

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la reacción de polimerización y de las
propiedades de los copolímeros de metacrilato de metilo -
metacrilato de alilo obtenidos por vía radical en diferentes
medios**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Julio San Roman del Barrio

DIRECTOR:

E. L. Madruga

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326694592

Químicas

TJ
S47
SAN

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

ESTUDIO DE LA REACCION DE
POLIMERIZACION Y DE LAS PROPIEDADES DE LOS COPOLIMEROS
DE METACRILATO DE METILO - METACRILATO DE ALILO
OBTENIDOS POR VIA RADICAL EN DIFERENTES MEDIOS

M E M O R I A

presentada por

JULIO SAN ROMAN DEL BARRIO

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO DEL PATRONATO "JUAN DE LA CIERVA"
DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y TECNICA

b16844518
i3728972x

Los trabajos correspondientes a esta memoria han sido realizados en la sección de Química Macromolecular del Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato "Juan de la Cierva" bajo la dirección del Dr. E.L.Madruga, Colaborador científico en dicho centro y por el Prof. Dr.J.Fontán Yanes Jefe de la citada sección y director del Instituto.

Deseo expresar a ambos mi profundo agradecimiento por su constante ayuda y colaboración.

También deseo expresar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la Beca del Plan de desarrollo que hizo posible la realización de este trabajo.

Madrid , Septiembre 1.975

a mi mujer

I N D I C E

	Página
- <u>INTRODUCCION</u>	I
- <u>CAPITULO I</u> Polimerización y copolimerización radical de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo.	
- Introducción	1
1.1. - Métodos experimentales -	
1.1.1. Purificación de reactivos.	9
1.1.2. Métodos de polimerización.	10
1.1.3. Caracterización de polímeros y copolímeros.	12
1.2. - Polimerización radical de Metacrilato de alilo.	16
1.3. - Copolimerización en solución de Metacrilato de Metilo y Metacrilato de alilo.	26
1.3.1. Cinética de copolimerización .	30
1.3.2. Composición del copolímero y relaciones de reactividad .	32
1.3.3. Análisis estructural de los copolímeros.	40
1.3.4. Evolución de estructuras cíclicas y olefínicas .	43
1.4. - Copolimerización en masa de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo .	51

	Página
1.4.1. Parámetros cinéticos de copolimerización .	51
1.4.2. Composición de los copolímeros y relaciones de reactividad .	55
1.4.3. Análisis estructural de los copolímeros .	58
- <u>CAPITULO II</u>	
Polimerización y copolimerización de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo en presencia de $ZnCl_2$.	
- Introducción .	63
2.1. - Métodos experimentales -	
2.1.1. Purificación de reactivos .	67
2.1.2. Métodos de polimerización .	67
2.1.3. Preparación de soluciones de complejos .	69
2.1.4. Caracterización .	71
2.2. - Estudio por R.M.N. de la formación de complejos entre Metacrilato de metilo o Metacrilato de alilo y Cloruro de zinc .	73
2.3. - Polimerización de Metacrilato de metilo en presencia de Cloruro de zinc .	
2.3.1. Estudio cinético de la polimerización a pequeñas conversiones	99
2.3.2. Estudio viscosimétrico .	105
2.4. - Copolimerización de Metacrilato de metilo- -Metacrilato de alilo en presencia de $ZnCl_2$.	108

	Página
2.4.1. Estudio cinético de la copolimerización a bajas conversiones .	108
2.4.2. Cálculo de las relaciones de reactividad.	111
- <u>CAPITULO III</u>	
Propiedades de los copolímeros de Metacrilato de metilo- -Metacrilato de alilo, obtenidos a conversión total.	
- Introducción .	117
3.1. - Métodos experimentales -	
3.1.1. Purificación de reactivos .	121
3.1.2. Métodos de polimerización .	121
3.1.3. Caracterización .	122
3.1.4. Propiedades mecánicas .	124
3.2. - Propiedades de los copolímeros -	126
3.2.a. Extracción de la fracción soluble de los copolímeros .	128
3.2.b. Hinchamiento .	132
3.2.c. Temperaturas de transición vítrea .	139
3.2.d. Estabilidad térmica .	145
3.2.e. Propiedades mecánicas de los copolímeros .	156
3.3. - Propiedades de los copolímeros obtenidos a conversión total en presencia de $ZnCl_2$.	166
- <u>C O N C L U S I O N E S</u>	169
- BIBLIOGRAFIA	

=====

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

Durante los últimos 30 años los materiales plásticos han ido ganando terreno en el campo de la construcción, sustituyendo a materiales tradicionales como madera, metales, cerámica, etc... y en 1965 en el Brookhaven National Laboratory y en el Bureau of Reclamation de Estados Unidos surgió la idea de impregnar los poros de hormigón con monómeros vinílicos capaces de polimerizar "in situ".

El nuevo material obtenido, "Polymer impregnated concrete" (PIC) , presentaba drásticas mejoras en propiedades mecánicas y de envejecimiento con respecto al hormigón tradicional. Inicialmente la polimerización de monómeros vinílicos en matrices de hormigón se llevó a cabo mediante radiación y en la actualidad la polimerización se efectúa por métodos termoquímicos, mas económicos y mas reales desde el punto de vista de aplicaciones prácticas.

El nuevo material, PIC, es objeto de la atención de centros industriales y de investigación de todo el mundo. Estados Unidos, Japón, Noruega, Sud-Africa, Unión Soviética, Italia, Francia e Israel, mantienen programas de investigación, desarrollo y aplicaciones de este nuevo material, que a los 10 años de su nacimiento ha dado lugar a varios Symposium internacionales, un gran

número de trabajos de investigación y a la creación de un comité (ACI - 548 "Polymers in Concrete") en el American Concrete Institute.

El Instituto de Plásticos y Caucho, en colaboración con el Instituto "Eduardo Torroja" de la Construcción y del Cemento, pertenecientes ambos al Patronato "Juan de la Cierva" comenzó sus investigaciones en hormigones impregnados de polímeros en el año 1970.

El primer problema abordado fue la elección del monómero a utilizar en las impregnaciones del hormigón. El monómero elegido ha de ser barato, con baja viscosidad para que penetre rápidamente por las estructuras microporosas del hormigón, con un punto de ebullición que permita que la impregnación pueda ser realizada a presión atmosférica y temperatura ambiente y debe dar lugar a un polímero con buena resistencia mecánica.

Estos hechos nos inclinaron a elegir como monómero impregnante al Metacrilato de metilo, con el que se efectuaron una serie de polimerizaciones en matrices de hormigón utilizando distintos tipos de iniciadores de polimerización radical. Entre los iniciadores utilizados fue el 2,2' Azobisisobutironitrilo - (AIBN) el más eficiente y el que menor tiempo de polimerización requería.

Las propiedades mecánicas del hormigón impregnado con

Metacrilato de metilo y polimerizado "in situ" logradas, fueron seis veces superiores a las del hormigón tradicional a temperatura ambiente, pero disminuían sensiblemente al aumentar la temperatura de ensayo en las regiones próximas a la temperatura de transición vítrea del Polimetacrilato de metilo, lo que nos inclinó a pensar que era necesario unir las cadenas de Polimetacrilato de metilo mediante enlaces primarios copolimerizando el Metacrilato de metilo con monómeros polifuncionales lo que podría - dar lugar al mismo tiempo a un aumento de la temperatura de transición vítrea y a un aumento de la resistencia con respecto al Polimetacrilato de metilo.

El monómero polifuncional elegido fue el Metacrilato de alilo debido a la similitud estructural con el Metacrilato de metilo, a su baja viscosidad y a su punto de ebullición relativamente elevado.

Un hecho fundamental que se imponía era el estudio de la copolimerización Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo fuera del hormigón por métodos clásicos con objeto de conocer - las características químicas de la reacción y las propiedades - de los copolímeros obtenidos.

La gran importancia del Polimetacrilato de metilo, ha hecho que las copolimerizaciones de Metacrilato de metilo sean muy abundantes y prácticamente se ha copolimerizado con todos - los monómeros vinílicos de interés. Sin embargo, la copolimerización

del par Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo no esta -
descrita en la bibliografía.

Como en el caso de la homopolimerización, la copolimerización radical consta de tres etapas fundamentales: Iniciación, propagación y terminación.

Como la iniciación se realiza con un iniciador de alta eficiencia, los dos tipos de iniciación no necesitan considerarse separadamente. La propagación presenta cuatro diferentes - pasos por los que la cadena polimérica puede crecer y pueden considerarse tres diferentes formas que envuelven todos los posibles pares de tipos de radicales en la etapa de terminación (1) (2) (3).

Los trabajos de polimerización mas abundantes, son los que conciernen a la copolimerización de monómeros vinílicos, para los que existe una numerosa información sobre sus relaciones de reactividad (4). Sin embargo, la copolimerización de monómeros divinílicos o de un monómero vinílico y otro divinílico a sido menos estudiada debido fundamentalmente a la gran dificultad que presenta la caracterización de este tipo de copolímeros que generalmente dan lugar a estructuras entrecruzadas.

Por otro lado, la presencia de tres o cuatro dobles enlaces que pueden presentar la misma o diferente reactividad complican mas su estudio por lo que generalmente la copolimerización de estos compuestos se ha realizado atendiendo fundamental

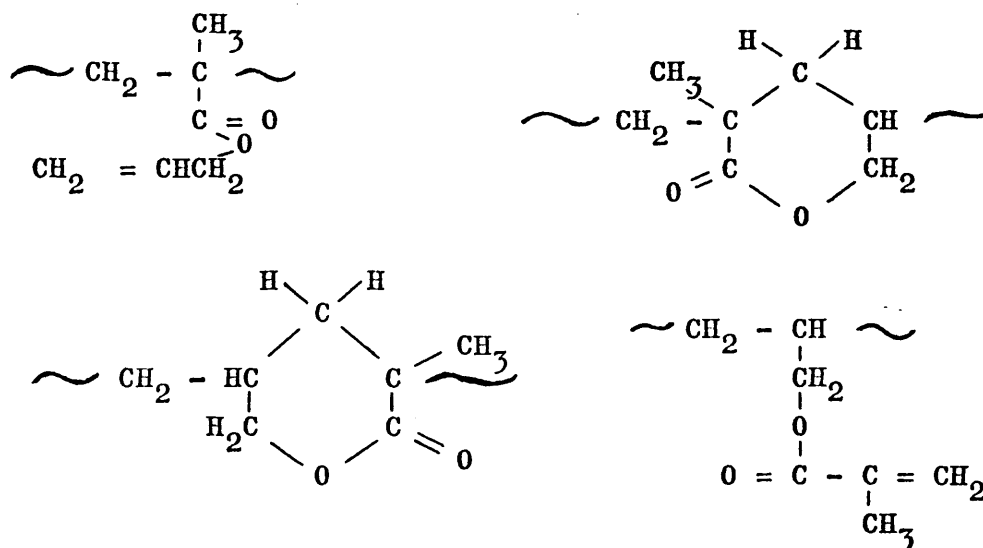
mente a las propiedades finales de los copolímeros y existen - muy pocos casos en los que se haya determinado las relaciones de reactividad (4) o estudiado las estructuras y disposición de los monómeros en la cadena polimérica.

Tratando de mejorar las propiedades del polimetacrilato de metilo en algunas aplicaciones, se ha copolimerizado el Metacrilato de metilo con monómeros polifuncionales que presentan características análogas. Así, son conocidas las copolimerizaciones de Metacrilato de metilo con glicol dimetacrilatos (5) (6) (7), pero como en el caso general, el estudio de estas polimerizaciones está más encaminado a conocer las propiedades finales que a determinar los parámetros cinéticos de copolimerización.

En el primer capítulo de la presente memoria se describe la cinética global de homopolimerización del Metacrilato de alilo en solución, utilizando como iniciador AIBN y la copolimerización de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo en solución y en masa con AIBN como iniciador, determinándose las relaciones de reactividad y la evolución de estructuras poliméricas a medida que progresa la reacción.

El Metacrilato de alilo es un monómero tetrafuncional asimétrico, que contiene dos grupos estructuralmente diferentes, no saturados, (Alílico y Metacrílico) que presentan diferente reactividad en la reacción de copolimerización.

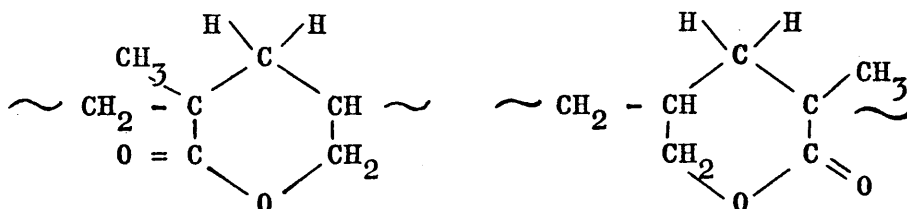
Cuando se polimeriza Metacrilato de álilo por via ra
dical (8) se obtienen polímeros solubles hasta conversiones que
 dependen de las condiciones de polimerización, cuya cadena esta
 formada por diferentes tipos de unidades como resultado de reacac
 ciones de propagación de cadena intermoleculares (que dan lugar
 a unidades con dobles enlaces) e intramoleculares (que dan lugar
 a estructuras ciclo-hexagonales) :



Los polímeros obtenidos a bajas conversiones son soluu
 bles y puede analizarse la fracción molar promedio de dobles enu
 laces residuales (8) (9) (10).

la competición entre las reacciones de propagación inu
 ter e intramoleculares, hace que la fracción molar de dobles enu
 ces disminuya a medida que disminuye la concentración molar de
 monómero (10) (11) lo que indica que la reacción de ciclación -
 intramolecular se favorece cuando la viscosidad del medio de -

reacción es pequeña y los extremos del radical en crecimiento poseen la suficiente movilidad para formar el ciclo.



Por otro lado, Polimetacrilato de alilo soluble, con gran proporción de estructuras cíclicas se obtiene hasta elevadas conversiones cuando se utiliza como iniciador Peróxido de Benzoilo y como diluyentes Tetracloruro de carbono, Dioxano o éter dialfílico (12) y a bajas concentraciones de monómero, el rendimiento en polímero soluble es cuantitativo (12), lo que ha sido atribuido a la baja viscosidad del sistema debido a que el Tetracloruro de carbono es un poderoso agente transferidor de cadena y los éteres y dioxano producen una rápida descomposición del iniciador (PB).

Kawai (11) obtiene Polimetacrilato de alilo insoluble y Trossarelli (8) (9) y Schulz (13) , sin embargo, obtienen polímeros solubles con dobles enlaces residuales y estructuras cíclicas y como señala Trassarelli (14) el hecho de que Kawai obtenga polímeros entrecruzados se debe fundamentalmente a que utiliza concentraciones elevadas de monómero y deja trascurrir la polimerización hasta conversiones relativamente elevadas, lo cual da lugar a un incremento de viscosidad que favorece la reacción intermolecular de propagación.

La reactividad del grupo metacrílico es mucho mayor que la del grupo alílico por lo que la reacción de propagación transcurre fundamentalmente a través de los grupos metacrílicos (14) (15) y los grupos alílicos reaccionan fundamentalmente de forma intramolecular con los grupos metacrílicos, o quedan en la cadena lateral de la macromolécula.

Este hecho se ha comprobado mediante estudios de las relaciones entre las constantes de velocidad de propagación inter e intramolecular que muestran (8) que la formación de anillos es mas facil a través del doble enlace alílico mediante una reacción intramolecular con el radical metacrílico en crecimiento.

Estos hechos singulares que ocurren en la polimerización del Metacrilato de alilo han sido los que nos han movido a realizar el estudio de la homopolimerización de Metacrilato de alilo en solución.

La presencia en el hormigón de sustancias inorgánicas puede modificar la reactividad de los monómeros, por lo que los copolímeros obtenidos en las matrices de hormigón serían esencialmente distintos de los obtenidos por los métodos convencionales.

Cuando una polimerización radical transcurre en presencia de ácidos de Lewis, aumenta la velocidad de polimerización de los monómeros polares y modifica la reactividad de los monó-

meros en copolimerización radical (16) (17) (18) lo que da lugar a la modificación de la distribución monomérica dentro de la cadena macromolecular con las consecuencias que este cambio tiene sobre las propiedades físicas.

Este hecho es el que ha motivado que en el segundo capítulo de esta memoria se aborde el estudio de la polimerización de Metacrilato de metilo y su copolimerización con Metacrilato de alilo en masa, utilizando como iniciador AIBN, en presencia de Cloruro de zinc.

La elección del $ZnCl_2$ como ácido de Lewis utilizado, es debida a que el sistema es homogéneo y el metal tiene una - capacidad de coordinación análoga a la que presentan algunos - componentes metálicos presentes en el hormigón.

Finalmente, el tercer capítulo de esta memoria describibe el estudio de los copolímeros de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo obtenidos en masa a conversión total.

La medida de propiedades mecánicas, medidas de hinchamiento, temperaturas de transición vítrea, junto con estudios de estabilidad térmica, proporcionan información sobre los parámetros estructurales del entrecruzamiento resultante en los copolímeros.

C A P I T U L O I

POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION RADICAL DE METACRILATO

DE METILO Y METACRILATO DE ALILO

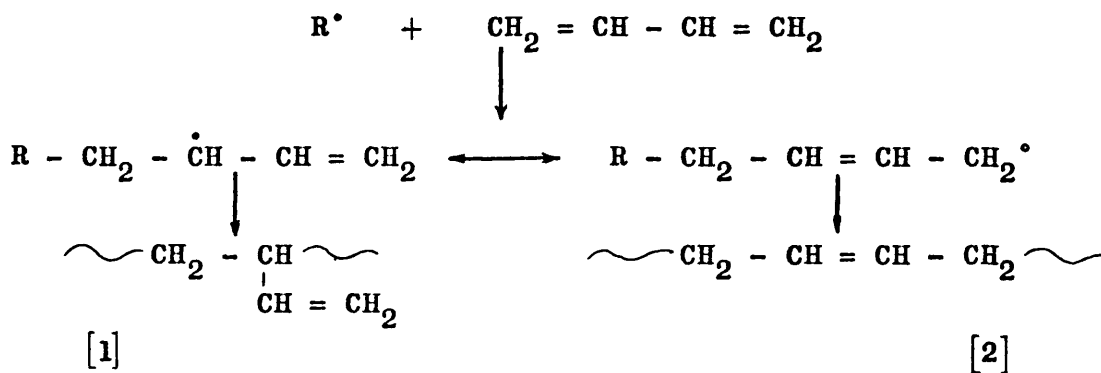
I N T R O D U C C I O N

La polimerización de dienos se puede producir de diversas formas que dependen de su estructura molecular.

Los monómeros diénicos pueden dividirse en dienos conjugados o dienos 1,3 y dienos no conjugados o compuestos divi-nflicos según la posición relativa de los dobles enlaces en la molécula.

La polimerización de monómeros diénicos puede producirse a través de uno de los dobles enlaces individualmente, o - bien con ambos dobles enlaces actuando de manera concertada (19).

Así, en el caso del 1,3 Butadieno la adición de un radi-cal a una molécula de dieno, da lugar a un radical alílico con dos formas resonantes equivalentes a través de las cuales se - puede producir la propagación a polímeros con estructuras total-mente diferentes.



A partir de este momento, el estudio de las reacciones de polimerización alternante intra - intermolecular, o ciclopimerización ha tenido un gran desarrollo.

Un mecanismo de polimerización inter - intramolecular ha sido propuesto para explicar la polimerización de un gran número de monómeros divinílicos tales como Anhidrido Acrílico, Anhidrido metacrílico, 1,6 heptadienos sustituidos, divinil crotonato, etc. (20) . En todos los casos se forman polímeros lineales de pesos moleculares relativamente elevados con estructuras cíclicas e insaturaciones residuales.

El amplio estudio realizado por Butler (25) Marvel y col.(26) (27) pone de manifiesto que en las polimerizaciones de monómeros diénicos no conjugados existe una competición entre las reacciones de propagación intermoleculares e intramoleculares, dando lugar a distribuciones estructurales que dependen de la reacción predominante para cada tipo de monómero.

La reacción de ciclación intramolecular, esta más favorecida cuando se forman anillos de cinco o seis miembros que cuando aparecen anillos de 7 , 8 , o mayor número de miembros puesto que el proceso de formación de hexaciclos o pentaciclos es enérgicamente mas facil que el de formación de anillos de un mayor número de miembros y la estabilidad de los ciclos hexagonales o pentagonales es mayor que la de ciclos de un mayor número de átomos, ya que los ángulos de enlace para estos últimos

originan la aparición de tensiones que producen la inestabilidad del ciclo.

Las reacciones de propagación intermoleculares, por el contrario, conducen a la formación de estructuras olefínicas que cuelgan de la espina dorsal del polímero. Así, dienos no conjugados tales como ftalato de dialilo, maleato de dialilo, y trienos como cianurato de trialilo, se han utilizado tanto en polimerización como en copolimerización con monómeros vinílicos para formar productos entrecruzados, insolubles e infusibles (19).

Dependiendo de la reactividad relativa de los dos dobles enlaces de la molécula diénica, el entrecruzamiento puede aparecer durante la polimerización o copolimerización o bien pueden obtenerse polímeros o copolímeros reactivos con estructuras olefínicas que posteriormente pueden ser entrecruzadas.

Cuando en la copolimerización de un monómero diénico no conjugado con un monómero vinílico, aparecen productos entrecruzados, para unas condiciones de reacción dadas, la extensión del entrecruzamiento depende de las condiciones de reacción, de la reactividad relativa de los monómeros, de la reactividad relativa de los dos dobles enlaces del dieno, y de la relación monómero vinílico - monómero diénico y de forma general pueden presentarse tres casos diferentes (20) :

1º - La copolimerización de un monómero vinílico A , con un monómero diénico no conjugado AA , cuyos dobles enlaces

poseen la misma reactividad que el monómero vinílico.

Este es el caso de las copolimerizaciones entre el Metacrilato de metilo y el dimetacrilato de etilén glicol, Acetato de vinilo y adipato de vinilo o de estireno y divinil benceno.

En este tipo de reacciones, se da con facilidad el entre cruzamiento apareciendo la gelación a muy bajas conversiones - aunque la reacción monómero vinílico - diénico sea grande.

En algunos casos, al aumentar la concentración de dieno, la aparición del punto gel experimentalmente, no coincide con el esperado teóricamente. Este comportamiento, se atribuye a la existencia del mecanismo inter - intramolecular del que se habló - anteriormente.

2º - La copolimerización de un monómero vinílico A con un monómero diénico BB, cuyos dobles enlaces presentan la misma reactividad, pero poseen una reactividad diferente a la - del monómero vinílico. La aparición de la gelificación depende de las reactividades relativas de ambos grupos.

Si la reactividad de los dobles enlaces del dieno es mayor que la del grupo vinílico, el entrecruzamiento se produce a conversiones más o menos elevadas, pero cuando la reactividad del monómero vinílico es mayor, no se produce hasta las últimas etapas de la reacción.

3º - La copolimerización del monómero vinílico A con un monómero diénico AB cuyos dobles enlaces tienen distinta reactividad

reactividad pero uno de ellos, tiene la misma reactividad que el monómero vinílico. Este es el caso de la polimerización de Metacrilato de metilo y metacrilato de alilo.

En este tipo de copolimerización, la gelación no se produce hasta estados bastante avanzados de la reacción, dependiendo de la concentración relativa de monómeros y de las condiciones de reacción.

Las reacciones de copolimerización de monómeros divinílicos capaces de producir ciclación, ha sido considerada por varios autores, desde el punto de vista de la solubilidad de los copolímeros. En este sentido, las copolimerizaciones de esteres dialílicos con anhídrido maleico (28) y de cloruro de dialildimetil amonio con acrilonitrilo y Acrilamida (29) han sido descritas.

La influencia de la relación de monómero tetrafuncional sobre la solubilidad y consecuentemente sobre la ramificación y entrecruzamiento de los copolímeros, ha sido estudiada en varias publicaciones (26) (28) (29) (30) .

Los estudios cuantitativos de reacciones de copolimerización de monómeros tetrafuncionales con monómeros vinílicos - son muy complicados por la dificultad que presenta la obtención de copolímeros que posean la totalidad de sus grupos reactivos residuales sin haber evolucionado, lo que dificulta la interpre-

tación de los datos de composición para obtener las relaciones de reactividad.

Sin embargo, es posible obtener buenos resultados preparando copolímeros solubles a bajas conversiones en un medio poco concentrado de monómeros. Así, la copolimerización radical de Metacrilato de metilo y metacrilato de alilo, ha sido analizada por Rutovskii y Shur (31) (32) sin tener en cuenta la ciclación y la copolimerización radical de Acrilato de alilo y Cloruro de alilo ha sido analizada teniendo en cuenta la ciclación por Ratzch y Stephan (33) .

En este capítulo, se describe la polimerización radical de Metacrilato de alilo y su copolimerización con metacrilato de metilo en solución, el estudio de sus parámetros cinéticos y el análisis de la microestructura de los productos obtenidos teniendo en cuenta la formación de estructuras cíclicas y el entrecruzamiento. Así mismo, se ha realizado la copolimerización de Metacrilato de metilo en masa, a presión atmosférica, comparando los resultados obtenidos por ambos métodos.

1.1 METODOS EXPERIMENTALES

1.1.1. - PURIFICACION DE REACTIVOS -

a) Monómeros - Metacrilato de metilo MMA, (Fluka A.G.) y Metacrilato de alilo MAA, (Fluka A.G.) se lavaron con una solución de NaOH y posteriormente con agua destilada para eliminar el inhibidor; se secaron con Cloruro Cálcico y se destilaron a vacío (20 mm.Hg) recogiendo la fracción central que se mantuvo a baja temperatura. En las experiencias a alto vacío, la fracción central, recogida, fue desgasificada y destilada nuevamente.

b) Iniciador - En todas las experiencias se utilizó - como iniciador 2,2' Azobisisobutironitrilo, AIBN, (Fluka A.G.) recristalizado en metanol y mantenido al abrigo de la luz y a baja temperatura. El punto de fusión del producto recristalizado - fue de 104 °C.

c) Benceno (Merck) se trató con ácido sulfúrico a reflujo durante 24 horas, se lavó y secó manteniendo a reflujo durante 24 horas sobre Sodio metálico, siendo finalmente destilado. La fracción central (80 °C) se recogió sobre Sodio hilado y se guardó al abrigo de la luz.

Tolueno (Merck) fue purificado de forma análoga; se recogió la fracción central de su destilación (108 °C).

En las experiencias a alto vacío, los disolventes fueron

desgasificados y destilados nuevamente.

1.1.2. - METODOS DE POLIMERIZACION -

a) Homopolimerización de metacrilato de alilo -

La homopolimerización de Metacrilato de alilo, se realizó en ampollas de vidrio Pyrex utilizando Benceno como disolvente y AIBN como iniciador para concentraciones de monómero e iniciador comprendidas entre 1,11 - 2,23 mol/l y 4,28 - 21,70 x 10^{-2} mol/l. respectivamente.

Se introdujo en cada ampolla de reacción, el volumen necesario de una solución de AIBN en Acetona de concentración conocida, se eliminó el disolvente por succión a vacío y se destilaron sobre él en la línea de alto vacío el monómero y disolvente requeridos en cada caso.

Las ampollas de polimerización se cerraron mediante un soplete de mano y se introdujeron ~~durante~~ periodos determinados de tiempo en un baño termostático a $50 \pm 0,05$ °C. Transcurrido el tiempo de polimerización, los polímeros fueron precipitados - en metanol, lavados y secados en estufa de vacío hasta peso constante.

El Metacrilato de alilo, también ha sido polimerizado por vía aniónica utilizando como iniciador n-Butil Litio (Merck).

Se introdujo una solución de Metacrilato de alilo en -

Tolueno (0,74 mol/l.) en una ampolla de vidrio Pyrex; se desgasificó repetidas veces en alto vacío y se polimerizó a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ agregando el iniciador a través de un tapon de caucho con ayuda de una jeringa graduada.

El polimetacrilato de alilo obtenido fue precipitado en metanol, lavado y secado en estufa de vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

b) Copolimerización en solución -

La copolimerización radical de Metacrilato de Metilo y Metacrilato de alilo, se ha realizado de forma análoga a la homopolimerización radical de Metacrilato de alilo, con una concentración global de monómeros de 3 ; 2 y 1 mol/l. variando la composición de la mezcla monomérica entre el 20 y el 80 % molar y - con un 0,3 % molar de AIBN con respecto a la concentración de monómeros.

La temperatura de reacción ha sido como en el caso anterior de $50 \pm 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ y los copolímeros fueron precipitados en Metanol, lavados y secados en estufa de vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

b) Copolimerización en masa -

La copolimerización radical en masa de Metacrilato de Metilo se realizó a presión atmosférica utilizando mezclas de monómeros entre el 2 y el 20 % molar de Metacrilato de Alilo

y un 0,3 % molar de AIBN.

Se introdujo en las ampollas de reacción, el volumen necesario de una solución de AIBN en Acetona de concentración conocida eliminando el disolvente por succión a vacío.

Posteriormente, fueron pipeteados a las ampollas los volúmenes necesarios de ambos monómeros y sin posterior desgasificación fueron introducidos en un baño termostatzado a $50 \pm 0,05$ °C . Transcurrido el tiempo de polimerización , los copolímeros fueron precipitados en metanol, lavados y secados en estufa de vacío hasta peso constante.

También ha sido preparado un homopolímero de Metacrilato de metilo tanto en masa como en solución, en condiciones idénticas a las descritas en los apartados anteriores.

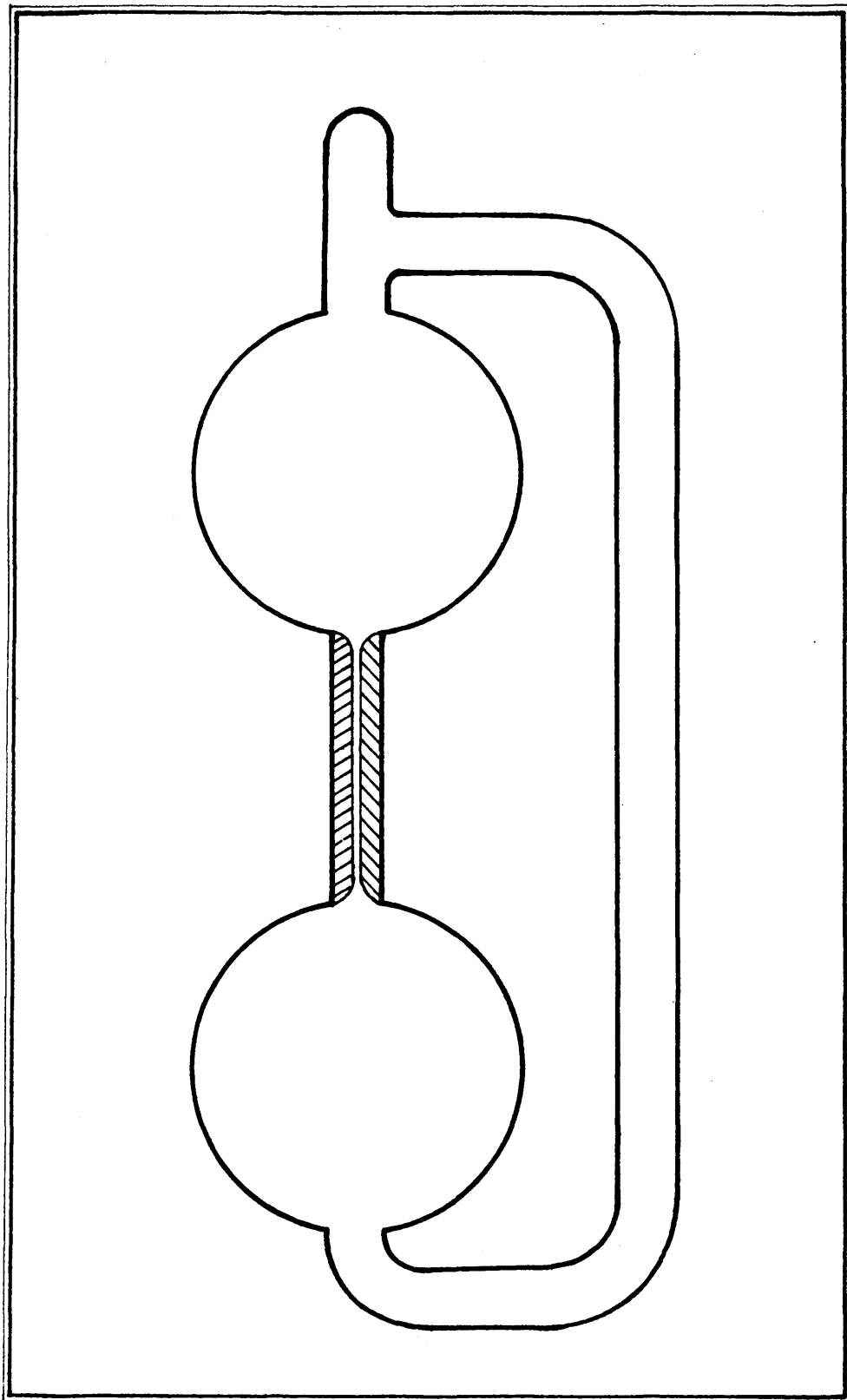
1.1.3. Caracterización de polímeros y copolímeros -

a) Viscosimetría a vacío -

Se ha medido la variación de la viscosidad a vacío durante la reacción a $50 \pm 0,05$ °C para la polimerización radical de Metacrilato de alilo y la copolimerización de metacrilato de metilo - metacrilato de alilo en solución.

Para ello se prepararon ampollas de polimerización apropiadas que consistían en dos bulbos de vidrio unidos por un capilar y un tubo lateral (figura 1) . Las ampollas se llenaron de forma análoga a la descrita en los apartados anteriores.

Fig. 1 - Viscosímetro modificado para el estudio de la reacción de polimerización a vacío.



Se tomo como viscosidad relativa la relación entre el tiempo de transferencia de un bulbo a otro para la mezcla de - polimerización a distintos tiempos de reacción (t_i) y el tiempo de transferencia antes de iniciar la polimerización (t_0).

$$\eta_{rel} = t_i / t_0 \quad [6]$$

b) Viscosimetria -

Se midieron las viscosidades intrínsecas de los copolímeros obtenidos en la copolimerización en bloque a distinta conversión y para diferentes composiciones de Metacrilato de metilo y Metacrilato de Alilo en la mezcla de alimentación. Se utilizo como disolvente Benceno a $30 \pm 0,05$ °C y un viscosímetro de tipo Ubbelohde. Las viscosidades intrínsecas fueron calculadas aplicando el tratamiento de Huggins (34) .

c) Análisis por espectroscopía de R.M.N. -

Se han obtenido espectros de los monómeros Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo; de polimetacrilato de metilo, polimetacrilato de alilo y copolímeros a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Perkin Elmer R 12 de 60 Megahercios utilizando soluciones al 5 % (peso/volumen) de monómeros, polímeros o copolímeros en Cloroformo deuterado y Tetrametil silano (TMS) como compuesto de referencia interna.

d) Espectroscopía infrarroja -

Se han realizado espectros de polimetacrilato de metilo y de copolímeros de metacrilato de metilo - metacrilato de alilo preparando filmes por evaporación de las correspondientes soluciones clorofórmicas sobre una superficie de mercurio metálico.

Ha sido utilizado un espectrofotómetro Perkin Elmer 457 a temperatura ambiente.

1.2. - POLIMERIZACION DE METACRILATO DE ALILO

El estudio cinético de la homopolimerización de metacrilato de alilo se ha llevado a cabo gravimetricamente y las concentraciones de monómero y de iniciador utilizadas, están comprendidas entre 1.11 - 2,23 mol/l. y 4,28 - 21,70 x 10⁻² mol/l. respectivamente.

La figura 2 , muestra las curvas de conversión - tiempo para distintas concentraciones de iniciador y como puede observarse en la figura 3 , el orden de reacción con respecto al iniciador es de 1/2 .

La variación de la velocidad de polimerización con la concentración de monómero, se muestra en la figura 4.

