

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
inéditas



TESIS DOCTORAL

**Preparación de homopolímeros de cloruro de vinilo de
tacticidad controlada y estudio de su deshidrohalogenación
térmica y química**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Rosa Carranza Nuñez

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310318116

T1
S17
CAR

X-53-314719-X

PREPARACION DE HOMOPOLIMEROS DE
CLORURO DE VINILO DE TACTICIDAD CONTROLADA
Y ESTUDIO DE SU DESHIDROHALOGENACION
TERMICA Y QUIMICA

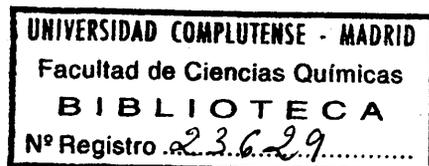
MEMORIA

que presenta

MARIA ROSA CARRANZA NUÑEZ

para optar al Grado de Doctor en

Ciencias Químicas



Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Plásticos y Caucho (Sección de Química Macromolecular), del C.S.I.C., bajo la dirección del Prof. Dr. D. José Luis MILLAN RODRIGUEZ, Profesor de Investigación, a quién expreso mi sincero agradecimiento.

Al Prof. Dr. D. José FONTAN YANES, Jefe de la Sección de Química Macromolecular y Director del Instituto, agradezco profundamente la especial atención y estímulo que presta al desarrollo de las investigaciones sobre el PVC, así como las facilidades y medios que me ha dispensado durante la realización de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio y a todos aquellos que de alguna forma me han ayudado en la realización de este trabajo mi especial agradecimiento.

Madrid, Octubre de 1.973

I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION	1
 <u>CAPITULO I</u>	
Preparación y caracterización de los polímeros de partida.	11
I-1. Generalidades	12
I-2. La estereorregularidad del PVC, su caracterización y preparación. La Tacticidad en el PVC	19
Parte Experimental	48
I-3. Preparación de Polímeros	48
Purificación de productos	48
I-3.a. Polímeros P_1 , P_2 , P_3	48
I-3.b. Polímeros U	49
I-4. Caracterización de los Polímeros	54
Análisis Elemental	54
Análisis Espectrográfico	55
Determinación de los pesos moleculares	57
I-5. Resultados y Discusión	62
 <u>CAPITULO II</u>	
Estudio de la reacción de eliminación química de cloruro de hidrógeno en función de la microestructura del PVC	66
II-1. Generalidades, antecedentes y fundamentos teóricos	67

	<u>Página</u>
II-2. Parte Experimental	72
II-2.a. Purificación de los disolventes	72
II-2.b. Reacción de deshidrohalogenación	72
Aparatos	72
Procedimientos	73
Caracterización de muestras	73
II-3. Discusión de los resultados	89
 <u>CAPITULO III</u>	
Degradación térmica del PVC	126
III-1. Generalidades y antecedentes. Plan de trabajo	127
III-2. Parte Experimental	138
Medidas conductimétricas	140
Calibrado de la célula	140
Modo de operar	141
Velocidad de degradación a 180°C	145
III-3. Discusión de los resultados	146
CONCLUSIONES	173
BIBLIOGRAFIA	176

Indice de Figuras

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Posibilidades de adición de cloruro de vinilo para formar:	
1.a :	una secuencia DDDDD	20
1.b :	una secuencia DLDLD	21
1.c :	una secuencia LDLLD	22
2	Carbonos asimétricos "D" y "L"	23
2 bis	Configuraciones isotáctica y sindiotáctica	27
3	Proyecciones de Fisher para diferentes configuraciones en el PVC	30
4	Proyecciones Newman para una unidad polimérica	32
5	Estructura estéricamente imposible	33
6.a :	Configuraciones posibles de una diada isotáctica	34
6.b :	Configuraciones posibles de una diada sindiotáctica	35
7	Esquema de una triada heterotáctica	37
8	Estructuras isoméricas en el PVC	41
9	Linea de Alto vacío	51
10	Reactor de Polimerización	52
11	Ejemplo de medida de relación de densidades ópticas sobre los espectros IR en el PVC	56

FiguraPágina

12	Regiones 500-800 cm^{-1} y 1400-1500 cm^{-1} del espectro IR de los polímeros P_1 , P_2 P_3	58
13	Regiones 500-800 cm^{-1} y 1400-1500 cm^{-1} del espectro IR de algunos polímeros de la serie U	59
14	Curva de calibrado para la determinación del % Cl a partir del espectro IR	75
15	Curvas cinéticas de degradación para el polímero P_1 , en DMF	86
16	Idem. en HMPT	87
17	Idem. en DMF-Dioxano	88
18	Curvas cinéticas de degradación para el Polímero P_2 , en DMF	90
19	Idem. en HMPT	91
20	Idem. en DMF-Dioxano	92
21	Curvas cinéticas de degradación para el polímero P_3 , en DMF.	94
22	Idem. en HMPT	95
23	Idem. en DMF-Dioxano	96
24	Diagramas de Arrhenius correspondientes a P_1	99
25	" " " " P_2	100
26	" " " " P_3	101
27	Variación de la E_a con la tacticidad ...	106
28	Variación de la velocidad de reacción con la tacticidad	107
29	Espectros UV-visible del polímero P_1 degradado al 0,3% en DMF y HMPT	110
30	Idem. del polímero P_2	111
31	Idem. del polímero P_3	112

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
32	Variación del grado de tacticidad en función del porcentaje de Cl para P ₁ ..	121
33	Idem. para P ₂	122
34	Idem. para P ₃	123
35	Aparto de medida de degradación del PVC	139
36 - 37	Isotermas de degradación de los polímeros U a 180°C	142-143
38	Variación de la velocidad de degradación de los polímeros U a 180°C en función del grado de tacticidad	148
39	Isotermas de degradación al 0,3% del polímero U ₃	150
40	Idem. del polímero U ₅	151
41	Idem. del polímero U ₇	152
42	Idem. del polímero U ₁₂	153
43	Diagramas de Arrhenius para los polímeros U ₃ , U ₅ , U ₇ y U ₁₂	156
44	Relación entre tacticidad y velocidad de degradación a distintas temperaturas	157
45	Espectros UV-visible de los polímeros U ₁ , U ₂ degradados al 0,3%	159
46	Idem. de los polímeros U ₃ , U ₄	160
47	Idem. de los polímeros U ₅ , U ₆	161
48	Idem. de los polímeros U ₇ , U ₈	162
49	Idem. de los polímeros U ₉ , U ₁₀	163
50	Idem. del polímero U ₁₂	164
51	Variación de la absorbancia a $\lambda = 325 \text{ m}\mu$. del espectro UV-VIS con el porcentaje de degradación	166
52	Idem. para $\lambda = 360 \text{ m}\mu$	167
53	Idem. para $\lambda = 375 \text{ m}\mu$	168

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

Si el estudio de la degradación térmica es de gran interés científico y técnico para todos los polímeros, en el caso del policloruro de vinilo (PVC) el interés es aún mayor - ya que por una parte se trata de uno de los polímeros comerciales de mayor producción mundial, y por otra, el gran inconveniente sobre todo para ciertas aplicaciones en las que sus propiedades mecánicas son muy apreciadas, es precisamente su relativa baja estabilidad frente al calor.

Como acabamos de indicar, el interés del estudio de la degradación térmica del PVC, es tanto práctico como científico. En la práctica el conocimiento del comportamiento del PVC frente al calor es una ayuda inestimable para seleccionar los aditivos y las condiciones de transformación del material. Para explicar la importancia de estos factores, basta indicar que para una formulación de PVC rígido, el costo de los estabilizantes llega a suponer un 35% del costo total de las materias primas. Por otra parte la cinética de la degradación y en particular los efectos del tiempo, la temperatura y la presión sobre los productos de degradación, pueden servir para la predicción del comportamiento del polímero bajo determinadas condiciones de utilización.

En el plano puramente científico, este tipo de estudios -

permite profundizar en el conocimiento de la estructura molecular del polímero, así como la estimación de la fuerza de los distintos tipos de enlace en él existentes. Además, estos estudios pueden utilizarse para sugerir síntesis de nuevos materiales.

No es por lo tanto extraño que no pocos autores hayan intentado desde hace tiempo el estudio de la degradación térmica del PVC; sin embargo el mecanismo y las causas íntimas de la degradación permanecen casi desconocidas y una buena proporción de las publicaciones en química macromolecular se ocupa de este importante problema de la degradación del PVC.

Los numerosos trabajos publicados durante los últimos años (1 - 11) han sido objeto de dos interesantes monografías sobre la degradación del PVC: la de W.C. Geddes (12) de 1967 y la de D. Braun, muy reciente (13); en estas monografías se puede ver que el objetivo principal de cuantos trabajos han sido publicados hasta empezar la investigación de la presente Memoria, han sido la búsqueda de "puntos débiles" en la cadena del PVC, por los que pueda iniciarse la reacción de degradación. De una manera sistemática se ha ido estudiando cuantas irregularidades del PVC pudieran ser consideradas como "puntos débiles" de iniciación de degradación; son los siguientes:

- a) Grupos finales de cadena
 - Residuos de iniciador
 - Enlaces dobles

- b) Irregularidades dentro de la cadena
 - Ramificaciones
 - Enlaces dobles distribuidos al azar
 - Oxidaciones locales
 - Unidades cabeza-cabeza ocasionales
 - Diferentes tipos de estructura

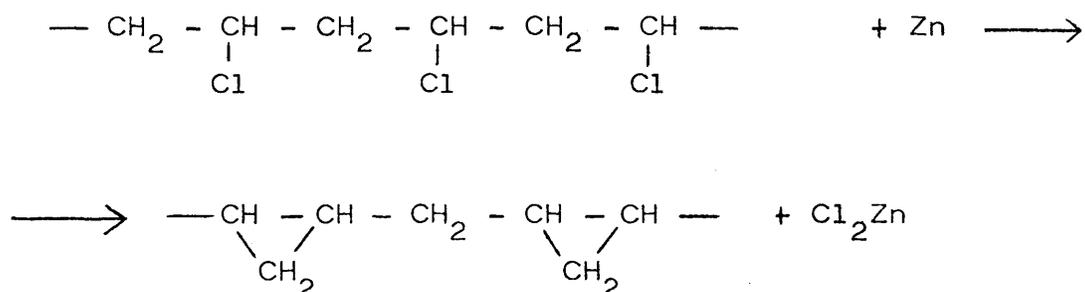
Si bien es verdad que tales irregularidades aumentan la inestabilidad del PVC (única conclusión convincente de la bibliografía), no es menos cierto que con tales resultados no ha sido posible elaborar la teoría de la degradación del PVC y conocer la naturaleza de la reacción, es decir, las causas y mecanismos.

El fracaso parcial de la investigación sobre las causas de la degradación del PVC ha sido, probablemente, la causa de que los investigadores hayan intentado el estudio de otros aspectos de la química de este importante polímero.

Antes de reseñar los más importantes, hay que resaltar que sus resultados han aumentado el confusionismo y no han proporcionado conocimientos concretos y definitivos del comportamiento del PVC en las reacciones químicas estudiadas.

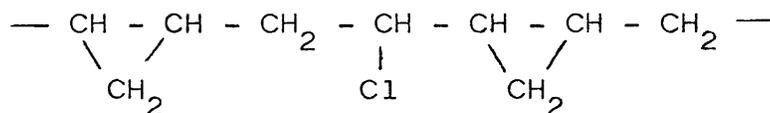
Marvel (14) estudió en 1940 la reacción de dechloración del PVC utilizando el sistema Zn-dioxano.

La reacción daba lugar a la formación de unidades de -ciclopropano:



y aunque ensayó las reacciones del doble enlace (Permanganato, ozonolisis, etc.) no encontró otra función química que las unidades de ciclopropano.

Por otra parte, como la reacción transcurre de manera - que los átomos de cloro desaparecen dos a dos y de forma estadística, es lógico que si un átomo de cloro está situado - entre dos parejas que desaparecen, la separación de aquel no será posible, por lo que la estructura del polímero transformado debe ser como la siguiente:



En esta estructura hay un porcentaje de cloro que siempre es del orden del 13% y que coincide con el previsto por

FLORY (15) teóricamente suponiendo que la cadena del PCV - está formada exclusivamente por uniones cabeza-cola y de - caracter sindiotáctico.

Los resultados obtenidos por Marvel y su coincidencia numérica con los cálculos estadísticos de Flory, hicieron - que durante largos años se haya considerado la estructura - propuesta por Marvel como la única y definitiva del PVC.

Sin embargo, Smets y Millán (16) han estudiado la misma reacción en polímeros de estereorregularidad diferente, lle- gando a demostrar que se producen enlaces dobles además de - las unidades ciclopropanicas, y que la proporción de ambas - funciones en el polímero transformado depende enormemente - del grado de estereoespecificidad del polímero de partida.

Otra reacción del PVC de gran interés es la deshidroha- logenación por el sistema $\text{ClLi-dimetilformamida}$. Rempp y - Roth (17) habían publicado que esta reacción transcurre por mecanismo distinto según la naturaleza del disolvente. Sin embargo, en un estudio preliminar, Millán y Niño (18) han - puesto en evidencia, que el mecanismo de la reacción de eli- minación está en estrecha relación con la proporción de sin- diotacticidad en la cadena del PVC. El estudio detallado de esta reacción es objeto de un importante capítulo de esta - Memoria.

Excepto en los trabajos señalados en último lugar (rea-

lizados en el Instituto de Plásticos y Caucho), en cuantos se han realizado sobre la degradación térmica del PVC los polímeros utilizados han sido de tipo comercial y nunca se hace mención en ellos de la estereoestructura del polímero y de su posible influencia en las distintas reacciones.

Según Geddes (12) solo algunos trabajos aislados (19) han hablado de pasada sobre la posible influencia de la este reorregularidad en la reactividad del PVC y más específicamente en la degradación. Pero las conclusiones de estos auto res quitan toda importancia a este factor, ya que, según ellos, los métodos necesarios para aumentar la estereorregularidad en el polímero introducen en este cambios en el peso molecular y otras irregularidades que son las que verdaderamente influyen en la degradación.

En nuestra opinión la ausencia de investigación relacionando la estereorregularidad con la degradación y la reactivi dad en general se debe al hecho de que la estereorregularidad del PVC no ha sido estudiada hasta hace unos años, y por lo tanto, no se han conocido métodos para producirla y caracteri zarla a diferencia de lo sucedido con otros polímeros.

Durante los últimos seis años el problema de la caracte rización de la estereorregularidad del PVC ha sido objeto de publicaciones muy interesantes por parte de Krimm, Simanouchi y Bovey rincipalmente (20, 21 y 22) y esto ha dado lugar a -

la programación en el Instituto de Plásticos y Caucho de una serie de investigaciones sobre la influencia del grado de estereorregularidad en la reactividad del PVC.

El objeto del proyecto era estudiar esta influencia en cuantas reacciones pudieran ser útiles para elucidar la química del PVC y su comportamiento frente a los aspectos térmicos y químicos que tienen una importancia decisiva en su tecnología y aplicaciones.

Las reacciones incluidas en dicho proyecto son:

- 1) Decloración según el método de Marvel (16)
- 2) Deshidrohalogenación por agentes químicos (18 y 23)
- 3) Deshidrohalogenación por el calor.
- 4) Degradación química y térmica de copolímeros con -
secuencias de PVC de microestructura diferente (24).
- 5) Cloración (25)
- 6) Hidrogenación con hidruro de Litio y Aluminio (26)

La realización de estos trabajos se ha llevado a cabo -
simultáneamente y puede decirse que los que constituyen el -
objeto de esta Memoria son la base de los restantes a pesar
de que la publicación de estos haya precedido en parte a la
presente tesis doctoral. En todos los trabajos, como en otros
recientemente realizados, se demuestra que, a diferencia de
lo aparecido en la bibliografía, la estereorregularidad del
PVC es un factor de gran importancia en el comportamiento del

polímero; se puede incluso afirmar que el papel de la estereoregularidad en la degradación del polímero es mucho más importante que el de los otros "puntos débiles" tan estudiados en la bibliografía como se verá a lo largo de la Memoria.

Como se ha indicado anteriormente, las investigaciones realizadas sobre el PVC se han dirigido al estudio de la degradación térmica y del comportamiento del polímero en algunas reacciones químicas, sin que hasta el momento de iniciar los trabajos de nuestro laboratorio antes citados, se haya tenido en cuenta la posible influencia de la tacticidad.

Este trabajo de investigación pretende resolver definitivamente (o al menos sentar las bases científicas que permitan la solución total) el problema de la posible relación entre la reacción de deshidrohalogenación del PVC y la tacticidad o estereoespecificidad del mismo. Se han escogido los dos tipos de deshidrohalogenación (Térmica y Química) precisamente porque la bibliografía muestra una enorme discusión sobre la naturaleza radical o iónica de la degradación del PVC. Para la degradación química se ha elegido la ya mencionada reacción de Rempp y Roth (17) aunque ha sido esencialmente modificada como se verá en el Capítulo correspondiente.

Por lo que respecta a la degradación térmica, en estudios exploratorios realizados antes de la programación definitiva del trabajo, habíamos utilizado polímeros de grado de tacticidad diferente pero conseguido por métodos de polimerización -

también diferentes. Estas experiencias mostraban claramente la influencia de la tacticidad en la velocidad de degradación, pero no era posible establecer una ley general del comportamiento de los polímeros sin duda a causa de otros puntos de degradación introducidos en la cadena al utilizar diferentes métodos de polimerización generalmente hasta con distintos iniciadores. Por esta razón, se ideó un método de preparación de una serie de polímeros con la temperatura como única condición experimental variable, tomando toda clase de precauciones (purificación de productos, utilización del mismo aparato de polimerización, parar la reacción a conversiones bajas y siempre constantes, etc.) para que la única diferencia apreciable entre las distintas muestras fuera la tacticidad.

Teniendo en cuenta que la parte más importante de la degradación tanto científica como industrialmente son las primeras etapas de la reacción, se programó estudiar con detalle la degradación hasta un 0,3% aproximadamente, lo que tiene además la ventaja de que los polímeros degradados son aún -- solubles y puede estudiarse su estructura y propiedades.

En líneas generales el trabajo quedó programado como sigue:

1. Preparación y caracterización de una serie de polímeros con la única diferencia entre sí del grado de

tacticidad (para la degradación térmica).

2. Preparación de varios polímeros de tacticidad muy diferente entre sí para los estudios de deshidrohalogenación química.
3. Estudio de la cinética de la degradación térmica de los polímeros preparados según 1, mediante la técnica consistente en seguir el desprendimiento de HCl por medida continua de la conductividad de una solución del HCl desprendido en agua desionizada.
4. Estudio de la cinética de la reacción de deshidrohalogenación química de los polímeros preparados según 2, en varios disolventes apróticos de diferente momento dipolar.
5. Estudio de la estructura (naturaleza y distribución de secuencias de enlaces dobles conjugados) en los polímeros degradados tanto térmica como químicamente.

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS

DE PARTIDA

C A P I T U L O I

I - 1. GENERALIDADES

Siendo el propósito del trabajo el estudio comparativo de varios polímeros de cloruro de vinilo con grados de tacticidad variables, la primera parte ha de consistir necesariamente en la preparación de tales muestras de PVC.

Como es sabido, la preparación de polímeros estereoespecíficos se puede llevar a cabo por varios caminos distintos:

1. Catalizadores estereoespecíficos o de coordinación (Ziegler-Natta).
2. Polimerización iónica (catiónica o aniónica)
3. Efecto de la temperatura.

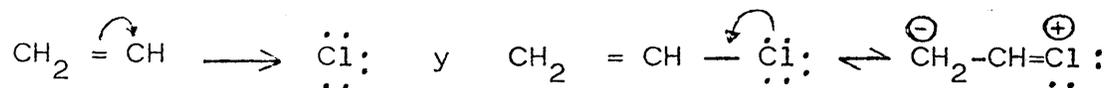
No es nuestra intención la descripción del fundamento de estos principios que, por otra parte, son objeto de capítulos clásicos en cualquier tratado de química macromolecular. Nos limitamos aquí a decir que los dos primeros dan lugar a estereoespecificidad porque el complejo formado por el iniciador y la cadena en crecimiento "orienta" la entrada de una nueva molécula de monómero según una determinada posición en el espacio.

En cuanto al efecto de la temperatura en la polimerización por vía radical, recordemos que las bajas temperaturas favorecen la formación de unidades sindiotácticas en la cadeu

na polimérica (27).

El fundamento detallado de estos mecanismos de polimerización para obtener polímeros estereoespecíficos, figura, aparte los tratados especializados, en Memorias de tesis realizadas en el Instituto de Plásticos y Caucho al mismo tiempo que la presente, por esta razón no se repiten aquí y nos limitamos a la cita bibliográfica (24 - 25) y a la descripción en su lugar correspondiente, del procedimiento elegido para la preparación de los distintos tipos de polímeros utilizados en el trabajo.

Sin embargo, conviene resaltar que el caso del cloruro de vinilo es siempre muy especial con respecto a los demás monómeros. Desde hace muchos años se sabe que este monómero no da lugar a polímeros estereoespecíficos mediante los dos primeros métodos de los señalados más arriba: Catalizadores Ziegler-Natta ó polimerización iónica. Las razones no han sido muy investigadas pero, hay que buscarlas sin duda en la competencia de los dos efectos del sustituyente Cl en la molécula y que son antagónicos en cuanto a la activación de la molécula para su polimerización por vía catiónica ó aniónica. Estos efectos son uno inductivo y otro electrómero:



Si el primero favorecería a la polimerización aniónica - el segundo representa el tipo de sustituyente necesario para

la catiónica. La existencia de ambos, aunque el primero no sea elevado debido a que daría lugar a dos átomos contiguos (C y Cl) con cargas del mismo signo, puede ser responsable de la no actividad de este monómero frente a los catalizadores de polimerización iónica.

Por otra parte, es posible que el sustituyente Cl no sea suficientemente voluminoso para que la orientación de la molécula al incorporarse a la cadena en crecimiento mediante catalizadores estereoespecíficos tenga lugar de una forma determinada como ocurre por ejemplo con los alquil-vinil-éteres. Por esta razón aunque la polimerización tiene lugar a veces (a bajos rendimientos) el polímero que se obtiene no es estereoespecífico o lo es solo en la medida en que ha actuado la temperatura de polimerización.

Otro aspecto interesante a mencionar en este capítulo del trabajo es que, siendo nuestro objetivo la influencia de la estereoespecificidad del polímero en su comportamiento térmico y químico, nos hemos esforzado en conseguir que la diferencia primordial entre las diferentes muestras (al menos para estudiar una serie completa de polímeros en el capítulo III) sea la estereorregularidad. Con este fin, se han realizado las polimerizaciones en condiciones tales que los pesos moleculares, los porcentajes de conversión, el tipo de iniciadores de monómeros, etc., sean idénticos para cada serie de -

muestras.

Antes de describir los métodos de polimerización utilizados, hemos creído conveniente dedicar algunas páginas al estudio teórico de la tacticidad del PVC y de su caracterización. Este estudio ha sido incluido ya en otras Memorias de nuestro laboratorio (24 - 26) pero en su realización, utilizando modelos atómicos para construir las diferentes clases de unidades estereoisoméricas del PVC han intervenido todos los investigadores que han trabajado sobre el PVC en nuestro grupo, razón por la cual se incluye en la presente Memoria - después de haberlo corregido.

I - 2. LA ESTEREOREGULARIDAD DEL PVC. SU CARACTERIZACION Y PREPARACION.

Hasta casi la década de los sesenta el PVC ha sido considerado como un polímero totalmente atáctico; su estructura admitida era siempre la deducida hacia 1940 de los trabajos de Marvel, quién mediante el estudio de la reacción de decoloración del PVC con Zn. y el análisis del polímero transformado llegó a la conclusión de que la cadena PVC es de tipo zigzag sin grandes posibilidades de otras estructuras (14).

En 1956 (28) G. Natta y P. Corradini analizaron las pequeñas partes cristalinas del PVC observadas con rayos X y

vieron que sus características correspondían a la estructura sindiotáctica. A partir de entonces, se adoptó casi con carácter definitivo la idea de que el PVC es de estructura preferentemente atáctica, con algunos segmentos muy cortos sindiotácticos.

Mientras que para otros polímeros, como el polimetacrilato de metilo, iban apareciendo métodos de preparación, que permiten conseguir la tacticidad deseada, en el caso del polícloruro de vinilo estos métodos no cambiaban su tacticidad y solo se observó que las temperaturas bajas de polimerización favorecen la formación de estructura sindiotáctica.

En lo que respecta a la determinación del grado de tacticidad, la divergencia entre el PVC y los demás polímeros - ha sido y continúa siendo mucho más profunda. Mientras que - para estos el espectro de IR ó de RMN presenta bandas características e inequívocamente atribuidas a las estructuras - iso, sindio y heterotáctica, en el caso del PVC sus espectros no han podido ser interpretados de una forma terminante e - incluso en el momento actual, la determinación del grado de tacticidad del PVC presenta serios problemas. Sobre este - punto se insistirá más adelante.

Hacia 1964, Krimm (20) Simanouchi (21) y Germar (29) - con sus respectivos colaboradores empezaron a estudiar los espectros de IR del PVC y la posible asignación de sus ban-

das a las estructuras tácticas correspondientes. Por su parte, varios autores de los que Bovey (22) es el más representativo, han intentado en meritorios trabajos la interpretación del espectro RMN con miras a la determinación de su contenido en sindio, iso y heterotacticidad.

En nuestra opinión, el trabajo de estos investigadores, cuyos resultados constituyen el único medio de que se dispone para medir la tacticidad del PVC, requiere alguna reflexión - suplementaria, al mismo tiempo que un examen de la propia tacticidad basado en los conceptos fundamentales de la estereoquímica de los compuestos orgánicos. Solo de esta forma nos parece posible una utilización correcta de sus conclusiones para medir la tacticidad del PVC. Creemos que los referidos - trabajos, al manejar conformaciones debidas a la rotación de los enlaces C-C sin analizar a fondo las posibilidades de existencia de cada conformación en las estructuras sindio é isotáctica pueden ocasionar varias confusiones. Por otra parte los razonamientos utilizados en la mayor parte de los trabajos no tienen en cuenta como base primordial, el hecho de que las estructuras sindio e isotáctica son diastereoisómeras y por lo tanto especies distintas. Como es sabido los diastereoisómeros presentan propiedades diferentes y no son convertibles entre sí mediante un aporte de energía. Dicho de otra forma son estructuras estables a diferencia de los isómeros

rotacionales que se pueden convertir el uno en el otro mediante un cambio energético susceptible de provocar la rotación del enlace C-C.

A pesar de esta última afirmación las conformaciones rotacionales en cadenas largas son considerablemente estables - ya que para que una rotación del enlace C-C tenga lugar es preciso que cada átomo de carbono arrastre en el giro a grandes segmentos de cadena para lo que se requiere una cantidad de energía considerable. Durante los últimos diez años, el análisis de las conformaciones rotacionales y de su influencia en el comportamiento de los polímeros está haciendo grandes progresos.

La determinación de las barreras de energía asociadas a las distintas conformaciones empieza a ser abordada de forma semicuantitativa. Otro aspecto esencial es la constatación de la interdependencia de las distintas conformaciones rotacionales de unidades adyacentes, lo que se traduce en una gran dependencia entre conformación rotacional y tacticidad.

Las páginas siguientes constituyen el resultado de nuestras reflexiones sobre el problema de la tacticidad del PVC basadas en la teoría de la estereoquímica general moderna. Con ayuda de modelos atómicos hemos podido construir secuencias de PVC conteniendo todas las conformaciones rotacionales posibles y sus combinaciones tanto en la estructura sindio -

como en la iso. Las figuras que utilizamos en esta exposición son la interpretación gráfica de las secuencias reproducidas en los referidos modelos atómicos.

LA TACTICIDAD EN EL PVC

Como se sabe, la polimerización de los monómeros vinílicos es la formación de secuencias por adición tipo "trans". Desde el punto de vista estérico las posibilidades de adición pueden esquematizarse como se muestra en la figura 1 (a,b,c). Para observar la distribución de los sustituyentes de cada carbono asimétrico en el espacio, imaginemos un observador situado en el plano de la figura que lanza una visual según la dirección que indican las flechas y que proyecta la posición de los sustituyentes sobre un plano perpendicular al de la figura, exactamente como se hace para las proyecciones de Newman. Los sustituyentes que están por encima del plano de la figura aparecerán a la derecha del observador; por el contrario, a su izquierda quedarán los sustituyentes situados por debajo de la figura.

Con ayuda de la figura 2 en la que representamos los dos tipos de carbono asimétrico posibles ("D" y "L") podemos describir el resultado del observador de la manera siguiente:

Figura 1-a. Todos los átomos asimétricos presentan la configuración "D" representada en la figura 2-a dando lugar -

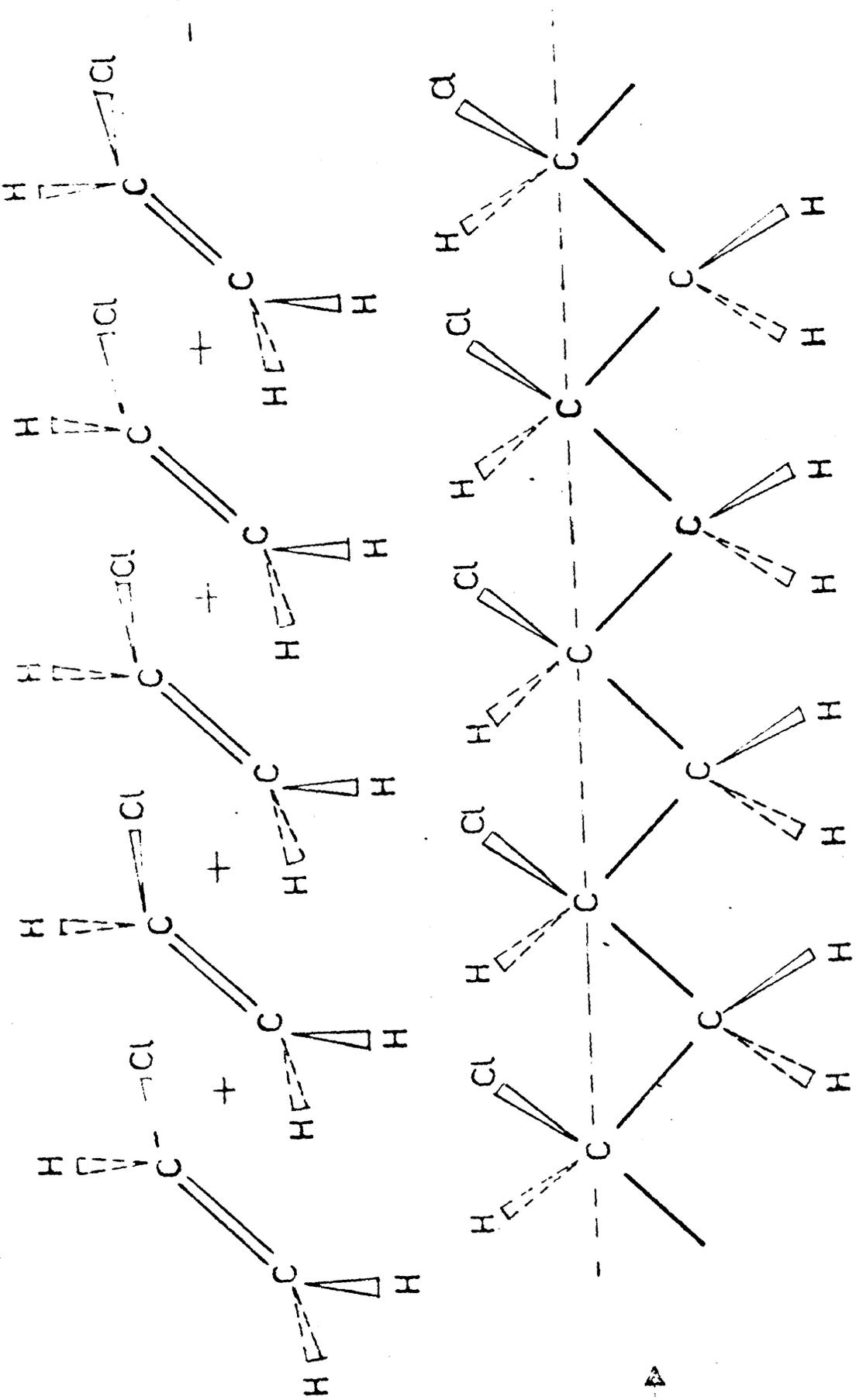


FIGURA 1 a

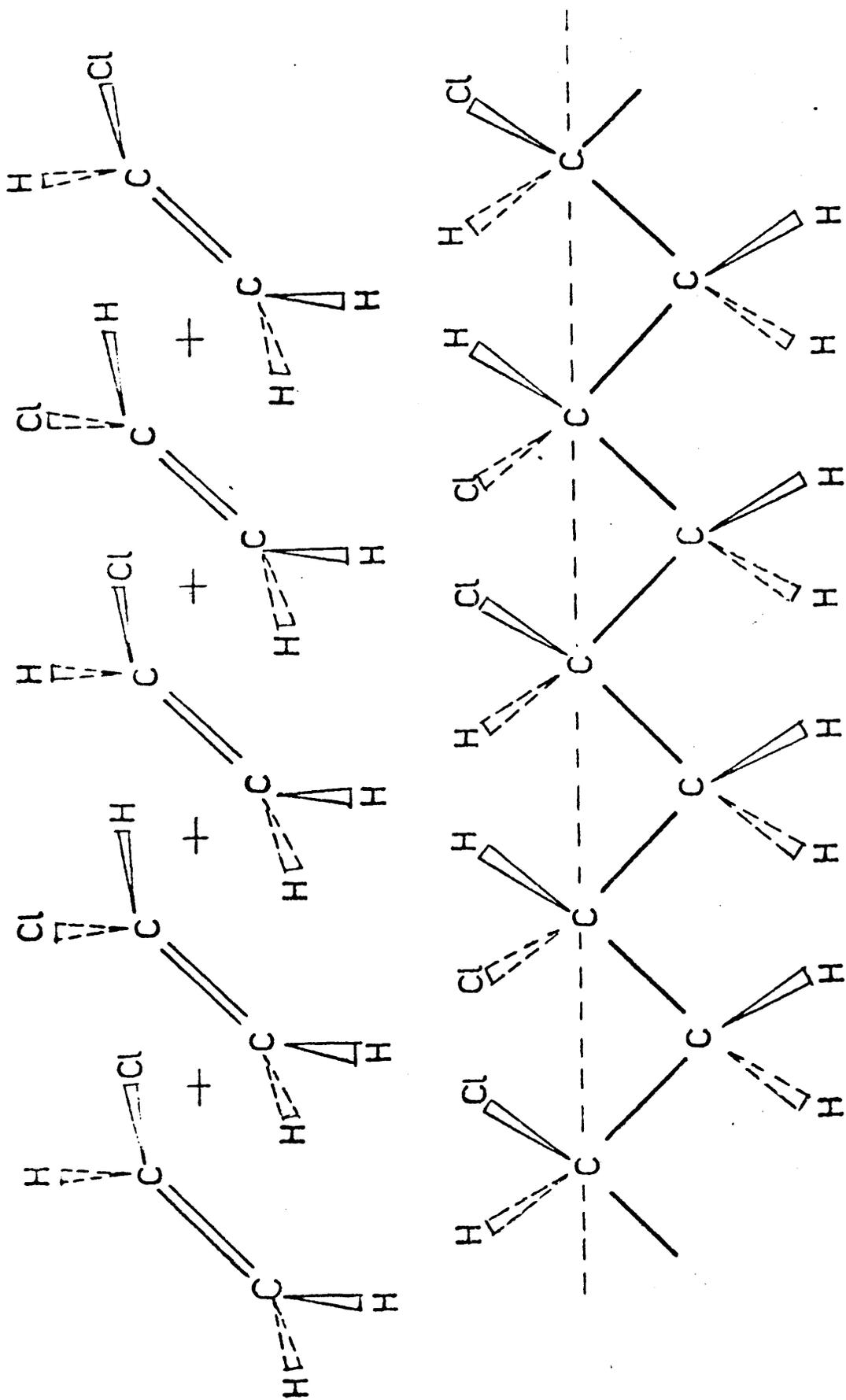


FIGURA 1 b

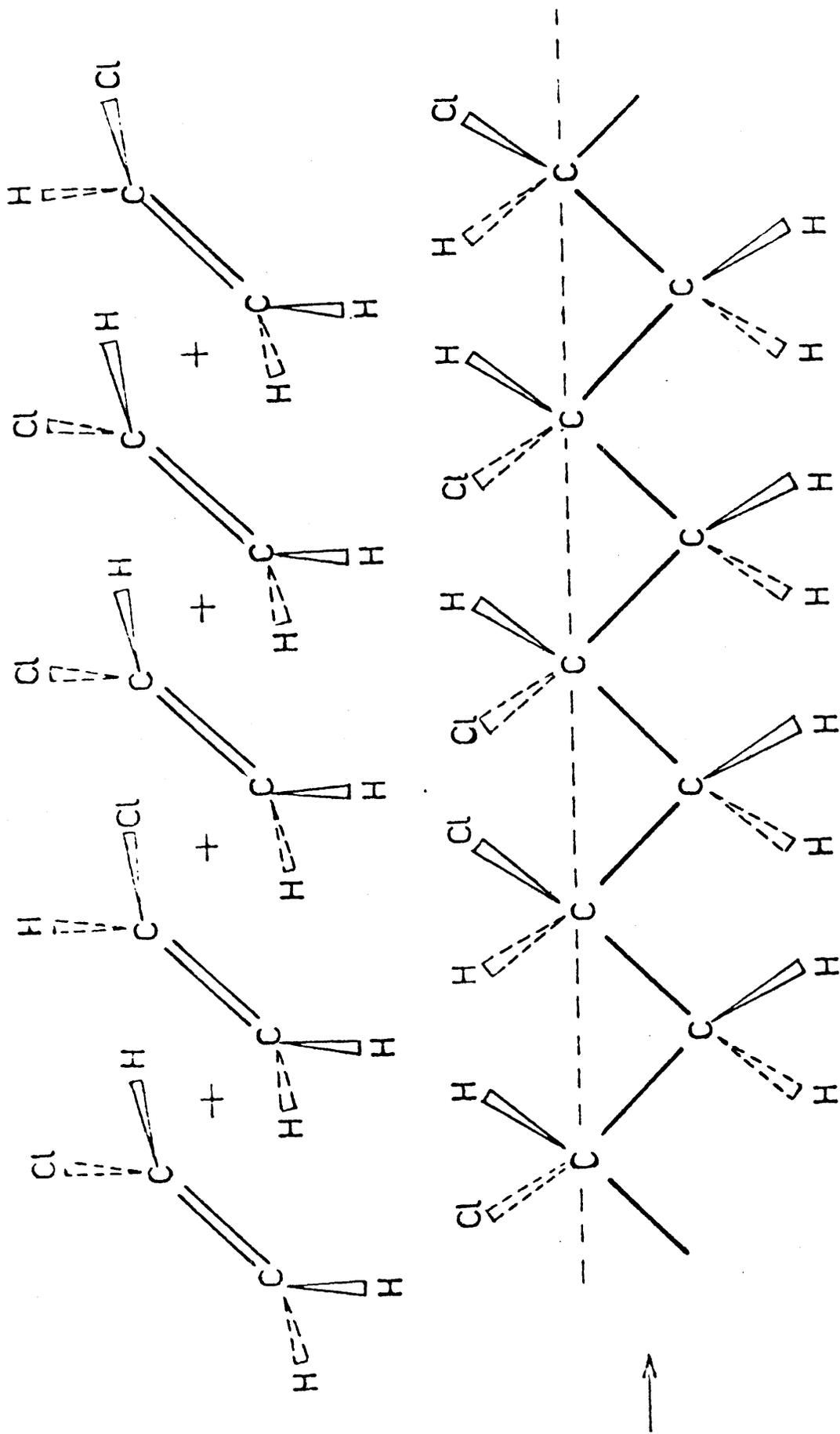


FIGURA 1 c

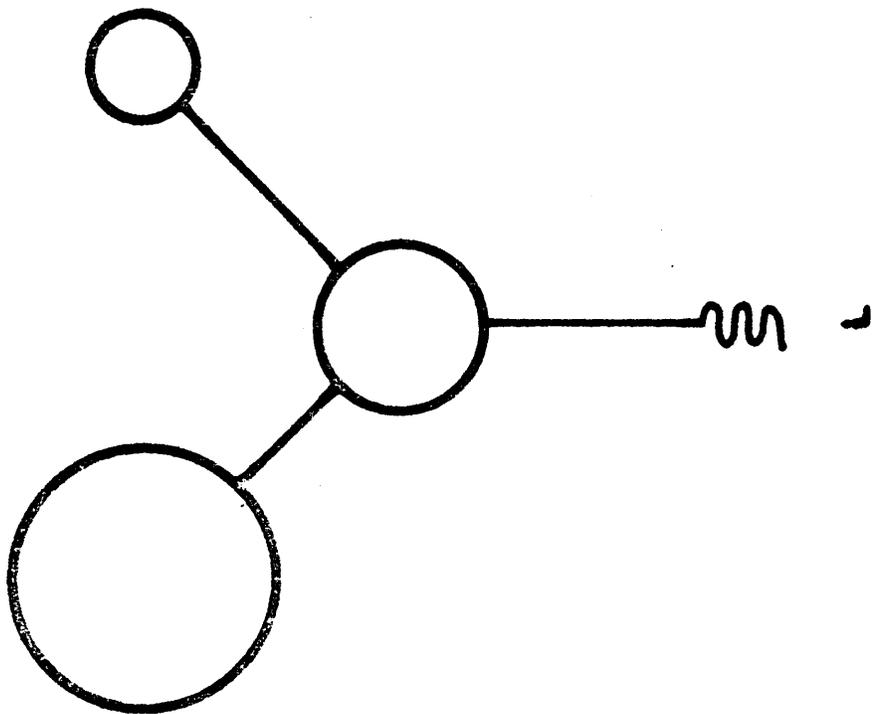
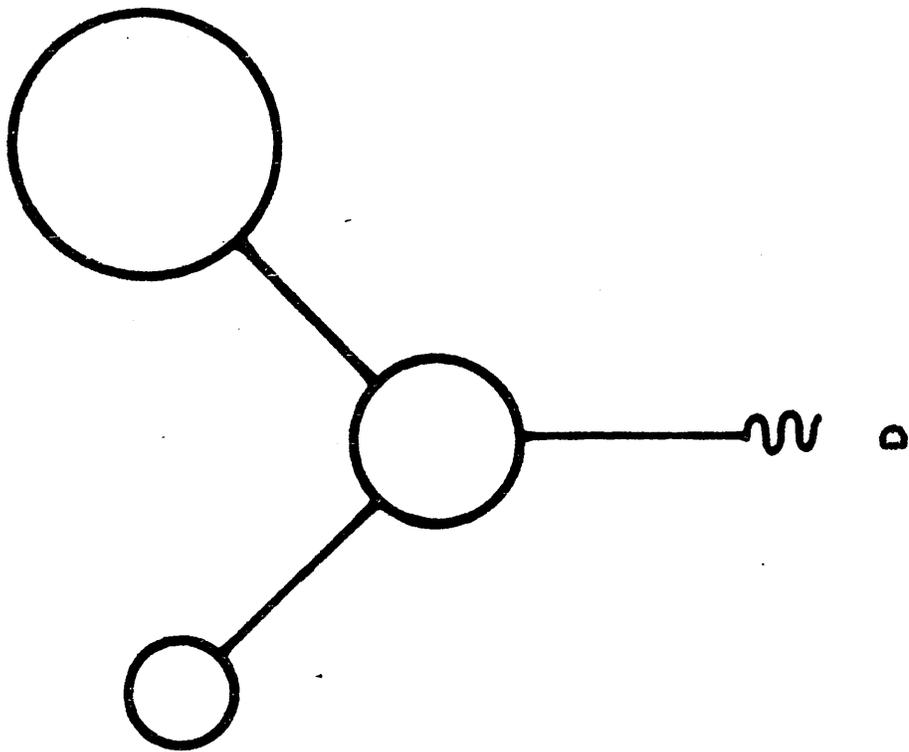


FIGURA 2

a un fragmento cuya configuración es DDDDD etc. de gran regularidad.

