molares en lugar de concentraciones. Si F_1 y F_2 son las fracciones molares de los monómeros, M_1 y M_2 , en la alimentación, y f_1 y f_2 son las fracciones molares de los monómeros, M_1 y M_2 , en el copolímero, la ecuación de composición se puede expresar como:

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{F_1}{F_2} \times \frac{r_1 F_1 + F_2}{F_1 + r_2 F_2} \quad [14]$$

Si consideramos F como la relación F_1/F_2 y f como f_1/f_2 se obtiene la ecuación de Fineman y Ross (52):

$$\frac{F}{f} (f - 1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad [15]$$

Esta es la ecuación de una línea recta con pendiente r_1 y ordenada en el origen r_2 .

La determinación experimental de r_1 y r_2 implica la polimerización a baja conversión para una diversidad de composiciones de monómeros. Los polímeros obtenidos se aíslan y se determina su composición. Cada experimento da un punto de aquella línea. El tratamiento por mínimos cuadrados de una serie de dichos puntos, da los mejores valores de r_1 y r_2 de una forma directa.

1. 2. 2.- ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE LOS COPOLÍMEROS.

RELACIONES DE REACTIVIDAD

Los copolímeros de acrilonitrilo - estireno se obtuvieron en masa a $50 \pm 0,05^\circ\text{C}$ variando las fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación entre 0,20 y 0,80, utilizando una concentración de iniciador de 1% molar respecto a la

concentración total de monómeros. La conversión de monómero a copolímero se determinó gravimetricamente. Las composiciones de los copolímeros se determinaron mediante medidas espectroscópicas de R. M. N.

Los espectros de R.M.N. de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno, para varios disolventes, se encuentran descritos en la bibliografía (53).

Como puede verse en la Fig. 1, los espectros de R.M.N. de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno, obtenidos en solución de dimetilsulfóxido, presentan dos grupos de bandas. A bajo campo del espectro entre 6,3 y 7,5 p.p.m., respecto al TMS, aparece un grupo de bandas que corresponden a la resonancia de los protones aromáticos de la unidad de estireno. Para composiciones ricas en estireno aparece una banda asignada a los protones del anillo aromático en posición meta y para, y un pico, bien diferenciado, a campo más alto que se asigna a los protones orto del anillo. Para composiciones ricas en acrilonitrilo se observa una banda y un hombro resultante del solapamiento de las bandas de resonancia de los tres tipos de protones aromáticos.

Las bandas a 3,23 y 2,45 ppm. son debidas a los protones del agua absorbida por el disolvente y a los del dimetilsulfóxido sin deuterar respectivamente.

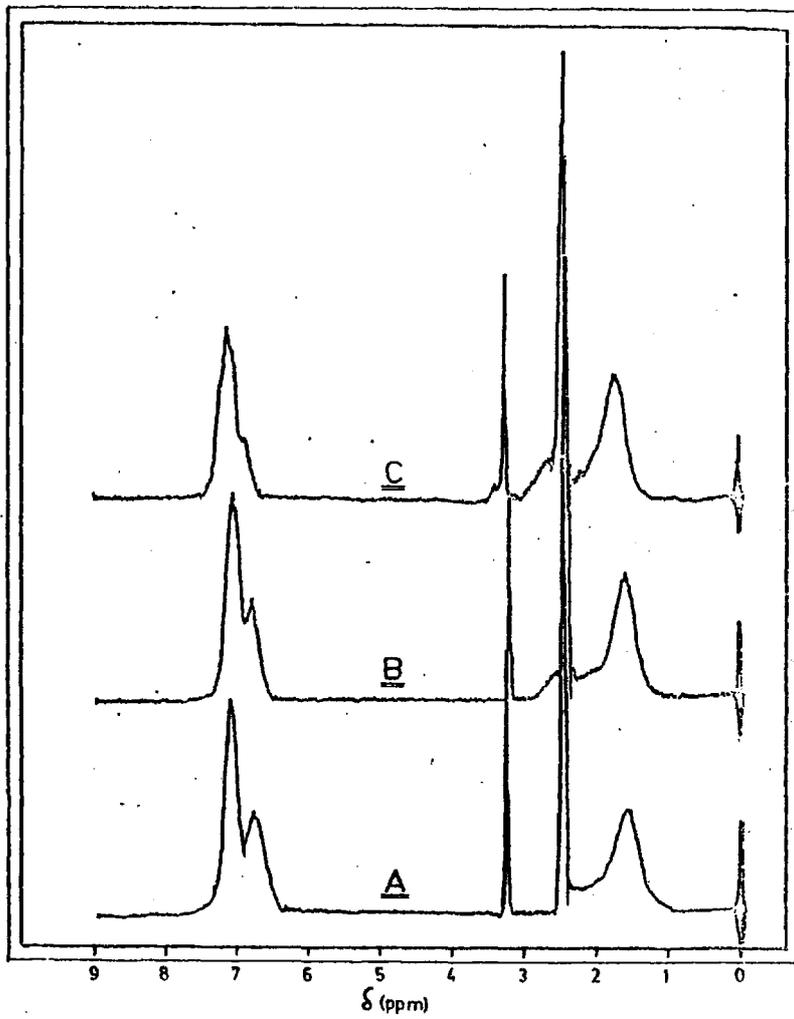


Fig. 1.- Espectros de R.M.N. de copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en masa a 50°C para relaciones molares de acrilonitrilo en la alimentación de: A) 0,20; B) 0,50 y C) 0,80.

A alto campo entre 1 y 3 ppm., con respecto al TMS., aparecen dos bandas asignadas a los protones metínicos y metilénicos del acrilonitrilo y del estireno, que como puede observarse se van desplazando a campo mas bajo al aumentar el contenido de acrilonitrilo en el copolímero, llegando a desaparecer el solapamiento existente entre ambas bandas. Ritchey y col. (53), consideran que la banda que aparece a campo más bajo es debida a los protones metínicos de ambos monómeros y la banda a campo más alto es debida a los protones metilénicos de las unidades monoméricas.

Las fracciones molares de los monómeros en los copolímeros han sido estimadas comparando el area de los picos correspondientes a la resonancia de los protones aromáticos del estireno con el area de los picos correspondientes a la resonancia de los protones metilénicos del acrilonitrilo y del estireno.

Los datos de composición de los copolímeros obtenidos se recogen en la Tabla I. En la Fig. 2, se representa el diagrama de Fineman y Ross, obtenido a partir de los datos de la Tabla I. La recta se ajustó por el método de mínimos cuadrados y los errores correspondientes se determinaron de las desviaciones standard en la pendiente y ordenada. Los valores de las relaciones de reactividad obtenidos de esta forma fueron:

TABLA I

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en masa a 50°C.

Alimentación	Conversión	Copolímero
F_{AN}	(% en peso)	f_{AN}
0,20	3,33	0,38
0,30	3,50	0,42
0,40	3,74	0,44
0,45	3,92	0,48
0,50	4,10	0,48
0,60	4,44	0,51
0,70	4,46	0,55
0,80	4,99	0,60

Tiempo de reacción 60 minutos.

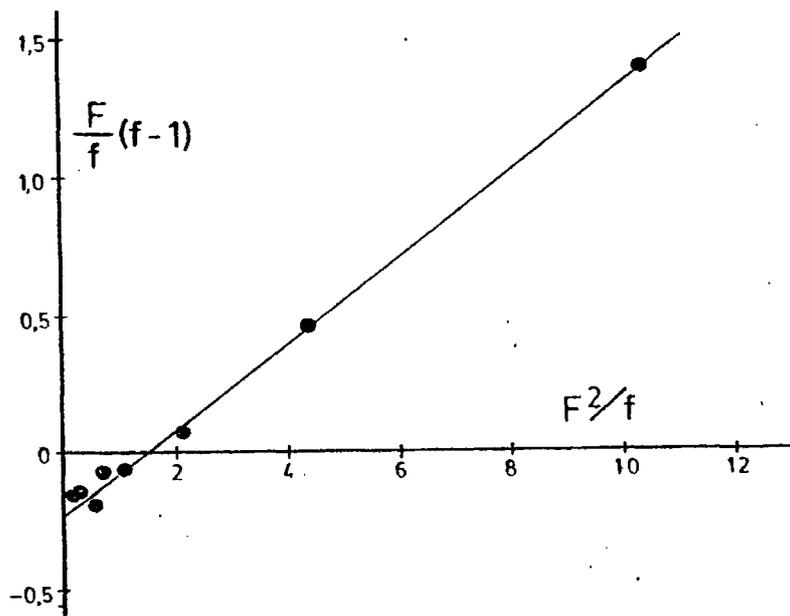


Fig. 2.- Diagrama de Fineman y Ross para la copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno en masa a 50°C.

$$r_{AN} = 0,15 \pm 0,01$$

$$r_S = 0,23 \pm 0,05$$

A partir de las relaciones de reactividad y utilizando la ecuación [15], se obtiene el diagrama teórico de composición que permite conocer la composición de un copolímero para cualquier mezcla inicial de monómeros. En la Fig. 3, se representa el diagrama teórico de composición para la copolimerización en masa de este sistema y sobre este mismo diagrama se han representado los puntos experimentales. Como puede observarse los datos experimentales se ajustan bien al diagrama de composición teórico. Asimismo, en dicha figura se puede observar que la curva de composición cruza la diagonal, llamándose punto azeotrópico el punto de cruce. En este punto la composición del copolímero no varía con el porcentaje de conversión. El comportamiento azeotrópico de este sistema se produce aproximadamente para una fracción molar de acrilonitrilo de 0,47.

En la Tabla II, aparecen recogidos los valores de las relaciones de reactividad para el acrilonitrilo y el estireno obtenidos por los diferentes autores, en distintos medios de reacción. Como puede verse existe una gran discrepancia de valores.

Para tratar de explicar esta variación de los valo-

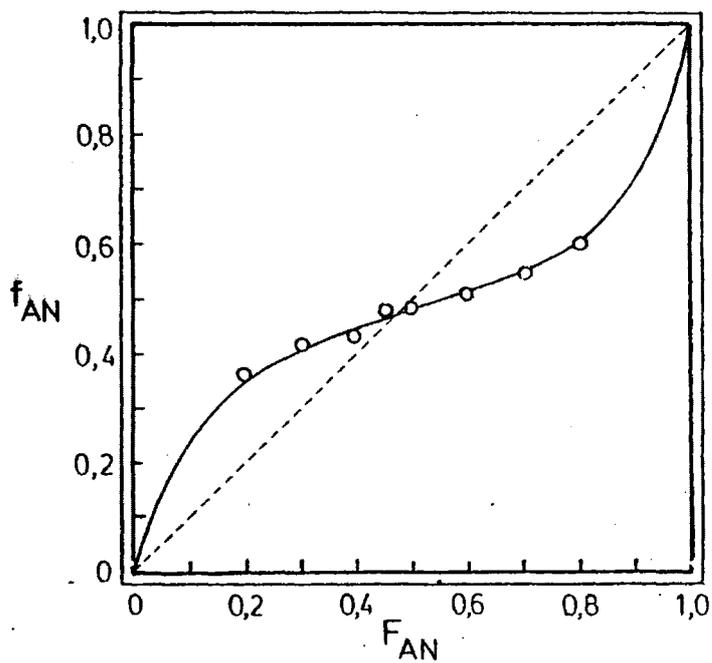


Fig. 3.- Diagrama de composición para la copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno en masa a 50°C.
(—) curva teórica de copolimerización; (O) puntos experimentales.

TABLA II

Relaciones de reactividad para la copolimerización radical del sistema acrilonitrilo - estireno

Disolvente	Temperatura °C	r_{AN}	r_S	Referencia
masa	60	0,04	0,41	31
suspensión	70	0,058	0,40	53
DMF	60	0,08	0,38	36-37
tolueno	60	0,13	0,25	38
DMF	60	0,16-0,20	0,30-0,41	38
tolueno	60	0,13	0,40-0,25	55
DMF	60	0,13-0,16	0,36-0,30	55
masa	50	0,15	0,23	presente trabajo

DMF = N,N dimetilformamida.

res de las relaciones de reactividad, se han dado determinadas teorías considerando los diferentes factores que pueden influir durante el proceso de copolimerización: Existencia de efecto penúltimo y antepenúltimo (36) (37), o un efecto de solvatación preferencial (38) (39) debido a la diferencia entre las propiedades físicas del acrilonitrilo y del estireno. Entre estas posibles explicaciones no hemos de olvidar que como han señalado Rudin y Jule (54), las relaciones de reactividad de monómeros que contienen el grupo nitrilo están sujetas a incertidumbres analíticas. Así, las determinaciones de carbono, nitrógeno y cloro no son consistentes una con otra cuando se analizan copolímeros de cloruro de vinilideno - acrilonitrilo (31) y el contenido de acrilonitrilo estimado por el método de Kjeldahl en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno fue más bajo que el determinado por R.M.N. (53).

Si comparamos los valores de las relaciones de reactividad recogidos en la Tabla II, observamos que nuestros valores se aproximan a los obtenidos por Guyot y col. (38) (55). En los distintos valores de relaciones de reactividad obtenidos por este autor existe cierta discrepancia y sus valores dependen del intervalo de composiciones monoméricas utilizado en la alimentación y del método de cálculo de las composiciones del copolímero. Guyot y col. (39) (55), consideran que una posible explicación de los altos valores de la relación de reactividad del acrilonitrilo en medios de reacción no polares es

la formación de heterofases en el medio de reacción, lo cual origina una solvatación preferencial del copolímero por el monómero más polar, dando esto lugar a la formación de grandes secuencias de acrilonitrilo en el copolímero, hecho que confirman en un estudio de distribución de secuencias por ^{13}C R.M.N. (55).

Como puede observarse en la Tabla II, las relaciones de reactividad obtenidas en el presente trabajo difieren considerablemente de las obtenidas por otros autores cuando la copolimerización se efectúa en masa y se acerca a las obtenidas en dimetilformamida y en tolueno.

En nuestro caso, hemos de tener en cuenta que se han utilizado concentraciones de iniciador varias veces superiores a las que normalmente se usan en experimentos similares, por lo que en las primeras etapas de reacción y teniendo en cuenta la mayor reactividad del acrilonitrilo (1), se formarán un gran número de radicales de acrilonitrilo. Por otro lado, como puede observarse en la Tabla III, existe una gran diferencia entre las propiedades físicas del acrilonitrilo y del estireno, por lo que al formarse el copolímero y teniendo en cuenta la diferencia de polaridad de los monómeros, el medio de reacción puede no ser totalmente homogéneo, dando lugar a un reparto desigual de los monómeros en los alrededores del macrorradical en crecimiento. Así, en disolventes no polares (39), se ha ob-

TABLA III

Propiedades físicas de acrilonitrilo y estireno (56).

Monómero	Parámetro de solubilidad, 25°C	Constante dieléctrica, 25°C	Momento dipolar Debye, 20°C
Acrilonitrilo	10,40	38	3,88
Estireno	8,60	2,43	0,37

servado un fenómeno de absorción preferencial del acrilonitrilo sobre el macrorradical en crecimiento que da lugar a unas relaciones de reactividad semejantes a las obtenidas en el presente trabajo.

1. 3.- EFECTO DEL CLORURO DE ZINC EN LA COPOLIMERIZACION
RADICAL DE ACRILONITRILO - ESTIRENO

1. 3. 1.- ESTUDIO CINETICO DE LA COPOLIMERIZACION

Se han realizado copolimerizaciones de acrilonitrilo con estireno en presencia de cloruro de zinc utilizando relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/50; 1/30 y 1/20; en condiciones similares a las descritas anteriormente.

Para las fracciones molares de 0,20 y 0,30 de acrilonitrilo en la alimentación, independientemente de la relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizada, se observó la aparición de dos fases en el medio de reacción, debido, como posteriormente veremos, a la anómala disolución de los complejos de acrilonitrilo-cloruro de zinc en compuestos aromáticos (47) (57).

Para relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/30 y 1/20, en todo el intervalo estudiado de composiciones monoméricas en la alimentación, se produce la precipitación del copolímero a distintos tiempos de reacción, dependiendo de la relación de monómeros en la alimentación.

La variación del porcentaje de conversión con el tiempo

po de reacción se ha estudiado gravimetricamente, utilizando diferentes relaciones monoméricas, para varias relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$. En la Fig. 4, se representa la velocidad de polimerización (% conversión/minuto), para un periodo de reacción de sesenta minutos, frente a la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación y, puede observarse que la velocidad aumenta linealmente con la concentración de acrilonitrilo en la alimentación, para una misma relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$, siendo este aumento tanto mas acusado cuanto mayor es la concentración de cloruro de zinc en el medio de reacción.

Al representar la velocidad global de copolimerización, para un periodo de reacción de sesenta minutos, en función de la relación $[ZnCl_2] / [AN]$, se observa (Fig. 5) que para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación de 0,20 y 0,30; la velocidad de copolimerización aumenta linealmente al aumentar la concentración de cloruro de zinc, mientras que para fracciones molares iguales o superiores a 0,40 de acrilonitrilo en la alimentación, se produce una desviación de la linealidad que se manifiesta por un rápido aumento de la velocidad, a partir de una cierta concentración de cloruro de zinc.