El orden de reacción con respecto al monómero es de 3/2. Un orden de reacción similar se ha encontrado (12) polimerizando metacrilato de alilo en dialil eter a 60 °C utilizando Peróxido de Benzoilo como iniciador. Así mismo, un orden de 3/2 con respecto a la concentración de monómero es habitual en la polimerización de monómeros diénicos no conjugados (35) (36) . Este hecho ha sido interpretado teniendo en cuenta el mecanismo de propagación inter - intramolecular para los monómeros diénicos no conjugados , que en este caso correspondería a un esquema de este tipo :

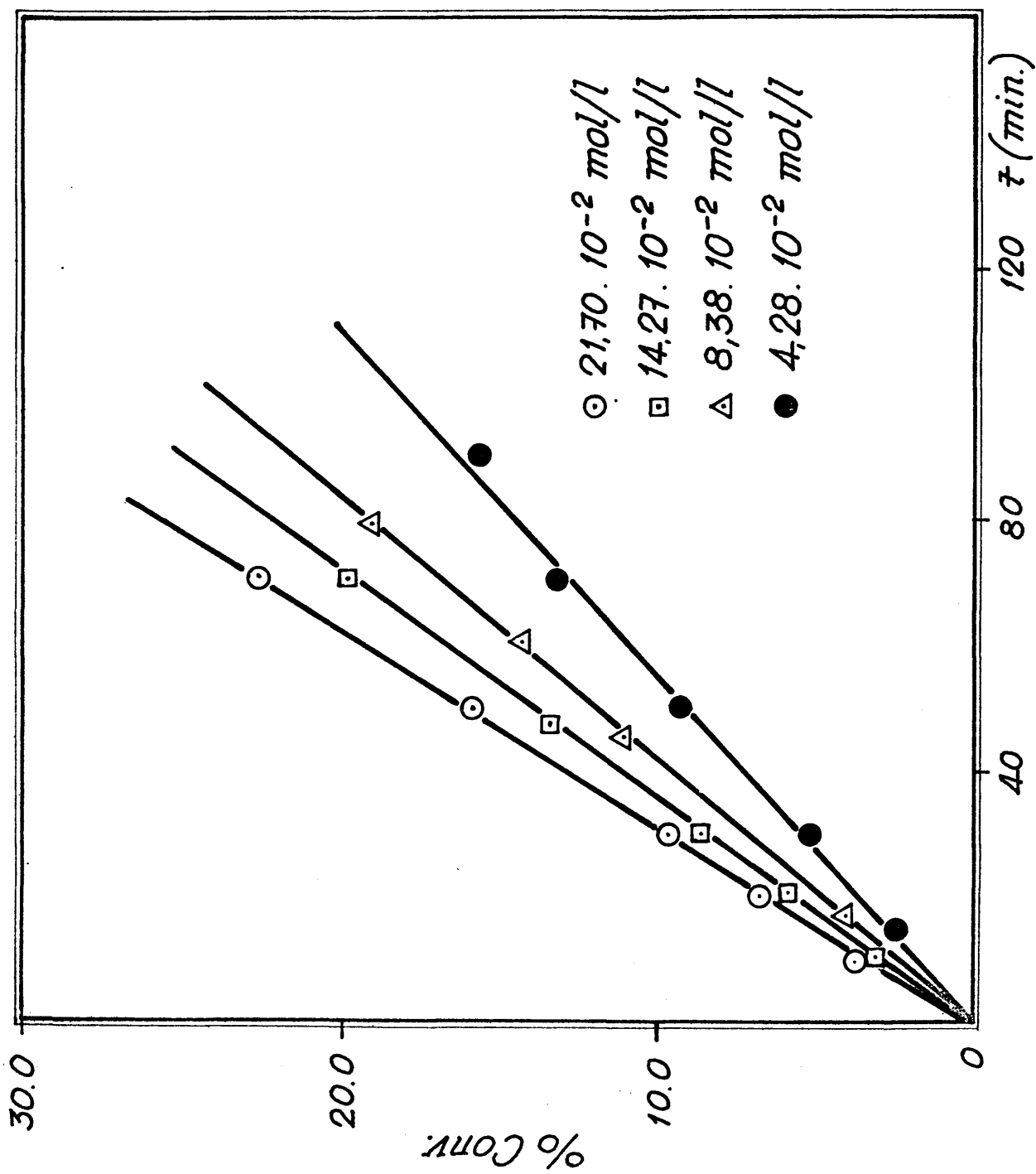


Fig. 2 - Polimerización de MAA en solución bencénica a $50 \pm 0,05 \text{ } ^\circ\text{C}$

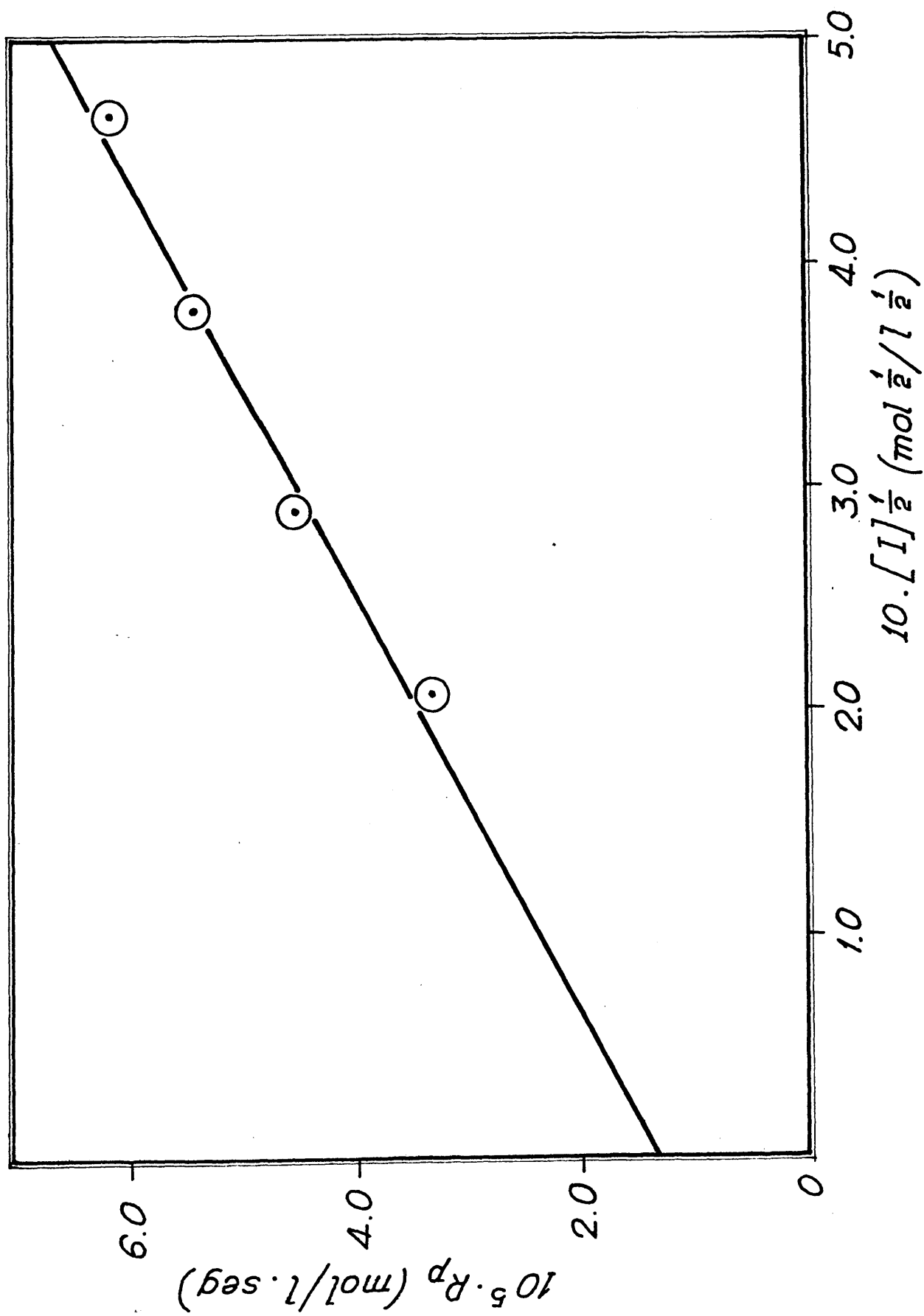


Fig. 3 - Variación de la velocidad de reacción con la concentración de iniciador para la polimerización de MAA en solución a 50°C

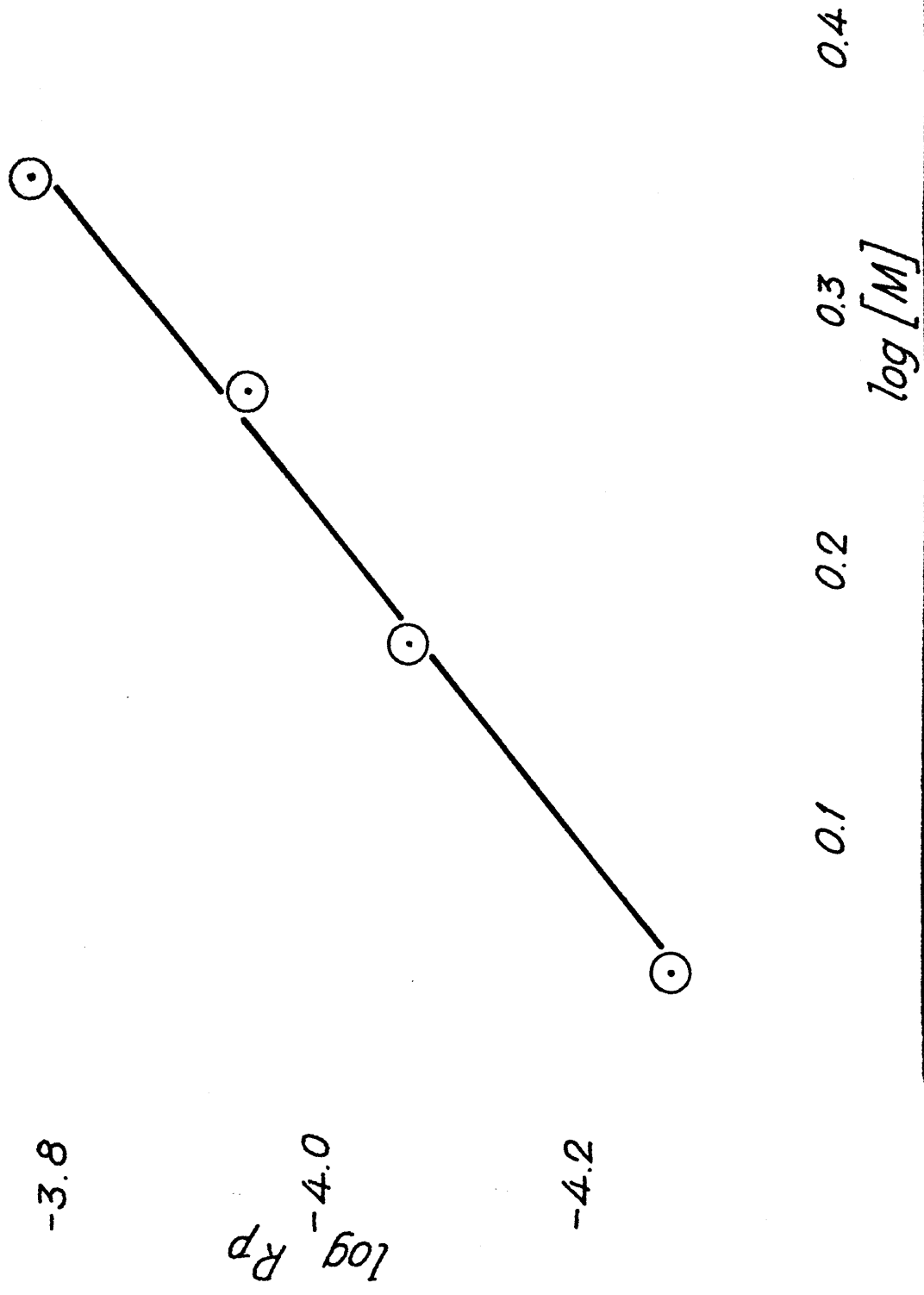
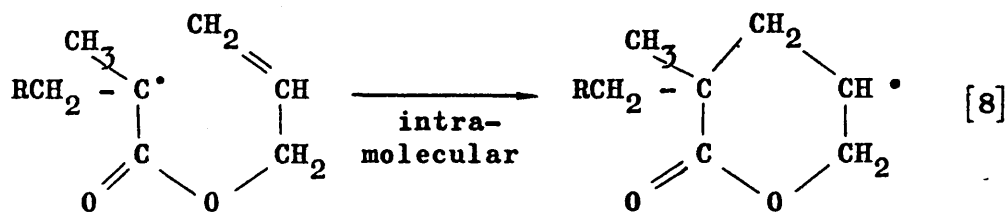
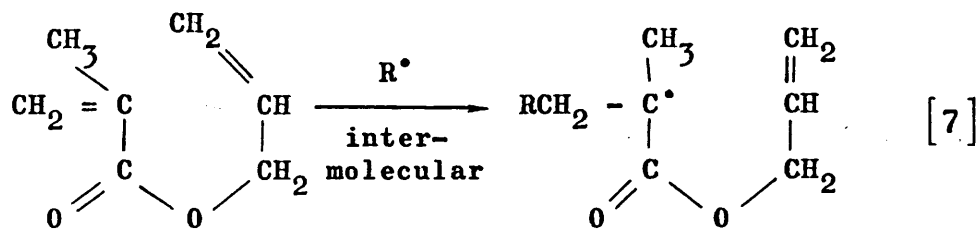


Fig. 4 - Variación de la velocidad de reacción con la concentración de monómero para la polimerización de MAA en solución a 50°C



El crecimiento de la cadena, puede tener lugar por la adición del monómero a los radicales cíclicos o anulos que no han sufrido ciclación.

Las reacciones inter - intramoleculares, a través del doble enlace alílico también pueden producirse, sin embargo, se ha mostrado que la reactividad de los grupos alílicos es más pequeña que la de los grupos metacrílicos en las polimerizaciones de los esteres metacrílicos de 2 - alil fenol (15) y de metacrilato de alilo (37) (12) , y que la formación de ciclorradicales a través del radical en crecimiento con los dobles enlaces alílicos es 15 veces mayor que la formación de ciclorradicales a través del radical en crecimiento con dobles enlaces metacrílicos (8) .

Si la concentración de iniciador permanece constante,

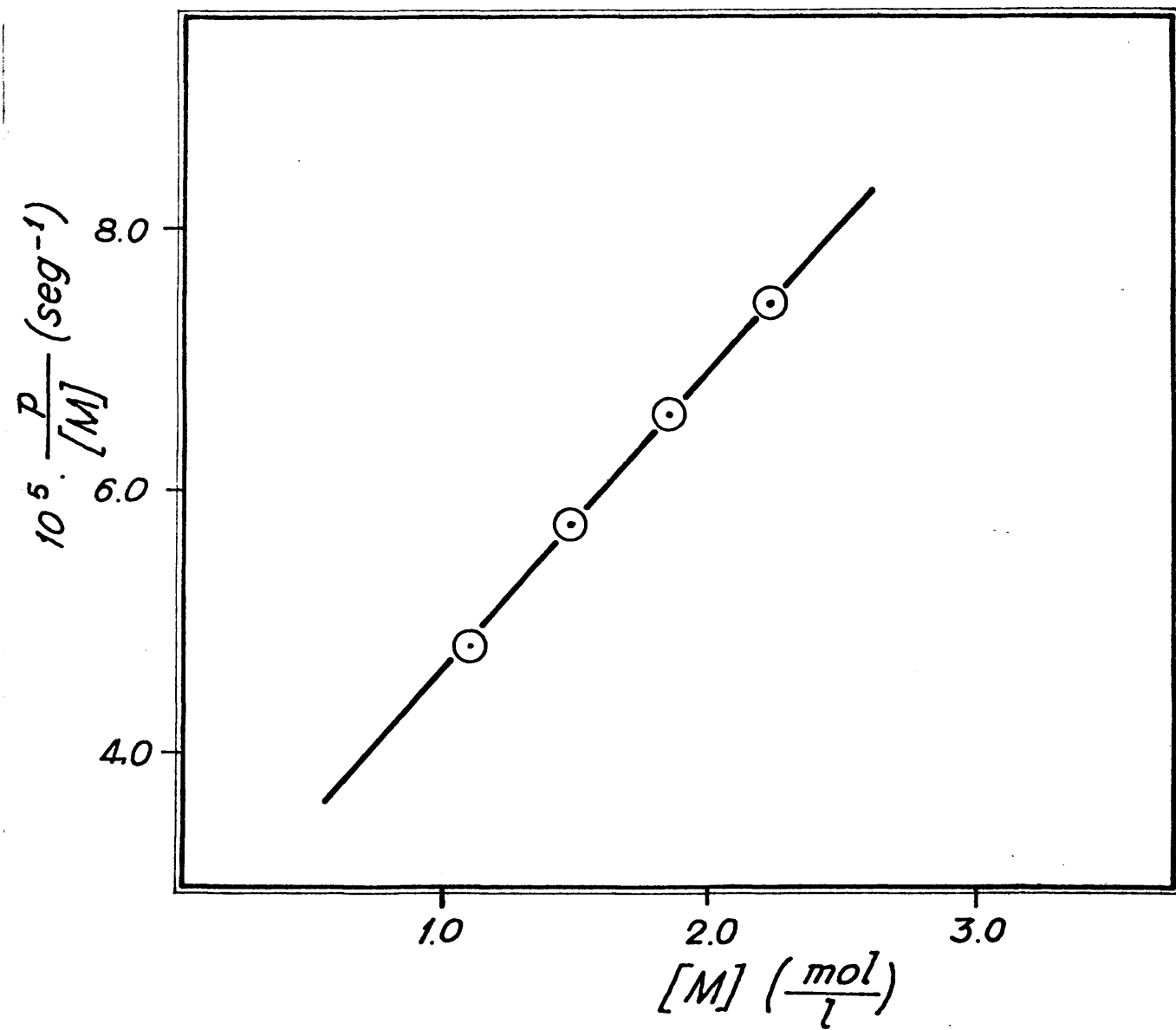


Fig. 5 - Polimerización de MAA en solución bencénica a $50 \pm 0,05^\circ\text{C}$

puede establecerse la ecuación (35)

$$R_p / [M] = A + B [M] \quad [9]$$

donde A y B son dos constantes que tienen en cuenta las constantes de propagación del radical cíclico y no ciclado, la constante de descomposición del iniciador y la constante de ciclación. La linealidad obtenida al representar $R_p / [M]$ frente a $[M]$ (figura 5) justifica el mecanismo de polimerización propuesto.

La figura 6 , muestra como la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta progresivamente a medida que transcurre el tiempo de polimerización hasta un cierto periodo de tiempo, a partir del cual incrementa rápidamente.

Cuando la concentración de monómero en el medio de reac-
ción es pequeña , la variación de la viscosidad con el tiempo -
no es acusada. Así, para una concentración de monómero de 0,74 -
mol/l. la viscosidad es función lineal del tiempo para el inter-
valo estudiado debido a que las reacciones de propagación intra-
moleculares, a bajas concentraciones de monómero, están más favo-
recidas (8) y por lo tanto la proporción de estructuras cíclicas
aumenta disminuyendo la de dobles enlaces capaces de comenzar -
la reacción de entrecruzamiento, lo que se puede comprobar por -
el hecho de que el polímero obtenido con un 50 % de conversión
es totalmente soluble.

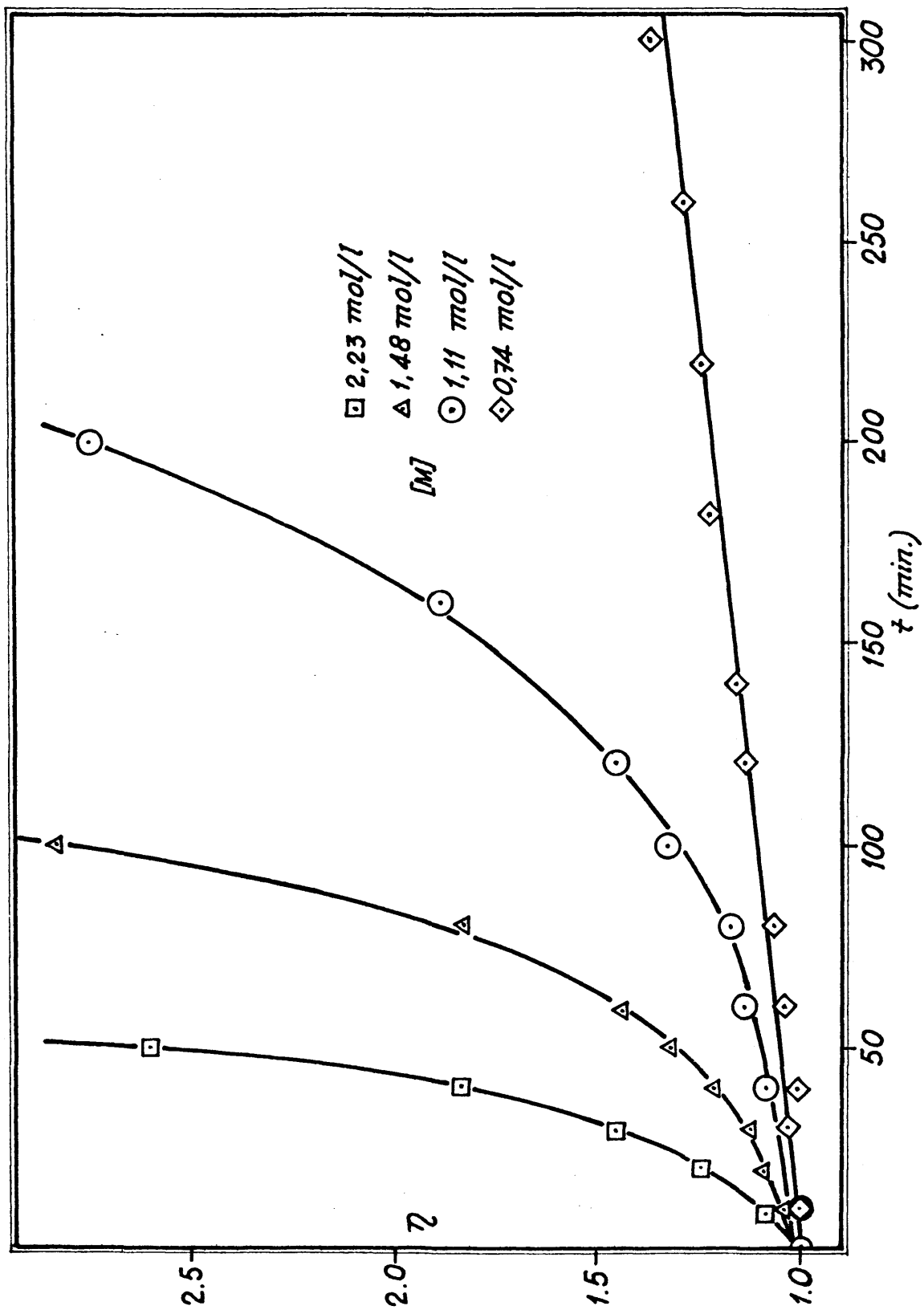


Fig. 6 - Estudio viscosimétrico de la polimerización de MAA en solución bencénica a vacío.

Para concentraciones superiores, el incremento brusco de la viscosidad sucede a tiempos menores de polimerización a medida que aumenta la concentración de monómero debido al notable aumento del número de ramificaciones y a la iniciación de las reacciones de entrecruzamiento, hecho que se ha comprobado estudiando la evolución de estructuras cíclicas y olefínicas (calculadas por el método espectroscópico que se describe posteriormente) con la conversión para un polímero obtenido con una concentración de monómero de 1,11 mol/l. (figura 7) .

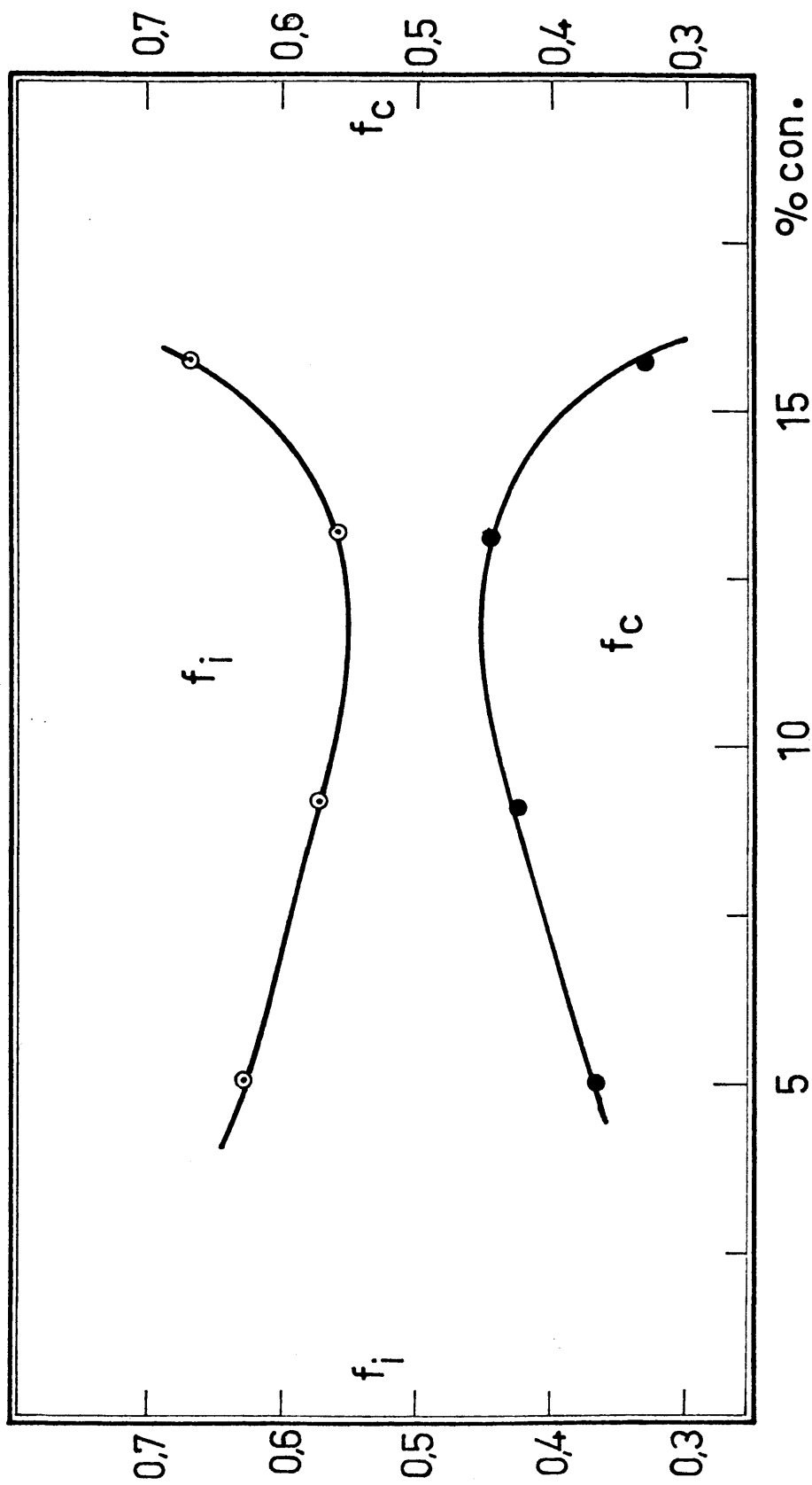


Fig. 7 - Evolución de estructuras cíclicas (f_c) y estructuras no saturadas (f_i) durante la polimerización de MAA en solución. $[M] = 1,11 \text{ mol / l.}$

1.3. - COPOLIMERIZACION EN SOLUCIÓN DE METACRILATO DE METILO Y METACRILATO DE ALILO

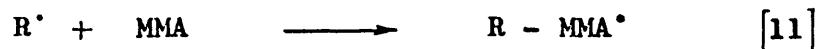
La copolimerización de Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo en solución, permite el estudio de la influencia - del Metacrilato de alilo en la cinética de la reacción y el aná lisis de la microestructura de las cadenas poliméricas, puesto - que se pueden obtener copolímeros solubles con un amplio inter- valo de porcentajes de metacrilato de alilo a conversiones rela- tivamente pequeñas.

En las reacciones de copolimerización, las cadenas poli- méricas se componen de dos o más tipos de unidades estructurales químicamente diferentes que pueden disponerse al azar (copolime- rización ideal) o bien de una forma alternada (copolimerización alternante) e incluso, alternando grupos de unidades de un tipo estructural con grupos más o menos numerosos de unidades del - segundo tipo estructural (copolímeros de bloque).

Las reacciones via radical, transcurren a través de tres etapas: Iniciación , Propagación y Terminación .

La etapa de iniciación comprende la creación de radica- les primarios como consecuencia de la descomposición homolítica del iniciador que reacciona con los monómeros formando radicales monoméricos capaces de continuar el crecimiento mediante la adi- cion de nuevas unidades de monómeros en la etapa de propagación.

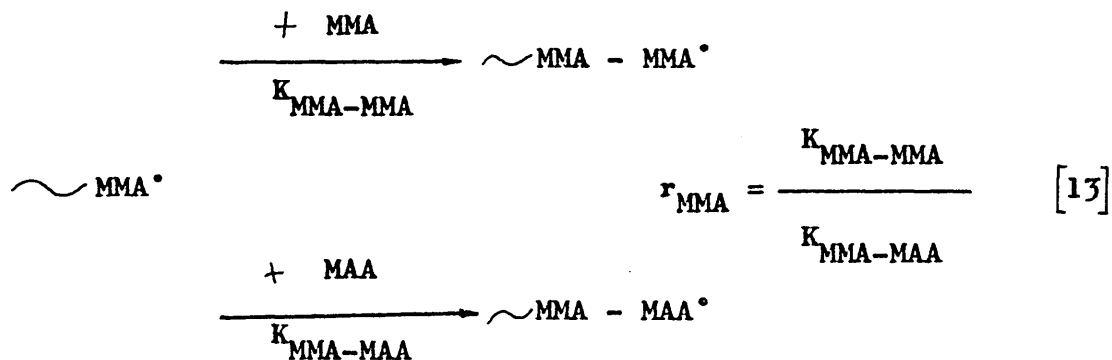
En el sistema Metacrilato de metilo - Metacrilato de Alilo, pueden formarse radicales con ambos monómeros :

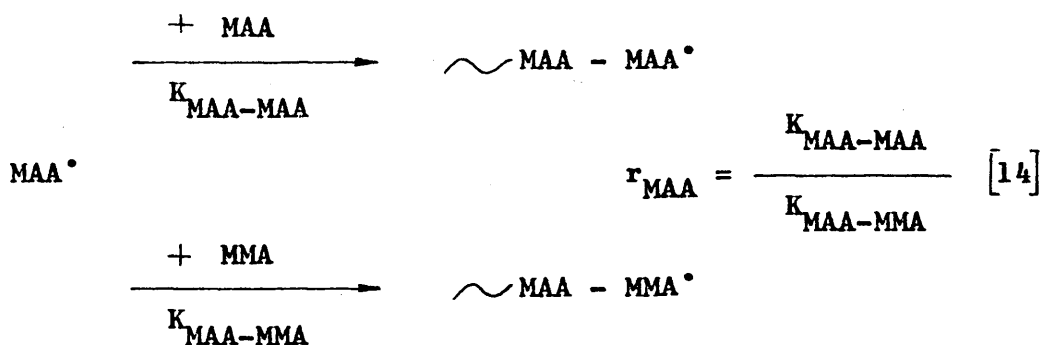


Debido a la gran variedad de reacciones, la etapa mas importante es sin duda la propagación, en la que existe una competición entre la reacción de un radical en crecimiento con el número de su misma estructura y la reacción de ese mismo radical con el otro tipo de monómero presente en el medio de reacción e incluso con reacciones dentro de la propia cadena en crecimiento.

Para el par Metacrilato de metilo (MMA) y Metacrilato de Alilo (MAA) se dan las siguientes reacciones :

- Crecimiento normal, con incorporación de nuevas unidades monoméricas de ambos tipos según el esquema :

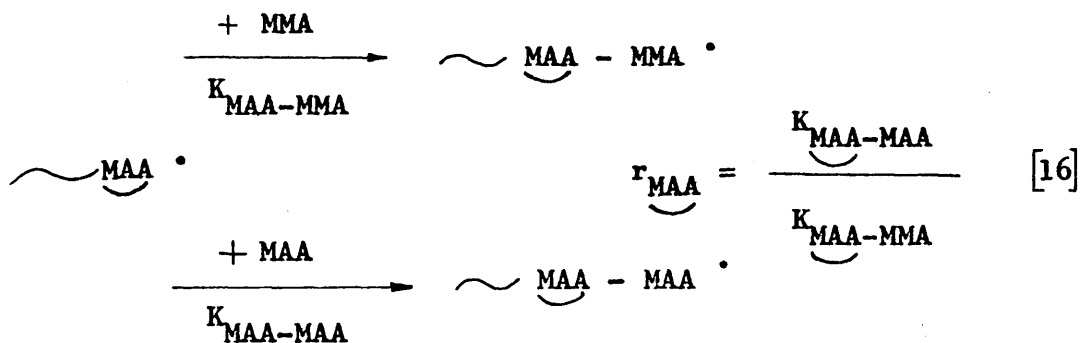




Además de estas cuatro reacciones clásicas, los radicales en crecimiento de tipo Metacrilato de Alilo presentan una configuración adecuada para que se de una reacción de ciclación intramolecular:



Los radicales cíclicos así formados pueden reaccionar con unidades de Metacrilato de metilo o Metacrilato de Alilo según el esquema :



Bajo este punto de vista, la etapa de propagación se compone de un crecimiento normal, bimolecular y una ciclación monomolecular.

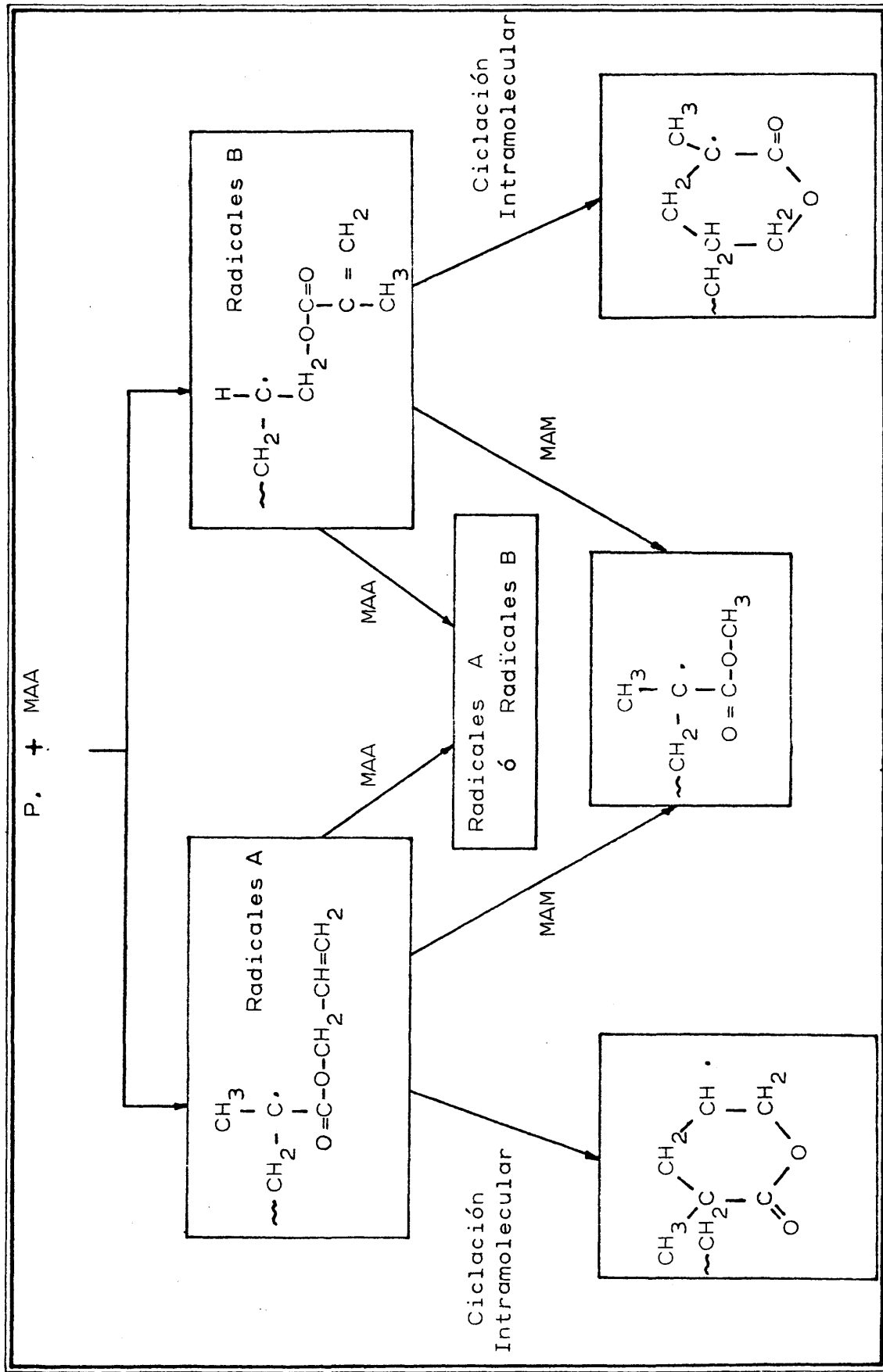


Fig. 8 - Aspectos mecanísticos de la etapa de propagación en la copolimerización radical de Metacrilato de Metilo y Metacrilato de alilo.

En la figura 8 se representa un esquema estructural del mecanismo de propagación para la copolimerización del Metacrilato de Metilo y Metacrilato de Alilo.

1.3.1. - Cinética de copolimerización -

Se ha estudiado la variación de monómeros a copolímero con el tiempo de reacción para distintas composiciones de monómeros en la mezcla de alimentación. Los resultados se muestran en la tabla I

T A B L A I

- Copolimerización de MMA - MAA en Benceno; concentración global de monómeros 3 mol/l. Iniciador AIBN en un 0,3 % molar - con respecto a la concentración global de monómeros.

Composición de la mezcla de alimentación MMA : MAA (%)	Tiempo de reacción. (min.)	Conversión (% en peso)	% conversión/min.
80 : 20	30	2,4	0,09
	60	4,9	0,08
	80	6,6	0,09
60 : 40	30	2,5	0,08
	60	4,4	0,08
	80	6,0	0,08
40 : 60	30	2,4	0,08
	60	5,0	0,07
	80	6,6	0,08
20 : 80	30	2,8	0,08
	60	5,0	0,08
	80	6,8	0,08

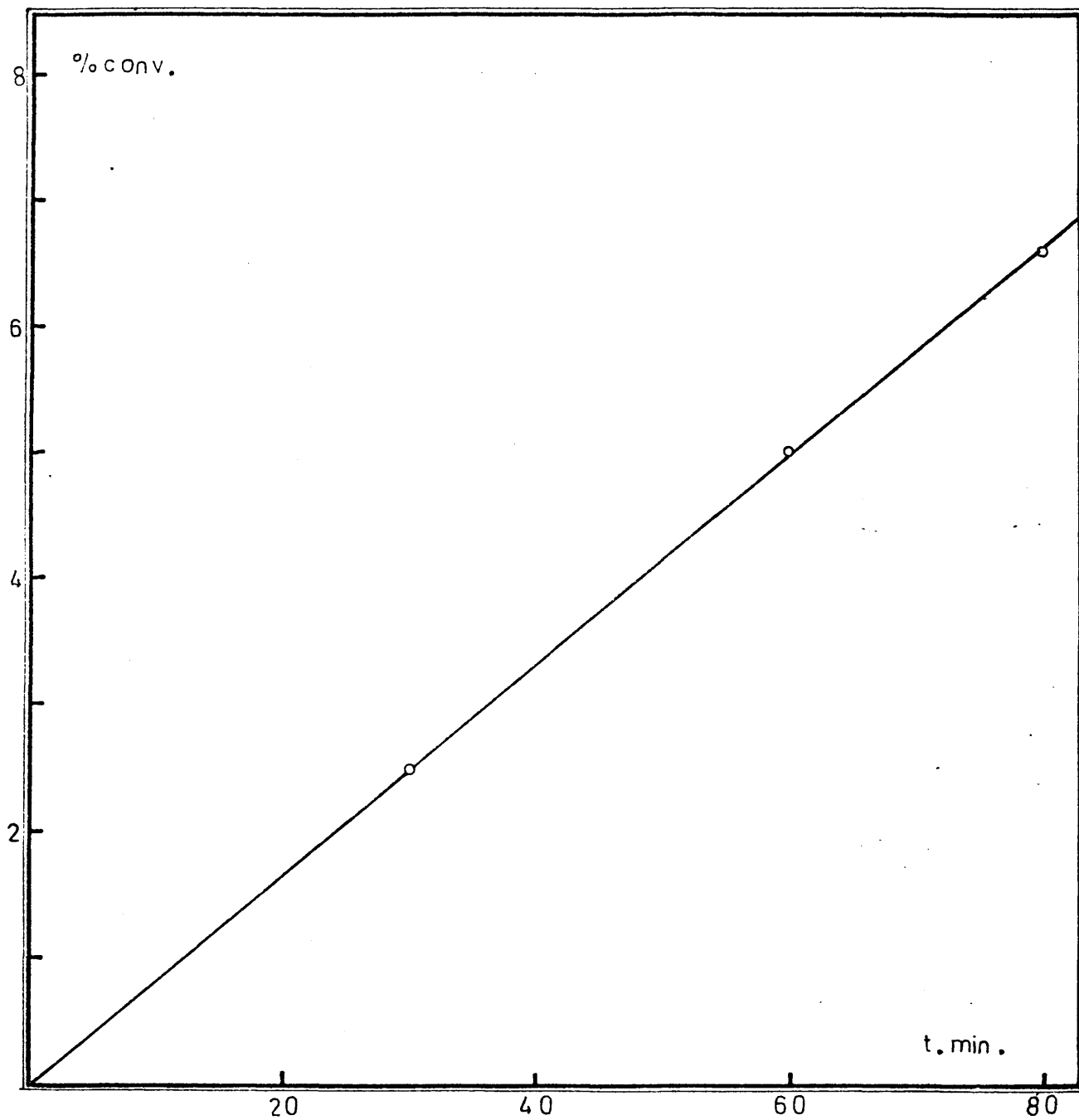


Fig. 9 - Porcentaje de conversión vs. tiempo para la copolimerización de MAM-MAA en solución bencénica 3 mol/l. - iniciada por AZBN a $50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

Como puede observarse, la conversión es independiente de la composición de la mezcla de alimentación y varía linealmente con el tiempo (figura 9). La relación % conversión / tiempo permanece practicamente constante al variar la composición de la alimentación. Consecuentemente, el Metacrilato de alilo no actua como un retardador en la polimerización, ni como un agente de transferencia degradativa en el intervalo de composición estudiado.

1.3.2. - Composición del copolímero y relaciones de reactividad -

La composición del copolímero se ha determinado mediante medidas espectroscópicas de R.M.N.

Existen numerosas referencias bibliográficas para analizar la estereorregularidad y distribución de secuencias en polímeros así como la composición y distribución de unidades en copolímeros mediante espectroscopía de R.M.N. siendo esta técnica una de las más rápidas y precisas cuando la distribución de bandas en el espectro permite una asignación correcta de las señales de resonancia para un grupo característico de la molécula.

Los espectros de Polimetacrilato de Metilo y Polimetacrilato de Alilo se encuentran descritos en la bibliografía (38) (39) (40) .

Tomando como base de cálculo, el área correspondiente a los protones del grupo $O-CH_3$ que aparece en el espectro a 3,62

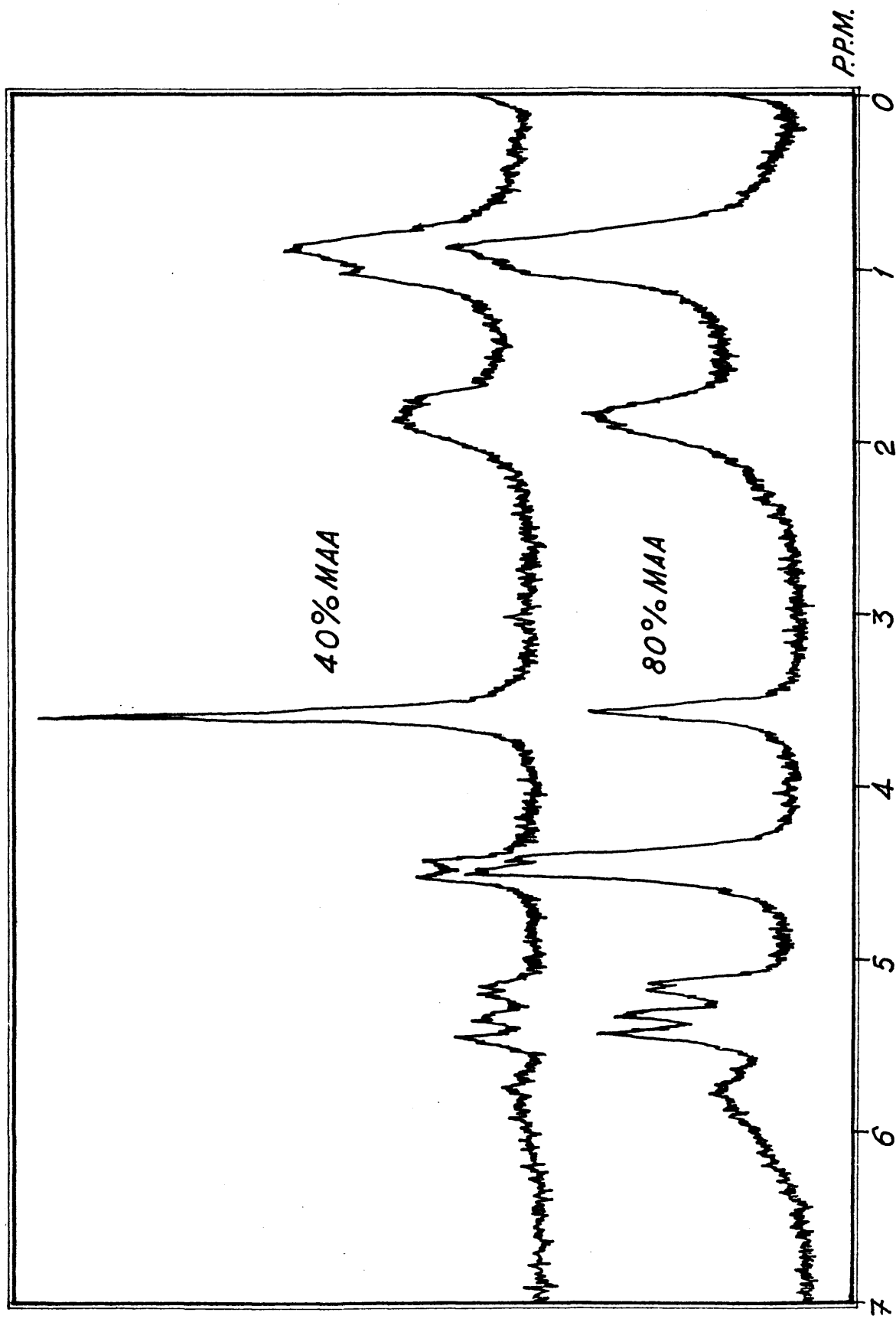


Fig. 10 - Espectros R.M.N. de 60 Mhz . Copolímeros MMA - MAA preparados con distintos porcentajes de MAA.

$$3 \text{ MMA} = S_1 \quad [17]$$

$$5 \text{ MMA} + 10 \text{ MAA} = S_2 \quad [18]$$

a partir de las cuales, se pueden obtener las fracciones molares de cada uno de los tipos de unidades incorporadas en el copolímero. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II

T A B L A II

- Fracción molar de unidades de MAA en copolímeros de metacrilato de metilo - metacrilato de alilo preparados en solución de benceno con AIBN como iniciador.