Figura 1-b. Las configuraciones "D" y "L" (Fig. 2) - aparecen rigurosamente alternantes dando lugar a un fragmento de cadena (DLDL) cuya regularidad estructural es distinta a la del caso 1-a.

Figura 1-c. Finalmente en el caso c los dos tipos de carbonos asimétricos, "D" y "L" aparecen arbitrariamente sin obedecer a una regla determinada. La configuración del fragmento dibujado es LDLLD, lo que representa una irregularidad estructural de la cadena con respecto a los dos primeros casos.

Además de los anteriores podríamos definir otra configuración que no sería otra cosa que la imagen especular de la figura 1-a, es decir, la configuración LLLLL. Esta cadena debe tener las mismas propiedades que la DDDDD y por ello nos limitamos a indicar aquí su existencia. Más tarde quedará bien definida.

Señalemos que en las proyecciones indicadas se omiten los grupos $-\text{CH}_2-$ que en la definición de la tacticidad no intervienen por tratarse de átomos de carbono con dos sustituyentes iguales (carbonos no asimétricos); las configuraciones "D" y "L" son entonces totalmente superponibles y no imágenes especulares la una de la otra.

Como queda indicado, en el caso a, todos los carbonos - asimétricos tienen la misma configuración "D" y en ellos, - (ver figura 2) el orden de los sustituyentes considerados en el sentido de las agujas de un reloj es: cadena-hidrógeno-cloro. Esta estructura que aparece como consecuencia de la - repetición de carbonos con la misma configuración, queda representada, utilizando las proyecciones de Fisher en la figura 3-a y constituye lo que se llama configuración isotáctica o más generalmente isotacticidad.

La configuración enantiómera de la anterior a la que nos hemos referido más arriba (formada exclusivamente por átomos de carbono asimétricos tipo "L" -figura 2-) sería igualmente una configuración isotáctica y sus propiedades deben ser idénticas a las de la estructura precedente, ya que se trata de - dos enantiómeros y como es sabido, las diferencias entre este tipo de estereoisómeros (imagen especular el uno del otro) no afectan para nada a sus propiedades físicas o químicas.

En el caso "b" de la figura 1, la alternancia de estructuras "D" y "L" significa que alternativamente aparecen en la cadena las dos posibles distribuciones de los sustituyentes - de carbonos asimétricos:

- cadena -hidrógeno - cloro ("D" en la fig. 2)
- cadena -cloro - hidrógeno ("L" en la fig. 2)

Esta configuración es la sindiotáctica.

Una primera diferencia entre las estructuras isotáctica y sindiotáctica se comprende inmediatamente si se tiene en cuenta que en la primera todos los carbonos asimétricos son de estructura superponible aunque en la realidad los sustituyentes de una misma clase (Cl, H ó C) puedan ocupar puntos situados en líneas muy desviadas como consecuencia de las rotaciones (por otra parte limitadas) de los enlaces C-C. Incluso como se verá más adelante las posiciones más estables no son precisamente las que corresponden a una alineación completa de los sustituyentes de una misma clase (cloro, hidrógeno, carbono contíguo). En el caso de la estructura sindiotáctica, dos átomos asimétricos contiguos no pueden ser superponibles a pesar de las posibilidades de rotación de los enlaces C-C. Esta diferencia entre ambas estructuras es fundamental; a pesar de ello la mayor parte de los trabajos aparecidos en la bibliografía pasan por alto este aspecto dando lugar a no pocas confusiones.

Es de gran interés en este trabajo, que relaciona la reactividad con la microestructura, hacer resaltar que las configuraciones isotáctica y sindiotáctica son diastereoisómeras entre sí. Esto puede apreciarse en el esquema representado en la fig. 2.bis, en el que se han considerado dos átomos de carbono asimétricos, que es la longitud mínima de cadena -- (diada) en que pueden definirse la iso ó sindiotacticidad. -

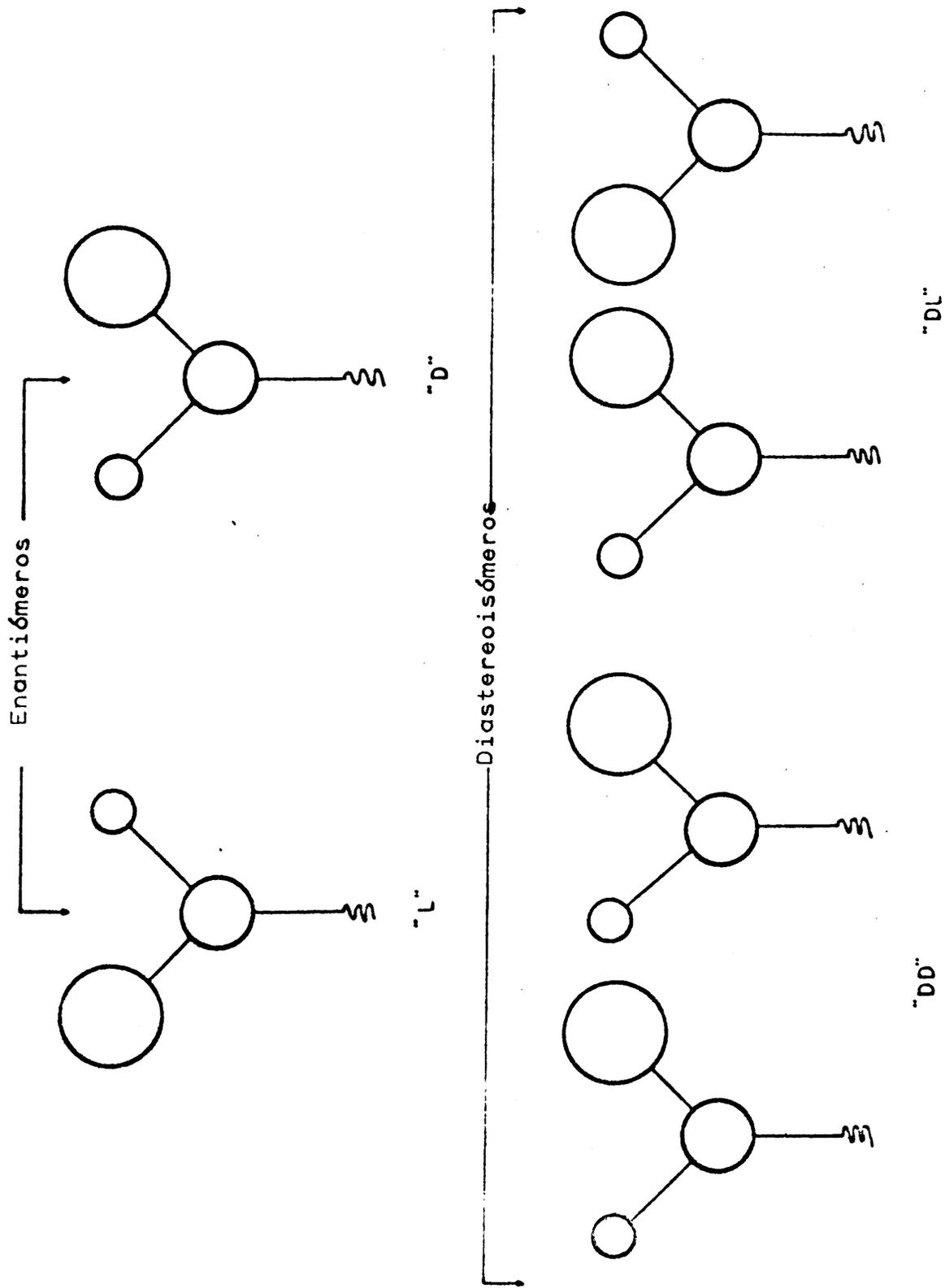


FIGURA 2 - Bis

Estas diadas pueden tomarse como la unidad de repetición para formar secuencias isotácticas y sindiotácticas respectivamente.

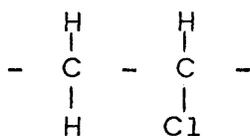
La estructura c (fig. 1-c) comprende los dos tipos de carbono asimétrico que forman las estructuras isotácticas y sindiotácticas pero, a diferencia de estas, la distribución de dichos carbonos no obedece a ninguna regla sino que es completamente al azar. El concepto de sindiotacticidad o isotacticidad (en general tacticidad) solo podría aplicarse aquí a nivel de diadas. Este tipo de estructura estérica se conoce con el nombre de heterotáctica y su representación es la fórmula c de la figura 3.

Dado que los diastereoisómeros presentan diferencias muy acusadas en sus propiedades físicas y químicas, y esto es igualmente cierto para los polímeros con estructuras diastereoisómeras, era de esperar que en el caso del PVC la presencia de secuencias formadas exclusivamente por diadas iso ó sindiotácticas podría conferir al polímero un comportamiento diferente en sus reacciones químicas en relación con el tipo, grado y distribución de tacticidad. En efecto, si se observan las estructuras a, b y c de la figura 3 se puede apreciar fácilmente que mientras los átomos de hidrógeno de los grupos $-CH_2-$ tienen el mismo entorno y son por lo tanto equivalentes en la estructura sindiotáctica, en el caso de la isotáctica -

los referidos hidrógenos no tienen el mismo entorno y son en consecuencia diferentes entre sí, igualmente son diferentes con respecto a los de la estructura sindiotáctica. Esto pone de manifiesto la gran diferencia entre las estructuras diastereoisómeras iso y sindiotáctica que deben presentar propiedades físicas y químicas diferentes.

El conocimiento de las estructuras diastereoisómeras que acabamos de estudiar no es suficiente para investigar la relación íntima entre la microestructura del PVC y su reactividad, y menos aún para la interpretación de los espectros infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN) que pueden permitir la determinación del grado de sindiotacticidad del polímero.

Si consideramos una unidad monomérica en la cadena



Las dos conformaciones más estables son como es sabido, - la "trans" (T) y la "gauche" (G) que podemos representar utilizando las proyecciones de Newman como se indica en la fig. 4.

Existe otra conformación "gauche" que suele llamarse "G'" y que se representa igualmente en la figura 4.

La introducción de estas conformaciones en la estructura

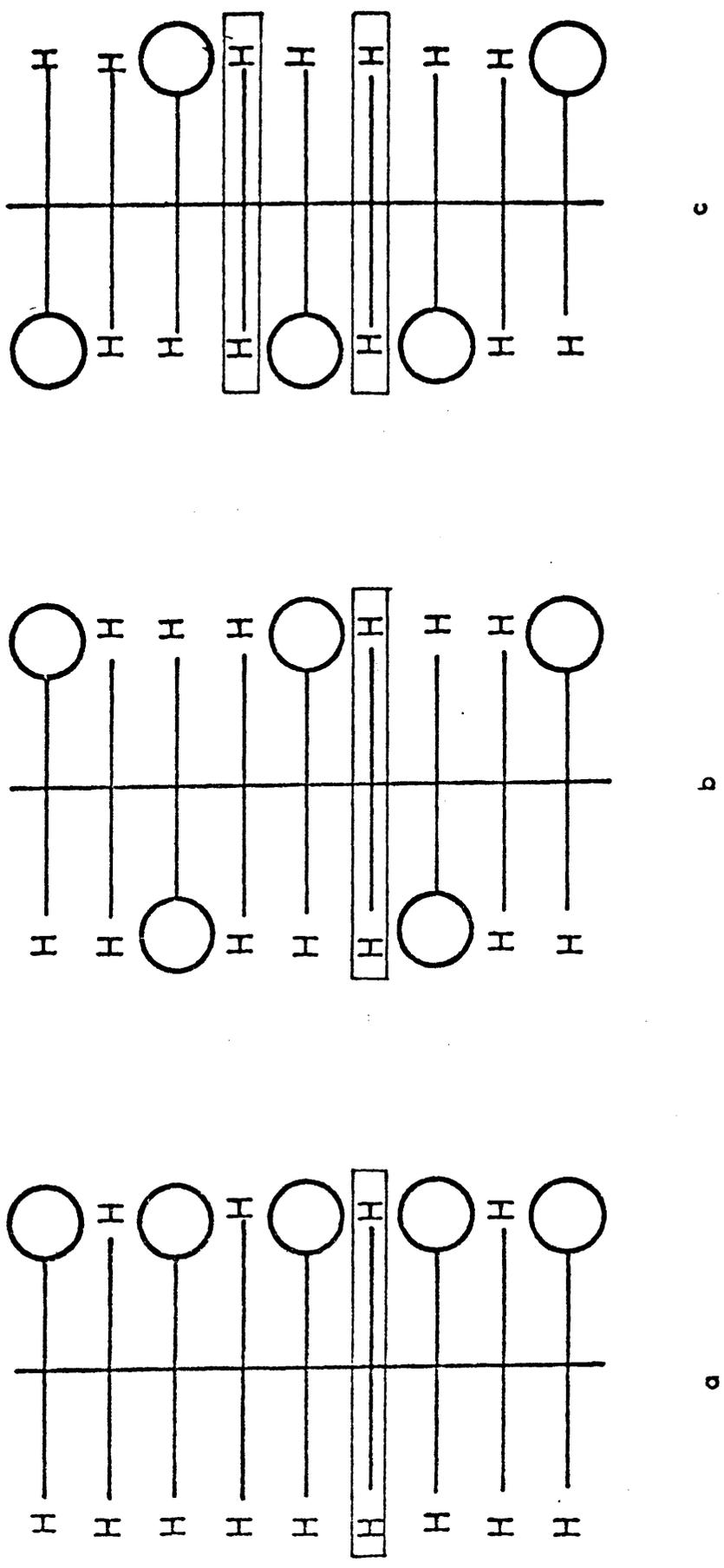


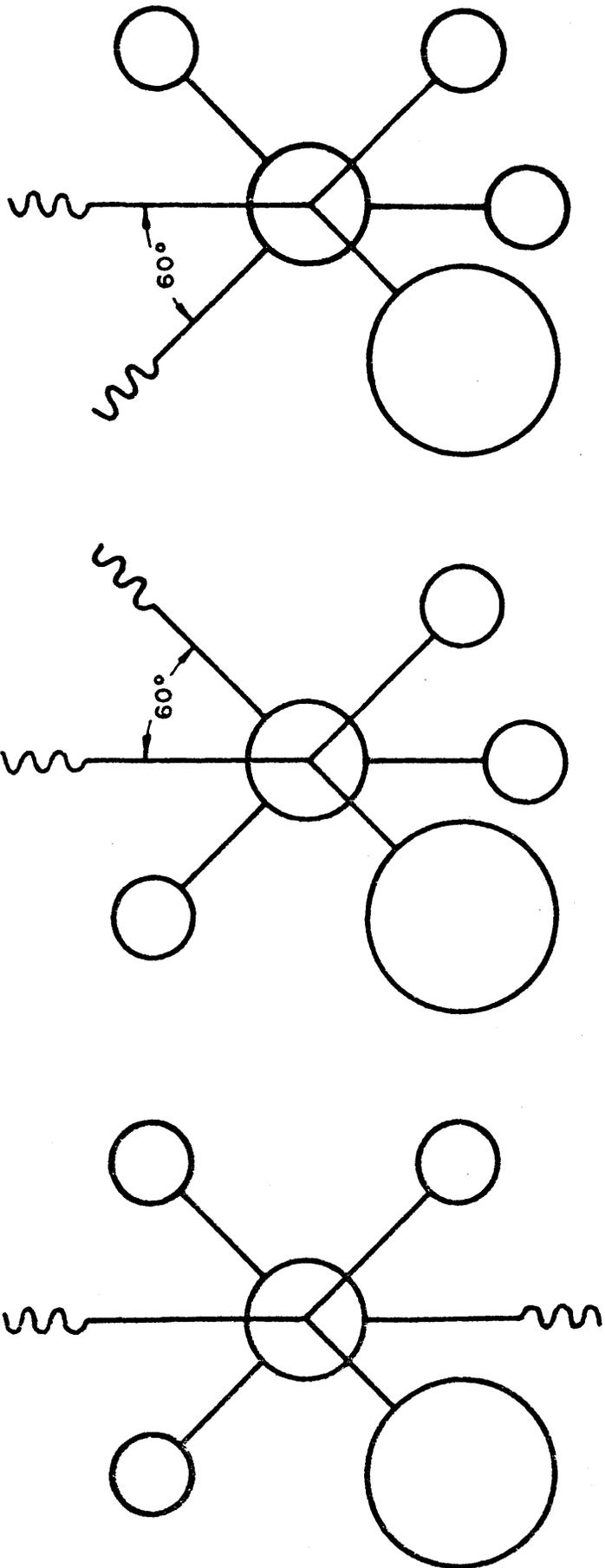
FIG. 3. Proyecciones de Fisher para diferentes configuraciones en el PCV

del PVC va a proporcionar nuevas posibilidades estructurales, tanto en la configuración sindio como isotáctica; en efecto: si consideramos un segmento de cadena de cinco átomos de carbono por ejemplo, es fácil deducir la aparición de diadas - cuya conformación puede ser TT, TG, GT y GG y esto independientemente de la tacticidad; a medida que aumenta el número de átomos de la cadena las posibilidades conformacionales son más numerosas.

Mediante otros estudios con nuestros modelos atómicos - (tipo COURTAULD) hemos podido concluir que la estructura representada en la figura 5 es absolutamente imposible. En ella deben coexistir dos átomos de C, de Cl ó uno de C y otro de Cl, situados en un mismo plano paralelo al que contiene la cadena carbonada. Esta circunstancia es imposible por cuestiones estéricas: sólo cuando la cadena está sometida a una determinada tensión o flexión puede darse este tipo de estructura por lo que su proporción en la cadena del PVC debe ser muy pequeña.

El examen detallado de la figura 6-a muestra que la estructura anterior que llamaremos "prohibida" aparece en las conformaciones TT, TG y GG. La TG' por el contrario puede repetirse con los modelos atómicos cuantas veces de desee dando lugar a un segmento de cadena de gran regularidad.

En consecuencia, para la diada isotáctica como elemento -



" GAUCHE " (G)

" GAUCHE " (G)

" TRANS " (T)

FIGURA 4. Proyecciones de Newman

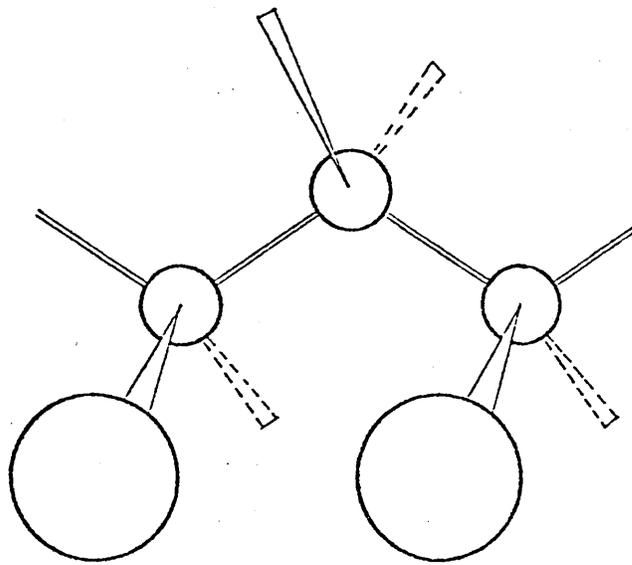
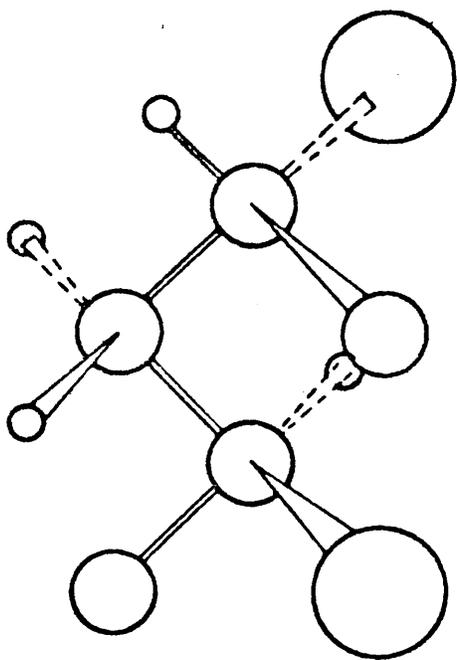
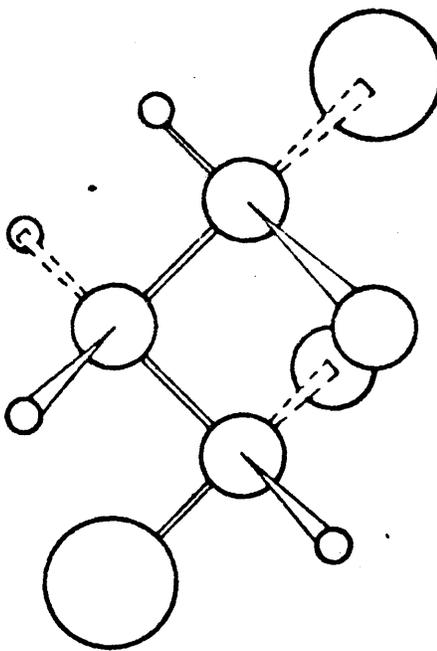


FIGURA 5

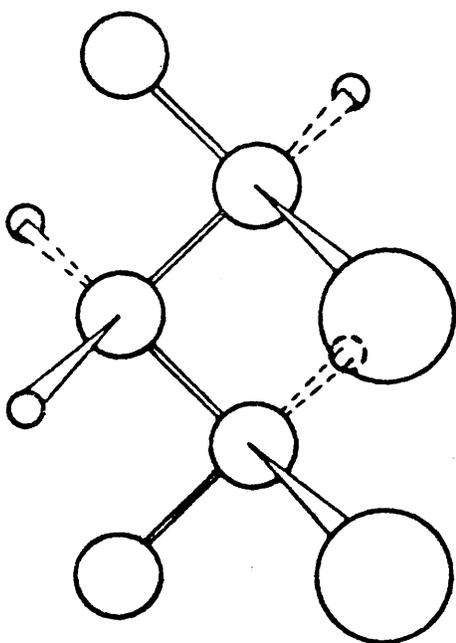
TG



GG



TT



TG'

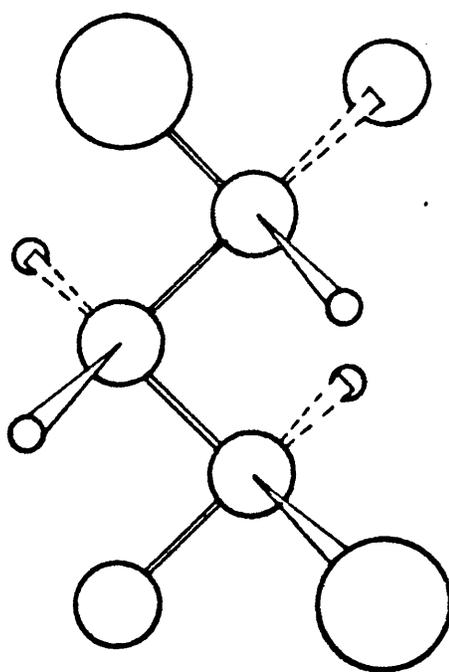
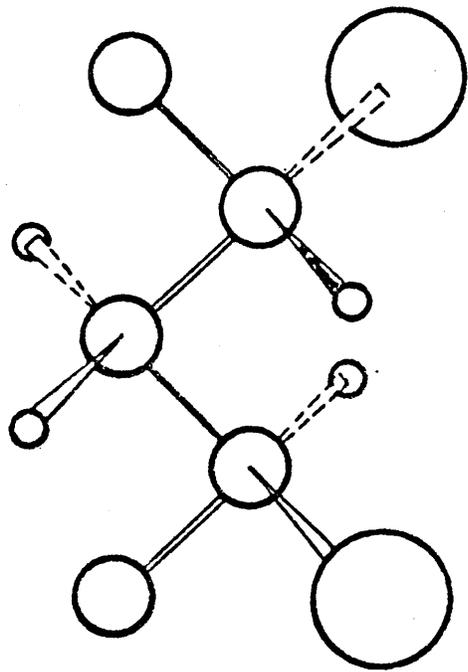
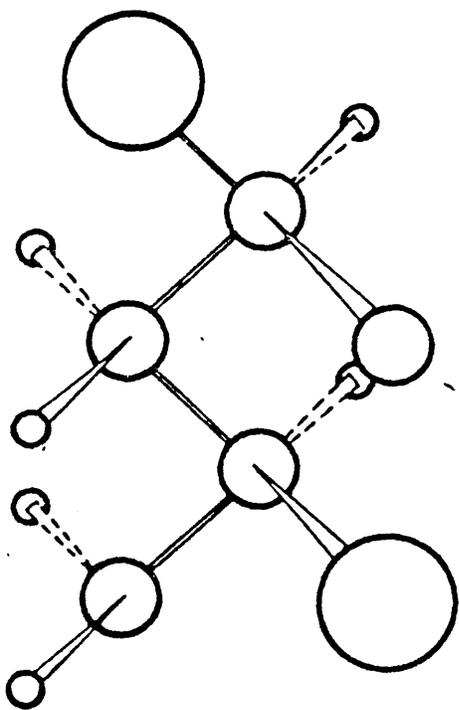


FIG. 6.a. Conformaciones para una diada isotáctica

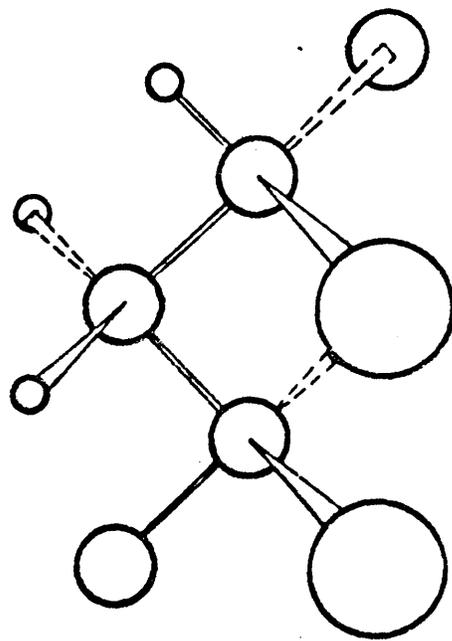
TT



TG



TG'



GG

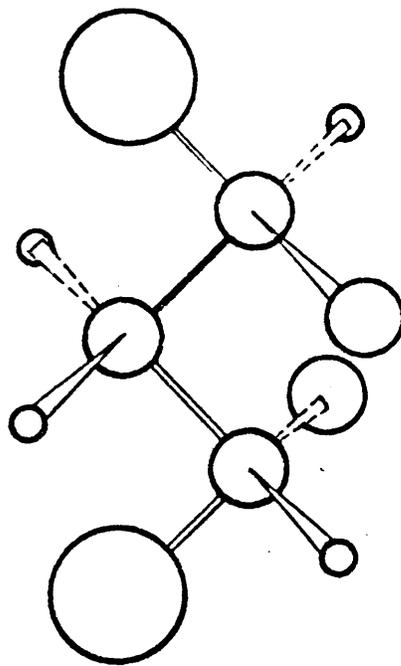


FIG. 6.b. Conformaciones para una diada sindiotáctica

de repetición para formar una secuencia isotáctica solo la conformación TG' es posible.

La conformación GG modificada de forma que los átomos de carbono y cloro situados debajo del plano en la figura 6-a aparezcan situados en planos diferentes como consecuencia de una ligera rotación del enlace C-C nos parece algo probable. Sin embargo, en el caso de existir esta conformación debe ser muy poco frecuente y desde luego siempre aislada ya que no sería posible desde el punto de vista estérico la existencia de dos unidades de este tipo contiguas.

En el caso de la diada sindiotáctica (figura 6-b) y siempre según nuestras estimaciones, las conformaciones TG y TG' son "prohibidas" según nuestra definición anterior (fig. 5). La formación de secuencias TTTT es posible y fácil mientras que la configuración GG tiene que existir, por imposición estérica de forma aislada sin que sea posible siquiera la formación de dos diadas GG contiguas. Por lo tanto, según nuestros trabajos, para una diada sindiotáctica:

1. Las conformaciones TT y GG son posibles.
2. La conformación GG solo puede existir de forma aislada.

Lo dicho hasta ahora se refiere a diadas solamente y el razonamiento seguido se basa en estas diadas como unidad de repetición para dar lugar a secuencias totalmente sindiotácti

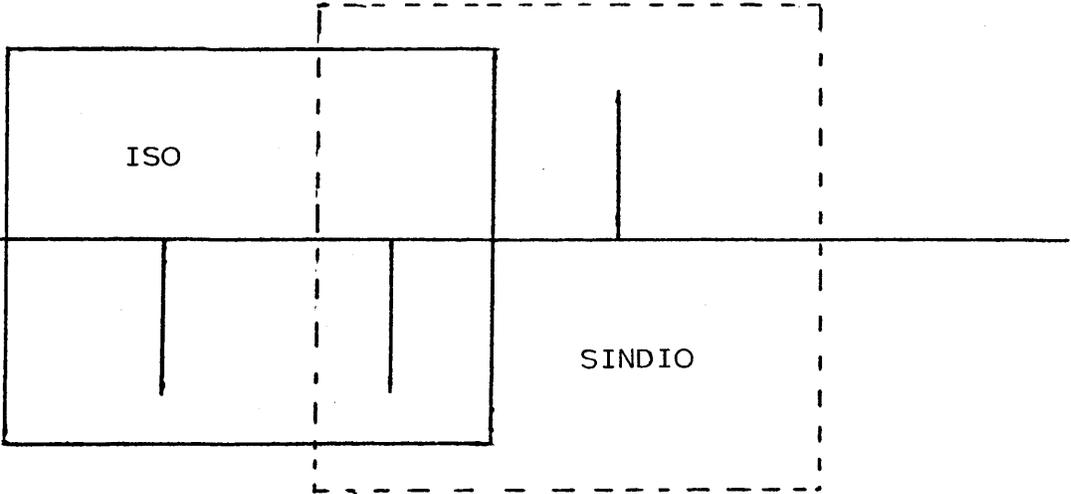
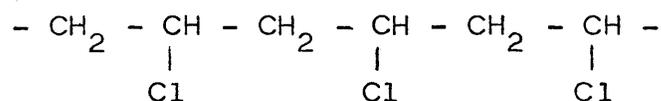
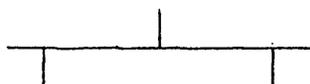


FIGURA 7

cas o isotácticas. En realidad, la longitud mínima de tacticidad puede decirse que es la triada



podemos representar así



(triada sindiotáctica)



(triada isotáctica)

Según las consideraciones anteriores, estas triadas pueden tener las configuraciones siguientes: TTTT y TTGG (sindio) y TG'TG' (iso).

Sin embargo, el caso del policloruro de vinilo especialmente, las partes heterotácticas, son de gran importancia por ser las más abundantes en los polímeros obtenidos por métodos convencionales.

El trozo de cadena mínimo heterotáctico (con 3 átomos de Cl) puede representarse como aparece en la figura 7. En ella se indica que esta triada puede considerarse formada por una diada iso y otra sindio con un átomo de Cl interviniendo en ambas estructuras. Las conformaciones posibles, según nuestros trabajos son en este caso:

TTTG y TTG'T

y presentan ligeras diferencias según que las unidades precedentes o posteriores sean a su vez T ó G.

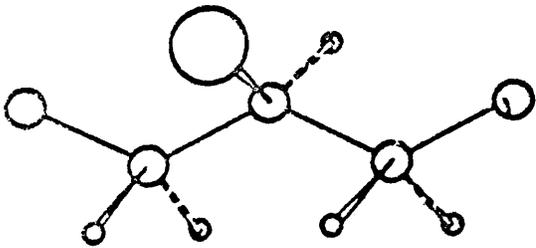
Los resultados anteriores concuerdan muy bien con los obtenidos por Lim Kolynsky y col. (31) al estudiar los espectros IR y RMN de los isómeros dl-, db; meso-, meso-; y dl-meso- del 2,4,6-tricloroheptano que es aproximadamente una triada del PVC.

Veámos ahora como las conformaciones anteriores influyen en la aparición de estructuras isoméricas con respecto a los átomos de Cloro. Estas estructuras vienen definidas por los átomos que están en posición "trans" con respecto al Cloro y a través de los dos enlaces C-C contiguos a éste y dependen de las conformaciones de cadena. Por otra parte tales estructuras isoméricas con respecto al átomo de Cloro, son las responsables directas, según los trabajos realizados en nuestro Instituto, de la reactividad del PVC, mientras que los trabajos de Krimm (20) y Bovey (22) han atribuido respectivamente las bandas del espectro IR y RMN a dichas conformaciones respecto del Cloro.

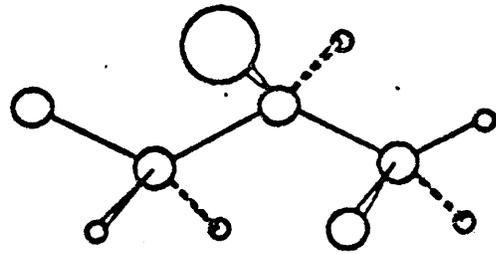
En la Fig. 8 reproducimos estas conformaciones que denominamos $S_{HH'}$, $S_{CH'}$, $S_{HH'}$, y $S_{CH'}$, según la nomenclatura introducida por Krimm, para indicar qué átomos se encuentran en posición trans respecto al Cloro.

La estructura S_{HH} corresponde a un átomo de Cloro que tie

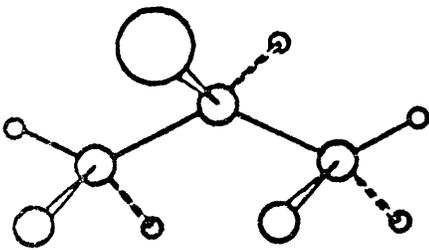
S_{HH}



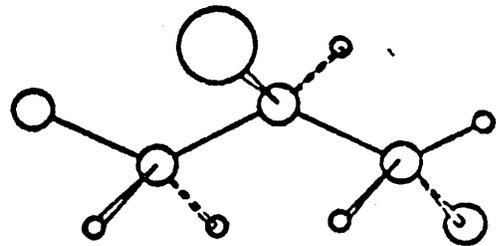
S_{HHI}



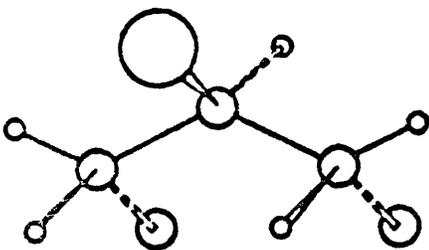
S_{HHII}



S_{HC}



S_{CC}



S_{HIC}

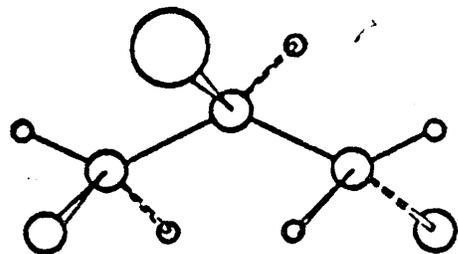


FIGURA 8

ne dos átomos de Hidrógeno en posición trans a izquierda y derecha; la S_{CH} corresponde a un Cloro que tiene respectivamente átomos de C y H en posición trans; las otras estructuras en las que aparece H', corresponden a átomos de Cloro - que tienen un átomo de H en posición trans pero dentro de una conformación G'.

Teniendo en cuenta la Fig. 8 y cuanto llevamos expuesto, se puede concluir que:

- Las estructuras isoméricas S_{HH} están asociadas a conformaciones TT que se dan preferentemente en la configuración - sindiotáctica.

- Las S_{CH} corresponden a conformaciones G (TG ó GG), - más estables en configuraciones isotácticas.

- Las $S_{HH'}$ ó $S_{CH'}$ corresponden a conformaciones G' tanto isotácticas como sindiotácticas.

Cuanto acabamos de resumir va a servir para determinar, - al menos de una forma relativa, el grado de estereorregularidad del PVC. La resonancia magnética nuclear y la espectrografía IR, son las técnicas que se utilizan desde que los espectros RMN e IR del PVC han podido ser estudiados.

Las frecuencias de vibración en IR del enlace C-Cl son - muy sensibles a la estructura conformacional de la molécula (32). Parece ser que esta sensibilidad es debida a la inter-

acción de las vibraciones de tensión del enlace C-Cl con las vibraciones de flexión del esqueleto -C-C-C-.

Según esto las frecuencias de absorción de las estructuras isoméricas S_{HH} (en que el átomo de cloro está en diferente plano que el del esqueleto -C-C-C-) serán distintas de las frecuencias correspondientes a las estructuras S_{CH} en que la interacción antes apuntada debe ser mucho mayor por estar el átomo de cloro en el mismo plano que parte de la cadena -C-C-C-. Las estructuras S_{HH} presentan igualmente posibilidades de interacción de las vibraciones antes mencionadas y deben por lo tanto dar lugar a absorciones propias en el espectro IR.

Teniendo en cuenta que las estructuras S_{HH} se dan preferentemente en la conformación sindiotáctica (diada) y que las estructuras S_{CH} ó S_{HC} son mucho más favorables en la diada isotáctica el espectro IR del PVC puede proporcionar una información muy valiosa sobre el grado de sindiotacticidad del polímero. En efecto, según los trabajos más recientes sobre el espectro IR del PVC (31) (20) (22), basados en el estudio de sustancias modelo con estructuras estereoisómeras perfectamente conocidas y determinadas, las absorciones debidas a estructuras S_{HH} y $S_{HH'}$ son las responsables de las bandas típicas del PVC a 610 cm^{-1} y a 635 cm^{-1} respectivamente, mientras que las estructuras S_{CH} absorben a 685 cm^{-1} . Este

hecho sugiere la utilización de las relaciones de densidades ópticas (proporcionales a la concentración)

$$\frac{A_{610 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{ó} \quad \frac{A_{635 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}$$

como medida relativa de la proporción de sindiotacticidad del PVC a partir de su espectro IR.

Hay que advertir que esta "proporción de tacticidad" es válida a nivel de diadas y que éstas (sindio o iso) pueden formar parte de secuencias heterotácticas.

Se podría objetar que parte de las estructuras S_{HH} pertenecen a configuraciones isotácticas del mismo modo que las sindiotácticas poseen también estructuras isoméricas S_{CH} y que las estructuras S_{HH} pueden aparecer en cantidad apreciable en la configuración sindio como en la isotáctica. Las dos primeras objeciones no tienen gran validez para nuestros fines ya que las conformaciones más estables (31) para las estructuras sindio e isotácticas son respectivamente TTTT (que da lugar a S_{HH}) y IGTG (que origina preferentemente S_{CH}).