Resultados análogos han sido descritos por otros investigadores (50) (51). Al realizar la copolimerización de es-

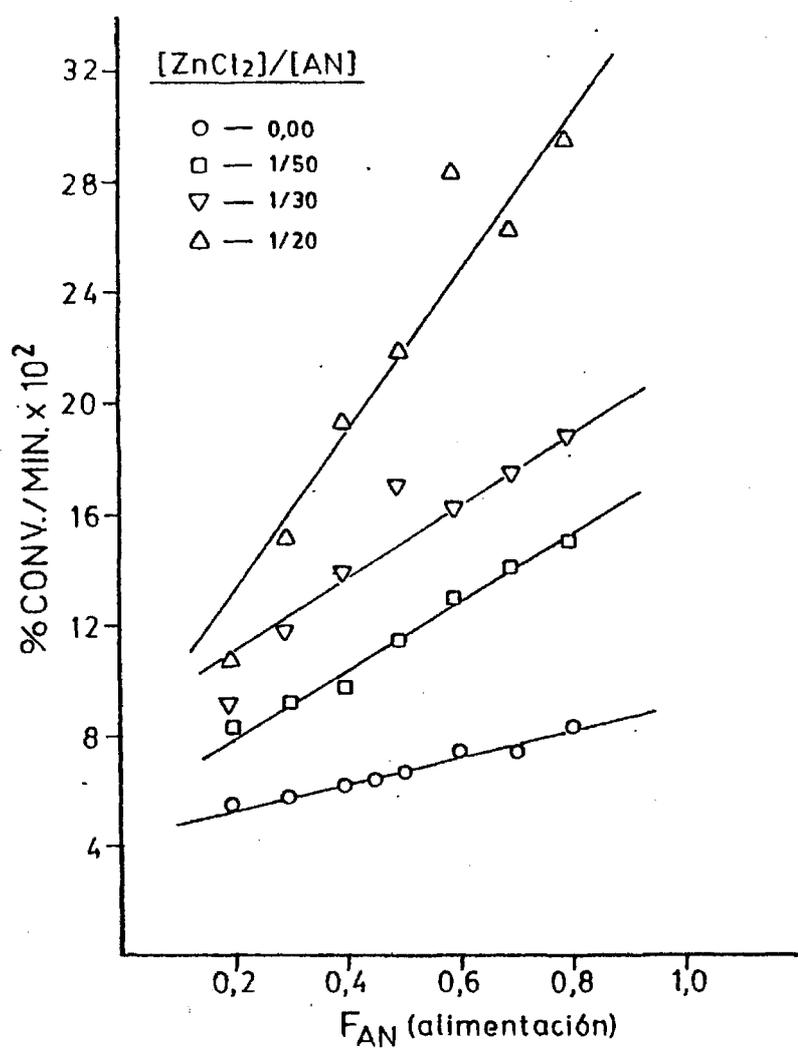


Fig. 4.- Variación de la velocidad global de copolimerización con la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación

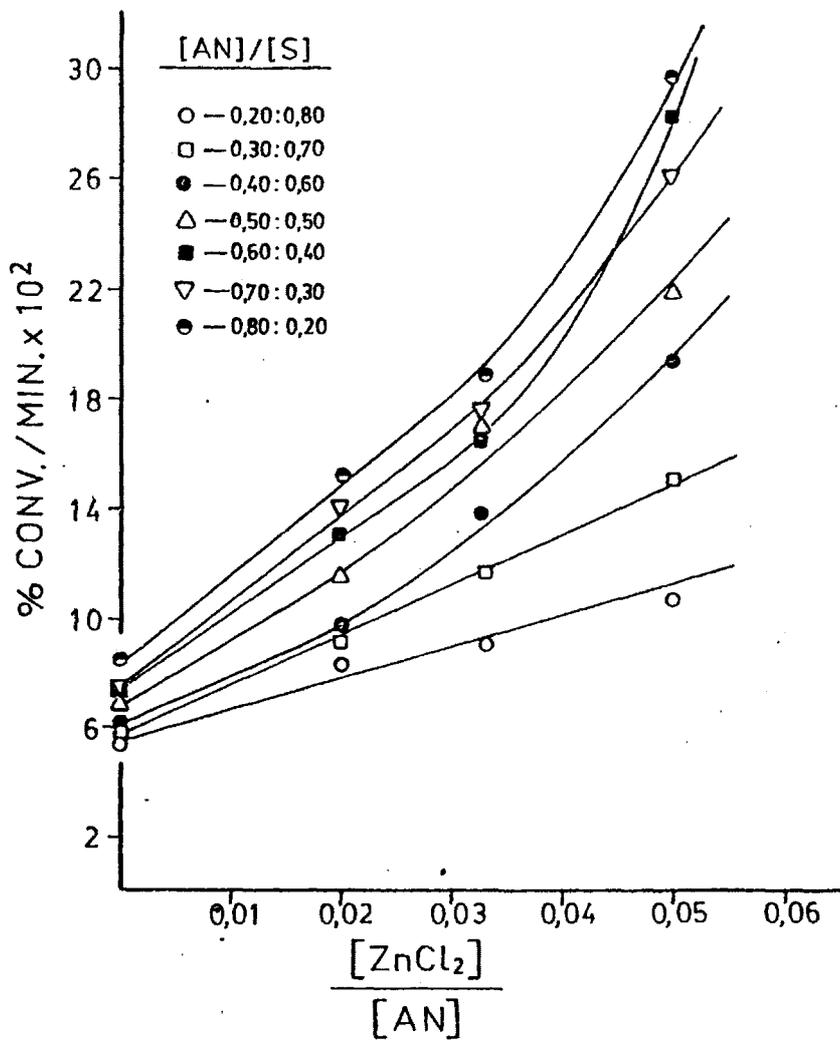
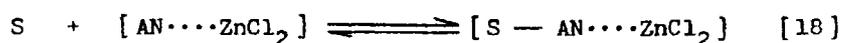
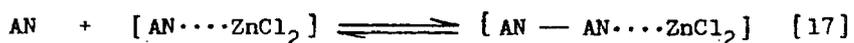
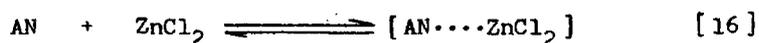


Fig. 5.- Variación de la velocidad global de copolimerización con la relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$.

tireno - metacrilato de metilo (MMA) en presencia de cloruro de zinc, Hirai y col. (50), observan que a bajas relaciones molares de $[ZnCl_2] / [MMA]$ la polimerización transcurre mediante dos mecanismos simultaneos: Polimerización convencional y polimerización de especies complejadas. Por el contrario, cuando la relación molar de $[ZnCl_2] / [MMA]$ es elevada el mecanismo de polimerización convencional es practicamente despreciable. Barton y col., en la copolimerización de acrilonitrilo - estireno en presencia de cloruro de zinc (51), observan asimismo la competición entre la polimerización convencional y la polimerización de especies complejadas.

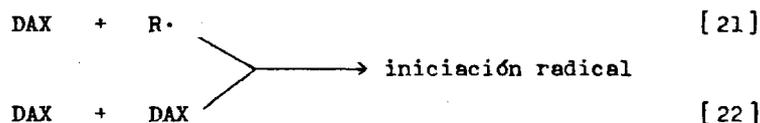
En el medio de reacción debido a la presencia de estireno, acrilonitrilo y cloruro de zinc, se forman complejos de transferencia de carga, por lo que es posible la existencia de las siguientes especies reactivas:



Estas cinco especies reactivas podrán participar en el proceso de copolimerización.

En una copolimerización convencional, la etapa determinante de la velocidad global de copolimerización es la etapa de propagación. Sin embargo se ha observado en algunos sistemas (58), que cuando la copolimerización radical se efectúa en presencia de ácidos de Lewis, aun cuando existan altas relaciones molares de ácido de Lewis/monómero aceptor, la constante de propagación disminuye, por lo cual ha de considerarse que la velocidad global de copolimerización, puede estar determinada no solo por la etapa de propagación sino también por la etapa de iniciación.

En la etapa de iniciación, aparte de las reacciones de iniciación convencionales pueden existir otros dos tipos de reacciones:



donde DAX representa indistintamente los complejos ternarios $[\text{S} - \text{AN} \cdots \text{ZnCl}_2]$ y $[\text{AN} - \text{AN} \cdots \text{ZnCl}_2]$. A altas concentraciones de cloruro de zinc predomina el complejo ternario DAX,

por lo que en estas condiciones la reacción expresada en la ecuación [22] contribuirá a un rápido aumento de la velocidad global de reacción. En nuestro sistema, debido a la elevada concentración de peróxido de benzoflo y a la relativamente pequeña concentración de cloruro de zinc utilizadas, la ecuación [22] no contribuirá significativamente a la etapa global de iniciación.

En la etapa de propagación pueden existir junto con las reacciones entre las especies monoméricas libres, clásicas en copolimerización radical, otros tipos de reacciones:

a) Homopolimerización del complejo ternario



b) Reacción entre el complejo molecular ternario y el complejo molecular binario



c) Reacción entre el complejo molecular ternario y los monómeros libres



donde $\sim\text{DAX}$, AX y M son el macrorradical complejado en crecimiento, el complejo binario $[\text{AN}\cdots\text{ZnCl}_2]$ y los monómeros (estireno o acrilonitrilo) respectivamente.

Estas reacciones ocurrirán simultáneamente, pero a distintas velocidades, dependiendo de la reactividad de las especies que participan en cada reacción y su contribución sobre la velocidad global de polimerización dependerá de la concentración de dichas especies.

Se ha demostrado (47) (59) que las constantes de velocidad en las reacciones de propagación entre las especies libres es menor que las constantes de velocidad de las reacciones en las que intervienen especies complejadas. Por otro lado, la constante de velocidad de la homopolimerización del complejo ternario $[\text{S} - \text{AN}\cdots\text{ZnCl}_2]$, es mayor que las constantes de velocidad de las reacciones de adición en las que participan las especies complejadas.

Estos hechos se manifiestan en los resultados obtenidos en nuestras experiencias que aparecen reflejados en la Fig. 5. Así, la concentración de las especies $[\text{S} - \text{AN}\cdots\text{ZnCl}_2]$ y $[\text{AN} - \text{AN}\cdots\text{ZnCl}_2]$ en el medio de reacción, dependerá de la concentración de acrilonitrilo y cloruro de zinc ya que la formación de las mismas están reguladas por los equilibrios [16], [17], y [18]. A baja relación molar de $[\text{AN}] / [\text{S}]$ en la ali-

mentación y tanto a altas como a bajas relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$, la concentración de las especies complejadas formadas según los equilibrios [16], [17] y [18], debido al efecto de dilución del estireno, es baja y como consecuencia la reacción [23] contribuirá poco a la velocidad global de polimerización. A mayor relación $[AN] / [S]$, en la alimentación, y baja relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ la concentración de las especies complejadas es también pequeña, no observándose por tanto una contribución notable de la reacción [23] sobre la velocidad global de polimerización. Cuando se emplean relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$ más elevadas, la concentración de especies complejadas es mayor y por tanto aumentará la contribución de la reacción [23] a la velocidad global de reacción. Teniendo en cuenta que la reacción [23] posee una constante de velocidad mayor que las reacciones [24], [25] y mayor que la constante de reacción de propagación convencional para las especies monoméricas libres, dicha contribución se manifestará mediante un aumento rápido de la velocidad global de polimerización.

1. 3. 2.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CLORURO DE ZINC Y DE LA CONVERSION EN LA COMPOSICION DEL COPOLIMERO

Los datos de composición de los copolímeros obtenidos, determinados por R.M.N. según se ha descrito anteriormente, junto con los datos de porcentaje de conversión obtenidos en cada experiencia se recogen en las Tablas IV a IX.

En la Fig. 6, en la que se representa la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero frente a la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación, puede observarse que la composición de los copolímeros cambia hacia mayores contenidos en acrilonitrilo al efectuar la copolimerización en presencia de cloruro de zinc.

Cuando la relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizada es igual a 1/50, para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación comprendidas entre 0,65 y 0,85 y copolímeros obtenidos con conversiones inferiores o iguales al 5%, se obtienen composiciones comprendidas entre 0,54 y 0,61 (Tabla IV). Para conversiones superiores al 5% y fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación de 0,20 a 0,80; la composición de los copolímeros varía entre 0,45 y 0,65. Cuando se utiliza una relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/30 y la conversión es menor del 6%, los copolímeros tienen prácticamente la misma composición, 0,52; para fracciones molares de acrilonitrilo en

TABLA IV

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en masa a 50°C y relación molar de $[\text{ZnCl}_2] / [\text{AN}]$ igual a 1/50.

Alimentación	Conversión	Copolímero
F_{AN}	(% en peso)	f_{AN}
0,65	4,37	0,54
0,70	3,71	0,57
0,75	4,58	0,56
0,80	3,75	0,59
0,85	5,00	0,61

Tiempo de reacción 30 minutos.

TABLA V

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en masa a 50°C y relación molar de $[\text{ZnCl}_2] / [\text{AN}]$ igual a 1/50.

Alimentación	Conversión	Copolímero
F_{AN}	(% en peso)	f_{AN}
0,20	5,04	0,45
0,30	5,61	0,55
0,40	5,87	0,56
0,50	6,95	0,60
0,60	7,89	0,63
0,70	8,54	0,62
0,80	9,07	0,64

Tiempo de reacción 60 minutos.

TABLA VI

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en masa a 50°C y relación molar de $[\text{ZnCl}_2] / [\text{AN}]$ igual a 1/30.

Alimentación F_{AN}	Conversión (% en peso)	Copolímero f_{AN}
0,20	2,82	0,55
0,30	4,02	0,51
0,35	5,08	0,51
0,40	5,26	0,56
0,50	4,25	0,50
0,60	4,62	0,52
0,65	5,94	0,54
0,70	5,39	0,53
0,75	5,97	0,57
0,80	6,14	0,57
0,85	6,19	0,55

Tiempo de reacción 30 minutos. Tiene lugar la precipitación del copolímero en el medio de reacción para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación menores de 0,60.

TABLA VII

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en masa a 50°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/30.

Alimentación F_{AN}	Conversión (% en peso)	Copolímero f_{AN}
0,20	5,53	0,55
0,30	7,13	0,50
0,40	8,26	0,54
0,50	10,21	0,59
0,60	9,77	0,57
0,70	10,52	0,59
0,80	11,33	0,64

Tiempo de reacción 60 minutos. Tiene lugar la precipitación del copolímero en el medio de reacción para todas las fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación.

10

TABLA VIII

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en masa a 50°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/20.

Alimentación F_{AN}	Conversión (% en peso)	Copolímero f_{AN}
0,20	3,00	0,54
0,30	4,43	0,59
0,40	4,72	0,57
0,45	5,06	0,59
0,50	2,56	0,59
0,60	4,32	0,57
0,70	4,60	0,59
0,80	5,07	0,57

Tiempo de reacción 20 minutos. Tiene lugar la precipitación del copolímero en el medio de reacción para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación menores de 0,70.

TABLA IX

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en masa a 50°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/20.

Alimentación F_{AN}	Conversión (% en peso)	Copolímero f_{AN}
0,20	6,47	0,58
0,30	9,12	0,55
0,40	11,64	0,59
0,50	13,16	0,56
0,60	16,97	0,59
0,70	15,72	0,59
0,80	17,78	0,62

Tiempo de reacción 60 minutos. Tiene lugar la precipitación del copolímero en el medio de reacción para todas las fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación.

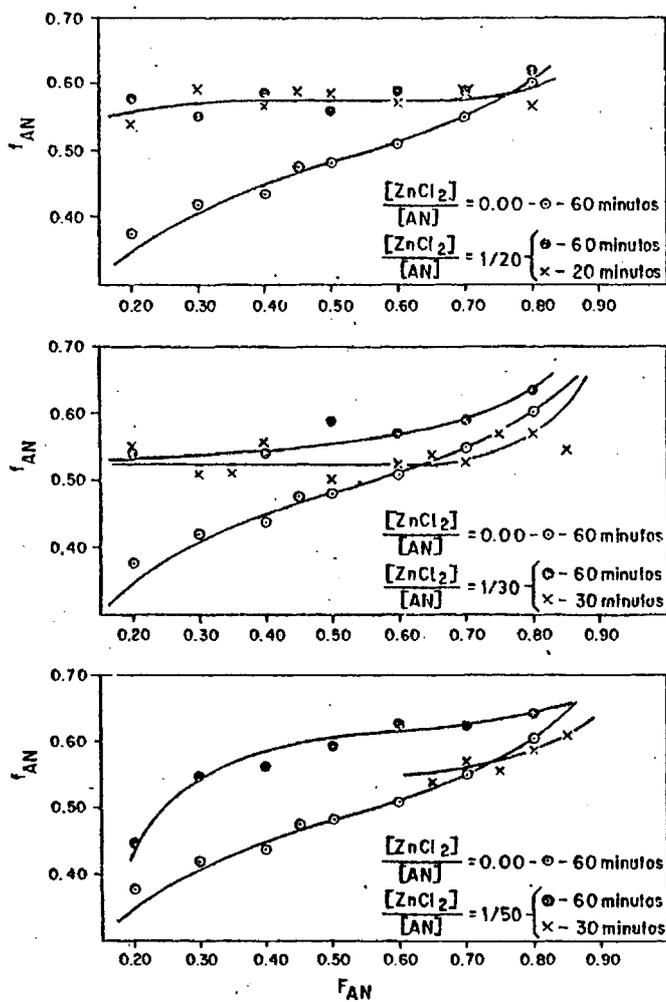


Fig. 6.- Composición de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno obtenidos en masa a $50^{\circ}C$. para diferentes tiempos de reacción y distintas relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$.

la alimentación comprendidas entre 0,20 y 0,70; aumentando el contenido de acrilonitrilo en el copolímero cuando en la alimentación existe una fracción molar de acrilonitrilo superior a 0,70. Cuando la conversión obtenida es superior al 6%, el contenido en acrilonitrilo en el copolímero aumenta desde 0,55 a 0,65 al aumentar la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. Cuando la relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizada es igual a 1/20 se obtienen copolímeros prácticamente con el mismo contenido en acrilonitrilo, alrededor de 0,57; independientemente de la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación y del porcentaje de conversión.

Vemos pues que la composición de los copolímeros depende, a una determinada temperatura, de dos factores; La concentración de cloruro de zinc y el porcentaje de conversión.

La composición de los copolímeros está fundamentalmente controlada por la etapa de propagación, y como anteriormente hemos indicado en este sistema, dicha etapa, es el resultado global de las reacciones de adición de especies monoméricas libres y especies monoméricas complejadas. Cada una de estas reacciones de adición presenta una constante de velocidad distinta (47) (59). La formación del complejo ternario $[S - AN \cdots ZnCl_2]$ está favorecida con respecto a la formación del complejo $[AN - AN \cdots ZnCl_2]$, salvo que la concentración de acrilonitrilo en la alimentación sea muy superior a la de

estireno (47), y por otro lado, teniendo en cuenta que la constante de velocidad de homopolimerización del complejo ternario $[S - AN \cdots ZnCl_2]$ es superior a las constantes de velocidad, en las que participa el complejo ternario de acrilonitrilo, este complejo aumenta su concentración relativa a medida que se consume el complejo $[S - AN \cdots ZnCl_2]$ (47).