Concentración global de monómeros (mol/l)	Alimentación F_{MAA}	Copolímero (1) f_{MAA}	% de conversión
3,00	0,80	0,79	6,8
	0,60	0,62	6,6
	0,40	0,45	6,0
	0,20	0,26	6,6
2,00	0,40	0,46	6,0
	0,20	0,25	6,2
1,00	0,40	0,45	6,9
	0,20	0,26	6,7

(1) - F y f representan fracciones molares .

Una representación de la fracción molar en el copolímero frente a la fracción molar en la alimentación, da la curva de distribución para el copolímero y como se puede observar (figura 11) existe un comportamiento azeotrópico en la copolimerización de tal manera que cuando la fracción molar de cualquiera de los dos monómeros es pequeña en la mezcla de alimentación, la fracción molar del mismo monómero en el copolímero aumenta con respecto a la alimentación.

Por otra parte, se comprueba que la curva de distribución del copolímero (figura 11) no se altera al variar la concentración global de monómeros y por lo tanto, para la misma relación global de monómeros, la composición del copolímero es independiente de la concentración global, lo que indica que la reactividad de los radicales cíclicos es igual a la reactividad de los radicales no ciclados (42) .

La ecuación de composición de un copolímero en el que participa un monómero diénico no conjugado que además de la reacción intermolecular de propagación puede dar lugar a reacciones intramoleculares de ciclación, ha sido deducida por Smets y col. (43) y en el sistema Metacrilato de metilo - Metacrilato de Ali lo vendría dada por :

$$\frac{d [MAA]}{d [MMA]} = \frac{[MAA]}{[MMA]} \left\{ \frac{r_{MAA} [MAA] + [MMA] + K_c}{r_{MMA} [MMA] + [MAA] + K'_c \left(\frac{r_{MMA} [MMA] + MAA}{r_{MAA} [MAA] + MMA} \right)} \right\}$$

[19]

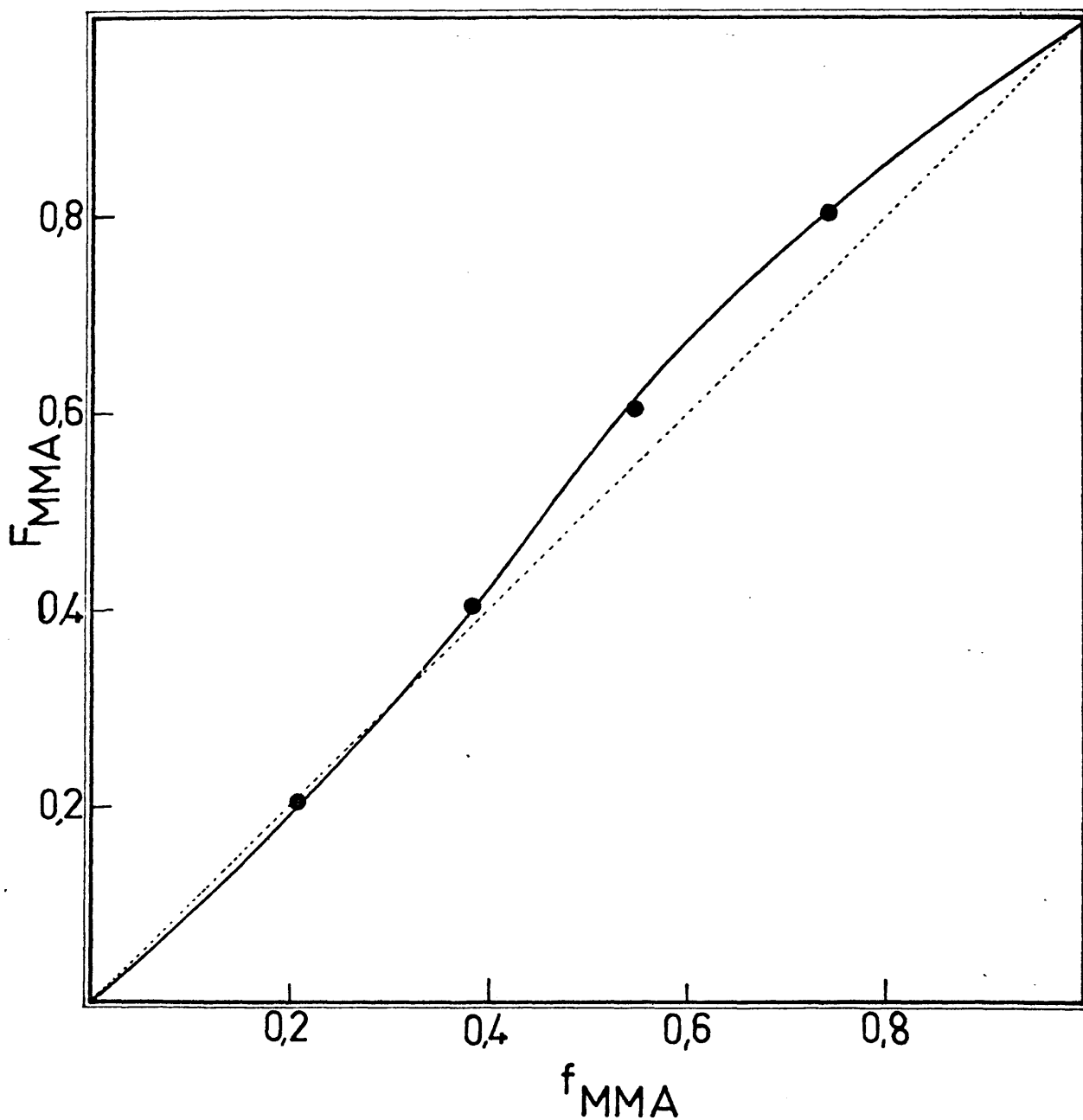


Fig. 11 - Diagrama de composición para la copolimerización radical de MMA y MAA en solución a $50 \pm 0,05$ °C.

siendo $K_c = k_c / K_{MAA-MAA}$ y $K'_c = k_c / K_{MAA-MMA}$, r_{MAA} y r_{MMA} , las relaciones de reactividad para el metacrilato de metilo y metacrilato de alilo respectivamente.

La ecuación [19] llega a ser igual a la de Alfrey y Price cuando K_c y K'_c son muy altos o cuando r_{MAA} es igual a r_{MMA} (42) (43). Como puede observarse en la tabla II, la composición del copolímero es independiente de la concentración global de monómeros para la misma relación de monómeros en la alimentación, por lo que r_{MAA} es igual a r_{MMA} y consecuentemente puede aplicarse la ecuación de Alfrey - price (44).

La ecuación clásica de composición aplicada al par Meta crilato de metilo - metacrilato de alilo, suponiendo válida la aproximación del estado estacionario, puede escribirse como:

$$\frac{d [MMA]}{d [MAA]} = \frac{[MMA]}{[MAA]} \cdot \frac{r_{MMA} [MMA] + [MAA]}{r_{MAA} [MAA] + [MMA]} \quad [20]$$

Se pueden sustituir concentraciones por fracciones molares de tal forma que si f_{MMA} y f_{MAA} son las fracciones molares de metacrilato de metilo y metacrilato de alilo en el copolímero, y F_{MMA} , F_{MAA} las fracciones molares para la mezcla de alimentación, la ecuación de composición viene dada por:

$$\frac{f_{MMA}}{f_{MAA}} = \frac{F_{MMA}}{F_{MAA}} \times \frac{r_{MMA} F_{MMA} + F_{MAA}}{r_{MAA} F_{MAA} + F_{MMA}} \quad [21]$$

Si se designa como (f) la relación f_{MAA} / f_{MMA} y por (F) la relación F_{MAA} / F_{MMA} y se agrupan términos, se llega a la ecuación de Fineman y Ross (45)

$$\frac{F}{f} (f - 1) = r_{MAA} \frac{F^2}{f} - r_{MMA} \quad [23]$$

Una representación de $F(f - 1)$ frente a F^2/f da una línea recta, como puede apreciarse en la figura 12, de pendiente r_{MAA} y ordenada en el origen $-r_{MMA}$. Los valores de las relaciones de reactividad son:

$$r_{MMA} = 0,69 \pm 0,07$$

$$r_{MAA} = 0,91 \pm 0,10$$

que fueron calculados a partir de los datos de la tabla II por el método de mínimos cuadrados. Los errores fueron calculados a partir de las desviaciones en las pendientes y ordenadas en el origen.

Con estos valores, se puede obtener el diagrama teórico de composición (figura 11) que coincide apreciablemente con los puntos experimentales, lo que revela como anteriormente se mencionó un comportamiento debilmente azeotrópico para la copolimerización.

El producto de las relaciones de reactividad ($r_{MMA} \cdot r_{MAA} = 0,63$) indica que aunque la copolimerización es fundamentalmente

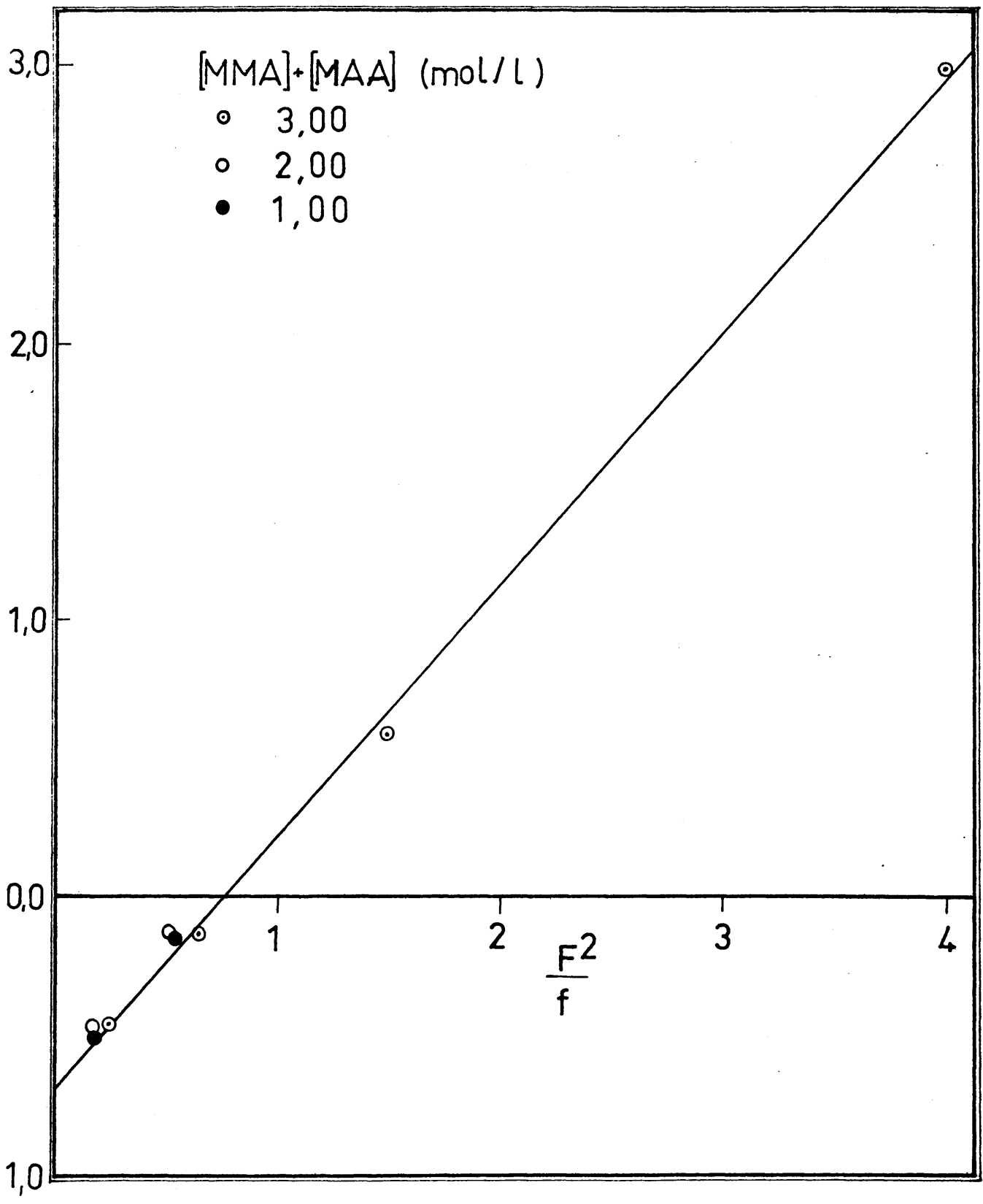


Fig. 12 - Diagrama Fineman-Ross para la copolimerización en solución de MMA y MAA .

al azar, existe una tendencia alternante moderada, de tal manera que un determinado radical tiende a reaccionar con el monómero de diferente estructura, siendo esta tendencia mayor para el - Metacrilato de metilo.

1.3.3. - Análisis estructural de los copolímeros -

Se ha estudiado la variación de la viscosidad a vacío para distintas composiciones de la mezcla de alimentación y a distintas conversiones de monómero a polímero.

Como puede observarse en la figura 13 , existe un primer periodo donde el aumento de la viscosidad con el tiempo es lineal. Para la polimerización de metacrilato de metilo, a partir de un cierto tiempo, la viscosidad aumenta rápidamente debido al fenómeno de autoaceleración que experimenta este monómero (46) . En la copolimerización, la viscosidad aumenta rápidamente a tiempos más pequeños que en la polimerización del metacrilato de metilo y el aumento es mas acusado cuanto mayor es el porcentaje de metacrilato de alilo en el medio de reacción.

Este comportamiento no puede deberse a un fenómeno de autoaceleración inducido por la presencia de Metacrilato de Alilo en el medio y aditivo al efecto de autoaceleración en la polimerización del Metacrilato de metilo, puesto que como anteriormente se ha visto, el porcentaje de metacrilato de alilo no influye en el rendimiento de la copolimerización (la conversión de

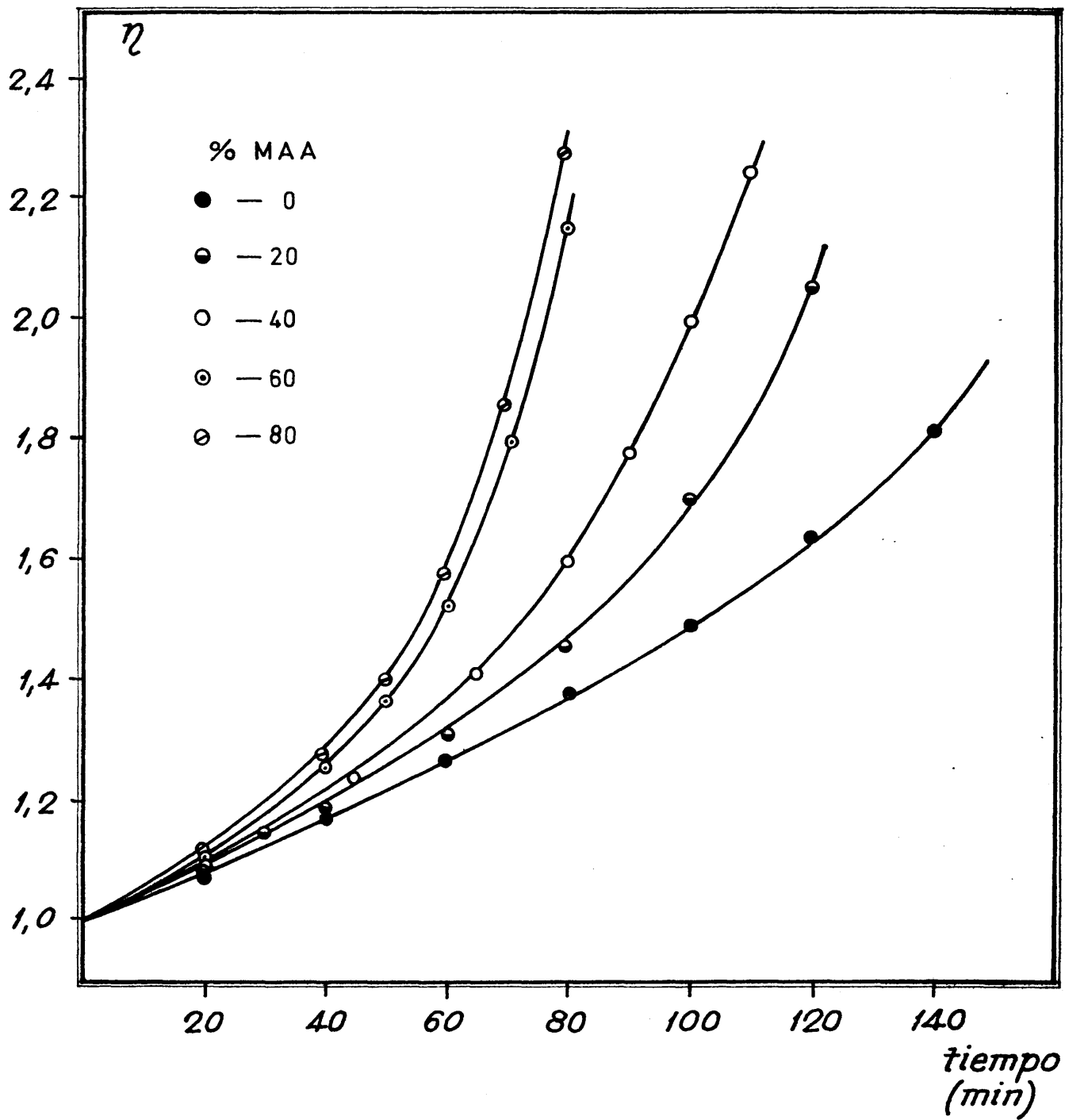


Fig. 13 - Estudio viscosimétrico de la copolimerización radical, en solución, de MMA y MAA.

monómero a polímero es independiente de la concentración de - Metacrilato de Alilo en el medio de reacción) y tampoco puede estar ocasionado por un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, pues los copolímeros de mayor grado de conversión, en el intervalo estudiado, son cuantitativamente solubles en Acetona, Benceno, Cloroformo y demás disolventes del polimetacrilato de metilo.

El aumento brusco de la viscosidad relativa se debe, a que al aumentar la conversión de monómero a polímero, aumenta el número de segmentos que tienen sustituyentes laterales con un mayor número de átomos de carbono puesto que, de acuerdo con las relaciones de reactividad encontradas para el par Metacrilato de metilo - metacrilato de alilo, la incorporación del metacrilato de alilo a las cadenas en crecimiento, se produce con mayor facilidad que la del metacrilato de metilo.

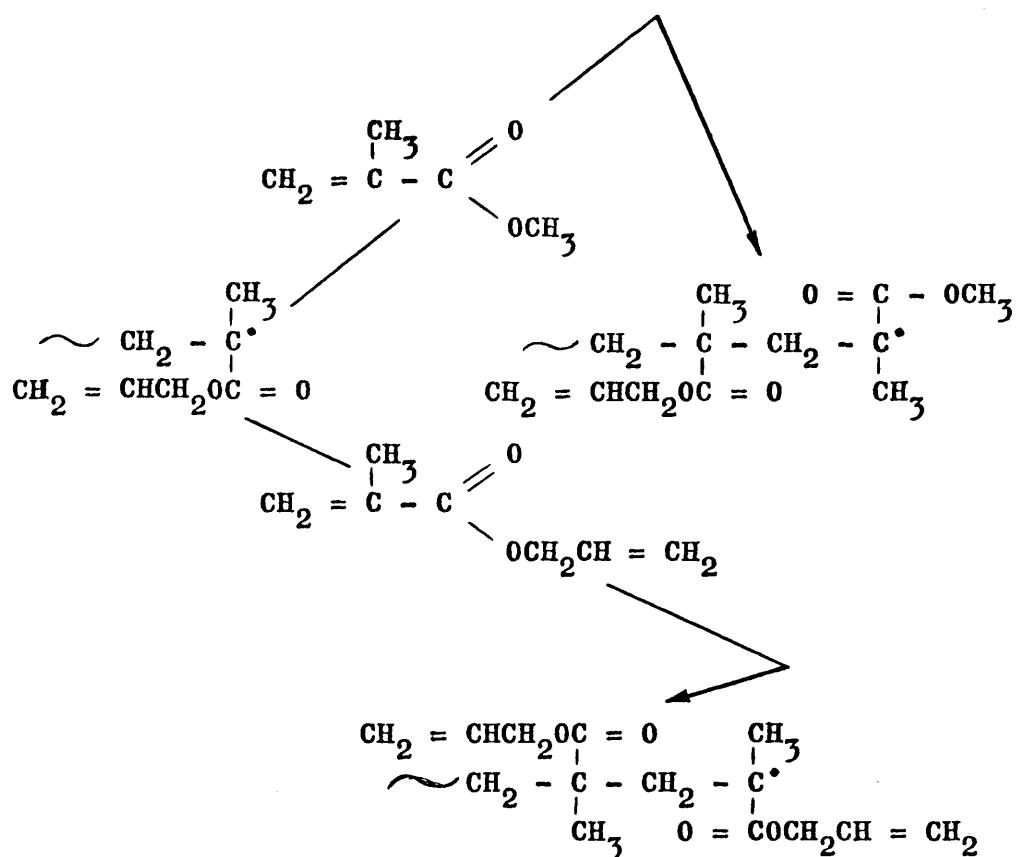
$$K_{\text{MMA-MAA}} = 1,45 \cdot K_{\text{MMA - MMA}}$$

$$K_{\text{MAA - MMA}} = 1,10 \cdot K_{\text{MAA - MAA}}$$

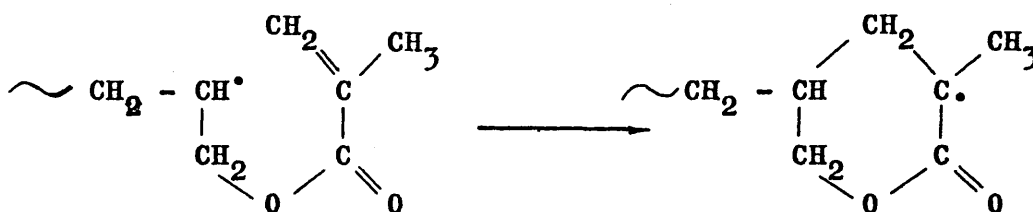
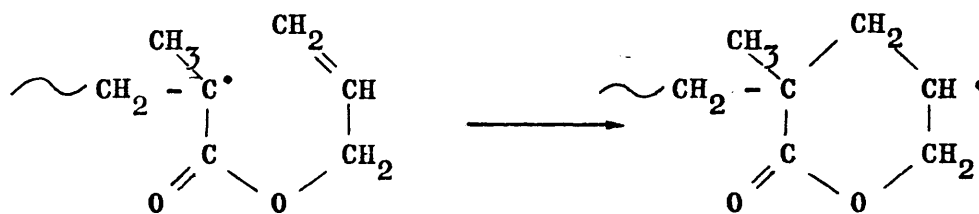
Esta incorporación de MAA va dando lugar a un aumento paulatino del número de estructuras más ramificadas a la vez que como consecuencia de la competencia entre las reacciones inter-intramoleculares van apareciendo estructuras cíclicas que dan mayor rigidez a las cadenas poliméricas en crecimiento.

1.3.4. - Evolución de estructuras cíclicas y olefínicas

Según el esquema de la figura 8 , cuando a un radical en crecimiento se une una molécula de metacrilato de alilo, se pueden formar dos tipos de radicales que a su vez pueden evolucionar reaccionando con una nueva molécula de metacrilato de alilo , o con una molécula de metacrilato de metilo dando lugar a estructuras olefínicas residuales :



o por el contrario dar lugar a radicales cíclicos de tipo δ lactónico mediante una reacción monomolecular de ciclación (42)



Las δ - lactonas obtenidos a partir de ambos tipos de radicales son indistinguibles si se consideran insertadas en las cadenas poliméricas.

Puesto que el doble enlace metacrílico ($\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} -$) es mas reactivo que el doble enlace alílico ($-\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$) debido a su estabilización por resonancia, la propagación se realizará fundamentalmente a través del primero y las estructuras olefinicas residuales serán fundamentalmente de tipo alílico.

La insaturación residual puede comprobarse mediante espectroscopía de R.M.N. aunque no es posible hacer una evaluación cuantitativa de cada uno de los tipos de insaturaciones, pues las bandas de ambos grupos solapan (figura 14) ; estas bandas, aparecen en la zona de 5,15 a 6,30 p.p.m. con respecto al TMS.

La insaturación residual se pone de manifiesto tambien

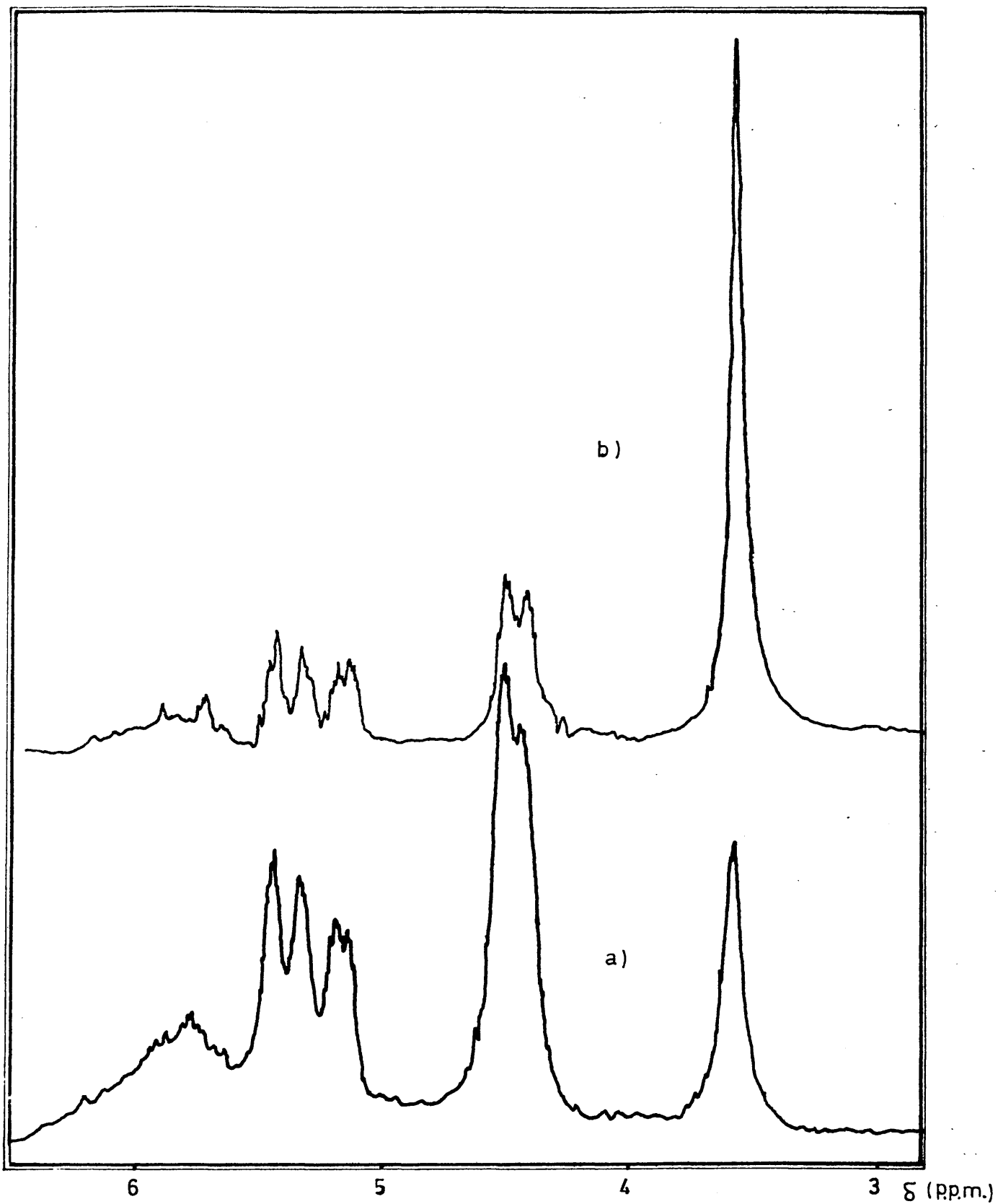


Fig. 14 - Espectros de R.M.N. 60 Mhz. copolímeros MAM-MAA.
a) 80% MAA en alimentación
b) 40% MAA en alimentación

por espectroscopía de I.R. El espectro infrarrojo de la figura 15 muestra una banda debida a restos no saturados de tipo olefínico a 1640 cm^{-1} para un copolímero con un 80 % de metacrilato de alilo en la alimentación.

En la región carbonílica aparece la banda mas intensa del espectro debida a la vibración de tensión del grupo carbonílico. A 1740 cm^{-1} , dicha banda presenta un hombro que se debe a la vibración correspondiente para los grupos lactónicos de la cadena.

La comparación de los espectros de RMN correspondientes a los monómeros Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo, así como la aplicación teórica de las reglas de Shooley, proporcionan datos suficientes para identificar las bandas de los protones unidos al carbono olefínico.

Las bandas correspondientes a la resonancia de protones unidos al carbono olefínico de tipo metacrílico, que aparecen en los espectros del monómero a 5,60 y a 6,15 p.p.m. están absorbidas por las bandas correspondientes al grupo alílico (5,20; 5,40; 5,50 y 5,85 p.p.m.) en el espectro del copolímero, lo que obliga a considerar una insaturación conjunta.

Como base de cálculo para la evaluación de estructuras cíclicas y olefínicas se tomo la banda del grupo O-CH_2 , doblete como consecuencia del acoplamiento de dos protones (fig. 14)

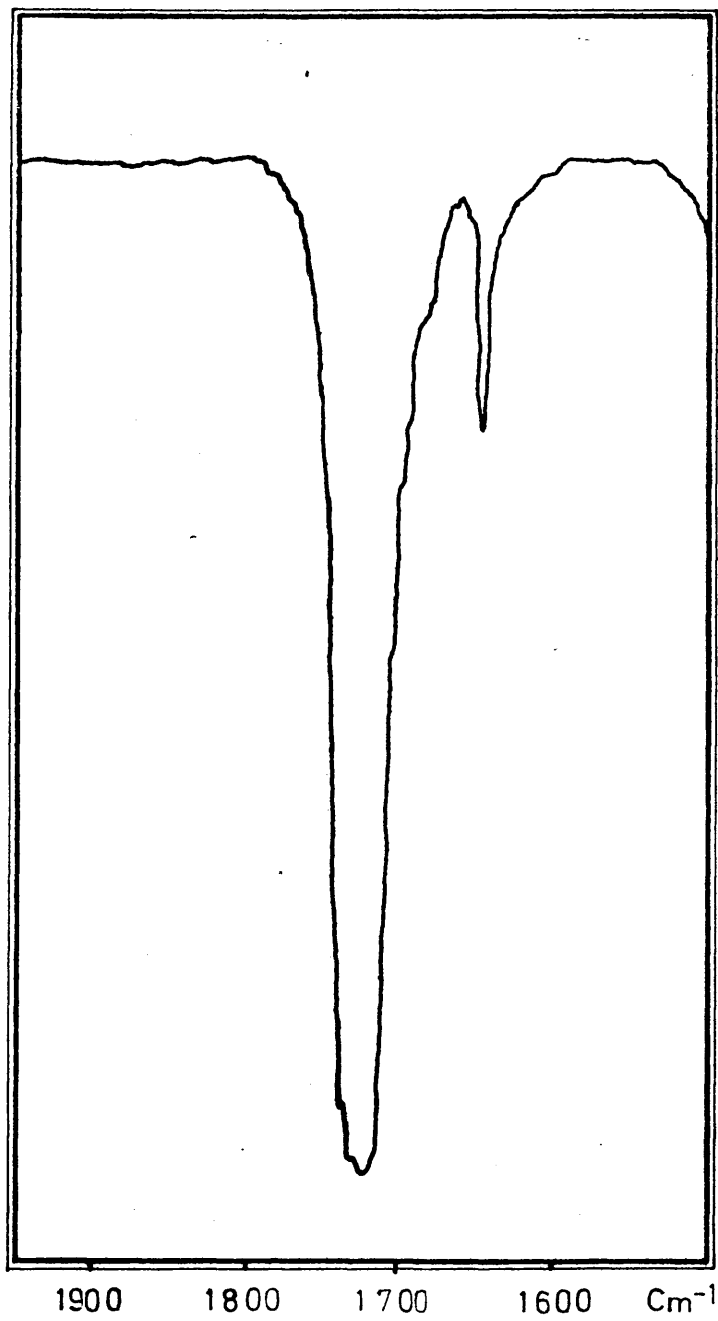


Fig. 15 - Espectro I.R. Copolímero MAM-MAA con 80% de MAA en alimentación.

El sistema de ecuaciones [28] y [29] permite el cálculo porcentual de las estructuras mencionadas. Los resultados se exponen en la tabla III en la que se dan los valores de las fracciones molares de estructuras cíclicas (f_c) y estructuras olefínicas (f_i) para distintas conversiones y diferentes composiciones de la mezcla de alimentación.

A medida que aumenta la conversión, la fracción de estructuras cíclicas de tipo lactónico disminuye y la fracción insaturada aumenta. Esto es debido al incremento de la viscosidad del medio con la conversión, que disminuye la movilidad de las cadenas en crecimiento, desfavoreciendo la reacción intramolecular - que da lugar a la formación de estructuras lactónicas.

T A B L A III

-Fracción de estructuras cíclicas y olefínicas correspondientes a copolímeros preparados en solución de benceno con una concentración de 3 mol/l.

Alimentación F_{MAA}	Copolímero f_{MAA}	% con - versión	f_c	f_i
0,80	0,78	2,8	0,41	0,37
	0,79	5,0	0,35	0,44
	0,79	6,8	0,31	0,48
0,60	0,62	2,4	0,34	0,28
	0,64	5,0	0,28	0,36
	0,65	6,6	0,26	0,39
0,40	0,45	2,5	0,21	0,24
	0,42	4,4	0,19	0,23
	0,45	6,0	0,17	0,28
0,20	0,31	2,4	0,14	0,17
	0,30	4,9	0,13	0,17
	0,26	6,6	0,09	0,17

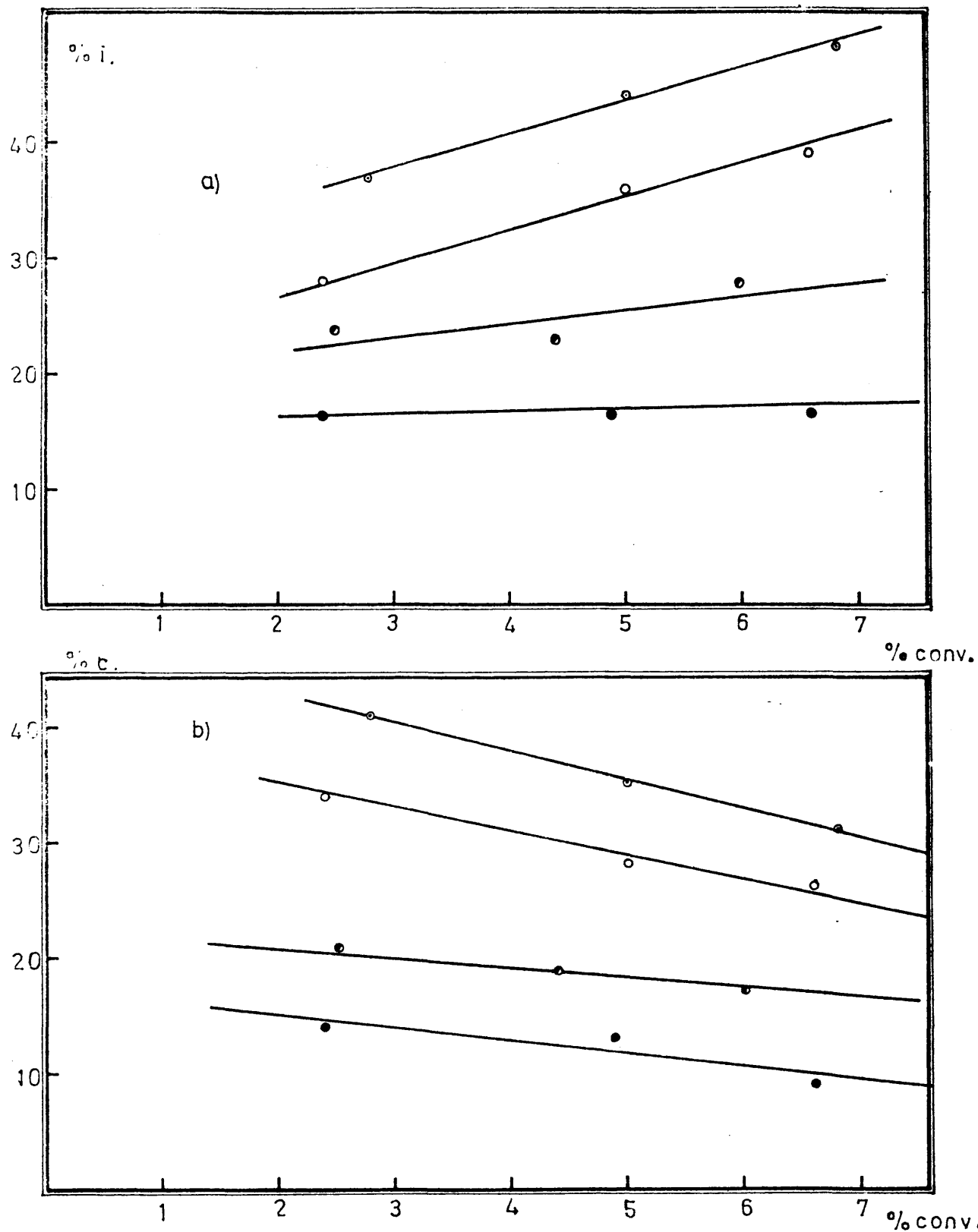


Fig. 16 - Copolímeros MAM-MAA. a) Porcentaje de estructuras olefínicas vs. conversión. b) Porcentaje de estructuras cíclicas vs. conversión. (●) 20% MAA; (◐) 40% MAA; (○) 60% MAA; (◑) 80% MAA; en alimentación

1.4. - COPOLIMERIZACION EN MASA DE METACRILATO DE METILO Y METACRILATO DE ALILO.

La presencia de disolventes en el medio de reacción para las polimerizaciones o copolimerizaciones radicales de monómeros vinílicos pueden, en ocasiones, provocar alteraciones en la marcha de la reacción como consecuencia de que el disolvente no actúe exclusivamente como un diluyente y como agente disipador del calor producido en la reacción.

Para comprobar la influencia que pueda tener el disolvente empleado (benceno) en la copolimerización de metacrilato de metilo y en la polimerización de metacrilato de alilo, se ha realizado un estudio de la copolimerización en masa de los monómeros, y considerando que normalmente a escala industrial la técnica de polimerización más utilizada es la polimerización en masa a presión atmosférica, se ha seguido esta misma técnica para la preparación de los copolímeros.

1.4.1. - Parámetros cinéticos de copolimerización .

Se ha estudiado la variación de la conversión de monómeros a polímero con el tiempo de reacción variando la concentración de metacrilato de alilo en la mezcla de reacción entre un 2 y un 20 % molar. Los resultados se muestran en la tabla IV.

En los primeros momentos de la reacción, existe una inhibición por parte del oxígeno atmosférico obteniéndose copolí-

meros de muy baja conversión. Posteriormente, la variación con el tiempo es lineal y finalmente existe un periodo en el que la conversión aumenta bruscamente.

T A B L A I V

- Copolimerización en masa de MMA - MAA a presión atmosférica con un 0,3 % molar de AIBN como iniciador a $50 \pm 0,05$ °C.

Composición en la alimentación MMA : MAA	Tiempo de reacción (min)	Conversión % en peso
80 : 20	15	0,36
	30	2,28
	60	5,90
	100	11,46
	140	20,17
90 : 10	15	0,42
	30	2,14
	60	5,56
	100	10,37
	140	16,75
95 : 5	20	1,20
	30	2,19
	64	5,36
	100	9,22
	140	14,93
98 : 2	180	24,94
	15	0,29
	30	1,97
	61	4,97
	90	7,77
100 : 0	140	13,57
	180	19,03
	20	0,81
	50	3,82
100 : 0	60	4,62
	80	7,30

Mientras que el medio permanece poco viscoso, la variación es prácticamente lineal, pero cuando la viscosidad del medio se hace mayor, se produce una autoaceleración de la reacción, llegando rápidamente a un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas (figura 17).

El grado de entrecruzamiento es mayor en la copolimerización en masa que en la copolimerización en solución, pues el copolímero obtenido en masa con un 2 % de metacrilato de alilo, es soluble hasta un 20 % de conversión, mientras que el copolímero con un 20 % de metacrilato de alilo, está entrecruzado a un 11 % de conversión y sin embargo, el copolímero obtenido con una concentración global de monómeros de 3 mol/l. y con un 80 % de Metacrilato de alilo en la alimentación es soluble hasta una conversión del 10 %.