En cambio la estructura isomérica S_{HH} , que absorbe principalmente a 635 cm^{-1} , ofrece mayores dudas a nuestro juicio

por corresponder a conformaciones de ambos diastereoisómeros (sindio e iso). Por esta razón hemos adoptado en nuestro trabajo la primera de las relaciones de densidades ópticas antes mencionadas.

La diferente naturaleza de los grupos $-CH_2-$ de las estructuras iso y sindiotáctica, como queda explicado anteriormente, (Fig. 3) proporciona otra posibilidad de medir la estereorregularidad del PVC a partir del espectro IR.

En efecto, Germar ha estudiado (29) las bandas de absorción de los grupos $-CH_2-$ del PVC llegando a la conclusión de que las dos posibles estructuras isotácticas (enantiómeras entre sí) por ser equivalentes desde el punto de vista energético deben absorber a la misma longitud de onda (1434 cm^{-1}), mientras que las dos posibles estructuras sindiotácticas -- (II y GG), diferentes entre sí, absorben a 1428 cm^{-1} y 1434 cm^{-1} . La proporción de estructuras GG sindio es muy pequeña, por lo que su contribución a la absorción a 1434 cm^{-1} es casi despreciable comparada a la absorción de las estructuras isotácticas.

En consecuencia la relación de densidades ópticas

$$\frac{A_{1428\text{ cm}^{-1}}}{A_{1434\text{ cm}^{-1}}}$$

es también una medida de la estereorregularidad del PVC.

En lo que se refiere al espectro de RMN del PVC se puede decir que su interpretación no es aún completamente satisfactoria. No obstante, con los datos con que disponemos en el momento de redactar el presente trabajo, es posible conseguir una estimación semicuantitativa de la estereorregularidad del policloruro de vinilo. El fundamento de la aplicación de la RMN es similar al explicado para el infrarrojo y se basa en el hecho ya indicado anteriormente de que el entorno de los protones β (grupos $-\text{CH}_2-$) es diferente para las diversas estructuras sindio o isotácticas; los protones en α (grupo $-\text{CHCl}-$) presentan igualmente entornos que dependen de la configuración de la cadena.

Según los trabajos más recientes (33) las bandas correspondientes a los protones β pueden descomponerse en tres triplete uno a $7,71\tau$ que correspondería a diadas isotácticas y dos a $7,91$ y $7,95\tau$ atribuidas a dos tipos de diadas sindiotácticas; pero en este punto no hay acuerdo entre los diferentes autores (Bovey, Johnsen, Tincher,...).

Las bandas de los protones α ofrecen mayores posibilidades según los trabajos citados; no obstante, es preciso, recurrir a aparatos de 220 Mhz. para conseguir una resolución satisfactoria. En estas condiciones Pham asegura (33) que los tres quintupletes que aparecen a $4,95$; $5,55$ y $5,72\tau$ pueden ser atribuidos a triadas sindio, hetero e isotácticas

respectivamente.

La RMN del carbono 13 que se está desarrollando mucho en la actualidad, puede ser la solución definitiva del problema.

PARTE EXPERIMENTAL

I - 3. Preparación de Polímeros

PURIFICACION DE PRODUCTOS

Iniciador. El azobisisobutironitrilo fué purificado de la forma siguiente: en un vaso de precipitados se preparó una disolución saturada del iniciador en metanol a una temperatura de 50°C. Una vez filtrada a vacío a través de una placa especial se dejó cristalizar lentamente. La operación de cristalización se llevó a cabo dos veces consecutivas; el producto recogido en la última experiencia se secó en estufa de vacío a temperatura ambiente para evitar la descomposición del iniciador.

El cloruro de vinilo fué destilado en línea de alto vacío (fig. 9) antes de ser utilizado en la polimerización en todas las experiencias.

I-3.a. POLIMEROS P_1 , P_2 y P_3

Polímero P_1 : PVC preparado en suspensión

El policloruro de vinilo obtenido en suspensión se preparó en un autoclave de 250 c.c. de capacidad, susceptible de ser agitado mediante un sistema mecánico accionado por un motor eléctrico.

A una solución de 140 gramos de agua y 0,7 gr. de sal sódica de ácido polimetacrílico, previamente enfriada a -30°C por inmersión del autoclave en metanol, enfriado con un termostato de bajas temperaturas, se añadieron 48 gr. de cloruro de vinilo con 0,24 gr. de peróxido de benzoilo disueltos. La adición del cloruro de vinilo se hizo en estado líquido a -30°C .

Una vez cerrado el autoclave y colocado el sistema en agitación y calefacción, se realizó la polimerización durante 24 horas a 52°C . El polímero separado por centrifugación se lavó repetidas veces con agua acidulada con ácido clorhídrico y con agua destilada, secándose a continuación a 40°C y a vacío. La purificación del polímero se realizó por repetidas operaciones de solución en dioxano y reprecipitación con agua destilada.

El tanto por ciento de conversión obtenido fué de 68%.

Polímeros P₂ y P₃

Se trata de dos polímeros realizados según el procedimiento descrito en I-3.b.

I - 3.b. POLIMEROS U

Material Utilizado

- Línea de vacío con difusora de mercurio (fig.9)

- Reactor de polimerización de doble camisa (fig. 10)
- Ultracriostato "Colora" para ensayos a baja temperatura.
- Pistola de desecación a vacío.
- Lámpara de Rayos Ultravioleta (Philips HP, 125W, TYP 103153)
- Material diverso: Dewars, material de vidrio, agitadores magnéticos, etc.

Productos

- α - α' - Azobisisobutironitrilo (FLUKA)
- Cloruro de vinilo (REPOSA)
- Metanol

Procedimiento

A la entrada 1 de la línea de alto vacío (fig.9) se adapta el tubo de polimerización por la entrada "a" en el que previamente se había depositado la cantidad de iniciador fijado.

Manteniendo cerradas las llaves "2" y "3" se hace vacío en el reactor de polimerización que contiene la cantidad necesaria de iniciador y un agitador magnético. Al mismo tiempo se enfría con nitrógeno líquido el tubo de destilación - (conectado a "2") que contiene el monómero pesado.

Alcanzado el vacío en el reactor se abre la llave 2 hasta alcanzar el alto vacío (10^{-6} mm. Hg.) en los dos recipientes.

Finalmente se realiza la destilación separando el Dewar

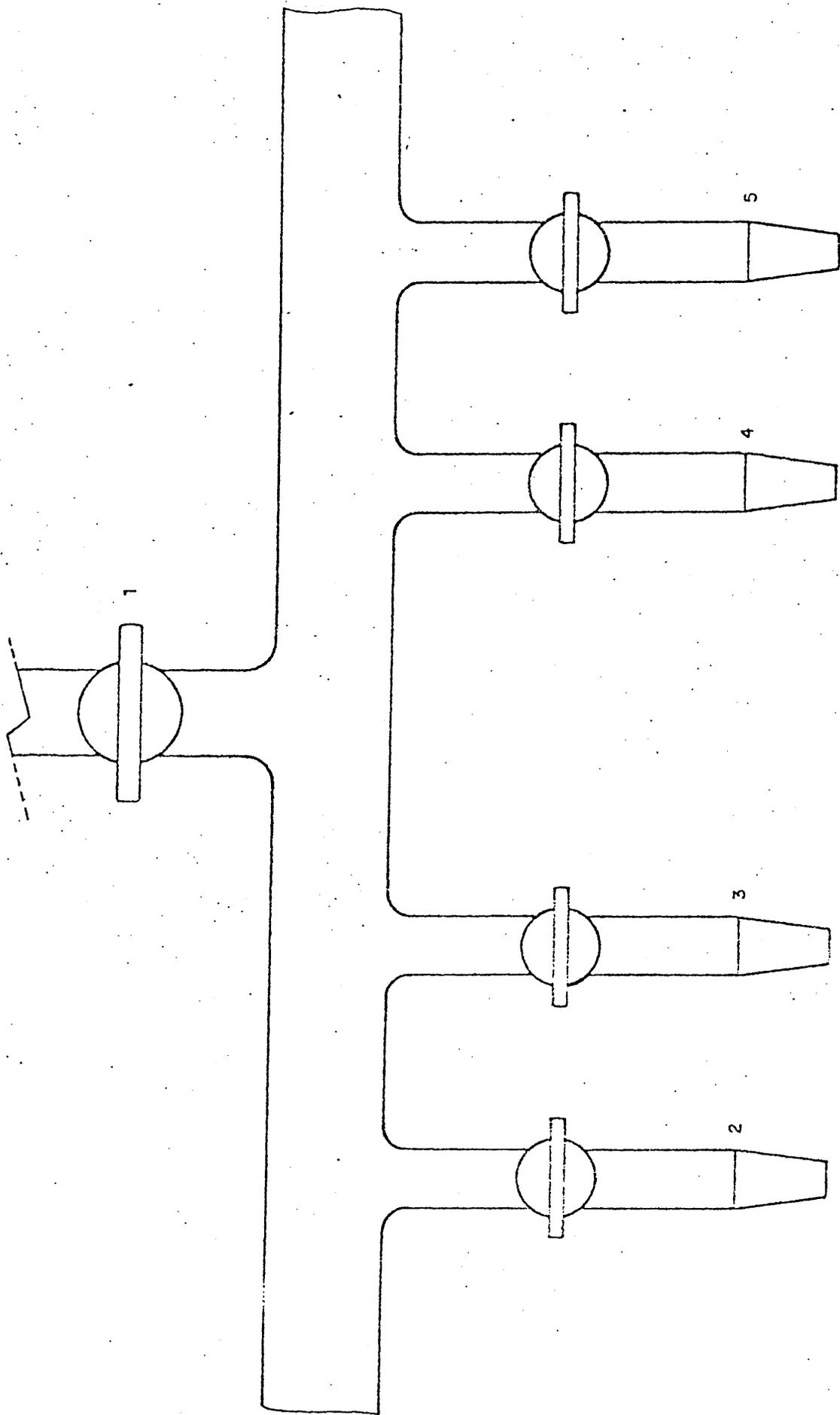


FIG. 9. Zona de la línea de alto vacío utilizada en la destilación del monómero y llenado del reactor de polimerización .

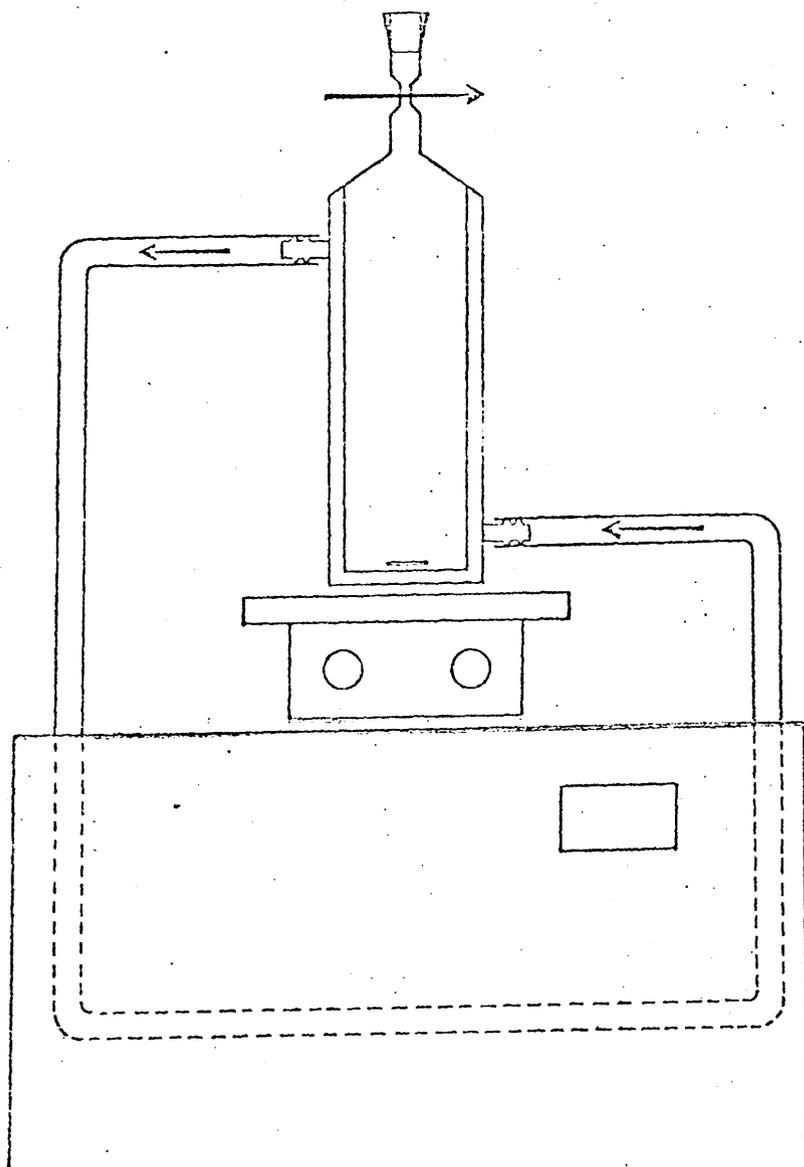


FIG. 10. REACTOR DE POLIMERIZACION

que enfriaba la cantidad adecuada de cloruro de vinilo cerrando la llave 1 con lo cual el producto pasa directamente al reactor de polimerización.

El reactor de polimerización se cierra a la llama por un estrangulamiento previamente realizado en "a". Una vez el tubo cerrado, se procede a termostatar la masa de reacción a la temperatura de polimerización. Esta operación se lleva a cabo con un Ultracriostato "Colora" que bombea una corriente de metanol, a la temperatura conveniente a través de la doble camisa del reactor. Para llevar a cabo la polimerización a la temperatura programada se utiliza la radiación ultravioleta capaz de producir radicales con el azobisisobutironitrilo a temperaturas incluso inferiores a -60°C . La operación se realiza haciendo incidir la radiación sobre el reactor termostatizado y agitando magnéticamente durante el tiempo necesario para obtener una conversión del 10% aproximadamente.

Como fuente de radiación se ha utilizado una lámpara de radiación ultravioleta PHILLIPS de 125W y de vapor de mercurio a alta presión alimentada de la red a través de un transformador de voltaje constante, una inducción y condensador apropiados y situada en posición fija delante del reactor de polimerización.

Después de la polimerización se abre el tubo enfriado -

con nitrógeno líquido, se dejan evaporar los restos de monómeros y se lava repetidas veces con metanol para eliminar los restos del iniciador que hubieran podido quedar.

El producto obtenido se seca en pistola de vacío a 50°C y de esta forma se procede ya a su caracterización.

En algunas reacciones, cuando la temperatura de polimerización era de 25°C se empleó el mismo método de polimerización pero sin activar la descomposición del iniciador por radiación con luz ultravioleta para así evitar que la reacción fuera excesivamente rápida.

En las tablas I y II damos las condiciones de polimerización así como los % de conversión obtenidos.

I - 4. CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS

Análisis Elemental

La determinación cuantitativa de carbono e hidrógeno se llevó a cabo utilizando un analizador Perkin Elmer 240, con vanadato de plata como absorbente de cloro. La determinación del contenido en cloro se estimó por diferencia, teniendo en cuenta los valores anteriormente medidos para el % en carbono e hidrógeno. Estos valores así obtenidos se contrastaron con análisis de cloro realizados mediante el procedimiento de Schoeninger-Volhard (34).

Análisis espectrográfico

a) Infrarrojo: Se realizó en un espectrografo Perkin Elmer 457, utilizando la técnica de KBr (3 mg. PVC/200mg.KBr).

b) Resonancia magnética nuclear: Los espectros RMN se han registrado en un aparato Varian de 220 Mhz. a 140°C, utilizando soluciones al 15% de polímero en o-diclorobenceno.

Determinación de la estereorregularidad

Sobre los espectros IR de los polímeros (fig. 11), teniendo en cuenta lo referente al apartado teórico I-2, se calcularon los valores de las relaciones de densidades ópticas

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{y} \quad \frac{A_{610 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}$$

Para la medida de las densidades ópticas hemos utilizado el método de la "línea base" -recta que es tangente a los mínimos de absorción que se presentan a ambos lados de la banda clave cuya densidad óptica nos interesa medir- por el cual determinamos el valor de I_0 , y seguidamente el de la densidad óptica que podemos expresar así (fig. 11) :

$$A_{1428 \text{ cm}^{-1}} = \log \frac{d + c}{d} \quad A_{1434 \text{ cm}^{-1}} = \log \frac{a + b}{b}$$

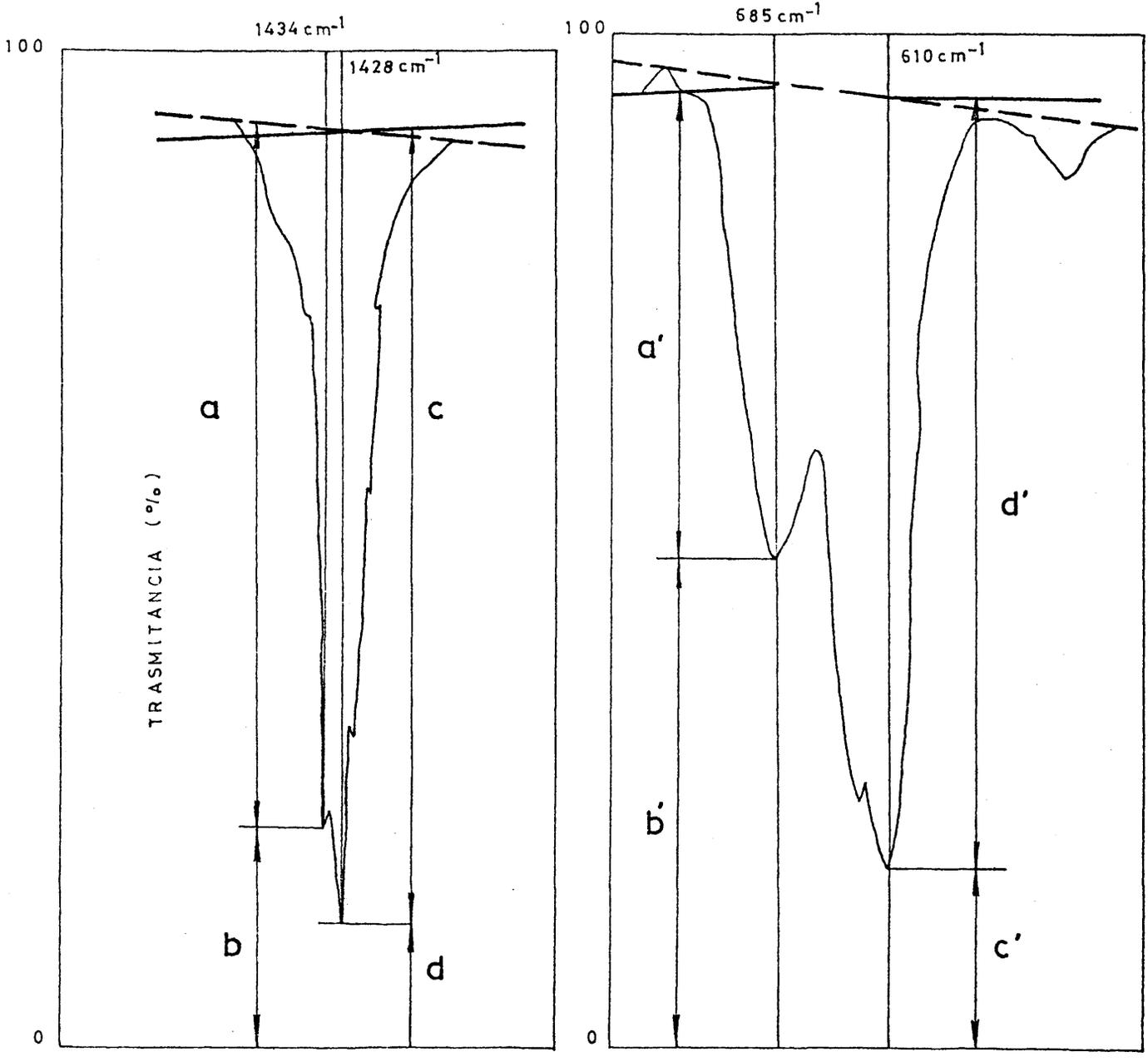


Figura 11

$$A_{685 \text{ cm}^{-1}} = \log \frac{a' + b'}{b'} \qquad A_{610 \text{ cm}^{-1}} = \log \frac{d' + c'}{c'}$$

El valor de la estereorregularidad absoluta α de cada uno de los polímeros, se ha obtenido aplicando los cálculos de Germar (35) tal como se ha especificado en otros trabajos realizados en nuestro Instituto (25).

En las Tablas III y IV aparecen los resultados de las relaciones $A_{1428 \text{ cm}^{-1}} / A_{1434 \text{ cm}^{-1}}$; $A_{610 \text{ cm}^{-1}} / A_{685 \text{ cm}^{-1}}$ y los valores de α .

Determinación de los pesos moleculares

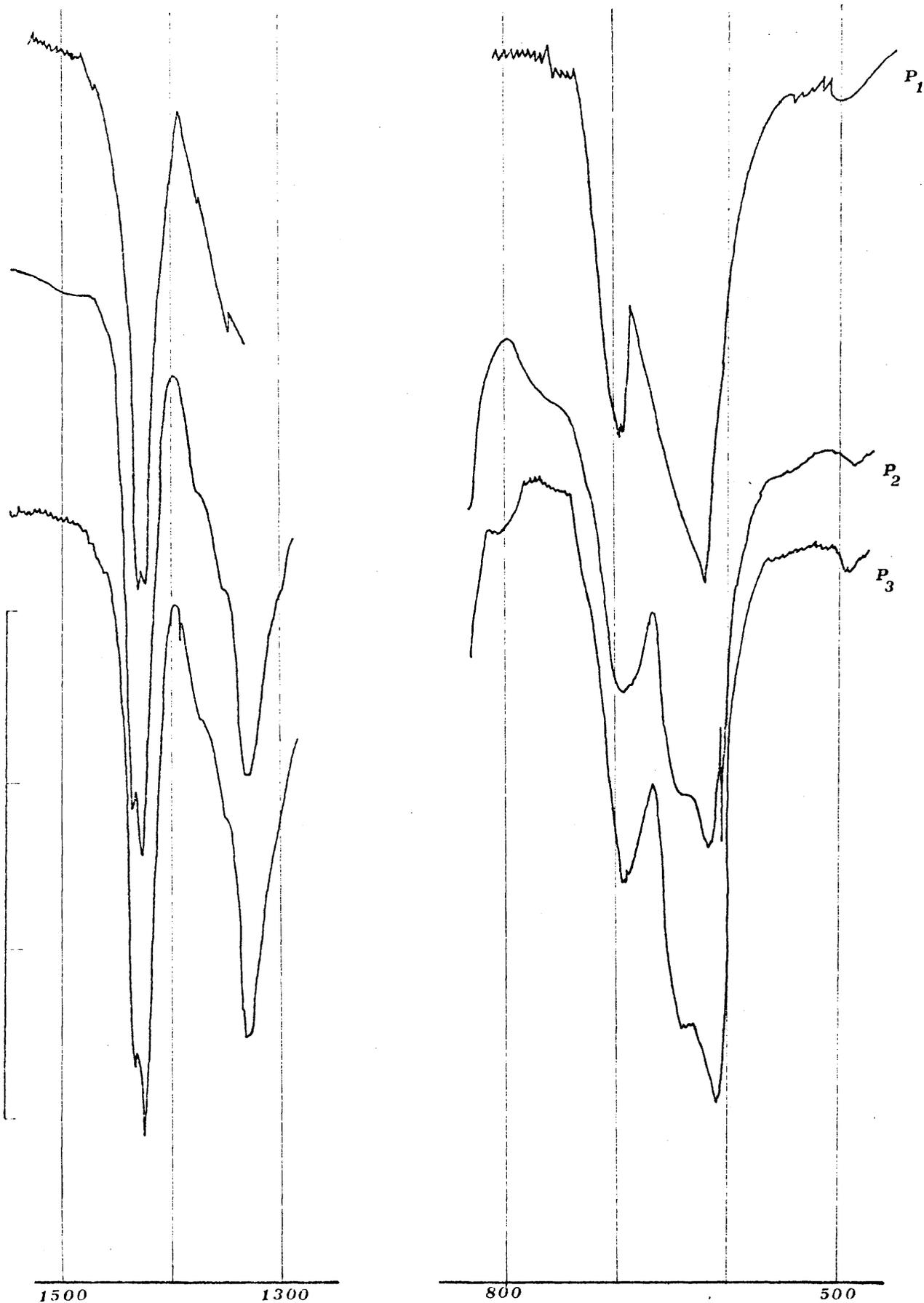
Viscosimetrías

Se han determinado en ciclohexanona a 25°C, con un viscosímetro de nivel suspendido tipo Ubbelohde. La ecuación viscosimétrica empleada ha sido la de Danusso (36)

$$[\eta] \text{ (dl/gr.)} = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,77}$$

Los datos obtenidos en las determinaciones viscosimétricas aparecen en las tablas III y IV.

ABSORBANCIA



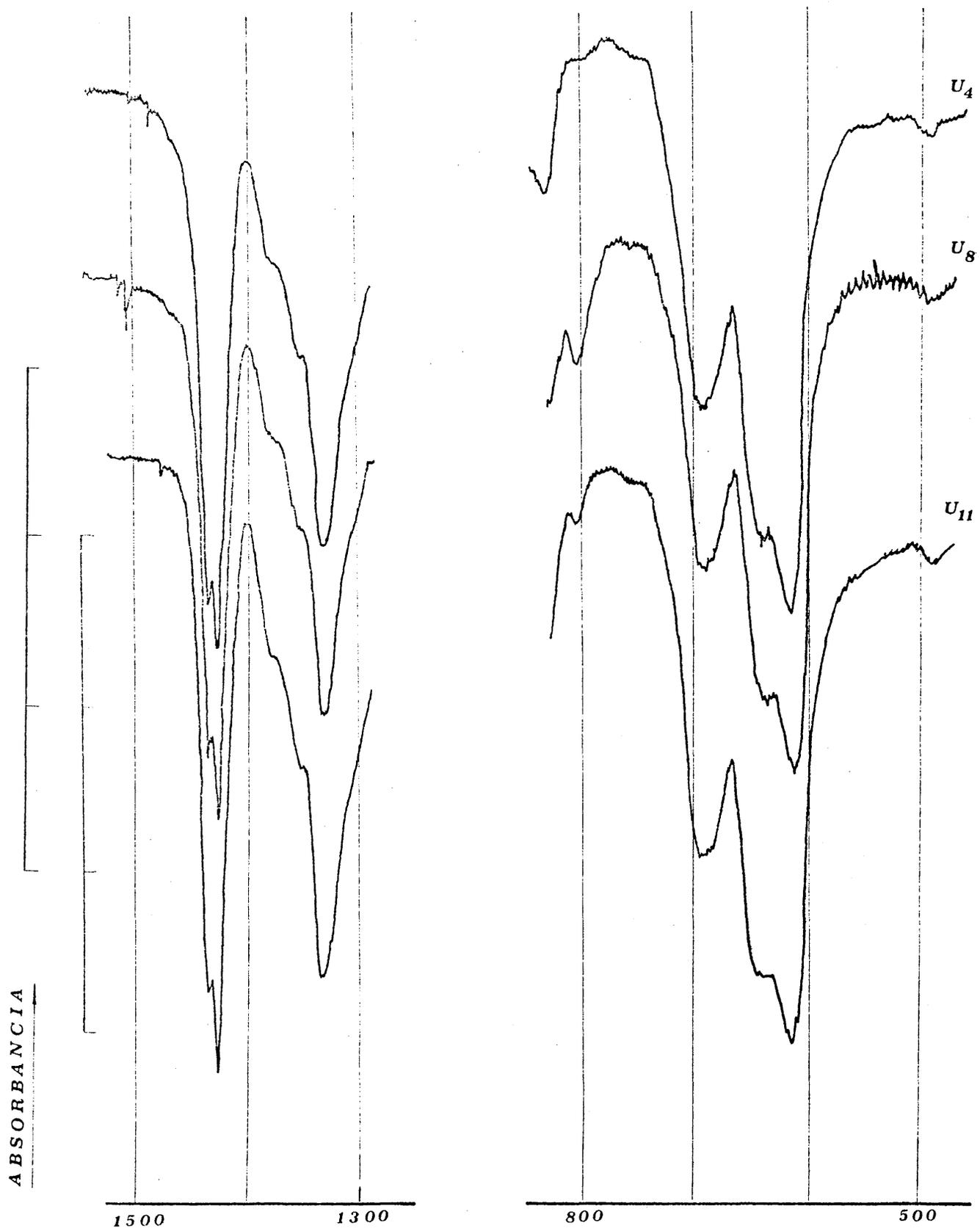


Figura 13

NUMERO DE ONDAS (CM⁻¹)

T A B L A I

Polímero	Iniciador		Temperat. °C	Cantidad Monómer. (gr)	Tiempo (horas)	Conversión %
	Tipo	Cantidad (gramos)				
P ₁	Peróxido Benzoilo	0,24	52	48	24	68
P ₂	ABIN	0,12	5	40	1,5	<10
P ₃	ABIN	0,12	-30	40	21	<10

T A B L A II

Polímero	Iniciador Tipo	Iniciador Cantidad (gr)	°C Temperat.	Cantidad Monóm.(gr)	Tiempo (horas)	% Conversión
U ₁	ABIN	0,12	25	40	0,5	< 10
U ₂	"	"	5	40	1,5	"
U ₃	"	"	5	40	1,5	"
U ₄	ABIN	0,12	0	40	5	< 10
U ₅	"	"	-5	40	1,5	"
U ₆	"	"	-10	40	5,5	"
U ₇	ABIN	0,12	-15	40	5,75	"
U ₈	"	"	-20	40	13	"
U ₉	ABIN	0,12	-30	40	21	< 10
U ₁₀	"	"	-37	40	23	"
U ₁₁	"	"	-30 (-40)	40	21	"
U ₁₂	"	"	-30 (-25)	40	21	"

T A B L A III

<u>Polímero</u>	<u>$\eta_{cc/gr.}$</u>	<u>Mn</u>	$\frac{D_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{D_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{D_{610 \text{ cm}^{-1}}}{D_{685 \text{ cm}^{-1}}}$	<u>α</u>
P ₁	0,82	38.200	1,052	1,76	0,511
P ₂	202	207.000	1,168	2	0,55
P ₃	214	223.000	1,286	2,14	0,588

T A B L A IV

<u>Polímero</u>	<u>$\eta_{cc/gr.}$</u>	<u>Mn</u>	$\frac{D_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{D_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{D_{610 \text{ cm}^{-1}}}{D_{685 \text{ cm}^{-1}}}$	<u>α</u>
U ₁	111	95.000	1,129	1,93	0,536
U ₂	194	195.000	1,135	1,96	0,539
U ₃	206	212.000	1,16	2	0,547
U ₄	288	328.000	1,167	1,99	0,549
U ₅	202	207.000	1,168	2	0,55
U ₆	190	185.000	1,2	2,05	0,56
U ₇	242	261.000	1,22	2,035	0,567
U ₈	144	133.000	1,23	2,08	0,57
U ₉	-	---	1,26	2,082	0,58
U ₁₀	146	136.000	1,27	2,179	0,584
U ₁₁	156	148.000	1,282	2,155	0,287
U ₁₂	214	223.000	1,286	2,1	0,589

Ecuación de viscosidad para la ciclohexanona a 30°C.

$$\eta = 16,3 \cdot 10^{-5} \quad M_n \quad 0,77$$

I - 5. RESULTADOS Y DISCUSION

Como hemos indicado repetidamente, la base del trabajo - que nos hemos propuesto es la consecución de polímeros que - tengan como principal diferencia distinto grado de estereo - regularidad que, según cuanto llevamos dicho, viene determi - nado por el grado de sindiotacticidad del polímero.

Aprovechando el método de Germar y las energías determi - nadas por Nakajima (37) (energía necesaria para transformar entre sí las dos posibles estructuras sindiotácticas, TTTT TTGG), hemos calculado el grado de sindiotacticidad de todos los polímeros preparados. Es el parámetro α que aparece en las tablas de resultado. (III y IV).

El examen de los valores de α muestra por sí solo las diferencias de tacticidad entre los diferentes polímeros. - Según se ha demostrado en otro trabajo realizado en el Ins - tituto de Plásticos y Caucho, el valor de α representa pràc - ticamente la fracción de diadas sindiotácticas del PVC inde - pendentemente de que estas diadas formen parte de secuencias sindiotácticas largas o bien estén formando secuencias hete - rotácticas, que es lo más probable, en los polímeros norma - les ($\alpha \simeq 0,50$).

En las figuras 12 y 13 hemos reproducido las partes más características del espectro de los polímeros obtenidos. El

examen de estas figuras muestra claramente cómo la sindiotacticidad de los polímeros varía en el sentido que indican los valores de α (Tablas III y IV). En efecto, si tenemos en cuenta la serie de polímeros P_1 , P_2 y P_3 podemos observar (fig. 12) que las intensidades de las bandas a 615 cm^{-1} , 635 cm^{-1} con respecto a la banda a 690 cm^{-1} aumenta del P_1 al P_3 , es decir que la sindiotacticidad aumenta en este sentido. Igualmente, la intensidad de la banda a 1.428 cm^{-1} con respecto a la de la banda a 1.434 cm^{-1} (fig. 12) aumenta mucho del polímero P_1 al P_2 . Estas observaciones directas sobre los espectros IR de los polímeros obtenidos quieren decir que las relaciones de densidades ópticas $615\text{ cm}^{-1}/690\text{ cm}^{-1}$, $635\text{ cm}^{-1}/690\text{ cm}^{-1}$ y $1.428\text{ cm}^{-1}/1.434\text{ cm}^{-1}$, aumentan del polímero P_1 al P_3 (Tabla III). Como hemos indicado en I-2, estas relaciones son una medida relativa del grado de sindiotacticidad o más específicamente de la proporción relativa de las estructuras S_{HH} con respecto a la de estructuras S_{CH} y de grupos CH_2 sindio con respecto a grupos CH_2 iso, respectivamente.

En el caso de los polímeros de la serie U (Fig. 13; Tabla IV) vemos que los valores de las citadas relaciones de densidades ópticas van aumentando progresivamente del polímero U_1 al U_{12} . (Por razones de espacio no reproducimos en la Fig. 13 todos los espectros correspondientes).

Es necesario insistir en el hecho de que las citadas re-

laciones de densidades ópticas no son sino una medida relativa de la proporción de sindiotacticidad. Por esta razón se han continuado las investigaciones y estudios en el Instituto de Plásticos para determinar el valor absoluto de diadas isotácticas en el PVC. Estos estudios se basan en la resonancia magnética nuclear del carbono 13 y ha permitido establecer una curva de calibrado que permite deducir el valor α a partir del valor de $1.428 \text{ cm}^{-1}/1.434 \text{ cm}^{-1}$. Mediante los cálculos y experiencias descritas en el presente capítulo de la Memoria y los resultados de los referidos trabajos, hemos podido llegar a la caracterización de la estereorregularidad de los polímeros que queda reflejada en la Tabla IV y figura 13.

Los objetivos del capítulo quedan así cumplidos; tres series de polímeros de diferente estereorregularidad han sido preparados y caracterizados: su comportamiento frente al calor y los reactivos (capítulos II y III) serán debidos a la tacticidad (objetivos de la presente Memoria).

Insistimos finalmente en el hecho de que la serie de polímeros U ha sido preparada de forma que las conversiones sean muy bajas y en condiciones absolutamente iguales (a diferencia de la serie P_1, P_2, P_3) de iniciador, agitación, etc. Solo la temperatura de polimerización ha sido cambiada con el fin de variar el grado de sindiotacticidad. En consecuencia la única diferencia entre los distintos polímeros es

la tacticidad y su comportamiento será extrapolable a otra - serie de polímeros que, aún teniendo otras diferencias en su estructura, tengan grados de sindiotacticidad distintos. En - estos casos, a diferencia del de la serie U, habrá que tener en cuenta al mismo tiempo las posibles anomalías específicas del método de polimerización utilizado.

ESTUDIO DE LA REACCION DE ELIMINACION QUIMICA DE CLORURO DE
HIDROGENO EN FUNCION DE LA MICROESTRUCTURA DEL PVC

C A P I T U L O I I

II - 1. GENERALIDADES, ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEORICOS

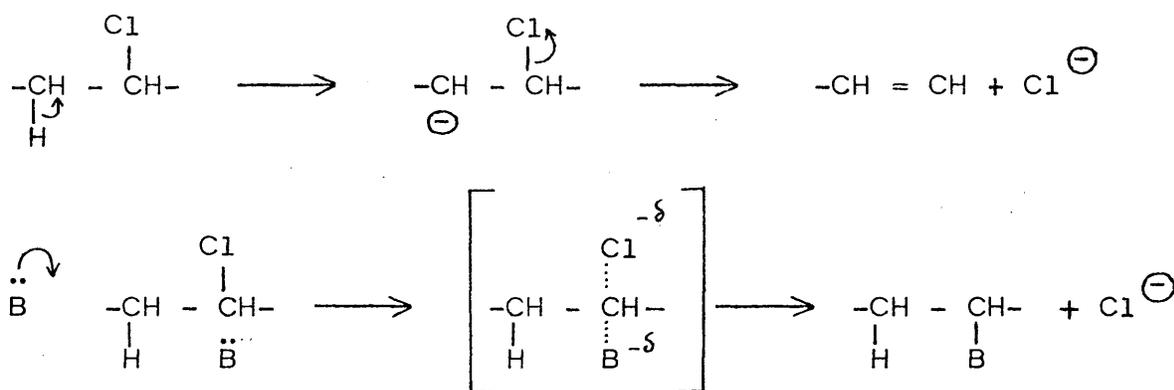
Los problemas referentes a la influencia de la estructura de la cadena del PVC en su comportamiento, han llevado al estudio de diferentes reacciones químicas de éste polímero. Una de ellas es la deshidrohalogenación por vía química que ha sido esbozada por Rempp y colaboradores (38) basándose a su vez en un mecanismo propuesto por Holysz (39) para la eliminación de BrH por el sistema ClLi-Dimetilformamida.

El conocimiento exhaustivo de la reacción de deshidrohalogenación química del PVC es de gran interés: por una parte pudiera haber alguna correlación entre ésta reacción y la degradación térmica a pesar de que en ésta parece predominar el mecanismo por vía radical; por otra parte la influencia de las posibles anomalías estructurales (enlaces dobles, átomos de Cl en carbonos terciarios, ramificaciones, etc.) del PVC en la deshidrohalogenación química pudiera servir para determinar los "puntos débiles" de la cadena del polímero a los que se atribuye la iniciación de su degradación térmica.

El primero de estos aspectos es el origen del trabajo de Rempp aunque su finalidad principal era la de preparar polímeros de estructura $-C-C=C-C=C-C=C-$ etc. En cuanto al segundo aspecto, ningún trabajo ha sido publicado hasta el momento de redactar el presente.

De igual forma podemos asegurar que la posible influencia de la tacticidad, del PVC en la reacción de deshidrohalogenación no ha sido nunca estudiada. Solamente en el Instituto de Plásticos y Caucho el problema ha sido esbozado en una tesis doctoral. (40).

La acción de las bases de Lewis sobre el PVC en DMF tiene lugar sin duda a través de un mecanismo iónico. Es sabido que la acción de una base sobre un derivado halogenado conduce - bien a una eliminación del hidrácido, bien a una reacción de sustitución del halógeno. En la mayoría de los casos ambas - reacciones coexisten.



Es evidente que la fuerza de la base y la polaridad del disolvente (constante dieléctrica y momento dipolar) son factores que influyen en estas reacciones.

La eliminación no acompañada de sustitución es la reacción que interesa en el PVC, y este es quizá el único punto resuel

to en el trabajo citado de Rempp y Col. Estos autores han de mostrado que utilizando diversas sales metálicas disueltas en dimetil-formamida no tiene lugar más que la reacción de elimi- nación. El sistema por ellos utilizado fué la solución de ClLi en DMF que había sido propuesto por Holysz (39).

Los resultados de Rempp y Col. pueden resumirse así:
La reacción de ClLi sobre el PVC en solución de DMF puede transcurrir según dos procesos distintos que han llamado "violeta" y "rojo" por ser éstos los colores del polímero transformado. Estos colores se deben a que en el primer caso se producen - largas secuencias de dobles enlaces conjugados que se manifiestan en un espectro visible con un solo máximo de absorción situado hacia los 550 m μ . Por el contrario el espectro visible de los productos del producto rojo ofrecen una serie de máximos de absorción que responden a la presencia de varias longitudes de secuencias poliénicas. El proceso "violeta" tiene lugar cuando la reacción se realiza en dimetilformamida ó en mezclas de éste disolvente con THF, dioxano y metil-etil-cetona, mientras que el proceso "rojo" se produce cuando el disolvente es mezcla de DMF con ciclohexanona o acetilacetona.

En cuanto al mecanismo de la reacción, hay que decir que si bien Holysz había propuesto una acción concertada del Li⁺ (electrofílica) y la DMF (nucleofílica), Rempp y col. se inclinan por aceptar como único agente de eliminación la base

Cl^- sin que el Li^+ ni la DMF tengan, en su opinión, acción alguna.