Cuando se utilizan relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/20, la concentración de especies complejadas es lo suficientemente elevada como para que en los intervalos de conversión estudiados, las reacciones de adición de las especies complejadas sean del mismo tipo, y la composición del copolímero sea independiente del porcentaje de conversión. Sin embargo, cuando la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ es igual a 1/30, observamos que a bajas conversiones y salvo para fracciones molares en la alimentación ricas en acrilonitrilo, la composición del copolímero es prácticamente equimolecular, como consecuencia de la contribución a la reacción de propagación global de la homopolimerización del complejo ternario $[S - AN \cdots ZnCl_2]$. La fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero obtenido a bajas conversiones y con elevados contenidos de acrilonitrilo en la alimentación, se desvía de la equimolecularidad como consecuencia de la mayor concentración del complejo molecular ternario de acrilonitrilo. Cuando en estas mismas condiciones se obtiene un mayor porcentaje de conversión, los copolímeros presentan un contenido en acrilonitrilo superior, independien-

temente de la fracción molar de acrilonitrilo utilizada en la alimentación. Estos hechos pueden explicarse si tenemos en cuenta que la constante de velocidad de homopolimerización del complejo $[S - AN \cdots ZnCl_2]$, es superior a las constantes de velocidad de las reacciones en las que participa el complejo $[AN - AN \cdots ZnCl_2]$ (47) (59), por lo que a medida que transcurre el tiempo de reacción, la concentración de especies complejadas $[S - AN \cdots ZnCl_2]$ disminuye, aumentando la concentración relativa del complejo $[AN - AN \cdots ZnCl_2]$, el cual, contribuye en mayor medida a la etapa de propagación, lo que trae como consecuencia que los copolímeros obtenidos a más elevadas conversiones presenten un contenido de acrilonitrilo superior.

46

C A P I T U L O I I

COPOLIMERIZACION RADICAL DE
ACRILONITRILO - ESTIRENO EN TOLUENO

INTRODUCCION

En todo proceso de copolimerización los valores de las reacciones de reactividad y por tanto la composición de los copolímeros, dependen de tres factores: 1°. Estructura de los monómeros utilizados; 2°. Mecanismo por el que transcurre la copolimerización y 3°. Condiciones de reacción.

Elegido un determinado par monomérico y un mecanismo de copolimerización radical, solo la modificación de las condiciones de reacción darán lugar a composiciones distintas en los copolímeros obtenidos. Así, como hemos visto anteriormente, la presencia de un haluro metálico en el medio de reacción, cuando se copolimerizan monómeros electrón-aceptor con monómeros electrón-donador da lugar a una importante modificación en la composición de los copolímeros. Por otro lado, la variación de la temperatura de copolimerización o un cambio del disolvente en que se efectúa la copolimerización producen modificaciones en la composición de los copolímeros (60) (61), aunque estas modificaciones no son tan importantes como las que produce la presencia de un haluro metálico.

La copolimerización convencional alternante, que como ya hemos mencionado, se produce cuando se copolimerizan dos monómeros cuyas diferencias de polaridad son muy marcadas, se ve afectada por la naturaleza y la cantidad de disolvente uti-

lizado en el medio de reacción. Así, la copolimerización de fenantreno con anhídrido maleico iniciada por azobisisobutironitrilo da lugar, en benceno, a un copolímero de composición fenantreno:anhídrido maleico 1:2, mientras que la composición es 1:1 cuando se utiliza dioxano y no se obtiene ningún rendimiento cuando se utiliza como disolvente dimetilformamida (62).

La naturaleza del disolvente afecta, asimismo, al sistema formado por un monómero aceptor y un monómero donador cuando la copolimerización se efectúa en presencia de haluros metálicos. Así, la copolimerización de estireno con metacrilato de metilo en presencia de sesquicloruro de etilaluminio se produce hasta conversión total en tolueno, mientras que se obtiene una conversión límite cuando la copolimerización se efectúa en presencia de una mezcla de tolueno - hexano (63) (64).

Patnaik y col. (49), han estudiado el efecto de la naturaleza del disolvente en la copolimerización de estireno - metacrilato de metilo y de estireno - acrilonitrilo en presencia de sesquicloruro de etilaluminio. Los copolímeros obtenidos en tolueno y en clorobenceno presentan un menor grado de conversión al aumentar la dilución, pero la composición de los mismos es prácticamente equimolecular independientemente de la concentración global de monómeros. Cuando la copolimerización se efectúa en cloroformo el rendimiento es menor que en los disolventes mencionados anteriormente y la composición para los

copolímeros de estireno - metacrilato de metilo, se desvía marcadamente de la equimolecularidad a elevadas diluciones.

La copolimerización de estireno - metacrilato de metilo, en tolueno, utilizando como haluro metálico el cloruro de zinc, ha sido también estudiada por Hirai y col. (50), y sus resultados muestran que la composición de los copolímeros se aproxima a la equimolecularidad y que para una determinada relación molar de metacrilato de metilo/estireno el contenido de metacrilato de metilo aumenta con la dilución. Asimismo, observan que cuando la concentración de estireno se mantiene constante, los copolímeros presentan la misma composición independientemente de que estén preparados en masa o en tolueno.

Cuando la polimerización de pares monoméricos tales como acrilonitrilo - estireno, estireno - metacrilato de metilo, α -metilestireno - acrilonitrilo y α -metilestireno - metacrilonitrilo, en presencia de sesquicloruro de etilaluminio, o de cloruro de zinc, se efectúa en disolventes con fuerte carácter electrón - donador tales como N,N dimetilformamida o dimetilsulfóxido, no se producen copolímeros o el grado de conversión es muy bajo y la composición se aproxima a la que se obtendría en una copolimerización convencional (49).

La interpretación de los resultados obtenidos en los distintos sistemas copolimerizados en solución, en presencia

de haluros metálicos, está basada en el efecto que ejercen los disolventes sobre las especies complejadas (49) (50) (63) (64) como consecuencia de la modificación que su presencia produce en el medio de reacción.

Con objeto de conocer el efecto que un disolvente aromático, en nuestro caso tolueno, produce en la copolimerización de acrilonitrilo - estireno efectuada en presencia de cloruro de zinc, en este segundo capítulo se describen las variaciones de la velocidad global de copolimerización y de la composición de los copolímeros, en función del grado de conversión, al variar la concentración de cloruro de zinc presente en el medio de reacción.

2. 1.- MÉTODOS EXPERIMENTALES

2. 1. 1.- PURIFICACION DE REACTIVOS

Los monómeros, acrilonitrilo (AN) (Fluka A. G.) y estireno (S) (comercial), y el iniciador, peróxido de benzoflona (Riser), fueron purificados por los métodos descritos en la primera parte de esta Memoria.

Cloruro de zinc ($ZnCl_2$) (Merck) fue sometido al tratamiento descrito anteriormente.

Tolueno (T) (Panreac) se purificó siguiendo métodos bien conocidos y ampliamente descritos en la bibliografía (65).

2. 1. 2.- PREPARACION DE LA SOLUCION DE CLORURO DE ZINC EN ACRILONITRILLO

La preparación es esta solución y el cálculo exacto de la concentración de cloruro de zinc en la misma se llevó a cabo de forma análoga a la ya descrita.

2. 1. 3.- METODO DE POLIMERIZACION

La copolimerización de acrilonitrilo - estireno se realizó en solución de tolueno en ausencia y presencia de cloruro de zinc. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno utilizando ampollas de vidrio Pyrex.

En todas las experiencias la concentración de la mezcla monomérica fue de 3 moles/litro de disolvente. Se utilizaron mezclas monoméricas en la alimentación con fracciones molares de acrilonitrilo entre 0,20 y 0,80; empleando como iniciador una concentración 1% molar de peróxido de benzoflo respecto a la concentración global de monómeros.

En las ampollas de polimerización se introdujeron los mililitros necesarios para alcanzar la concentración deseada, de una disolución de peróxido de benzoflo en acetona, de concentración conocida. Posteriormente, la acetona se eliminó por destilación a vacío, y a continuación se introdujeron en las ampollas los volúmenes necesarios de tolueno, acrilonitrilo o de una solución, de concentración conocida, de cloruro de zinc en acrilonitrilo, y de estireno.

Efectuadas estas operaciones se borboteó nitrógeno en las ampollas, las cuales se cerraron y se introdujeron, durante periodos determinados de tiempo, en un baño termostatiza

do a $50 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Transcurrido el tiempo de polimerización, la mezcla fue diluida en acetona o en dimetilformamida y los copolímeros fueron precipitados con metanol acidulado con ácido clorhídrico. El precipitado fue filtrado, lavado y finalmente secado en estufa de vacío a temperatura ambiente hasta alcanzar peso constante.

2. 1. 4.- CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS

La caracterización de los copolímeros se realizó mediante espectroscopía de R.M.N.

Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un espectrofotómetro Varian E M de 90 MHz., para lo cual se prepararon soluciones al 5% (peso/volumen) en dimetilsulfóxido deuterado, utilizando tetrametilsilano (TMS) como compuesto de referencia interna.

2. 2.- COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO
EN TOLUENO

2. 2. 1.- COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO
EN TOLUENO EN AUSENCIA DE CLORURO DE ZINC

Los copolímeros se obtuvieron a $50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ en tolueno variando las fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación entre 0,20 y 0,80; utilizando una concentración de iniciador de 1% molar con respecto a la concentración total de monómeros, determinándose la conversión de monómeros a copolímero gravimetricamente.

La composición de los copolímeros se determinó por R.M.N. a partir de las áreas de los picos correspondientes a la resonancia de los protones aromáticos del estireno, y metilénicos del acrilonitrilo y estireno, de forma análoga a la descrita en el primer capítulo de esta Memoria.

A partir de los datos de composición que aparecen en la Tabla X, se calcularon las relaciones de reactividad utilizando la ecuación de Fineman y Ross (52). El diagrama correspondiente se muestra en la Fig. 7. La recta se ajustó por el método de mínimos cuadrados y los errores correspondientes se determinaron de las desviaciones standard de la pendiente y or

TABLA X

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados por vía radical en solución de tolueno a 50°C.

Alimentación	Conversión	Copolímero
F_{AN}	(% en peso)	f_{AN}
0,20	1,79	0,36
0,30	2,20	0,44
0,50	2,02	0,50
0,60	2,64	0,51
0,80	1,07	0,59

Tiempo de reacción 90 minutos. Concentración monomérica 3mol/l.

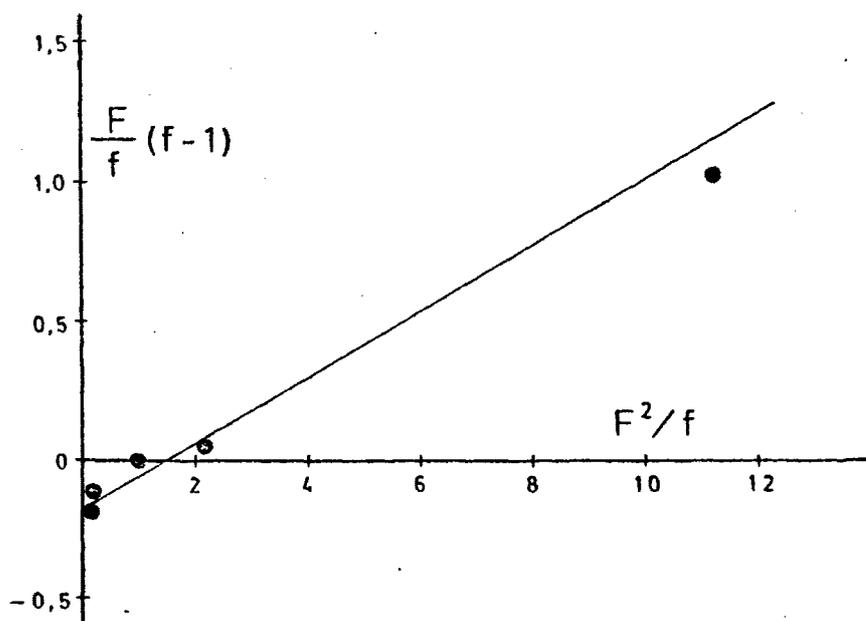


Fig. 7.- Diagrama de Fineman y Ross para la copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno en tolueno a 50°C.

denada. Los valores obtenidos para las relaciones de reactividad fueron:

$$r_{AN} = 0,12 \pm 0,04$$

$$r_S = 0,18 \pm 0,06$$

Las composiciones obtenidas experimentalmente, como puede observarse en la Fig. 8, se ajustan bien al diagrama de composición teórico calculado a partir de las relaciones de reactividad.

Este sistema presenta un comportamiento azeotrópico para una fracción molar de acrilonitrilo de aproximadamente 0,50.

Como puede observarse en la Tabla XI, los valores de las relaciones de reactividad obtenidos en este trabajo son del mismo orden que los obtenidos en solución de tolueno aunque difieren ligeramente de éstos. Estas diferencias pueden ser debidas a las condiciones de reacción utilizadas por unos y otros autores, ya que se ha observado que en la copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno la concentración monomérica modifica los valores de las relaciones de reactividad (38)(55). El efecto de la concentración de los monómeros y del disolvente en la copolimerización radical de acrilonitrilo -

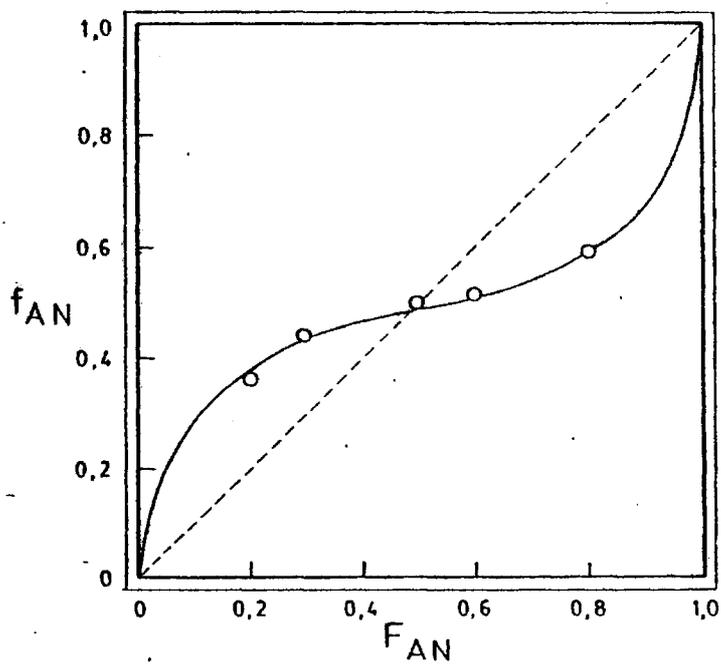


Fig. 8.- Diagrama de composición para la copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno en tolueno a 50°C.
(—) curva teórica de copolimerización; (O) puntos experimentales.

TABLA XI

Relaciones de reactividad de acrilonitrilo y estireno

Temperatura °C	Disolvente	Concentración mol/l	r_{AN}	r_S	ref.
60	tolueno	2	0,13	0,25	11
60	tolueno	2	0,13	0,40	11
50	tolueno	3	0,12	0,18	este trabajo

estireno ha sido estudiado por Guyot y col. (38) (39) (55), quienes observaron que la aparición de una fase precipitada durante la copolimerización en tolueno, afecta a la cinética del sistema dando lugar a una mayor velocidad en la polimerización de acrilonitrilo una vez que tiene lugar la precipitación del copolímero en el medio de reacción. Estos autores, mediante el estudio de propiedades en solución (39), demuestran que se produce un efecto de solvatación preferencial en el que el acrilonitrilo se absorbe sobre el copolímero a medida que éste se va formando. Un comportamiento similar aparece para este tipo de copolímeros cuando se obtienen en medio orgánico precipitante (66). La absorción del acrilonitrilo por el copolímero precipi

tado produce un aumento de concentración de acrilonitrilo en los alrededores del radical en crecimiento, dando lugar a una mayor velocidad de polimerización de acrilonitrilo y consecuentemente a un mayor contenido del mismo en el copolímero.

2. 2. 2.- COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO EN TOLUENO EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC

La copolimerización de acrilonitrilo - estireno en tolueno en presencia de cloruro de zinc, se ha estudiado a dos tiempos de reacción, utilizando relaciones molares $[ZnCl_2]/[AN]$ iguales a 1/50; 1/30 y 1/20.

Al preparar las distintas mezclas de reacción se produce una separación de fases, que ha sido atribuida a la disolución anómala del complejo $[AN...ZnCl_2]$ en disolventes aromáticos de tipo fenílico (57), y durante el proceso de copolimerización se produce la precipitación del copolímero a medida que éste se va formando.

El porcentaje de conversión y la composición de los copolímeros se han determinado gravimetricamente y mediante espectroscopía de R.M.N., respectivamente, estando recogidos los resultados obtenidos en las Tablas XII a XVI.

TABLA XII

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados por vía radical en solución de tolueno en presencia de $ZnCl_2$ a $50^\circ C$.

Alimentación F_{AN}	Tiempo min.	Conversión (% en peso)	Copolímero f_{AN}
0,30		1,77	0,58
0,50	45	2,75	0,63
0,70		6,58	0,73
0,20		1,47	0,55
0,30		3,30	0,56
0,40		4,01	0,56
0,50	90	5,35	0,63
0,60		6,19	0,60
0,70		8,11	0,63
0,80		10,96	0,67

Concentración monomérica 3 mol/l. Relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/50.

TABLA XIII

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados por vía radical en solución de tolueno en presencia de $ZnCl_2$ a $50^\circ C$.

Alimentación F_{AN}	Conversión (% en peso)	Copolímero f_{AN}
0,20	1,41	0,58
0,30	1,98	0,60
0,40	2,65	0,64
0,50	----	----
0,60	2,36	0,66
0,70	2,92	0,68
0,80	2,01	0,71

Tiempo de reacción 30 minutos. Concentración monomérica 3 mol/l.
Relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/30.

TABLA XIV

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados por vía radical en solución de tolueno en presencia de $ZnCl_2$ a $50^\circ C$.