Este comportamiento se debe a dos efectos:

1º - En solución y para pequeños porcentajes de conversión, la viscosidad del medio es lo suficientemente baja para que se produzcan las reacciones de ciclación intramolecular que en cierta forma impiden el entrecruzamiento puesto que consumen grupos reactivos libres, lo que explica que para altos porcentajes de monómero tetrafuncional, se obtengan copolímeros solubles, al menos hasta un 10 % de conversión.

2º - En masa, el incremento de viscosidad del medio, dificulta la formación de estructuras cíclicas, puesto que la movilidad

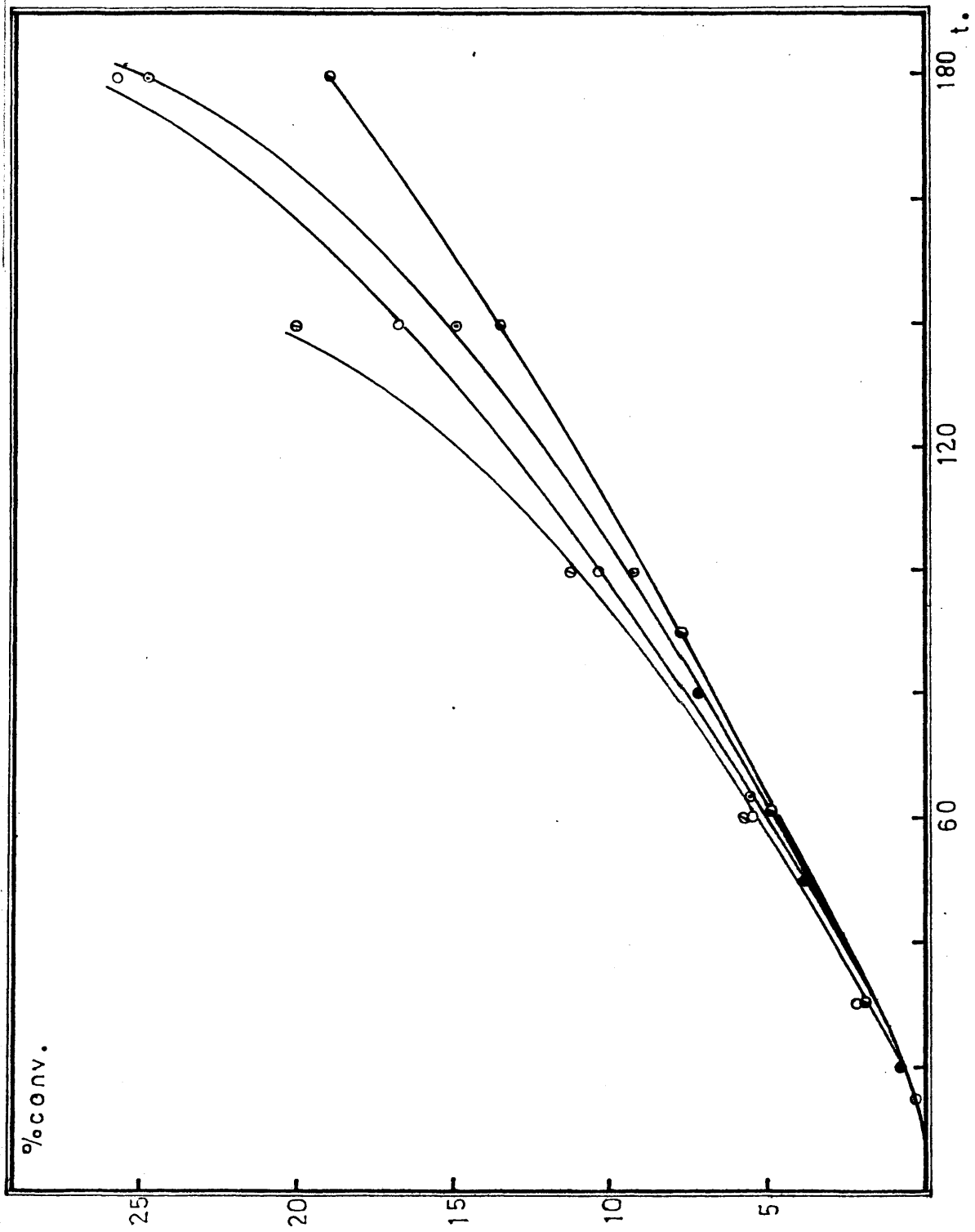


Fig. 17 - Copolimerización en masa MAM-MAA a $50 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ iniciada por AZBN en presencia de aire. (○) 0% MAA; (●) 2% MAA; (◐) 5% MAA; (◑) 10% MAA; (◓) 20% MAA; en alimentación.

dad de los segmentos de cadena, es tanto menor cuanto mayor es la viscosidad del medio y como consecuencia del incremento en la viscosidad, la deficiente disipación del calor a conversiones relativamente bajas (8 - 10 %) origina la activación de los dobles enlaces residuales, produciendo rápidamente un crecimiento tridimensional que conduce al entrecruzamiento de las cadenas en crecimiento.

1.4.2. - Composición de los copolímeros y relaciones de reactividad -

Se han analizado los copolímeros siguiendo el método espectroscópico descrito en la copolimerización en solución. La copolimerización en masa, exige trabajar a bajas conversiones y con pequeños porcentajes de metacrilato de alilo para evitar la autoaceleración y el entrecruzamiento, como ha sido mencionado en el apartado anterior.

El esquema cinético propuesto para la copolimerización en solución no se altera al copolimerizar en masa; los copolímeros obtenidos, resultan solubles en los disolventes habituales del polimetacrilato de metilo (Acetona, benceno, cloroformo, acetato de etilo, etc.) cuando el intervalo de composiciones y las conversiones alcanzadas están dentro de los límites mencionados anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla V .

Los espectros de RMN muestran la incorporación de unidades de metacrilato de alilo a las cadenas en crecimiento y - el porcentaje de metacrilato de alilo en los copolímeros aumenta con respecto a la composición en la alimentación cuando la fracción molar de metacrilato de alilo en la misma es pequeña.

T A B L A V

- Fracciones molares de metacrilato de alilo en la copolimerización de MMA - MAA a $50 \pm 0,05$ °C iniciada por AIBN .

Alimentación F_{MAA}	Copolímero f_{MAA}	conversión (% en peso)
0,02	0,06	7,77
0,05	0,09	7,52
0,08	0,12	6,59
0,10	0,13	6,56
0,12	0,17	6,50
0,15	0,18	6,68
0,17	0,23	6,70
0,20	0,25	6,90

Los espectros infrarrojos muestran la correspondiente banda de insaturación a 1640 cm^{-1} así como la banda carbonílica de la misma forma que en la copolimerización en solución, pero el hombro de banda que aparecía a 1740 cm^{-1} correspondiente a estructuras cíclicas, se aprecia con mayor dificultad que en el caso de copolímeros preparados en solución.

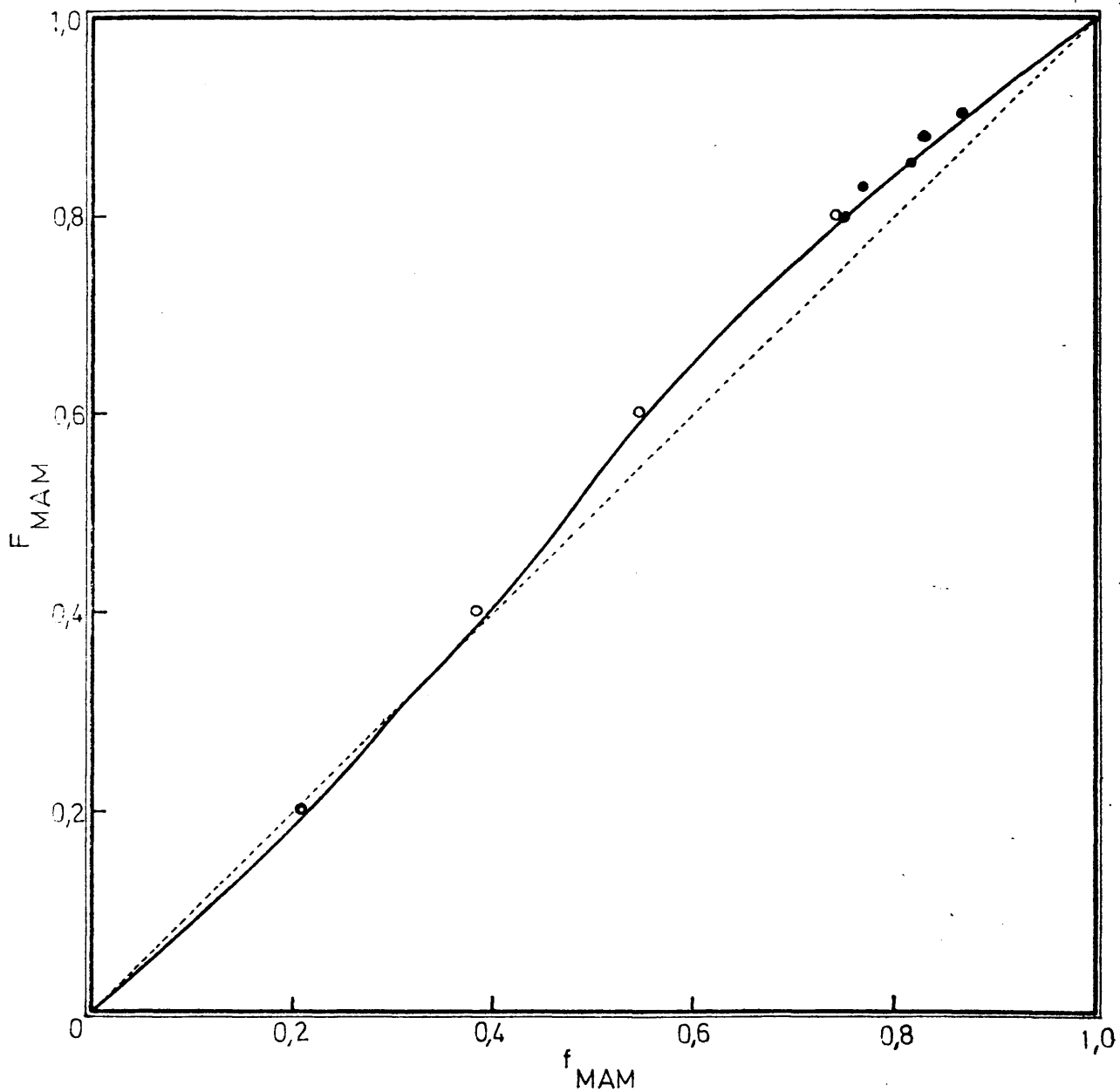


Fig. 18 - Diagrama de composición para la copolimerización radical MAM-MAA a $50 \pm 0,05^\circ\text{C}$ iniciada con AZBN 0,3% molar. (---) Copolimerización ideal; (—) Curva teórica de copolimerización; (○) Copolimerización en solución de benceno (●) Copolimerización en masa.

El diagrama de composición obtenido para los copolímeros, presenta una buena correlación entre los puntos experimentales y la curva teórica de copolimerización (figura 18) siguiendo un comportamiento idéntico al obtenido en la copolimerización en solución, lo que de nuevo confirma que la concentración global de monómeros no tiene influencia sobre los valores de las relaciones de reactividad y la reactividad de los radicales cíclicos es igual a la de los radicales que no han sufrido ciclación, justificando así la aplicación de un tratamiento clásico para el estudio del copolímero.

Finalmente se han obtenido las relaciones de reactividad para los monómeros aplicando el método de Fineman y Ross, mostrándose en la figura 19 la gráfica obtenida.

Las relaciones de reactividad calculadas por ajuste de mínimos cuadrados, coinciden con los valores obtenidos en la copolimerización en solución:

$$r_{\text{MAA}} = 0,91 \pm 0,10$$

$$r_{\text{MMA}} = 0,69 \pm 0,07$$

1.4.3. - Análisis estructural de los copolímeros -

Se han calculado las viscosidades intrínsecas de los copolímeros obtenidos a distintas conversiones (figura 20) y los resultados obtenidos indican que en ausencia de metacrilato

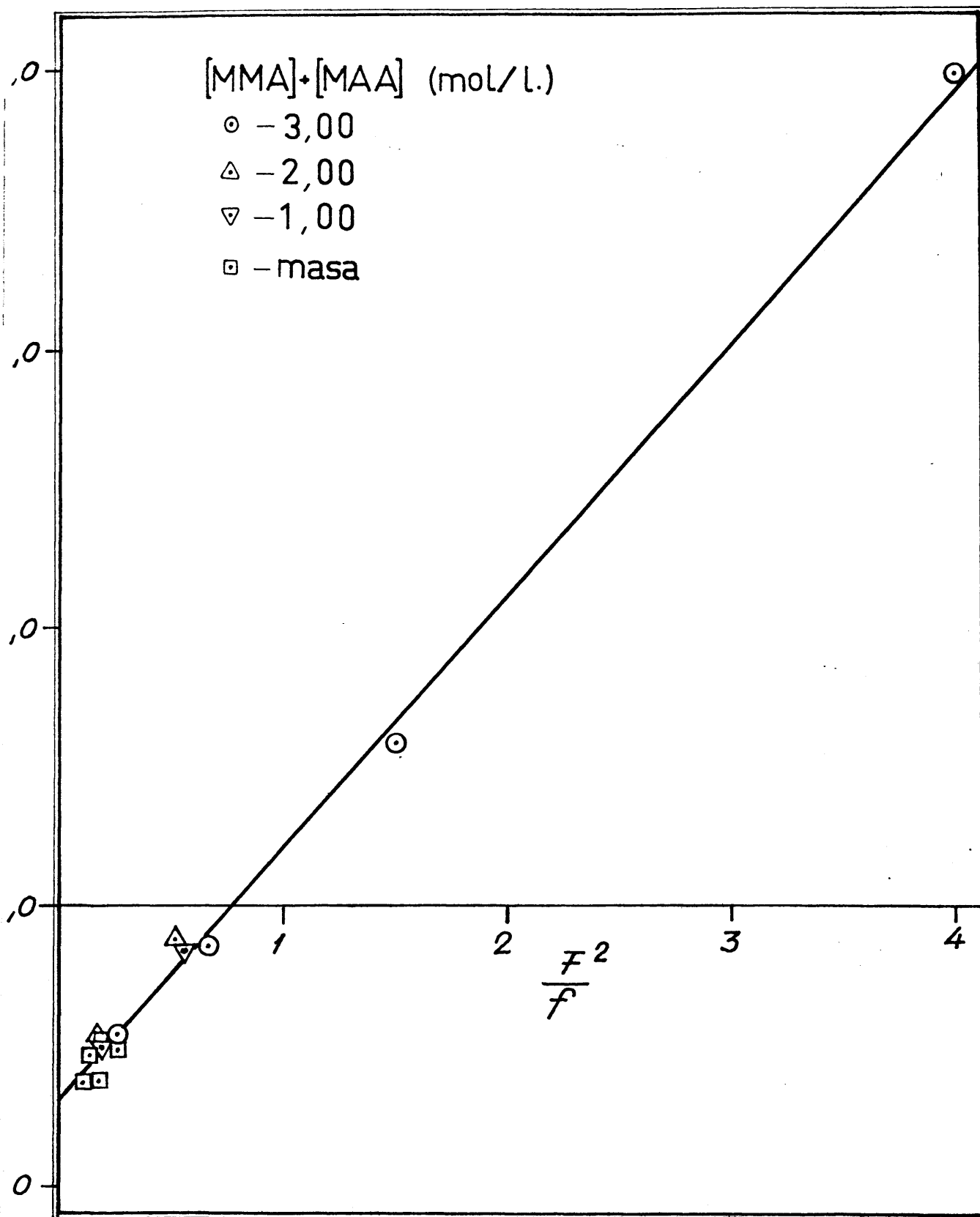


Fig. 19 - Diagrama Fineman-Ross para la copolimerización en solución de MMA - MAA. Se comparan los resultados obtenidos en masa y en solución.

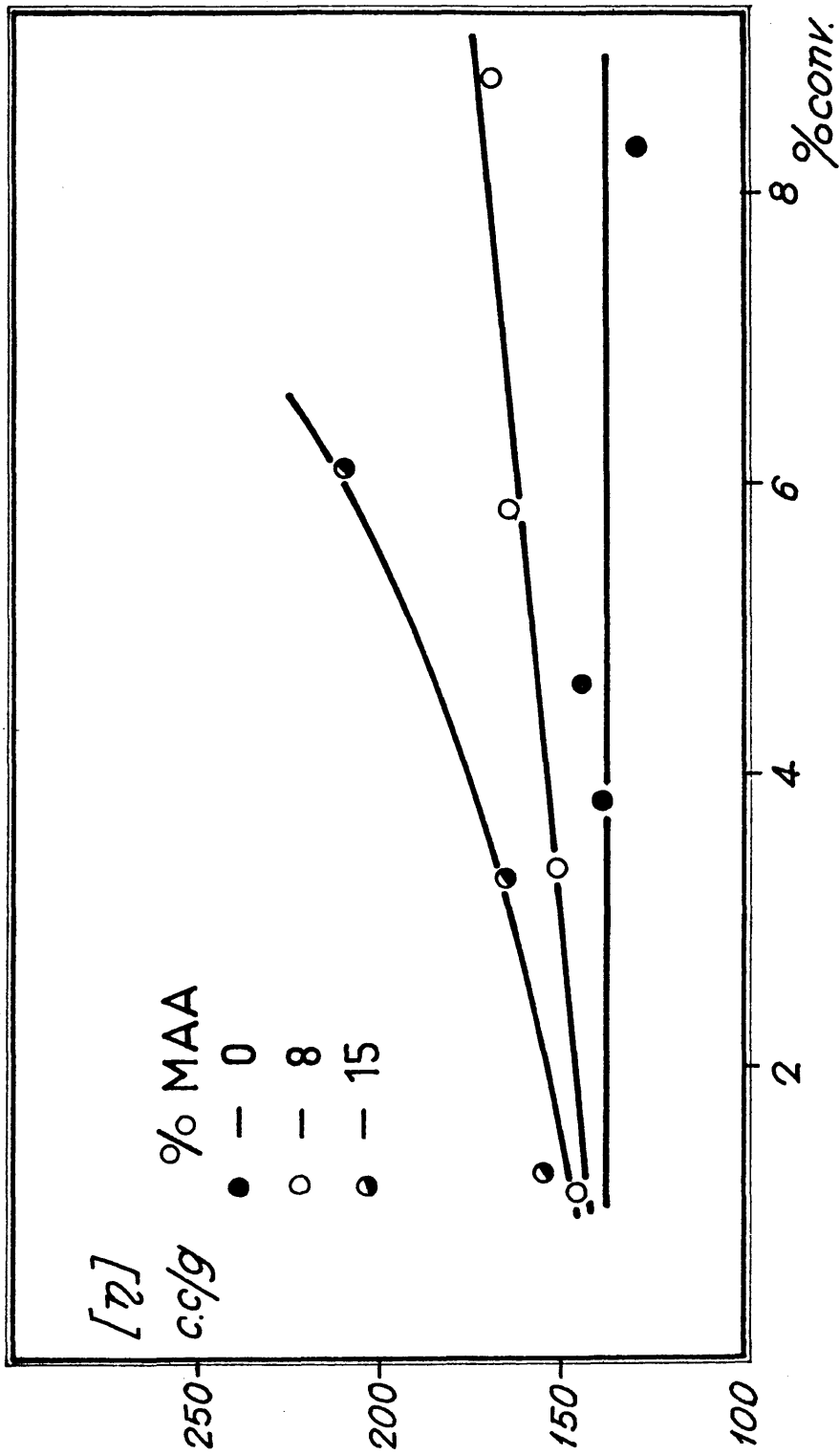


Fig. 20 - Variación de la viscosidad intrínseca de copolímeros
 MMA-MAA preparados en masa por vía radical.

de alilo, la viscosidad intrínseca varía muy poco con la conver sión pero cuando el metacrilato de alilo está presente, hay una tendencia a que la viscosidad intrínseca aumente al aumentar la conversión.

Este aumento de la viscosidad es debido a la mayor lon gitud de las ramificaciones de la espina dorsal del copolímero como consecuencia de la inserción en la misma de unidades de - metacrilato de alilo. Se descarta la existencia de entrecruzamien to entre las cadenas poliméricas por la total solubilidad de las muestras, tanto en benceno como en cloroformo.

En el caso de la copolimerización en masa, no es posible una evaluación de estructuras cíclicas y olefínicas a medida - que progresa la reacción, debido al rápido aumento de viscosidad del sistema que dificulta la reacción intramolecular de cicla ción y favorece la reacción intermolecular de propagación por lo que no pueden obtenerse copolímeros sin entrecruzar más que ha bajas conversiones y utilizando pequeños porcentajes de meta crilato de alilo, que no permiten utilizar el método espectroscó pico descrito anteriormente con la suficiente precisión.

C A P I T U L O I I

POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE METACRILATO DE

METILO - METACRILATO DE ALILO EN PRESENCIA DE

CLORURO DE ZINC

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

En los últimos años se ha mostrado un marcado interés hacia aquellos compuestos que incrementan la velocidad de polimerización y no actúan como iniciadores. En este sentido, se ha estudiado la influencia de un gran número de compuestos inorgánicos en la polimerización de monómeros vinílicos y en muchos casos aparece un incremento de la constante de propagación (48) (49) (50). Así, el estudio de la polimerización de monómeros vinílicos en presencia de Boro-trialquilos (51) y Nitrato de Plata (52) (53) sugiere que estos compuestos pueden mostrar un efecto similar.

En general las reacciones a través de radicales libres comparativamente son insensibles a la naturaleza de los mismos, pero no obstante, existen referencias en la literatura de variaciones en la velocidad de polimerización radical y en la naturaleza de los polímeros formados, atribuidas a la participación de especies que dan lugar a una activación de los monómeros por formación de complejos polares e incluso a la formación de complejos radicales (49).

En este sentido, Bamford y colaboradores (48) encuentran que la velocidad de polimerización de Acrilonitrilo iniciada en dimetilformamida por AIBN, se incrementa por la adición de sales de Litio debido a la formación de un complejo de Acrilonitrilo y

sus radicales con sales de Litio.

La polimerización radical de monómeros polares en presencia de haluros metálicos en un medio no acuoso, se caracteriza por un aumento de la velocidad de polimerización (54) (55) - (56) (57) (58). Este efecto ha sido atribuido a la formación de un complejo entre el grupo polar del monómero y el haluro metálico, dando como resultado un incremento de reactividad como consecuencia de la deslocalización de los electrones del doble enlace del monómero acomplexado (55) (56) (59) (60).

La naturaleza del tipo de complejo formado entre el haluro metálico y el monómero polar está muy discutida y así, en la polimerización de Metacrilato de Metilo en presencia de $AlCl_3$ y $AlBr_3$ estudiada por Zubov y col. (57) utilizando AIBN y PB como iniciadores, consideran que los radicales poliméricos forman complejos con haluros de Aluminio, los que se propagan más rápidamente que los radicales no acomplexados y sin embargo, Bamford y Brumby (50) sugieren que la formación de complejos se produce entre las moléculas monoméricas y el $AlCl_3$ considerando que la velocidad de polimerización aumenta porque se produce un acoplamiento entre el complejo formado y el monómero libre de tal manera que en conjunto se pueden considerar como una copolimerización.

Zubov y col. (57) consideran que la reactividad del grupo metacrílico no se afecta por la formación del complejo de for-

ma significativa pero sin embargo, las frecuencias de vibración del doble enlace muestran una marcada intensidad de conjugación (49).

Existen algunos trabajos donde se estudia también el efecto de haluros metálicos sobre el peso molecular y la estereorregularidad en la polimerización radical de monómeros polares, pero mientras unos obtienen pesos moleculares mas elevados que en la polimerización en ausencia de agente acomplejante (61) (62) otros, se inclinan hacia un efecto de disminución del peso molecular como consecuencia de procesos de transferencia (60).

Por otra parte, la reactividad de olefinas y monómeros alílicos que normalmente no polimerizan con facilidad, se ve francamente incrementada por la presencia de haluros metálicos (61). De esta forma, ha sido demostrado por Kabanov y col. (57) (63) - que la reactividad de monómeros tales como alcohol alílico o Acetato de alilo, se incrementa por la presencia de Cloruro de zinc.

De forma análoga, la presencia de haluros metálicos modifica la reactividad de los monómeros en copolimerización radical. Esta modificación de la reactividad unida a un aumento en la velocidad de copolimerización, se ha atribuido a la formación de un complejo Donador - aceptor que homopolimeriza espontáneamente en presencia de un iniciador de tipo radical para formar copolímeros alternantes (64) (65) (66) .

En este capítulo se describe la homopolimerización de Metacrilato de metilo y la copolimerización de Metacrilato de - Metilo - Metacrilato de alilo en presencia de Cloruro de zinc , utilizando como iniciador AIBN, acompañado de un amplio estudio por R M N de los complejos formados entre los monómeros y el Cloruro de zinc analizando los copolímeros obtenidos .

2.1. | - MÉTODOS EXPERIMENTALES ↓

2.1.1. | - Purificación de reactivos -

a) - Los monómeros, Metacrilato de metilo (MMA) y Metacrilato de alilo (MAA) (Fluka A.G.) fueron purificados de forma análoga a la descrita anteriormente en la sección 1.1.1.

b) - Cloruro de Zinc (F.E.R.O.S.A.) ha sido utilizado como agente formador de complejos.

Se secó, introduciendo las cantidades requeridas para cada serie de experiencias en un matraz, sometiéndolo a alto vacío y calentando durante varias horas a 70 - 80 °C con agitación continua y vibración para lograr un tamaño de partícula lo mas pequeño posible, carente de humedad.

2.1.2. | - Métodos de polimerización -

a) - Homopolimerización en masa de Metacrilato de Metilo en presencia de Cloruro de zinc a pequeñas conversiones.

Se ha polimerizado Metacrilato de metilo en presencia de Cloruro de zinc, variando la concentración de Cloruro de zinc entre 0,00 y 0,10 mol / l.

La polimerización se realizó en tubos de vidrio Pyrex introduciendo para cada experiencia, las cantidades necesarias de una solución de Cloruro de zinc en Metacrilato de metilo, de concentración conocida, Metacrilato de metilo puro e iniciador con

una concentración de $2,81 \times 10^{-2}$ mol/l. (0,3 % molar con respecto a la concentración de monómero).

Los tubos de reacción fueron desgasificados repetidas veces en alto vacío y cerrados con un soplete de mano introduciéndolos posteriormente en un baño termostatzado, regulado con una precisión de $\pm 0,05$ °C a 50 y 65 °C durante periodos determinados de tiempo.

El homopolímero se precipitó con Metanol acidulado con Clorhídrico, se lavó varias veces con metanol y se secó en estufa de vacío hasta peso constante.

Análogamente fueron preparados en las mismas condiciones homopolímeros de metacrilato de metilo en ausencia de Cloruro de zinc.

b) - Copolimerización a pequeñas conversiones -

Siguiendo la técnica descrita en el apartado anterior, se han copolimerizado Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo en presencia de Cloruro de zinc, variando la concentración del mismo entre 2,5 y 10×10^{-2} mol/l. para mezclas de monómeros de composición variable entre el 20 y el 50 % de Metacrilato de Alilo, Los copolímeros fueron aislados de forma análoga a los homopolímeros.

2.1.3. - Preparación de soluciones de Cloruro de zinc - Metacrilato de metilo y Cloruro de zinc - Metacrilato de alilo.

Se destilaron en la linea de vacío sobre Cloruro de zinc perfectamente seco, volúmenes conocidos de Metacrilato de metilo que previamente había sido lavado, secado, destilado y conservado sobre Hidruro cálcico.

Efectuada la destilación, se calentó la mezcla de Metacrilato de metilo - Cloruro de zinc, todavía separada en dos fases, durante 4 - 5 horas a 30°C evitando cuidadosamente la absorción de agua y elevándose posteriormente la temperatura hasta 70°C durante 2 - 3 horas con fuerte agitación, logrando una solución transparente e incolora que se filtró evitando la humedad del ambiente mediante un dispositivo adecuado.

Igualmente, se han preparado soluciones de Metacrilato de alilo y Cloruro de zinc resultando en todos los casos soluciones transparentes con ligera coloración amarillenta.

En ambos casos, durante la preparación de las soluciones correspondientes no se produce polimerización alguna así como - tampoco polimerizan cuando se conservan en contacto con el oxígeno atmosférico a temperatura ambiente, evitando la humedad para que la hidrólisis no tenga lugar.

Para conocer exactamente la concentración de Cloruro

de zinc en las soluciones de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo, fueron valoradas con una solución de Nitrato de Plata 0,1 N como agente de titulación por el método volumétrico de precipitación.

Para ello, se hidrolizaron las soluciones agregando 1 c.c. de la solución problema a 200 c.c. de agua destilada previamente acidulada con ácido Nítrico concentrado.

El punto de equivalencia de la titulación, fue determinado potenciométricamente utilizando un potenciómetro pH - Meter E 44 Metrohm Herisau con un electrodo combinado Ag / AgCl EA406 como referencia y un electrodo de Plata , Metrohm A.G. CH - 9100 Herisau como indicador.

2.1.4. - Caracterización -

a) Espectroscopía de R.M.N.

Mediante espectroscopía de R.M.N. se han calculado las composiciones de los copolímeros obtenidos para diferentes composiciones de monómeros y concentraciones de Cloruro de zinc entre 0,25 y $1,0 \times 10^{-1}$ mol/l.

Para ello se realizaron espectros de los copolímeros en solución de Cloroformo deuterado al 5 % (peso/volumen) con un espectrofotómetro Perkin Elmer R12 de 60 Mhz. utilizando Tetrametil silano (TMS) como compuesto de referencia interna a temperatura ambiente.

Por otra parte, se han obtenido espectros de soluciones de Metacrilato de metilo - Cloruro de zinc y Metacrilato de alilo - Cloruro de zinc preparadas con diferentes concentraciones de Cloruro de zinc así como de los monómeros Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo con un espectrofotómetro Varian de 100 Mhz a 50 °C utilizando hexametildisiloxano como compuesto de referencia externa.

b) Medidas viscosimétricas -

Se han medido las viscosidades intrínsecas de los homopolímeros de Metacrilato de metilo, preparados con distintas concentraciones de Cloruro de zinc, en Benceno a $30 \pm 0,05$ °C en un

viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde.

Los pesos moleculares fueron calculados mediante la ecuación dada por Fox y col. (67)

$$[\eta] = 8,69 \times 10^{-5} M_n^{0,76} \quad [31]$$

2.2. ESTUDIO POR R.M.N. DE LA FORMACION
DE COMPLEJOS ENTRE EL METACRILATO DE METILO O
METACRILATO DE ALILO Y CLORURO DE ZINC

Se denominan complejos moleculares de transferencia de carga a los compuestos que resultan de la interacción entre dos o mas compuestos moleculares. Estos complejos pueden presentar - una estructura diferente a la de sus componentes pero pueden ser disociados reversiblemente, al menos parcialmente, en fase vapor y en disolución (68).

La formación de un complejo molecular de transferencia de carga tiene lugar, cuando interaccionan un compuesto de potencial de ionización bajo, o que contenga grupos con densidad electrónica alta (donor o donador) y un compuesto con afinidad electrónica alta o con grupos electrónicamente pobres (aceptor).

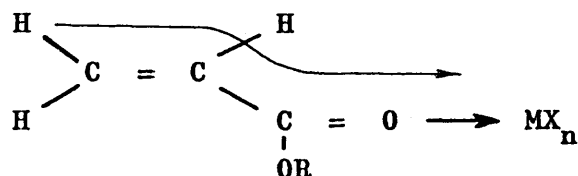
El complejo molecular de transferencia de carga se forma cuando se transfiere un electrón del grupo electrónicamente rico a un orbital incompleto del aceptor (69).

Moléculas con grupos polares tales como Nitrilos, Esteres etc... pueden formar complejos de transferencia de carga con haluros metálicos que tengan sus orbitales de valencia incompletos tales como $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $EtAlCl_2$, etc... (57) (58) (69)

(70) (71).

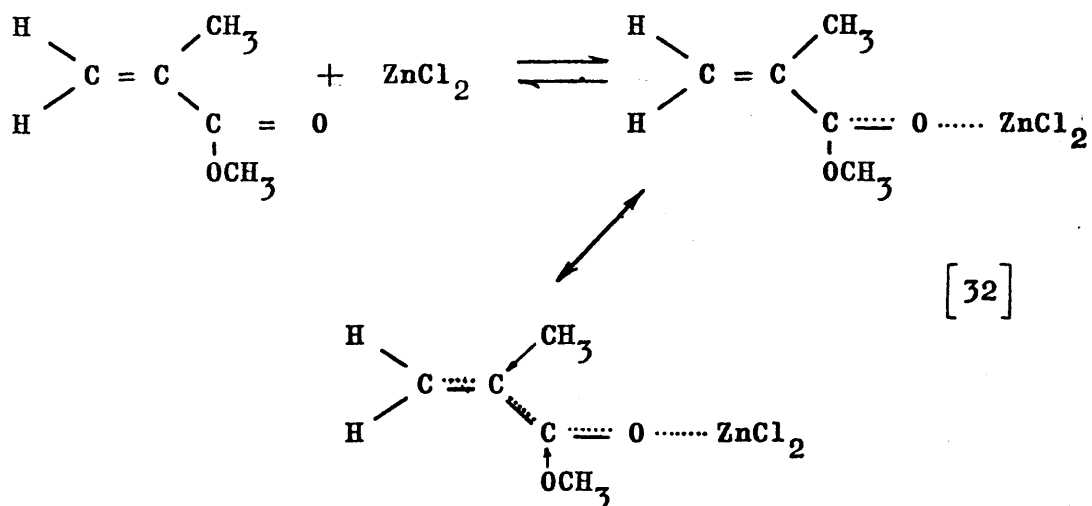
El haluro metálico, por su caracter ácido de Lewis, se comporta como un aceptor electrónico y la formación del complejo da lugar a un desplazamiento de la nube electrónica de la molécula hacia el haluro, con lo que el haluro metálico queda ligado a la molécula orgánica polar por fuerzas intermoleculares secundarias de tipo Van der Waal's y no por verdaderos enlaces covalentes (68).

Cuando en la molécula orgánica el grupo polar esta conjugado con un doble enlace (esteres α - vinílicos) el efecto se transmite por conjugación a través de los dobles enlaces, dando lugar a una deslocalización de la nube electrónica de la molécula (55) (56) (60).



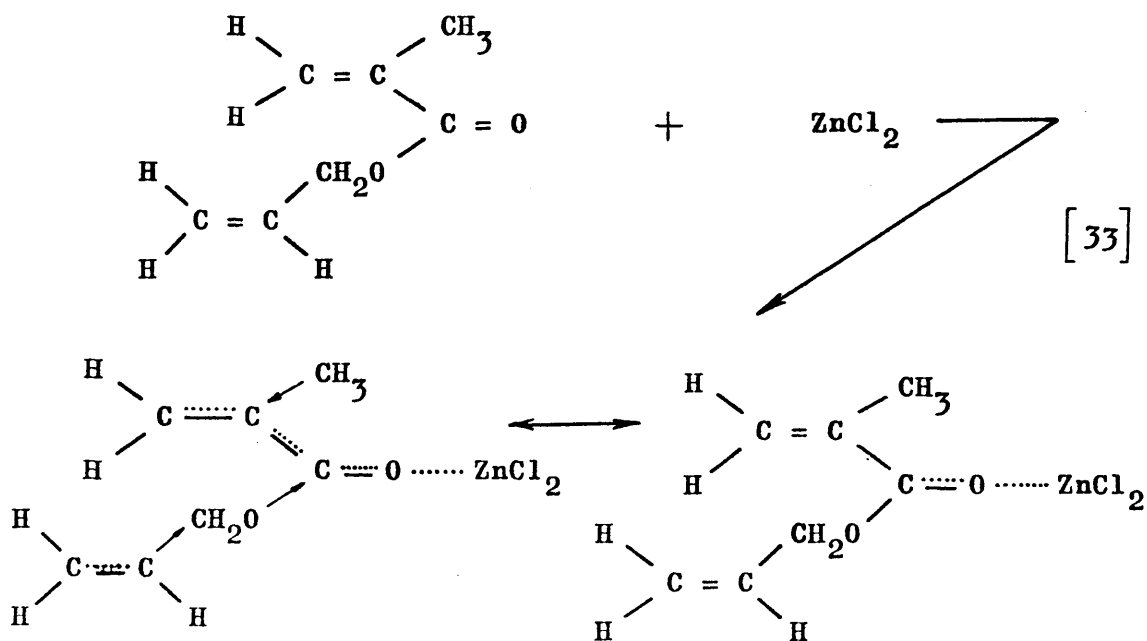
Tanto el Metacrilato de metilo como el metacrilato de Alilo son esterres α - vinílicos que pueden formar complejos con haluros metálicos tales como el ZnCl_2 .

El grupo carboxílico del monómero, cede un electrón al orbital d incompleto del metal, estableciendose un semienlace entre el metacrilato de metilo y el cloruro de zinc.



El efecto de transferencia producido por la introducción del haluro metálico, se transmite por conjugación al extremo olefínico de la molécula.

En el caso del Metacrilato de alilo, el efecto no solo puede transmitirse al doble enlace metacrílico, sino que además puede quedar afectado el doble enlace alílico:



Tanto la formación del complejo como el efecto que produce el Cloruro de zinc en cada punto de la molécula puede ser estudiado por R.M.N. puesto que cuando el entorno molecular de un núcleo (en este caso el protón) sufre una alteración rápida y reversible, la posición de la banda de absorción de resonancia del núcleo, representa el resultado promedio de su comportamiento con respecto a los diferentes estados de la molécula (105).

El valor de la frecuencia de resonancia para este núcleo es:

$$\mathcal{V} = \sum P_i \cdot \mathcal{V}_i \quad [34]$$

donde P_i es el número de núcleos en el estado (i) con respecto al número total de núcleos y (\mathcal{V}_i) la frecuencia de resonancia de los núcleos para un estado de la molécula (i).

Para un caso sencillo de equilibrio entre un complejo AD (1 :1) y sus componentes D (donor) y A (acceptor) en los que las reacciones de formación y de disociación del complejo en el equilibrio son mucho mas rápidas que la velocidad de observación, la medida de la frecuencia de resonancia de un núcleo es (105) (39) (109) :

$$\mathcal{V} = P_D \cdot \mathcal{V}_D + P_{AD} \cdot \mathcal{V}_{AD} \quad [35]$$

donde P_D y P_{AD} son las fracciones molares de D y AD.

Puesto que $P_{AD} + P_D = 1$, la ecuación [35] puede expresarse de la forma:

$$\nu = (1 - P_{AD}) \cdot \nu_D + P_{AD} \cdot \nu_{AD} \quad [36]$$

o bien :

$$P_{AD} = \frac{[AD]}{[AD] + [D]} = \frac{[AD]}{[D]_0} = \frac{\nu - \nu_D}{\nu_{AD} - \nu_D} = \frac{\Delta}{\Delta_0^{AD}} \quad [37]$$

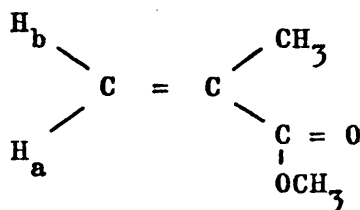
siendo $[D]_0$ la concentración inicial de donador, $[AD]$ la concentración de complejo formado, Δ es la diferencia entre las frecuencias de resonancia de un protón para el sistema en equilibrio y el monómero puro y Δ_0^{AD} es la diferencia entre las frecuencias de resonancia del protón, para el sistema formado exclusivamente por el complejo y para el monómero puro.

Puesto que el complejo se encuentra en equilibrio con sus componentes, el valor de Δ_0^{AD} no es calculable experimentalmente, siendo preciso utilizar un método de extrapolación que en la mayoría de los casos tienen errores relativos del orden del 20 % (72).

Por ello, quizás sea lo más indicado demostrar la formación de complejos por el desplazamiento de las frecuencias de resonancia de los protones de la molécula monomérica y dar una relación de estabildades relativas de los complejos con cada uno de los monómeros.

Los espectros obtenidos con un espectrógrafo de 60 Mhz y TMS como referencia interna, muestran un desplazamiento hacia bajo campo de todas las señales de los protones de la molécula monomérica siendo diferentes para cada protón. Así, en la molécula de Metacrilato de metilo se aprecia claramente que las bandas - de los protones se desplazan independientemente hacia campos - mas bajos.

La banda de los protones $\alpha - CH_3$ es la menos afectada y sufre un desplazamiento de unos 0,05 p.p.m. con respecto al monómero puro.



La banda de los grupos $-OCH_3$ presenta un desplazamiento bastante mas sensible, unos 0,25 p.p.m. con respecto al monómero puro. El protón (H_a) olefínico, en posición cis con respecto al grupo ester, que resuena a bajo campo, presenta un desplazamiento similar al del grupo $-OCH_3$ (0,28 p.p.m.) y finalmente, el protón (H_b) en posición trans con respecto al grupo ester, es el mas afectado de toda la molécula (0,35 p.p.m.).

El desplazamiento de las bandas de resonancia de los - protones en la molécula hacia campos mas bajos, demuestra que en

la formación del complejo Metacrilato de metilo - Cloruro de Zinc, se origina un desplazamiento de la nube electrónica de la molécula hacia el extremo ($C = O$) por donde se une intermolecularmente al $ZnCl_2$. Este desplazamiento produce un desapantallamiento de los protones relativo, lo que hace que resuenen a campos mas bajos.

El desplazamiento producido en las señales de resonancia de los protones olefínicos, demuestra que el efecto del Cloruro de zinc en la formación del complejo se transmite por conjugación con la máxima intensidad hasta el extremo opuesto de la molécula.