El proceso "violeta" sería según Rempp el único normal en la reacción del ClLi-DMF con el PVC; el proceso "rojo" solo tendría lugar cuando existen ocasionalmente reacciones de substitución por parte del disolvente dando lugar así a una limitación de la propagación de la eliminación que resultaría -- siempre en largas secuencias de enlaces dobles conjugados.

En un trabajo preliminar realizado en el Instituto de Plásticos y Caucho (40) se ha puesto en evidencia que el NO_3Li y el $\left[\text{Cl}^- \text{N} (\text{CH}_3)_4^+ \right]$ reaccionan con el PVC para dar enlaces dobles conjugados aunque a velocidades sensiblemente inferiores a las de reacción con ClLi . Esto quiere decir que la base Cl^- y el catión Li^+ , aunque solvatado, puede actuar sobre el PVC. Sobre esta base se pensó en la acción concertada del Cl^- y el Li^+ (probablemente en forma de pares de iones en un disolvente que, como la DMF, es medianamente disociante) en la repetida reacción del ClLi-DMF con PVC.

El interés evidente de este tipo de reacciones, como antes se ha apuntado, condujo a proseguir el estudio utilizando para ellos polímeros de estereorregularidad muy diferentes. La posición trans del H respecto al Cl en la estructura sindiotáctica debía comportarse en una reacción de eliminación de

forma bien diferente a la estructura isotáctica donde la posición relativa de los átomos de Cl é H es distinta (Capítulo I).

Con el fin de llevar a cabo esta investigación se planteó el siguiente programa:

- 1 - Utilizando los polímeros P_1 , P_2 y P_3 (Capítulo I), estudiar la reacción con $ClLi$ en DMF según las condiciones establecidas en la literatura.
- 2 - Repetir el estudio con disolventes de polaridad diferente a la de la DMF.
- 3 - Estudio de la estructura (naturaleza y distribución de secuencias) de los polímeros transformados.
- 4 - Comparación e interpretación de los resultados obtenidos con los diferentes polímeros.

II - 2. PARTE EXPERIMENTAL

II - 2a. PURIFICACION DE LOS DISOLVENTES

Los disolventes utilizados fueron purificados bajo presión dos veces consecutivas. Los disolventes fueron siempre utilizados poco tiempo después de su purificación.

II - 2b. REACCION DE DESHIDROHALOGENACION

APARATOS

Las reacciones se han llevado a cabo en reactores de vidrio pyrex consistentes en un matraz de fondo plano de 250 ml. provisto de cuatro bocas respectivamente para el termómetro, entrada de nitrógeno toma de muestras y refrigerante de reflujo.

La temperatura y su constancia fué asegurada por un baño - termostático de aceite de silicona que permite un control con un error no superior a $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Para la purificación del nitrógeno se ha utilizado una línea de pyrex que comprende columnas llenas alternativamente de cloruro cálcico, sílice y cobre.

Otros aparatos utilizados fueron: centrífuga, de 4.000 rpm; estufas de secado, etc.

PROCEDIMIENTO

El polímero perfectamente seco fué disuelto en el disolvente, a temperatura ambiente y con agitación magnética. En algunos casos fué necesario utilizar temperaturas no superiores a 40°C, con el fin de facilitar la disolución sin provocar una reacción de degradación.

Una vez preparada la solución de polímero se introducía en el reactor. Alcanzada la temperatura de reacción deseada se añadía el reactivo ClLi cuya disolución en el medio de reacción tiene lugar en un tiempo despreciable independientemente del tipo del disolvente de los utilizados en el trabajo.

Las muestras extraídas a intervalos apropiados de tiempo, fueron precipitadas con agua destilada y centrifugadas.

El precipitado era lavado sucesivas veces con agua destilada hasta desaparición de iones Cl^- (ausencia de precipitado con NO_3Ag) procedentes del agente de deshidrohalogenación o del clorhídrico formado en la reacción. Los precipitados lavados, fueron secados a vacío y a 40°C.

CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

- Espectro Infrarrojo.- Fué registrado en un aparato Perkin Elmer, modelo 457, utilizando pastillas de KBr.

- El porcentaje de cloro se determinó para cada muestra

a partir del microanálisis de C e H. Con el fin de verificar su exactitud y de construir una curva de calibrado se utilizó el método de Schöniger-Volhard (41) en varias reacciones.

- Espectro VIS-UV.- Una vez terminada la parte experimental se cogieron muestras de cada reacción con porcentaje de Cl aproximadamente igual. Una solución de 10 mg. de polímero en 15 ml. de hexametilfosfotriamida, fué utilizada en cada caso para obtener el espectro. Esta operación fué llevada a cabo en un aparato Beckman, modelo G 2400, de forma manual - midiendo la absorbancia para cada longitud de onda. De esta forma se consiguen espectros de gran exactitud aunque a través de un método muy laborioso.

- Curva de Calibrado.- Con el fin de facilitar los cálculos cinéticos y su verificación se ha construido una curva de calibrado que permite determinar el porcentaje de cloro midiendo la relación de densidades ópticas A_{1005}/A_{1250} sobre el espectro de infrarrojo. Para determinar esta curva nos hemos basado en el hecho de que los dobles enlaces que aparecen en el polímero absorben a 1005 cm^{-1} , permaneciendo la banda a 1250 cm^{-1} inalterable, al menos durante las primeras etapas de la reacción que son las que se han considerado para determinar las velocidades de reacción. Midiendo la referida relación de densidades ópticas de muestras de porcentaje de cloro previamente determinado ha sido posible construir la variación de -

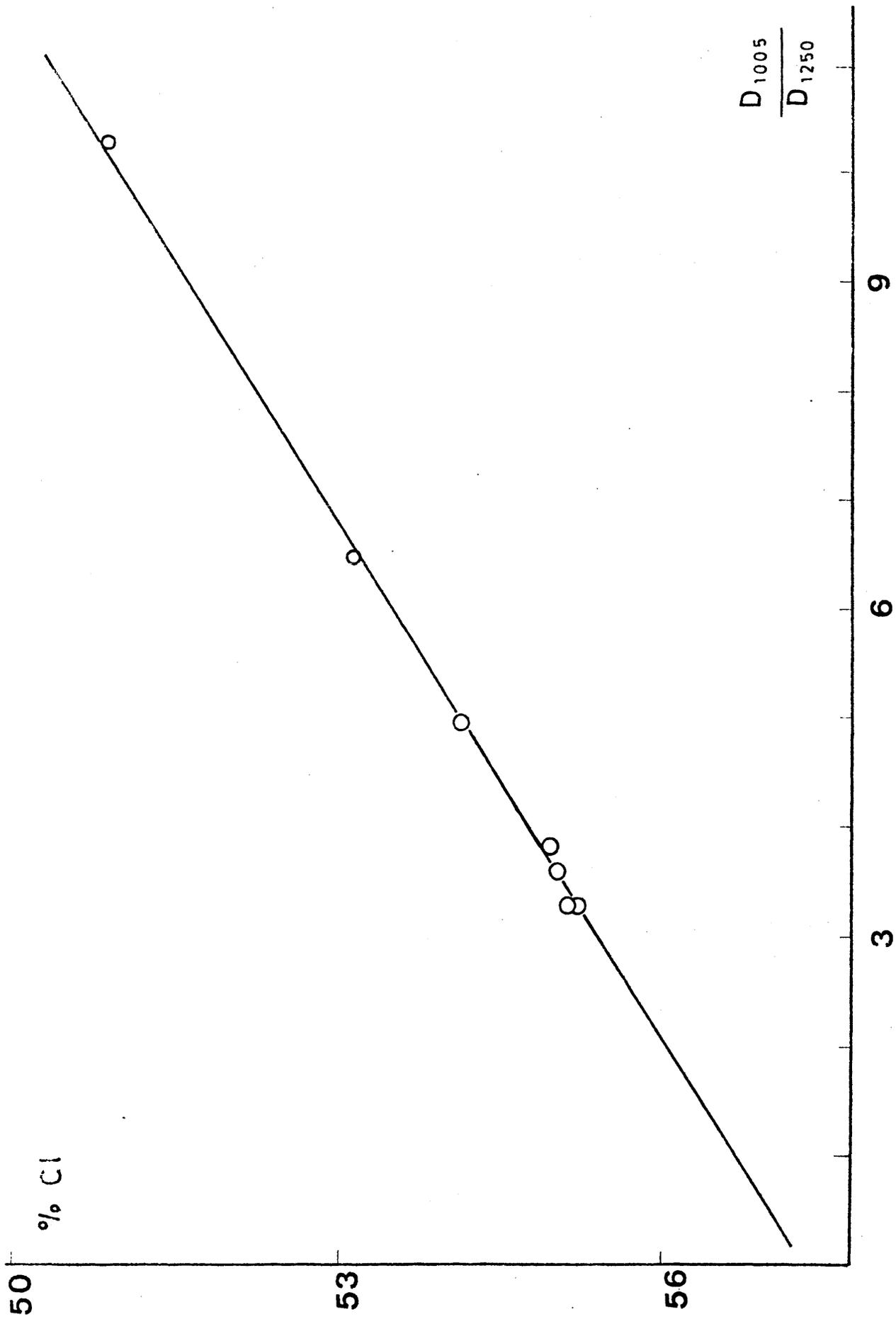


Figura 14

A_{1005}/A_{1250} en función del porcentaje de cloro (fig. 14).

Las tablas V a XIII expresan las condiciones de reacción y las características de las muestras para cada tipo de experiencia realizado.

Las curvas cinéticas para cada tipo de reacción aparecen en las figuras 15 a 23. Como las reacciones son de orden cero respecto al polímero al menos en sus primeras etapas la pendiente de las rectas es la constante de reacción. Con estos datos se han determinado los diagramas de Arrhenius que aparecen en las figuras 24 a 26 y los cálculos correspondientes figuran en las Tablas XIV a XVI.

Los tres disolventes utilizados en nuestro trabajo han sido:

Dimetilformamida (DMF), hexametilfosfotriamida (HMPT) y mezcla de dimetilformamida con dioxano a 50% (DMF - DIOX).

T A B L A V

P_1	$^{\circ}\text{C}$				
Temperat.	Muestra	% Cloro	(Horas) Tiempo	Polím. sin reacc. %moles/litro	
	70	1	55,9	3	0,1028
		2	55,8	4	0,1020
		3	55,4	7	0,1008
		4	54,5	13,5	0,0971
		5	51,6	30	0,818
<hr/>					
	75	1	55,97	1,5	0,104
		2		2,5	
		3	55,47	4	0,1017
		4	55,1	5,5	0,1011
		5	54,78	6,5	0,099
		6	54,2	8	0,0967
<hr/>					
	80	1	56,1	1,5	0,1036
		2	56	2,5	0,1032
		3	55,8	3	0,1025
		4	55,6	3,5	0,1019
		5	55	4,5	0,0991
		6	54,4	5,5	0,0968
<hr/>					
	82,7	1	55,67	2,5	0,1026
		2	55,5	2	0,1019
		3	54,37	3,75	0,0971
		4	53,93	4,5	0,0956
		5	53,22	5,5	0,0930

P₁

T A B L A V
(Continuación)

<u>°C</u> <u>Temperat.</u>	<u>Muestra</u>	<u>%</u> <u>Cloro</u>	<u>(horas)</u> <u>Tiempo</u>	<u>Polím. sin reacc.</u> <u>%moles/litro</u>
85	1	56,2	1	0,1040
	2	55,8	1,5	0,1023
	3	55,2	2	0,1000
	4	54,6	2,5	0,0976
	5	53,8	3	0,0945
90	1	55,9	0,75	0,1028
	2	55,5	1	0,1011
	3	55,1	1,25	0,0995
	4	54,7	1,5	0,0980
	5	53,25	2	0,0924

300 mg. PVC

45 cc. de DMF

1 gr. de ClLi.

T A B L A VI

P₁

<u>°C</u> <u>Temperat.</u>	<u>Muestra</u>	<u>% Cloro</u>	<u>(horas)</u> <u>Tiempo</u>	<u>Polím. sin reacc.</u> <u>%moles/litro</u>
60	1	55,77	1,915	0,103
	2	55,67	3,0833	0,10258
	3	55,15	4	0,10045
	4	54,03	5	0,09603
	5	52,85	6,167	0,09165
65	1	55,8	1,583	0,10312
	2	55,52	2,0833	0,10207
	3	55,08	2,583	0,10017
	4	54,62	3,167	0,09833
	5	53,33	3,995	0,0934
75	1	55,34	0,75	0,10122
	2	53,54	1,5	0,09315
	3	51,78	1,75	0,0878
	4	50,27	2	0,0827
80	1	55,73	0,417	0,10283
	2	55,33	0,583	0,10117
	3	54,38	0,75	0,0974
	4	52,6	1	0,09073
70	1	55,7	1,33	0,10272
	2	55,15	1,666	0,10047
	3	54,55	2	0,09807
	4	53,68	2,33	0,09472
	5	52,52	2,66	0,0903

0,3 gr. de PVC

45 cc. de HMPT

1 gr. de ClLi

T A B L A VII

P₁

<u>Temperat.</u>	<u>Muestras</u>	<u>% Cloro</u>	<u>(horas) Tiempo</u>	<u>Polím. sin reacc. %moles/litro</u>
75	1	55,35	8,416	0,1055
	2	55,75	10,416	0,10291
	3	55,52	12,5	0,10196
	4	55,4	14,75	0,10147
	5	54,8	17,5	0,09905
	6	53,8	19,833	0,09515
80	1	55,85	4,75	0,10332
	2	55,45	6,25	0,10167
	3	54,88	8,75	0,09837
	4	54,8	10,5	0,09906
	5	54	13,5	0,09623
	6	51,85	22,25	0,0871
85	1	55,94	2,5	0,1037
	2	55,65	4	0,1025
	3	53,3	5,75	0,100014
	4	54,22	6,75	0,10087
	5	54,35	7,75	0,09726
	6	55,07	9,25	0,0933
90	1	55,7	1,66	0,1027
	2	55,02	3	0,09993
	3	55,22	3,75	0,0968
	4	51,7	5,75	0,0865
95	1	55,97	1	0,10376
	2	55,7	1,5	0,1027
	3	54,7	2,5	0,09866
	4	54,3	3	0,09707
	5	53,77	3,666	0,09505

0,3 gr. de PVC

1 gr. de ClLi

45 cc. $\left[\begin{array}{l} \text{DMF} \\ \text{Dioxano} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \\ 50\% \end{array} \right]$

T A B L A VIII

P₂

<u>°C</u> <u>Temperat.</u>	<u>Muestra</u>	<u>% Cloro</u>	<u>(horas)</u> <u>Tiempo</u>	<u>Polím. sin reacc.</u> <u>%mol./litro</u>
75	1	55,98	3,5	0,10387
	2	55,83	4,5	0,10324
	3	55,51	5,5	0,10192
	4	55,34	6,75	0,10132
	5	55,1	8	0,10026
80	1	56,12	2	0,1045
	2	55,46	2,75	0,10172
	3	55,44	3,5	0,10164
	4	55,14	4,416	0,10088
	5	54,92	5	0,09954
85	1	56,05	1	0,10416
	2	55,97	1,5	0,10383
	3	55,69	1,833	0,10266
	4	55,53	2,167	0,10199
	5	55,31	2,583	0,1011
	6	54,85	3	0,9925
90	1	56,05	0,583	0,10516
	2	55,8	0,917	0,10312
	3	55,57	1,25	0,10217
	4	55,4	1,5	0,10147
	5	55,35	1,75	0,10125
	6	54,64	2,25	0,09848

0,3 gr. de PVC
 1 gr. de ClLi
 45 cc. de HMPT

T A B L A IX

P₂

<u>°C</u> <u>Temperat.</u>	<u>Muestra</u>	<u>% Cloro</u>	<u>(horas)</u> <u>Tiempo</u>	<u>Polím. sin reacc.</u> <u>%moles/litro</u>
65	1	55,82	1,917	0,1032
	2	55,62	2,0833	0,10237
	3	55,35	2,333	0,10126
	4	54,82	2,666	0,09913
	5	54,38	2,833	0,09782
70	1	55,87	1,33	0,10341
	2	55,24	1,5	0,10082
	3	54,95	1,66	0,09966
	4	54,42	1,916	0,09756
	5	52,36	2,25	0,09377
75	1	55,8	0,583	0,10312
	2	55,7	0,666	0,1027
	3	55,36	0,833	0,1013
	4	55,02	1	0,09993
	5	54,4	1,083	0,0955
80	1	55,65	0,416	0,10249
	2	54,85	0,583	0,09925
	3	53,8	0,75	0,09517
	4	53,1	0,833	0,09253
	5	51,78	1	0,0878
	6	50,44	1,083	0,0833

0,3 gr. de PVC

1 gr. de ClLi

45 cc. de HMPT

T A B L A X

P₂

<u>°C</u> <u>Temperat.</u>	<u>Muestra</u>	<u>% Cloro</u>	<u>(horas)</u> <u>Tiempo</u>	<u>Polím. sin reacc.</u> <u>%mol./litro</u>
75	1	55,92	4,75	0,10362
	2	56,05	5,75	0,10416
	3	55,85	7,25	0,103325
	4	55,87	10,25	0,103405
	5	55,68	12	0,10262
80	1	56,15	2,75	0,10463
	2	56,05	4	0,10416
	3	55,92	5,25	0,10382
	4	55,7	6,85	0,1027
	5	55,43	8,25	0,1016
	6	55,7	10,0813	0,10053
85	1	56,12	2,5	0,10445
	2	55,54	4,65	0,10204
	3	55,22	5,166	0,10064
	4	55,18	5,666	0,10053
90	1	55,84	1,5	0,10328
	2	55,72	2,166	0,10268
	3	55,36	3,25	0,10151
	4	54,77	4	0,09894
	5	54,52	4,5	0,09775

0,3 gr. de PVC

1 gr. de ClLi

45 cc. de mezcla al 50% de

DMF

y

Dioxano

T A B L A X I

P₃

<u>°C</u> <u>Temperat.</u>	<u>Muestra</u>	<u>% Cloro</u>	<u>(horas)</u> <u>Tiempo</u>	<u>%mol./litro</u> <u>Polím. sin reacc.</u>
75	1	56,25	3	0,1050
	2	56,1	4	0,10437
	3	55,97	6,75	0,10382
	4	55,85	8	0,10332
80	1	56,3	2,5	0,106215
	2	56	3,6	0,10395
	3	55,9	5,5	0,10353
	4	55,73	6,6	0,10282
	5	55,27	76,7	0,1009
85	1	56,13	1,25	0,10449
	2	56,05	1,75	0,10416
	3	55,55	3	0,10208
	4	55,4	3,5	0,10147
	5	55,2	3,75	0,10065
90	1	56	0,834	0,10395
	2	55,95	1,1667	0,10374
	3	55,5	1,33	0,10188
	4	55,72	1,583	0,10278
	5	55,5	1,834	0,10188
	6	55,28	2,1667	0,10098

0,3 gr. de PVC

1. gr. de ClLi

45 cc. de DMF

T A B L A X I I

P₃

<u>°C</u> <u>Temperat.</u>	<u>Muestra</u>	<u>% Cloro</u>	<u>(horas)</u> <u>Tiempo</u>	<u>Polím. sin reacc.</u> <u>% mol/litro</u>
60	1	55,62	2,33	0,10237
	2	55,45	3	0,10168
	3	55,65	3,925	0,09846
	4	52,38	5,0834	0,09385
	5	53,42	6,33	0,09375
65	1	55,72	1,167	0,10278
	2	55,63	1,5825	0,10241
	3	55,2	2	0,10065
	4	54,55	2,5	0,09806
	5	53,13	3,25	0,0933
	6	52,27	4	0,0895
70	1	55,8	0,75	0,010311
	2	55,58	1,166	0,10018
	3	54,18	1,416	0,09906
	4	54,13	1,916	0,09643
	5	51,65	2,5	0,08735
	6	50,88	3	0,08475
75	1	54,98	0,75	0,09978
	2	54,13	0,916	0,09645
	3	53,7	1,25	0,0948
	4	51,44	1,583	0,0866

0,3 gr. de PVC

1 gr. de ClLi

45 cc. de HMPT

T A B L A XIII

P₃

<u>°C</u> <u>Temperat.</u>	<u>Muestra</u>	<u>% Cloro</u>	<u>(horas)</u> <u>Tiempo</u>	<u>Polím. sin reacc.</u> <u>% mol/litro</u>
75	1	55,98	4,75	0,10377
	2	55,82	7,75	0,10324
	3	55,75	9	0,10276
	4	55,69	9,583	0,10255
80	1	56,15	2,25	0,10458
	2	56,075	3,5	0,10426
	3	55,87	5	0,1034
	4	55,7	7,5	0,10271
	5	55,39	8,75	0,10185
85	1	55,82	1,833	0,10319
	2	55,98	2,5	0,10367
	3	55,87	3,25	0,1034
	4	55,55	4	0,10109
	5	55,3	5	0,10
	6	54,8	6,167	0,9906
90	1	55,83	1,25	0,10324
	2	56,25	2	0,104005
	3	55,67	2,5	0,10258
	4	55,57	3	0,10217
	5	55,42	3,5	0,10157
	6	55,02	4,25	0,09994

0,3 gr. de PVC

1 gr. de ClLi

45 cc. de mezcla

DMF
y
Dioxano

al 50%

$10^3 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$

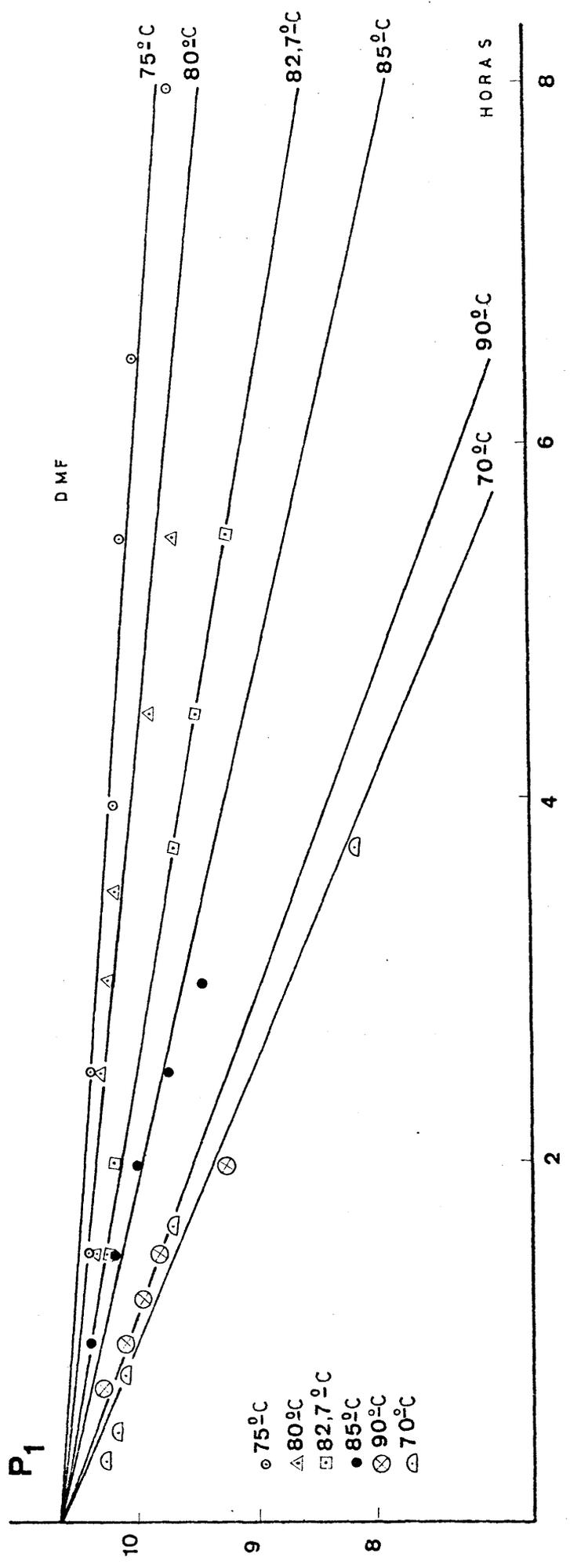


Figura 15

$10^3 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$

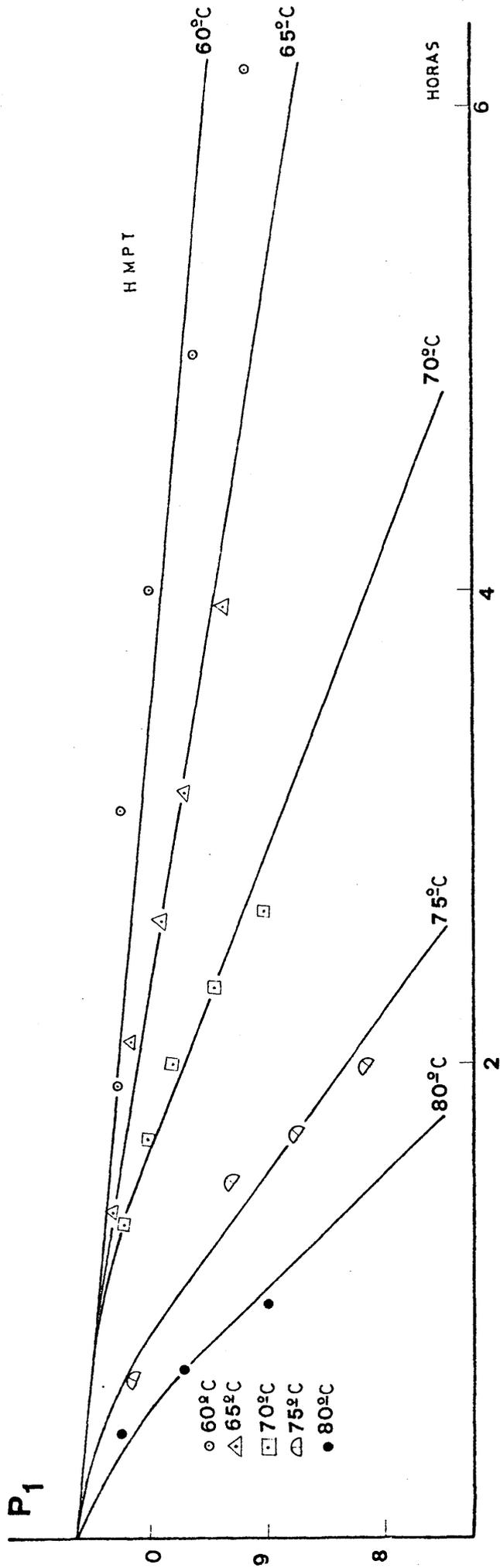


Figura 16

mol litro

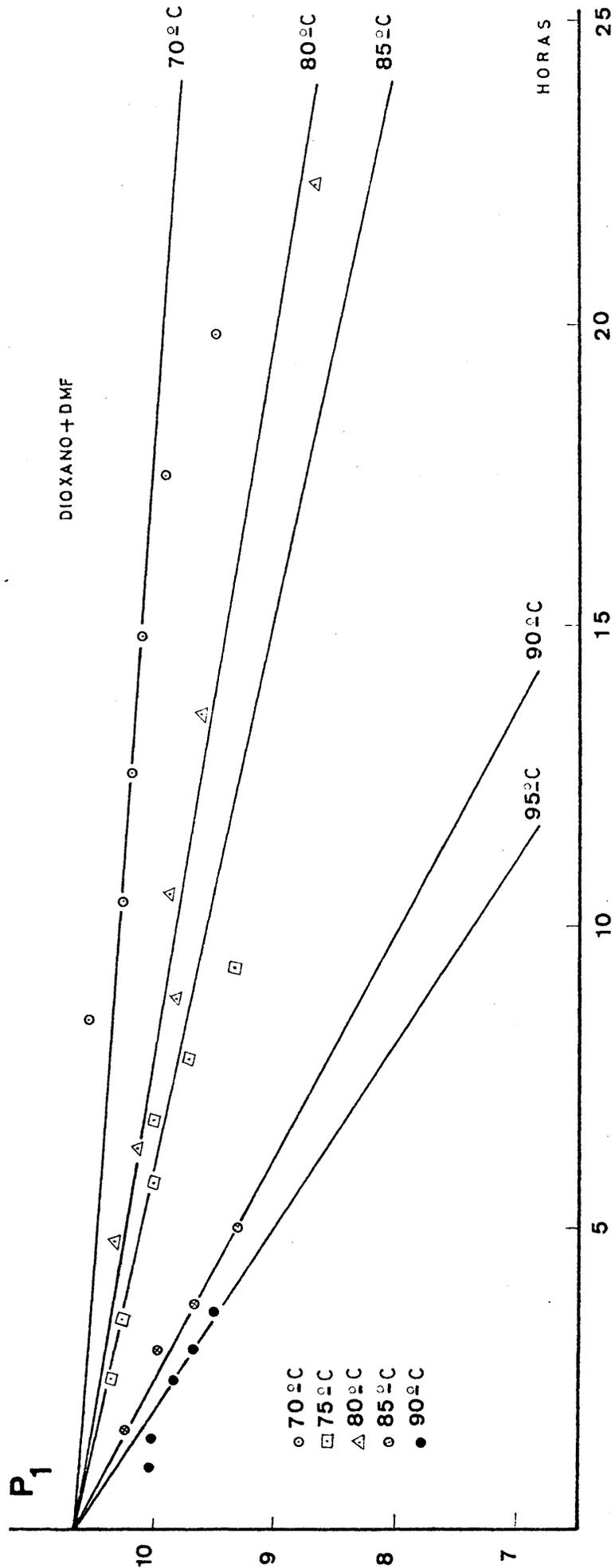


Figura 17

II - 3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados que aparecen en las figuras 14 a 36 y tablas, representan respectivamente:

- La pérdida de clorhídrico en función del tiempo para cada reacción (curvas cinéticas), (fig. 15 a 23).

- Los diagramas de Arrhenius para determinar las energías de activación para cada polímero y cada disolvente. (Fig. 24 a 26).

- La variación de la energía de activación en función del grado de tacticidad para cada uno de los tres disolventes, (Fig. 27), y la variación del logaritmo de la constante de velocidad a 75°C en función de la tacticidad de los mismos disolventes (Fig. 28).

- Los espectros UV-Visible de los polímeros degradados a igual porcentaje en los disolventes DMF y HMPT (Fig. 29 a 31).

Los valores correspondientes a las figuras aparecen en las Tablas V a XVI.

Las cinéticas en su período inicial siguen siempre un orden cero (líneas rectas). Mientras en los disolventes DMF y DMF-DIOX la pérdida de ClH tiene lugar desde el principio de la reacción, en el caso de la HMPT se aprecian períodos de inducción para todos los polímeros; como valores de constante de velocidad se han tomado las pendientes de las rectas que re-

$10^3 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$

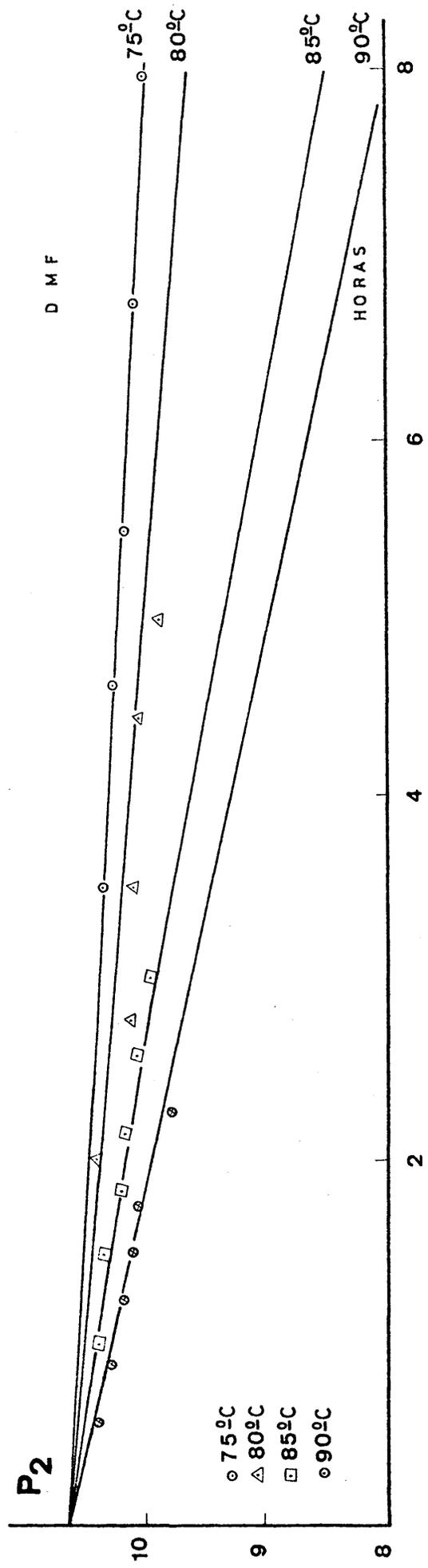


Figura 18

$\frac{\text{mol}}{\text{litro}} \times 10^3$

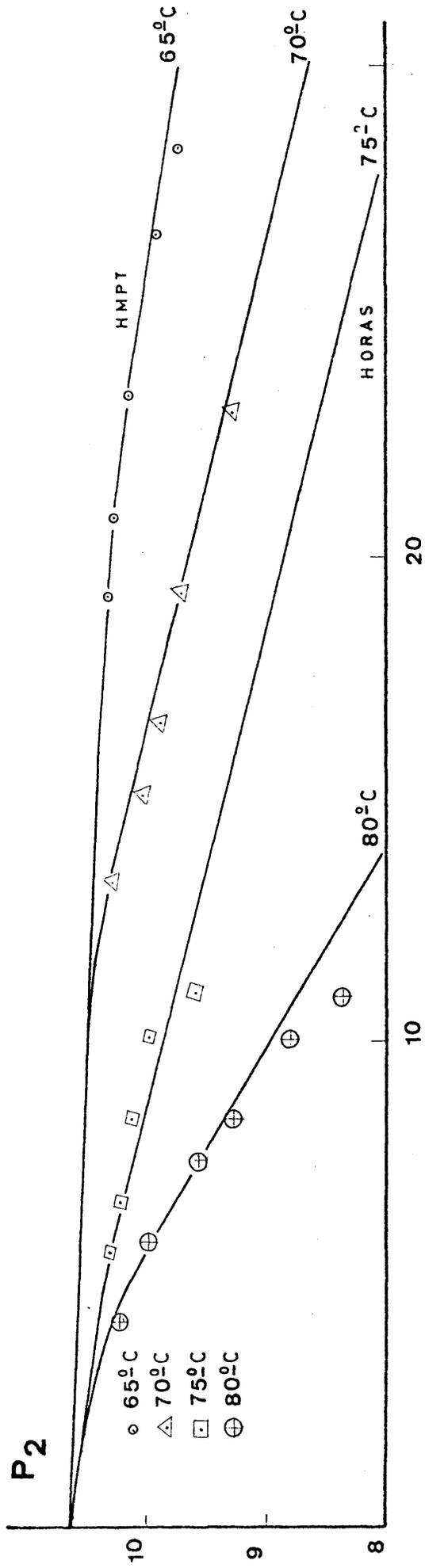


Figura 19

$10^3 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$

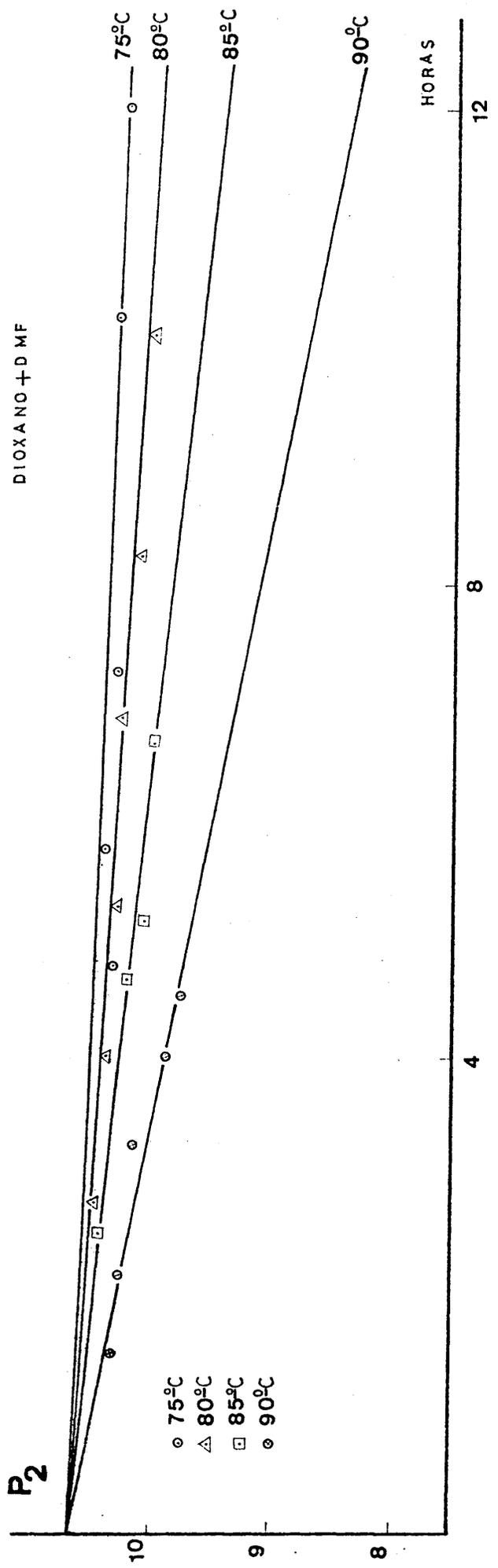


Figura 20

presentan la transformación química del polímero sin tener en cuenta para éstos cálculos el valor del período de inducción.

Es de destacar aquí que los referidos procesos "violeta" y "rojo" (ver II-1) han sido observados por nosotros al cambiar la naturaleza del polímero. Para un mismo disolvente, el color de los polímeros degradados es tanto más "violeta" cuanto más sindiotáctico es el PVC de partida. (Recordemos (II-1) que Rempp y Col. observaban este fenómeno para un mismo polímero al cambiar el tipo de disolvente). Las parejas de espectros de las figuras 29 a 31 dan cuenta de éste fenómeno que será objeto de discusión en esta sección de la Memoria.