Alimentación	Conversión	Copolímero
F_{AN}	(% en peso)	f_{AN}
0,20	3,15	0,48
0,30	4,13	0,54
0,40	4,84	0,55
0,50	7,58	0,55
0,60	9,67	0,61
0,70	11,28	0,66
0,80	15,43	0,68

Tiempo de reacción 90 minutos. Concentración monomérica 3 mol/l.

Relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/30.

TABLA XV

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados por vía radical en solución de tolueno en presencia de $ZnCl_2$ a $50^\circ C$.

Alimentación F_{AN}	Conversión (% en peso)	Copolímero f_{AN}
0,20	1,29	0,58
0,30	----	----
0,40	3,11	0,64
0,50	3,17	0,66
0,60	5,64	0,64
0,70	6,77	0,65
0,80	5,00	0,75

Tiempo de reacción 30 minutos. Concentración monomérica 3 mol/l.

Relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/20.

TABLA XVI

Fración molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados por vía radical en solución de tolueno en presencia de ZnCl_2 a 50°C .

Alimentación	Conversión	Copolímero
F_{AN}	(% en peso)	f_{AN}
0,20	3,32	0,48
0,30	4,31	0,47
0,40	6,18	0,51
0,50	8,00	0,55
0,60	10,60	0,55
0,70	13,29	0,65
0,80	13,77	0,68

Tiempo de reacción 90 minutos. Concentración monomérica 3 mol/l.

Relación molar de $[\text{ZnCl}_2] / [\text{AN}]$ igual a 1/20.

En la Fig. 9, se representa el tanto por ciento de conversión/minuto frente a la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. Cuando la copolimerización se realiza en ausencia de cloruro de zinc, se observa que la velocidad global de copolimerización (expresada mediante la relación tanto por ciento de conversión/minuto) aumenta linealmente con la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación, dentro del intervalo de composiciones estudiado. Sin embargo, cuando la copolimerización se realiza en presencia de cloruro de zinc, la linealidad desaparece y la velocidad de copolimerización depende del tiempo de reacción considerado.

Cuando consideramos un tiempo de reacción de noventa minutos, la velocidad global de copolimerización aumenta al hacerlo la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación, independientemente de la concentración de cloruro de zinc utilizada. A estos tiempos de reacción, la velocidad global de copolimerización es prácticamente igual cuando se utilizan relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/20 y 1/30 y es inferior a estas cuando se utiliza la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/50.

Cuando consideramos un tiempo de reacción de treinta minutos y relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/20 y 1/30, la velocidad presenta un máximo a fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación de 0,70 y 0,50 respectivamen-

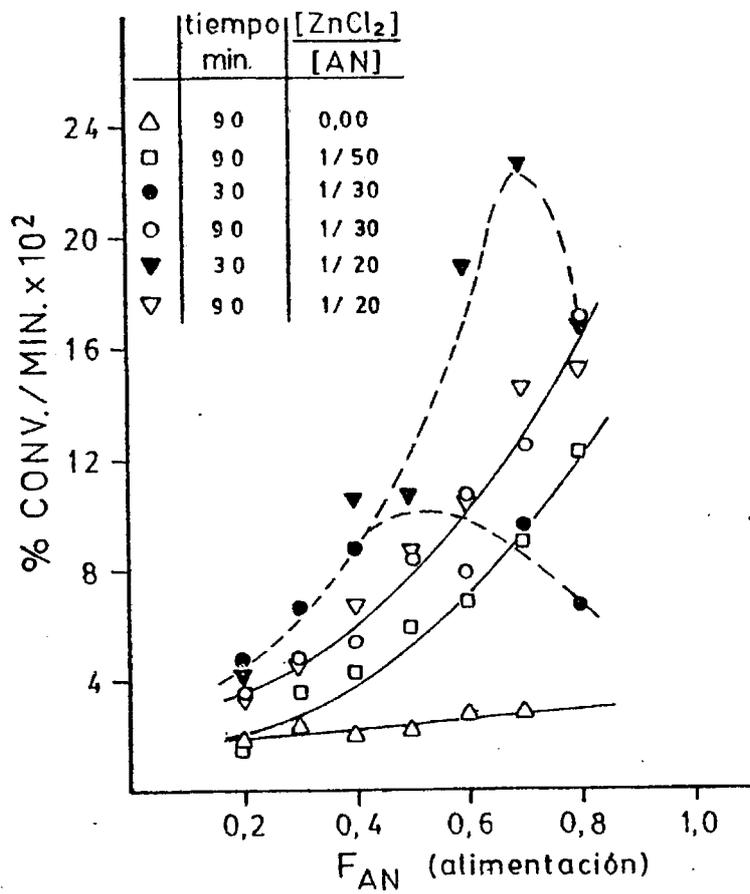


Fig. 9.- Variación de la velocidad global de copolimerización, a distintos tiempos de reacción, con la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación para la copolimerización efectuada en tolueno.

te. Por otro lado, considerando un tiempo de reacción de treinta minutos y una relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/20, la velocidad es superior en todo el intervalo de composiciones estudiado a la velocidad que se obtiene cuando se considera un tiempo de reacción de noventa minutos. Cuando la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ es igual a 1/30, la velocidad, a treinta minutos de reacción, es superior a la que se obtiene a noventa minutos de reacción, para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación comprendidas entre 0,20 y 0,50.

En la Fig. 10, se representa la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero frente a la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación, para los copolímeros obtenidos a distintos tiempos de reacción y con diferentes relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$. Como puede observarse, la fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros obtenidos en presencia de cloruro de zinc, en todo el intervalo de composiciones estudiado e independientemente de la conversión obtenida, es mayor que la de los copolímeros obtenidos en ausencia de cloruro de zinc, y para una misma relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ los copolímeros obtenidos a más bajos tiempos de reacción presentan un mayor contenido de acrilonitrilo que los obtenidos a mayores tiempos de reacción.

Si para cada una de las composiciones en la alimentación estudiadas representamos la fracción molar de acrilonitrilo

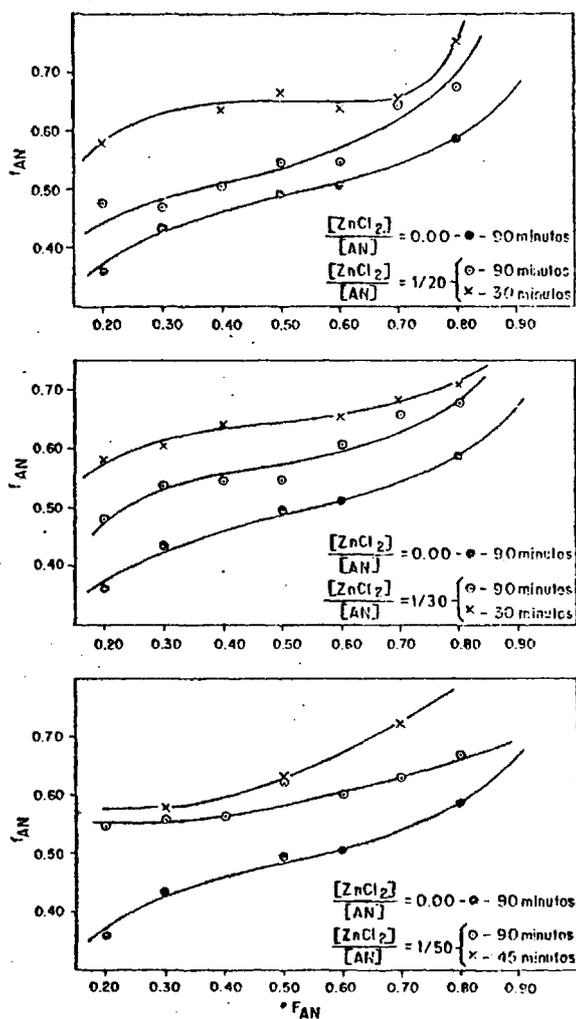


Fig. 10.- Composición de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno obtenidos en tolueno a 50°C. para diferentes tiempos de reacción y distintas relaciones molares de $[ZnCl_2]/[AN]$.

lo en el copolímero en función de la conversión obtenida, independientemente de la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizada, obtenemos el gráfico de la Fig. 11, donde puede observarse que la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero disminuye a medida que aumenta la conversión.

Como ya hemos indicado, el acrilonitrilo forma complejos donador-aceptor con el cloruro de zinc de tipo 1:1 y 2:1 (13) (67) (68). La disolución de estos complejos en disolventes aromáticos de tipo bencénico depende de la relación disolvente/monómero (57). Para relaciones disolvente/monómero menores que la unidad, se observa una disolución incompleta de los complejos, mientras que cuando la relación disolvente/monómero es la unidad, se forma, a temperatura ambiente, una sola fase y cuando la relación disolvente/monómero es mayor que la unidad aparecen dos fases.

La fase superior contiene monómero y disolvente y la fase inferior monómero complejado con cloruro de zinc y disolvente, siendo en esta fase la relación disolvente/monómero igual a la unidad. En nuestro sistema de reacción, la relación disolvente monómero es mayor que la unidad, lo que explica la aparición de las dos fases observadas al preparar la mezcla de reacción. Al existir estas dos fases, las especies reactivas están repartidas en las mismas según se indica en la Fig. 12. En la fase superior, se encontraran las especies monoméricas libres y en la fase inferior, las especies complejadas entre

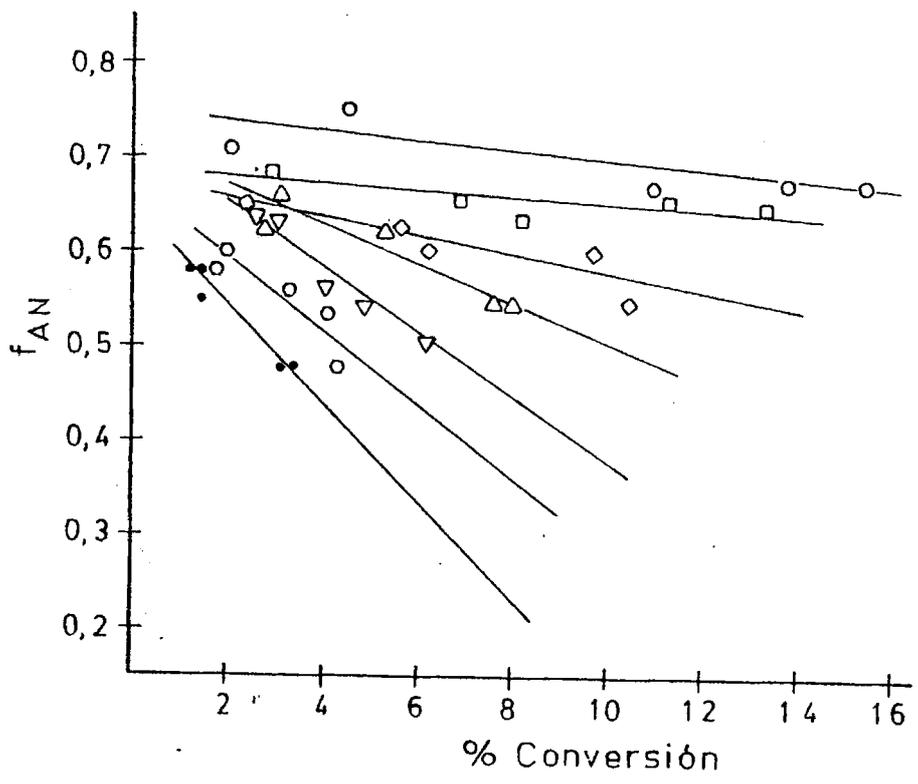


Fig. 11.- Variación de la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero con la conversión para la copolimerización efectuada en tolueno en presencia de concentraciones variables de $ZnCl_2$. Fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. (●) 0,20; (○) 0,30; (▽) 0,40; (△) 0,50; (◇) 0,60; (□) 0,70; (○) 0,80.

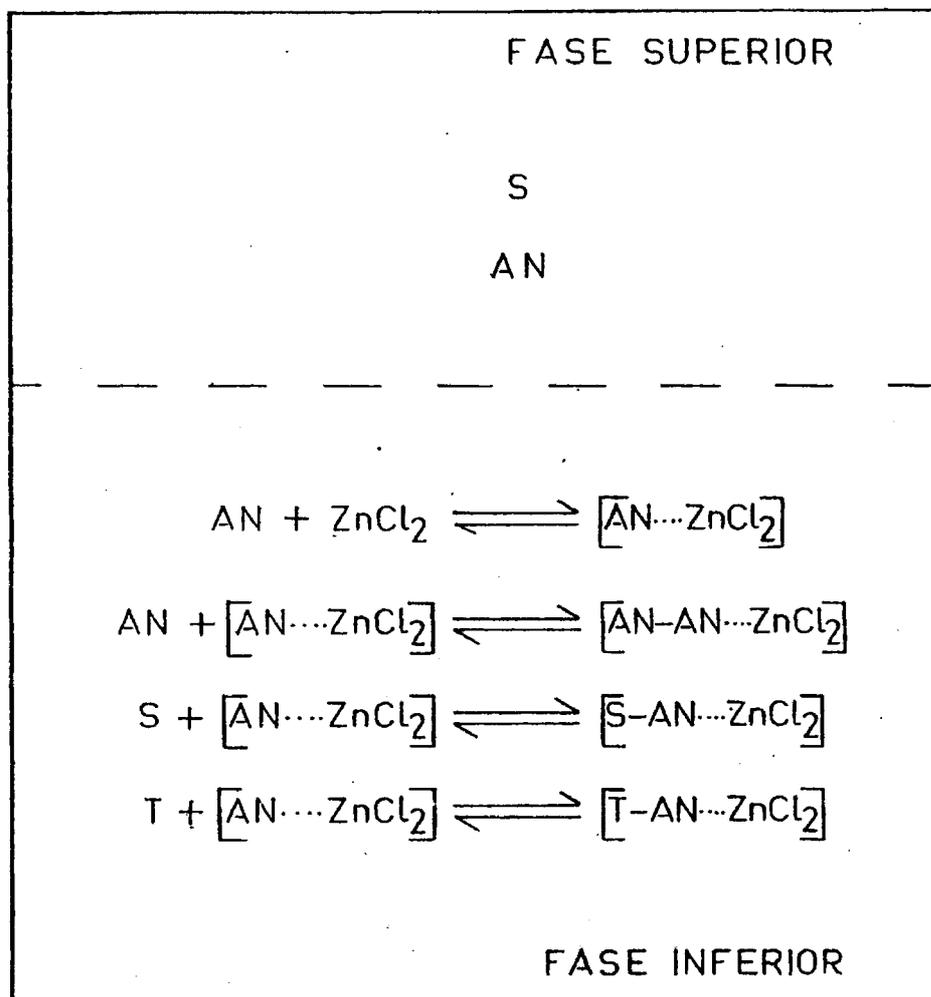


Fig. 12.- Especies reactivas presentes en cada fase de reacción cuando la copolimerización de acrilonitrilo - estireno se realiza en tolueno.

las que se encuentra el complejo ternario $[T - AN \cdots ZnCl_2]$ (57).

La justificación de la presencia del complejo molecular ternario $[T - AN \cdots ZnCl_2]$ en la fase inferior, está basada en el hecho de que los complejos formados entre el cloruro de zinc y acrilonitrilo muestran una disolución anómala similar en benceno y tolueno (57)., y por espectroscopía de R.M.N. se ha observado que existe un desplazamiento químico hacia más bajo campo, del proton metilénico en cis con respecto al grupo nitrilo, al aumentar la relación benceno/acrilonitrilo; postulándose, que el carácter aceptor del acrilonitrilo aumenta como resultado de su coordinación con el cloruro de zinc y el desplazamiento observado es debido a una interacción del benceno con el acrilonitrilo (57).

Debido a la presencia de un iniciador de tipo radical, en la fase superior se producirá la copolimerización radical convencional, mientras que en la fase inferior se producirá la polimerización de las especies complejadas. Teniendo en cuenta que las constantes de velocidad de adición de las especies complejadas son superiores a las constantes de velocidad de adición de las especies monoméricas libres (47) (59), la velocidad de formación de polímeros en ambas fases será diferente, y la velocidad global de copolimerización así como la composición del copolímero global obtenido, estarán controladas por las condiciones del medio de reacción.

En las primeras etapas de la reacción, polimerizarán las especies complejadas y tanto la velocidad global de copolimerización como la composición del copolímero se verán poco afectadas por las reacciones de copolimerización convencional. La presencia en la fase inferior de los complejos moleculares ternarios [AN — AN...ZnCl₂] y [T — AN...ZnCl₂] podrían explicar las desviaciones de la equimolecularidad que se observan en las composiciones de los copolímeros a tiempos de reacción de treinta minutos. A medida que transcurre el tiempo de reacción, el número de especies complejadas disminuye, y la contribución de las reacciones de copolimerización convencional gana influencia, tanto sobre la velocidad global de copolimerización como sobre la composición global del copolímero, lo que podría explicar que los copolímeros obtenidos a noventa minutos de reacción, presenten, relativamente, un menor contenido en acrilonitrilo que los obtenidos a treinta minutos.

Asimismo, la disminución de la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero a medida que aumenta la conversión, para cualquiera de las fracciones molares utilizadas en la alimentación e independientemente de la relación molar de [ZnCl₂] / [AN] empleada, nos indica que la copolimerización radical que se produce en la fase superior contribuye en mayor medida a la composición global al aumentar el tiempo de reacción. Por otra parte, las distintas velocidades que se obtienen a diferentes tiempos de reacción, son asimismo una conse-

- 75 -

cuencia de la diferente reactividad que en cada fase presentan las especies que participan en la reacción.

C A P I T U L O I I I

COPOLIMERIZACION RADICAL DE
ACRILONITRILO - ESTIRENO EN MEDIO ACUOSO

INTRODUCCION

Una polimerización heterogenea puede definirse como una reacción en la que el radical en propagación pasa de una fase a otra durante su crecimiento. En una polimerización heterogenea la separación de fases se produce como resultado de la insolubilidad del polímero en el medio de reacción. Dicha insolubilidad surge espontáneamente o es inducida mediante la adición de un precipitante en el medio de reacción.