En el caso del metacrilato de alilo, el resultado es el mismo, Los protones olefínicos del resto metacrílico, son los mas afectados de toda la molécula. Los protones del grupo alílico, se ven menos afectados que los del grupo metacrílico puesto que en este caso el efecto solo se puede transmitir por hiperconjugación.

Desde el punto de vista de la polimerización los puntos de mafor imteres de la molécula son los restos olefínicos, por lo que se ha realizado un estudio mas preciso y completo del efecto del Cloruro de zinc sobre los protones unidos a los carbonos olefínicos, tanto para el metacrilato de metilo como para el metacrilato de alilo en condiciones semejantes a las de reacción.

Por este motivo, se han obtenido espectros ampliados de los protones olefínicos para los sistemas Metacrilato de metilo - Cloruro de zinc y Metacrilato de alilo - Cloruro de zinc a $50 \pm 0,05$ °C en un espectrógrafo de 100 Mhz utilizando como referencia externa Hexametil disiloxano para diferentes concentraciones de $ZnCl_2$. De esta forma, el medio está exclusivamente formado por Metacrilato de metilo y Cloruro de zinc o por Metacrilato de metilo y Cloruro de zinc, en equilibrio con sus correspondientes complejos.

Las bandas correspondientes a la resonancia de los protones olefínicos son las mas complicadas del espectro puesto - que estan formadas por un conjunto de lineas que son el resultado de desdoblamientos producido no solo por acoplamientos vecinal y geminal, sino ademas por acoplamientos a largo alcance con protones mas alejados de la molécula.

Aunque el estudio de estas bandas es bastante complejo por la existencia de solapamientos, sobre todo en la molécula de Metacrilato de alilo, la información que de ellas se puede obtener es mucho mas precisa y abundante que si se eligieran bandas de protones no acopladas (por ejemplo la banda de los protones - OCH_3 para el Metacrilato de metilo) .

El primer paso es la signación de bandas a cada protón y el cálculo de la frecuencia de resonancia del mismo. Para ello es necesario construir un espectro semiempíricamente siguiendo

las reglas de desdoblamiento de primer orden con los datos suministrados por los espectros obtenidos experimentalmente, agrupando líneas cuya separación sea constante lo que permite conocer las distintas constantes de acoplamiento y de esa forma - llegar a obtener la verdadera frecuencia de resonancia del protón correspondiente.

En las figuras 1 y 2 , se comparan los espectros deducidos para cada uno de los protones olefínicos con el espectro obtenido experimentalmente del Metacrilato de alilo. El Metacrilato de metilo en la zona olefínica solo da lugar a las bandas correspondientes a los protones H'_a (fig.2) y H'_b (fig.1) de tipo metacrílico.

Los protones de naturaleza metacrílica, resuenan prácticamente a la misma frecuencia para las moléculas de Metacrilato de metilo y de alilo. El protón H'_b , en posición cis con respecto al grupo CH_3 , que resuena a campo alto, da lugar a una banda formada por ocho líneas espectrales (que en el espectro aparecen agrupadas en seis bandas, como consecuencia de la proximidad de algunas de ellas y de su intensidad relativa) originadas por el acoplamiento geminal con el protón H'_a y el acoplamiento a largo alcance con el grupo $\alpha - CH_3$ (fig.1) . La verdadera frecuencia de resonancia de este protón corresponde al centro de la banda como se señala en la figura.

El protón H'_a da lugar igualmente a una banda formada -

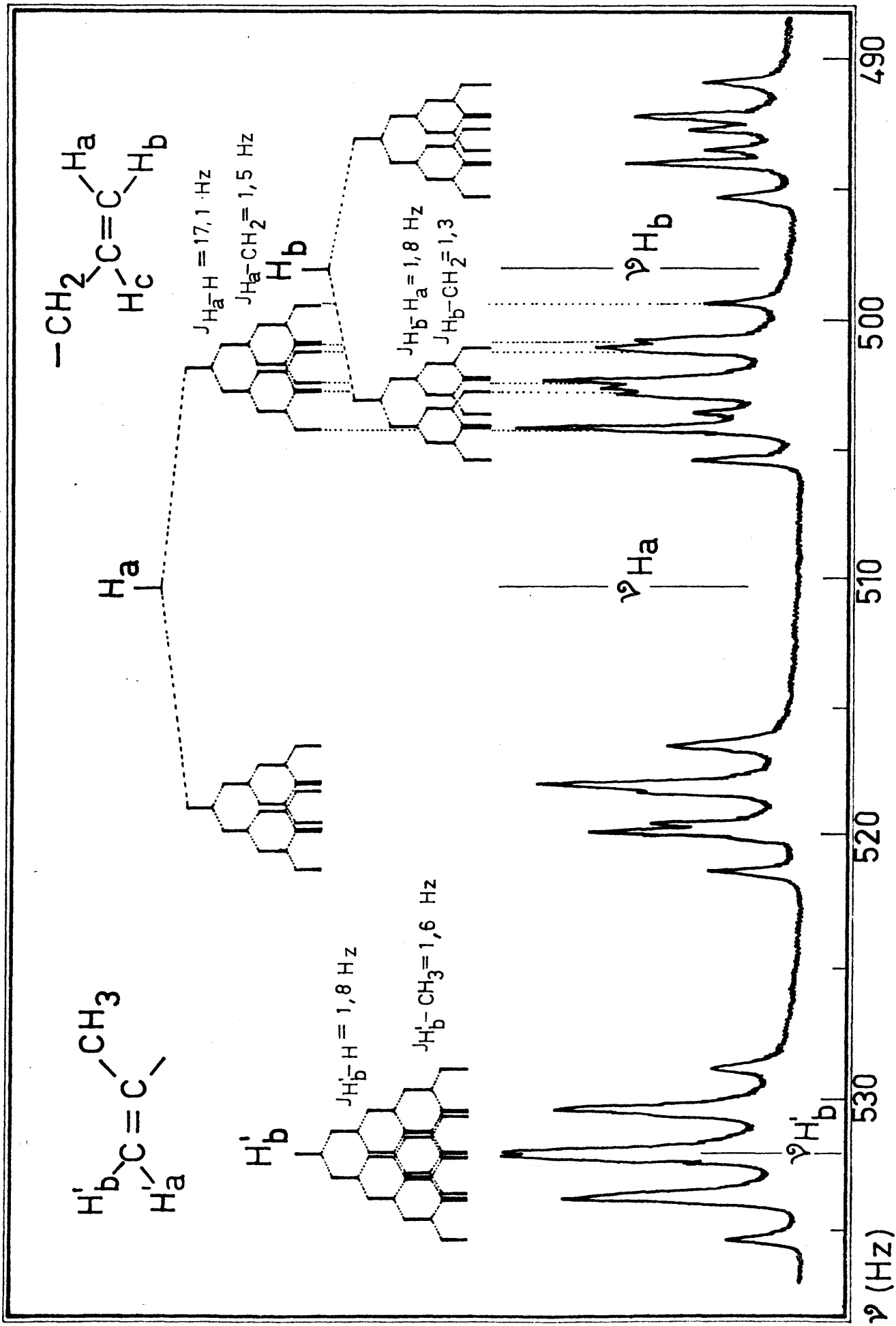


Fig. 1 - Interpretación de las bandas olefinicas del espectro RMN (100 Mhz) de MAA, obtenido a 50 °C.

por un grupo de ocho líneas que en el espectro aparecen como seis bandas de intensidad variable (fig, 2) . El aspecto geométrico de esta banda es diferente al de la banda H'_b , no solo porque solapa con la banda de resonancia de otro protón (H'_c) sino por que tiene una disposición diferente en la molécula. Presenta un acoplamiento geminal con H'_b pero sin embargo, su acoplamiento con el grupo $\alpha - CH_3$ es menor y corresponde a una disposición trans, lo que da lugar a un mismo tipo de desdoblamiento pero no a la misma separación entre líneas como se puede observar en las figuras 1 y 2 .

La verdadera frecuencia de resonancia para el protón H'_a corresponde a la posición señalada en el espectro de la figura 2 y como consecuencia de la distinta disposición con respecto al grupo ester, resuena a campo mas bajo.

Los protones de naturaleza alílica H_a , H_b y H_c dan lugar a bandas mucho mas complejas a causa de la naturaleza de los diferentes acoplamientos.

Las bandas que aparecen entre 490 y 525 Hz , se deben a los protones H_a y H_b (fig.1) y su estructura coincide perfectamente con la de los espectros deducidos semiempíricamente a partir de las constantes de acoplamiento. La banda que aparece entre 500 y 505 Hz , se debe a la superposición de las bandas de los protones H_a y H_b como se muestra en la figura 1 .

Conocida la naturaleza de cada una de las líneas del espectro, se puede fijar la verdadera frecuencia de resonancia de los protones H_a y H_b . Como consecuencia de su posición relativa con respecto al grupo $-OCH_2-$, el protón H_a (en posición cis) resuena a campo mas bajo que el protón H_b (en posición trans) lo que esta perfectamente de acuerdo con los valores de las constantes de acoplamiento correspondientes.

El espectro deducido semiempíricamente para el protón H_c , esta formado por un conjunto de 12 líneas como consecuencia de su acoplamiento con los protones H_a , H_b y CH_2 y parte de ellas solapan con las líneas del protón H'_a de mayor intensidad, por lo que en el espectro obtenido experimentalmente aparecen absorvidas (fig.2). Como consecuencia de su posición en la molécula con respecto al grupo $-OCH_2-$, resuena a campo mas bajo que los protones H_a y H_b , tambien de naturaleza alílica y las constantes de acoplamiento son en este caso las mas elevadas como consecuencia de su caracter vecinal.

En la tabla I, se recogen los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento asignando en cada caso la estructura que teóricamente le corresponde y comparándolos con los valores tabulados descritos en la bibliografía (tomados de R.I. C. Summer School Program 1964).

T A B L A I

- Constantes de acoplamiento de protones olefinicos calculadas a partir de los espectros obtenidos a 100 MHz asignando su estructura y su comparación con los valores encontrados en la bibliografía. (*) valores obtenidos tanto para el Metacrilato de metilo como para el Metacrilato de alilo.

CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO J (Hz)	Estructura	Valores tabulados (Hz)	
		Intervalo	Típico
* $J_{H'_a - H'_b} = J_{H'_b - H'_a} = 1,8$	$\begin{array}{c} H'_b \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ H'_a \end{array}$	0 - 3	0 - 2
* $J_{H'_a - CH_3} = 1,0$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ H'_a \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array}$	0,5 - 3	1,5
* $J_{H'_b - CH_3} = 1,6$	$\begin{array}{c} H'_b \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array}$	0,5 - 3	2
$J_{H'_a - H'_c} = J_{H'_c - H'_a} = 17,1$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ H'_c \end{array} \begin{array}{c} H'_a \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array}$	12 - 18	17
$J_{H'_b - H'_c} = J_{H'_c - H'_b} = 10,1$	$\begin{array}{c} H'_c \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ \end{array} \begin{array}{c} H'_b \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array}$	6 - 12	10
$J_{H'_a - CH_2} = 1,5$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ H'_a \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array}$	0,5 - 3	2
$J_{H'_b - CH_2} = 1,3$	$\begin{array}{c} H'_b \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array}$	0,5 - 3	1,5
$J_{H'_c - CH_2} = 5,4$	- HC = CH -	6 - 8	7

Se comprueba facilmente que las constantes de acoplamiento no se alteran al intruducir Cloruro de zinc en el sistema (figuras 3 , 4 y 5) por lo que el cálculo de las frecuencias de resonancia para las distintas soluciones de Metacrilato de Metilo o de alilo y Cloruro de zinc, es muy sencillo si se toman como referencia en cada caso, dos lineas que esten a la misma distancia en Herzios de la verdadera frecuencia de resonancia para el protón correspondiente, una a campo mas bajo y otra a campo mas alto. Estas lineas pueden elegirse en los espectros de los monómeros puros, para los que han sido obtenidos los espectros semiempíricos de cada protón según la aproximación de primer orden.

En la figura 3 se muestran los espectros obtenidos para los protones olefínicos de Metacrilato de metilo a distintas concentraciones de Cloruro de zinc. Las señales de resonancia para los protones metacrílicos se desplazan hacia campos mas bajos cuanto mayor es la concentración de Cloruro de zinc en el medio, siendo estos protones los mas afectados de toda la molécula como se ha mencionado anteriormente.

Este comportamiento junto con el hecho de que los protones del grupo OCH_3 sufren desplazamientos del mismo orden que el protón H_a indica que la formación del complejo tiene lugar a través del grupo carboxílico de la molécula y el efecto del Cloruro de zinc, se transmite por conjugación con la máxima intensidad al resto metacrílico de la misma.

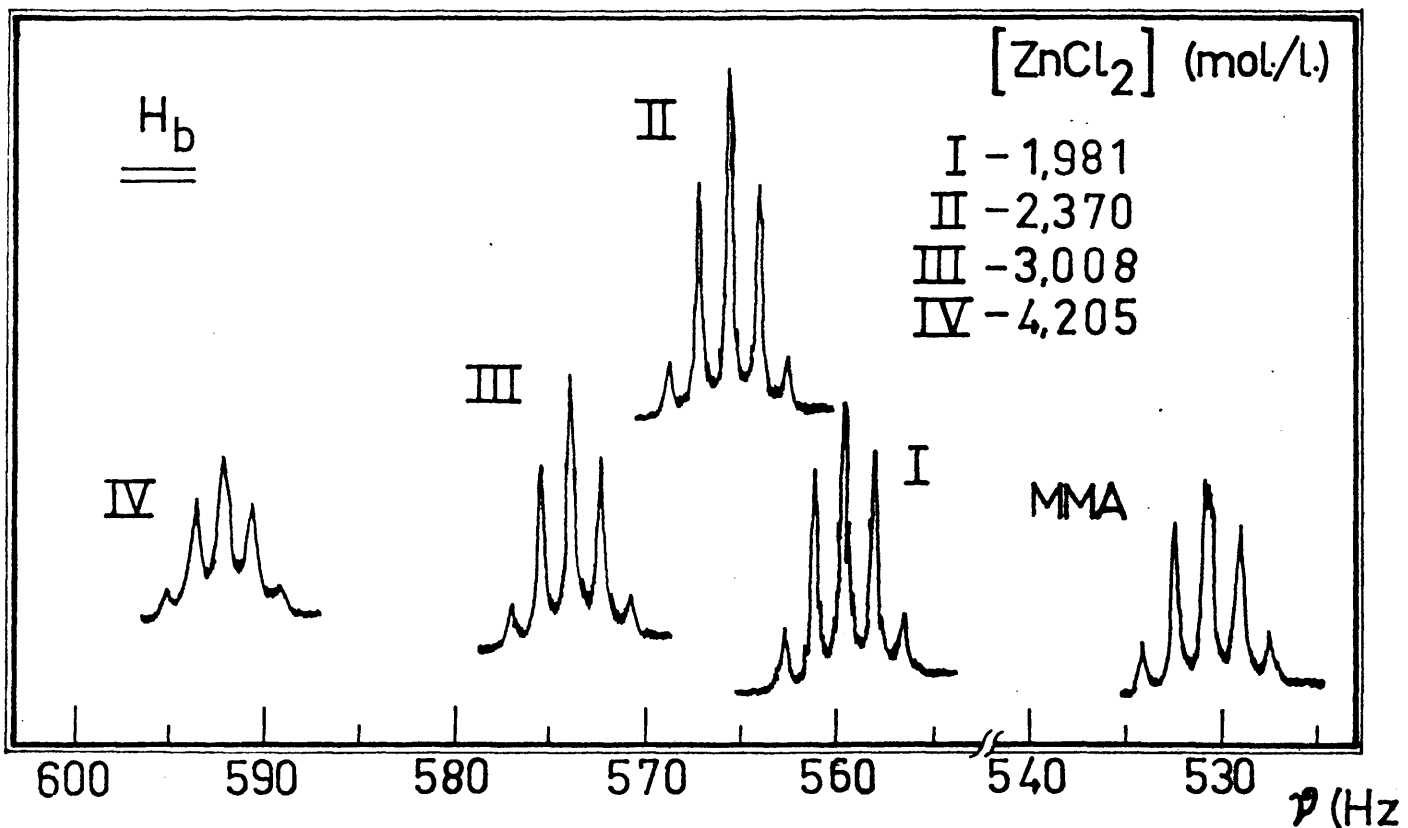
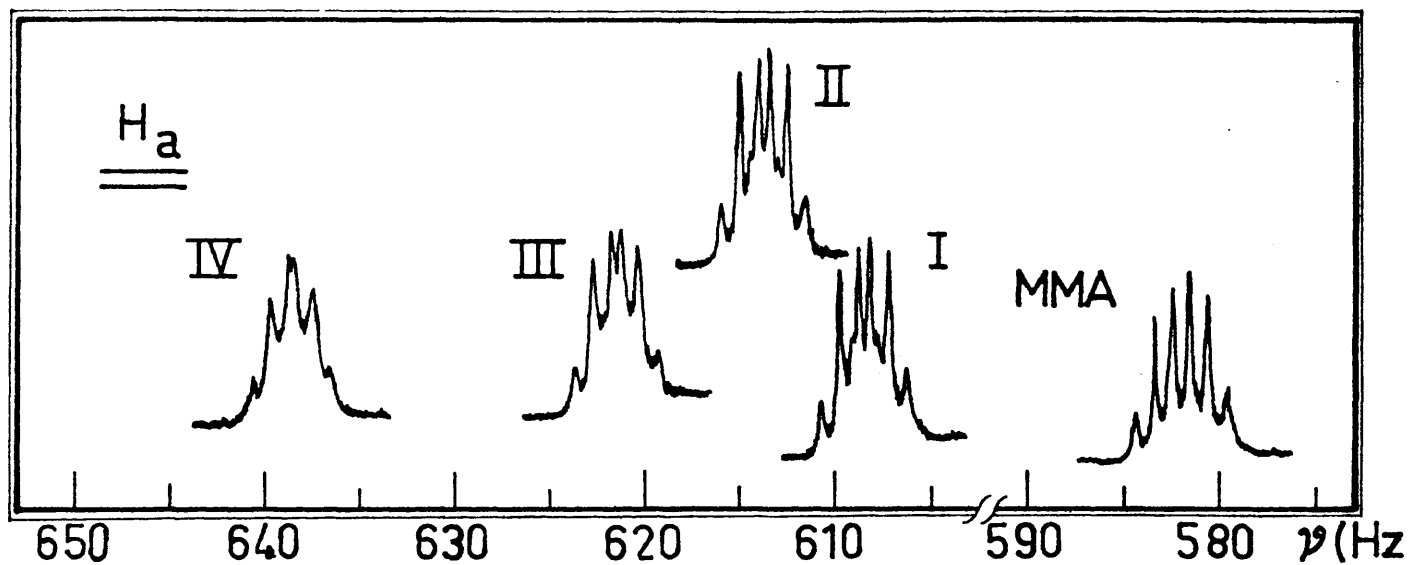
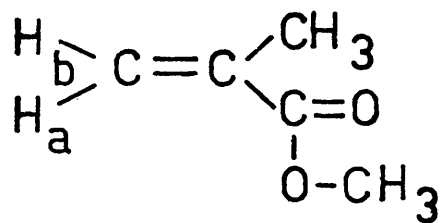


Fig. 3 - Bandas correspondientes a los protones olefínicos del espectro RMN (100 Mhz) de MMA en presencia de ZnCl₂. El espectro fué obtenido a 50 °C .

Por otra parte, el hecho de que las constantes de acoplamiento no se alteren por la presencia del Cloruro de zinc, indica que la unión entre el Metacrilato de metilo y el Cloruro de zinc, se establece a través de fuerzas intermoleculares del tipo de Van der Waals según la ecuación [32] .

En la figura 4 , se representan las señales de resonancia de los protones que resuenan a campo alto (H'_b metacrílico y H_a alílico) del Metacrilato de alilo a distintas concentraciones de Cloruro de zinc. Al aumentar la concentración de Cloruro de zinc se observa un desplazamiento de todas las bandas hacia campos mas bajos independientemente de su caracter alílico o metacrílico, pero la separación entre las bandas H'_b (metacrílica) y H_a (alílica) es mayor cuanto mayor es la concentración de Cloruro de zinc.

Así mismo, se puede observar como la estructura de la banda (H_a y H_b) que aparece como consecuencia de la superposición de líneas de los protones H_a y H_b , evoluciona al variar la concentración de Cloruro de zinc a consecuencia de que los protones H_a y H_b se ven influenciados de distinta forma por su posición relativa en la molécula con respecto al grupo ester.

En la figura 5 , se muestra la evolución de las bandas de resonancia de los protones que resuenan a campo bajo H'_a (metacrílico) y H_c (alílico) del Metacrilato de alilo.

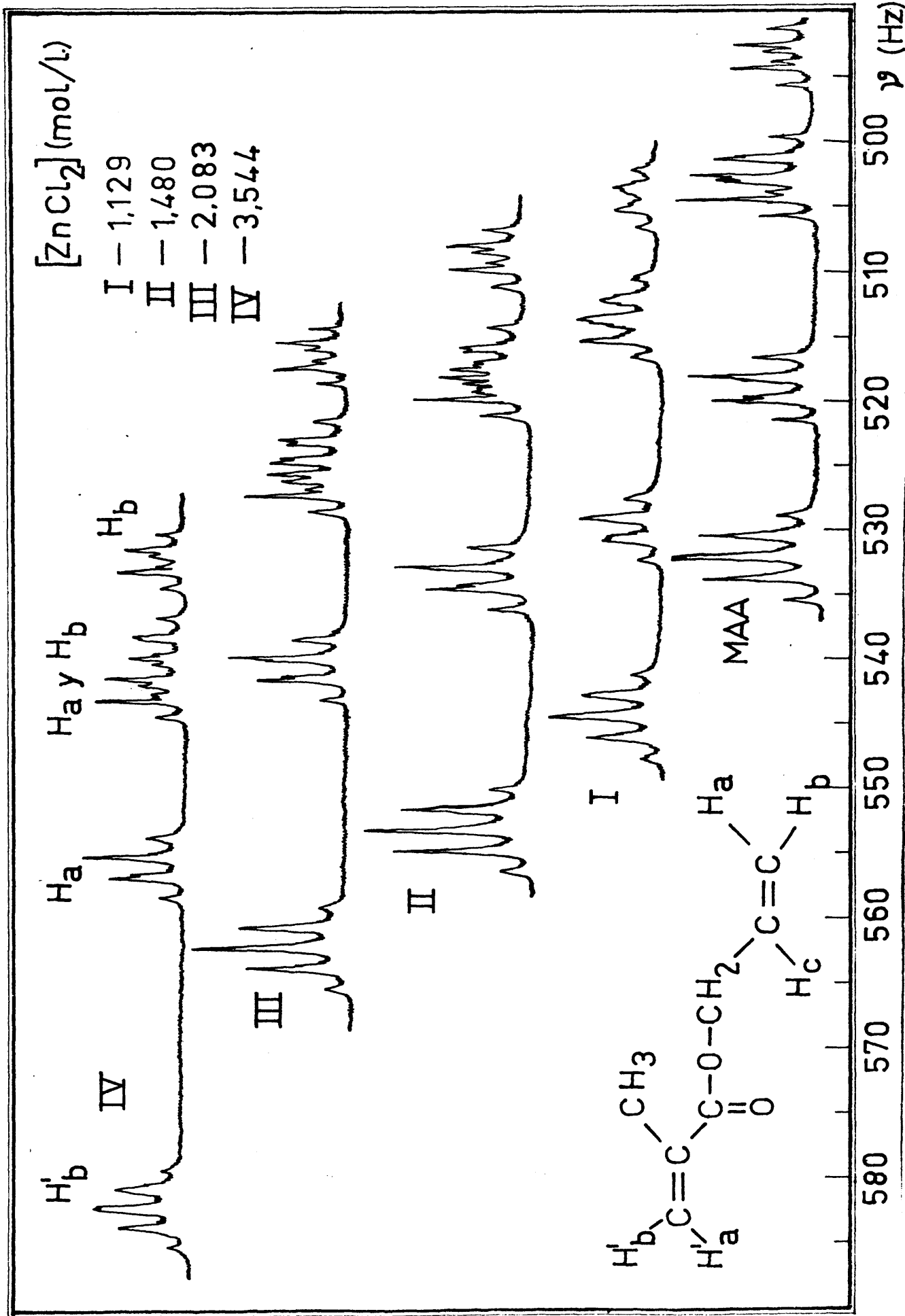


Fig. 4 - Bandas correspondientes a los protones olefinicos del espectro RMN (100 Mhz) de MAA en presencia de ZnCl₂. El espectro fue obtenido a 50 °C .

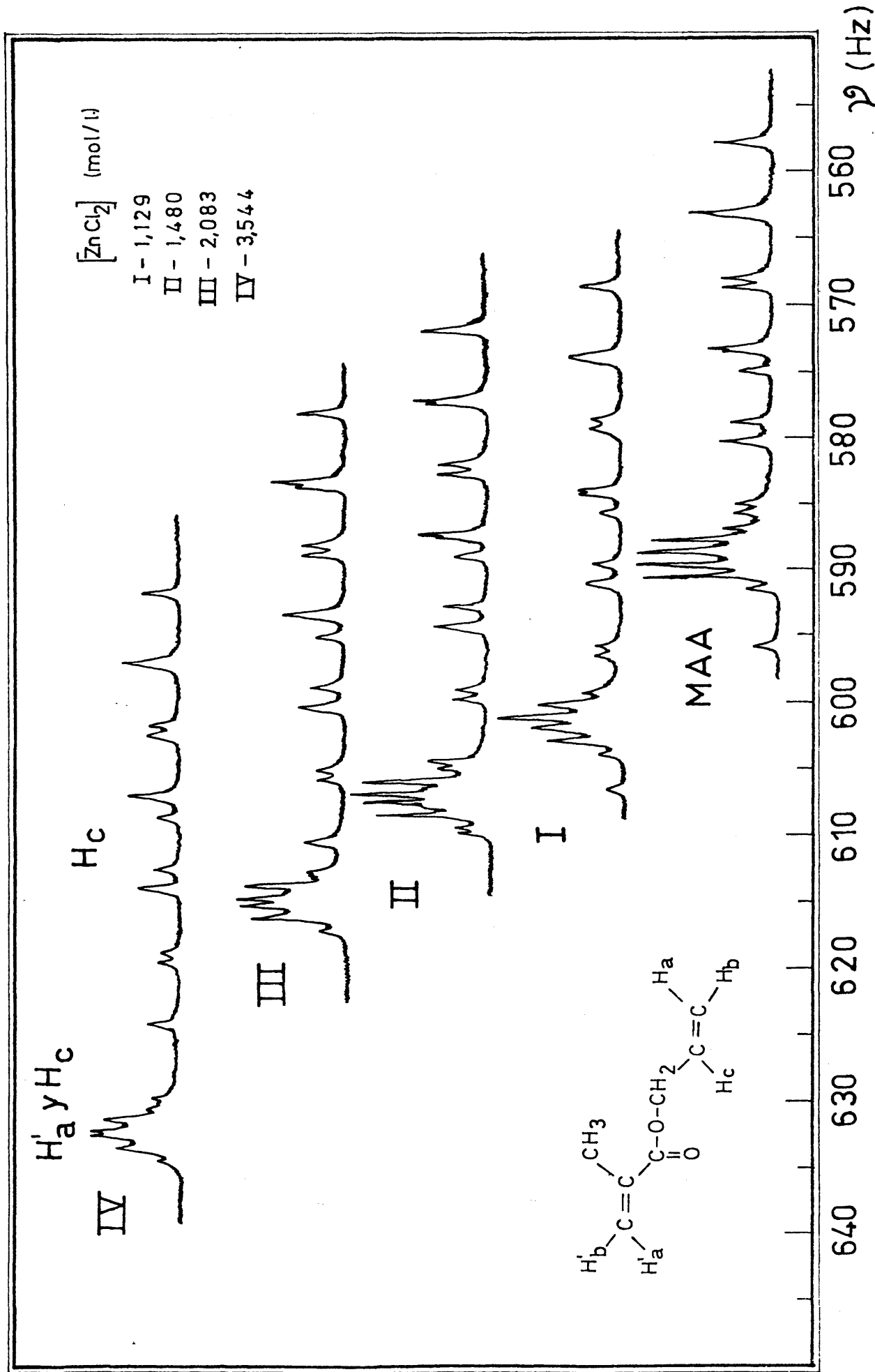


Fig. 5 - Bandas correspondientes a los protones olefinicos del espectro RMN (100 Mhz) de MAA en presencia de $ZnCl_2$. El espectro fue obtenido a 50 °C .

Como en los casos anteriores, existe un desplazamiento hacia campos mas bajos al aumentar la concentración de Cloruro de zinc y se puede observar como el desplazamiento producido en la banda de resonancia del protón H'_a es sensiblemente mayor que en el protón H_c .

La diferencia en los desplazamientos relativos se aprecia claramente si se observa la variación de una pequeña señal que aparece en el extremo a bajo campo, 596 Hz en el espectro correspondiente al Metacrilato de alilo e identificada como una linea del protón H_c , con respecto al grupo de bandas designadas como (H'_a y H_c) al variar la concentración de Cloruro de zinc.

Al igual que ocurría con el Metacrilato de Metilo, las constantes de acoplamiento no se alteran al variar la concentración de Cloruro de zinc por lo que la unión entre el Metacrilato de metilo y el Cloruro de zinc se produce por medio de fuerzas intermoleculares de tipo Van der Waal's a través del grupo ester de la molécula orgánica y no por verdaderos enlaces de tipo iónico o covalente puesto que no se produce alteración alguna en el caracter o naturaleza de los enlaces olefínicos de la molécula.

En las tablas II y III se exponen los valores calculados para las frecuencias de resonancia de los protones olefínicos del Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo respectivamente para los distintos sistemas monómero - Cloruro de zinc.

Se observa como a medida que aumenta la concentración de Cloruro de zinc, van aumentando las frecuencias de resonancia (las bandas se desplazan a bajo campo) y consecuentemente va aumentando la diferencia entre las frecuencias para los protones de los sistemas monómero - Cloruro de zinc y las frecuencias de resonancia de los protones del monómero libre.

T A B L A II

- Variación de las frecuencias de resonancia para los protones olefínicos del metacrilato de metilo con la concentración de cloruro de zinc.

Notación	$[ZnCl_2]$ (mol/l.)	ν_{H_a} (Hz)	$\Delta_{H_a}^*$ (Hz)	ν_{H_b} (Hz)	$\Delta_{H_b}^*$ (Hz)
MMA	0,000	582,0	-	530,7	-
I	1,981	608,4	26,4	559,6	28,9
II	2,370	613,6	31,6	565,4	34,7
III	3,008	621,5	39,5	573,8	43,1
IV	4,205	638,4	56,4	592,2	61,5

$$* \Delta_H = (\nu_H)_i - (\nu_H)_o$$

En las figuras 6 y 7, se representan las variaciones de las frecuencias de los protones con la concentración de Cloruro de zinc para los sistemas MMA - $ZnCl_2$ y MAA - $ZnCl_2$ respectivamente.

TABLA III

Nota- ción	ν_{H^1a}	Δ_{H^1a}	ν_{H^1b}	Δ_{H^1b}	ν_{Ha}	Δ_{Ha}	ν_{Hb}	Δ_{Hb}	ν_{Hc}	Δ_{Hc}	
MAA	--	589,0	--	532,1	--	510,2	--	498,0	--	576,6	--
I	1,129	601,1	12,1	544,6	12,5	521,4	11,2	508,4	10,4	587,5	10,9
II	1,460	606,9	17,9	553,4	21,3	525,1	14,9	513,8	15,8	590,2	13,6
III	1,744	609,5	20,5	556,4	24,3	527,5	17,3	516,2	18,2	592,7	16,1
IV	2,083	615,2	26,2	562,7	30,6	532,5	22,3	521,1	23,1	597,2	20,6
V	2,434	618,5	29,5	566,6	34,5	535,4	25,2	524,2	26,2	599,4	22,8
VI	3,544	632,2	43,2	582,0	49,9	547,0	36,8	536,6	38,6	610,4	33,8

- Valores de frecuencia expresados en Hz.

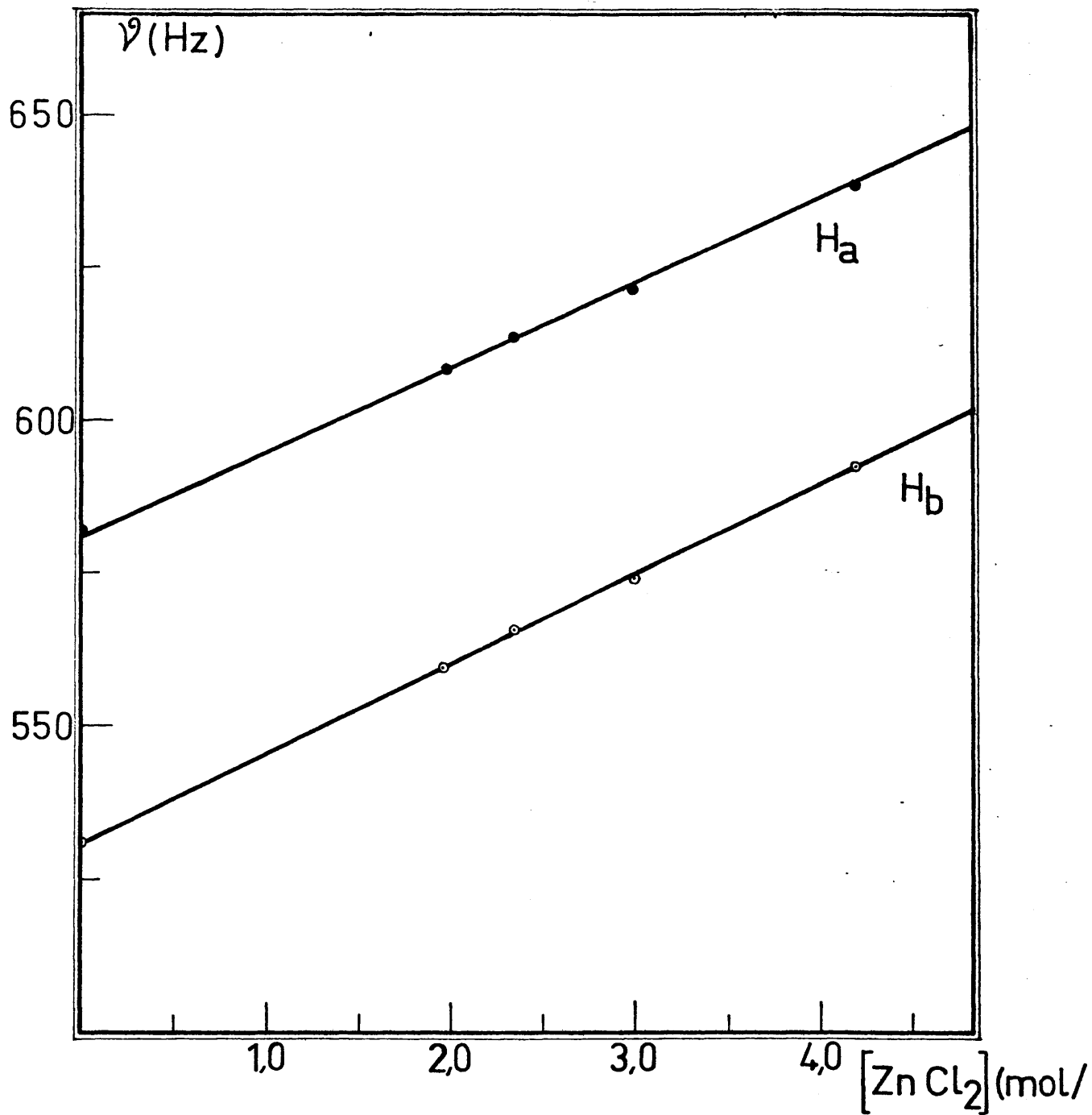


Fig. 6 - Variación de las frecuencias de resonancia de los protones olefínicos del MMA con la concentración de $ZnCl_2$.

Las frecuencias de los protones H_a y H_b del resto olefínico del Metacrilato de metilo varían linealmente con la concentración de Cloruro de zinc y para ambos protones se obtienen rectas paralelas (fig. 6).

Como se observa en la figura 7 , la variación de las frecuencias de resonancia de los protones Metacrílicos y alílicos del Metacrilato de alilo es también lineal, pero las rectas obtenidas para los protones H'_a y H'_b (de naturaleza metacrílica) tienen una pendiente diferente a las rectas obtenidas para los protones H_a , H_b y H_c de naturaleza alílica.

El hecho de que para los protones de un resto no saturado, bien sean de naturaleza metacrílica o alílica, en todos los casos se obtengan rectas paralelas, indica que la variación de las frecuencias de resonancia para los diferentes protones no depende más que de la posición del proton en la molécula con respecto al grupo ester, punto por el que se establece la union con el Cloruro de zinc. Los valores de las pendientes respectivas indican, que la influencia del Cloruro de zinc es diferente para los restos metacrílicos y alílicos siendo mayor el efecto para los grupos metacrílicos.

Para la misma concentración de Cloruro de zinc, los desplazamientos de las frecuencias de resonancia correspondientes a los protones metacrílicos, son mayores para el sistema MMA - $ZnCl_2$ (Tablas II y III) lo que indica que la concentración de complejo

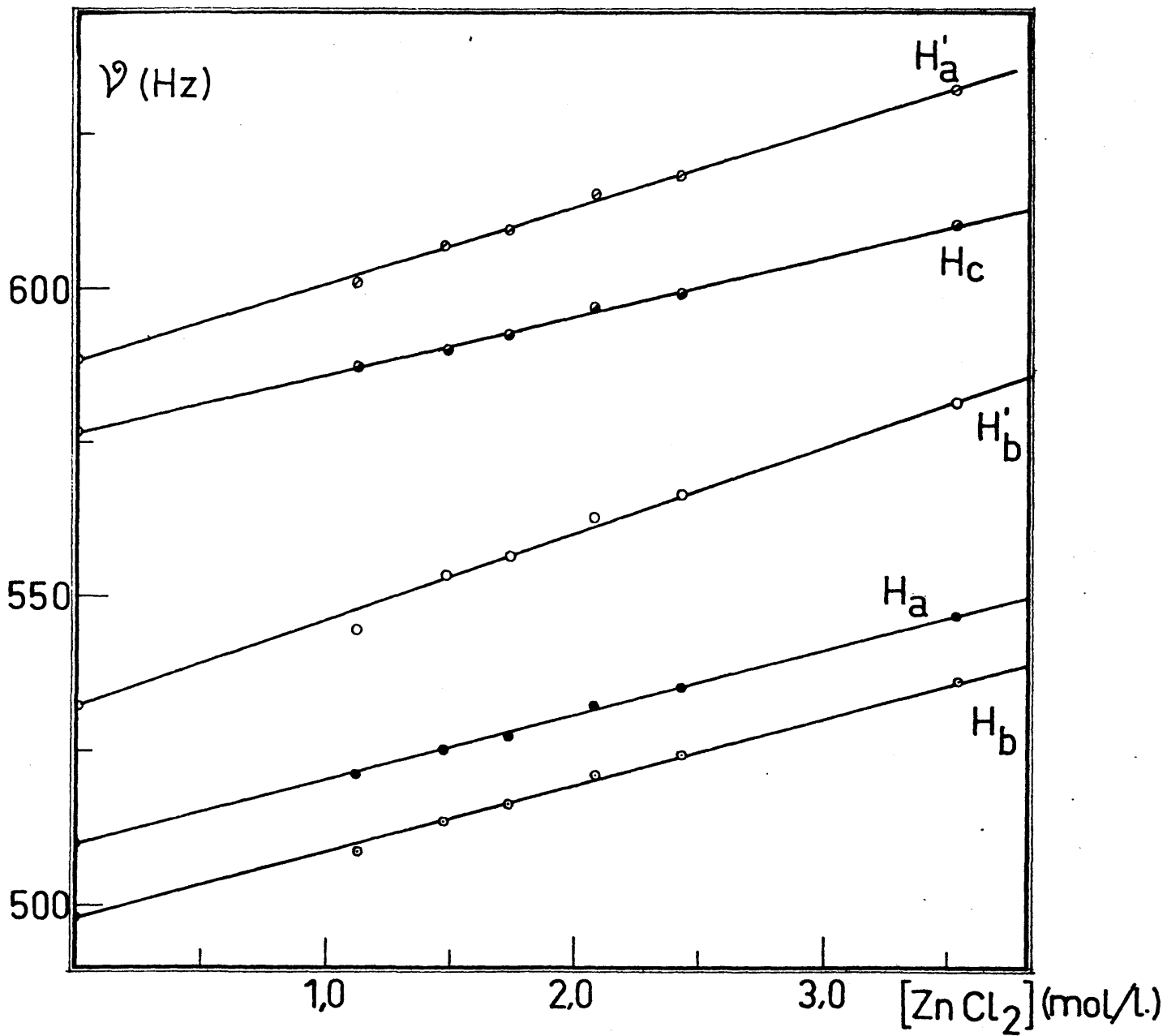
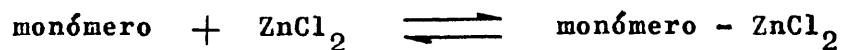


Fig. 7 - Variación de las frecuencias de resonancia de los protones olefínicos del MAA con la concentración de ZnCl_2 .

en el equilibrio



es mayor para el sistema Metacrilato de metilo - Cloruro de zinc que para el sistema Metacrilato de alilo - Cloruro de zinc.