Los diagramas de Arrhenius y los valores de las energías de activación (fig. 24 - 26 y Tablas XIV - XVI respectivamente) son muy elocuentes: Los tres polímeros objeto de comparación P_1 , P_2 y P_3 se comportan de manera muy distinta en cada uno de los disolventes. Así, si tomamos la DMF, observamos que la energía de activación es tanto mayor cuanto más elevada es la tacticidad del polímero, siendo las diferencias muy elevadas (casi 20Kcal/mol); por el contrario en el caso de la HMPT se observa que la energía de activación decrece mucho con la tacticidad; la mezcla DMF-DIOX se comporta como la DMF en cuanto al orden de las energías de activación aunque los valores de éstas no coinciden con los de la DMF. Estos resultados se observan más claramente en la fig. 27. En ella, hay que des-

10³ mol/l litro

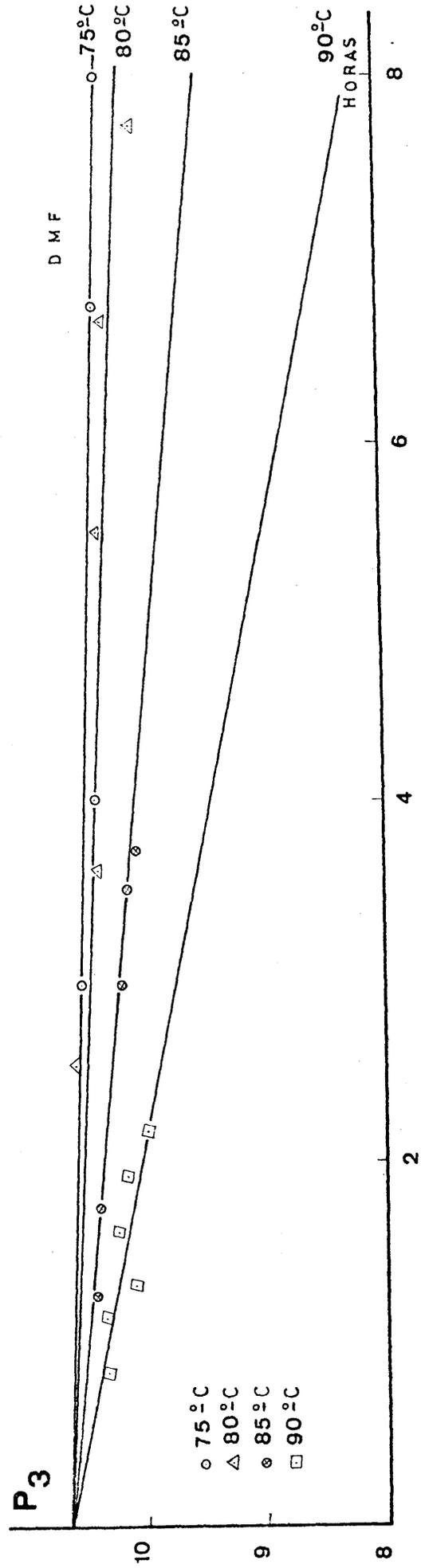


Figura 21

10.3
mol
litro

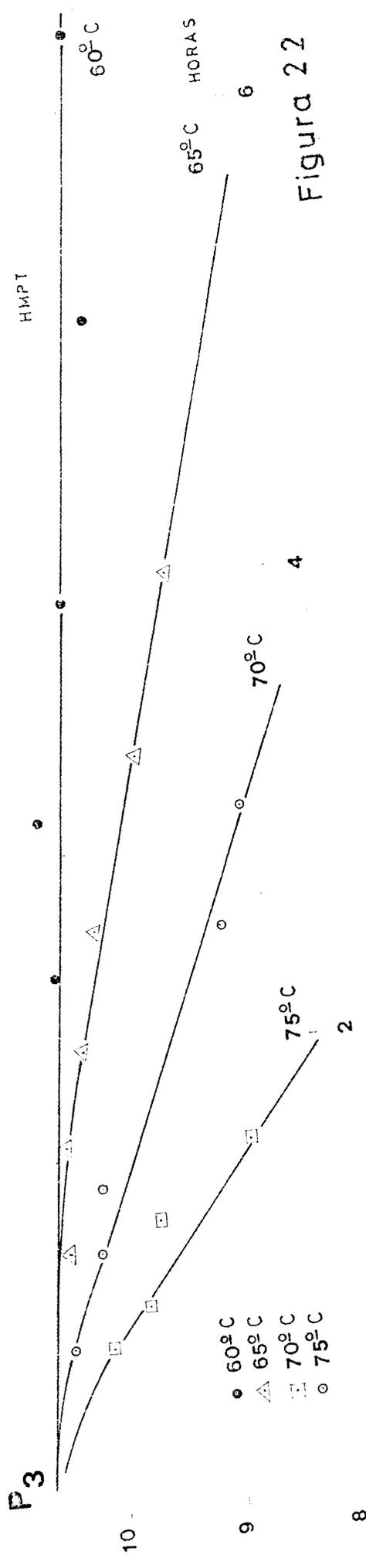


Figura 22

10^3
mol
litro

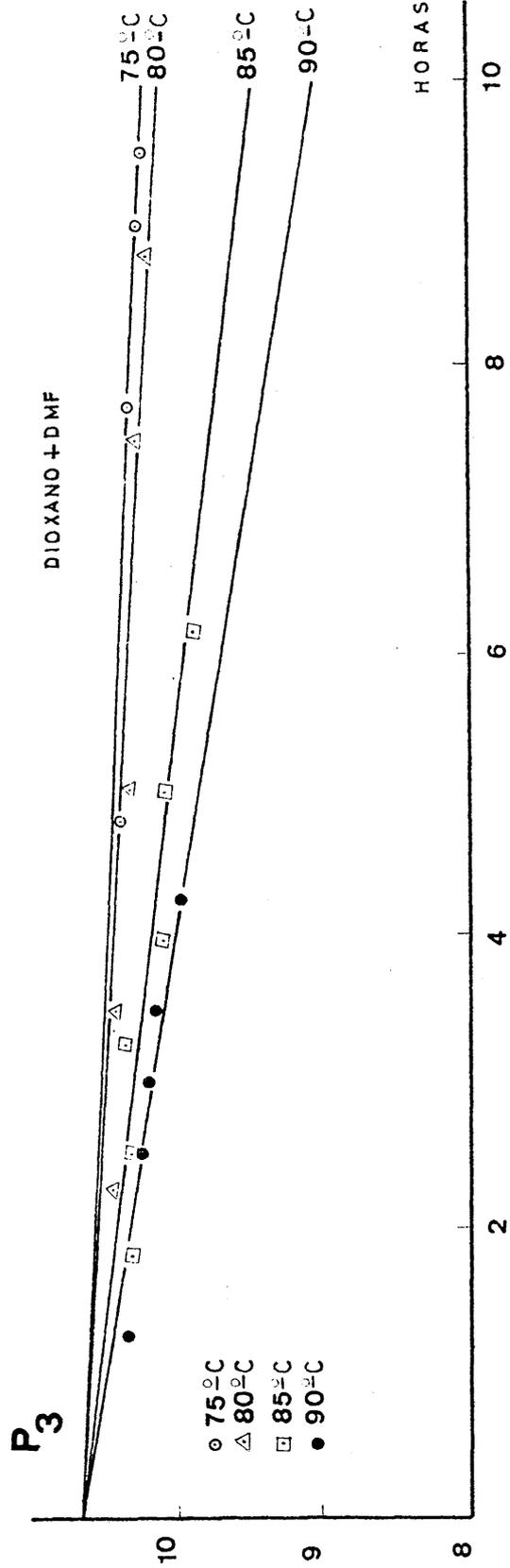


Figura 23

taar el hecho de que la energía de activación para el polímero P_2 es la misma aproximadamente para los tres disolventes estudiados. Igualmente hay que llamar la atención sobre el hecho de que las velocidades de reacción crecen en el orden siguiente: DMF-DIOX < DMF << HMPT. (Fig. 28).

Otro hecho importante se deduce del examen de los espectros de absorción (UV-VIS) correspondientes a los polímeros degradados en DMF y en HMPT a igual porcentaje. En éste último disolvente los máximos principales de absorción se producen a longitudes de onda mucho mayores que en la DMF, es decir, que las secuencias de enlaces dobles conjugados son más largas en general cuando la degradación se lleva a cabo en HMPT.

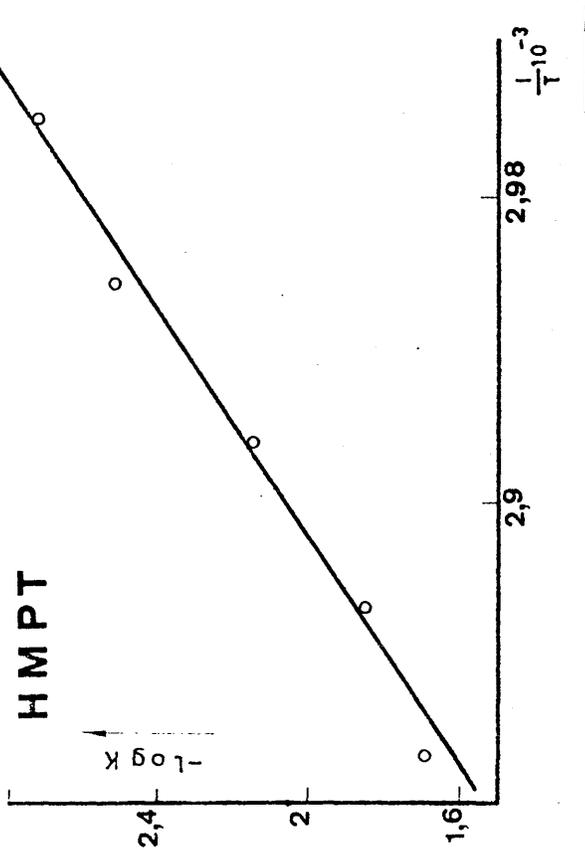
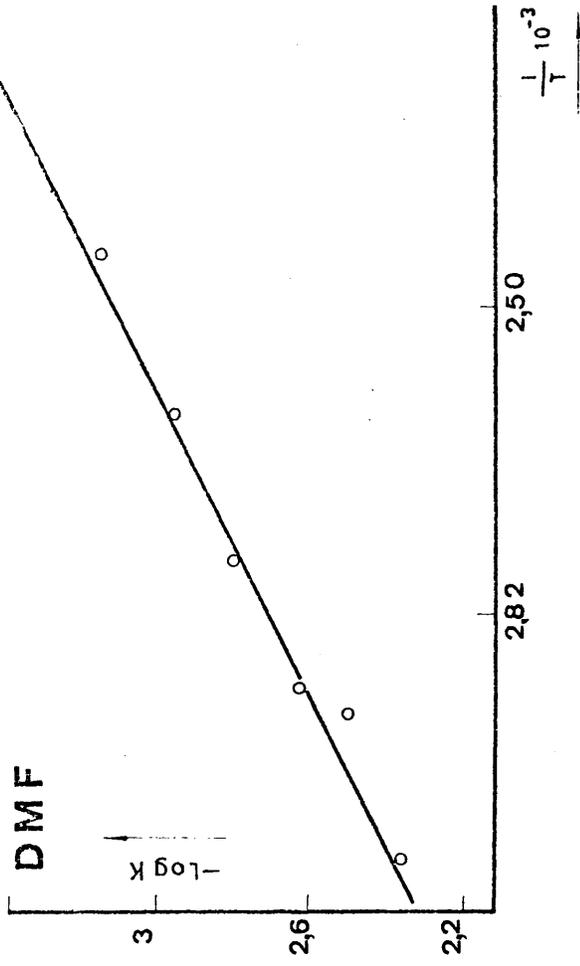
Es indiscutible que el conjunto de resultados precedentes constituyen una aportación de elementos nuevos en el problema de la deshidrohalogenación del PVC por el ClLi. Como se ha dicho en II-1 son los dos mecanismos propuestos en la bibliografía para ésta reacción: el de Holysz que propone una acción concertada de los agentes Li^+ y $:N \leq (DMF)$ y el de Rempp que no admite ninguna intervención de éstos agentes y propone como único agente de eliminación, la base Cl^- del ClLi en solución. Insistamos en que, según Rempp la aparición del proceso "rojo" (es decir, la formación de secuencias poliénicas cortas) se produce por tener lugar reacciones de sustitución en competencia con las de eliminación. Utilizando únicamente DMF no -

deben producirse sustituciones según Rempp y en el proceso normal de la reacción es el "violeta" (secuencias poliénicas largas).

A éstos mecanismos hay que añadir el posible de la acción concertada del par de iones Li^+ Cl^- como se ha apuntado - en un trabajo anterior de nuestro Instituto (40).

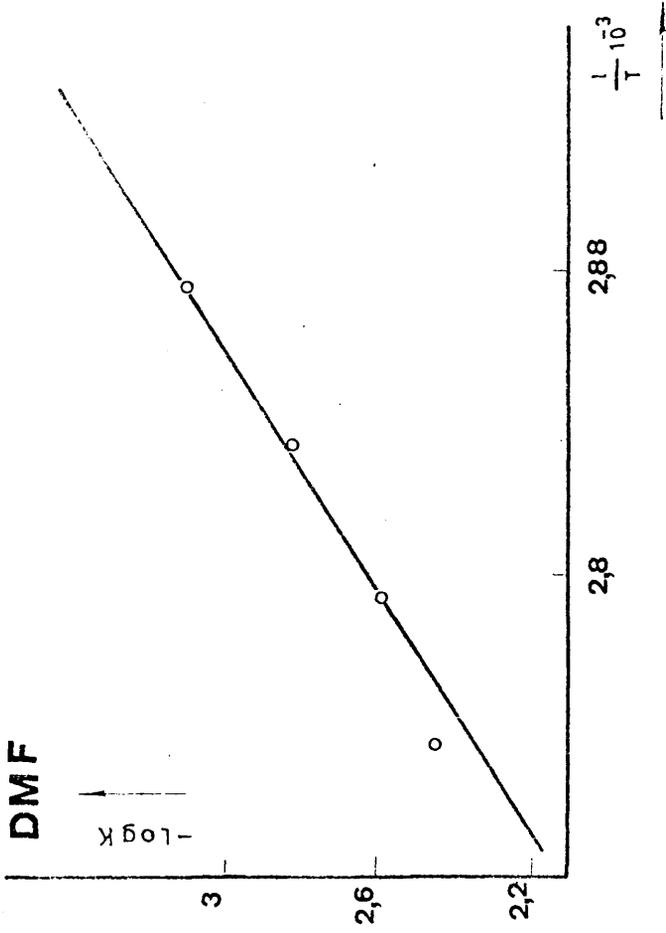
Como puede verse, éstos investigadores que son los únicos antecedentes del problema de nuestra investigación, no consideran en absoluto la posible influencia de la estructura del polímero (tacticidad) en el proceso, que como hemos dicho ya, se presenta en nuestras experiencias tanto más "violeta" cuanto más sindiotáctico es el polímero de partida.

Nuestros resultados no son aún suficientemente completos para poder afirmar que el mecanismo es el de Holysz ó el de Rempp. Esto es objeto de investigaciones en curso en nuestro laboratorio y representa por sí mismo un problema harto complicado. El objetivo de nuestro trabajo ha sido poner en evidencia la importancia de la tacticidad del PVC en su reacción de deshidrohalogenación. Para efectuar la discusión vamos a descartar el mecanismo de Holysz y nos limitaremos a los dos mecanismos más probables a nuestro juicio: el de Rempp y Col. (38) y el de Millán y col. (41) antes citado. Muy probablemente, si tenemos en cuenta que los disolventes apróticos utilizados son de poder disociante de tipo medio (constante dieléct-



P_1

Figura 24



P_2

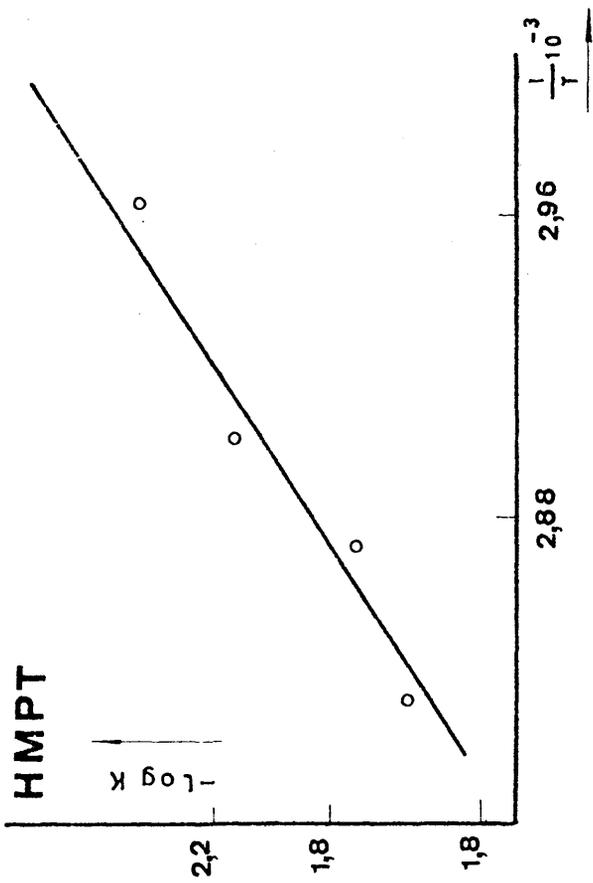


Figura 25

P₃

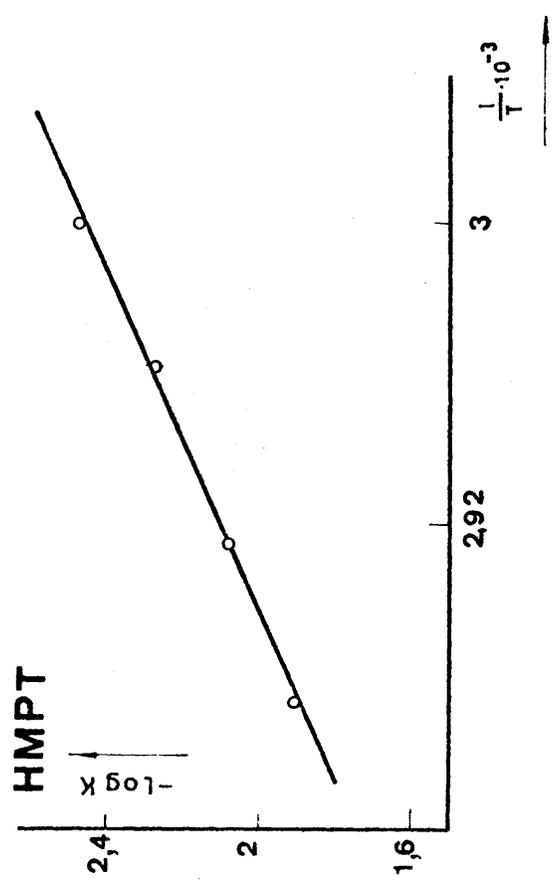
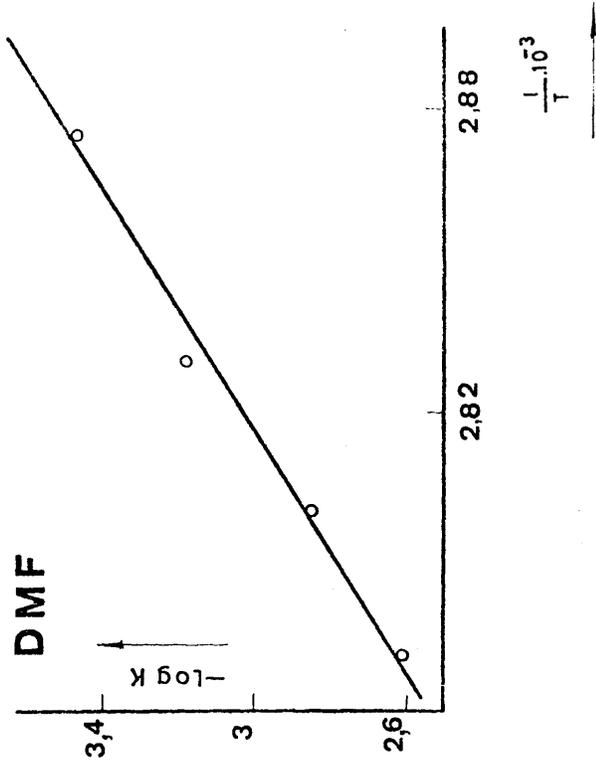


Figura 26

T A B L A XIV

P₁

Disolvente	T . K	1/T.K ⁻¹ .10 ⁻³	K'	-lg K'	Kcal/mol Eactiv.
HMPT	333	3,003	2 x 10 ⁻³	2,699	31
	338	2,958	3,18x10 ⁻³	2,498	
	343	2,915	7,29x10 ⁻³	2,137	
	348	2,873	1,463x10 ⁻²	1,835	
	353	2,833	2,025x10 ⁻²	1,694	
DMF	343	2,915	7,18x10 ⁻⁴	3,138	23
	348	2,873	1,133x10 ⁻³	2,937	
	353	2,833	1,56x10 ⁻³	2,8	
	355,7	2,800	25 x 10 ⁻³	2,6015	
	358	2,793	3,26x10 ⁻³	2,486	
	363	2,755	4,49x10 ⁻³	2,348	
Dioxano	348	2,873	37x10 ⁻⁴	3,232	19,5
	353	2,833	8,6x10 ⁻⁴	3,066	
DMF	358	2,793	1,175x10 ⁻³	2,93	
	363	2,755	2,82x10 ⁻³	2,55	
	368	2,72	3,33x10 ⁻³	2,475	

Disolvente	T · K	$1/T \text{ K}^{-1} \times 10^{-3}$	K'	-lg K'	E activ. $\frac{\text{Kcal.}}{\text{mol}}$
HMPT	338	2,961	5×10^{-3}	2,301	29
	343	2,915	$9,09 \times 10^{-3}$	2,042	
	348	2,873	$1,9 \times 10^{-2}$	1,721	
	353	2,833	$2,54 \times 10^{-2}$	1,595	
DMF	348	2,873	$7,5 \times 10^{-4}$	3,125	29
	353	2,833	$1,575 \times 10^{-3}$	2,803	
	358	2,793	$2,61 \times 10^{-3}$	2,583	
	363	2,755	$3,66 \times 10^{-3}$	2,437	
Dioxano	348	2,873	$2,4 \times 10^{-4}$	3,623	
	353	2,833	$4,8 \times 10^{-4}$	3,319	
DMF	358	2,793	$1,293 \times 10^{-3}$	2,899	
	363	2,755	$2,02 \times 10^{-3}$	2,695	

T A B L A X V I

<u>Disolvente</u>	<u>T · K</u>	<u>1/T · K⁻¹ · 10⁻³</u>	<u>K'</u>	<u>- lg K'</u>	<u>E activ. Kcal/mol.</u>
	333	3,003	2,51x10 ⁻³	2,463	
	338	2,961	5,38x10 ⁻³	2,269	
HMPT	343	2,915	8,34x10 ⁻³	2,079	21,5
	348	2,873	1,555x10 ⁻²	1,809	
<hr/>					
	348	2,873	3,45x10 ⁻¹	3,463	
	353	2,833	6,65x10 ⁻¹	3,177	
DMF	358	2,793	1,427x10 ⁻³	2,846	40
	363	2,755	2,46x10 ⁻³	2,609	

trica ($\xi \sim 30$) hay que pensar en la coexistencia de ambos mecanismos, es decir, la acción de la base : Cl^- por un lado y la del par de iones $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-$ por otro.

Vamos a demostrar que nuestros resultados no muestran otra cosa que la enorme importancia de la tacticidad del polímero - para cada uno de los mecanismos.

Mecanismo concertado (pares de iones $\text{Cl}^- \dots \text{Li}^+$)

Es indudable que el estado de transición correspondiente a este mecanismo:



es más probable desde el punto de vista estérico en las diadas "iso" de las secuencias heterotácticas TTG (ó G') T y TTTG (ó G') descritas en I-2, que en las secuencias TTTT sindio. Si este mecanismo fuera el único habría que esperar una energía de activación de la reacción de eliminación tanto mayor cuanto - más difícil sea la formación del estado de transición, es decir, cuanto más sindiotáctico sea el polímero. De las figs. - 15, 18 y 21 se deduce que esto es lo que ocurre en la realidad cuando se considera la reacción en DMF ó en DMF-DIOX.

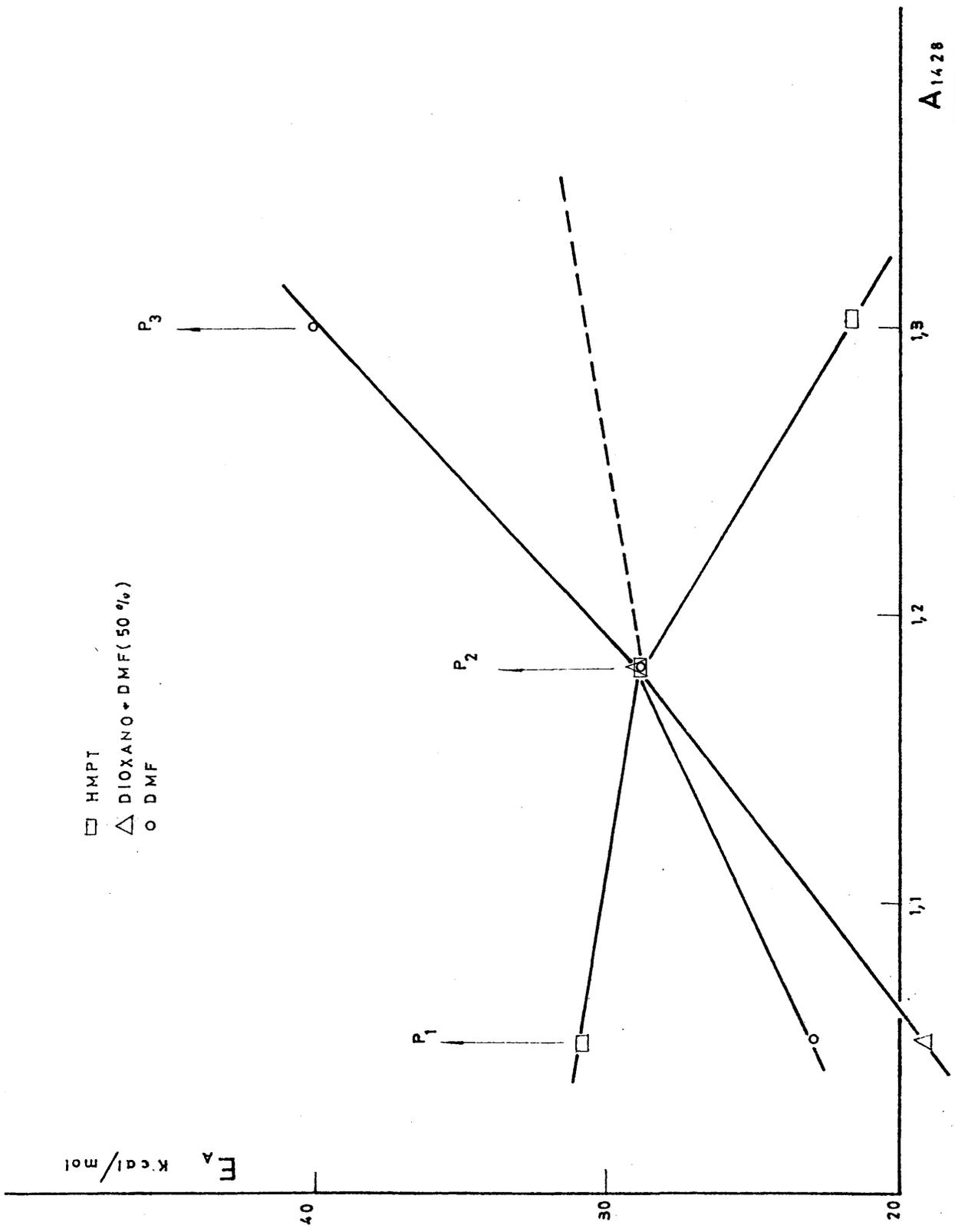
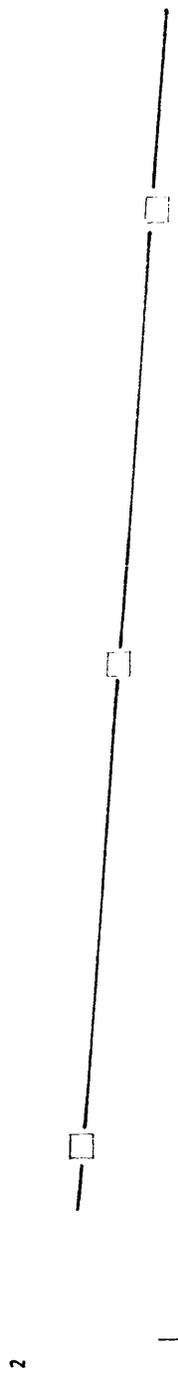
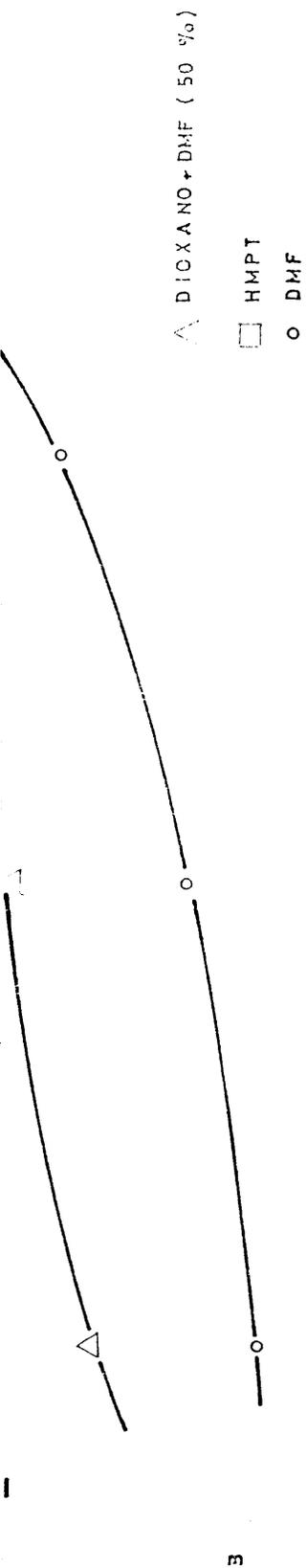


Figura 27

A_{1428}
 A_{1434}



VARIACION DE LA VELOCIDAD DE DEGRADACION
A 175°C CON LA VELOCIDAD

Figura 28

$$\frac{A_{1428}}{A_{1434}}$$



En el caso de la HMPT el orden de las energías de activación es inverso lo que sugiere: o bien que el mecanismo tiene lugar a través de un estado de transición diferente o bien que en el caso de competencia de los dos mecanismos (:Cl^- ó par de iones) el equilibrio entre ambos es muy distinto en ambos disolventes.

En todo caso se demuestra la enorme influencia de la tacticidad de los polímeros que en igualdad de condiciones de reacción dan energías de activación muy distintas. Igualmente ocurre con las velocidades de reacción (fig. 28).

No disponemos de información que nos pueda aclarar la concentración de pares de iones. $(\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-)$ en los disolventes utilizados. La constante dieléctrica de la DMF es ligeramente superior a la de la HMPT (36 y 30 respectivamente) por lo que habría que esperar que $(\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-)_{\text{DMF}} < (\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-)_{\text{HMPT}}$.

Dicho de otra forma el mecanismo concertado debería ser - según esta hipótesis, ligeramente más fácil en HMPT que en - DMF. Puesto que la concentración de complejos de transición $[1]$ depende a la vez de $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-$ y de la concentración $[\text{TTG}$ (ó G') $\text{T}]$, el orden de los valores de la velocidad de reacción en DMF debe estar de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos: al pasar del polímero P_1 al P_3 , disminuye $[\text{TTGT}]$, luego es lógico que la velocidad de reacción disminuya (fig. 28). En cambio no se comprende bien por qué aumentan mu-

cho las energías de activación, ni mucho menos por qué disminuyen en el caso de la HMPT, si el único mecanismo de reacción fuera el de la acción de los pares de iones $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-$.

Dos conclusiones importantes se deducen inmediatamente:

- El diferente comportamiento de los polímeros para un mismo disolvente, indica una gran influencia del grado de tacticidad en la reacción. Si esta tuviera lugar por el mecanismo [1] (acción de los pares de iones $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-$) y solo por él, la velocidad de reacción debe de crecer al pasar del P_1 al P_3 en DMF como ocurre en la realidad. Por otra parte, la variación observada de la energía de activación en DMF al pasar de P_1 a P_3 no puede tener otra causa que un cambio de mecanismo (ó de equilibrio de mecanismos) relacionado con la tacticidad, que es la única diferencia apreciable entre los tres polímeros.

- El hecho de que el orden de energías de activación sea inverso para los disolventes DMF y HMPT sugiere también la presencia de más de un mecanismo. En resumen, el cambio de estructura en el PVC como el cambio de disolvente, se manifiesta por un cambio de mecanismo o de equilibrio de mecanismo.

En apoyo de estas conclusiones están los resultados ya indicados de los espectros UV-VIS de muestras de polímeros degradados a igual porcentaje en los disolventes DMF y HMPT (figs. 29 a 31).

Es muy importante insistir en el hecho ya indicado, de que

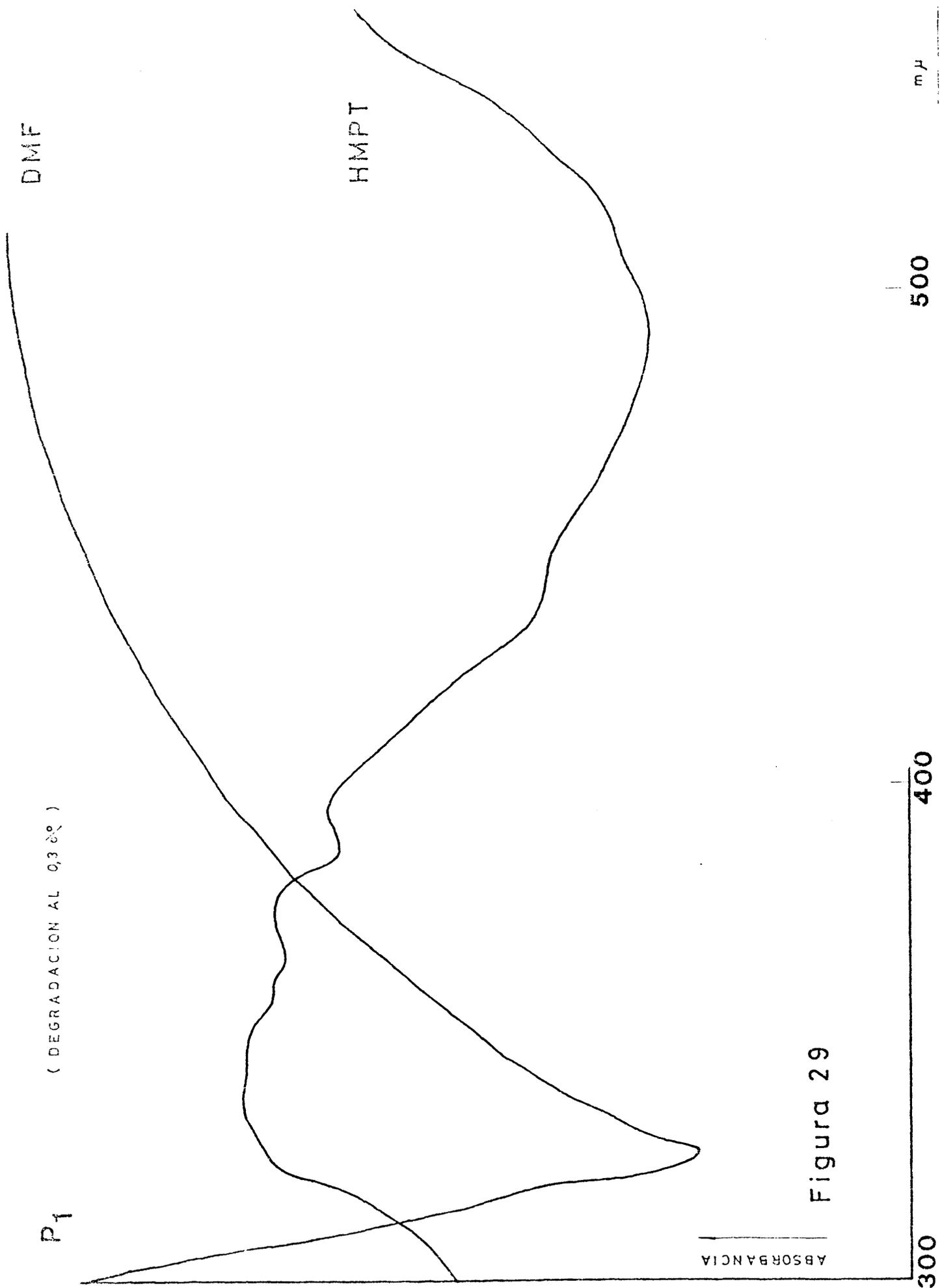


Figura 29

P₂ (DEGRADACION AL 0,3%)

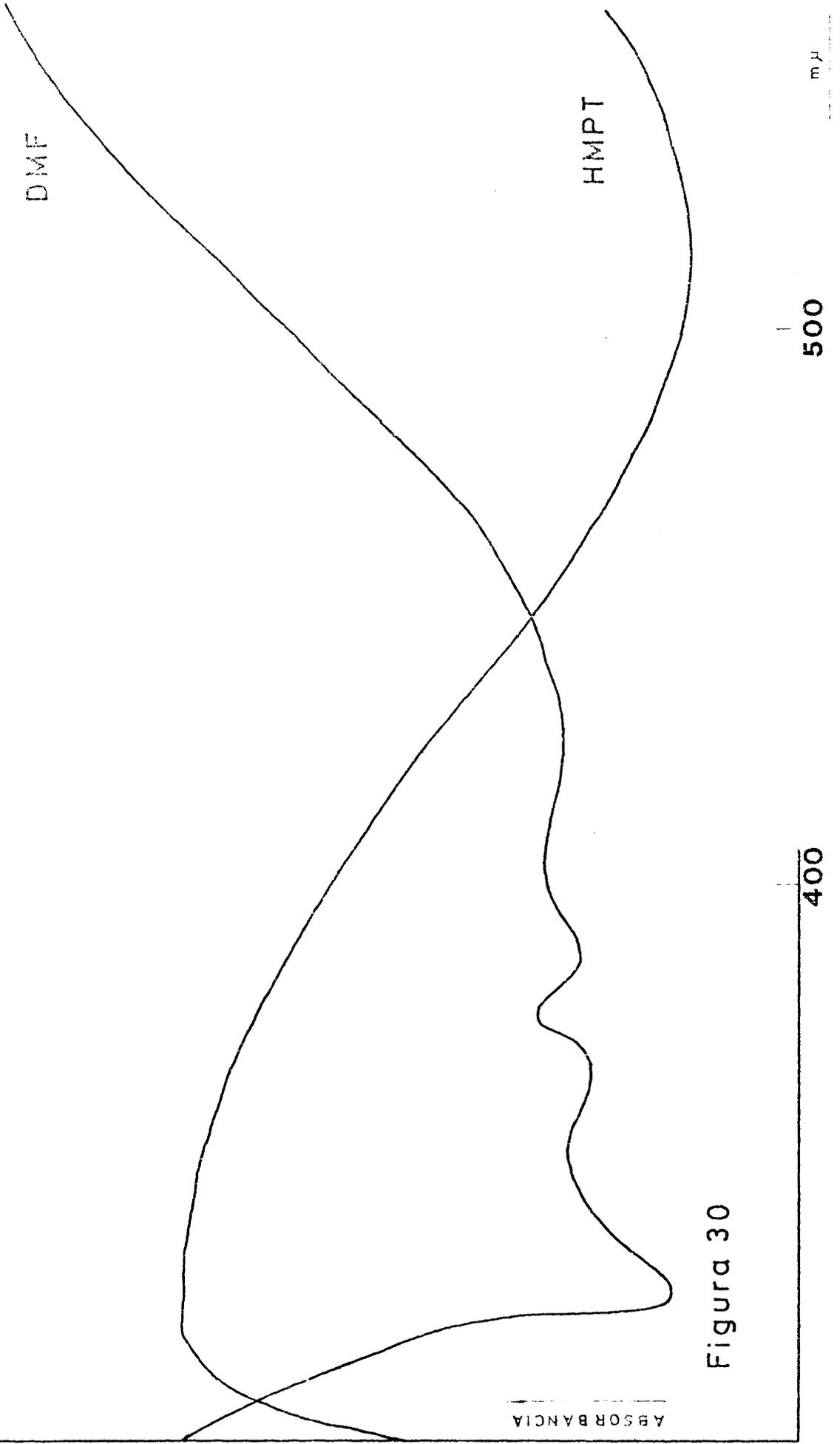


Figura 30

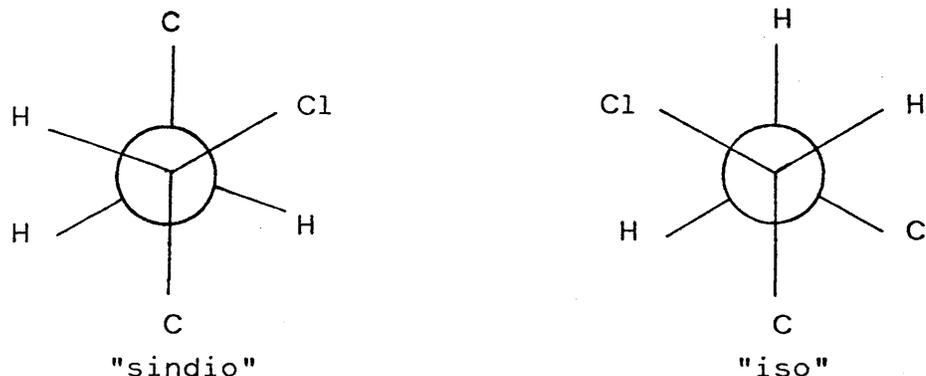


Figura 31

el polímero P_2 presenta energías de activación muy similares en los tres disolventes: como se verá más adelante y sobre todo en el capítulo III, éste polímero no presenta secuencias - formadas por unidades de un solo tipo de estructura y en consecuencia, puede considerarse como como una cadena en la que se alternan rigurosamente diadas iso y sindiotácticas. El valor casi constante de la energía de activación para éste polímero hace pensar en la idea de que su estructura responde por igual a los dos mecanismos; ésto se debe muy probablemente al hecho de no existir en la cadena agrupaciones estructurales - que fuerzan la reacción hacia un mecanismo determinado, como ocurre con los otros dos polímeros con una distribución de - secuencias estereoespecíficas muy diferente (capítulo I). El polímero P_2 solo contiene diadas de forma que los dos mecanismos considerados encuentran fácilmente su estado de transición normal. Sin embargo y a pesar de la particularidad evidente de la presencia de numerosos máximos de absorción (que apoya nuestra hipótesis), los espectros visibles del polímero degradado (fig. 30) muestran claramente que hay dos tipos de secuencias poliénicas. Es lícito pensar por lo tanto que el mecanismo que predomina en uno ú otro disolvente es de naturaleza distinta.

Sin entrar aún en la discusión del otro mecanismo de reacción, nuestros resultados sugieren la existencia de un compromiso de mecanismos, cada uno de los cuales predomina en uno -

correspondiente iso:



(Observando estas estructuras se ve fácilmente que la formación del estado de transición [1] es el más favorable en el caso de la estructura isotáctica).

Sin tener en cuenta el disolvente se podría pensar por lo tanto que el mecanismo E 2 será tanto más fácil cuanto más sindiotático sea el polímero. Esto es lo que ocurre en el caso de la HMPT como muestran las figuras 16, 19, 22 y 28: las velocidades de reacción crecen en el orden $P_1 < P_2 \ll P_3$.

Sin embargo, las energías de activación son muy distintas (figs. 24-26 y tablas XIV-XVI) lo que induce a pensar que no hay un solo mecanismo.

Como Rmpp había ya observado en el caso de la DMF, en nuestras experiencias no aparecen en los espectros IR de los productos deshidrohalogenados, ninguna banda ni siquiera hombro que indique sustitución por parte del disolvente DMF, HMPT ó DMF-DIOX, luego el caracter "violeta" ó "rojo" de la reacción

no es debido a una sustitución concurrente. Por otra parte, - Rempp ha demostrado que con el reactivo DMF - ClLi no se produce sustitución por parte del Cl⁻. En lo que respecta a la HMPT las figuras 29 a 31 muestran que las secuencias poliénicas son más largas que en el caso de la DMF, luego parece lógico concluir que en la HMPT la sustitución tampoco tiene lugar y que las diferencias de energía de activación para los tres polímeros en HMPT obedecen a una competencia de mecanismos y, en consecuencia a la diferente tacticidad de los polímeros.