Uno de los tipos de polimerización heterogenea es la denominada polimerización precipitante, en la cual el copolímero precipita a medida que se va formando. La polimerización precipitante tiene una serie de hechos característicos (69) entre los que cabe destacar: que al generarse los radicales primarios e iniciarse la formación de la cadena polimérica, cuando ésta alcanza un tamaño crítico, el radical en crecimiento precipita sin que se haya producido la reacción de terminación. Teniendo en cuenta que la fase líquida es un disolvente termodinámicamente pobre, los macrorradicales en crecimiento precipitados estarán fuertemente ovillados, lo cual reducirá la reactividad del radical al encontrarse éste apantallado por el resto de la molécula, de tal manera que solo se producirán las reacciones de propagación y/o terminación cuando el radical se difunda a un punto próximo a la superficie de la molécula polimérica o si una molécula monomérica o un radical penetra den-

tro del ovillo molecular. En estas condiciones la reacción de terminación bimolecular estará fuertemente impedida, ya que depende de la difusión de dos macrorradicales, por lo que la reacción de terminación en este tipo de polimerización tendrá lugar preferentemente cuando se difundan, dentro de la partícula precipitada, radicales primarios y/o radicales en crecimiento que no hayan alcanzado el tamaño crítico de precipitación. La difusión de pequeñas moléculas está menos impedida, por lo que la reacción de propagación se verá menos afectada que la reacción de terminación. Teniendo en cuenta que la velocidad global de polimerización depende de las velocidades relativas de propagación y de terminación, el efecto de la precipitación de los macrorradicales en crecimiento se traduce en un incremento de la velocidad global de polimerización.

En un medio de reacción acuoso puede producirse una polimerización precipitante, ya que en dicho medio el proceso de reacción depende de:

1. Solubilidad del monómero en agua
2. Solubilidad del polímero y del macrorradical en crecimiento en agua y
3. De la compatibilidad del monómero y el polímero.

Cuando el polímero y el monómero son solubles en agua el sistema permanece homogéneo. Si el monómero es parcialmente

soluble en agua y el polímero es insoluble en agua pero capaz de embeber monómero, la reacción transcurre casi totalmente en las partículas de polímero hinchadas de monómero. Finalmente, cuando el polímero es insoluble en agua y en su propio monómero, la polimerización es aún más complicada.

El acrilonitrilo es un monómero parcialmente soluble en agua que no es capaz de solubilizar al poliacrilonitrilo, por lo que su polimerización en medio acuoso, es una polimerización precipitante que transcurre de la forma descrita anteriormente.

El estireno es un monómero escasamente soluble en agua que es capaz de solubilizar al poliestireno, por lo que, aunque su polimerización en medio acuoso es precipitante, el macrorradical en crecimiento precipitado está rodeado de moléculas de monómero y la reacción de propagación se encuentra favorecida.

La distinta solubilidad en agua del acrilonitrilo y del estireno, así como el hecho de que se produzca para ambos monómeros una polimerización precipitante en este medio de reacción, hace que los parámetros cinéticos que gobiernan la reacción de copolimerización de estos dos monómeros sufran modificaciones con respecto a los que gobiernan la copolimerización de dicho sistema, cuando el medio de reacción es homoge-

neo.

Teniendo en cuenta estos hechos, en este tercer capítulo se describe la copolimerización radical de acrilonitrilo-estireno en medio acuoso, en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de zinc, haciendo especial hincapié en la cinética de copolimerización y en la composición de los copolímeros.

3. 1.- METODOS EXPERIMENTALES

3. 1. 1.- PURIFICACION DE REACTIVOS

a) Monómeros: Acrilonitrilo (AN) (Fluka A. G.) y estireno (S) (comercial), se purificaron de la forma descrita en el primer capítulo de esta Memoria.

b) Iniciador: Persulfato potásico (Carlo Erba), se utilizó sin ningún tratamiento de purificación previo.

c) Agua: El agua utilizada fue destilada previamente en presencia de permanganato potásico.

d) Cloruro de zinc: ($ZnCl_2$) (Merck). El cloruro de zinc utilizado se trató de la forma descrita en el primer capítulo de esta Memoria.

3. 1. 2.- METODO DE POLIMERIZACION

Las reacciones de polimerización se realizaron en medio acuoso utilizando una relación molar $[AN] + [S] / [H_2O]$ igual a 0,23; en un reactor provisto de agitador, termómetro, refrigerante y boca de entrada de nitrógeno, en ausencia y pre

sencia de cloruro de zinc, utilizando relaciones monoméricas en la alimentación comprendidas entre 0,20 y 0,80 de acrilonitrilo. Todas las experiencias se realizaron con una concentración de iniciador de 2,65% molar respecto a la concentración total de monómeros.

Las reacciones se realizaron a una temperatura de $40 \pm 0,05^\circ\text{C}$ durante determinados periodos de tiempo, transcurridos los cuales, el proceso se finalizó por adición de metanol a la mezcla de reacción.

El copolímero precipitado fue filtrado y posteriormente lavado, primero con metanol, al que previamente se habían añadido unas gotas de hidróxido amónico, después con una disolución acuosa de hidróxido amónico y finalmente con metanol. El producto fue disuelto en acetona o dimetilsulfóxido y reprecipitado con metanol. El copolímero fue secado en estufa de vacío hasta peso constante.

El porcentaje de conversión se determinó gravimétricamente.

3. 1. 3.- CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS

Para caracterizar los copolímeros, se añadieron al bruto de reacción las cantidades necesarias de dimetilsulfóxido para alcanzar una relación 10% peso/volumen de disolvente. Esta mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas para conseguir la total disolución del copolímero. En algunas de las muestras aparece una fracción insoluble que fue separada de la disolución por centrifugación, utilizando una centrifuga MSH High Speed 18. La centrifugación se efectuó durante tres horas a una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ y una velocidad de 12.000 r.p.m.

La fracción insoluble en dimetilsulfóxido se disolvió en benceno y se precipitó con metanol. Asimismo, el metanol fue utilizado como precipitante para la fracción soluble en dimetilsulfóxido. Una vez filtradas ambas fracciones se secaron en estufa de vacío a 60°C hasta peso constante, determinándose a continuación gravimétricamente el porcentaje de ambas fracciones en cada muestra.

La determinación de la composición de las fracciones soluble e insoluble se realizó por espectroscopía de R.M.N., utilizando un espectrofotómetro Varian E M 390 de 90 MHz., para lo cual se prepararon disoluciones (5% peso/volumen) de las muestras en dimetilsulfóxido deuterado y en cloroformo deuterado

do respectivamente, utilizando en ambos casos tetrametilsilano como compuesto de referencia interna.

Para un control cualitativo de las fracciones insolubles en dimetilsulfóxido se realizaron espectros IR. en un espectrofotómetro Perkin Elmer 457, preparándose para el registro pastillas de BrK (2 - 3 mg. de muestra por 250 mg. de BrK).

3. 2.- COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO
EN MEDIO ACUOSO

La copolimerización se realizó en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de $40 \pm 0,05^\circ\text{C}$ para relaciones monoméricas iniciales comprendidas entre 0,20 y 0,80 de acrilonitrilo, utilizando un 2,65% molar, con respecto a la concentración total de monómeros, de persulfato potásico y una relación molar $[\text{AN}] + [\text{S}] / [\text{H}_2\text{O}]$ igual a 0,23.

El proceso de copolimerización tiene lugar en fase heterogénea debido, por un lado a la parcial solubilidad de ambos monómeros en agua, y por otro a la insolubilidad del copolímero en el medio de reacción.

Como se puede observar en la Fig. 13, para una misma relación monomérica en la alimentación, la variación del porcentaje de conversión con el tiempo de reacción no es lineal, sino que se produce un proceso de autoaceleración a un determinado tiempo de reacción que depende de la relación monomérica utilizada en la alimentación.

Para explicar este comportamiento tenemos que considerar que en el sistema de reacción estudiado, el acrilonitrilo y el estireno se disuelven en agua en cantidades de

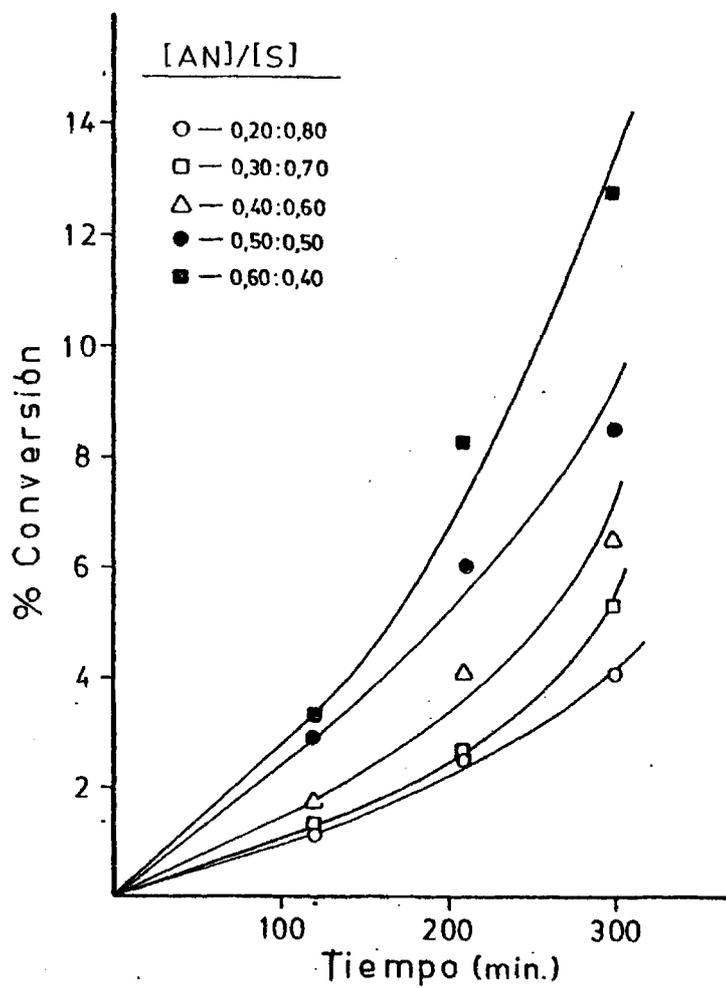
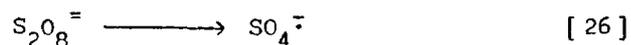


Fig. 13.- Variación del porcentaje de conversión con el tiempo de reacción para la copolimerización en medio acuoso a 40°C de acrilonitrilo - estireno.

8 grs. AN/100 grs. H₂O y 0,04 grs. S/100 grs. H₂O (70).

Teniendo en cuenta las cantidades de monómeros utilizadas, el sistema de reacción está formado por una fase acuosa, saturada de monómeros que contiene persulfato potásico, una interfase y una fase orgánica.

El persulfato potásico se descompone termicamente en el medio acuoso, dando lugar a radicales sulfato según el esquema (71) (72):



El radical sulfato comienza la reacción de copolimerización con el acrilonitrilo y el estireno disueltos en la fase acuosa, y una vez que el radical en crecimiento alcanza el tamaño crítico precipita, continuando la reacción de copolimerización por difusión de los monómeros presentes en la fase acuosa, hasta que un nuevo radical penetra en la partícula precipitada.

Simultáneamente a este proceso, algunos radicales sulfato presentes en la capa acuosa inician la reacción de polimerización en la interfase, donde el radical en crecimiento disuelto en la mezcla de monómeros continua polimerizando hasta alcanzar un tamaño crítico que provoca la precipitación de la partícula hinchada con monómeros. Esta partícula precipita-

da continua la polimerización fundamentalmente a expensas de los monómeros que contiene y, en menor proporción, a través de los monómeros que se difunden a la partícula desde la fase acuosa. La elevada concentración de monómeros en la partícula y la ausencia de reacciones de terminación hasta que un nuevo radical penetra en la partícula precipitada, hace que la reacción tenga carácter autoacelerado dentro de la partícula.

A partir de las pendientes de los tramos rectos de las curvas tanto por ciento de conversión-tiempo, se han calculado las constantes globales de velocidad.

En la Fig. 14, se muestra la variación de la constante global de velocidad de copolimerización con la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. Como puede observarse, la constante global de velocidad aumenta al hacerlo la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. Estos resultados son los que se podían preveer, ya que el acrilonitrilo tiene una mayor reactividad que el estireno (1).

El estudio de la composición de los copolímeros obtenidos, se realizó de forma análoga a la descrita en capítulos anteriores de esta Memoria.

Al preparar las disoluciones de estos copolímeros en dimetilsulfóxido deuterado para obtener el espectro de R.M.N.,

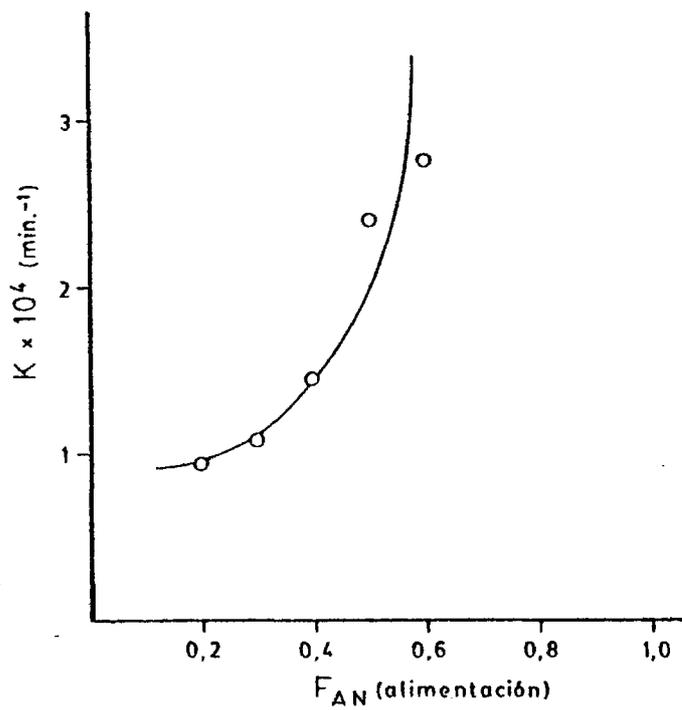


Fig. 14.- Variación de la constante global de velocidad con la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación.

se observó que algunas de las muestras no eran totalmente solubles en este disolvente. Para poder determinar cual es la causa de esta anomalía, se realizó la separación de ambas fracciones según se ha descrito en la sección 3.1.3 de este capítulo.

En la Tabla XVII, aparecen reflejados los valores de las fracciones solubles en cada muestra.

El análisis de la fase insoluble se realizó primeramente por espectroscopía IR. El espectro obtenido para una de estas fracciones se muestra en la Fig, 15, en la que aparece como referencia un espectro IR. correspondiente al poliestireno (73).

Como puede observarse, además de las bandas correspondientes al estireno aparece una banda debil a 2.235 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del grupo nitrilo del acrilonitrilo. Por tanto, la fracción insoluble puede considerarse como un copolímero de acrilonitrilo - estireno con alto contenido en estireno.

La composición cuantitativa de estas fracciones se determinó por espectroscopía de R.M.N., para lo cual se realizaron espectros de las fracciones insolubles en dimetilsulfóxido, utilizando como disolvente cloroformo deuterado. El espectro obtenido para una de estas fracciones se muestra en la

TABLA XVII

Tanto por ciento de fracción soluble en dimetilsulfóxido de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno obtenidos en medio acuoso a 40°C.

Alimentación F_{AN}	Tiempo min.	% fracción soluble
0,20	120	94,71
	210	91,84
	300	41,00
0,30	120	94,80
	210	81,29
	300	-----
0,40	120	96,80
	210	98,76
	300	97,26
0,50	120	92,58
	210	98,05
	300	100
0,60	120	100
	210	100
	300	100
0,70	120	-----
	210	-----
	300	100
0,80	120	-----
	210	-----
	300	100

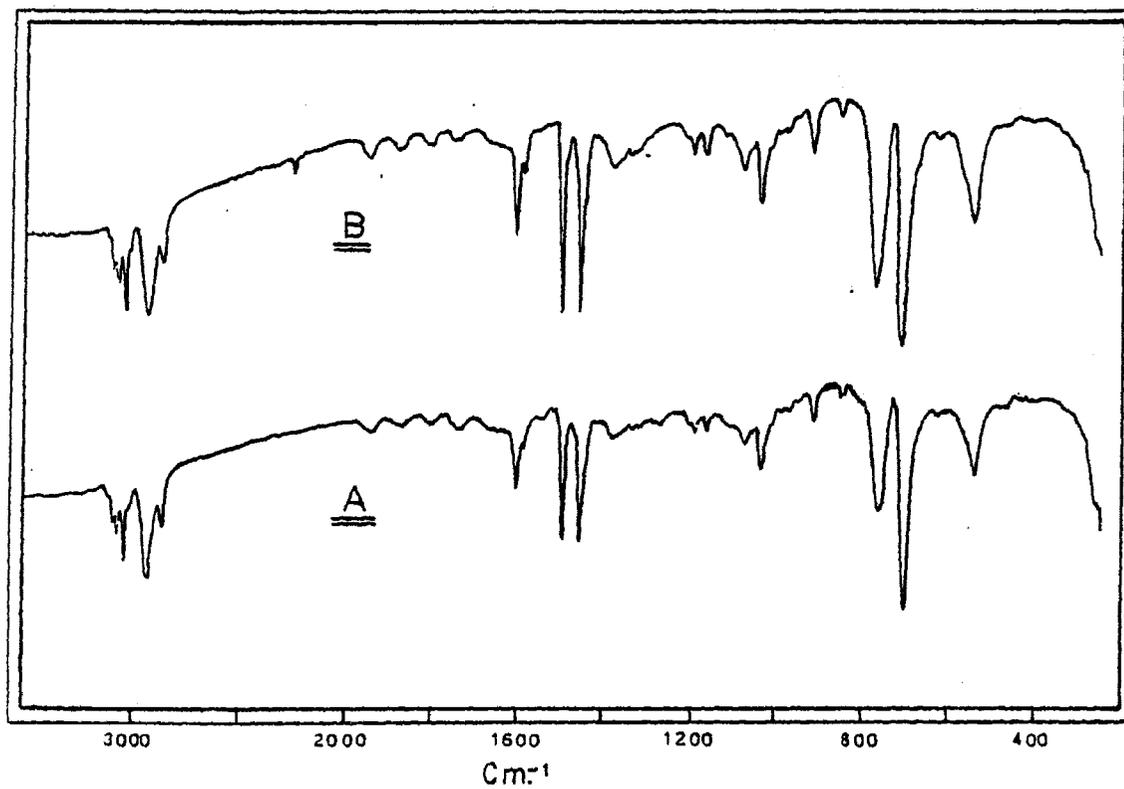


Fig. 15.- Espectros de I.R. A) Poliestireno; B) Copolímero de acrilonitrilo - estireno insoluble en dimetilsulfóxido.