El hecho de que las pendientes de las rectas de los protones metacrílicos para el sistema MMA - ZnCl_2 presenten valores de 14,2 y 14,5 (fig.6) superiores a los obtenidos para las pendientes de las rectas correspondientes a los protones metacrílicos del sistema MAA - ZnCl_2 , 12,2 y 12,5 (fig.7) comprueba que la constante de equilibrio es mayor en el caso del Metacrilato de metilo y por lo tanto este presentará una tendencia hacia la formación del complejo superior a la del Metacrilato de alilo, aunque las diferencias no sean muy acusadas.

2.3. - POLIMERIZACION DE METACRILATO DE METILO

EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC -

2.3.1. - Estudio cinético -

Se ha estudiado la variación de la velocidad de polimerización del Metacrilato de metilo en presencia de Cloruro de zinc a conversiones no superiores al 15 % utilizando una concentración de AIBN de $2,81 \times 10^{-2}$ mol/l. y un intervalo de concentraciones de Cloruro de zinc entre 0 y 10×10^{-2} mol/l. a 50 y $65 \pm 0,05$ °C .

En la figura 8 se muestran las isotermas de polimerización a 50 °C, obteniéndose resultados similares cuando la polimerización se realiza a 65 °C.

La linealidad obtenida indica, que la reacción sigue una cinética de primer orden con respecto a la concentración de monómero. En ambos casos, la polimerización es tanto mas rápida cuanto mayor es la concentración de Cloruro de zinc en el medio de reacción.

En la figura 9 , se muestra como para cada temperatura, la velocidad de polimerización es una función lineal de la concentración de Cloruro de zinc. Como ya se ha demostrado anteriormente, la presencia de cloruro de zinc en el medio de reacción, conduce a la formación de complejos $\text{MMA} - \text{ZnCl}_2$, especies -

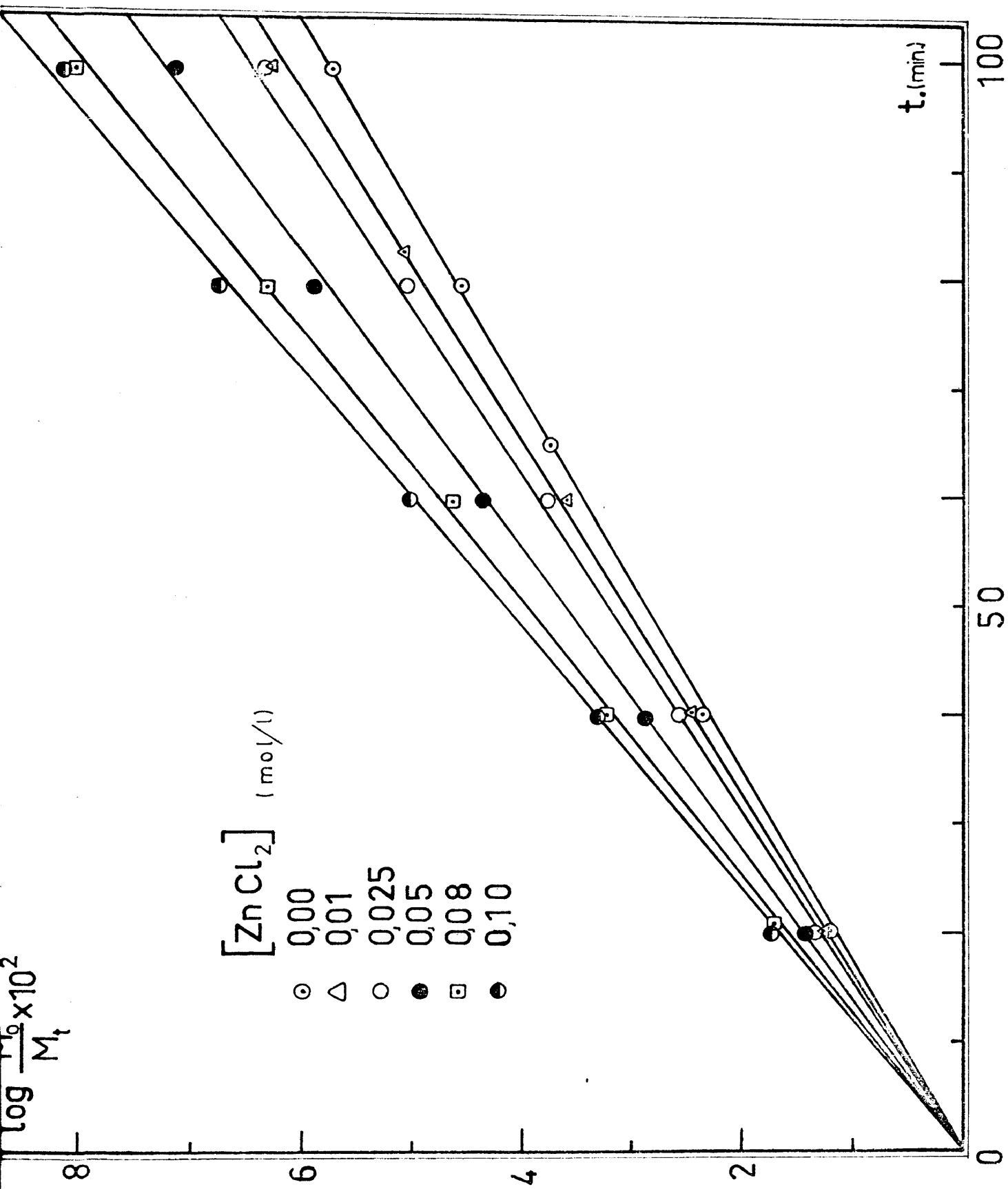


Fig. 8 - Cinética de la polimerización radical del MMA en presencia de $ZnCl_2$.

moleculares mas reactivas que el propio monómero puesto que el doble enlace se encuentra polarizado. Estas especies pueden sufrir una homopolimerización, o bien una copolimerización con el monómero libre, y en ambos casos, da lugar a un incremento de la velocidad de polimerización.

En la tabla IV se observa que los valores de las constantes globales de velocidad aumentan con la concentración de Cloruro de zinc. El incremento relativo de la velocidad expresado en % con respecto a la concentración de cloruro de zinc, indica que el cloruro de zinc no interviene en la etapa de iniciación ya que si el cloruro de zinc interviniera en la etapa de iniciación, el incremento relativo de la velocidad sería mayor a 65 °C que a 50 °C.

Estos resultados estan de acuerdo con los obtenidos por Imoto y col. (55) | por Zubov y col. (57) y por Bamford y col. (49) |

El incremento relativo de la velocidad (Tabla IV) es menor a 65 que a 50 °C lo que se debe a que la formación del complejo es un equilibrio dinámico y al aumentar la temperatura, el equilibrio puede desplazarse hacia la formación de monómero libre - disminuyendo asi la concentración de complejo (49).

Las energias de activación globales para el proceso (Tabla IV) permanecen practicamente constantes al variar la con

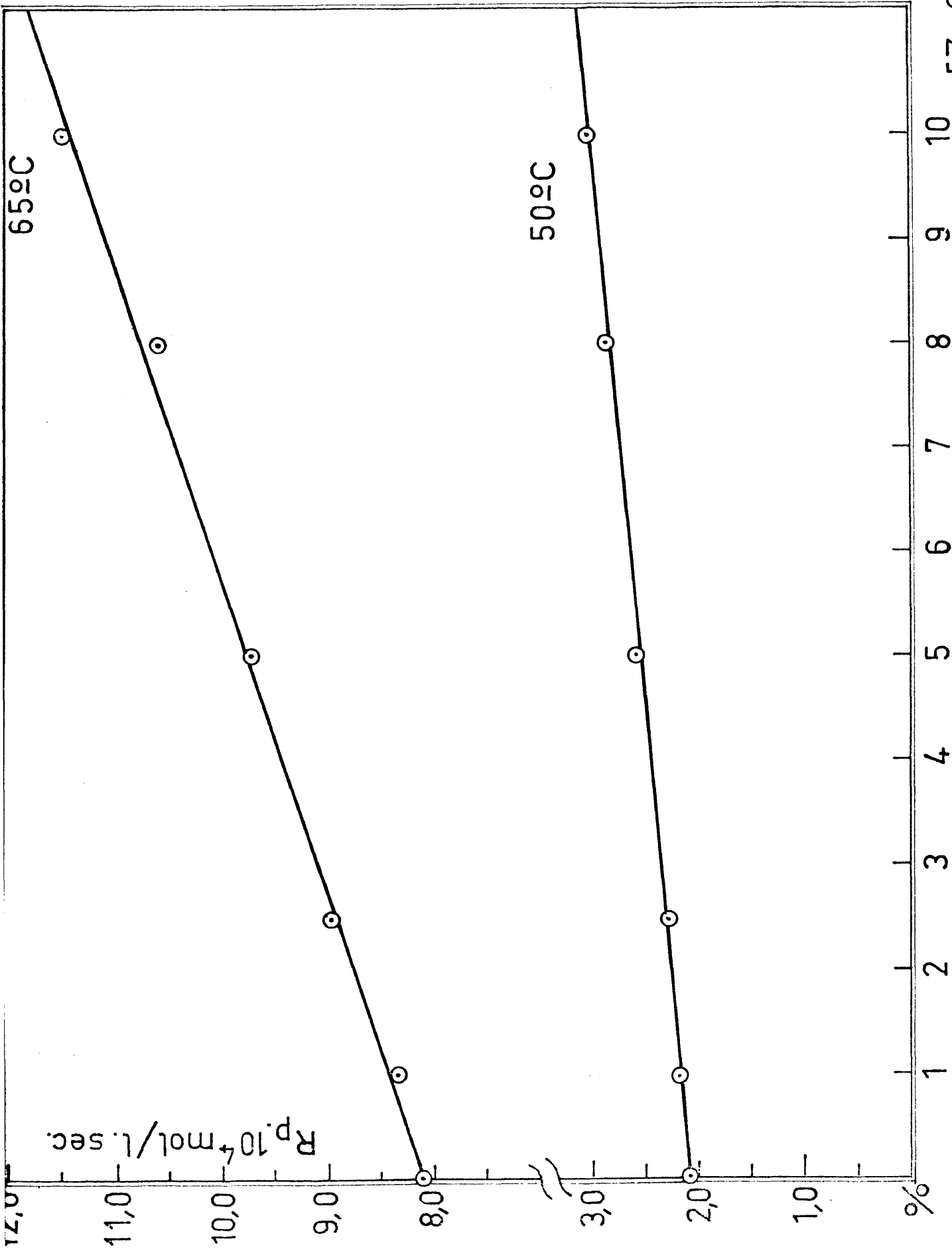


Fig. 9 - Variación de la velocidad de reacción en la polimerización radical de MMA en presencia de $ZnCl_2$.

concentración de Cloruro de zinc y sus valores estan de acuerdo con los encontrados en la bibliografía para la polimerización radical del Metacrilato de metilo (73) .

T A B L A I V

- Polimerización radical de Metacrilato de metilo en presencia de Cloruro de zinc.

T ^a °C	[ZnCl ₂] mol/l.	10 ⁴ x R _p mol.l ⁻¹ .seg ⁻¹	10 ⁵ x K seg ⁻¹	E _a Kcal/mol	$\frac{(R_p)_i - (R_p)_o^*}{(R_p)_o}$	$\frac{K_p}{K_t^{1/2}} \cdot 10^2$
50	0,000	2,08	2,23	19,6	-	5,05
65	0,000	8,11	8,67		-	6,68
50	0,010	2,20	2,35	19,2	6	5,32
65	0,010	8,29	8,87		2	6,84
50	0,025	2,30	2,46		9	5,57
65	0,025	8,98	9,60	19,7	11	7,40
50	0,050	2,58	2,76		24	6,25
65	0,050	9,72	10,40	19,2	20	8,01
50	0,080	2,86	3,06		38	6,93
65	0,080	10,60	11,30	18,9	31	8,71
50	0,100	3,02	3,23		45	7,31
65	0,100	11,50	12,30	19,4	42	9,74

* - expresado en %

El hecho de que la energía de activación permanezca constante, cualquiera que sea la concentración de Cloruro de zinc, indica en términos de la ecuación de Arrhenius que el factor de frecuencia, o la entropía del sistema, varía con la concentración de Cloruro de zinc debido a la formación de las especies complejas MMA - ZnCl₂ .

Se ha calculado el parámetro $K_p / K_t^{1/2}$ en el que K_p es la constante de propagación y K_t la de terminación, mediante la ecuación clásica de velocidad suponiendo un factor de eficacia del iniciador de 0,7 (73) y tomando valores de K_d (constante de descomposición del AIBN) deducidos a partir de las energías de activación para la descomposición del AIBN .

Como se observa en la tabla IV, la relación $K_p / K_t^{1/2}$ aumenta con la concentración de Cloruro de zinc, lo que está de acuerdo con los resultados encontrados por Bamford (49) e Imoto (60). Este aumento puede ser debido a un incremento de K_p o a una disminución de K_t , sin embargo las concentraciones de Cloruro de zinc empleadas no alteran la viscosidad del sistema de forma apreciable y puede suponerse que no tienen un efecto significativo sobre los procesos de difusión que controlan la velocidad de terminación, hecho que Bamford (49) ha demostrado mediante experiencias con la técnica del sector rotatorio, por lo que la variación de la relación $K_p / K_t^{1/2}$ debe atribuirse a un aumento de la constante de propagación.

Este aumento de K_p es lógico teniendo en cuenta la reactividad del MMA como consecuencia de la formación del complejo con $ZnCl_2$.

2.3.2. - Estudio viscosimétrico -

Se han medido las viscosidades intrínsecas de los polímeros obtenidos tanto a 50 como a 65 °C (tabla V) y los pesos moleculares promedios se han determinado utilizando la ecuación de Fox y col. (67).

T A B L A V

- Pesos moleculares promedios de polímeros de Metacrilato de metilo obtenidos en presencia de Cloruro de zinc.

Tª °C	$[ZnCl_2]$ mol / l	Conversión % (peso)	$[\eta]$ C.C./gr.	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$1/\bar{P}_n \cdot 10^{-4}$
50	0,00	5,74	163,4	420,6	2,38
65	0,00	5,29	74,0	148,4	6,74
50	0,01	5,38	153,5	387,6	2,58
65	0,01	5,39	72,8	145,2	6,89
50	0,025	5,60	147,4	367,3	2,72
65	0,025	5,55	72,0	143,1	6,99
50	0,05	6,49	133,5	322,5	3,10
60	0,05	6,40	71,2	141,0	7,09
50	0,08	7,19	124,1	293,0	3,41
65	0,08	5,75	69,5	136,6	7,32
50	0,10	7,21	119,0	277,2	3,61
65	0,10	5,62	67,5	131,5	7,60

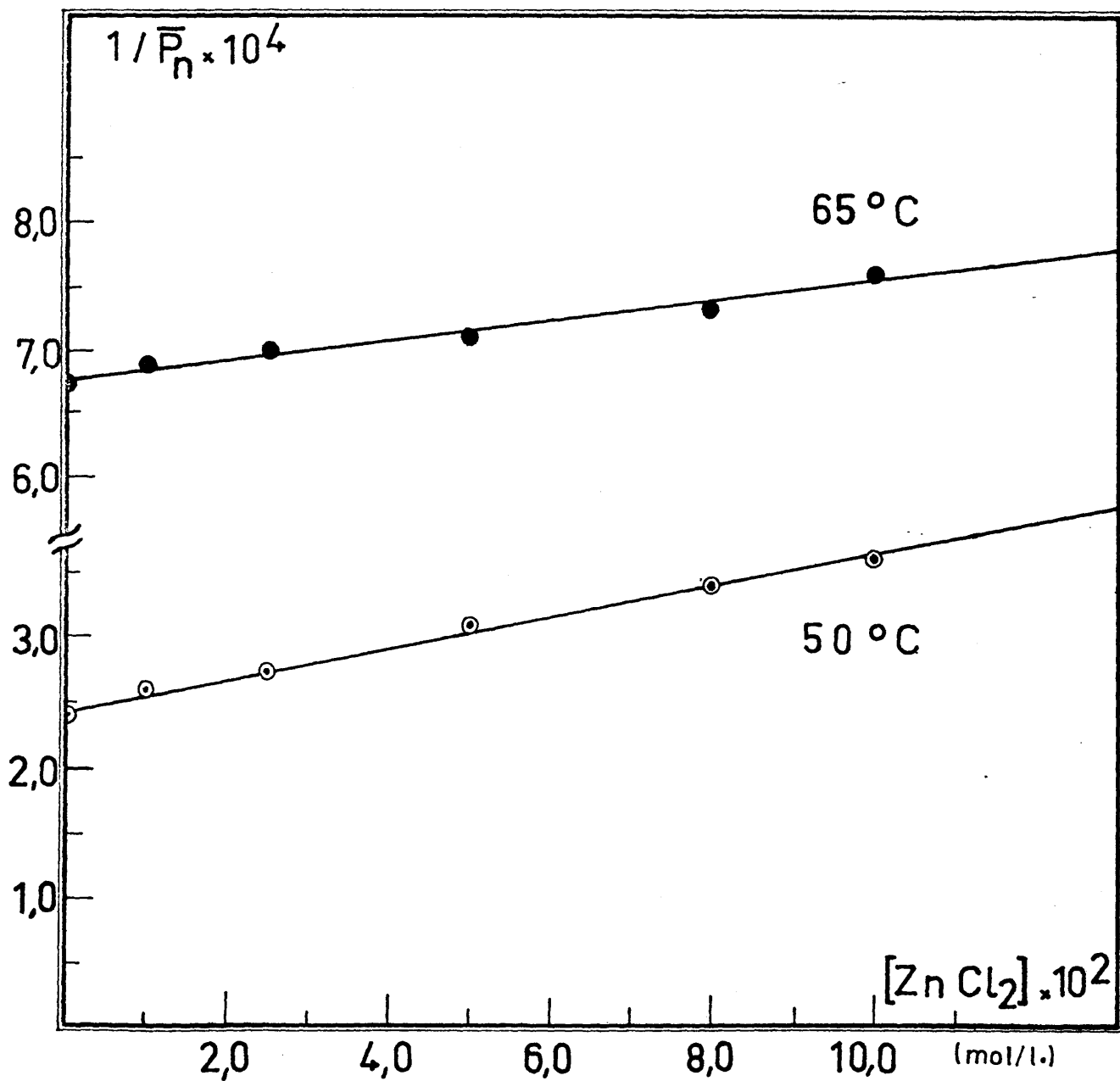


Fig. 10 - Variación del peso molecular con la concentración de $ZnCl_2$ en la polimerización radical de MMA en presencia de $ZnCl_2$.

En la figura 10 se observa como el inverso del grado de polimerización aumenta linealmente con la concentración de Cloruro de zinc, resultado que esta de acuerdo con el obtenido por Zubov y col. (57) en la polimerización de Metacrilato de metilo en presencia de AlCl_3 . Por otra parte, la variación relativa del inverso del grado de polimerización, es mayor para 50 que para 65 °C cuando se aumenta la concentración de ZnCl_2 .

La disminución del peso molecular probablemente es una consecuencia de reacciones de transferencia del complejo $\text{MMA} - \text{ZnCl}_2$, y el hecho de que la variación relativa del inverso del grado de polimerización sea mayor a 50 que a 65 °C, confirma por una parte que el Cloruro de zinc no participa en la etapa de iniciación de la reacción y por otro lado que el agente transferidor es el complejo $\text{MMA} - \text{ZnCl}_2$ el cual, a 65 °C puede desplazar el equilibrio hacia la formación de monómero libre.

2.4. - COPOLIMERIZACION DE METACRILATO DE METILO - METACRILATO DE ALILO EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC -

2.4.1. - Estudio cinético de la copolimerización a bajas conversiones -

La copolimerización de Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo se ha efectuado a $50 \pm 0,05$ °C empleando un 0,3 % molar de AIBN y concentraciones variables de cloruro de zinc. Las composiciones de la mezcla de alimentación nunca fueron superiores al 50 % de Metacrilato de alilo puesto que con composiciones superiores se obtienen productos entrecruzados a conversiones muy pequeñas .

Se ha estudiado gravimétricamente la variación del porcentaje de conversión para distintas concentraciones de $ZnCl_2$, comprobándose que la velocidad de copolimerización aumenta con la concentración de Cloruro de zinc siendo independiente de la composición monomérica en la alimentación (Tabla VI) resultado similar al obtenido para la copolimerización en ausencia de Cloruro de zinc.

En la tabla VI se puede observar como para cada concentración de Cloruro de zinc, al variar el porcentaje de Metacrilato de alilo en la alimentación, se obtienen valores similares de

la relación % conversión / tiempo , relacionada con la velocidad global de polimerización, pero sin embargo, al aumentar la - concentración de Cloruro de zinc, se produce un aumento de la - relación % conversión / tiempo.

Existe como en el caso de la homopolimerización del Metacrilato de metilo una participación del Cloruro de zinc en la copolimerización, a través no solo de la formación del complejo MMA - $ZnCl_2$ como especies moleculares mas activas, sino ademas de la formación de complejos de tipo MAA - $ZnCl_2$.

Como se ha visto en la sección 2.2. , la formación de complejos de tipo MMA - $ZnCl_2$ esta algo mas favorecida que la de complejos de tipo MAA - $ZnCl_2$ aunque dado que las constantes de equilibrio son parecidas, existe una fuerte competencia entre ellos.

Esto indica que para pequeñas concentraciones de Cloruro de zinc, el aumento de la velocidad de copolimerización se debe fundamentalmente a la participación de especies complejas de tipo MMA - $ZnCl_2$, mientras que al aumentar la concentración de Cloruro de zinc, las especies complejas de tipo MAA - $ZnCl_2$ van teniendo una participación en la contribución al aumento de velocidad.

T A B L A V I

Zn Cl ₂ mol/l.	% MAA (moles)	% Conv. (peso)	t. reacción (min.)	% Conv./ tiempo	Valor medio
0,00	0	5,40	65	0,083	0,083
	20	5,00	60	0,083	
	40	5,00	60	0,083	
	60	4,40	60	0,073	
	80	4,90	60	0,082	
0,025	0	5,38	40		0,160
	20	5,00	30	0,167	
	25	4,80	30	0,160	
	30	4,98	30	0,166	
	35	4,69	30	0,156	
	40	4,80	30	0,160	
	45	4,74	30	0,158	
	50	4,57	30	0,152	
0,050	20	5,13	30	0,171	0,169
	25	5,08	30	0,169	
	30	4,79	28	0,171	
	35	4,71	28	0,168	
	40	4,67	28	0,167	
	45	4,73	28	0,169	
	50	4,75	28	0,170	
0,080	20	4,84	25	0,194	0,192
	25	5,62	25	0,224	
	30	5,58	25	0,223	
	35	4,76	25	0,190	
	40	4,76	25	0,190	
	45	4,73	25	0,189	
	50	4,95	25	0,190	
0,100	20	4,42	23	0,201	0,211
	25	4,56	22	0,217	
	30	4,58	22	0,218	
	35	4,72	23	0,214	
	40	4,49	22	0,204	
	45	4,86	23	0,211	
	50	4,78	23	0,210	

2.4.2. - Cálculo de las relaciones de reactividad -

La determinación de las relaciones de reactividad de los monómeros en la copolimerización de Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo y concentraciones de Cloruro de zinc variables se ha efectuado, aplicando el método descrito por Fineman y Ross (45) de forma análoga a la copolimerización en ausencia de Cloruro de zinc. En la figura 11 se exponen los diagramas obtenidos para las concentraciones de Cloruro de zinc utilizadas.

En la tabla VII se recogen los valores de las relaciones de reactividad calculadas a partir de las rectas obtenidas en la figura 11, aplicando el método de mínimos cuadrados; los errores fueron calculados a partir de las desviaciones típicas en las pendientes y ordenadas en el origen.

Se observa que para concentraciones de 0,025 y 0,05 mol / l. de Cloruro de zinc, las relaciones de reactividad disminuyen con respecto a los valores correspondientes en ausencia de Cloruro de zinc (Tabla VII) , mientras que para concentraciones de 0,08 y 0,10 mol/l. las relaciones de reactividad aumentan para ambos monómeros con respecto a los valores en ausencia de Cloruro de zinc.

El producto de las relaciones de reactividad indica - que en el primer caso, se obtienen copolímeros con cierta tendencia a la alternancia mientras que en el segundo, parecen disponerse al azar.

$$\frac{F}{f}(f-1)$$

$[ZnCl_2] = 0,025 \text{ mol/l}$

$$\frac{F^2}{f}$$

2

4

6

$r_{MMA} = 0,53 \pm 0,03$
 $r_{AMA} = 0,50 \pm 0,08$

$$\frac{F}{f}(f-1)$$

$[ZnCl_2] = 0,05 \text{ mol/l}$

$$\frac{F^2}{f}$$

2

4

6

$r_{MMA} = 0,54 \pm 0,06$
 $r_{AMA} = 0,44 \pm 0,12$

$$\frac{F}{f}(f-1)$$

$[ZnCl_2] = 0,08 \text{ mol/l}$

$$\frac{F^2}{f}$$

2

4

6

$r_{MMA} = 0,79 \pm 0,06$
 $r_{AMA} = 1,25 \pm 0,10$

$$\frac{F}{f}(f-1)$$

$[ZnCl_2] = 0,10 \text{ mol/l}$

$$\frac{F^2}{f}$$

0

2

4

6

$r_{MMA} = 0,78 \pm 0,08$
 $r_{AMA} = 1,16 \pm 0,10$

Fig. 11 - Diagramas Fineman-Ross para la copolimerización radical de MMA y MAA en presencia de $ZnCl_2$.

T A B L A V I I

- Relaciones de reactividad para la copolimerización de Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo en presencia de Cloruro de zinc .

$[\text{ZnCl}_2] \cdot 10^2$ (mol/l.)	r_{MMA}	r_{MAA}	$r_{\text{MMA}} \cdot r_{\text{MAA}}$
0,0	$0,69 \pm 0,07$	$0,91 \pm 0,10$	0,63
2,5	$0,53 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,08$	0,26
5,0	$0,54 \pm 0,06$	$0,44 \pm 0,12$	0,24
8,0	$0,79 \pm 0,06$	$1,25 \pm 0,10$	0,99
10,0	$0,78 \pm 0,08$	$1,16 \pm 0,10$	0,90

Este comportamiento puede atribuirse a dos mecanismos de polimerización diferentes que logicamente dependen de la activación de los dos monómeros producida por la presencia de Cloruro de zinc como agente formador de complejos con el Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo.

En la bibliografía se encuentran descritos trabajos de copolimerización de monómeros polares tales como Acrlonitrilo y diversos esteres acrílicos y metacrílicos, activados por la presencia de Haluros metálicos mediante la formación de complejos de transferencia, con olefinas puras tales como Butadieno,

Isopreno, Estireno y Divinilbenceno (74) (75) (76) (77) .

En esos casos se obtienen copolímeros con tendencia a la alternancia como consecuencia de la diferente polaridad del monómero acomplejado con el ácido de Lewis y el monómero olefínico. Este último puede actuar como donador frente al monómero acomplejado lo que da lugar a una ordenación alternante en el copolímero.

En este caso, cuando la concentración de Cloruro de zinc es pequeña, la concentración de complejo de tipo MMA - $ZnCl_2$ debe ser mucho mayor que la de complejo MAA - $ZnCl_2$ de acuerdo con la tendencia relativa de ambos monómeros a formar el correspondiente complejo. Esto indica que un determinado número de especies de tipo MMA, activadas por la formación del complejo MMA - $ZnCl_2$, tienen una polaridad mas elevada que las especies de MAA en el medio de reacción y por lo tanto, las moléculas monoméricas de metacrilato de alilo pueden actuar como donadores relativos frente a las especies complejas de MMA - $ZnCl_2$ produciendose copolímeros con una ordenación mas alternante que en el caso de la copolimerización en ausencia de Cloruro de zinc.

Cuando se aumenta la concentración de Cloruro de zinc, el número de especies complejas de tipo MMA - $ZnCl_2$ aumenta, pero a la vez lo hace el número de especies complejas de tipo MAA - $ZnCl_2$ y aunque en todos los casos la concentración de comple-

jo MMA - $ZnCl_2$ es mayor que la del complejo MAA - $ZnCl_2$, la concentración de monómeros libres va disminuyendo.

Esto supone que aumenta el número de especies polares activadas por el cloruro de zinc, pero disminuye el número de especies menos polares (monómeros libres) que pudieran actuar como donadores frente a los complejos en la copolimerización, lo que originaría una ordenación con tendencia al azar en la copolimerización.

Zubov, Kavanov y col. (78) copolimerizan Metacrilato de metilo con Acrilato de metilo y Metacrilato de metilo con Acrilato de butilo en presencia de Cloruro de zinc y encuentran que la copolimerización se acelera en presencia de Cloruro de zinc y los monómeros presentan una marcada tendencia a disponerse al azar. Sin embargo, las cantidades de Cloruro de zinc utilizadas son superiores a $10 \cdot 10^{-2}$ mol/l. por lo que no pueden observar la tendencia de los monómeros a disponerse alternantemente cuando se emplean concentraciones muy bajas de Cloruro de zinc.

En definitiva, para las copolimerizaciones con una pequeña concentración de Cloruro de zinc, se favorece un mecanismo de polimerización relativamente alternante, mientras que para concentraciones superiores de cloruro de zinc, el aumento del número de especies con polaridad mas acusada da lugar a un mecanismo de copolimerización relativamente al azar.

C A P I T U L O

I I I

PROPIEDADES DE LOS COPOLIMEROS DE METACRILATO DE METILO

Y METACRILATO DE ALILO

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

El estudio de la polimerización de monómeros diénicos y su copolimerización con monómeros vinílicos, cuando conducen a polímeros o copolímeros entrecruzados e insolubles, es complicado y existen pocos antecedentes en la bibliografía. La investigación en este campo se ha realizado mas en la gran familia de los elastómeros que en la de los plásticos.

En general las estructuras entrecruzadas pueden ser obtenidas de dos formas diferentes :

1º - Mediante la unión de moléculas lineales por medio de compuestos denominados entrecruzantes o agentes de entrecruzamiento, capaces de reaccionar con algún grupo activo de dos macromoléculas independientes. El ejemplo mas típico de este caso es la vulcanización del caucho, o la reticulación de poliesteres no saturados con compuestos vinílicos tales como el Estireno. En cualquier caso, conduce a la formación de una estructura de malla infinita.

2º - La polimerización de moléculas de funcionalidad superior a dos para dar estructuras de alto peso molecular mas o menos ramificadas y eventualmente, estructuras con un entrecruzamiento continuo . Dentro de este tipo esta la condensación de moléculas tri o tetrafuncionales y la polimerización radical

de monómeros diénicos no conjugados o su copolimerización con monómeros vinílicos.

Según Flory (79) y otros investigadores (80) (81) en las reacciones de entrecruzamiento, y en general en todas las polimerizaciones en las que pueda aparecer entrecruzamiento, la gelación no tiene lugar, hasta que la reacción de polimerización o copolimerización no alcanza un valor crítico que se determina por la relación

$$b_c = 1 / f - 1 \quad [38]$$

donde (b_c) es el valor crítico del coeficiente de ramificación b , que se define como la probabilidad de que un grupo funcional de un agente entrecruzante se una al de otra unidad; (f) es la funcionalidad del agente entrecruzante. El coeficiente de ramificación b , está relacionado con la extensión de la reacción. Por supuesto, la gelación no se produce completamente a la extensión de la reacción determinada por b y el gel contiene muchas moléculas no unidas a la estructura reticulada.

En el entrecruzamiento de grandes moléculas poliméricas por un agente entrecruzante, como es el caso de la vulcanización del caucho, la gelación comienza cuando hay un entrecruzamiento para cada dos moléculas de polímero original, mientras que en la polimerización de monómeros diénicos no conjugados o en su copolimerización con monómeros vinílicos, la gelación comienza cuando hay un entrecruzamiento o unión entre dos radicales en crecimiento

temente a través de los grupos no saturados que contienen las cadenas radicálicas en propagación. En ambos casos, una pequeña cantidad de agente entrecruzante o monómero diénico, puede originar la gelificación, apareciendo una serie de retículos o mallas tanto más numerosas cuanto mayor es la concentración de agente reticulante o monómero diénico, con una gran diversidad de formas que dependen de la disposición relativa de las cadenas en el momento de producirse la gelificación y durante el curso de la misma.

De esta forma, cuando la reacción se lleva a conversión total, los polímeros que se obtienen pueden presentar una características peculiares y diferentes a las del polímero original no entrecruzado, obtenido en ausencia de agente entrecruzante.

Los polímeros entrecruzados, pueden tener una gran variedad de estructuras y es importante tratar de caracterizar algunos de los parámetros estructurales tales como la densidad de entrecruzamiento, la cantidad de polímero no entrecruzado, la perfección del entrecruzamiento, etc. Estos parámetros estructurales pueden estudiarse mediante métodos químicos indirectos, medidas de hinchamiento, extracción en disolventes, temperaturas de transición vítrea y estudio de propiedades mecánicas.

En este capítulo , se estudian los copolímeros de metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo preparados en masa y

a conversión total, tanto en ausencia como en presencia de Cloruro de zinc.

Para ello se han tenido en cuenta las características de la polimerización expuestas en el capítulo primero y las peculiaridades de la polimerización en presencia de Cloruro de zinc descritas en el segundo capítulo, realizándose medidas de hinchamiento, extracción con disolventes, determinación de temperaturas de transición vítrea, estudios de resistencia a la tracción y finalmente la estabilidad térmica de los copolímeros.

3.1. - METODOS EXPERIMENTALES

3.1.1. - Purificación de reactivos -

Tanto los monómeros como el iniciador se han purificado de la forma descrita anteriormente. El Cloruro de zinc ha sido sometido al mismo tratamiento descrito en el capítulo II.

3.1.2. - Métodos de polimerización -

Se han polimerizado por vía radical, Metacrilato de metilo (MMA), Metacrilato de alilo (MAA) y mezclas de ambos monómeros obteniéndose polímeros o copolímeros a conversión total - utilizando como iniciador 2,2' Azobisisobutironitrilo (AIBN) en una proporción del 0,3 % molar con respecto a la concentración global de monómeros. También han sido obtenidos copolímeros en presencia de Cloruro de zinc siguiendo en ambos casos la técnica de colada para la polimerización en masa, de la forma que a continuación se describe:

Se prepararon en ampollas de vidrio Pyrex, mezclas de monómeros para un intervalo de composiciones entre 0 y 100 % de Metacrilato de alilo con la cantidad de iniciador requerida para cada caso; cuando se realizó la polimerización en presencia de Cloruro de zinc, fué utilizada una mezcla monomérica que contenía el 5 % (molar) de Metacrilato de alilo con un intervalo de concentraciones de Cloruro de zinc entre 0,25 y $1,0 \times 10^{-1}$ mol/l.

Las ampollas fueron introducidas en un baño termosta-
tizado a $50 \pm 0,05$ °C, el tiempo necesario para obtener un pre-
polímero siruposo que se trasvasó a un recipiente formado por -
dos placas de vidrio con un separador de corcho de 3 mm. de es-
pesor recubierto de celofán o cinta de Teflón.

Estas placas fueron introducidas en una estufa termos-
tatizada a 50 ± 1 °C durante 24 horas y posteriormente, se aumen-
tó la temperatura a 90 ± 1 °C durante 24 horas mas para asegurar
su conversión total. Finalmente, las placas de vidrio fueron sepa-
radas obteniendose planchas transparentes e incoloras de políme-
ros o copolímeros.

3.1.3. - Caracterización -

- a) - Extracción de la fracción soluble de
los copolímeros.

Las planchas de copolímeros de Metacrilato de Metilo-
Metacrilato de alilo fueron trituradas en pequeños fragmentos y
sometidas a extracción en extractores de flujo continuo Soxhlex
utilizando como disolventes, Benceno, Acetona y Cloroformo.

Despues de un periodo de tratamiento de 72 horas, las
soluciones de polímero fueron precipitadas con Metanol y secadas
en estufa de vacío a 50 °C hasta peso constante. El polímero so-
luble obtenido fue analizado mediante RMN.

b) - Medida de las relaciones de
Hinchamiento :

Se introdujeron pequeños bloques de las planchas obtenidas en Benceno durante varios días a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio, renovando frecuentemente el disolvente y estudiando gravimétricamente la absorción de disolvente durante el tiempo de tratamiento.

c) - Temperaturas de transición
vítrea.

Se han medido las temperaturas de transición vítrea de los polímeros y copolímeros obtenidos en ausencia y en presencia de Cloruro de zinc, utilizando el método de Differential Scanning Calorimetry (D.S.C.) con una célula de D.S.C. (Dupont) acoplada a un analizador térmico diferencial (D.T.A.) Dupont - 900 .

Las muestras se prepararon mecánicamente en forma de discos con un diámetro de 4 mm. y un espesor de 0,8 a 1,0 mm. con al menos una de sus caras pulidas. De esta forma el disco se ajusta perfectamente a la cápsula.

La velocidad de calentamiento empleada en todos los casos fue de 10 ° C / min .

d) - Termogravimetrías -

Se estudió la estabilidad térmica de los polímeros y copolímeros obtenidos a conversión total, en ausencia y presencia de Cloruro de zinc, siguiendo la técnica de análisis térmico gravimétrico (TGA) utilizando un analizador termogravimétrico Dupont 950 acoplado a un analizador térmico diferencial Dupont 900.

Esta técnica estudia la pérdida de peso de una muestra en función de la temperatura cuando se la somete a un calentamiento con una velocidad rigurosamente controlada que en este caso fue de 10 °C / min. Para ello se sometieron a ensayo muestras de 25 - 30 mgr. de peso en atmósfera inerte de Nitrógeno seco para evitar la posible degradación oxidativa.

La ventaja de esta técnica frente a otros métodos isotérmicos está en la sencillez del método y en la información que puede obtenerse de una sola medida, lo que evita las posibles variaciones en las condiciones de realización de los ensayos y reduce la cantidad de muestra necesaria para ellos.

3.1.4. - Propiedades mecánicas -

Se ha estudiado la resistencia a la tracción de nueve probetas normalizadas de copolímeros preparados a conversión total con composiciones entre el 0 y el 20 % de MAA en el medio

de reacción con un "Instron" y a una velocidad de alargamiento constante de 2 mm. / min.

Las probetas de cada serie fueron ensayadas a cinco temperaturas diferentes (20 , 30 , 40 , 50 , y 75 °C) y para cada temperatura se utilizaron cinco probetas, tomándose el valor medio del resultado de los ensayos.

Para evitar al máximo errores experimentales, las probetas fueron preparadas mecánicamente con ayuda de un plantógrafo y una plantilla normalizada. Las características dimensionales de las probetas fueron :

separación entre marcas	:	34,5 mm.
espesor de la probeta	:	2,5 mm.
anchura de la probeta	:	3,9 mm.

De forma análoga ha sido analizada la resistencia a la tracción de copolímeros preparados en presencia de Cloruro de zinc con cuatro series de cinco probetas de composición monomérica constante (5 % molar de Metacrilato de alilo) y concentraciones de Cloruro de zinc entre 0,25 y $1,0 \times 10^{-1}$ mol/l.

Los ensayos fueron realizados a una temperatura constante de 40 °C y con una velocidad de alargamiento de 2 mm. / min. Las características dimensionales de estas series de probetas fueron las descritas anteriormente.

3.2. - PROPIEDADES DE LOS COPOLIMEROS -

Cuando se obtiene, mediante copolimerización radical de un monómero bifuncional y un monómero tetrafuncional, copolímeros entrecruzados, la formación de la macromolécula esta gobernada por las leyes de la probabilidad, la concentración de los dos monómeros y las relaciones de reactividad correspondientes.

El resultado es que la longitud de secuencias lineales comprendidas entre los puntos de ramificación, o nudos, presenta una distribución mas o menos ancha, lo que implica una heterogeneidad en el tamaño de la red.

Por otra parte, el punto gel, se alcanza a conversiones cada vez más pequeñas cuanto mayor es la concentración de monómero tetrafuncional, por lo que el conjunto del medio de reacción, polímero tridimensional y monómeros, se encuentra en un edificio geoméricamente definido.

Cuando la polimerización avanza, la red llega a ser cada vez mas densa a medida que el porcentaje de conversión aumenta y las características del producto final obtenido, difieren sensiblemente a las del polímero en el punto gel.

La copolimerización de metacrilato de metilo y metacrilato de alilo, transcurre a través de un mecanismo inter-intramolecular que da lugar a la formación de estructuras cíclicas en

el seno de la espina dorsal y estructuras no saturadas como ramificaciones de la propia cadena macromolecular que originan - un crecimiento tridimensional de las cadenas, produciendo la gelificación y el entrecruzamiento del producto de reacción.

La insolubilidad de los copolímeros obtenidos a conversión total obliga a estudiar por métodos químicos indirectos, físicos o mecánicas sus propiedades para tratar de conocer las características de la red tridimensional.

3.2.a. - EXTRACCION DE LA FRACCION SOLUBLE DE
LOS COPOLIMEROS -

Uno de los métodos para caracterizar los parámetros estructurales de los copolímeros entrecruzados, es la obtención y análisis de la parte soluble de los mismos.

En la tabla I y en la figura 1 se muestran los resultados obtenidos y como puede observarse, al utilizar Benceno, Acetona y Cloroformo como disolventes, existen tres comportamientos diferentes :

Con benceno, en todos los casos la cantidad de material extraído, era insuficiente para lograr su determinación por pesada.

Con Acetona, se extrae una fracción soluble que no llega a ser superior al 3 % para copolímeros con un 1 % de Metacrilato de alilo y va disminuyendo hasta un 0,5 % para copolímeros con un tres y un 4 % de metacrilato de alilo. Para composiciones superiores no puede determinarse el porcentaje de material extraído.

Con Cloroformo, se extrae mayor porcentaje de fracción soluble, 16 % para copolímeros con un 1 % de Metacrilato de alilo y un 1,4 % para copolímeros con un 3 % de metacrilato de Alilo.