Consideraremos ahora la influencia posible del disolvente. La HMPT posee una constante dieléctrica inferior en seis unidades a la de la DMF, luego la concentración de :Cl⁻ disociado - debe ser ligeramente inferior en la HMPT. Sin embargo se sabe (43) que la solvatación del catión Na⁺ es prácticamente el doble en la HMPT que en la DMF mientras que la solvatación del anión Cl⁻ es mucho menos en la HMPT que en la DMF (proporción 8'8/6'5). En consecuencia, la concentración de :Cl⁻ sin solvatar y por lo tanto activos es mucho mayor en la HMPT, y la concentración de Li⁺ sin solvatar, mucho menor que en la DMF.

Como conclusión de lo anterior es evidente que el mecanismo iónico se ve enormemente favorecido en la HMPT, como en la estructura sindiotáctica en comparación respectivamente con la DMF y la estructura isotáctica.

Los pares de iones $\left[\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^- \right]$ deben existir en la HMPT, y

por lo tanto, el mecanismo de eliminación [1] también, a pesar de que la interacción dipolo-dipolo del par $[\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-]$ con el disolvente, puede ser diferente en ambos disolventes en razón de sus momentos dipolares (3,82 D para la DMF; 5,37 D para la HMPT).

De las consideraciones expuestas se deduce que el carácter básico del anión $:\text{Cl}^-$ se ve muy exaltado en los disolventes polares apróticos (42, 43). Según H. Normant (44) y A.J. Parker (42) esta exaltación de la basicidad del reactivo es mucho mayor en la HMPT que en la DMF lo que quiere decir que el mecanismo iónico de eliminación se ve muy favorecido en la HMPT desde el punto de vista de mecanismo de reacción. Nuestros resultados no son más que una comprobación de este hecho puesto que si el mecanismo [1] por acción del par $[\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-]$ es más probable en la estructura iso sin que sea imposible en la sindio, el mecanismo E2 es prácticamente imposible en la estructura iso.

Nuestros resultados unidos a la teoría de los disolventes polares apróticos de la que los citados autores, A.J. Parker y H. Normant han hecho excelentes revisiones, nos llevan a proponer las siguientes hipótesis para la reacción de eliminación - de ClH entre el PVC y el ClLi:

1º) La deshidrohalogenación tiene lugar mediante dos mecanismos concurrentes; por acción concertada de los pares de iones $[\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-]$ de una parte y por acción de la base $:\text{Cl}^-$ por

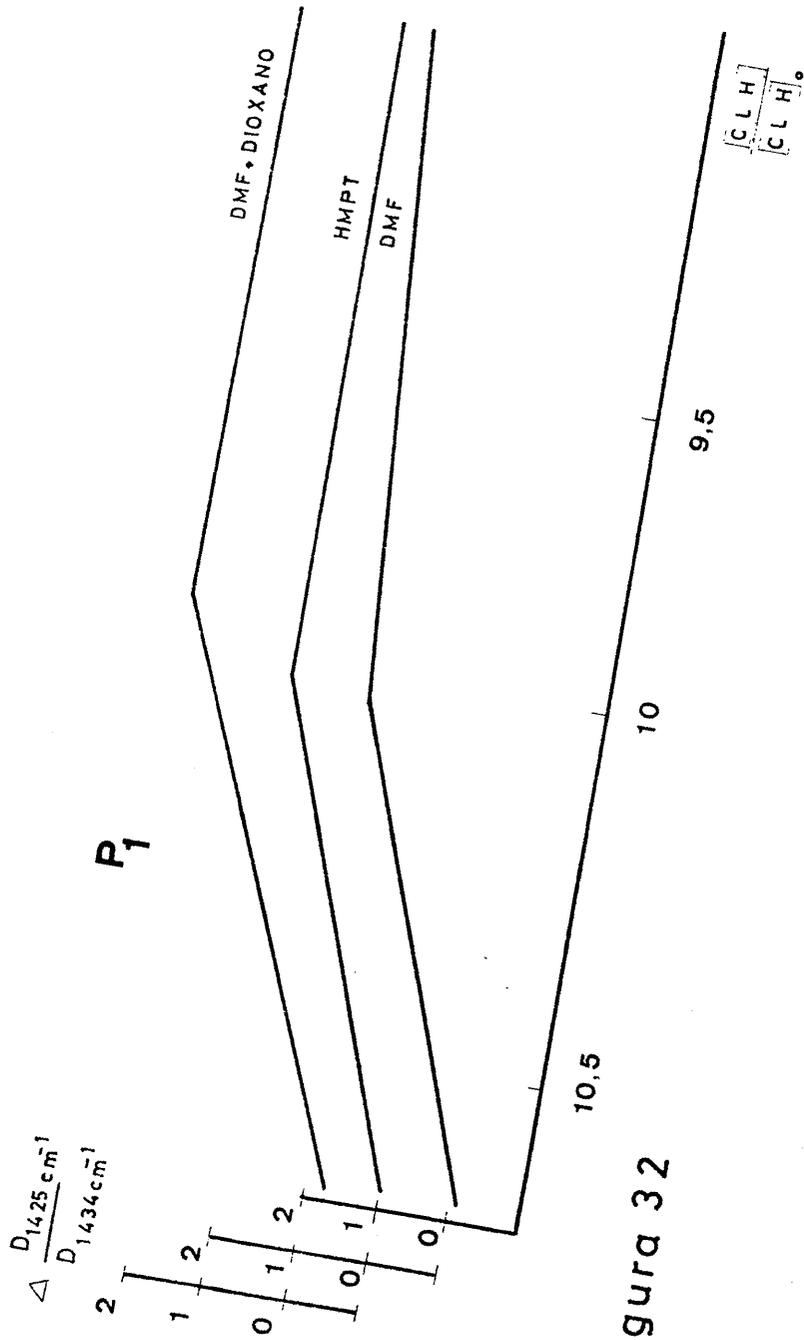


Figura 32

P₂

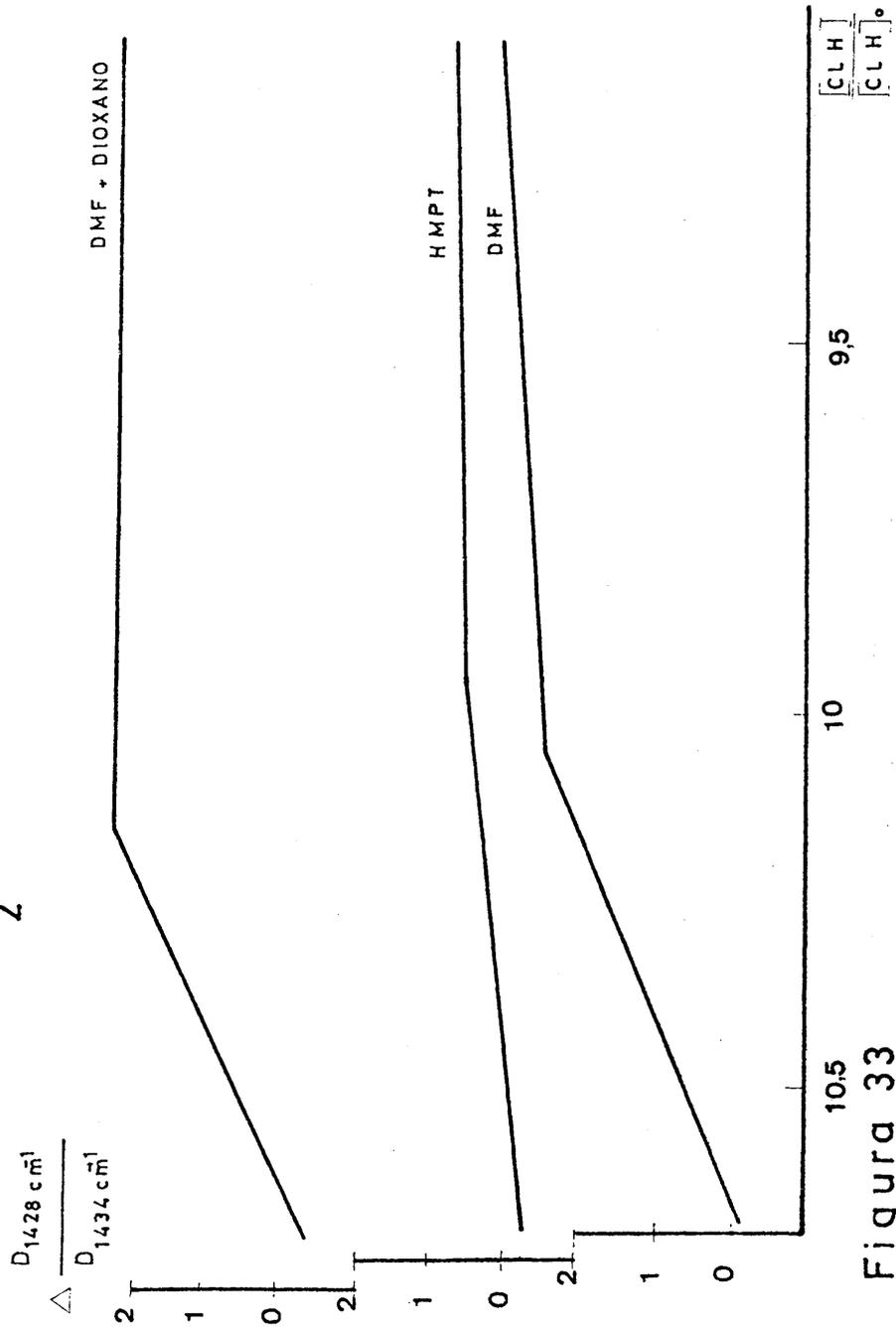
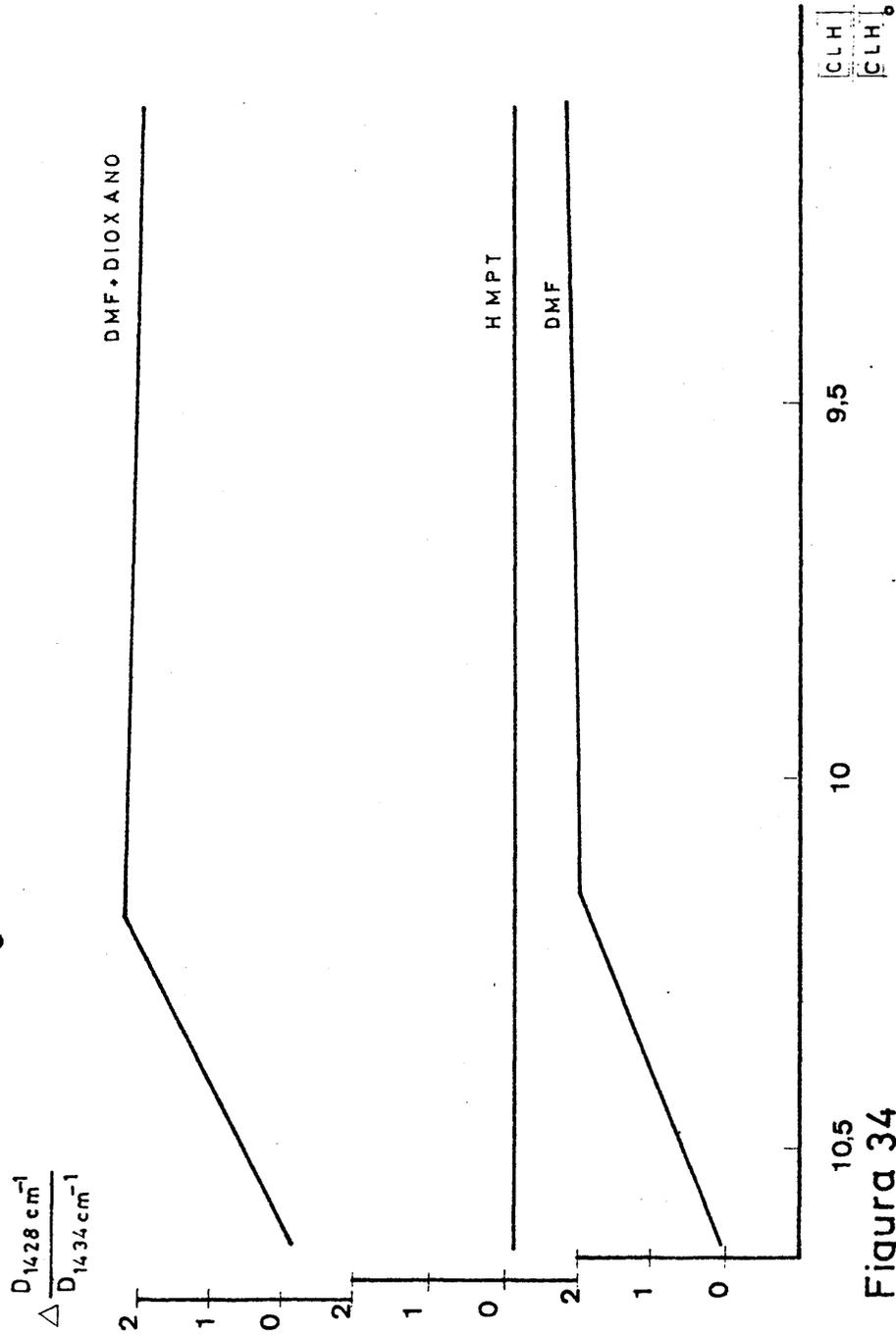


Figura 33

P₃



10.5
Figura 34

por otra parte.

2ª) La energía de activación calculada en cada caso es un valor global que se compone de al menos dos: E_p , que corresponde al mecanismo de pares de iones, y E_b que representa la energía de activación del mecanismo E2. Muy probablemente la energía E_p depende de :

- La estructura del polímero
- La naturaleza del disolvente;

por ésta razón su valor no es constante ni para los tres polímeros en un mismo disolvente ni mucho menos para un mismo polímero en los tres disolventes. Las variaciones observadas en los valores globales de la energía de activación no son más que una expresión de la existencia de varios mecanismos en equilibrio ya que, al menos el mecanismo [1], debe tener una energía de activación muy distinta para cada tipo de complejos de transición posible según la estructura del polímero y la naturaleza del disolvente.

3ª) La limitación de la longitud de las cadenas poliénicas obedece, según nuestros resultados, al predominio de uno u otro mecanismo: en igualdad de condiciones, el mecanismo E2 da lugar a secuencias poliénicas más largas. Los procesos "violeta" y "rojo" son consecuencia de los mecanismos de la reacción de eliminación y no el resultado de una sustitución com-

petitiva.

4º) A igualdad de todas las condiciones de reacción, la estereoespecificidad del PVC ejerce una gran influencia sobre el comportamiento del polímero en la reacción de eliminación.

Resumiendo estas conclusiones se puede decir que nuestros resultados muestran claramente, por una parte que la HMPT da lugar preferentemente al mecanismo E2 (explicable además por las consideraciones teóricas expuestas), mientras que es muy posible el predominio del mecanismo [1] en la DMF; por otra parte los complejos de transición de uno y otro mecanismo, dependen muy directamente de la estructura del polímero, razón por la cual se obtienen variaciones significativas de la energía de activación global. En definitiva, la estereoestructura del PVC juega un papel predominante en la reacción de deshidrohalogenación.

Como apéndice a estas conclusiones es conveniente hacer algunas consideraciones sobre la evolución de la tacticidad (relación de densidades ópticas A_{1428}/A_{1434}) durante la -- reacción (figs. 32 a 34).

Dos conclusiones son evidentes:

- En DMF la pendiente positiva indica que las estructuras isotácticas disminuyen a mayor velocidad que las sindiotácticas. Esto quiere decir que predomina el mecanismo [1] sin que ello implique que sea el único. Hay que advertir en consecuencia

cia que no es ilógico pensar en una coexistencia de estados de transición que, debido a la estructura requieren diferente energía de activación aunque se trate del mismo mecanismo.

En HMPT las rectas tienden a ser paralelas al eje de abscisas; la participación del mecanismo iónico es por lo tanto mayor sobre todo en el polímero P_3 , el más sindiotáctico (recta prácticamente paralela al eje de las X).

- En el caso del polímero P_2 no se aprecia diferencia entre los disolventes HMPT y DMF; es decir, que uno y otro mecanismos encuentran en este polímero estructuras con quién formar - el normal estado de transición, existe un equilibrio entre ambos. El polímero se comporta como si fuera una mezcla de dos polímeros: uno favorable al mecanismo [1] y otro favorable al mecanismo iónico.

Estos últimos resultados expuestos no hacen más que confirmar los que han sido objeto de discusión a lo largo de la sección II-3.

La influencia de la tacticidad queda plenamente demostrada.

DEGRADACION TERMICA DEL PVC .

C A P I T U L O I I I

III.1. Generalidades y antecedentes. Plan de Trabajo

La importancia del PVC como polímero industrial y la complejidad del problema de su degradación, tanto en servicio como durante su procesado, han sido sin duda la causa de que exista una abundante bibliografía sobre la degradación del PVC, que por otra parte, es un problema que no ha encontrado hasta ahora explicación científica adecuada.

En este apartado nos vamos a limitar a las conclusiones de dicha bibliografía haciendo hincapié de manera especial en lo que ha sido plenamente demostrado. No es de extrañar que los trabajos más valiosos sean los publicados durante los últimos años.

Cuando una muestra del PVC se calienta en atmósfera inerte, se observan tres fenómenos esenciales: pérdida del HCl, coloreamiento e insolubilización. En general, estos fenómenos se observan entre 150 y 250°C que es precisamente el intervalo de temperaturas que se utiliza para la transformación técnica del polímero.

La separación de ácido clorhídrico, en condiciones isoterma es permanentemente proporcional a la duración del calentamiento y la energía de activación es del orden de 30 a 35 Kcal/mol. Sin embargo, en numerosos casos, se han observado leyes diferen

tes para esta reacción: por ejemplo aceleraciones progresivas - e incluso formas más complejas. Las diferencias que se observan de una muestra a otra, de un laboratorio a otro pueden ser debidas, según los distintos autores, a diversas causas: unas de origen químico (estructuras extrañas en el polímero, presencia de impurezas catalíticas); otras son de origen físico. En general hay acuerdo entre los diversos autores en admitir que la morfología de la muestra (polvo, filme, bloque) es importante - así como la cantidad tratada (altura de la columna del polvo, espesor del filme, etc). Todo esto parece explicable si se admite (y aquí ya no hay una opinión concordante) el carácter autocatalítico de la reacción a causa del ClH retenido y que, naturalmente, depende de los factores enumerados (esencialmente la morfología). Algunos autores (45) han obtenido resultados - que muestran diferencias de comportamiento de polímeros cristalinos según que se trabaje a temperatura inferior o superior a la de fusión.

El ácido clorhídrico es prácticamente el único producto de la reacción a las temperaturas indicadas. A temperaturas superiores a 250°C se observan también pequeñas proporciones de benceno (46).

Otro punto en que los distintos autores están de acuerdo es la naturaleza de la coloración que aparece en el polímero degradado. Esta coloración es debida a la formación de secuencias -

de dobles enlaces conjugados que se pueden observar por espectrografía ultravioleta. Las longitudes de onda de los diferentes máximos de absorción son función del número de enlaces dobles conjugados en una misma secuencia: la longitud de la secuencia es estimada en la bibliografía entre 4 y 20 ó 30 y depende de las condiciones de la degradación térmica (47). El desarrollo cuantitativo es bastante delicado, pues de hecho, el estudio de los productos modelo muestra que el espectro de una estructura determinada de enlaces dobles conjugados da lugar a varios máximos de absorción (48) y se conocen bastante mal los valores relativos de los cuatro coeficientes de absorción en función de la longitud de la secuencia de enlaces dobles conjugados. De ello provienen algunas divergencias en los resultados presentados por los diferentes autores. Sin embargo nadie pone en duda que existe una relación cuantitativa entre el desarrollo de las secuencias y la pérdida de ácido clorhídrico.

El fenómeno de la insolubilización es menos conocido. No aparece más que a grados de deshidrohalogenación del orden del 1% y viene precedido por un fuerte aumento de la viscosidad intrínseca del polímero (49). Su origen puede ser una reacción de recombinación de radicales, ó una reacción de condensación intermolecular eventualmente catalizada por trazos de cloruros metálicos (50); pero también, y esto nos parece más probable, por asociación de secuencias de enlaces dobles conjugados que

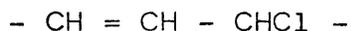
no son otra cosa que cadenas cortas de "poliacetileno" absolutamente insoluble como se ha demostrado recientemente. (51).

En lo que respecta a la naturaleza de la reacción hay que decir que desde hace mucho tiempo se admite que la degradación del PVC es una reacción en cadena consistente en una iniciación lenta y una propagación rápida.

Es por lo tanto fundamental conocer los puntos de iniciación en primer lugar. Estos puntos no pueden ser las unidades normales del PVC puesto que los estudios realizados sobre compuestos modelo han mostrado una gran estabilidad de esta estructura. - Hay que buscar pues irregularidades estructurales que puedan - provocar la iniciación de la reacción. Las irregularidades objeto de estudio en la bibliografía han sido: extremidades de la cadena (sobre todo enlaces dobles), puntos de ramificación, propagación cabeza-cabeza, insaturaciones internas, etc. La forma de realizar este tipo de estudio puede ser: utilizar polímeros particularmente ricos en una irregularidad determinada ó utilizar compuestos modelo. El primer método se ha utilizado poco - porque es difícil variar de manera específica la concentración de un solo tipo de irregularidad. Los resultados obtenidos (52, 53) no son del todo concordantes.

Por el contrario, los estudios realizados con modelos de las diferentes estructuras (54 a 57) han permitido algunas conclusiones valiosas.

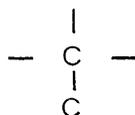
La estructura más inestable de todas las estudiadas es la del cloro alílico:



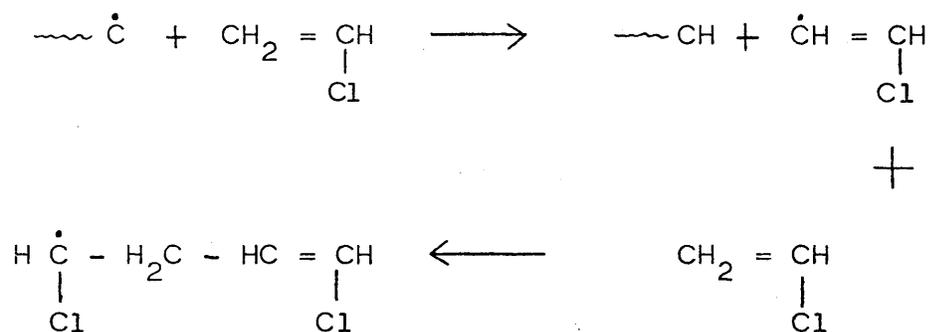
Otras estructuras inestables son el "cloro terciario" y el cloro en alfa de un doble enlace vinílico terminal:



Sin embargo, no está claro que estas estructuras puedan existir en el PVC. Trabajos recientes (58, 59) postulan la ausencia total del "cloro terciario" en el polímero. Este contiene un pequeño número de ramificaciones pero parece ser que estas son del tipo:



que en las moléculas modelo se comportan como mucho más estables que la del "cloro terciario". Por otra parte Suzuki (60) ha concluido recientemente que no hay una relación convincente entre el número de ramificaciones y la velocidad de deshidrohalogenación. Por otra parte los enlaces dobles provienen casi en su totalidad de una reacción de transferencia al monómero que tiene lugar a través del grupo metileno (61):



y sucede que esta estructura $\text{ClCH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$ no ha sido estudiada con modelos.

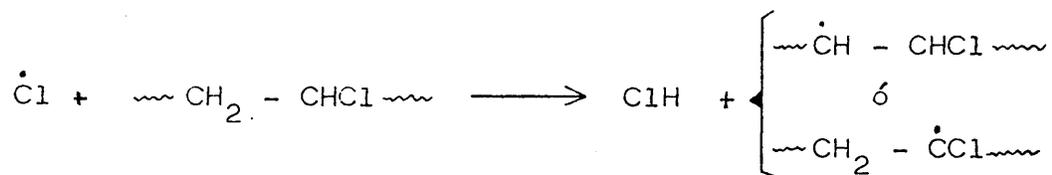
La presencia de enlaces dobles internos que podrían corresponder a átomos de cloro alílico ha sido puesta en evidencia por Braun y Shurek (62). El primero ha demostrado incluso que existe una relación directa entre la proporción de este tipo de enlaces dobles y la velocidad de degradación.

Finalmente el PVC puede tener estructuras oxigenadas que podrían ser puntos de iniciación de la degradación (63). Sin embargo, este aspecto no ha sido demasiado estudiado por entender que este tipo de irregularidades no aparecen normalmente en el PVC.

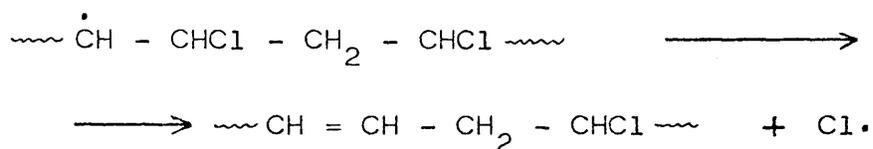
En lo que respecta al mecanismo de la reacción de deshidrohalogenación térmica, dos son los posibles que han sido propuestos en la bibliografía; el radical y el iónico.

El primero, postulado por Winckler (64) entre otros muchos investigadores, puede presentarse así:

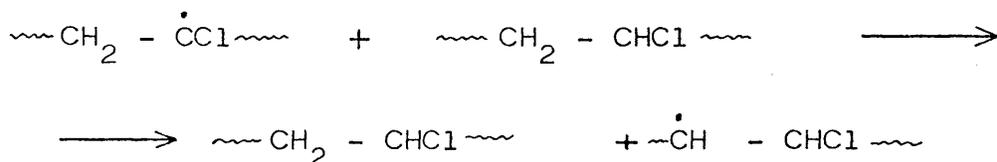
Iniciación



Propagación



Transferencia



Como se ve el origen de esta propagación es el átomo del Cl lábil.

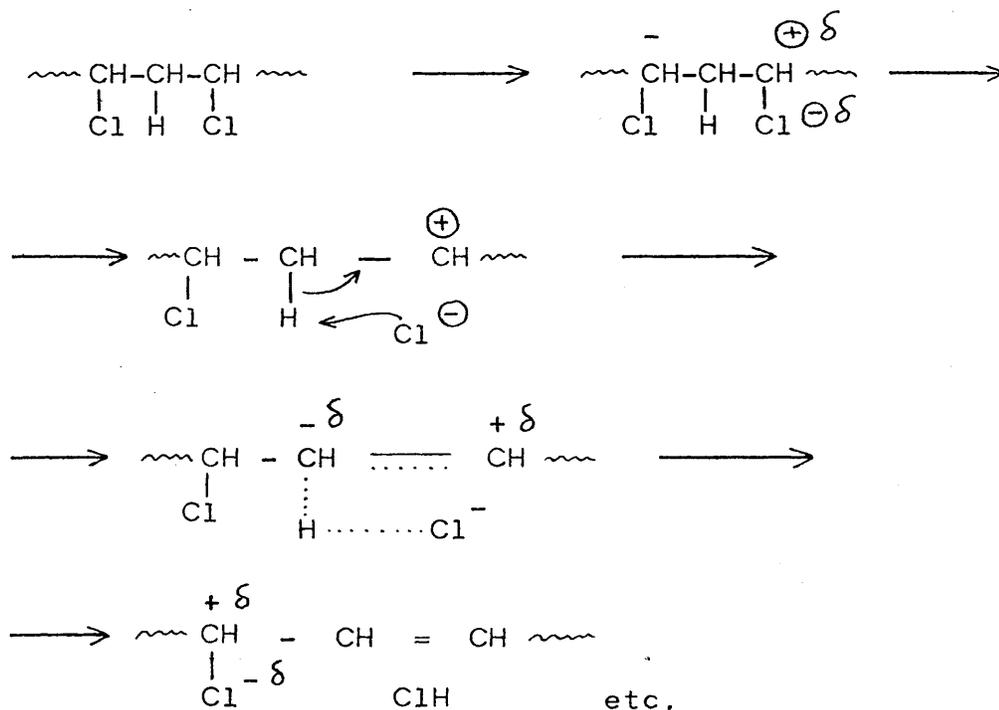
A pesar de los numerosos trabajos que postulan este mecanismo, no se puede considerar como el único posible; incluso han aparecido varios trabajos que demuestran que algunos de los argumentos utilizados para afirmar el mecanismo radical, son falsos. Veamos algunos ejemplos.

Se ha demostrado recientemente (65) que la señal de resonancia paramagnética electrónica observada en el polímero degrada-

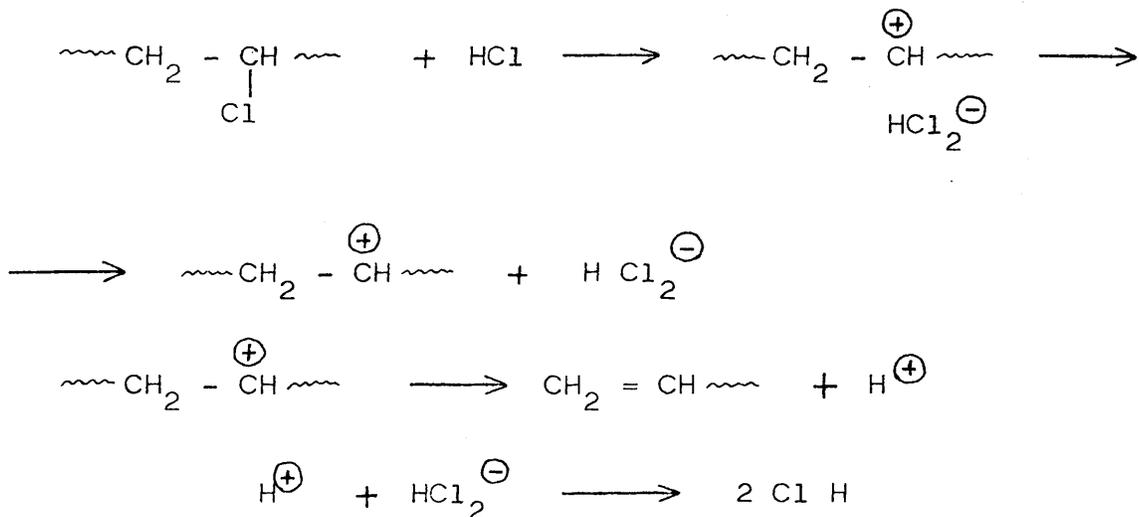
do no correspondía a radicales libres atrapados en la muestra, sino que debía ser atribuida simplemente a la activación térmica de los electrones π del sistema poliénico ya que dicha señal desaparece a temperaturas bajas mientras que si se tratara de radicales libres atrapados debería incluso ser más intensa (ley de Curie).

Por otra parte, Braun (66) y Bengough (67), han observado que si se trabaja en solución, la adición de un generador de radicales libres ó de una sustancia que los capte, no modifica para nada la velocidad de degradación.

Finalmente, el pretendido caracter catalítico del ClH no puede explicarse si el mecanismo es el radical. Este efecto en cambio puede explicarse perfectamente admitiendo un mecanismo iónico como el propuesto por Imoto y Nakaya (68) y por Van der Wen y de Witt (69):



El mecanismo iónico está de acuerdo con los trabajos efectuados con moléculas modelo y con la posible acción catalítica del ClH formado que puede expresarse como lo hace Lim y col. (70) así:



De todo lo anterior se deduce la complejidad del sistema y no es posible aún deducir una conclusión definitiva. Lo más razonable, como indica Guyot (71) es admitir que los dos tipos de reacción se producen simultáneamente. El que predomine uno u otro depende tanto del origen del polímero como de las condiciones experimentales de la degradación.

Es de advertir con insistencia que a lo largo de la bibliografía no ha sido estudiada en absoluto la posible influencia de la tacticidad del polímero en la degradación que es el objetivo de nuestro trabajo. En el capítulo anterior se ha visto que la deshidrohalogenación por mecanismo iónico depende estre-

chamente de la tacticidad. En el presente se pretende estudiar como la tacticidad influye en la degradación térmica, así como el alcance de esta influencia en la medida de lo posible.

Con este fin se ha programado el trabajo de la siguiente forma:

A - Preparación de una serie de polímeros de cloruro de vinilo de forma que la única diferencia apreciable entre ellos sea la tacticidad. De esta forma la influencia de las otras variables será uniforme en todas las muestras estudiadas.

Para efectuar esta preparación hemos pretendido utilizar el efecto de la temperatura de polimerización sobre la tacticidad del polímero. Para ello hemos elaborado un método de trabajo que aparece ampliamente descrito en la sección I - 3b.

B - Estudio de la degradación de los polímeros, comparación de la cinética de degradación y deducción de los parámetros (energía de activación).

Un método basado en la medida de la variación de la conductividad eléctrica de una solución acuosa del ClH desprendido y arrastrado con corriente de N_2 ha sido puesto a punto con éxito para estudiar las primeras etapas de la degradación. Este método aparece descrito en la sección III - 2.

C - Estudio de la proporción y distribución de secuencias

poliénicas de los polímeros degradados. Este estudio se ha basado en la teoría expuesta en esta Memoria sobre la relación - entre el espectro UV-VIS y la naturaleza de los productos con enlaces dobles conjugados.

III - 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las degradaciones al 0,3% y al 10% así como la determinación de las velocidades de degradación de los polímeros se han llevado a cabo midiendo el ClH desprendido en función del tiempo. Las reacciones se han realizado en un aparato cuyo esquema reproducimos en la fig. 35. Las partes esenciales del mismo son:

- Un termostato de aceite de silicona para mantener el reactor a la temperatura deseada.
- Un termostato de agua para mantener la célula conductimétrica a la temperatura constante de 25°C.
- Reactor y célula conductimétrica propiamente dichos.

El reactor consiste en un tubo de pyrex por cuya base entra el nitrógeno después de haber recorrido un espiral enrollado sobre las dos terceras partes del reactor (ver fig.35); de esta forma el nitrógeno entra ya a la temperatura de reacción. Por la parte superior del reactor sale la corriente de N₂ arrastrando el cloruro de hidrógeno que pasa a través de un tubo de pyrex a la célula conductimétrica. Esta consiste en un pequeño reactor - doble camisa (para hacer circular por ella agua termostatizada a 25°C) cuya cabeza presenta tres bocas destinadas respectivamente a la entrada del nitrógeno con el clorhídrico, al electro

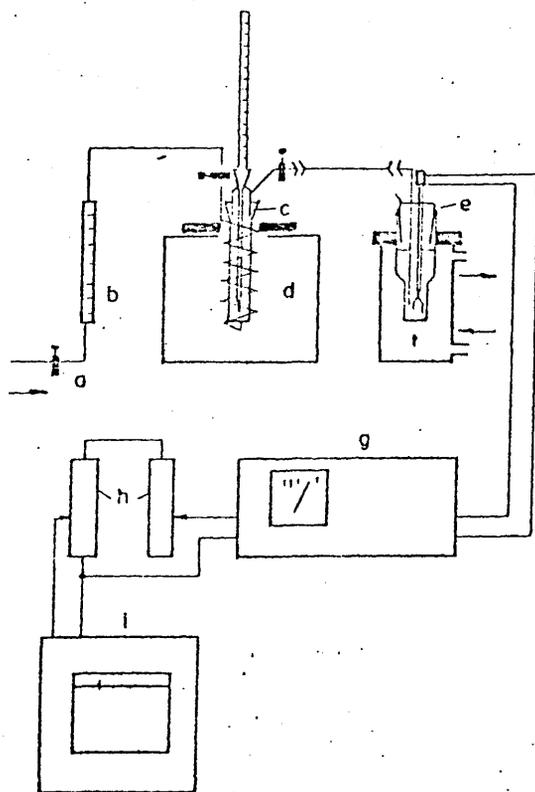


FIG. 35. Aparatos para la medida del desprendimiento térmico del CH₄ del PCV. (a) Válvula para la regulación del flujo de Nitrógeno (b) Rotámetro (c) reactor de degradación (d) Termostato (e) célula para medida de conductividad (f) termostato para el agua de medida (h) resistencias (g) registro gráfico.

do del conductímetro y a la salida del nitrógeno una vez disuelto el ClH, procedente del reactor de degradación, en 50 ml. de agua destilada de conductividad conocida y calculada en cada experiencia.

Las degradaciones térmicas hasta separación total del ClH se realizaron en una termobalanza Du Pont 950.

Este aparato consiste en una semi-microbalanza diseñada para medida de la evolución del peso de una muestra de material mientras es sometida a un calentamiento que puede ser a temperatura constante ó variable linealmente. El aparato puede alcanzar la temperatura de 1200°C a velocidades de calentamiento comprendidas entre 0,5 y 30°C/minuto.

MEDIDAS CONDUCTIMETRICAS

- Calibrado de la Célula. El calibrado de la célula se llevó a cabo midiendo la conductividad de soluciones (50 ml). de ClH de concentración conocida. Las concentraciones utilizadas cubrían el intervalo entre 0 y $3,2 \cdot 10^{-2}$ moles ClH/l. ya que esta última concentración es tal que 50 ml. contienen el número de moles de ClH contenidos en 100 mg. de PVC puro.

Por este procedimiento se determinó la curva de calibrado:

- Conductividad $\frac{\% \text{ mol. ClH}}{0.1 \text{ g. PVC}}$ que permite seguir con exactitud la pérdida de ClH en función del tiempo de una muestra de

100 mg. de PVC.

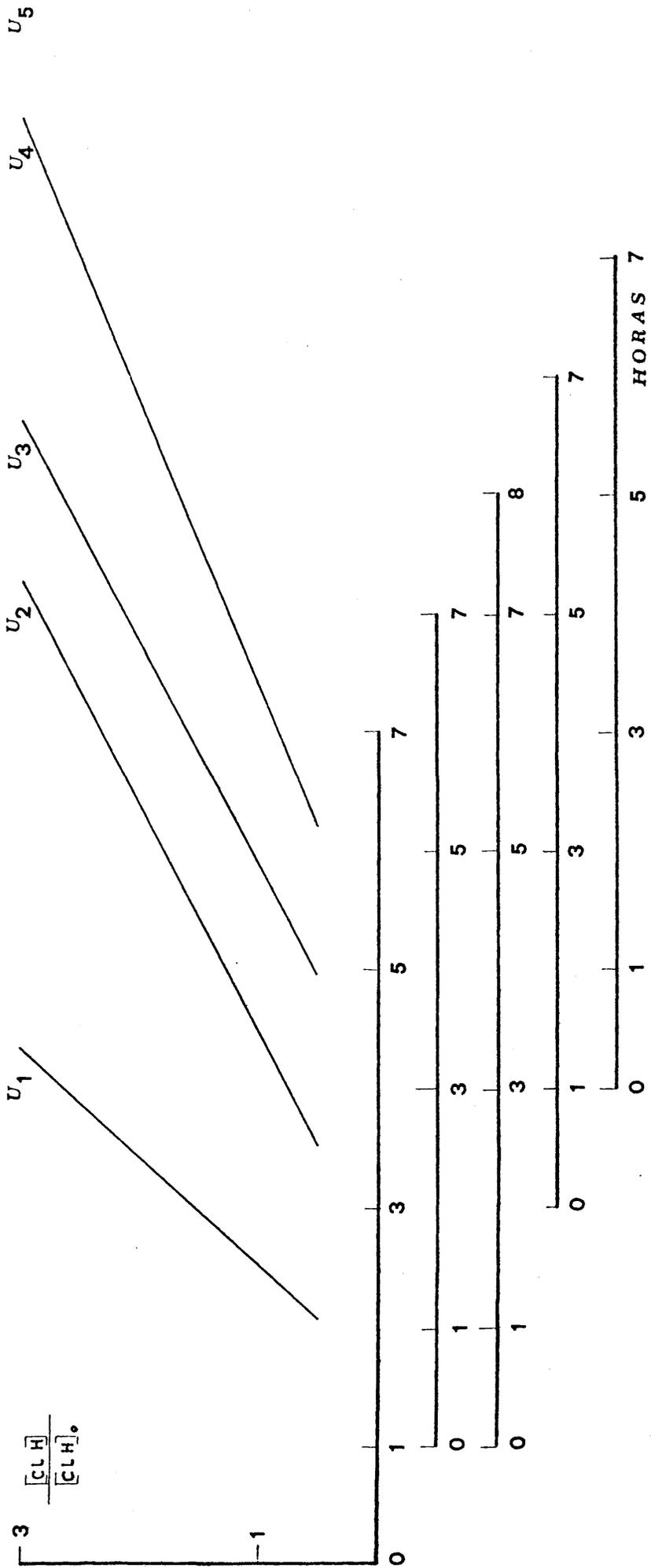
- Modo de Operar. Una pequeña cápsula de pyrex con 100 mg. de PVC se introduce con unas pinzas largas en el fondo del reactor; este se conecta a la célula para proceder a la expulsión del aire de todo el conjunto, mediante el paso de corriente de nitrógeno puro durante una hora a la velocidad de 9 l./hora. El paso de nitrógeno con este caudal fijo se mantendrá hasta el final de la reacción ya que el ClH desprendido en el reactor es conducido a la célula que contiene inicialmente 50 ml. de agua.