Fig. 16.

Cuando se utiliza cloroformo deuterado, a bajo campo del espectro, entre 6 y 7,3 ppm. respecto al TMS., aparecen dos bandas que corresponden a la resonancia de los protones aromáticos de las unidades de estireno. A alto campo, entre 0,8 y 2,5 ppm. con respecto al TMS., aparecen dos bandas asignadas a los protones metilénicos y metínicos del acrilonitrilo y del estireno.

La composición de estos copolímeros ha sido estimada comparando el área de los picos correspondientes a la resonancia de los protones aromáticos del estireno, con el área de los picos correspondientes a la resonancia de los protones metilénicos y metínicos del acrilonitrilo y del estireno. La fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros osciló entre 2 y 15%.

La fracción soluble en dimetilsulfóxido se analizó por R.M.N., de la manera habitual ya descrita y corresponde a un copolímero de acrilonitrilo - estireno. En la Tabla XVIII, se muestran los datos de composición para cada porcentaje de conversión obtenido al variar el tiempo de reacción.

En la Fig. 17, se representa la fracción molar de acrilonitrilo, que corresponde a la fracción de copolímero so-

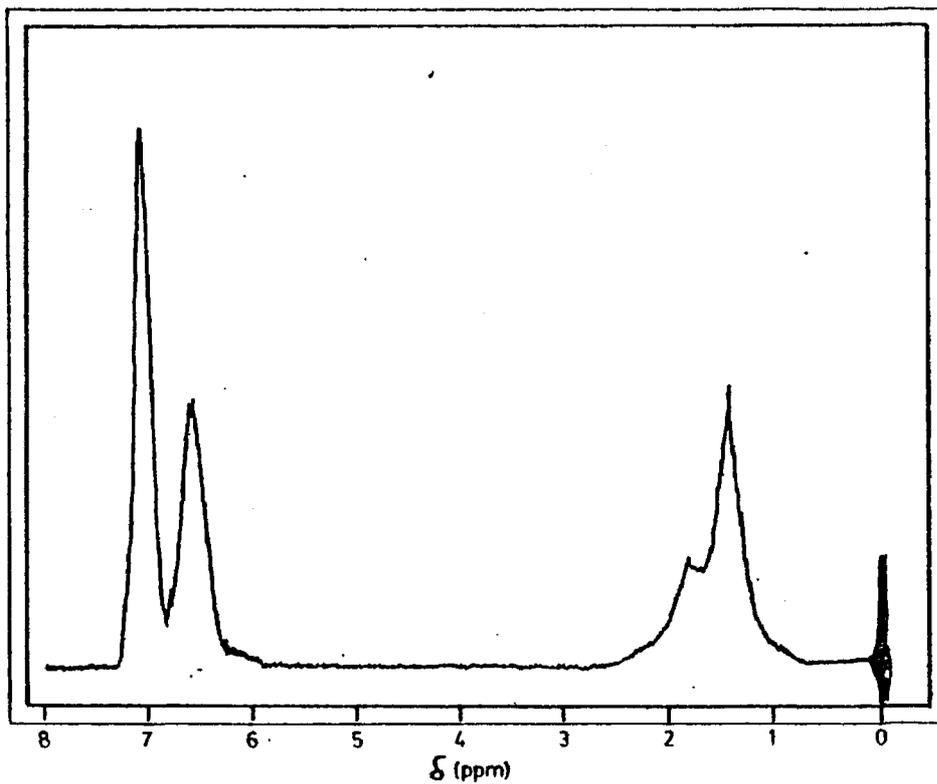


Fig. 16.- Espectro de R.M.N. del copolímero de acrilonitrilo - estireno insoluble en dimetilsulfóxido.

TABLA XVIII

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en medio acuoso a 40°C.

Alimentación	Tiempo	Conversión	Copolímero
F_{AN}	horas	(% en peso)	f_{AN}
0,20	2,0	1,14	0,31
0,30		1,30	0,36
0,40		1,74	0,45
0,50		2,88	0,51
0,60		3,31	0,47
0,70		----	----
0,80		----	----
0,20	3,5	2,47	0,32
0,30		2,72	0,34
0,40		4,10	0,48
0,50		6,00	0,53
0,60		8,31	0,50
0,70		----	----
0,80		----	----
0,20	5,0	4,10	0,26
0,30		5,35	----
0,40		6,53	0,37
0,50		8,46	0,50
0,60		12,81	0,50
0,70		16,15	0,50
0,80		22,24	0,61

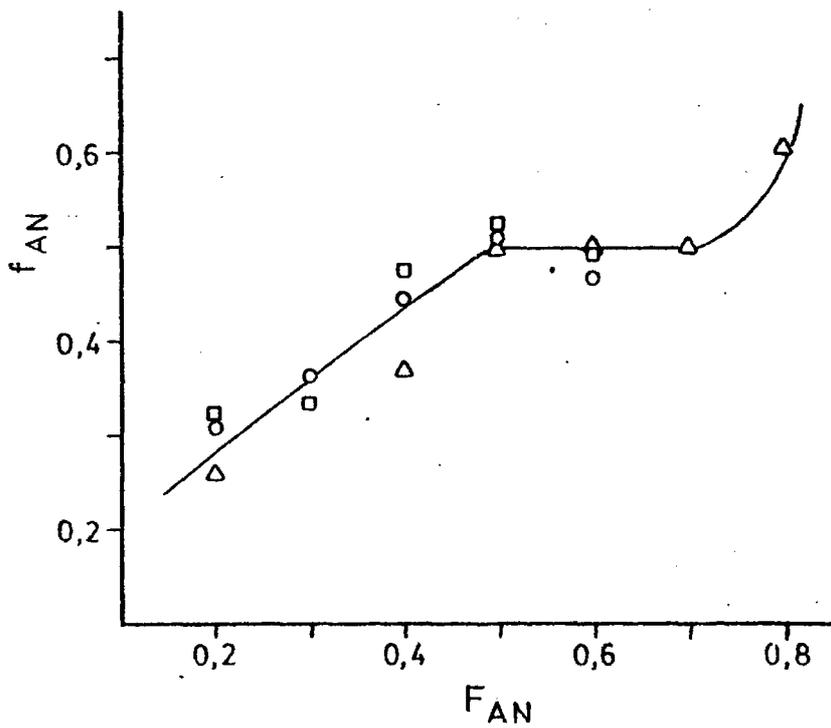


Fig. 17.- Composición de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno obtenidos en medio acuoso a 40°C y distintos tiempos de reacción. (○) 2 horas; (□) 3,5 horas y (△) 5 horas.

luble en dimetilsulfóxido, frente a la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. Como puede observarse, para composiciones de acrilonitrilo en la alimentación comprendidas entre 0,20 y 0,40; el contenido en acrilonitrilo en los copolímeros aumenta al aumentar la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. Asimismo, dentro de este intervalo de fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación existen ligeras variaciones en la composición de los copolímeros para una misma fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación al variar el tiempo de reacción. Para fracciones molares comprendidas entre 0,50 y 0,70 de acrilonitrilo en la alimentación, la composición de los copolímeros se mantiene constante y su valor es aproximadamente igual a 0,50. El tiempo de reacción en este intervalo no influye significativamente sobre la composición de los copolímeros, ya que las pequeñas variaciones que se observan, para los copolímeros obtenidos a distintos tiempos de reacción, pueden considerarse que están comprendidas dentro de los errores experimentales.

Para fracciones de acrilonitrilo en la alimentación mayores de 0,70 se observa un brusco aumento de la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero, hecho que puede ser debido a la alta concentración de acrilonitrilo en la alimentación y al elevado tanto por ciento de conversión alcanzado.

Debido a la diferente solubilidad de los monómeros

en el agua la relación monomérica inicial se verá modificada, existirá en la fase acuosa una relación monomérica constante, independientemente de la relación monomérica inicial, en la que el acrilonitrilo será el monómero predominante, mientras que en la fase orgánica existirá una relación monomérica $[AN] / [S]$ menor que la relación monomérica inicial. La Fig. 18, muestra el reparto de acrilonitrilo en ambas fases en función de la fracción molar de este monómero en la alimentación.

En la fase acuosa tendrá lugar la polimerización de acrilonitrilo, mientras que en la fase orgánica se producirá la copolimerización de acrilonitrilo con estireno. Las reacciones de polimerización ocurrirán simultáneamente y por tanto la composición global del copolímero estará influida por la composición de los productos formados en ambas fases.

Cuando utilizamos fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación menores o iguales a 0,50; observamos la aparición de un copolímero rico en estireno, que disminuye al aumentar la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. Esto es debido a que como puede observarse en la Fig. 18, la fase orgánica, en este intervalo de composiciones, es muy rica en estireno y como consecuencia se formarán algunas fracciones de copolímero rico en este monómero.

Cuando utilizamos fracciones molares de acrilonitri-

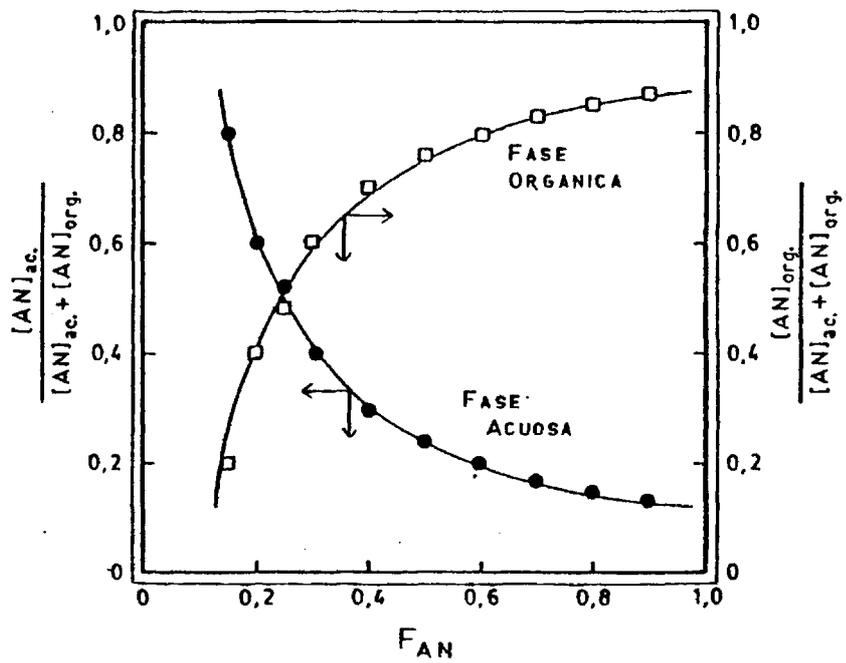


Fig. 18.- Reparto de acrilonitrilo en las fases acuosa y orgánica en función de la fracción molar de este monómero en la alimentación.

lo en la alimentación de 0,20 y 0,30; la fracción del copolímero rico en estireno aumenta con el tiempo de reacción debido a que nos vamos desplazando hacia tiempos de reacción en que se observa el proceso de autoaceleración, en el que el factor predominante es la copolimerización dentro de la partícula formada en la interfase y como ésta es muy rica en estireno, aumenta la fracción de copolímero rico en estireno, en el copolímero global, obtenido, al aumentar el tiempo de reacción.

Para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación de 0,40 y 0,50; la fracción de copolímero rico en estireno se mantiene constante e incluso llega a desaparecer al aumentar el tiempo de reacción. Esto es debido a que, como en el caso anterior, el factor predominante sobre la copolimerización global, al aumentar el tiempo de reacción, es la polimerización dentro de la partícula formada en la interfase y para estas fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación no existe ya tan marcada diferencia entre la concentración de ambos monómeros dentro de la fase orgánica.

Cuando utilizamos fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación mayores de 0,50 (intervalo 0,50 - 0,70), la partícula orgánica es más rica en acrilonitrilo que en estireno y por tanto desaparece la fracción de copolímero rico en estireno, y obtenemos así copolímeros que tienen una composición global igual a 0,50 en acrilonitrilo y se enriquece en es

- 101 -

te monómero para fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación igual a 0,80; debido a ser el monómero predominante en ambas fases de reacción.

3. 3.- EFFECTO DEL CLORURO DE ZINC EN LA COPOLIMERIZACION RADICAL DE ACRILONITRILLO - ESTIRENO EN MEDIO ACUOSO

3. 3. 1.- ESTUDIO CINETICO DE LA COPOLIMERIZACION

La copolimerización de acrilonitrilo - estireno en presencia de cloruro de zinc se ha realizado utilizando relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/4, 1/2 y 1/1, en condiciones similares a las descritas para la copolimerización de acrilonitrilo - estireno en medio acuoso.

El medio de reacción es heterogeneo y el copolímero precipita a medida que se va formando.

La variación del porcentaje de conversión con el tiempo de reacción se ha estudiado gravimétricamente para las distintas relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$.

Como puede observarse en las Figs. 19, 20 y 21, la presencia de cloruro de zinc en el medio de reacción modifica la cinética de copolimerización.

Cuando la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizada es igual a 1/4, Fig.19, y la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación está comprendida entre 0,20 y 0,40; el porcen-

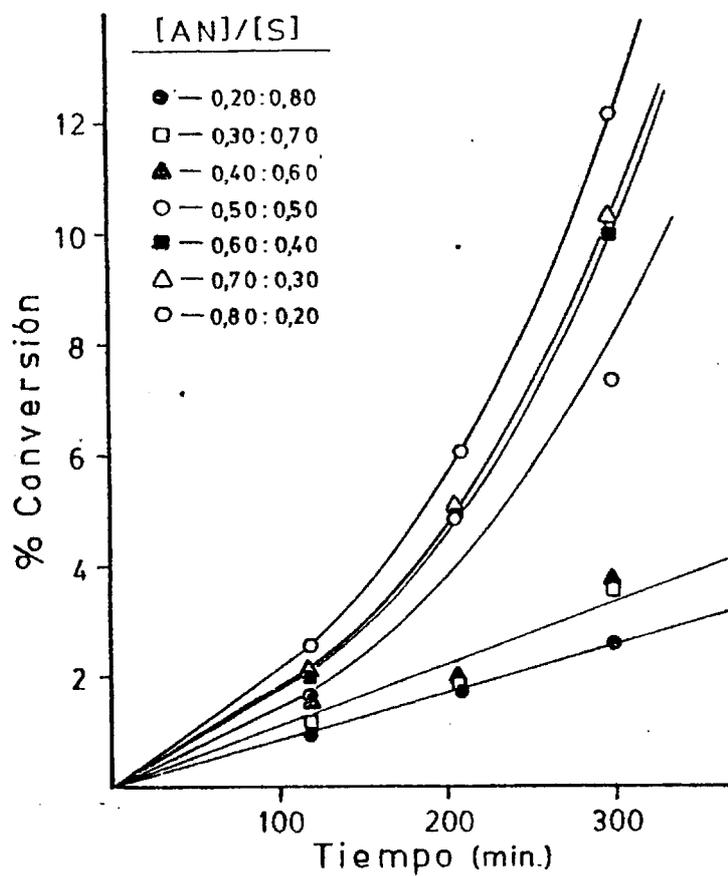


Fig. 19.- Variación del porcentaje de conversión con el tiempo de reacción para la copolimerización en medio acuoso a 40°C de acrilonitrilo - estireno utilizando una relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/4.

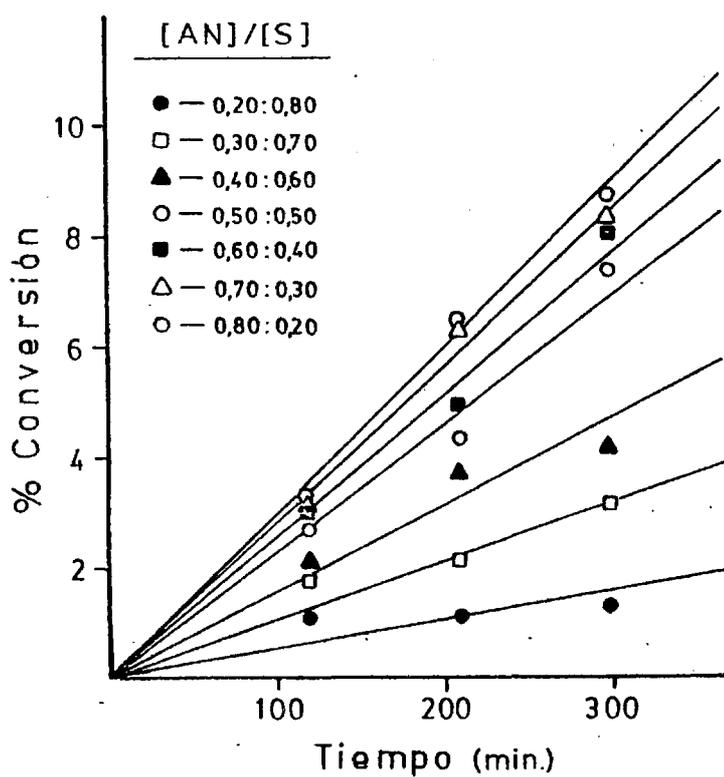


Fig. 20.- Variación del porcentaje de conversión con el tiempo de reacción para la copolimerización en medio acuoso a 40°C de acrilonitrilo - estireno utilizando una relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/2.