T A B L A I

- Extracción de la fracción soluble de copolímeros MMA-
MAA , obtenidos a conversión total .

% MAA (moles) Alimentación	Disolvente	Fracción soluble (% en peso)
0,00	Benceno	100
	Acetona	100
	Cloroformo	100
1,00	Benceno	-
	Acetona	3,00
	Cloroformo	16,10
2,00	Benceno	-
	Acetona	0,60
	Cloroformo	5,10
3,00	Benceno	-
	Acetona	0,50
	Cloroformo	1,40

Cuando la fracción soluble no pudo determinarse por pesa da, la fracción insoluble fué secada en estufa de vacío a 50 °C hasta peso constante y su peso resultó ser siempre superior al peso de la muestra antes de ser tratada, en todos los disolventes utilizados los que indica una retención del disolvente entre las

FRACCION SOLUBLE EN FUNCION
DEL PORCENTAJE DE MAA.PARA
COPOLIMEROS OBTENIDOS A
CONVERSION TOTAL.

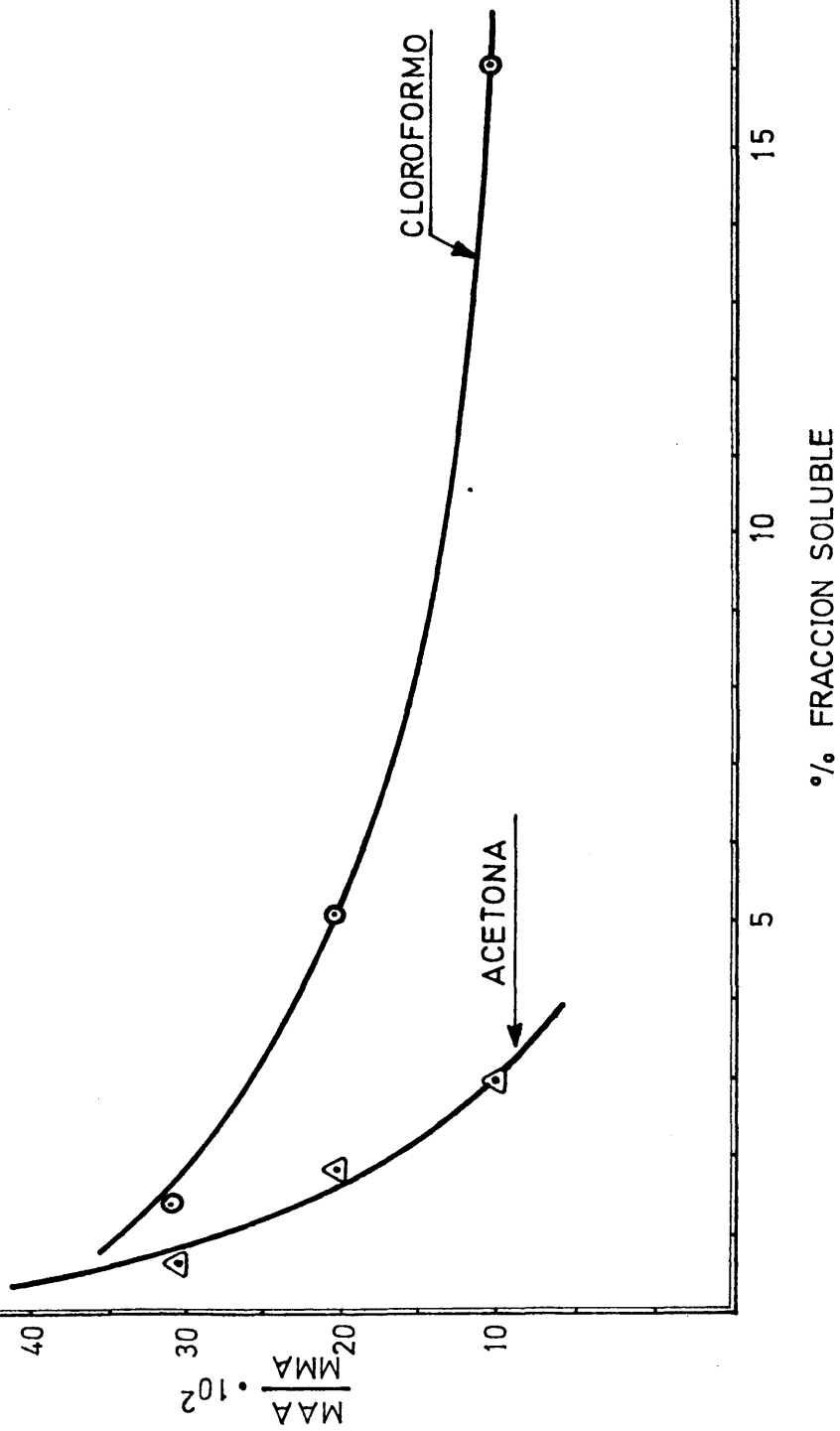


Figura 1

redes entrecruzadas. Un comportamiento similar, se presente en - copolímeros de metacrilato de metilo y dimetacrilato de tetra-
etilén glicol (85) .

La parte soluble extraída fue analizada mediante RMN y resultó ser Polimetacrilato de metilo puro. Este hecho parece indicar, que cuando el porcentaje de Metacrilato de alilo es relativamente pequeño, los retículos formados retienen en su inte-
rior Metacrilato de metilo que posteriormente polimeriza.

Este resultado es una consecuencia de la mayor proporción de metacrilato de metilo en el medio de reacción que actúa como monómero reactivo y como disolvente activo.

Los valores de las relaciones de reactividad, estudiadas en el apartado 1.3.2. , indican que las moléculas de metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo presentan una reactividad - muy parecida por lo que la copolimerización se desarrolla hasta que se consuma el metacrilato de alilo y posteriormente, el Metacrilato de metilo en exceso daría lugar al homopolímero.

3.2.b. - HINCHAMIENTO

Cuando un polímero se disuelve, existe una fase previa a la disolución, por la cual, las moléculas de disolvente se difunden en el interior de la masa del polímero, hinchándole, hasta lograr la separación de las cadenas y su incorporación a la disolución, venciendo las fuerzas intermoleculares de tipo de Van der Waal's que las mantienen unidas entre si.

Pero cuando un polímero no es soluble, existe exclusivamente una difusión del disolvente a la masa del polímero y una difusión del disolvente de la masa del polímero al medio, produciendo el hinchamiento del polímero.

El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de difusión del disolvente al polímero es igual a la velocidad de difusión del disolvente, del polímero al medio.

Cuando se trata de polímeros o copolímeros entrecruzados, el proceso de difusión puede durar minutos, días o semanas dependiendo de la naturaleza del polímero o copolímero y de su densidad de entrecruzamiento.

En el caso de copolímeros de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo, las cadenas macromoleculares están unidas intermolecularmente por medio de enlaces covalentes como consecuencia de la reacción de los grupos no saturados que cuelgan de la espina dorsal de una cadena polimérica con los de otra

cadena, directamente o a través de la incorporación de unidades monoméricas a los extremos reactivos de dichas cadenas y como se observa en la figura 2 , cuanto mayor es la concentración - del monómero que puede dar lugar a entrecruzamiento (MAA) , - mayor es el tiempo que tarda el sistema en llegar al equilibrio y menor es el porcentaje de disolvente absorbido por la muestra.

La relación de hinchamiento en peso de un gel, en equilibrio con un disolvente dado, se define como la relación entre su peso en el estado "hinchado" y su peso inicial (82) :

$$G = \frac{\text{Peso del polímero hinchado}}{\text{Peso del polímero seco}} \quad [39]$$

En la tabla II se muestran los resultados obtenidos para los copolímeros preparados con distintos porcentajes de Metacrilato de alilo, una vez alcanzado el equilibrio, para lo que fue necesario un tratamiento de 50 días en el caso mas desfavorable.

Como se observa en la figura 3 , el copolímero preparado con un 1 % de metacrilato de alilo, tiene una relación de hinchamiento en peso $G = 3$ y para el intervalo de composiciones estudiado, la relación de hinchamiento en peso disminuye a medida que aumenta el porcentaje de metacrilato de alilo en la alimentación hasta composiciones del 15 % en Metacrilato de alilo. Para composiciones superiores, la relación de hinchamiento disminuye muy poco con la concentración de Metacrilato de alilo.

T A B L A I I

- Absorción de disolvente para copolímeros MMA - MAA
preparados con distintos porcentajes de MAA en la alimentación.

Tiempo (días)	% disolvente absorbido (peso)			
	1 % MAA	2 % MAA	3 % MAA	4 % MAA
1,15	13,58	4,95	1,12	0,90
2,21	36,37	16,47	2,91	2,11
3,10	59,58	33,41	5,95	4,14
4,50	92,83	63,82	12,73	9,21
5,10	104,64	74,30	14,60	11,63
7,05	128,66	99,61	24,54	18,49
9,13	150,93	120,47	33,95	27,45
10,13	160,62	130,16	41,57	32,04
11,67	172,50	139,20	49,50	39,10
13,30	181,50	148,50	58,00	45,80
15,00	188,10	152,20	66,10	52,30
17,30	195,37	156,00	76,37	60,26
21,00	203,29	157,17	89,86	72,96
24,10	207,56	157,93	100,74	82,60
26,10	209,10	158,50	107,91	90,69
30,20	210,03	158,90	113,78	98,33
32,50	210,50	159,60	117,20	104,90
38,10	211,57	160,45	120,60	108,80
46,10	212,30	161,20	122,30	111,20

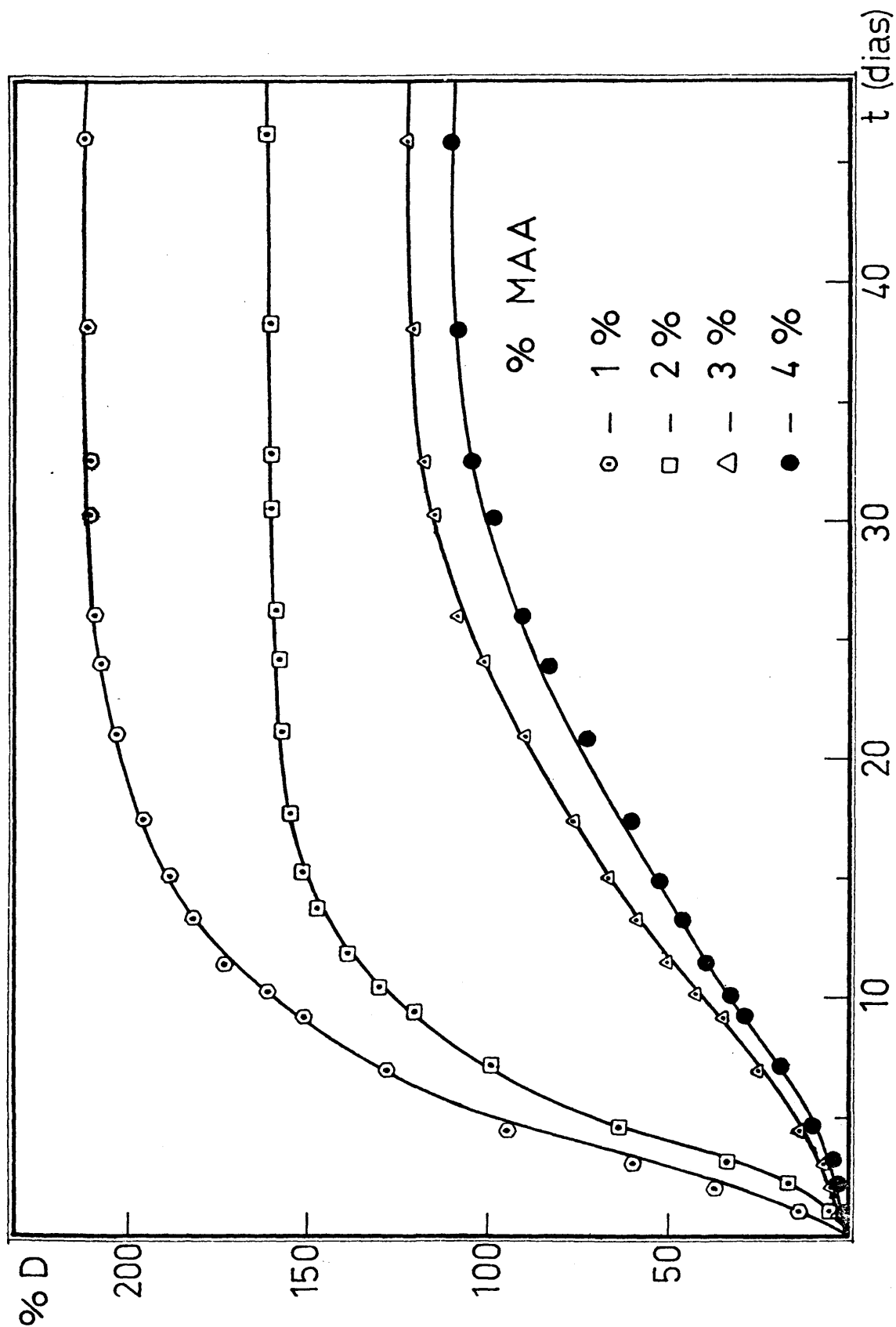


Fig. 2 - Absorción de disolvente en función del tiempo para copolímeros preparados a conversión total.

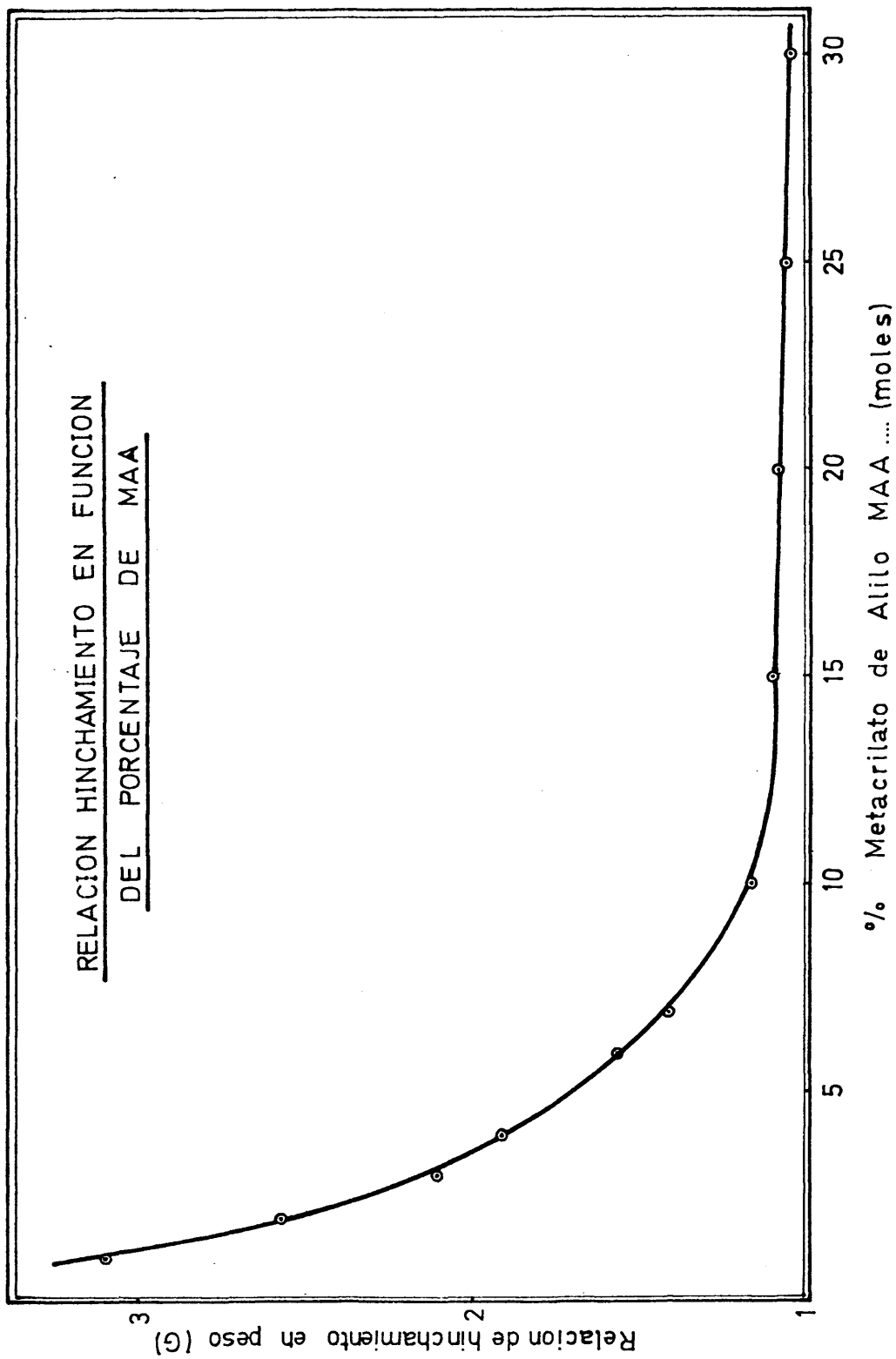


Figura 3

La relación de hinchamiento en el equilibrio, invariablemente decrece al aumentar el grado de entrecruzamiento (46) por lo que estos resultados indican que a medida que aumenta el porcentaje de metacrilato de alilo en la alimentación, los copolímeros presentan mayor densidad de entrecruzamiento dando lugar a retículos cada vez mas pequeños, en los que es mas difícil la penetración del disolvente, de tal manera que para copolímeros preparados con composiciones por encima del 40 % de Metacrilato de alilo en la alimentación, la exposición de pequeños bloques de copolímero a la acción del disolvente, no da lugar al hinchamiento del mismo sino a una fractura del material en pequeños fragmentos, lo que esta de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos con materiales entrecruzados - (83) (84) en los que se presenta este fenómeno cuando el grado de entrecruzamiento de los polímeros es lo suficientemente elevado para que no puedan hincharse con facilidad.

Se ha observado, que aunque la fractura del bloque se produce al azar, las piezas que se forman son tanto mas pequeñas cuanto mayor es el porcentaje de MAA en la alimentación.

Asi mismo, los resultados obtenidos para las relaciones de hinchamiento en el equilibrio, confirman la evolución de las estructuras copoliméricas descritas en el capítulo anterior. Como alli se mencionó, el porcentaje de estructuras no saturadas aumenta al aumentar la concentración de Metacrilato de alilo

en la alimentación y el mecanismo de propagación intermolecu -
lar se ve favorecido al aumentar la conversión.

Al aumentar el porcentaje de estructuras no saturadas
aumenta la probabilidad de que estas reaccionen con moléculas
monoméricas o con estructuras no saturadas de otro macrorradical
dando lugar a mayor puntos de entrecruzamiento y aumentando
por tanto la densidad del mismo.

3.2.c. - TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA -

El entrecruzamiento de un polímero lineal o ramificado obtenido por copolimerización de un monómero vinílico tal como el Metacrilato de metilo y otro divinílico (Metacrilato de allo) incrementa generalmente la temperatura de transición vítrea como ha sido demostrado en trabajos anteriores (86) (87) (88) (89) (90) (91) .

Cuando se copolimerizan monómeros vinílicos (MMA) con monómeros divinílicos (MAA) capaces de producir el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, se produce un cambio simultaneo en la composición del copolímero y en el grado de entrecruzamiento al variar la composición de la mezcla monomérica, por lo que la temperatura de transición vítrea depende tanto de su composición como del grado de entrecruzamiento.

Se puede considerar que la variación en la T_g , causada por el cambio en la composición de los copolímeros de MMA - MAA con respecto al Polimetacrilato de Metilo puro ($\Delta_c T_g$) y la variación causada por la introducción de extremos entrecruzantes en el polímero de composición C ($\Delta_p T_g$) son independientes entre si y aditivos (92) .

El incremento total de la temperatura de transición vítrea (ΔT_g) con respecto a un polimetacrilato de metilo no entrecruzado viene dado por la ecuación (92)

$$\Delta T_g = \Delta c T_g - \Delta \rho T_g \quad [40]$$

siendo $\Delta c T_g = T_g(c,0) - T_g(0,0) \quad [41]$

donde $T_g(0,0)$ es la temperatura de transición vítrea del Polimetacrilato de metilo puro y $T_g(c,0)$ la de un copolímero de composición (C) no entrecruzado.

$$\Delta \rho T_g = T_g(c,\rho) - T_g(c,0) \quad [42]$$

donde $T_g(c,\rho)$ es la temperatura de transición vítrea de un copolímero de composición (C) y grado de entrecruzamiento (ρ) por lo que

$$\Delta T_g = T_g(c,\rho) - T_g(0,0) \quad [43]$$

ecuación en la que se incluyen los dos efectos sobre la T_g de los copolímeros. Al término ($\Delta c T_g$) se le denomina efecto del copolímero y al término ($\Delta \rho T_g$) efecto del entrecruzamiento.

El efecto del entrecruzamiento siempre aumenta la T_g y parece ser prácticamente de la composición química, pero sin embargo, dependiendo de su naturaleza química, el efecto del copolímero puede aumentar o disminuir la T_g (91) .

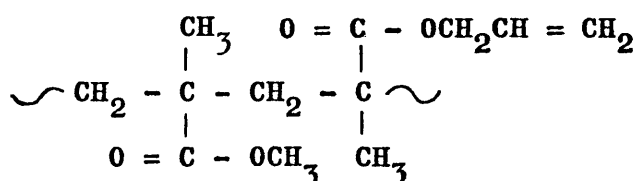
La medida de la T_g de polímeros o copolímeros entrecruzados, es tanto más difícil cuanto mayor es el entrecruzamiento ya que la variación de la capacidad calorífica del sistema se hace más pequeña. Del mismo modo, la diferencia entre los coefi-

cientes de dilatación cúbica α y β , antes y después de la Tg para polímeros entrecruzados van siendo más parecidas (92) por lo que la aplicación de la técnica dilatométrica para la medida de Tg, no mejoraría la precisión de los resultados apreciablemente.

Para los copolímeros de Metacrilato de metilo - metacrilato de alilo, ha sido posible medir al valor de la Tg con suficientes garantías para muestras preparadas con un intervalo de Metacrilato de alilo en la alimentación entre el 0 y el 30 % y su variación con respecto a la concentración de MAA en el medio de reacción se expone en la figura 4 .

Como consecuencia del mecanismo de propagación competitivo, inter - intramolecular, el efecto del copolímero se debe:

1º - A la incorporación de unidades de Metacrilato de alilo, que no altera la estructura de la espina dorsal con respecto al polimetacrilato de metilo puro aunque da lugar a sustituyentes con un mayor número de átomos de carbono que contienen - un resto no saturado que evoluciona para dar lugar a reticulación .



2º - A la formación de estructuras cíclicas de tipo - lactónico a través de un mecanismo intramolecular en el -

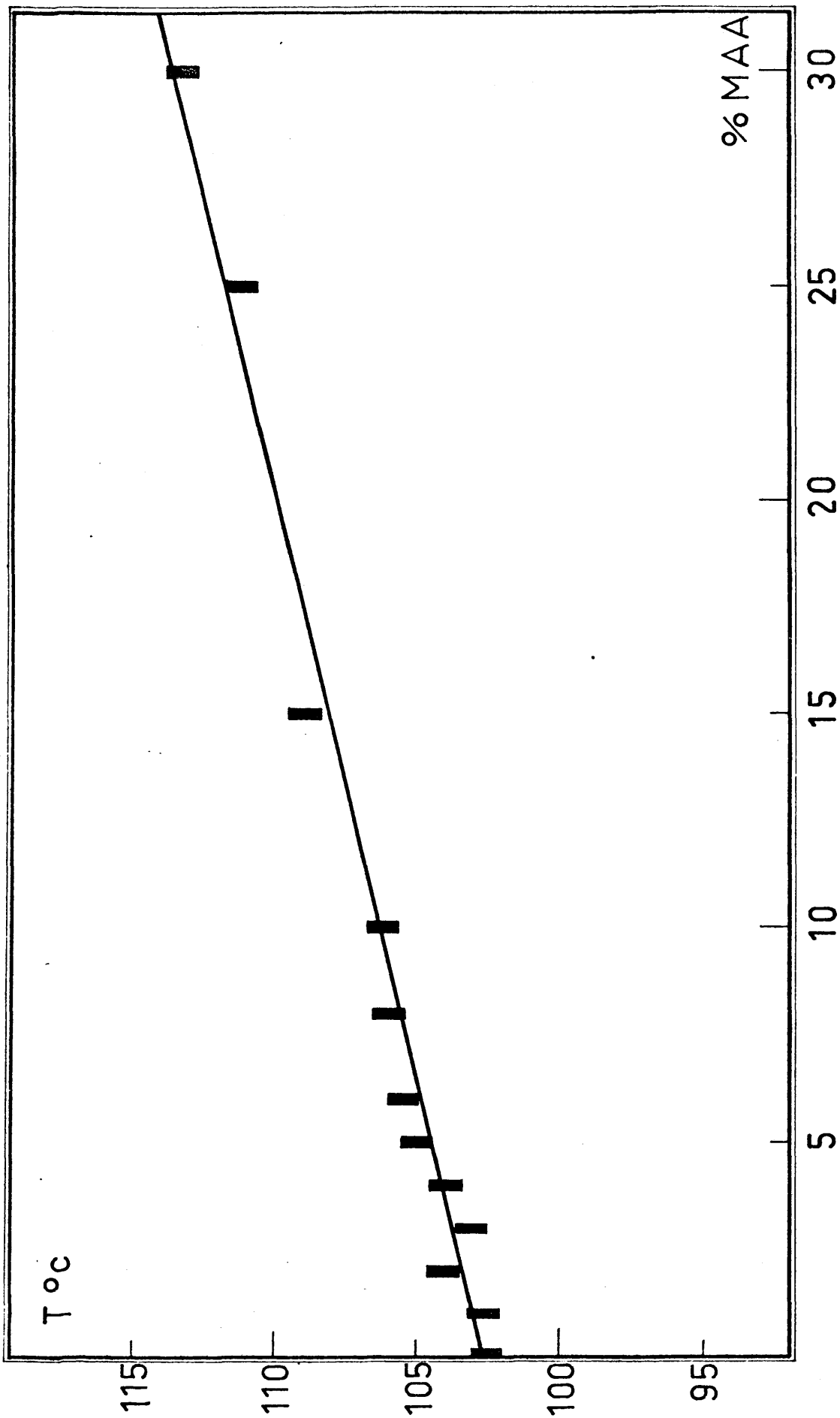
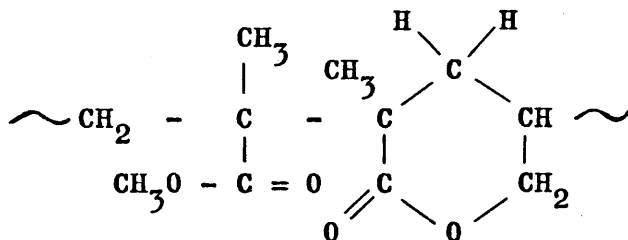


Fig. 4 - Variación de T_g para copolímeros preparados a conversión total con distintos porcentajes de MAA .

seno de la espina dorsal del copolímero, lo que producirá un pe queño aumento de la rigidez de las cadenas poliméricas.



Como se ha mencionado anteriormente, el mecanismo de pó limerización intramolecular no esta favorecido con la técnica de polimerización empleada y la formación de estructuras cícli cas es tanto mas difícil cuanto mayor es el porcentaje de con- versión por lo que es de esperar que la contribución de tales estructuras cíclicas al efecto del copolímero sea muy pequeña.

La reticulación de los copolímeros de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo, aparece a causa de que las unida des de MAA que se incorporan a las cadenas en crecimiento y no sufren ciclación (que son la mayoría) contienen, como anterior- mente se ha mencionado, un extremo no saturado reactivo que evo luciona para dar lugar a entrecruzamiento.

Como la copolimerización se realiza en masa, la viscosi dad del medio de reacción aumenta tanto mas bruscamente cuanto mayor es el porcentaje de MAA en la alimentación; este aumento brusco de viscosidad favorece la reacción intermolecular de pro pagación dando lugar a un mayor número de estructuras insatura- das y consecuentemente aumentando los puntos de entrecruzamiento

que dan lugar, como se ha comprobado en los apartados 3.2.a. y 3.2.b. , a copolímeros mas densamente entrecruzados cuanto mayor es el porcentaje de Metacrilato de alilo en la alimentación.

El aumento de la Tg con la densidad de entrecruzamiento es una consecuencia de la formación de redes tridimensionales - unidas por puentes covalentes intermoleculares que originan una disminución de la posibilidad de que los grupos atómicos de la cadena puedan sufrir movimientos conjuntos localizados o rotaciones libres de segmentos de cadena alrededor del eje principal de la cadena polimérica. Cuanto mayor es el entrecruzamiento, menor es el tamaño de mallas y por lo tanto será necesario elevar la temperatura para que se produzca la rotación libre de segmentos de cadena.

La similitud estructural entre el Metacrilato de metilo y el Metacrilato de alilo, junto con el hecho de que en el copolímero final entrecruzado el porcentaje de estructuras - lactónicas es relativamente pequeño, hace suponer que el efecto del copolímero no ejerce marcada influencia sobre la Tg , siendo debido su aumento fundamentalmente al efecto del entrecruzamiento.

3.2.d. - ESTABILIDAD TERMICA -

El comportamiento térmico de los sistemas poliméricos esta intimamente relacionado con la microestructura y la naturaleza de las cadenas poliméricas .

La estabilidad térmica relativa entre polímeros, se ha determinado pirolizando muestras durante periodos determinados de tiempo a una cierta temperatura y representando las pérdidas de peso en función de la temperatura (93) o siguiendo los cambios de peso en función del tiempo a una determinada temperatura bajo una serie de condiciones experimentales previamente fijadas (94) .

Sin embargo, el método mas ampliamente utilizado por su rapidez y precisión es el método termogravimétrico, técnica termogravimétrica que sigue los cambios en peso de un material en función de la temperatura (95) . Esta técnica dinámica depende apreciablemente de las condiciones experimentales y una estricta comparación de estabilidades térmicas solamente puede seguirse, analizando las muestras a comparar bajo idénticas condiciones experimentales (95) .

Se han realizado numerosos estudios termogravimétricos sobre copolímeros lineales y en general la estabilidad térmica del copolímero se encuentra entre las estabilidades térmicas de los homopolímeros y cambia de forma regular con la composición

del copolímero, sin embargo, la distribución de las unidades comonoméricas en el copolímeros también influyen en la estabilidad.

Así, Baer (96) estudia termogravimétricamente copolímeros de bloque, copolímeros al azar y homopolímeros de Estireno y α -Metilestireno y la curva de pérdida de peso en los copolímeros al azar es uniforme y se encuentra entre las de los homopolímeros, mientras que los copolímeros de bloque muestran una pérdida inicial de peso que aproximadamente corresponde al contenido en comonomero.

Los estudios de estabilidad térmica de polímeros entrecruzados se ha centrado fundamentalmente en polímeros de condensación tales como poliésteres, resinas de fenol - formaldehído, resinas furánicas, resinas de Melamina y urea - formaldehído (97) .

Los estudios de estabilidad térmica de estos tipos de resinas presentan problemas muy complejos ya que los compuestos implicados presentan una estructura química muy variada y una funcionabilidad muy diferente. Así, polímeros reactivos obtenidos a base de propilén glicol y Anhídrido Ftálico , entrecruzados con un monómero vinílico tal como el estireno, poseen muy baja estabilidad térmica, pero cuando se entrecruzan con cianurato de Triálilo aumentan su termoestabilidad (98) (99) (100)

La estabilidad térmica de copolímeros vinílicos entre-

cruzados no ha sido muy estudiada y siempre se ha comparado - con la estabilidad térmica del homopolímero lineal del comonómero monofuncional. Así, comparando las estabilidades térmicas de copolímeros de Estireno - Divinilbenceno y Estireno - Trivinilbenceno con la estabilidad térmica del Estireno (101) (102) (103), se observa que la estabilidad térmica aumenta con el porcentaje de divinilbenceno y el comportamiento en la degradación depende de dicho porcentaje.

Así, con porcentajes inferiores al 25 % de divinilbenceno no se observa ningún tipo de carbonización, mientras que con porcentajes de divinilbenceno superiores, los copolímeros tienden a estabilizarse a un porcentaje de degradación entre el 80 y el 90 % debido a la carbonización.

El análisis de los productos volatilizados indica que la cantidad de Estireno va disminuyendo desde un 52 % para copolímeros con un 2 % de Divinilbenceno hasta un 0 % para copolímeros con un 48 % de divinilbenceno.

La estabilidad térmica de copolímeros entrecruzados derivados del Polimetacrilato de metilo ha sido estudiada por Grassie (5) y Alaminov (104).

Grassie (5) , estudia copolímeros de Metacrilato de Metilo - glicol dimetacrilato y observa que la introducción de entrecruzamiento entre las cadenas de polimetacrilato de metilo tiene poca influencia en el curso de la reacción de despolime-

rización. La velocidad de degradación inicial, es del orden de la esperada en ausencia de entrecruzamiento y la relación entre la velocidad de degradación y la extensión del entrecruzamiento - parece estar controlada por la presencia de unidades saturadas y no saturadas.

Alaminov(104)(105)(106) estudia la estabilidad de copolímeros mono, di y triderivados alílicos de isocianuratos y Metacrilato de metilo y observa que la velocidad de degradación depende marcadamente del contenido de entrecruzamiento en el copolímero, siendo los copolímeros que contienen entre un 2 y un 5 % de monómeros polifuncionales los mas estables.

La estabilidad térmica de los copolímeros de Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo ha sido estudiada mediante la técnica de T.G.A. y algunos de los termogramas se muestran en la figura 5 .

Como puede observarse, no existe pérdida de peso hasta los 250 °C y puede considerarse que es total cuando se alcanzan temperaturas de 500 °C , tanto para el polimetacrilato de metilo como para los copolímeros.

Sin embargo, la forma de las curvas termogravimétricas varía con la composición del copolímero. Así, los copolímeros preparados con una composición inferior al 10 % de MAA , presentan una curva en un solo escalon, pero con porcentajes de Metacrilato

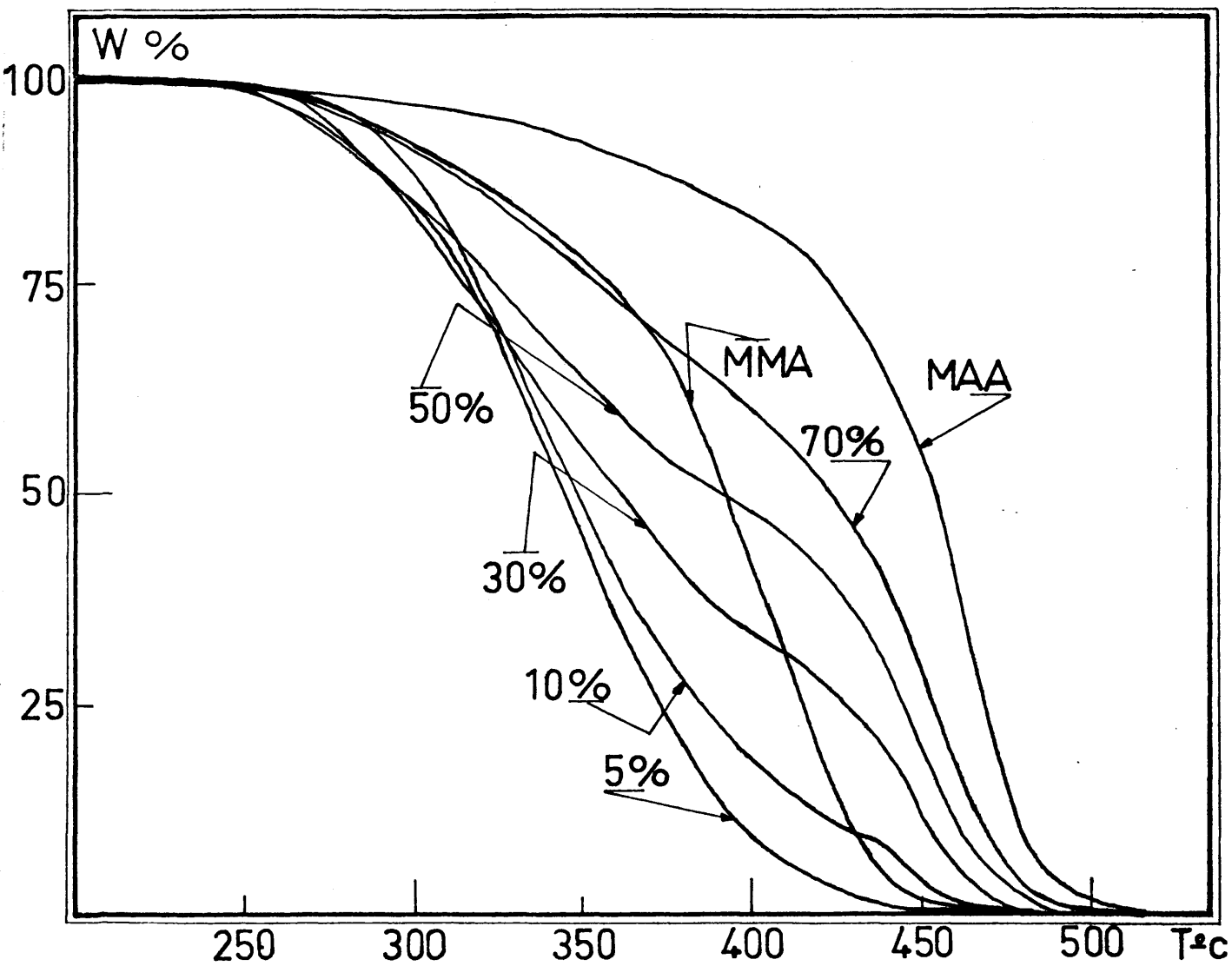


Fig. 5.- Termogramas de copolímeros MMA - MAA preparados con distintos porcentajes de MAA por vía radical y a conversión total.

de Alilo iguales o superiores al 10 % , la curva de composición presenta dos escalones y el segundo escalón, comienza a porcentajes de degradación menores cuanto mayor es el porcentaje de Metacrilato de alilo.

Este hecho puede explicarse porque al aumentar el porcentaje de metacrilato de alilo, aumenta el grado de entrecruzamiento como hemos visto en el apartado 3.2.b. y este aumento - del grado de entrecruzamiento puede dar lugar a la formación de estructuras mas estables o bien, puede dar lugar a una disminución de la difusividad de los productos volátiles como ocurre al degradar los copolímeros de Metacrilato de metilo - Glicol dimetacrilato (5) .

Tomando como criterio de estabilidad la temperatura a la que se alcanza un determinado porcentaje de degradación, en la figura 6 se observa que el polimetacrilato de metilo es más estable que los copolímeros estudiados para porcentajes de degradación de un 10 y un 20 % .

La estabilidad térmica de los copolímeros decrece a medida que aumenta el porcentaje de Metacrilato de alilo hasta los que contienen un 20 ~ 30 % de Metacrilato de alilo. Para porcentajes superiores al 30 % de Metacrilato de alilo, la estabilidad aunque se mantiene inferior a la del polimetacrilato de metilo, aumenta.