Durante la operación anterior, los termostatos han alcanzado sus respectivas temperaturas de trabajo, es decir, la temperatura de degradación y la de 25°C para termostatar la solución acuosa de ClH.

A continuación, el conjunto reactor-célula se desliza a lo largo de su soporte común hasta que el reactor queda sumergido en el termostato. De esta forma la temperatura de reacción es alcanzada por la muestra casi inmediatamente.

A partir del momento de la inmersión del reactor se procede a leer los valores de la conductividad dados por la célula a intervalos de tiempo determinados, que pueden variar según el tipo de experiencia.

Las lecturas son transformadas en % moles de ClH/100 mgr. de PVC mediante la curva de calibrado. De esta forma se obtie-



DEGRADACION A 180°C DE POLIMEROS U

Figura 36

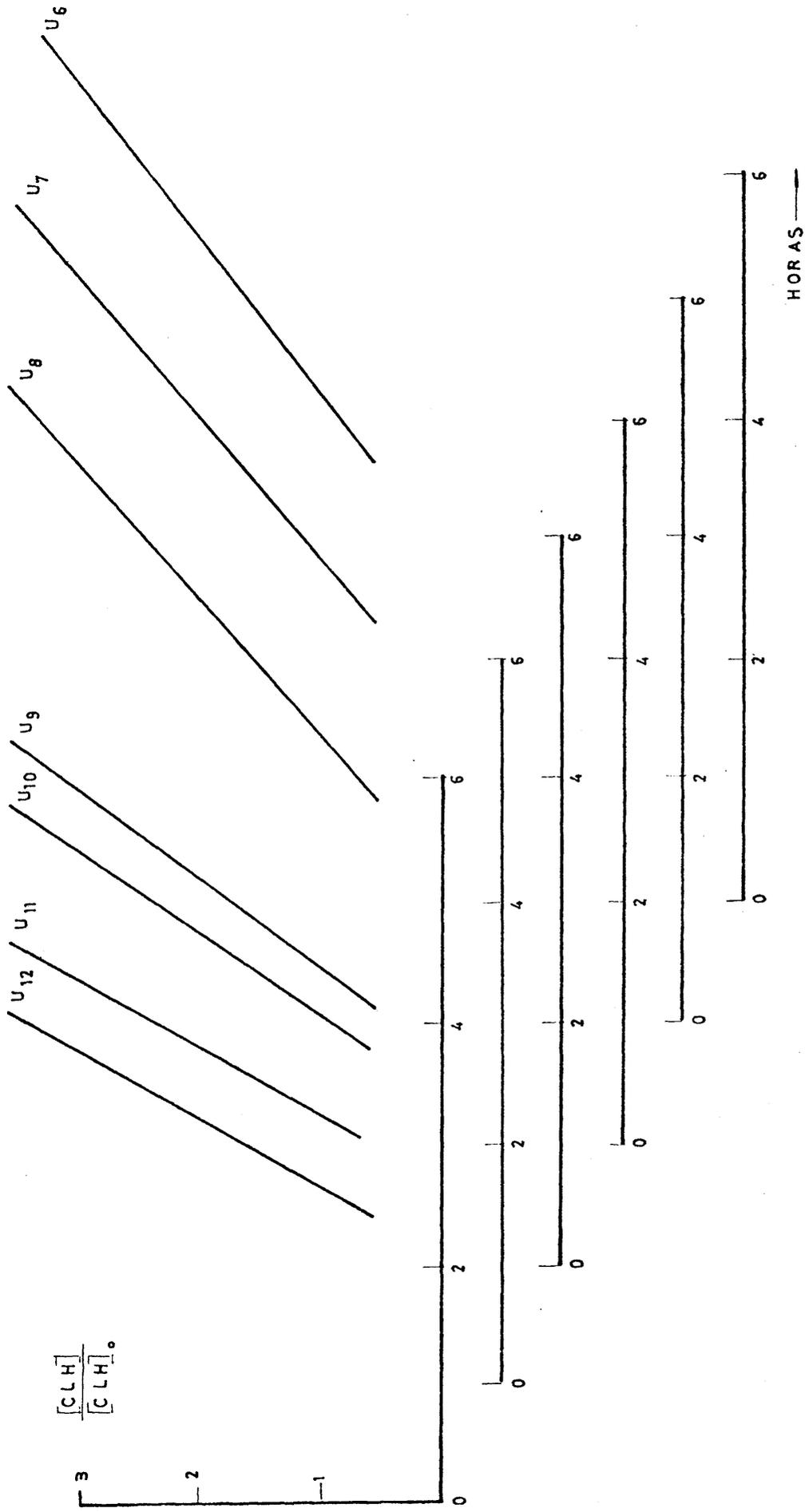


Figura 37

DEGRADACION A 180°C DE POLIMEROS U

nen las curvas cinéticas: pérdida de ClH en función del tiempo.

- Cálculos

Velocidades de degradación a 180°C

Para la comparación de las velocidades de los polímeros se eligió el 0,3% moles ClH/100mg. PVC como límite de degradación.

Las gráficas experimentales son siempre líneas rectas por lo que el orden de la reacción es cero. El cálculo de la velocidad de reacción se reduce al de la pendiente de las respectivas líneas rectas.

Los resultados aparecen reflejados en la Tabla XVII y figuras 36 y 37.

III-3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La degradación de las muestras de PVC estudiadas hasta porcentajes no superiores al 0,4% es lineal con respecto al tiempo a todas las temperaturas utilizadas (Figs. 36 y 37). Las reacciones son por lo tanto de orden cero.

La Tabla XVII y figura 38 muestran la variación de la velocidad de reacción a 180°C. (pendientes de las rectas cinéticas) en función del grado de tacticidad (A_{1428}/A_{1434}). Esta variación muestra un mínimo para un valor de A_{1428}/A_{1434} de aproximadamente 1,17. La velocidad de degradación crece mucho a medida que la tacticidad disminuye ó aumenta con respecto a la correspondiente al polímero más estable. Es decir, que tanto los polímeros preferentemente isotácticos, como y, sobre todo, los sindiotácticos ofrecen una velocidad de degradación elevada.

Este resultado, sobre el que nada ha sido publicado hasta ahora, es muy sorprendente y, en general, muestra por sí sólo la gran influencia de la tacticidad en la degradación del PVC. En efecto, como se ha visto en la sección III-1, las causas de degradación más probables en general, son los pesos moleculares muy bajos y, sobre todo, el llamado "cloro alílico":



pero en los polímeros objeto de estudio en nuestro trabajo, los

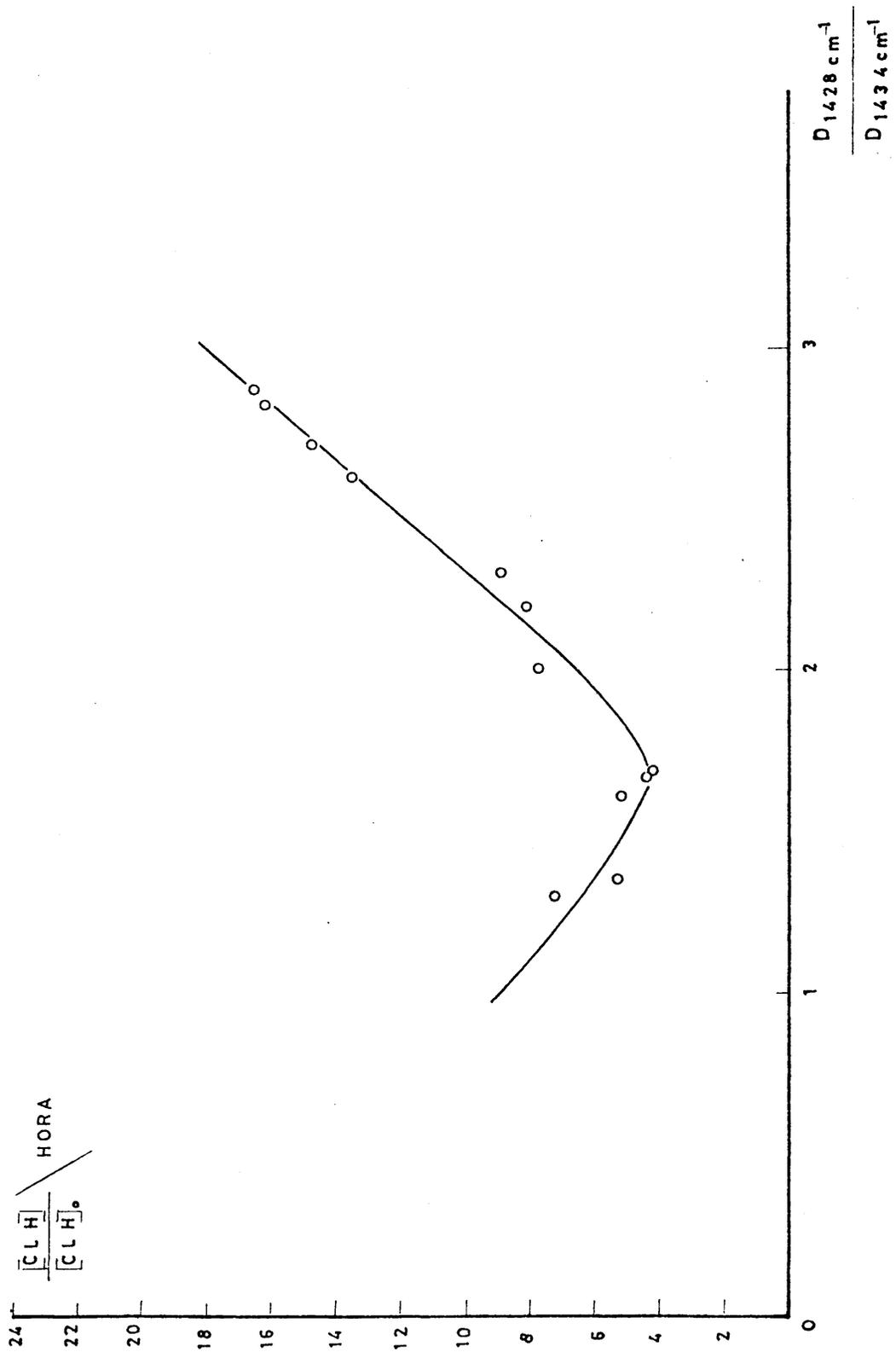


Figura 38

T A B L A XVII

<u>Polímero</u>	$\frac{A_{1428}}{A_{1434}}$	$\frac{\% \text{ mol. ClH}}{0,1 \text{ gr. PVC hora}}$
U ₁	1,129	0,727
U ₂	1,135	0,533
U ₃	1,16	0,532
U ₄	1,167	0,44
U ₅	1,168	0,4225
U ₆	1,2	0,775
U ₇	1,222	0,818
U ₈	1,233	0,895
U ₉	1,26	1,362
U ₁₀	1,27	1,484
U ₁₁	1,282	1,625
U ₁₂	1,286	1,65

pesos moleculares son elevados y en cuanto a la estructura alílica, si bien no ha sido estudiada pues es tema de otro trabajo de investigación en el Instituto, no es probable que los polímeros difieran mucho entre sí ya que este tipo de estructuras son consecuencia de reacciones de transferencia al monómero que tienen lugar a conversiones y temperaturas elevadas. Recordemos (sección I-1) que en la preparación de los polímeros no hemos pasado de una conversión del 10%, lo que hace muy improbable que existan diferencias de concentración de "cloro alílico" en los distintos polímeros.

Las diferencias observadas son sin duda debidas a la diferente estereoestructura de los polímeros. El hecho de que al ser estos más sindiotácticos ó más isotácticos, se comporten de forma diferente que los de tacticidad 1,17 (en terminos de A_{1428}/A_{1434}) parece indicar a priori que los polímeros más estables lo son porque no contienen secuencias formadas por diadas iso ó sindio. En otras investigaciones en curso en nuestro Instituto (72) así como en los estudios realizados analizando por espectrografía UV-VIS los polímeros degradados, estudios que forman parte del presente capítulo III, se ha podido comprobar que la distribución estadística de las distintas unidades estereoisómeras (ver I-2) es muy distinta para los polímeros más estables con respecto a los polímeros más isotácticos o sindiotácticos.

La anterior relación entre tacticidad y velocidad de degrada

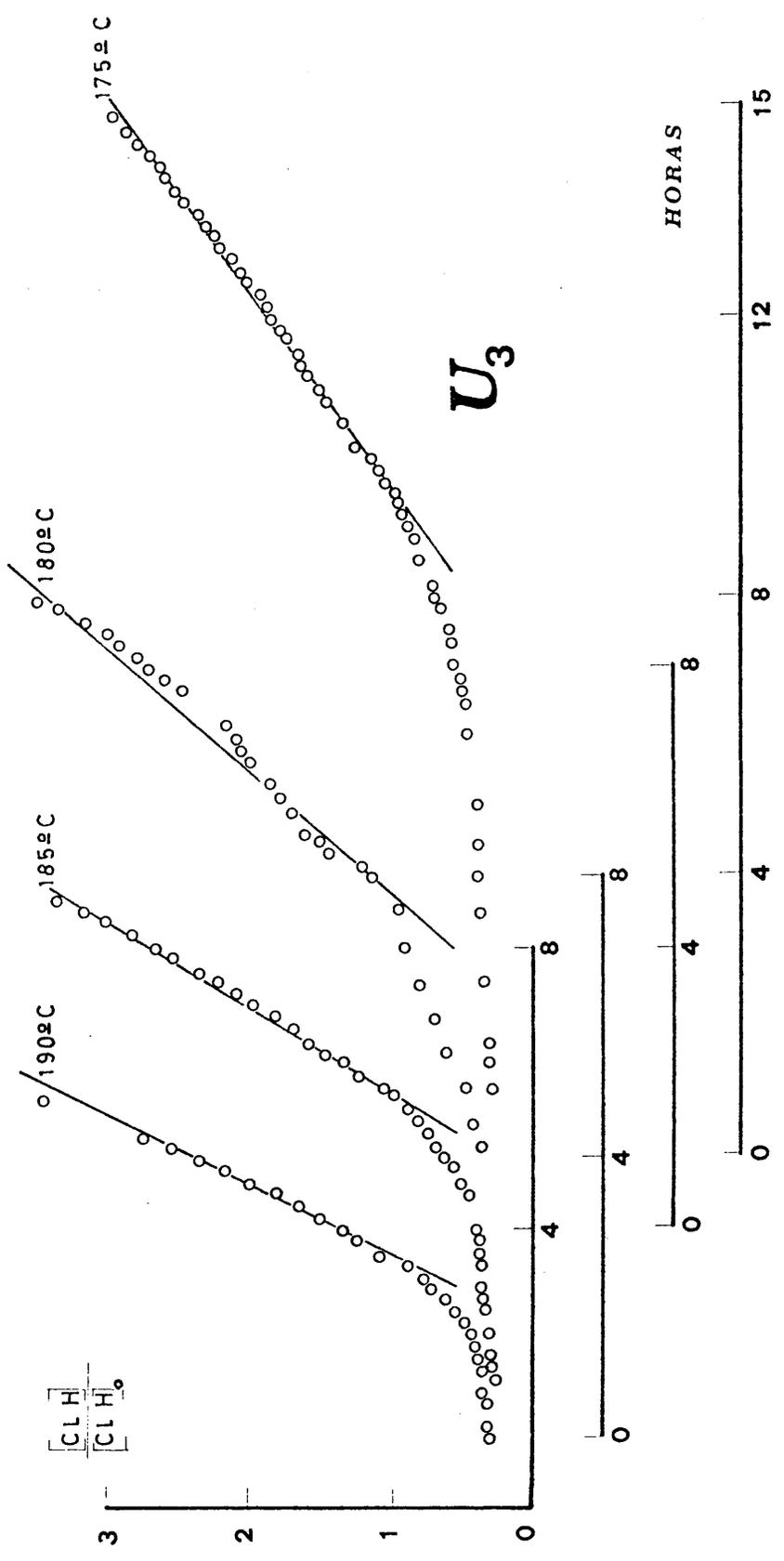


Figura 39

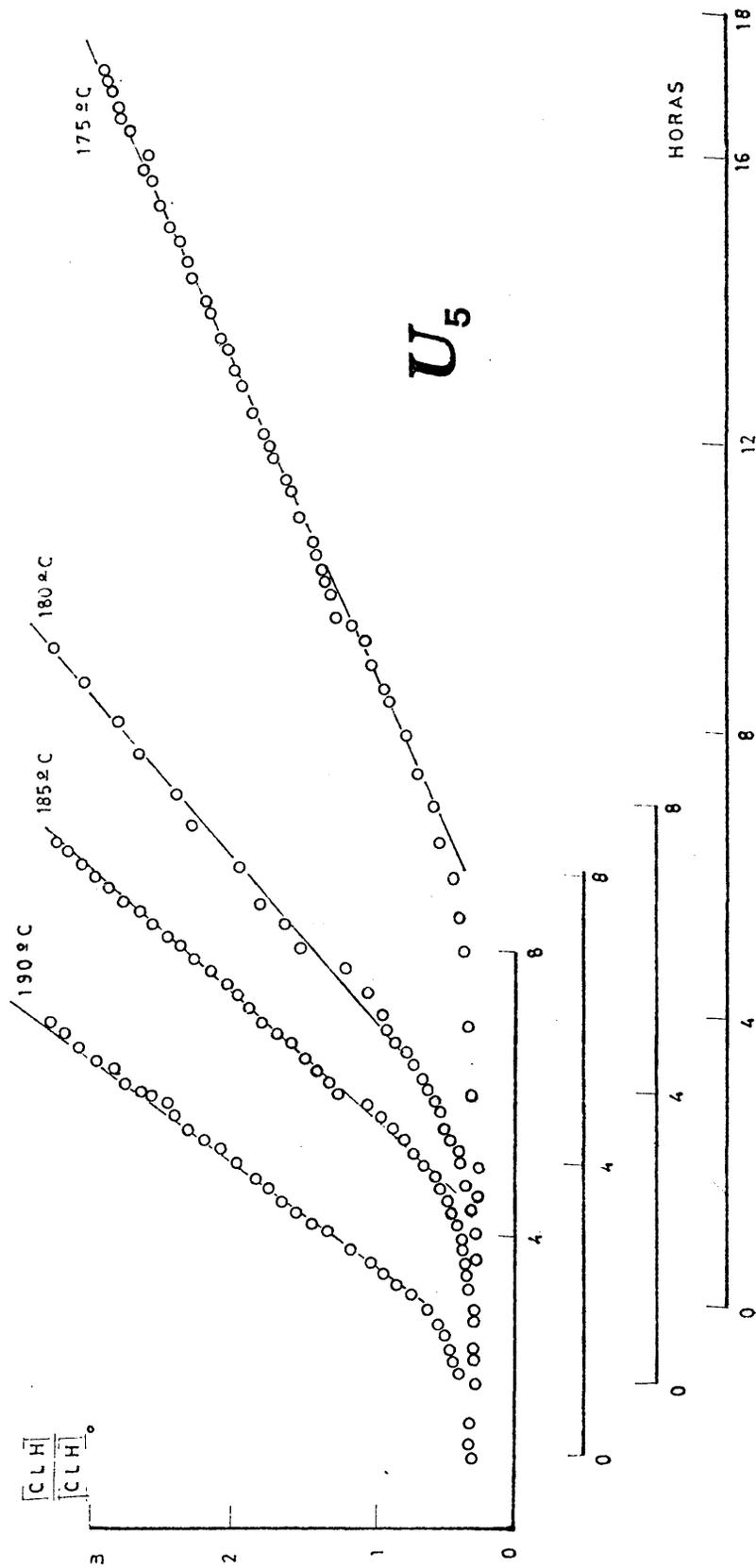


Figura 40

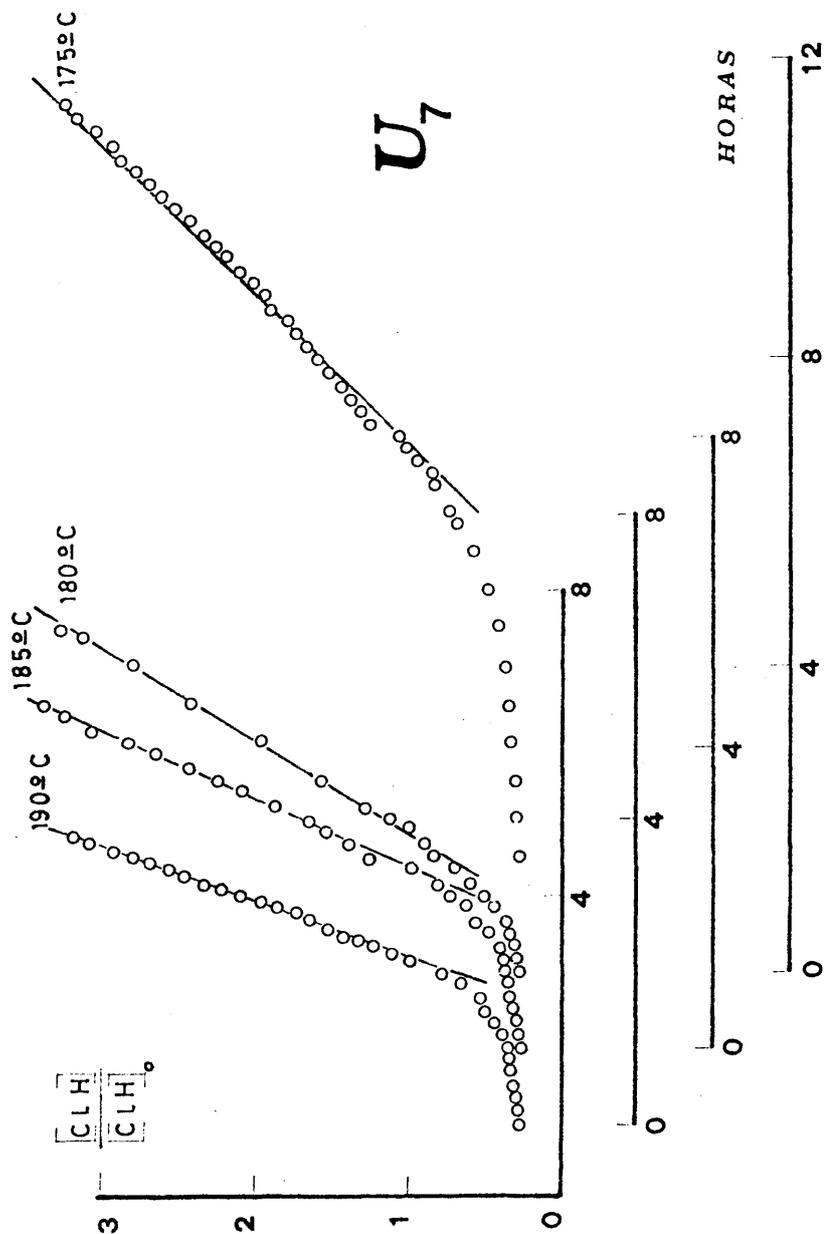


Figura 41

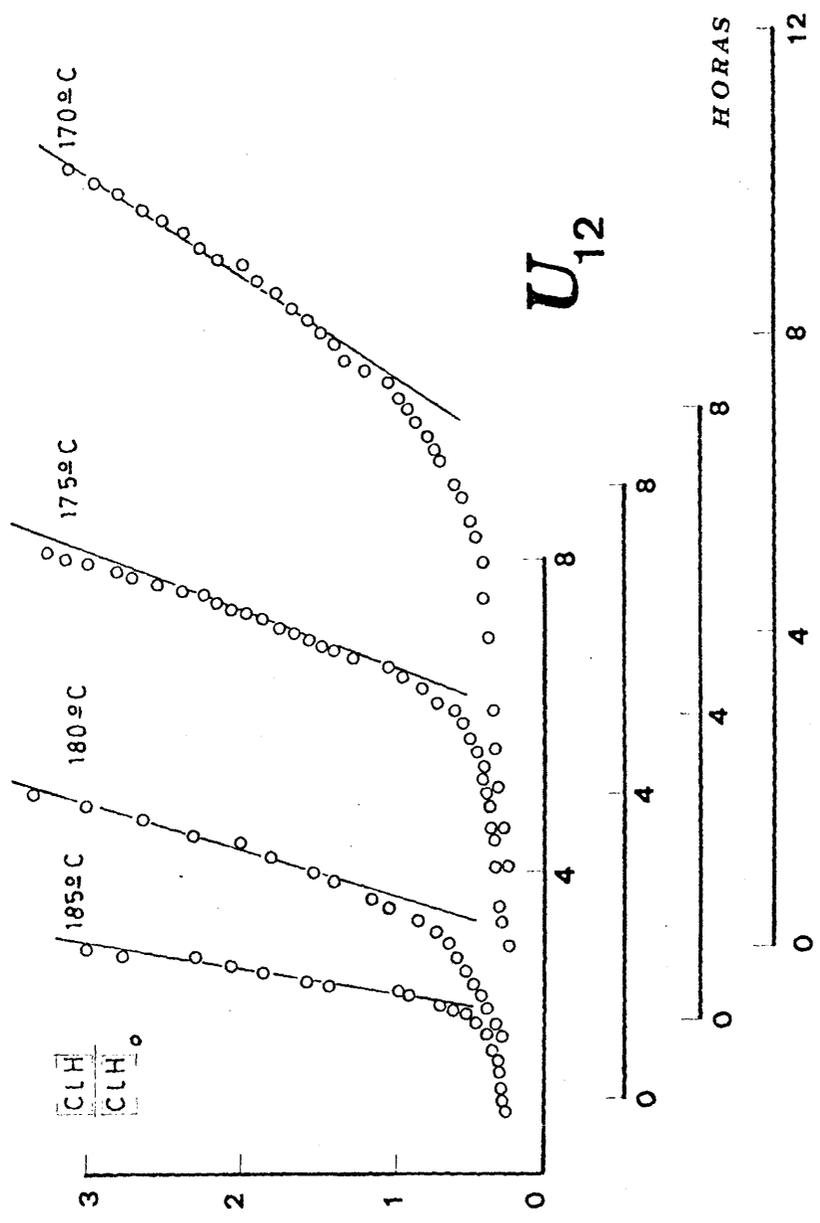


Figura 42

IM

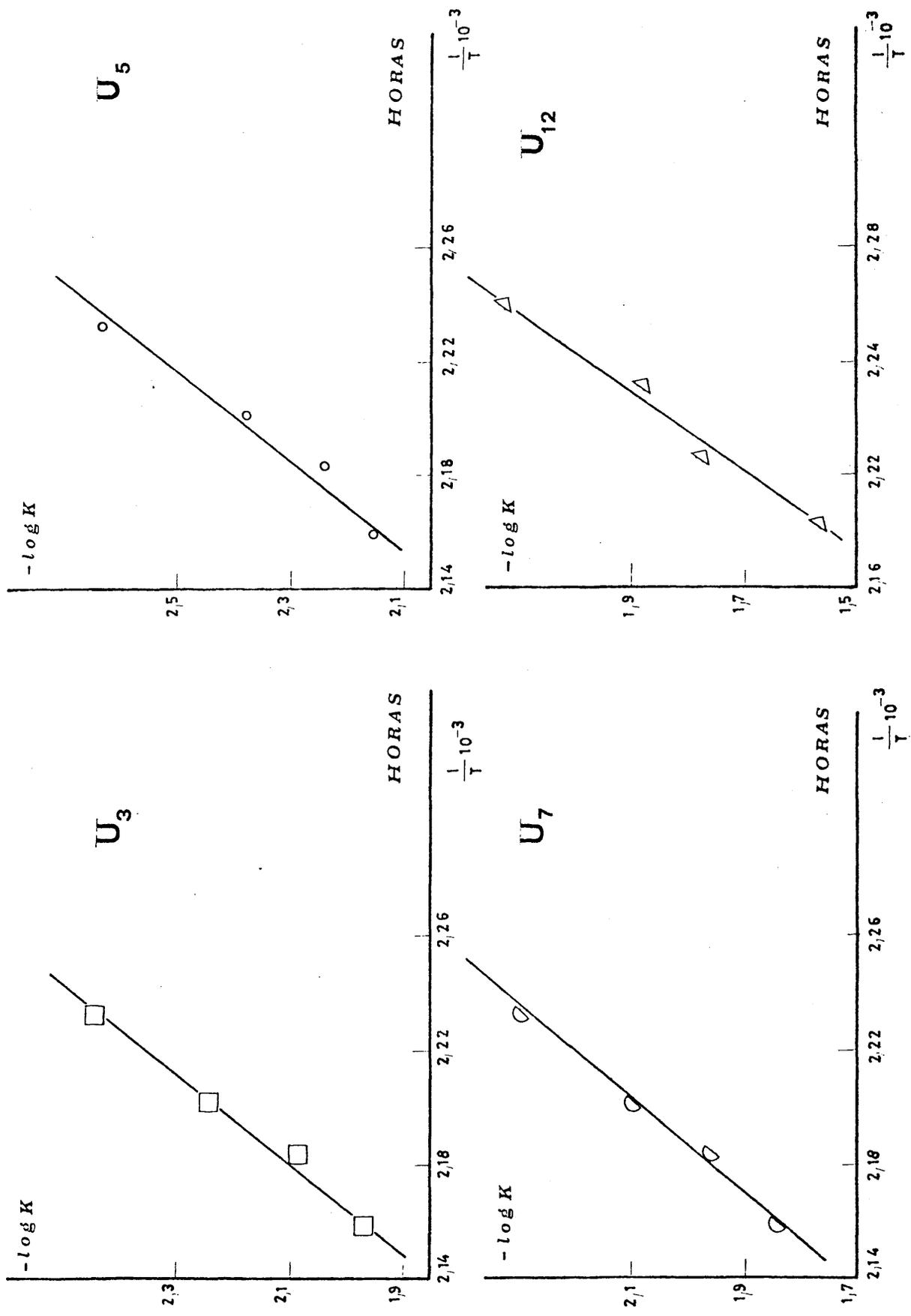


Figura 43

ción se manifiesta a diferentes temperaturas de degradación - como puede verse con los polímeros U_3 , U_5 , U_7 y U_{12}) que han sido degradados a 175, 180, 185 y 190°C. (los tres primeros) y a 170, 175, 180 y 185°C (el U_{12}). Las rectas cinéticas aparecen en las figuras 39 a 42 y los valores correspondientes en la Tabla XVIII.

Los diagramas de Arrhenius se reproducen en la figura 43 (cálculos en la Tabla XVIII).

Estos resultados, como se desprende del análisis de las figuras y tablas citadas, son muy expresivos. En primer lugar la relación entre tacticidad y velocidad de degradación se mantiene a las diversas temperaturas utilizadas como se ha indicado previamente y muestra palpablemente la figura 44. Sorprendente es también el hecho de que la energía de activación (en el intervalo de temperaturas comprendido entre 170 y 190°C.) sea la misma aproximadamente para los cuatro polímeros. La única diferencia observable en los diagramas de Arrhenius es el factor de frecuencia (ordenada en el origen) que es tanto mayor cuanto más sindiotáctico es el polímero. Este hecho ya es sintomático puesto que de forma general, el factor de frecuencia depende mucho de la estructura del reactivo.

Si tenemos en cuenta el hecho generalmente admitido de que la energía de iniciación de degradación debe ser elevada y la de propagación baja, estos resultados indican que las diferen-

T A B L A XVIII

Polímero	T . K	$1/T \cdot K^{-1}$	K'	$-\lg K'$	Ea. Kcal. mol.
			$\frac{\% \text{ mol. ClH}}{0,1 \text{ gr. PVC hora}}$		
U ₃	448	2,232	0,357	2,447	29,4
	453	2,207	0,565	2,247	
	458	2,183	0,823	2,085	
	463	2,159	1,0075	1,97	
U ₅	448	2,232	0,2315	2,636	29,5
	453	2,207	0,418	2,379	
	458	2,183	0,572	2,743	
	463	2,159	0,6935	2,159	
U ₇	448	2,232	0,5085	2,293	27,4
	453	2,207	0,805	2,095	
	458	2,183	1,083	1,965	
	463	2,159	1,417	1,899	
U ₁₂	443	2,259	0,75	2,125	33,1
	448	2,232	1,306	1,884	
	453	2,207	1,677	1,8885	
	458	2,183	2,695	1,5695	

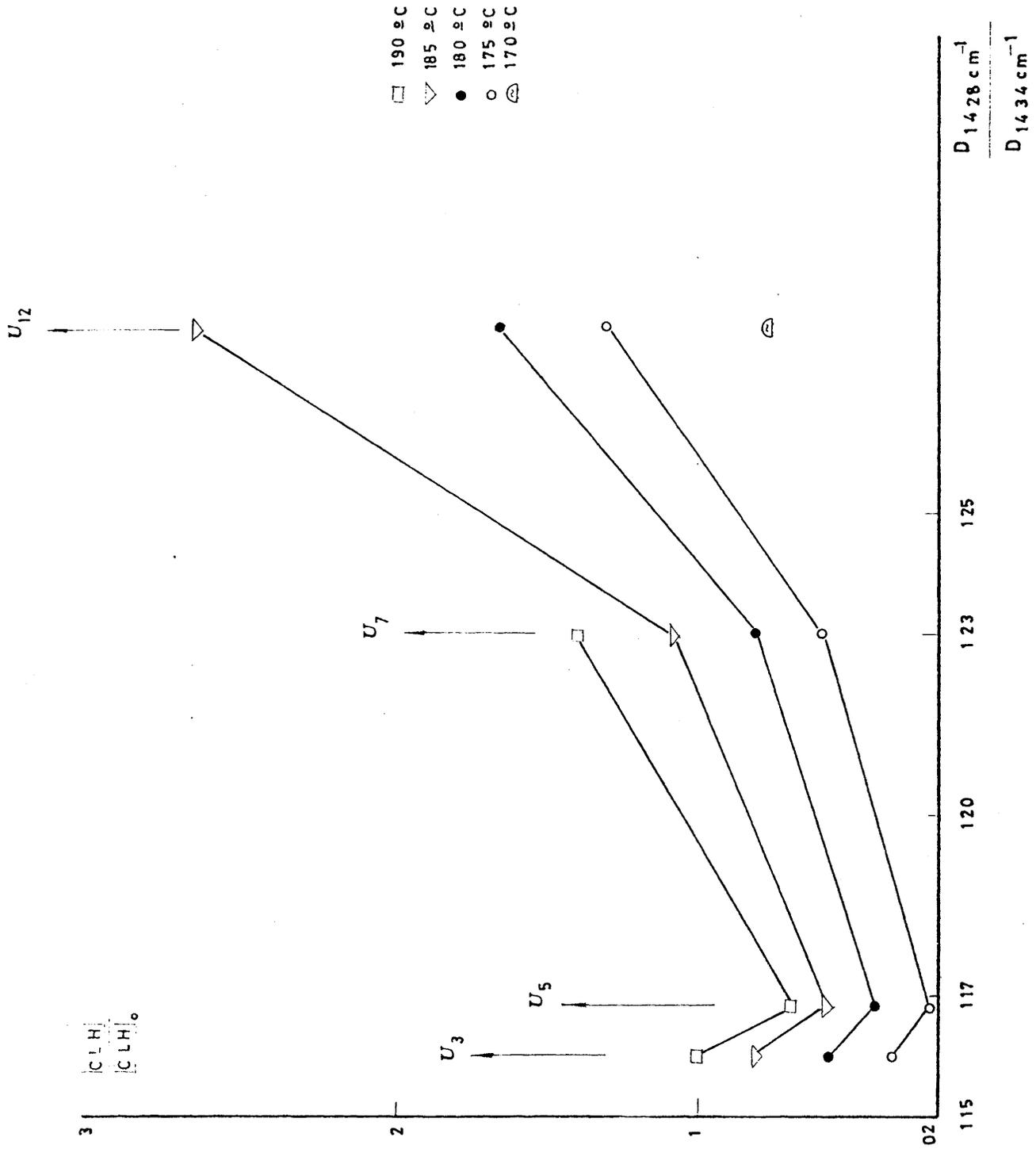


Figura 44

cias de velocidad de degradación observadas son debidas a una importante contribución de la propagación para el desprendimiento de ClH en el caso de los polímeros más inestables (isotácticos y, sobre todo, sindiotácticos). En efecto si el número de ataques activos para iniciar la reacción fuera prácticamente el mismo para los diferentes polímeros, y la etapa de propagación fuera distinta, la incidencia en la energía de activación global (que depende principalmente de la energía de iniciación) sería mínima mientras que las velocidades de reacción podrían ser muy diferentes a causa de la mayor o menor facilidad de producción de ClH según que la propagación sea abundante o no.

Esto es lo que parece suceder en la serie de polímeros estudiados. La propagación, según nuestra hipótesis, es fácil a lo largo de cadenas con predominio de secuencias iso ó sindiotácticas, mientras que en los polímeros carentes de secuencias, cada iniciación no se acompaña de una propagación en cadena para dar secuencias largas de dobles enlaces conjugados. Según esto, los polímeros más estables sufrirán una iniciación tan intensa como los más inestables, pero estos experimentan una propagación mayor. El resultado debe ser la formación de secuencias poliénicas muy cortas en el primer caso y largas en el segundo.