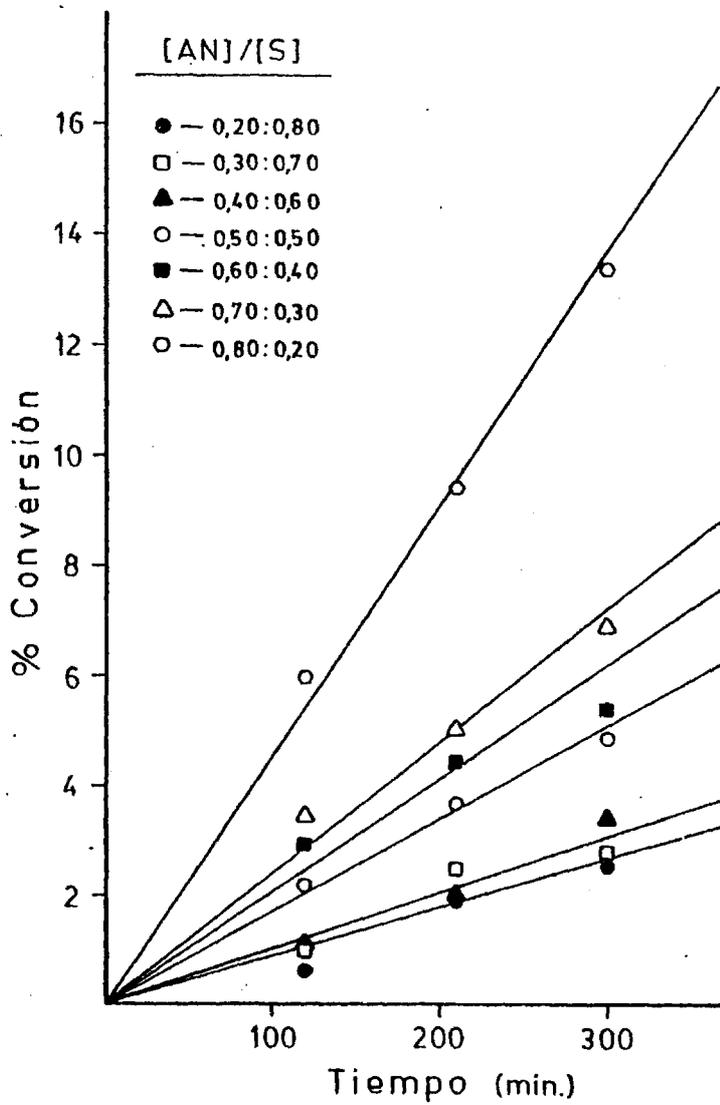


Fig. 21.- Variación del porcentaje de conversión con el tiempo de reacción para la copolimerización en medio acuoso a 40°C de acrilonitrilo - estireno utilizando una relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/1.

taje de conversión aumenta linealmente con el tiempo de reacción. Para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación superiores, tiene lugar un proceso de autoaceleración en la reacción, que es más acusado al aumentar la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación.

Para relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/2 y 1/1, Figs. 20 y 21, el porcentaje de conversión aumenta linealmente con el tiempo de reacción independientemente de la relación monomérica inicial.

La influencia del cloruro de zinc en el comportamiento cinético de la copolimerización de acrilonitrilo - estireno en fase acuosa se debe a la formación de complejos de transferencia de carga entre el cloruro de zinc y el acrilonitrilo (74) (75) (76).

El cloruro de zinc forma complejos de transferencia de carga 1:1 y 2:1 con el acrilonitrilo en medio acuoso (74) (75) (76) y la estabilidad de estos complejos ha sido estudiada por Maekawa y col. (76), quienes observaron que la estabilidad de dichos complejos aumenta con la disminución de la temperatura y para una misma temperatura con el aumento de la concentración de cloruro de zinc. Para concentraciones constantes de cloruro de zinc, la estabilidad de los complejos disminuye al aumentar la dilución y al aumentar la concentración de acri

lonitrilo.

En el medio de reacción existe una fase acuosa, una interfase y una fase orgánica. La fase acuosa estará formada por persulfato potásico y la fracción de monómeros soluble en esta fase, en la que el acrilonitrilo estará formando complejos de transferencia de carga con el cloruro de zinc. La fase orgánica estará formada por las especies monoméricas libres, estireno y acrilonitrilo, y las especies complejadas, $[AN \cdots ZnCl_2]$, $[AN - AN \cdots ZnCl_2]$, $[S - AN \cdots ZnCl_2]$, que se forman como consecuencia de la difusión del cloruro de zinc de la fase acuosa a la orgánica.

La concentración de las especies complejadas, en ambas fases de reacción, dependerá de las concentraciones de acrilonitrilo y de cloruro de zinc. Así, para una misma relación monomérica molar $[AN] / [S]$, la concentración de especies complejadas aumentará al aumentar la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$. Cuando se utiliza una misma relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$, la concentración de especies complejadas aumentará al hacerle la relación monomérica inicial $[AN] / [S]$, debido a que aumentamos la concentración de acrilonitrilo en el medio de reacción y por tanto la concentración de cloruro de zinc.

Teniendo en cuenta estas consideraciones generales, en nuestro sistema de reacción observamos que debido a la alta

solubilidad del acrilonitrilo en agua en comparación con la solubilidad que presenta el estireno, la distribución de ambos monómeros será diferente en cada fase de reacción. Dicha distribución se ha representado en la Fig. 18.

Cuando utilizamos relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a $1/4$, la concentración de especies complejadas es pequeña, tanto más pequeña cuanto lo sea la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación. Teniendo en cuenta que la concentración absoluta de acrilonitrilo en la fase acuosa permanece constante en todo el intervalo de composiciones estudiado, dicha fase no verá prácticamente modificada la concentración de especies complejadas.

Al utilizar relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a $1/2$ y $1/1$, la concentración de complejos en la fase acuosa prácticamente se mantendrá constante independientemente de la relación monomérica inicial, siendo por tanto en la fase orgánica donde tendrá lugar el aumento de la concentración de las especies complejadas al hacerlo la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación y la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$.

Independientemente de las relaciones molares en la alimentación $[AN] / [S]$ y $[ZnCl_2] / [AN]$, el radical sulfato iniciará la reacción de polimerización simultáneamente en ambas fases de reacción, en las cuales la polimerización tendrá dos mecanismos distintos, uno el de polimerización de especies

complejadas y otro él de polimerización de las especies libres. Debido a que las primeras presentan una mayor reactividad que las segundas (47) (59), serán, cuando se encuentran en concentración suficiente, las que controlen la velocidad global de polimerización, de tal forma que la propagación en la partícula orgánica precipitada se producirá a través de la polimerización de las especies complejadas, sin que la polimerización de las especies libres influya significativamente en el proceso de polimerización. Esto se manifiesta en nuestro sistema cuando se utilizan relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/2 y 1/1, en las que, como se observa en las Figs. 20 y 21, el tanto por ciento de conversión aumenta linealmente con el tiempo de reacción.

Sin embargo, cuando la concentración de especies complejadas no sea lo suficientemente grande para controlar el proceso de polimerización, el comportamiento cinético será similar al de la copolimerización radical convencional, apareciendo ligeras modificaciones como consecuencia de la existencia de las especies complejadas. Así, en la Fig. 19, se puede observar que para la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/4, aparece el proceso de autoaceleración para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación mayores o iguales a 0,50; a partir de un cierto tanto por ciento de conversión, lo que indica que la propagación en la partícula orgánica precipitada se produce a través de la polimerización de las especies mono-

méricas libres como ocurre en la copolimerización convencional, sin que las especies complejadas influyan significativamente en el proceso de polimerización.

A partir de los datos conversión-tiempo, se han calculado las constantes globales de velocidad de copolimerización. Para las fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación en las que se produce autoaceleración, se ha tomado como constante de velocidad la pendiente de los tramos rectos de las curvas conversión-tiempo.

La variación de la constante global de velocidad de copolimerización en función de la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación se muestra en la Fig. 22, donde puede observarse que independientemente de la concentración de cloruro de zinc utilizada, la constante de velocidad aumenta al aumentar la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación.

En la Fig. 22, también puede observarse que la constante global de velocidad presenta un valor máximo para la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/2, para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación mayores de 0,30. Se mantiene prácticamente constante para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación iguales a 0,30 y presenta un mínimo para la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/2, para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación iguales a 0,20. Comparando estos resultados con los obtenidos al efec-

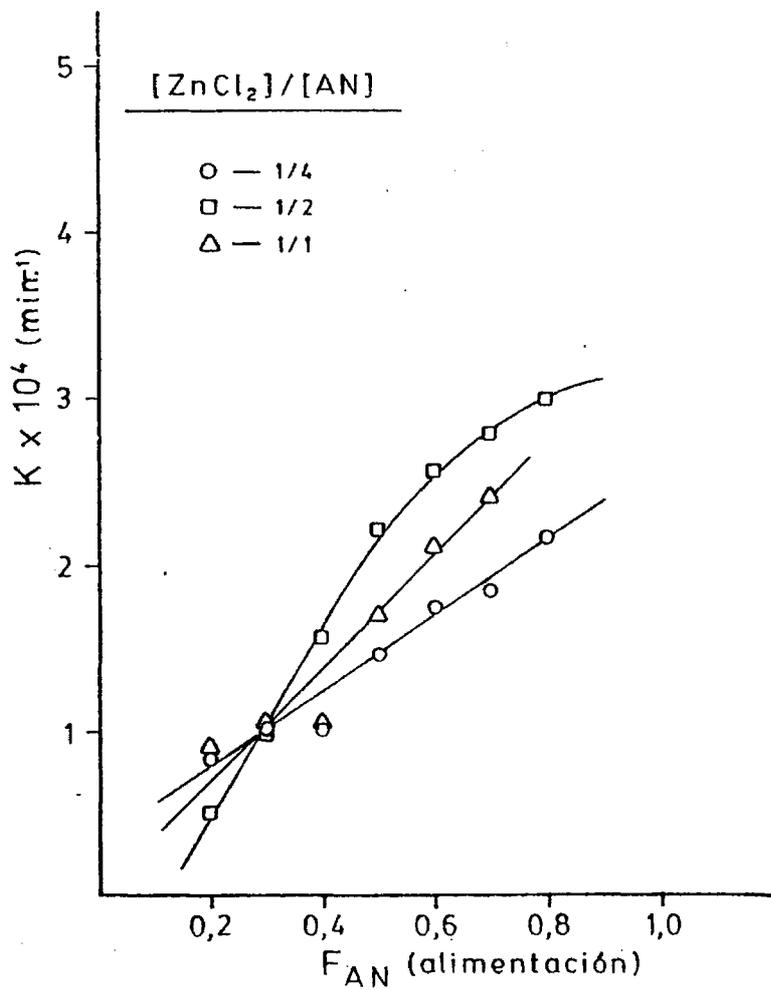


Fig. 22.- Variación de la constante global de velocidad a 40°C con la fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación para distintas relaciones molares $[ZnCl_2]/[AN]$



tuar la copolimerización de acrilonitrilo - estireno en medio acuoso y en ausencia de cloruro de zinc, se observa que la constante global de velocidad de copolimerización para una misma fracción de acrilonitrilo en la alimentación disminuye cuando el cloruro de zinc está presente en el medio de reacción. Este comportamiento puede ser debido a que estamos considerando la constante global de velocidad, que en nuestro sistema es el resultado de la contribución de las constantes de velocidad de las reacciones de adición que tienen lugar entre las distintas especies reactivas, en las dos fases donde transcurre la polimerización.

3. 3. 2.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CLORURO DE ZINC Y DE LA CONVERSION SOBRE LA COMPOSICION DE LOS COPOLIMEROS

Para determinar la composición de los copolímeros obtenidos, para las distintas relaciones monoméricas y distintas relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizadas, se prepararon disoluciones de estos copolímeros en dimetilsulfóxido deuterado con objeto de obtener los espectros de R.M.N., observándose, como en la copolimerización en medio acuoso de acrilonitrilo-estireno realizada en ausencia de cloruro de zinc, que algunos de los copolímeros obtenidos no eran totalmente solubles. En las Tablas XIX, XX y XXI, aparecen los porcentajes de las frac

TABLA XIX

Tanto por ciento de fracción soluble en dimetilsulfóxido de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno obtenidos en medio acuoso a 40°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/4.

Alimentación F_{AN}	Tiempo min.	% fracción soluble
0,20	120	51,11
	300	80,12
0,30	120	91,64
	300	87,44
0,40	120	100
	300	92,67
0,50	120	100
	300	96,28
0,60	120	100
	300	97,82
0,70	120	100
	300	95,44
0,80	120	100
	300	91,43

TABLA XX

Tanto por ciento de fracción soluble en dimetilsulfóxido de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno obtenidos en medio acuoso a 40°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/2.

Alimentación F_{AN}	Tiempo min.	% fracción soluble
0,20	120	22,33
	210	40,84
	300	81,42
0,30	120	22,94
	210	92,28
	300	100
0,40	120	100
	210	100
	300	100
0,50	120	100
	210	100
	300	100
0,60	120	100
	210	100
	300	100
0,70	120	100
	210	100
	300	100
0,80	120	100
	210	100
	300	100

TABLA XXI

Tanto por ciento de fracción soluble en dimetilsulfóxido de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno obtenidos en medio acuoso a 40°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/1.

Alimentación F_{AN}	Tiempo min.	% fracción soluble
0,20	120	94,04
	210	98,31
	300	97,25
0,30	120	96,51
	210	97,94
	300	100
0,40	120	100
	210	100
	300	100
0,50	120	100
	210	100
	300	100
0,60	120	100
	210	100
	300	100
0,70	120	100
	210	100
	300	100
0,80	120	100
	210	100
	300	100

ciones solubles en cada muestra.

Para la identificación de ambas fracciones se siguió un procedimiento similar al ya descrito, obteniéndose espectros de IR. de cada una de las fracciones insolubles. Dichos espectros son similares al que se muestra en la Fig. 15. Por tanto, la fracción insoluble en dimetilsulfóxido corresponde a copolímeros de alto contenido en estireno.

La composición de estos copolímeros se determinó por espectroscopía de R.M.N., preparando disoluciones de éstos en cloroformo deuterado. La fracción molar de acrilonitrilo osciló entre el 2 y 14%.

Vemos pues, que independientemente de la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizada, el copolímero global obtenido es mezcla de un copolímero rico en estireno y un copolímero de acrilonitrilo - estireno.

Para relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/4, el copolímero rico en estireno aparece en todo el intervalo de relaciones monoméricas en la alimentación estudiado cuando el tiempo de reacción es de cinco horas, mientras que cuando el tiempo de reacción es de dos horas, solo aparece para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación inferiores a 0,40.

Cuando se utilizan relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/2 y 1/1, el copolímero rico en estireno solo aparece para fracciones molares de acrilonitrilo en la alimentación de 0,20 y 0,30 y su porcentaje en el copolímero global disminuye con el tiempo de reacción.

La aparición de copolímero rico en estireno, independientemente de la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizada, es debida a la contribución de la polimerización radical convencional dentro de la partícula orgánica.

En las Tablas XXII, XXIII y XXIV, se dan los datos de composición para los copolímeros solubles en dimetilsulfóxido, para cada porcentaje de conversión.

En la Fig. 23, se puede observar que independientemente de la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ utilizada, los copolímeros obtenidos a dos horas de reacción presentan mayor contenido en acrilonitrilo que los obtenidos a tres horas y media, y cinco horas. Para estos tiempos de reacción, la composición de los copolímeros se mantiene aproximadamente constante. También se puede observar que independientemente del tiempo de reacción, el contenido de acrilonitrilo en el copolímero aumenta ligeramente al aumentar la relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$.

La presencia de cloruro de zinc en el medio de reac-

TABLA XXII

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en medio acuoso a 40°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/4.

Alimentación	Tiempo	Conversión	Copolímero
F_{AN}	horas	(% en peso)	f_{AN}
0,20		0,96	0,40
0,30		1,22	0,49
0,40		1,62	0,47
0,50	2,0	1,75	0,58
0,60		2,13	0,59
0,70		2,20	0,65
0,80		2,60	0,66
0,20		1,75	0,27
0,30		1,80	0,40
0,40		1,88	0,39
0,50	3,5	4,99	0,43
0,60		5,00	0,53
0,70		5,19	0,63
0,80		6,13	0,61

TABLA XXII
(continuación)

Alimentación	Tiempo	Conversión	Copolímero
F_{AN}	horas	(% en peso)	f_{AN}
0,20		2,61	0,27
0,30		3,59	0,32
0,40		3,72	0,40
0,50	5,0	7,36	0,53
0,60		9,98	0,55
0,70		10,31	0,54
0,80		12,23	0,64

TABLA XXIII

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en medio acuoso a 40°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/2.

Alimentación F_{AN}	Tiempo horas	Conversión (% en peso)	Copolímero f_{AN}
0,20		1,09	0,27
0,30		1,78	----
0,40		2,11	0,52
0,50	2,0	2,67	0,55
0,60		3,12	0,57
0,70		3,18	0,55
0,80		3,18	0,64
0,20		1,10	0,35
0,30		2,15	0,38
0,40		3,72	0,43
0,50	3,5	4,35	0,46
0,60		4,94	0,55
0,70		6,38	0,59
0,80		6,51	0,62

TABLA XXIII
(continuación)

Alimentación	Tiempo	Conversión	Copolímero
F_{AN}	horas	(% en peso)	f_{AN}
0,20		1,25	0,28
0,30		3,14	0,44
0,40		4,23	0,47
0,50	5,0	7,34	0,46
0,60		8,07	0,44
0,70		8,35	0,56
0,80		8,69	0,59

TABLA XXIV

Fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo - estireno preparados en medio acuoso a 40°C y relación molar de $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/1.

Alimentación	Tiempo	Conversión	Copolímero
F_{AN}	horas	(% en peso)	f_{AN}
0,20		0,60	0,41
0,30		1,07	0,47
0,40		1,08	0,59
0,50	2,0	2,14	0,61
0,60		2,94	0,67
0,70		3,48	0,63
0,80		5,98	0,67
0,20		2,03	0,37
0,30		2,50	0,47
0,40		2,04	0,50
0,50	3,5	3,70	0,57
0,60		4,46	0,52
0,70		5,03	0,59
0,80		9,39	0,62

TABLA XXIV
(continuación)

Alimentación	Tiempo	Conversión	Copolímero
F_{AN}	horas	(% en peso)	f_{AN}
0,20		2,54	0,44
0,30		2,74	0,46
0,40		3,43	0,51
0,50	5,0	4,89	0,51
0,60		5,43	0,54
0,70		6,90	0,63
0,80		13,38	0,60

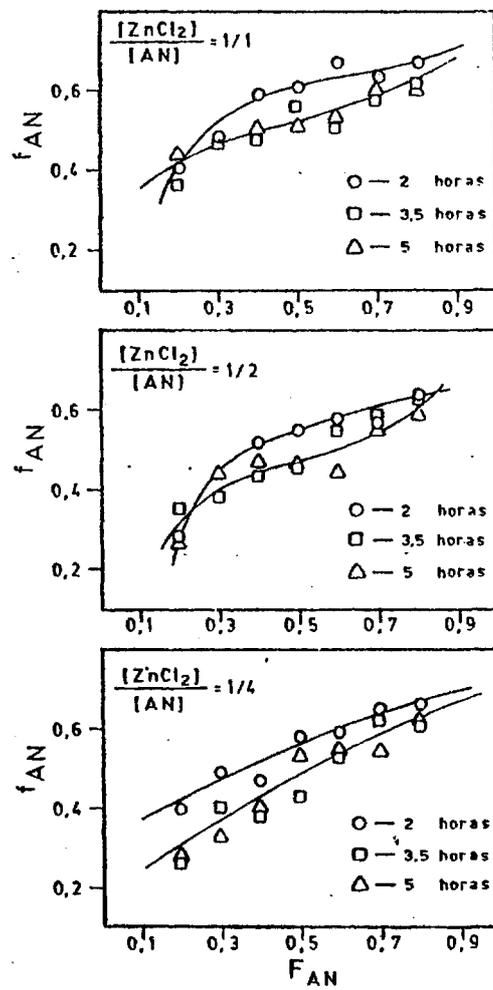


Fig. 23.- Composición de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno obtenidos en medio acuoso a 40°C para diferentes tiempos de reacción y distintas relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$.

ción influye no solo sobre la cinética de copolimerización, si no también sobre la composición de los copolímeros obtenidos.

Una explicación de todos estos hechos puede darse considerando las características de nuestro sistema. Se trata de un medio de reacción en él que existen dos fases con especies reactivas de dos tipos, especies monoméricas libres y especies monoméricas complejadas; con una concentración en cada fase que depende de:

1. La solubilidad de los monómeros en agua.
2. La fracción molar monomérica utilizada.
3. La concentración de cloruro de zinc utilizada.

La existencia de estas especies reactivas da lugar a que en ambas fases se produzca la reacción de polimerización; el copolímero global obtenido será el resultado de la formación de polímero por dos mecanismos distintos.

Como hemos visto en el estudio cinético de este sistema, hasta las dos horas de reacción se puede considerar como un periodo en el que tiene lugar la formación de partículas, por tanto, el copolímero global obtenido tendrá una composición que dependerá de las especies reactivas que dan lugar a estas partículas en ambas fases. Al aumentar el tiempo de reacón (tres horas y media, y cinco horas), la polimerización

transcurre fundamentalmente en la partícula orgánica precipitada, observándose una variación en la composición de los copolímeros con respecto a los copolímeros obtenidos a dos horas de reacción. Esta variación en la composición se manifiesta como una disminución en el contenido de acrilonitrilo en el copolímero.

Cuando utilizamos una relación molar $[ZnCl_2] / [AN]$ igual a 1/4, hemos visto en el estudio cinético que la concentración de especies complejadas es muy pequeña, por tanto, la propagación en la partícula orgánica precipitada se produce principalmente a través de la polimerización de las especies monoméricas libres y como consecuencia, la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero disminuye, tendiendo a un acercamiento hacia las composiciones de la copolimerización radical convencional.

Para relaciones molares $[ZnCl_2] / [AN]$ iguales a 1/2 y 1/1, la propagación dentro de la partícula orgánica ocurrirá a través de dos mecanismos: propagación radical convencional y polimerización de especies complejadas. Como hemos visto, debido a su mayor reactividad, estas últimas son las que van a controlar, a estas relaciones molares de $[ZnCl_2] / [AN]$, la velocidad global de polimerización y por tanto la composición del copolímero.

La polimerización de las especies complejadas influi

rá sobre la composición, de tal forma que los copolímeros presentarán una composición más próxima a la equimolecularidad para fracciones molares intermedias en la alimentación. Para fracciones molares extremas de acrilonitrilo en la alimentación la composición de los copolímeros se desvía de la equimolecularidad, debido a la menor concentración de complejos para bajas composiciones de acrilonitrilo en la alimentación, y a la mayor concentración de complejos ternarios $[AN - AN \cdots ZnCl_2]$, cuando se utilizan fracciones molares elevadas de acrilonitrilo en la alimentación.

RESUMEN GENERAL

Y

CONCLUSIONES

1.- La copolimerización radical de acrilonitrilo - estireno se ha realizado en presencia de cloruro de zinc en tres diferentes medios de reacción: masa y tolueno a 50°C (utilizando como iniciador peróxido de benzoflora) y agua a 40°C (empleando como iniciador persulfato potásico). Los resultados obtenidos muestran que tanto la velocidad global de copolimerización como la composición de los copolímeros, dependen de la concentración de cloruro de zinc y del medio de reacción considerado.

2.- Cuando la copolimerización de acrilonitrilo - estireno se realiza en ausencia de cloruro de zinc la composición de los copolímeros obtenidos depende del medio de reacción. Cuando la copolimerización se realiza en masa o en tolueno se obtienen copolímeros al azar, con una cierta tendencia a la alternancia, mientras que cuando la copolimerización se realiza en agua, el producto de reacción es una mezcla de dos copolímeros; uno de los cuales presenta elevados contenidos de estireno.

3.- Los estudios cinéticos de copolimerización en masa, muestran que la velocidad global de copolimerización aumenta, dentro del intervalo de composiciones estudiado, con la

fracción molar de acrilonitrilo en la alimentación independientemente de la concentración de cloruro de zinc empleada. La variación de la velocidad global de copolimerización es función de la concentración de cloruro de zinc y de la fracción molar de acrilonitrilo utilizada en la alimentación. Así, para bajas fracciones molares de acrilonitrilo (0,20 y 0,30) la velocidad aumenta linealmente con la concentración de cloruro de zinc, mientras que para fracciones molares de acrilonitrilo comprendidas entre 0,40 y 0,80; se produce una desviación de la linealidad que se manifiesta por un rápido aumento de la velocidad a partir de una determinada concentración de cloruro de zinc.

4.- La composición de los copolímeros obtenidos en masa en presencia de cloruro de zinc, depende de la concentración de éste y del grado de conversión obtenido. Independientemente de la concentración de ácido de Lewis utilizada, los copolímeros tienden hacia la equimolecularidad cuando se obtienen conversiones inferiores a un 6%, mientras que a más elevados porcentajes de conversión la fracción molar de acrilonitrilo en los copolímeros aumenta.

5.- La variación de la cinética de copolimerización y la composición de los copolímeros, con la presencia de cloruro de zinc, ha sido atribuida a la formación de complejos binarios y ternarios de transferencia de carga entre el acriloni-

trilo, estireno y cloruro de zinc. Las especies complejadas (acrilonitrilo-cloruro de zinc, estireno-acrilonitrilo-cloruro de zinc y acrilonitrilo-acrilonitrilo-cloruro de zinc) junto con los monómeros libres (estireno y acrilonitrilo), intervienen en el proceso de copolimerización y su contribución sobre la velocidad global de copolimerización, así como en la composición global de los copolímeros depende de la concentración y reactividad de dichas especies.

6.- Cuando la copolimerización de acrilonitrilo - estireno se realiza en tolueno, en presencia de cloruro de zinc y la relación tolueno/acrilonitrilo es, como en nuestro caso, mayor que la unidad, la disolución en tolueno de los complejos de transferencia de carga formados por el acrilonitrilo y el cloruro de zinc, da lugar a la formación de dos fases en el sistema de reacción. En la fase superior se encuentran los monómeros libres y en la fase inferior las especies complejadas formadas por la interacción del cloruro de zinc con el acrilonitrilo, el estireno y, dado su carácter donador, con el tolueno.

7.- La polimerización simultánea en las dos fases formadas en la copolimerización de acrilonitrilo - estireno, cuando ésta se realiza en tolueno y en presencia de cloruro de zinc, así como la distinta reactividad y concentración de las

especies distribuidas en las diferentes fases, hace que la velocidad global de copolimerización, independientemente de la fracción molar de acrilonitrilo utilizada en la alimentación y de la concentración de cloruro de zinc empleada, dependa del tiempo de reacción considerado.

8.- La mayor reactividad de las especies complejadas, junto con la existencia del complejo molecular ternario tolueno-acrilonitrilo-cloruro de zinc, hace que la composición de los copolímeros de acrilonitrilo - estireno, obtenidos en tolueno y en presencia de cloruro de zinc, se desvíe de la equimolecularidad, predominando la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero cuando éste se obtiene a bajas conversiones. La simultánea polimerización en las dos fases de reacción, hace que la fracción molar de acrilonitrilo en el copolímero sea menor a medida que aumenta la conversión.

9.- La distinta solubilidad del acrilonitrilo y del estireno en agua, hace que las especies reactivas presentes en el sistema se distribuyan de forma desigual en las dos fases de reacción. Este diferente distribución de las especies reactivas da lugar, en ausencia de cloruro de zinc, a un proceso de autoaceleración y a unos productos de reacción que son mezcla de dos distintos copolímeros. La introducción de cloruro de zinc en el sistema, da lugar a la formación de especies com

plejadas que al ser más reactivas que las especies libres, hacen que el proceso de autoaceleración desaparezca y que los productos de reacción obtenidos no sean heterogeneos.

134

BIBLIOGRAFIA

- 1.- R. W. Lenz. Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. Interscience (1967)
- 2.- M. Hirooka, H. Yabunchi, S. Kawasumi y K. Nakaguchi. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 11, 1281 (1973)
- 3.- G. Odian, Principles of Polymerization. Mc Graw Hill, Book Company. New York (1970)
- 4.- K. Fujumori y G. Butler. J. Macromol. Sci.- Chem. A 7, 387 (1973)
- 5.- C. H. Bamford, A. D. Jenkins y R. Johnston. Proc. Roy. Soc. (London) A 241, 364 (1957)
- 6.- M. Imoto, T. Otsu y S. Shimizu. Makromol. Chem. 65, 174 (1963)
- 7.- M. Imoto, T. Otsu y H. Hareda. Makromol. Chem. 65, 180 (1963)
- 8.- T. Otsu, B. Yamada y M. Imoto. J. Macromol. Sci.- Chem. 1, 61 (1966)
- 9.- S. Tazuke, K. Tsuji, T. Yonezawa y S. Okamura. J. Phys. Chem. 71, 2967 (1967)
- 10.- O. Okuzawa, H. Hirai y S. Makishima. J. Polym. Sci. A-1 7, 1029 (1969)

- 11.- C. H. Bamford, A. D. Jenkins y R. Johnston. J. Polym. Sci. 29, 355 (1958)
- 12.- V. P. Zubov, M. B. Lachimov, V. B. Golubev, V. F. Fulikova, V. A. Kabanov, L. S. Polak y V. A. Kargin. J. Polym. Sci. C 23, 147 (1968)
- 13.- T. Ikegami y H. Hirai. J. Polym. Sci. A-1 8, 195 (1970)
- 14.- N. G. Gaylord. J. Polym. Sci. C 37, 153 (1972)
- 15.- J. Furukawa, E. Kobayashi y Y. Iseda. Polym. J. 1, 155 (1970)
- 16.- J. Tanner, J. Rybicky y B. L. Funt. J. Macromol. Sci. Chem. A 6, 241 (1972)
- 17.- M. Hirooka. J. Polym. Sci. B 10, 171 (1972)
- 18.- S. Yabumoto, K. Ishii y K. Arita. J. Polym. Sci. A-1 8, 301 (1970)
- 19.- V. B. Golubev, V. P. Zubov, G. S. Georgiev, I. L. Stoyachen
co y V. A. Kabanov. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 11,
2463 (1973)
- 20.- T. Hirabayashi y K. Yokota. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14, 45 (1976)
- 21.- J. San Roman, E. L. Madruga, A. Alemany y J. Fontán. An.
Quim. 73, 1019 (1977)

- 22.- M. Komiyama y H. Hirai. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14,
183, (1976)
- 23.- H. Hirai y M. Komiyama. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12,
2701 (1974)
- 24.- M. Komiyama y H. Hirai. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14,
1993 (1976)
- 25.- M. Komiyama y H. Hirai. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14,
627 (1976)
- 26.- H. Hirai y M. Komiyama. J. Polym. Sci. B 10, 925 (1972)
- 27.- H. Hirai y M. Komiyama. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 13,
2419 (1975)
- 28.- M. Komiyama y H. Hirai. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14,
307 (1976)
- 29.- M. Hirooka. 23^o IUPAC Congress. Macromol. Preprint. 1, 311
(1971)
- 30.- V. P. Zubov. IUPAC International Congress. Boston. 8, 69
Butterworths (1971)
- 31.- F. M. Lewis, F. R. Mayo y W. F. Hulse. J. Am. Chem. Soc.
67, 170 (1945)
- 32.- R. G. Fordyce y E. C. Chapin. J. Am. Chem. Soc. 69, 581
(1947)

- 33.- B. R. Thomson y R. H. Raines. J. Polym. Sci. 41, 265 (1959)
- 34.- N. Ashik Ari y A. Nishimura. J. Polym. Sci. 31, 250 (1958)
- 35.- K. W. Doak. J. Am. Chem. Soc. 72, 4681 (1950)
- 36.- A. Guyot y J. Guillot. J. Macromol. Sci.- Chem. A-1, 793
(1967)
- 37.- A. Guyot y J. Guillot. J. Macromol. Sci.- Chem. A-2, 889
(1968)
- 38.- C. Pichot, E. Zaganianaris y A. Guyot. J. Polym. Sci. Symposium n° 52, 55 (1975) .
- 39.- C. Pichot y A. Guyot. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 17,
2269 (1979)
- 40.- N. Grassie y I. C. McNeill. J. Polym. Sci. 39, 211 (1959)
- 41.- N. Grassie y I. N. Hay. J. Polym. Sci. 56, 189 (1962)
- 42.- E. M. La Combe. J. Polym. Sci. 24, 152 (1957)
- 43.- H. Kobayashi. Kobunshi Kagaku. 11, 84 (1954)
- 44.- T. Takata, I. Hiroi y M. Taniyama. J. Polym. Sci. A 2, 1567
(1964)
- 45.- T. Takata. Kobunshi Kagaku. 19, 690 (1962)
- 46.- S. Yabumoto, K. Ishii y K. Arita. J. Polym. Sci. A-1 7,
1577 (1969)

- 47.- N. G. Gaylord y H. Antropiusova. J. Polym. Sci. B 8, 183 (1970)
- 48.- R. B. Seymour, D. P. Garner, G. A. Stahl, R. Knapp y L. J. Sanders. Polymer 18, 1157 (1977)
- 49.- B. K. Patnaik y N. G. Gaylord. J. Macromol. Sci.- Chem. A-5, 1239 (1971)
- 50.- H. Hirai, T. Tanabe y H. Koinunia. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 17, 843 (1979)
- 51.- J. Barton y P. Werner. Makromol. Chem. 180, 989 (1979)
- 52.- M. Fineman y S. D. Ross. J. Polym. Sci. 5, 259 (1950)
- 53.- W. M. Ritchey y L. E. Bell. J. Polym. Sci. B 4, 557 (1966)
- 54.- A. Rudin y R. G. Jule. J. Polym. Sci. A-1 9, 3009 (1971)
- 55.- C. Pichot y Q-T. Pham. Makromol. Chem. 180, 2359 (1979)
- 56.- L. J. Young en " Polymer Handbook." Seg. Ed. Editado por J. Brandrup y E. H. Immergut. John Wiley. New York. (1975)
- 57.- T. Ikegami y H. Hirai. Chem. Comm. 159 (1969)
- 58.- V. P. Zubov, L. I. Valuev, V. A. Kabanov y V. A. Kargin. J. Polym. Sci. A-1 9, 833 (1971)
- 59.- A. Takahashi y N. G. Gaylord. J. Macromol. Sci.- Chem. A-4, 127 (1970)

- 60.- E. L. Madruga y J. San Román. Rev. Plast. Mod. 254, 201 (1967)
- 61.- E. L. Madruga y J. San Román. Rev. Plast. Mod. 295, 81 (1981)
- 62.- J. Nakayama, K. Hayashi y S. Okamura. J. Macromol. Sci.-Chem. A-2, 701 (1968)
- 63.- N. G. Gaylord y H. Antropiusova. J. Polym. Sci. B 7, 145 (1969)
- 64.- N. G. Gaylord, B. Matysca y B. Arnold. J. Polym. Sci. B 8, 235 (1970)
- 65.- J. A. Riddick y W. B. Bunger Eds. Organic Solvents 3^a ed. Wiley-Interscience. New York (1970)
- 66.- G. Riess y M. Desvalois. J. Polym. Sci. B 15, 49 (1977)
- 67.- M. Imoto, T. Otsu y M. Nakabayashi. Makromol. Chem. 65, 194 (1963)
- 68.- H. Sumitomo, K. Kobayashi y Y. Hechiyama. Kogyo Kagaku. 67, 1652 (1964)
- 69.- N. C. Billingham y A. D. Jenkins en Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 14A. "Free-Radical Polymerisation" Ed. C. H. Bamford y C. F. H. Tipper. Elsevier. (1976)
- 70.- E. C. Leonard. High Polymers. Vol. 24. Wiley-Interscience. New York. (1970)

- 71.- P. D. Bartlett y J. D. Cotman, Jr. J. Am. Chem. Soc. 71,
1419 (1949)
- 72.- I. M. Kolthoff y I. K. Miller. J. Am. Chem. Soc. 73, 3055
(1951)
- 73.- D. O. Hummel y F. Scholl. Infrared Analysis of Polymers,
Resins and Additives an Atlas. Vol. 1. Munich. (1968)
- 74.- N. G. Gaylord, A. Takahashi y L. C. Anand. J. Polym. Sci.
B 9, 97 (1971)
- 75.- T. Maekawa y S. Okamura. J. Macromol. Sci.- Chem A-10,
1565 (1976)
- 76.- S. Mah, T. Maekawa y S. Okamura. J. Macromol. Sci.- Chem.
A-11, 687 (1977)