Una primera comprobación de esta hipótesis, es el análisis de los polímeros degradados a igual porcentaje (0,3%) mediante

ABSORBANCIA

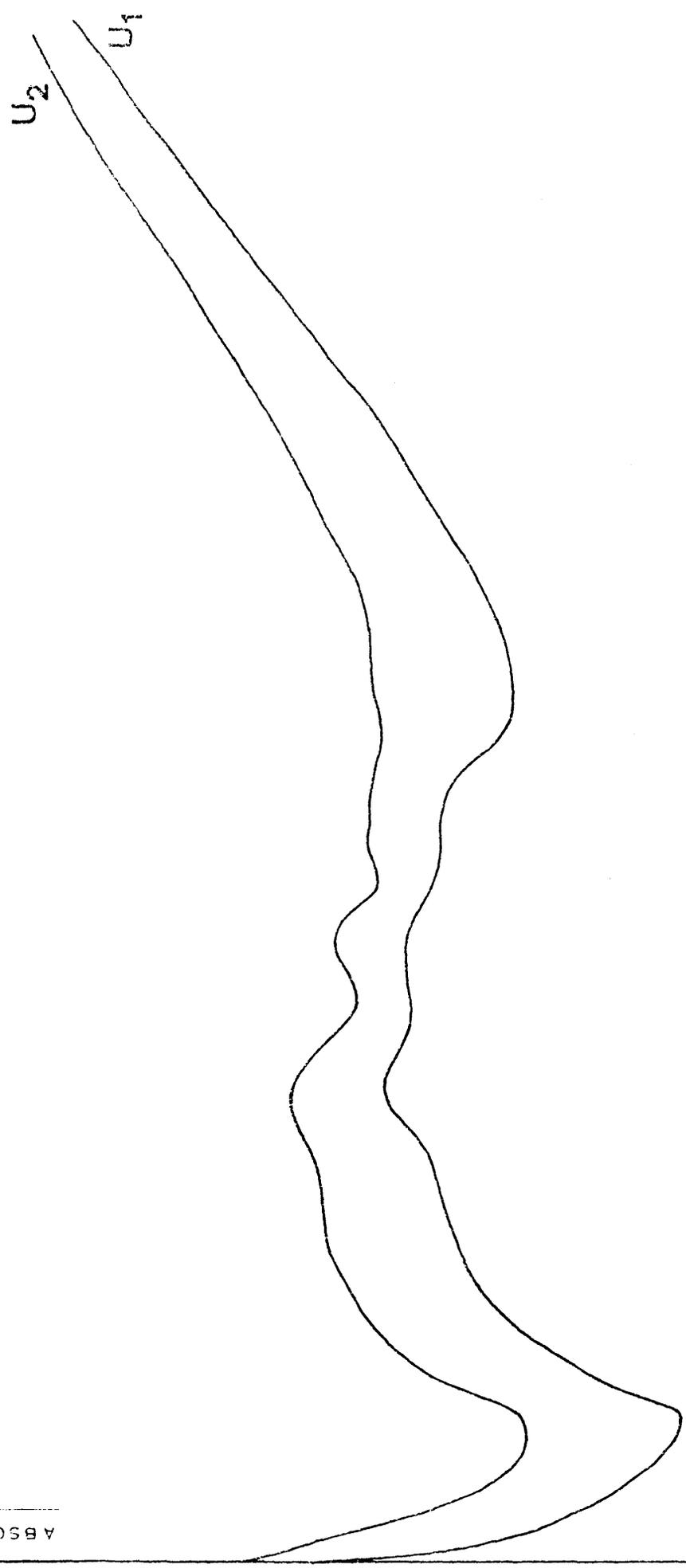


Figura 45

400

500

μ

U₄

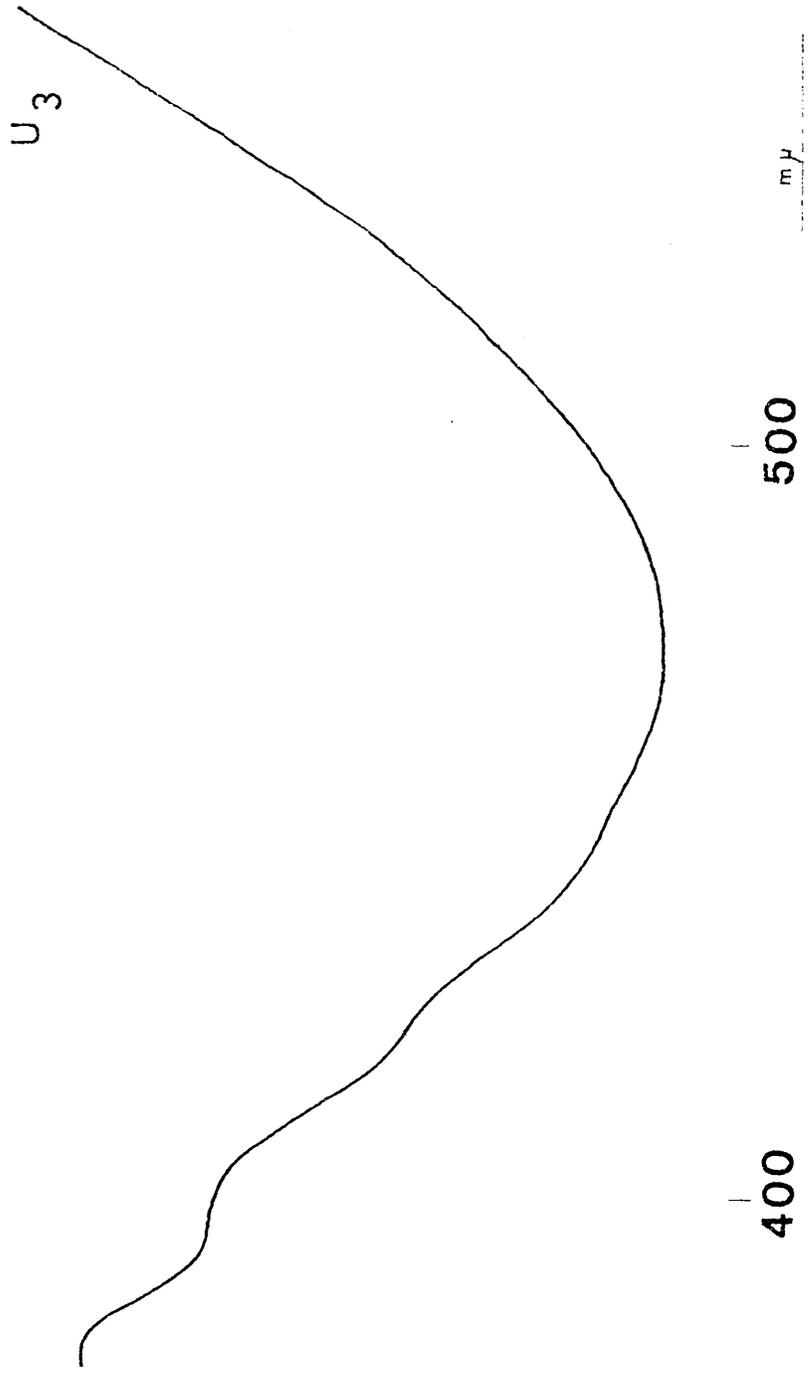
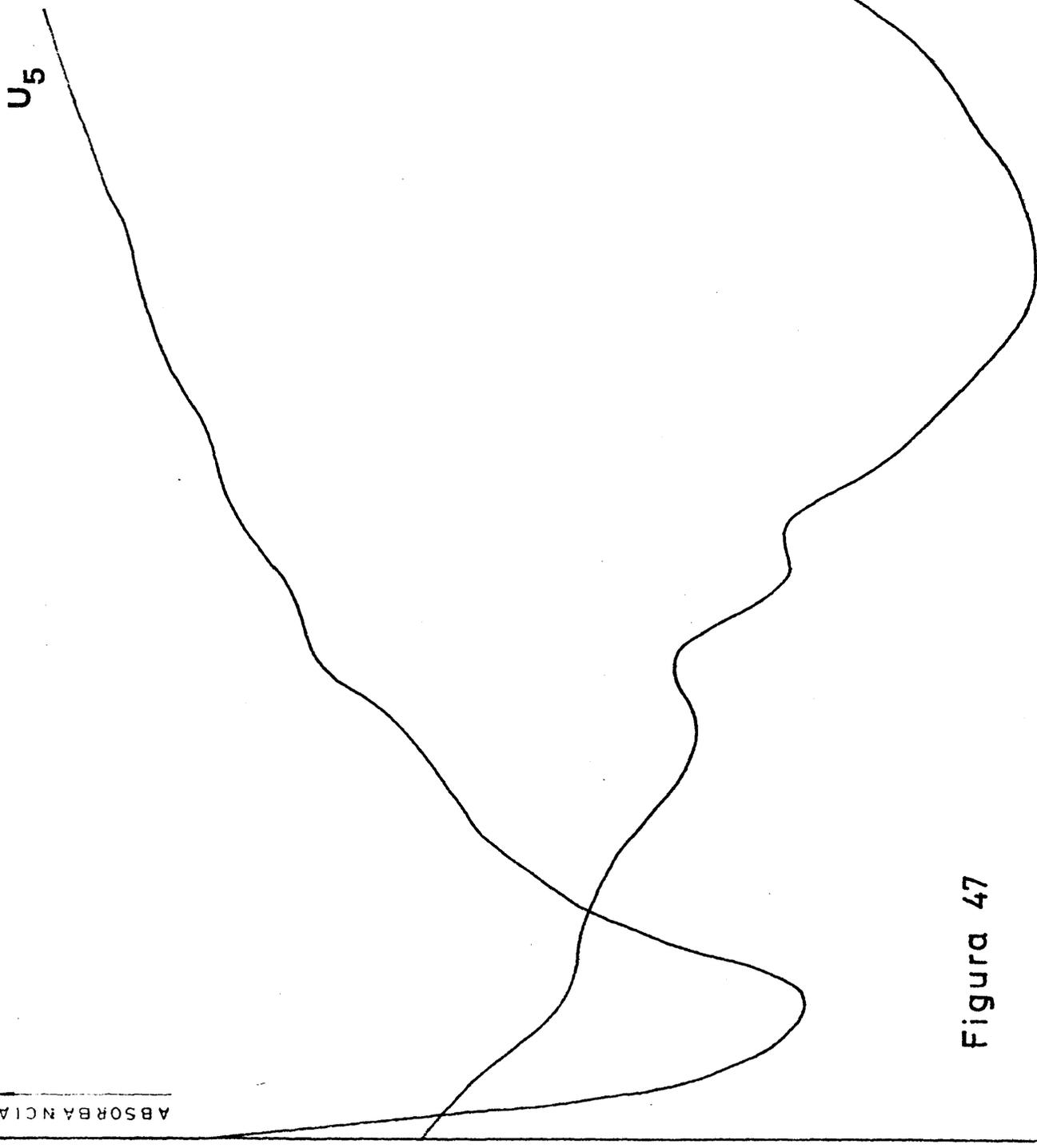


Figura 46

ABSORBANCIA



U6

U5

300

400

500

μm

Figura 47

ABSORBANCIA

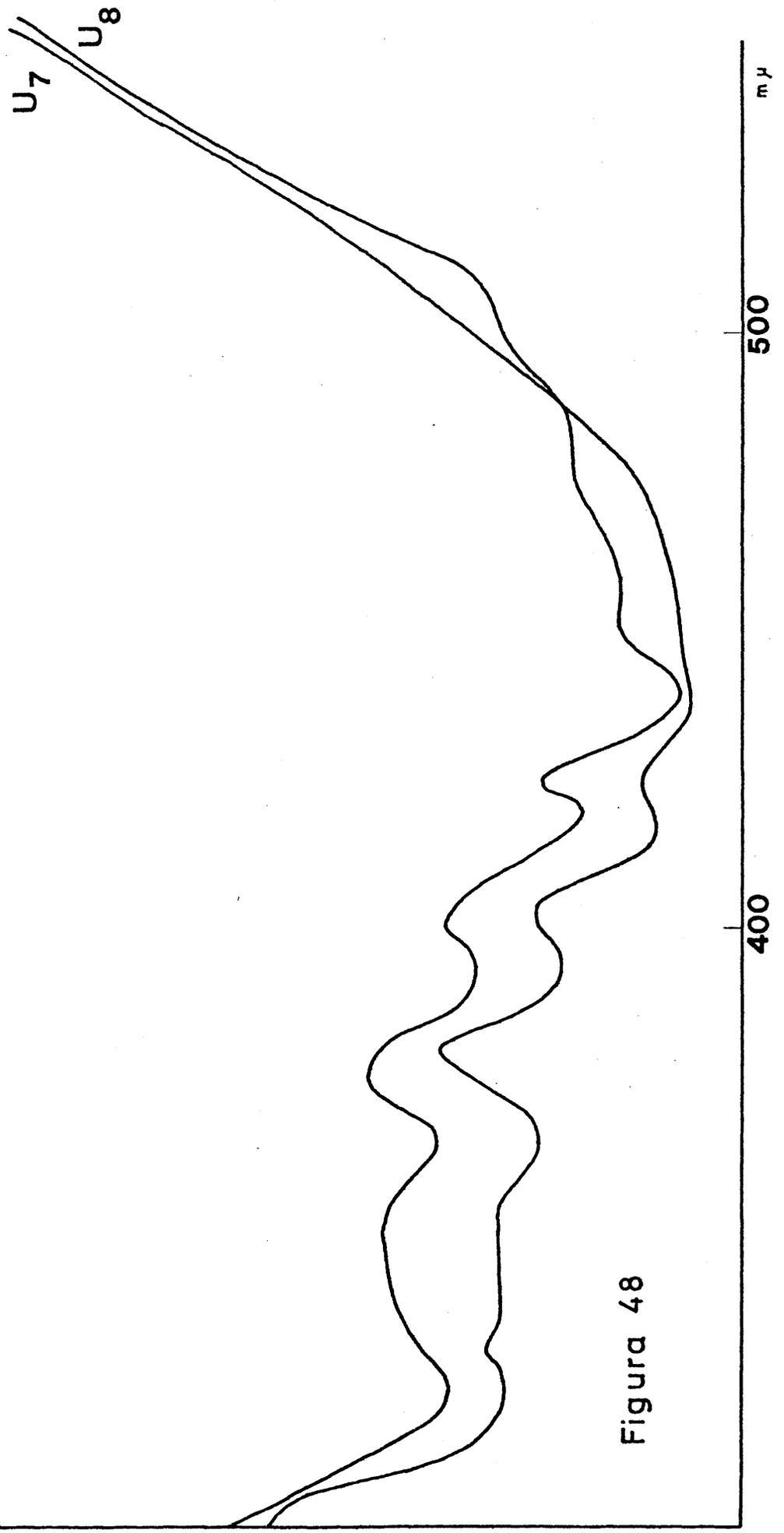


Figura 48



Figura 49

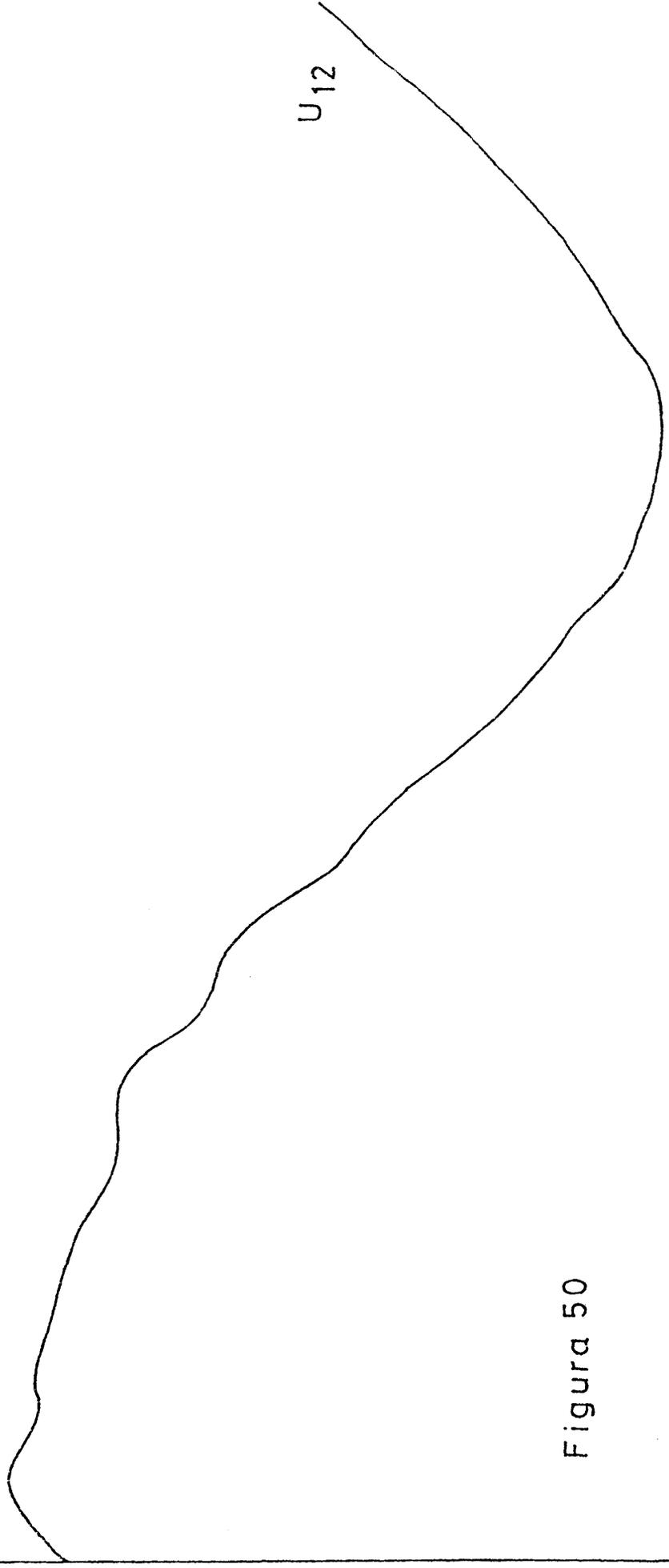


Figura 50

mH

la espectrografía UV-VIS. Como se ha indicado en otra parte de esta Memoria (sección II-1) cada máximo de absorción del espectro corresponde a una determinada longitud de secuencia de -
dobles enlaces conjugados, de suerte que el espectro representa la clase y proporción de las secuencias poliénicas de cada polímero degradado.

Como puede verse en las figuras 45 a 50 el espectro UV-VIS varía de forma significativa: los polímeros más estables correspondientes al mínimo de la figura 38, ofrecen muy pocos máximos de absorción y, sobre todo, la absorción principal (325 $m\mu$.) (fig. 48) muy superior a las otras, corresponde a secuencias de unos 4-5 enlaces dobles (73) ; es decir, que estos polímeros contienen una distribución estrecha de secuencias poliénicas con predominio de un solo tipo de ellas; por el contrario a medida que aumenta o disminuye la sindiotacticidad, es decir, a medida que los polímeros de partida tienen más secuencias sindiotácticas o isotácticas, las otras absorciones del espectro, correspondientes a secuencias poliénicas más largas, aumentan y llegan incluso a ser superiores a la de 325 $m\mu$. (figuras 49-50). Probablemente si se pudieran observar las absorciones correspondientes a enlaces dobles aislados o secuencias de dos enlaces, obtendríamos también diferencias considerables, pero ello no es posible ya que, en la región del ultravioleta absorbe el disolvente HMPT utilizado por ser el único que disuelve a todos los polí-

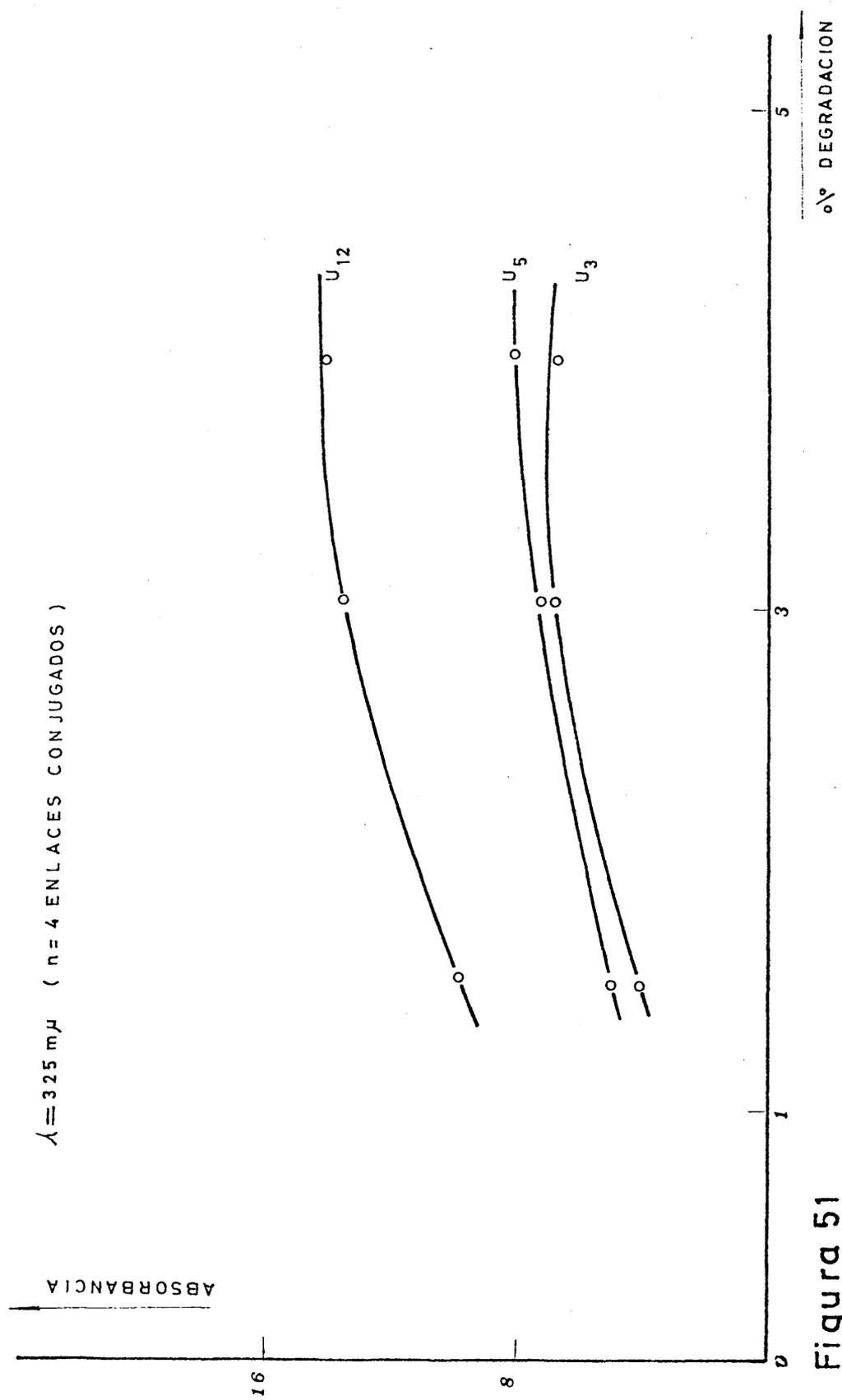


Figura 51

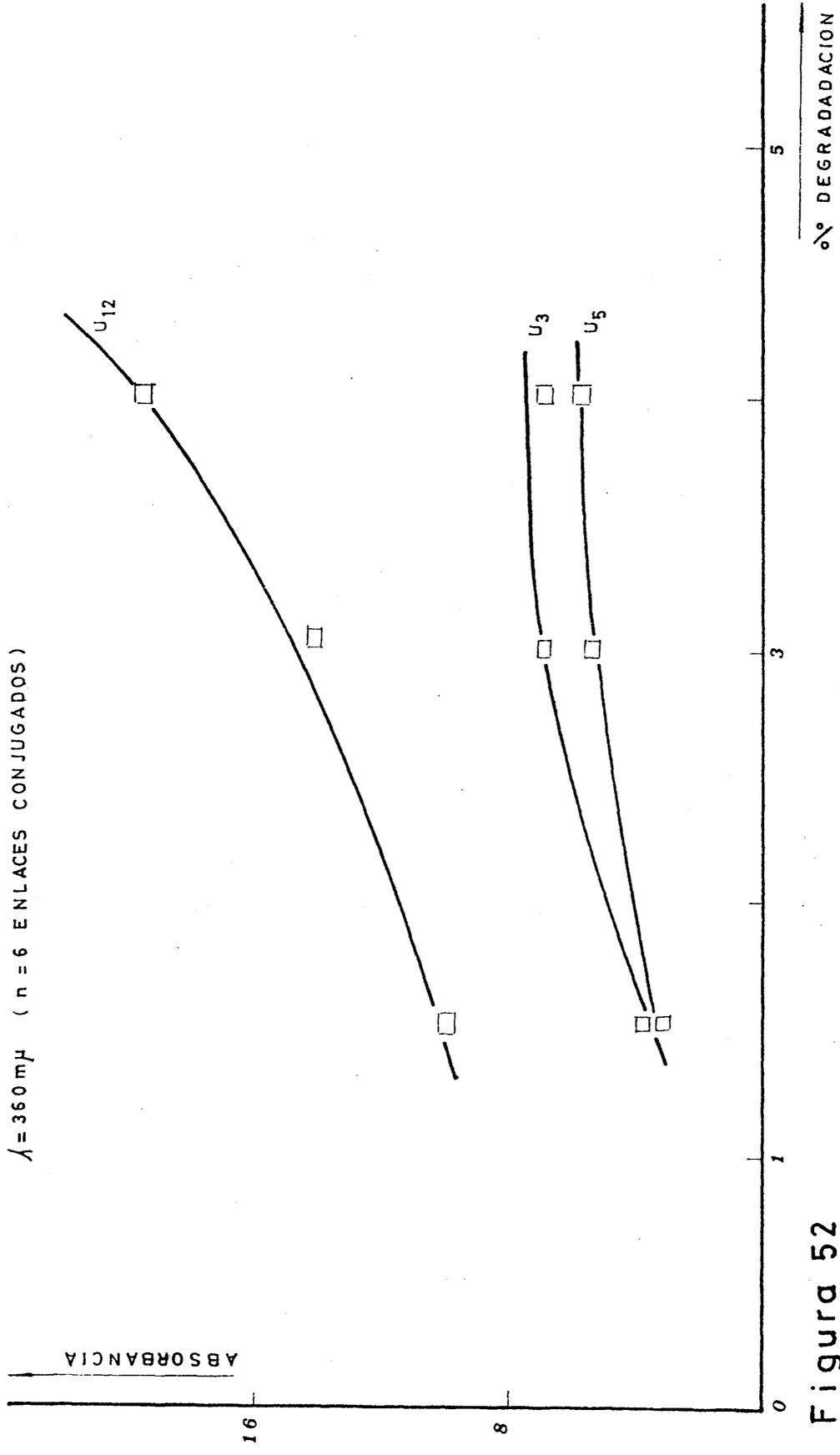


Figura 52

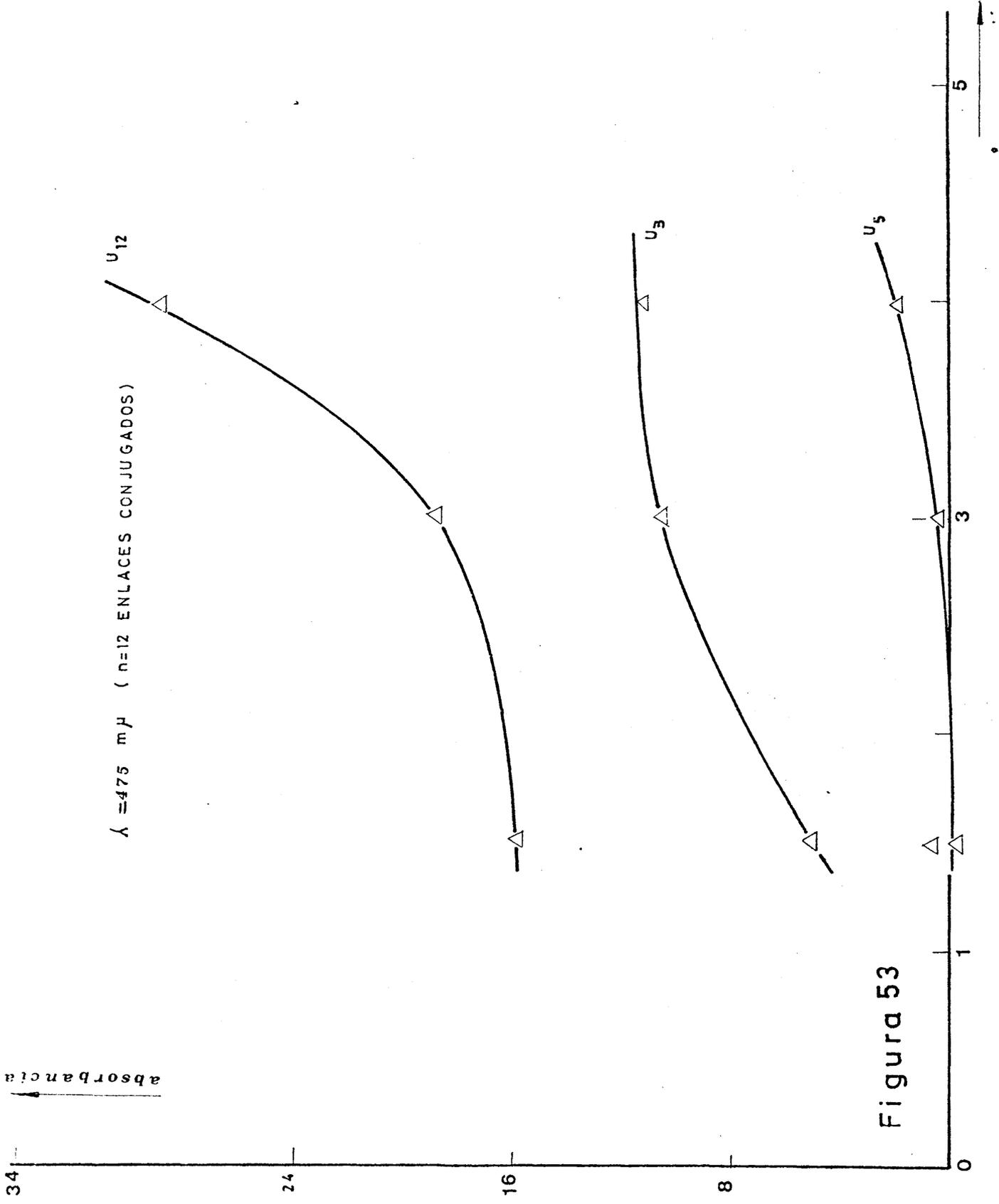


Figura 53

meros degradados.

Con los resultados hasta ahora expuestos, resulta imposible desde luego, el tratamiento por separado de las etapas de iniciación y propagación que sería lo ideal para un desarrollo a fondo del problema de la degradación del PVC. No obstante, nuestros resultados representan sin duda, una aportación considerable. Antes de exponer las conclusiones es interesante observar como varía la absorbancia a distintas longitudes de onda (es decir, cómo varía la concentración de los distintos tipos de secuencias poliénicas) en función del porcentaje de degradación (figuras 51-53). Dos hechos se deducen inmediatamente:

- Las absorbancias crecen al progresar la degradación pero el crecimiento depende de la longitud de onda y del polímero.

- Las secuencias muy largas ($n = 12$) son tanto más abundantes cuanto más se aparta la estereorregularidad del valor correspondiente al polímero del mínimo de la figura 38. Este mismo orden se mantiene para las secuencias más cortas ($n = 4$) y medianas ($n = 6$) aunque nuestro caso en los polímeros U_3 y U_5 son de características demasiado proximas para que se pueda establecer una gran diferencia en su comportamiento.

Estos datos no indican otra cosa que la influencia de la estructura del polímero en la propagación de la degradación. En efecto, la mayor proporción de secuencias, tanto muy largas como muy cortas, en los polímeros muy sindiotácticos (y probable-

mente muy isotácticos) con respecto a los polímeros situados - en la región del mínimo de la figura 38, puede relacionarse - sin duda con la propagación de la manera siguiente: cuando la iniciación ha tenido lugar el que cada punto de iniciación dé lugar a secuencias de enlaces dobles conjugados (más o menos - largas) depende de que haya propagación o no, es decir, que cada secuencia formada responde a una propagación.

Queda saber si en los polímeros estudiados, el número de puntos de iniciación depende o no de la naturaleza del polímero. El hecho de que las energías de activación sean prácticamente - las mismas para todos los polímeros parece indicar que la iniciación es prácticamente similar para todos ellos.

Si fuera posible determinar la absorbancia correspondiente a enlaces aislados o a secuencias menores de cuatro enlaces dobles, probablemente se observaría para los polímeros del mínimo (fig. 38) una mayor concentración de ellos, ya que en estos polímeros nuestros resultados muestran que la producción de ClH por degradación es atribuible principalmente a iniciación: como la concentración de secuencias largas es en ellos mucho más pequeña, hay que suponer que el ClH desprendido al degradarse el polímero ha originado enlaces dobles aislados o en forma de secuencias muy cortas (2 ó 3 enlaces solamente).

El trabajo antes mencionado realizado en nuestro Instituto (72) en el que se han determinado las proporciones de diadas y

triadas iso, hetero y sindiotácticas de varios polímeros (obtenidos por el procedimiento utilizado en nuestro trabajo) ofrece resultados que apoyan a los que acabamos de exponer. Mediante la espectrografía RMN del carbono 13 ha sido posible dicha determinación de estructuras. Los datos obtenidos, que no relatamos aquí con detalle, muestran al aplicar la teoría de probabilidades (74) que la distribución de las diadas iso, hetero y sindiotácticas, obedece a la ley Bernouilli en el caso de los polímeros correspondientes al mínimo de la figura 38 apartándose totalmente de esta ley los polímeros con predominio de diadas iso o sindiotácticas. Esto quiere decir que en el caso de los polímeros del mínimo, la probabilidad condicional de que aparezca durante la polimerización una diada sindio precedida de otra sindio es la misma que la probabilidad condicional de que aparezca una diada sindio precedida de otra iso. En otras palabras, los polímeros del mínimo parecen ofrecer una estructura estadísticamente alternante sin que aparezcan secuencias aunque sea cortas, formadas por unidades de una misma clase. Esto último es lo que sucede precisamente, según el referido trabajo, en los polímeros no situados en el mínimo de la figura 38.

Según cuanto llevamos escrito no parece haber duda de que la propagación de la degradación se ve favorecida cuando la iniciación tiene lugar en el extremo ó en el interior de secuencias formadas por diadas de una misma clase (iso o sindiotácticas).

Las conclusiones a que se llegan en el presente capítulo, que han sido confirmadas también en otra Tesis Doctoral realizada en nuestro Instituto, (24), consituyen una serie de elementos totalmente inéditos en la extensa bibliografía sobre la degradación del Policloruro de Vinilo.

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

1) Para obtener polímeros de cloruro de vinilo de grado de tacticidad variable se ha conseguido la puesta a punto de un método de polimerización que permite la descomposición del iniciador azodiisobutironitrilo a bajas temperaturas mediante la acción de una débil irradiación ultravioleta. De esta forma se ha podido preparar una serie de polímeros que difieren casi exclusivamente en el grado de tacticidad.

2) Del estudio de la reacción de deshidrohalogenación - de tres muestras de PVC de sindiotacticidad muy distinta, con ClLi en tres disolventes se puede concluir:

a) La reacción tiene lugar por dos mecanismos concurrentes: acción concertada de los pares de iones $[Cl^{-} \dots Li^{+}]$ y acción de la base $:Cl^{-}$.

b) El predominio de uno de los mecanismos depende de la tacticidad del polímero y de la basicidad y poder solvatante del disolvente. El mecanismo por acción del par de iones - $[Cl^{-} \dots Li^{+}]$ es el más favorable para las diadas isotácticas; por el contrario, la estructura del complejo de transición en el mecanismo de eliminación nucleofílica por acción de la base $:Cl^{-}$, es más probable para la diada sindiotáctica. La influencia de la tacticidad en la reacción queda así bien demos-

trada.

c) La aplicación de la espectroscopía VIS-UV para el estudio de la distribución y naturaleza de las secuencias poliénicas de los polímeros deshidrohalogenados, muestra que dicha - distribución depende de la tacticidad del polímero y del disolvente, apoyando por consiguiente las conclusiones a) y b).

3) El estudio comparativo de la degradación térmica de una serie de muestras de PVC de grado de tacticidad progresivamente creciente, ha permitido deducir:

a) La velocidad de degradación (hasta porcentajes de 3000 ppm) depende muy estrechamente de la tacticidad del PVC; la curva que representa esta dependencia pasa por un mínimo - (estabilidad máxima) a un intervalo específico de grados de tacuticidad.

b) La longitud y frecuencia de las secuencias poliénicas en los polímeros degradados a porcentajes rigurosamente - iguales depende igualmente de la tacticidad. Los polímeros más estables presentan secuencias muy cortas, mientras que los polímeros más inestables, que a su vez son o más isotácticos, ó, sobre todo, más sindiotácticos que los estables, dan lugar a secuencias poliénicas más largas siendo su frecuencia a lo larugo de la cadena tanto mayor cuanto más se aparta la tacticidad del polímeros de los valores correspondientes a los polímeros

estables.

c) La relación entre tacticidad y velocidad de degradación se mantiene dentro de un intervalo amplio de temperatura de degradación.

d) La energía global de activación no depende apenas del grado de tacticidad.

El conjunto de estas conclusiones constituye una aportación completamente inédita al esclarecimiento del importante problema de la degradación del policloruro de vinilo. Esta aportación puede resumirse diciendo que el presente trabajo demuestra que la tacticidad es un factor influyente en la velocidad de degradación del policloruro y que la influencia tiene lugar precisamente en la propagación de la reacción y no en la iniciación.

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

- 1) M. Lazar y F. Szöcs.
J. Polymer Sci. C 16, 461 (1971)
- 2) R.S. Ceresa y V.F. Watson.
J. Applied Polymer Sci., 1, 215 (1959)
- 3) J. Mordini.
Thèse Lyon, 1970.
- 4) A. Guyot et A. Michel.
J. Applied Polymer Sci., 13, 911 (1969)
- 5) K. Anderson.
Microsimposium de macromolécules IUPAC. Comunicación 64.
Praga, 1970.
- 6) V. Chytrý, B. Obereiguer y D. Lim.
European Polymer Journal 7, 1111 (1971)
- 7) G. Palma y M. Carezza.
J. Applied Polymer Sci., 16, 2485 (1972)
- 8) I.K. Varma y S.S. Grover.
Ang. Makromol. Chemie. 24, 35 (1972)
- 9) T. Suzuki, M. Nakamura, M. Yasuda y Tatsumi.
J. Polymer Sci., C-33, 281 (1971)
- 10) J. Malác.
J. Polymer Sci., 33, 223 (1971)
- 11) Kent B. Anderson y Erling M. Sörvik.
J. Polymer Sci., C-33, 247 (1971)
- 12) W.C. Geddes. The mechanism of PVC degradation.
Technical Review (Mayo 1966)
- 13) D. Braun. VII Microsymposium on Macromolecules. Prague 1970.
- 14) C.S. Marvel, J.N. Sample y M.F. Roy.
J. Am. Chem. Soc., 61 (12), 3421 (1939)

- 15) P.J. Flory.
J. Am. Chem. Soc. 61, 1518 (1939)
- 16) J. Millán y G. Smets.
Die Makromol. Chem. 121, 275 (1969)
- 17) P. Rempp, J.P. Roth.
Compt. Rendus. 255, 2970 (1962)
- 18) J. Millán y E. Niño. Tesis Doctoral (1968)
- 19) G. Talamini, G. Cinque y G. Palma.
Mater. Plast. Elast. 30, 317 (1964)
- 20) S. Krim y S. Enamoto.
J. Polymer Sci., A-2, 669 (1964)
- 21) T. Simanouchi y M. Tasumi.
Spectrochim., Acta, 17, 755 (1961)
- 22) F.A. Bovey y G.V. Tiers.
J. Polymer Sci., 44, 73 (1960)
- 23) J. Millán y E. Niño. Tesis Doctoral.
- 24) J. Millán y J. Guzmán. Tesis Doctoral. (1972)
- 25) J. Millán y J. Peña. Tesis Doctoral (1972)
- 26) J. Millán y E. Pinzón. Tesis Doctoral (1972)
- 27) J. Millán y J. Peña. Tesis Doctoral, Capítulo I. (1972)
- 28) G. Natta y P. Corradini.
J. Polymer Sci., 20, 262 (1956)
- 29) H. Germar, K. H. Hellwege y U. Johnen.
Makromol. Chem. 60, 106 (1963)
- 31) M. Kolinsky y col.
J. Polymer Sci., A1, 9, 791 (1971)
- 32) D. Dosekčilová, J. Stokr, B. Schneider, H. Pivcová, M. Kolinsky, J. Petranek y D. Lim.
Preprint P5, IUPAC. Symposium on Macromolecular Chemistry. Praga (1965).
- 34) H. Wagner, Microchemica Acta, 16 (1967)

- 35) H. Germar.
Makromol. Chem. 86, 89 (1965)
- 36) F. Danusso, G. Moraglio y S. Gassera.
Chimica Ind. Milano 36, 883 (1966)
- 37) A. Nakajima, H. Hamada y S. Hayashi.
Makromol. Chem. 95, 40 (1966)
- 38) J. P. Roth, P. Rempp y J. Parrod.
J. Polymer Chem. Soc. C4, 1347 (1963)
- 39) R.P. Holysz.
J. Am. Chem. Soc. 75, 4432 (1953)
- 40) E. Niño y J.L. Millán. IUPAC. Symp. Macromol. Chem.
IUPAC. Budapest (1969). Preprint 11/4.
- 41) Capítulo I. Tesis doctoral de referencia 18).
- 42) Quarterly Reviews. Vol. XVI (1962)
- 43) Libro de electroquímica. (Lyon) Chimie et electrochimie
en milieu non aqueux. INSA. Lyon (1971)
- 44) H. Normant. Bull. Soc. Chim. Fr. nº 2 (1968)
- 45) A. Guyot, M. Bert y Pham Q.T.
J. Applied Polymer Sci., 12, 639 (1968)
- 46) J. Guillot, M. Bert, J. Vialle y A. Guyot.
Comunicación sobre transformaciones químicas de polímeros.
BRATISLAVA (Junio, 1971).
- 47) M. Thallmaier y D. Braun.,
Makromolek. Chem., 108, 241 (1967)
- 48) D. Braun and Thallmaier.
J. Polymer Sci., C16, 2351 (1967)
- 49) M. Imoto y T. Otsu, J. Just.
Polytech. Osaka City Univ., 4 C, 124 (1953)
- 50) A. Guyot, P. Roux y Pham Q.T.
J. Applied Polymer Sci., 9, 1823 (1965)

- 51) E. Ya. Vaiman, A.B. Pakshrer y U.D. Fikhman, Vysokomol'k Soedm. A12, 778 (1970)
- 52) G.S. Park y C. Skenc.
Comunicación 62, en el Microsimposium de macromoléculas IUPAC. Praga (1970).
- 53) N. Maruyama y Y. Amagui.
Polymer Letters, 4, 115 (1966)
- 54) V. Chytry, B. Ubereigner y D. Lim.
Europ. Polym. J., Suppl. August 1969. p.379
- 55) T. Suzuki et M. Nckamura.
Japan Plastics. Avril 1970. p. 16.
- 56) V. Chytry, B. Obereiguer y D. Lim.
Comunicación H4 en el Microsimposium sobre macromoléculas. IUPAC. Praga 1970.
- 57) M. Asahina y M. Onozuka.
J. Polymer Sci., A-2, 3515 (1964)
- 58) D. Braun y F. Weiss.
Angew Makromol. Chem. 13, 67 (1970)
- 59) A.A. Caraculacu y O. Wichterlee.
J. Polymer Sci., C-16 , 457 (1967)
- 60) T. Suzuki, N. Nakamura y J. Tatsumi.
Comunicación G1 en el microsimposium IUPAC sobre macromoléculas. Praga 1970.
- 61) S. Enomoto,,
J. Polymer Sci., A 1, 7 (1969)
- 62) D. Braun y W. Shurek.
Angew Makromol. Chem. 7, 121 (1969)
- 63) P. Berticat y G. Vallet.
Comptes redus 261, 2102 (1965)
- 64) D.E. Wincker.
J. Polymer Sci., 35, 3, 1959.
- 65) J.N. Hay.
J. Polymer Sci., A-1, 8, 1201 (1970)

- 66) D. Braun y R.F. Bender, European Polymer J. Suppl. August (1969) p. 269
- 67) W.I. Bengough y H.M. Sharpe. Makromol. Chem. 66, 31, 45 (1963)
- 68) M. Imoto y T. Nakaya. Kogyo Kagaku . 68, 11 (1965)
- 69) S. Van der Wen y W.F. de Wit. Angew Macromol. Chem. 8, 143 (1969)
- 70) Z. Mayer, B. Obereigner y D. Lim. Comunicación H1 en el Simposium de macromoléculas IUPAC. Praga (1970)
- 71) Degradation mecanoquímica et thermique et stabilisation du PVC, por A. Guyot. Paris (1971)
- 72) Q.T. PHAM, J. Millán, B.L. Madruga. Die Makromol. Chem. (en prensa).
- 73) Conferencia pronunciada en el XXXVII Congreso Internacional de Química Industrial (1967).
- 74) Q.T. Pham. Curso sobre RMN, Université de Lyon.