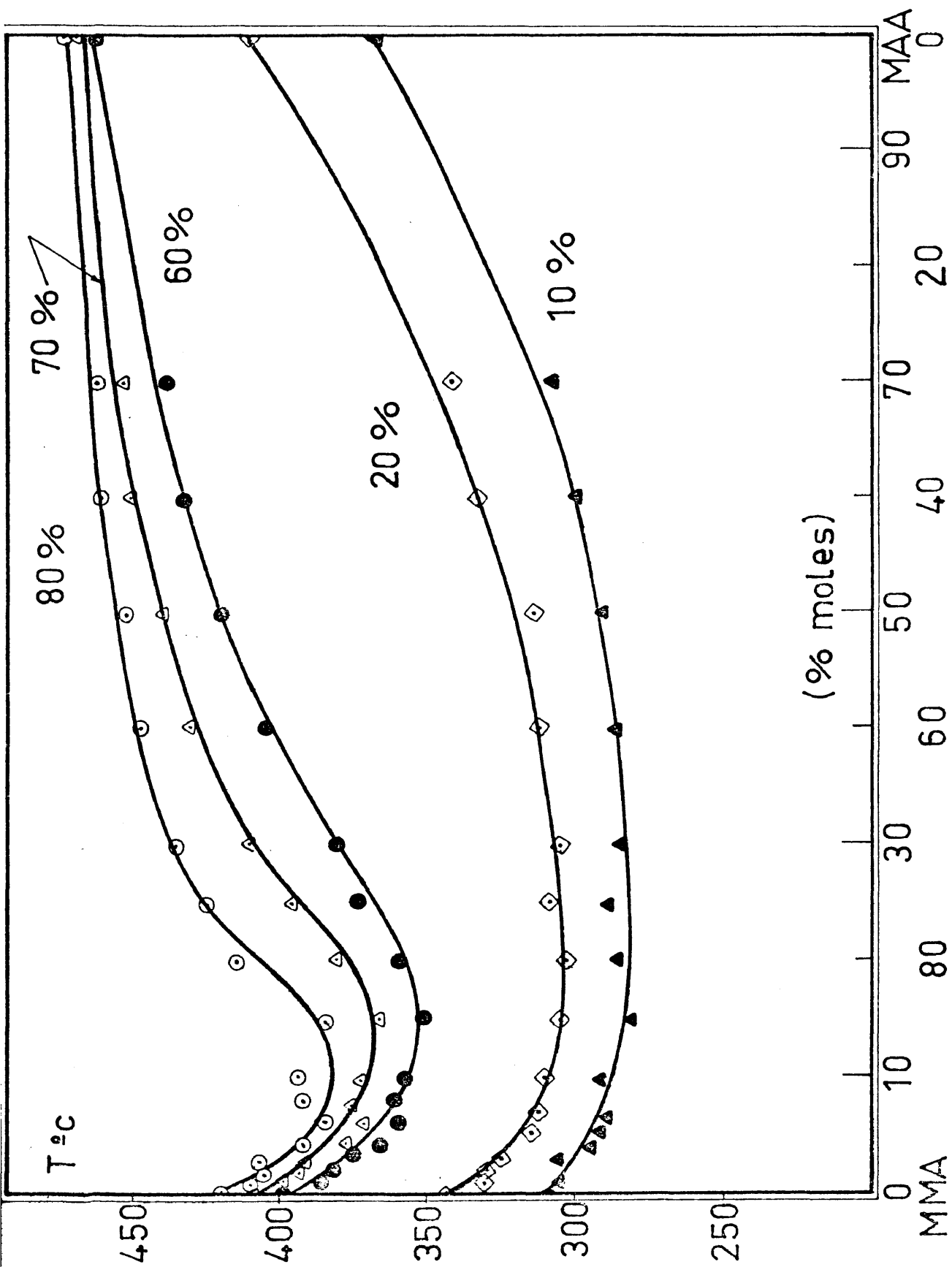
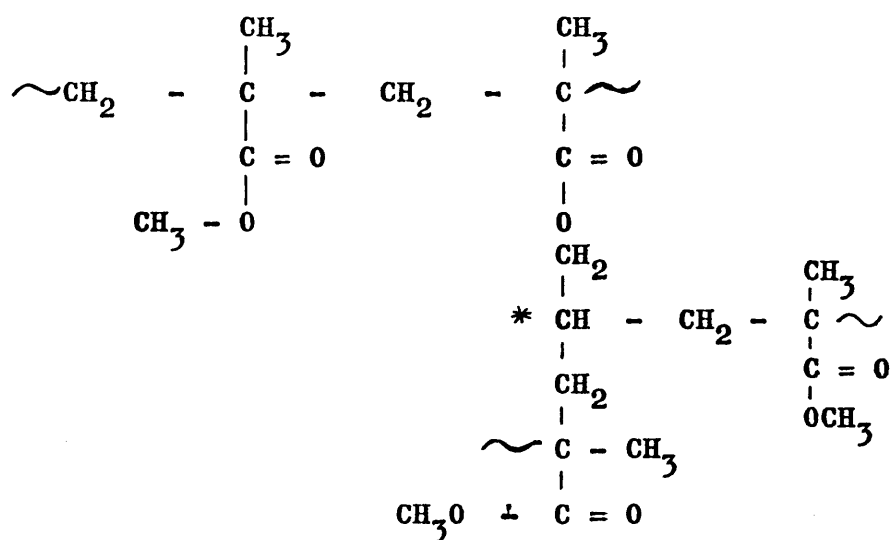


Fig. 6 - Estabilidad térmica de copolímeros MMA - MAA preparados a conversión total considerando diferentes porcentajes de pérdida en peso.

El polimetacrilato de metilo se degrada produciendo - Metacrilato de metilo cuantitativamente. Se ha supuesto que en las etapas iniciales de la degradación se producen radicales - libres en los extremos de cadena o se forman radicales mediante procesos de excisión de cadena al azar.

Una vez creados los radicales, se produce una depolimerización en cremallera que da lugar a la formación de monómero. La excisión de enlace carbono - carbono se produce por puntos - débiles como podrían ser las uniones cabeza - cabeza.

Al copolimerizar Metacrilato de metilo - metacrilato de alilo la estructura del copolímero sera fundamentalmente del - tipo



que además de las irregularidades o puntos débiles que se presentan en la cadena de Polimetacrilato de metilo, presenta carbonos terciarios que como ya es conocido tienen poca estabilidad.

La acumulación de carbonos terciarios a medida que aumenta el porcentaje de Metacrilato de alilo, sería responsable de la disminución de la estabilidad térmica de los copolímeros frente a la estabilidad térmica del Polimetacrilato de metilo.

Por otro lado, la estabilidad térmica de los polialquilm_{etacrilatos} depende de la estructura del grupo alqu_{ílico} (107) pues aunque la estructura del grupo alqu_{ílico} no modifica el mecanismo de la reacción, si puede alterar la velocidad y el Pol_{imetacrilato} de metilo es más estable que los polimetacrilatos de etilo, propilo y n-butilo y cuando el grupo alqu_{ílico} del polimetacrilato contiene hidrógenos en posición con respecto al grupo carbox_{ílico}, se producen competitivamente las reacciones de depolimerización y la pirólisis del grupo ester para producir una olefina y un poliácido (108) que posteriormente da lugar a la formación de un polianhidrido.

Al variar la estructura del grupo alquilo mediante la introducción en los copolímeros de Metacrilato de alilo, aparecen nuevos grupos menos estables que el grupo metilo y por lo tanto los copolímeros resultarán menos estables que el polime_{tacrilato} de metilo.

Por otro lado, el aumento de estabilidad térmica de los copolímeros de composición superior al 20 - 30 % de Metacrilato de alilo podría explicarse como un efecto de la densidad de entrecruzamiento que impediría la difusividad de los productos -

volátiles, como ocurre en los copolímeros de Metacrilato de Metilo-glicol dimetacrilato (5) o bien como una disminución de la velocidad de degradación, debido a la menor longitud de cadena entre los puntos de entrecruzamiento.

Tomando como criterio de estabilidad la temperatura a la que se alcanza un 60 , 70 y 80 % de degradación, se observa un comportamiento distinto que cuando se toma como criterio de estabilidad la temperatura a la que se alcanza un 10 y un 20 % de degradación.

La temperatura a la que se alcanza el 60 , 70 y 80 % de degradación depende del porcentaje de Metacrilato de alilo presente en el copolímero y del porcentaje de degradación considerado.

Así, para el 60 , 70 y 80 % de degradación, los copolímeros son más estables que el polimetacrilato de metilo cuando contienen un porcentaje superior al 40 , 35 y 25 % de Metacrilato de alilo respectivamente y el mínimo de estabilidad está desplazado hacia menores porcentajes de Metacrilato de alilo cuanto mayor es el porcentaje de degradación considerado.

Estos hechos pueden interpretarse teniendo en cuenta la existencia de la segunda etapa de la degradación que aparece reflejada en las curvas termogravimétricas y que comienza a porcentajes de degradación más bajos cuanto mayor es el porcentaje de Metacrilato de alilo en el copolímero .

Por otro lado hay que considerar, que a medida que progresa la degradación, los puntos débiles van desapareciendo dando lugar a productos mas estables (97) .

La energía de activación en la degradación del polimetacrilato de metilo cambia a lo largo del proceso de degradación lo que se ha interpretado como una consecuencia de cambios estructurales producidos en el proceso de degradación (97) .

Estos cambios estructurales seran mucho mas marcados al aumentar el porcentaje de Metacrilato de alilo como confirma la aparición de la segunda etapa de degradación en las curvas termogravimétricas y ellos , y las razones anteriormente apuntadas serían los responsables del distinto comportamiento de la estabilidad térmica de los copolímeros de Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo segun se tome como criterio de estabilidad térmica un porcentaje u otro de degradación.

3.2.e. - PROPIEDADES MECANICAS DE LOS COPOLIMEROS 1

Ha sido analizada la resistencia a la tracción hasta la rotura de los copolímeros de Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo, obtenidos a conversión total, en diferentes condiciones de temperatura, por debajo de la temperatura de transición vítrea de los mismos.

El efecto del entrecruzamiento en las propiedades mecánicas de cauchos y polímeros está bien establecido por encima de su transición vítrea pero sin embargo, a temperaturas por debajo de la T_g los datos bibliográficos son muy escasos y en la mayoría de los casos contradictorios.

Un comportamiento general en cauchos y polímeros, es que la resistencia a la tracción primero crece hasta alcanzar un máximo para bajos grados de entrecruzamiento y después progresivamente va decreciendo (91).

Aunque la teoría predice (109)(110)(111) que por encima del valor máximo, la resistencia a la tracción (σ_B) es proporcional a $\nu_e^{1/2}$ o a ν_e (siendo ν_e la densidad de entrecruzamiento) en algunas ocasiones, se ha encontrado mejor correlación considerando una proporcionalidad a $\nu_e^{1/2}$ (112).

Pero si se tiene en cuenta que el comportamiento tensión - deformación es muy variado con el entrecruzamiento, influyendo además otros factores característicos de la estructura -

reticulada, es difícil de hacer una predicción teórica generalizada con aceptables resultados. De entrada, hay que contar con que las mallas no son perfectas y pueden contener entrecruzamientos intramoleculares no efectivos en forma de lazos o ramas.

En general, la formación de lazos está favorecida cuando la reacción de entrecruzamiento se realiza en presencia de un disolvente inerte, dando lugar a una disminución en la resistencia (113). Los lazos intramoleculares son inefectivos cuando se aplica una carga, pero cuando se disponen de tal manera que haya interpenetración entre ellos, puede aumentar el número de entrecruzamientos efectivos y de esta forma contribuir a la resistencia a cargas (114).

Para polímeros rígidos de largas cadenas, tales como el Estireno, un pequeño entrecruzamiento puede aumentar la resistencia a la tracción, pero altos grados de entrecruzamiento disminuyen la resistencia a la tracción y hacen el polímero frágil.

Así, para un copolímero de Estireno con divinilbenceno, la resistencia a la tracción se incrementa hasta $471,20 \text{ Kgr/cm}^2$ con un 4 % de para-divinilbenceno, pero la resistencia disminuye a $70,30 \text{ Kgr/cm}^2$ con un 25 % de para-divinilbenceno (115).

En la tabla III, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos realizados con copolímeros de Metacrilato de Metilo y Metacrilato de alilo preparados con un intervalo de composición entre el 0 y el 20 % de Metacrilato de alilo puesto que

T A B L A I I I

- Resistencia a la tracción para polimetacrilato de metilo y copolímeros Metacrilato de metilo - Metacrilato de alilo.

MMA : MAA (relación molar %)	Temperatura ° C	Resistencia Kgr / cm ²
100 : 0	20	375,7
	30	288,4
	40	229,1
	50	182,8
	75	147,4
98 : 2	20	477,0
	30	387,6
	40	294,0
	50	249,0
	75	165,5
97 : 3	20	512,8
	30	380,4
	40	338,2
	50	290,8
	75	176,0
95 : 5	20	618,7
	30	589,4
	40	372,3
	50	315,6
	75	196,2

T A B L A I I I
(c o n t i n u a c i o n)

MMA : MAA (relación molar %)	Temperatura ° C	RESISTENCIA Kgr / cm ²
93 : 7	20	349,4
	30	274,9
	40	242,2
	50	203,5
	75	146,3
90 : 10	20	450,3
	30	372,6
	40	313,6
	50	265,7
	75	176,2
85 : 15	20	462,6
	30	361,9
	40	315,1
	50	272,7
	75	165,1
80 : 20	20	555,8
	30	499,7
	40	381,4
	50	315,2
	75	211,2

como se ha expuesto anteriormente, para este tipo de materiales poliméricos el efecto del entrecruzamiento es mas interesante cuando la concentración del monómero o agente que puede dar lugar a reticulación es pequeña. Estos resultados estan de acuerdo con un comportamiento general de materiales viscoelásticos (1).

Una representación de los valores obtenidos para la resistencia a la tracción en función de la temperatura (figura 8) muestra que la resistencia a la tracción desciende paulatinamente al aumentar la temperatura para todos los polímeros o copolímeros analizados.

El aumento de la energía interna del sistema, como consecuencia de la elevación de la temperatura, origina una mayor libertad de movimientos rotacionales y vibratoriales de los átomos de las macromoléculas que en el caso del Polimetacrilato de Metilo, debilita las fuerzas de cohesión intermoleculares que mantienen unidas a las cadenas poliméricas.

El entrecruzamiento sin embargo, establece una union entre las distintas cadenas poliméricas de naturaleza convalente a través de átomos o grupos de átomos con verdaderos enlaces - que confieren mayor tenacidad a los copolímeros que al polimetacrilato de metilo.

En la figura 9 , se puede observar la dependencia de la resistencia a la tracción con el porcentaje de Metacrilato de -

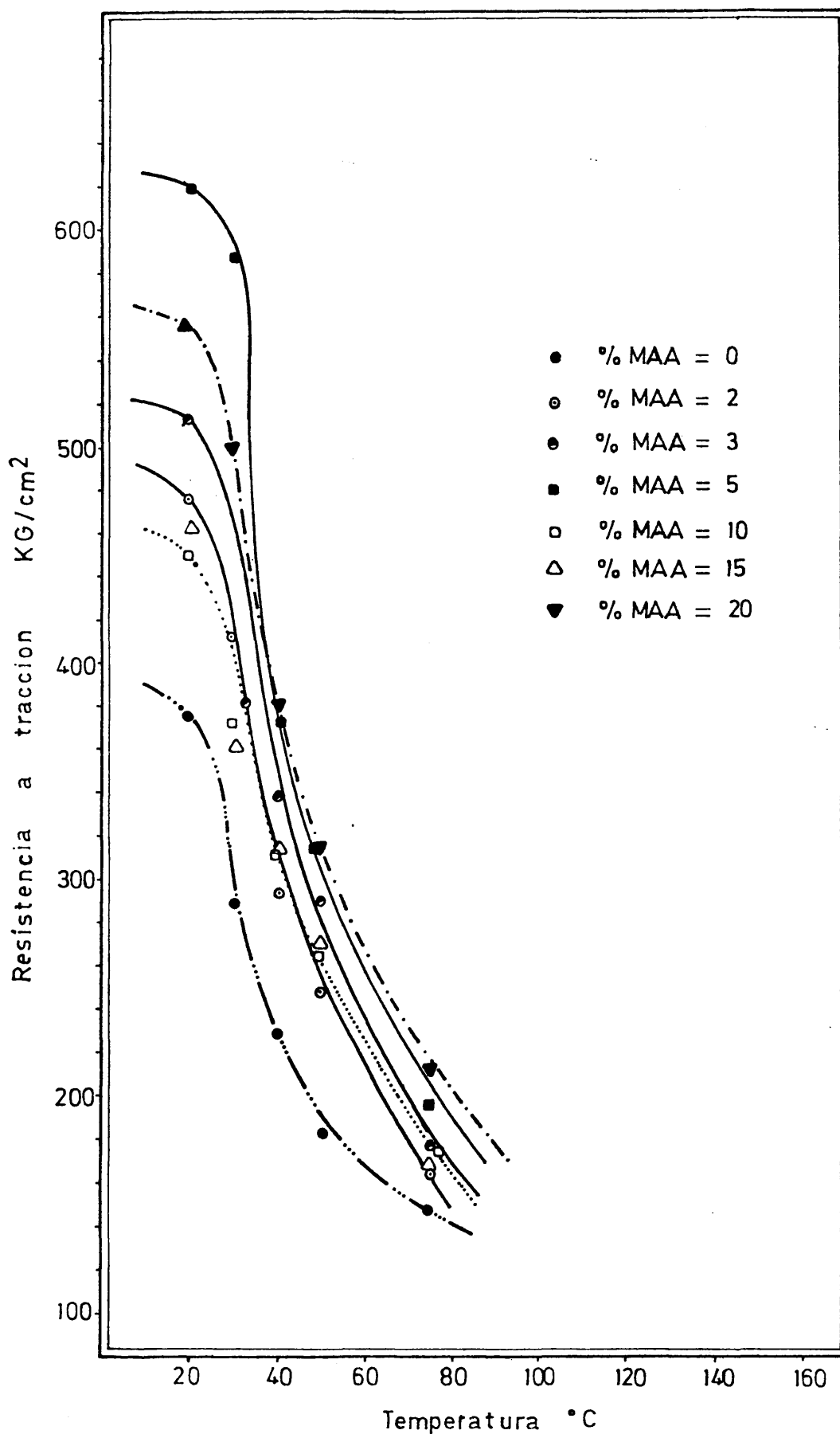


Fig. 8 - Resistencia a la tracción en función de la temperatura para copolímeros MMA-MAA preparados a conversión total.

Alilo. A todas las temperaturas de ensayo, la resistencia a la tracción aumenta para copolímeros preparados con pequeños porcentajes de Metacrilato de Alilo, siendo máxima para los copolímeros preparados con un 5 % del compuesto alílico. A partir de este porcentaje, desciende hasta un 12 - 15 % de MAA en donde se produce un nuevo incremento de la resistencia.

Este resultado es análogo al descrito anteriormente para polímeros entrecruzados con pequeños porcentajes de agente entrecruzante. Teóricamente es de esperar un aumento de la resistencia a la tracción al aumentar el entrecruzamiento puesto que los enlaces intermoleculares, originariamente del tipo de fuerzas de Van der Waal's se sustituyen por verdaderos enlaces covalentes y para pequeños porcentajes de agente entrecruzante, se puede suponer que la estructura reticulada de los copolímeros sea homogénea y con cierta regularidad, lo que daría lugar a un aumento de la resistencia.

En apoyo de esta hipótesis, está el hecho de que las relaciones de reactividad encontradas para los monómeros ($r_{MMA} = 0,69$ y $r_{MAA} = 0,91$) den lugar a que las unidades monoméricas se dispongan en la macromolécula al azar pero con una pequeña tendencia a la alternancia.

Siendo así, se formarían retículos de bastante regularidad con segmentos entre nudos de no muchas unidades monoméricas, teniendo en cuenta además, que la formación de estructuras cíclicas

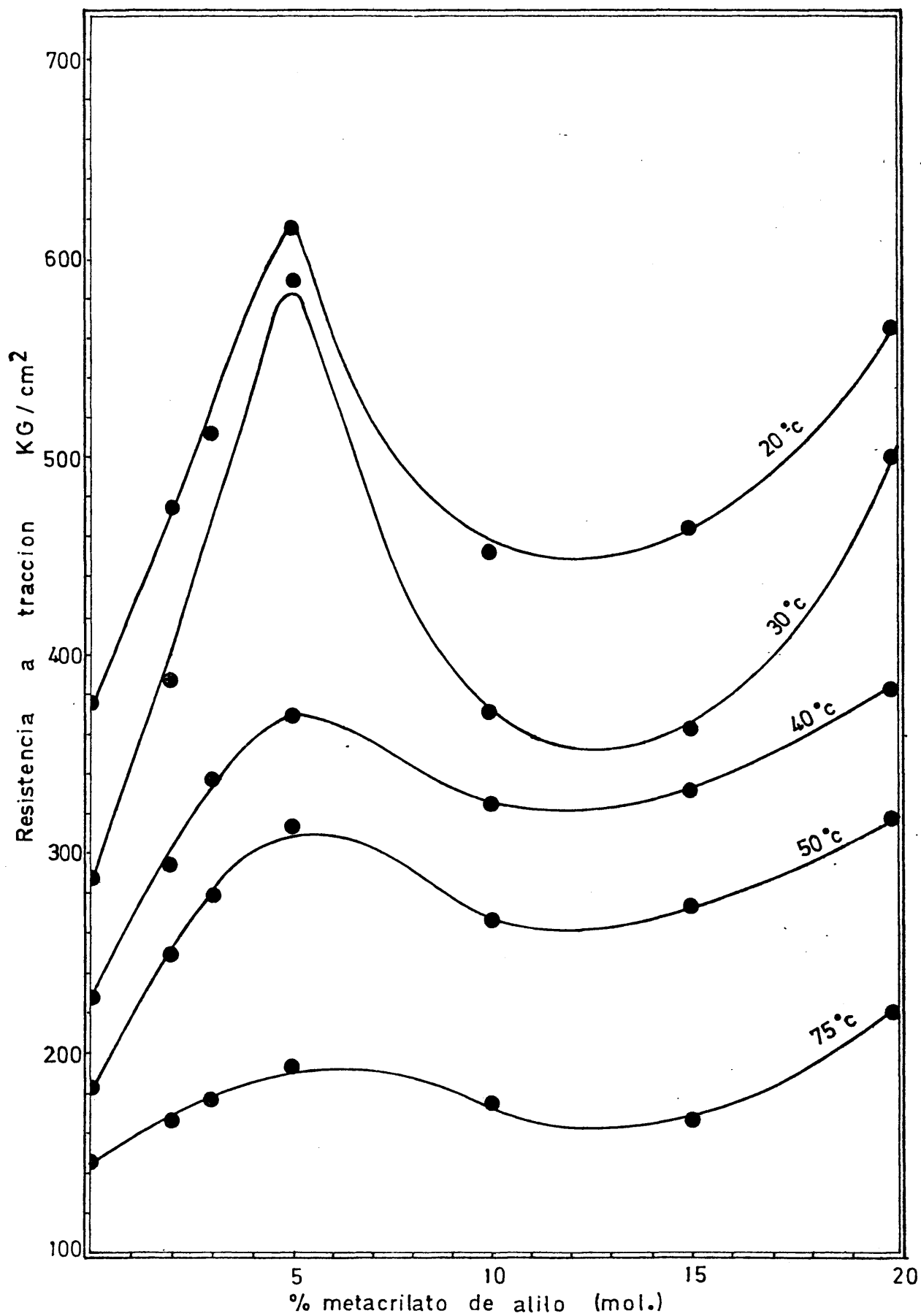


Fig. 9 - Resistencia a la tracción en función de la composición de copolímeros MMA - MAA preparados a conversión total.

cas que confieran rigidez a las cadenas pueden contribuir a la resistencia aunque no al entrecruzamiento.

Para porcentajes superiores al 5 % , se puede pensar en que la disminución de la resistencia a la tracción, puede ser - debida a las submicroscópicas roturas originadas por los cambios de temperatura, después de que la movilidad de los segmentos de cadena haya sido disminuida a consecuencia del entrecruzamiento pero cuando el porcentaje de Metacrilato de alilo es mayor del 15 % , es posible que a pesar de las roturas, el número de - puentes intermoleculares sea lo suficientemente elevado como - para que el material siga teniendo un número lo suficientemente elevado de ellos para aumentar su tenacidad, pues es necesario tener en cuenta que dada la naturaleza de las cadenas poliméricas, su tendencia al ovillamiento no da lugar a una estructura regular para estos porcentajes de agente entrecruzante, - pudiéndose formar retículos de muy variado tamaño con una densidad de entrecruzamiento en unos puntos mayor que en otros.

Hay que descartar la posibilidad de un efecto de transferencia al Metacrilato de alilo que diera lugar a una disminución en el peso molecular cuando la concentración de Metacrilato de alilo fuera lo suficientemente elevada, puesto que se calcularon osmométricamente los pesos moleculares absolutos de los copolímeros solubles preparados a baja conversión con los porcentajes de Metacrilato de alilo utilizados en la preparación

de copolímeros a conversión total y en ningún caso fueron inferiores a 500.000 .

Los pesos moleculares no deben influir por lo tanto en el comportamiento mecánico de los copolímeros ya que la influencia del peso molecular en las propiedades físicas de los polímeros solo es apreciable cuando estos tienen un valor relativamente bajo de tal manera que por encima de ese valor, característico de cada tipo de polímeros, las propiedades físicas son independientes del peso molecular.

3.3. - PROPIEDADES DE LOS COPOLIMEROS OBTENIDOS A
 CONVERSION TOTAL EN PRESENCIA DE $ZnCl_2$

Para finalizar el estudio de estos sistemas, se han obtenido y caracterizado copolímeros de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo con una composición del 5 % de Metacrilato de alilo en la alimentación, para concentraciones de Cloruro de zinc entre 0 y 10×10^{-2} mol/l.

En la tabla IV se muestran las temperaturas de transición vítrea obtenidas en las mismas condiciones de ensayo que para los copolímeros preparados por colada en ausencia de Cloruro de zinc.

T A B L A I V

ZnCl ₂ mol/l.	Tg °C	Estabilidad térmica * (T _g °C)		Resistencia a la tracción (Kgr/cm ²)
		W = 10%	W = 20%	
0,000	105	287	320	372,3
0,025	80	325	347	420,2
0,050	91	338	360	434,7
0,080	102	332	358	496,7
0,100	105	322	350	385,8

(*) - W es el porcentaje de pérdida en peso.

Existe un claro descenso de la temperatura de transición vítrea para copolímeros con una concentración de - Cloruro de zinc de 0,025 mol/l. con respecto a la temperatura de transición vítrea del copolímero preparado con la misma com posición monomérica en ausencia de Cloruro de zinc. A partir de este valor, al aumentar la concentración de cloruro de zinc va aumentando la Tg.

Los copolímeros preparados se mantienen térmica- mente estables hasta los 250 °C no lograndose una completa vo- latilización de las muestras, incluso a temperaturas superiores a los 500 °C como consecuencia de la presencia del Cloruro de zinc.

Si se toma como criterio de estabilidad, la tempe- ratura a la que se produce el 10 % de pérdida de peso, se obser- va en la tabla IV como la temperatura va aumentando hasta los 338 °C para muestras preparadas con una concentración de Cloru- ro de zinc de 0,05 mol/l. pero desciende a 332 y 322 °C cuando las concentraciones de Cloruro de zinc son de 0,08 y 0,10 mol/l respectivamente.

Si se toma como criterio de estabilidad, la temperatu- ra para una pérdida de peso del 20 % , los resultados son análo- gos a los anteriores.

En cuanto a la resistencia a la tracción parece que

existe un claro aumento con respecto a los copolímeros preparados en ausencia de Cloruro de zinc, de tal manera que a medida que aumenta la concentración de Cloruro de zinc, lo hace la resistencia a la tracción.

Hay que considerar que en la preparación de los copolímeros a conversión total por la técnica de colada, no se puede eliminar el Cloruro de zinc de las planchas resultantes, ni se puede extraer el mismo puesto que los copolímeros están entrecruzados, por lo que no es posible conocer si las variaciones encontradas para las diferentes propiedades estudiadas, se deben al efecto producido por el Cloruro de zinc en la estructura de los copolímeros en su preparación o a la presencia del Cloruro de zinc en el producto final.

CONCLUSIONES

1ª - En la homopolimerización radical del Metacrilato de alilo en Benceno, utilizando 2,2' Azobisisobutironitrilo como iniciador a $50 \pm 0,05$ °C, hemos encontrado que la cinética presenta órdenes de reacción de $1/2$ con respecto a la concentración de iniciador y de $3/2$ con respecto a la concentración de monómero, dando lugar a un polímero con estructuras cíclicas y restos olefínicos en los sustituyentes laterales de la cadena polimérica, para polímeros obtenidos a bajas conversiones, como consecuencia de un mecanismo de propagación inter - intramolecular.

2ª - La copolimerización radical de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo se ha realizado en masa y en solución utilizando 2,2' Azobisisobutironitrilo como iniciador a $50 \pm 0,05$ °C. Los copolímeros contienen estructuras olefínicas en los sustituyentes laterales de la cadena polimérica y estructuras cíclicas en la propia cadena.

La reacción de ciclación está favorecida con la menor viscosidad del medio y al aumentar la conversión, lo que supone un aumento de viscosidad, disminuye la fracción de estructuras cíclicas y aumenta la fracción de estructuras olefínicas en los copolímeros, hechos que se han comprobado por métodos espectroscópicos y viscosimétricos.

3ª - Las relaciones de reactividad en masa y en solución son idénticas y sus valores corresponden a :

$$r_{\text{NMA}} = 0,69 \pm 0,07$$

$$r_{\text{MAA}} = 0,91 \pm 0,10$$

Las relaciones de reactividad no varían con la concentración global de monómeros en el medio de reacción.

4ª - La copolimerización de Metacrilato de metilo y Metacrilato de alilo a conversión total, da lugar a copolímeros entre cruzados siendo su densidad de entrecruzamiento tanto mayor cuanto mayor es el porcentaje de Metacrilato de alilo en la alimentación, hecho que esta de acuerdo con los valores de las relaciones de reactividad y con la evolución de las estructuras copoliméricas al aumentar la conversión y el porcentaje de Metacrilato de alilo en la alimentación.

5ª - La temperatura de transición vítrea de los copolímeros obtenidos a conversión total, aumenta linealmente con la densidad de entrecruzamiento, variando desde 102 °C para el Polimetacrilato de metilo hasta 113 °C para un copolímero con un 30 % de Metacrilato de alilo.

6ª - La estabilidad térmica de los copolímeros depende del porcentaje de Metacrilato de alilo en la alimentación y hasta el 70 % de Metacrilato de alilo es menor que la del Polimetacrilato

de metilo, cuando se toma como criterio de estabilidad un porcentaje de degradación del 10 o el 20 %.

Para altos porcentajes de degradación la estabilidad térmica de los copolímeros se hace superior a la del Polimetacrilato de metilo, para porcentajes de Metacrilato de alilo tanto menores cuanto mayor es el porcentaje de degradación considerado.

En todos los casos, la estabilidad de los copolímeros pasa por un mínimo tanto mas estrecho cuanto mayor es el porcentaje de degradación considerado.

7ª - La resistencia a la tracción de los copolímeros depende de la densidad de entrecruzamiento y de la temperatura de ensayo. La resistencia a la tracción disminuye al aumentar la temperatura y aumenta con el porcentaje de Metacrilato de alilo hasta alcanzar un valor máximo para un 5 % de Metacrilato de alilo en la alimentación.

Para mayores porcentajes, la resistencia a la tracción disminuye hasta valores mínimos que corresponden a copolímeros preparados con un 12 - 15 % de Metacrilato de alilo en la alimentación como consecuencia de las submicroscópicas roturas originadas por los cambios de temperatura después de que la movilidad de los segmentos de cadena haya sido disminuida por el entrecruzamiento.

Para valores superiores al 15 % de Metacrilato de alilo, la resistencia a la tracción vuelve a aumentar debido a la gran

densidad de entrecruzamiento que originan, contrarrestando el efecto producido por las roturas de cadena antes mencionadas.

8ª - El caracter homogéneo de los sistemas Metacrilato de metilo - Cloruro de zinc y Metacrilato de alilo - Cloruro de zinc, así como la capacidad de coordinación del zinc, análoga a la de algunos componentes presentes en el hormigón, nos ha sugerido el estudio de la formación de complejos entre el Metacrilato de metilo o el Metacrilato de alilo y el Cloruro de zinc.

Los resultados obtenidos indican que ambos monómeros forman complejos de coordinación con el Cloruro de zinc, dando lugar a un desplazamiento de la nube electrónica de los dobles enlaces - que provoca un aumento de reactividad en los monómeros.

El metacrilato de metilo presenta una tendencia mas acusada que el Metacrilato de alilo hacia la formación de complejos con el Cloruro de zinc.

9ª - El estudio cinético de la polimerización de Metacrilato de metilo en presencia de Cloruro de zinc, en masa a $50 \pm 0,05$ °C utilizando 2,2' Azobisisobutironitrilo como iniciador, indica que la velocidad global de polimerización es tanto mayor cuanto mayor es la concentración de Cloruro de zinc como consecuencia de un aumento de la constante de propagación debido al aumento de reactividad del Metacrilato de metilo al formar complejo con el Cloruro de zinc.

Los aumentos de velocidad son del 45 y 42 % para una

concentración de 0,10 mol/l. de Cloruro de zinc a 50 y 65°C respectivamente, lo que sugiere que existe mayor concentración de especies complejas a 50°C que a 65°C.

10ª - El estudio de la copolimerización del Metacrilato de metilo con el Metacrilato de alilo, en masa a $50 \pm 0,05$ °C - utilizando 2,2' Azobisisobutironitrilo como iniciador, en presencia de Cloruro de zinc indica que las relaciones de reactividad varían con la concentración de cloruro de zinc.

Para concentraciones de Cloruro de zinc inferiores a $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l los copolímeros presentan mayor tendencia a la alternancia y para concentraciones de Cloruro de zinc superiores a $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l presentan mayor tendencia al azar que los copolímeros obtenidos en ausencia de Cloruro de zinc. Estos resultados han sido explicados teniendo en cuenta la distinta estabilidad de los complejos entre el Metacrilato de metilo y el Metacrilato de alilo con el Cloruro de zinc.

11ª - Los resultados obtenidos en la polimerización de Metacrilato de metilo y copolimerización Metacrilato de metilo-Metacrilato de alilo en presencia de Cloruro de zinc, sugiere que los componentes metálicos presentes en el hormigón pueden tener influencia cuando la polimerización de monómeros vinílicos se realiza en su seno.

Esto supone el punto de partida de un amplio campo de investigación sobre la influencia de componentes inorgánicos en la polimerización y copolimerización de monómeros vinílicos.

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

- (1) - F.W. Billmeyer, Jr. Textbook of polymer Science, second -
edition Wiley - Interscience , New York, 1971 .
- (2) - H. Dostal . Monatsh, 69, 424 (1936)
- (3) - T. Alfrey y G. Goldfinger . J. Chem. Phys. 12, 205, 1944.
- (4) - Hambook of polymers.
- (5) - N. Grassie y G.W. Melville. Proc. Roy. Soc. A 199, 39, (1949).
- (6) - A.V. Tobolsky, D. Katz, M. Takahasi y R. Schaffhauser.
J. pol. Sci. A-2, 2749 (1964).
- (7) - D.V. Katz y A.V. Tobolsky. J. pol. Sci. A-2, 1587, (1964).
- (8) - L. Trossarelli, M. Guaita y A. Priola. J. pol. Sci. C-16
4713 , (1969) .
- (9) - L. Trossarelli, M. Guaita y A. Priola.
Ric. Sci. 35 , (II-A) 429 , (1965) .
- (10) - L. Trossarelli , M. Guaita y A. Priola . Makromol. Chem.
100 , 147 , (1967) .
- (11) - W. Kawai . J. pol. Sci. A-1 (4) , 1911 , (1966).
- (12) - J.P.J. Higgins y K.E. Weale. J. pol. Sci. A-1(6), 3007, (1968).
- (13) - R. C. Schulz , M. Marx y H. Hartman . Makromol. Chem.
44-46 , 281 (1961).
- (14) - L. Trossarelli, M. Guaita y A. Priola. Pol. Letters 5, 129, (1967)
- (15) - O. F. Solomomon , M.G. Corvidve y T. Tararesen . J. Appl
pol. Sci. 11 , 1631 , (1967) .

- (16) - A. Takahashi y G. Gaylord . J. Macromol. Sci. A - 4 (1) , 127 , (1970).
- (17) - N. G. Gaylord , Polymer preprints , 11 , 27 , (1970).
- (18) - J. Tanner , J. Rybicky y B.L. Funt . J. Macromol . - Sci. A - 6 (2) , 241 , (1972).
- (19) - G. Odian. Principles of polymerization. M. C. Graw - Hill book company . New York (1970).
- (20) - R. W. Lenz . Organic chemistry of sintetic high polymers. Wiley - Interscience . New York (1967) .
- (21) - W. Simpson , T. Holt y R.J. Zetie . J. pol. Sci. 10 , 489 , (1953).
- (22) - R. N. Haward. J. Pol. Sci. 14 , 535 , (1954) .
- (23) - G.B.Butler y F.L.Ingley.J.Am.Chem.Soc.73 , 894 , (1951)
- (24) - G.B.Butler y R.J.Angelo.J.Am.Chem.Soc.79,3128,(1957).
- (25) - G.B.Butler . Polymer preprints 8 (1) , 35 , (1967).
- (26) - C.S. Marvel y R.D.Vest.J.Am.Chem.Soc.81,984,(1959).
- (27) - C.S.Marvel y J.K.Stille.J.Am.Chem.Soc.80 , 1740 (1958)
- (28) - G.B.Butler.Trabajo presentado al meeting 133 Am. Chem. Soc. San Francisco, Abril - 1958 . Division of polymer Chemistry , paper 15 .
- (29) - J.A.Price ,G.Moore y W.M.Thomas.J.Chem.Eng.4,273,(1959)
- (30) - G. M. Milford . J. pol. Sci. 41, 302 , (1959).
- (31) - B.N. Rutovskii y A.M. Shur . Zur. Priklad. Khim. 24 , 1173 , (1951).Ref. C.A. 46 , 9886g (1952) .
- (32) - B.N. Rutovskii y A.M. Shur. Zur. Priklad. Khim. 24 , 1074 , (1951) . Ref. C.A. 46,3794e (1952) .

- (33) - M.Ratzsch y L.Stephan. Plaste und Kaut. 8 , 572,(1971)
- (34) - M.L. Huggins. J.Am.Chem.Soc. 64 , 2716 (1942) .
- (35) - Y.Minoura y M. Mitoh. J. pol. Sci. A-3 , 2149 , (1965)
- (36) - W.E. Gibbs y J.T.Murray. J. pol. Sci. 58,1211, (1962).
- (37) - G.G. Cohen , B.E.Ostberg, D.B.Sparrow y E.R. Blont ,
J. pol. sci. 3 , 264 , (1948) .
- (38) - D.M.Wiles y S.Brownstein. Polymer Letters 3,951, (1965)
- (39) - F.A. Bovey. High resolution NMR of macromolecyles .
Academic press (London) , (1972) .
- (40) - K.C. Ramey , Wallace S. Brey . J. Macromol. Sci. C-1 (2)
263 , (1967).
- (41) - H.Hirai , T. Ikegami y S. Makishima . J. pol. Sci. -
A - 1 (7) , 2509 , (1969) .
- (42) - J. Roovers y G. Smets . Makromol. Chem. 60 , 89 (1963)
- (43) - G.Smets,N.Deval y P.Hous.J.pol.Sci.A-1(2),4835,(1964).
- (44) - T. Alfrey y C. Price. J. pol. Sci. 2 , 101 , (1947).
- (45) - M. Fineman y S. D. Ross. J. pol. Sci. 5 , 259, (1950).
- (46) - P. J. Flory. Principles of polymer chemistry. Cornel -
University press , Ithaca, New York (1953) .
- (47) - G.F. D'Alelio , J.R.Hoffend.J.pol.Sci. A-1(5),323 (1967)
- (48) - C.H. Bamford , A.D.Jenkins y R. Johnston. Proc. Roy .
Soc. A - 241 , 364 , (1957) .
- (49) - C.H. Bamford , R.P. Wayne . Nature 204 , 292 (1966).
- (50) - C.H.Bamford y S.Brumby.Makromol.Chem.105,122 (1967).
- (51) - F.S.Arimoto . J. pol. Sci. A - 4 , 275 (1966) .

- (52) - A.Henglein y S.Schnabel. Angew.Chem. 74 , 78 (1962)
- (53) - G.Bier y G. Nesswarb . Angew. Chem. 74 , 977 (1962)
- (54) - C.H.Bamford y A.D.Jenkins. J.pol.Sci. 29,355 (1958)
- (55) -- M.Imoto,T.Otsu y S.Shimizu.Makromol.Chem.65,174 (1963)
- (56) - M.Imoto,T.Otsu y Y.Harada.Makromol.Chem. 65,194 (1963)
- (57) - V.P.Zubov,M.B.Lachinov,V.B.Colubov,V.P.Kulikova, V.A.
Kavanov,L.S.Polak y V. A. Kargin. J.pol.Sci.C-23,147 (1968)
- (58) - S.Okuzawa, H. Hirai y S. Makishina . J. pol. Sci. A-1
7 , 1039 (1969) .
- (59) - S. Tazuke , K. Tsuji , T. Yonezawa y S. Okamura . J.
phys. Chem. 71 , 2957 (1967) .
- (60) - M. Imoto,T.Otsu y Y.Harada.Makromol.Chem.65,180 (1963)
- (61) - N. G. Gaylord y A. Takahashi. Pol.Letters 6,743 (1968)
- (62) - J. Arthur , J. Blovin . J.Appl.pol.sci. 8 , 2813 (1964)
- (63) - V.F.Kornil'Eva,M.N.Masterova,S.Garina,V.P.Zubov,V.A.
Kavanov , L. S. Polak y V. A. Kargin . Vyysokomol Soyed
A - 13 , 8 , 1830 (1971) .
- (64) - N.G.Gaylord y H. Antropiusa.Macromolecules-2,442 (1966)
- (65) - N. G. Gaylord y A.Takahashi. J.pol.Sci. B-7,443 (1969)
- (66) - M. Taniguchi , A. Kawasaki y J. Furukawa. J. Pol. Sci.
B - 7 , 411 (1969) .
- (67) - T. G. Fox , J. B. Kinsinger , H. F. Mason y E. M. -
Schuele. Polymer 3 , 71 (1962) .
- (68) - R. Foster . Organic charge transfer complexes . Academic
press I.N.C. Londres Ltd. 1969 .

- (69) - J . Rybicky , J. Tanner y B. L. Funt. J. Macromol. Sci. A - 6 (2) , 223 (1972) .
- (70) - J.Furukawa,Y.Iseda,E.Kobayashi.J.pol.Sci.B-8,613 (1970)
- (71) - A.Takahashi y N.G.Gaylord.J.Mocromol.Sci.A-4(1),127 (1970)
- (72) - Phan Quang Tho . J. pol. Sci. 10 , 2925 (1972) .
- (73) - M.Imoto,T.Otsu y S.Shimizu.J.Appl.pol.Sci.65,174 (1963)
- (74) - T. Ikegami , H.Hirai . J. Pol. Sci. A-1 (8) , 195 (1970)
- (75) - M. Hirooka , H. Yabuuchi , S. Morita , S. Kawasumi y K. Nakaguchi . J. Pol. Sci. B-5 , 47 (1967) .
- (76) - M. Hirooka , H. Yabuuchi , J. Iseki y Y. Nakai . J. pol. Sci. A-1 (6) , 1381 (1968) .
- (77) - N.G.Gaylord y A.Takahashi.Pol.Letters 6 , 749 (1968).
- (78) - V. P. Zubov , L. I. Valuev , V. A. Kavanov y V. A. - Kargin. J. Pol. Sci. A-1 (9) , 833 (1971) .
- (79) - P. J. Flory . Chem. Rev. 39 , 137 (1946) .
- (80) - S.Strella y A.A.Bibeau.J.Macromol.Chem. 1, 417 (1966).
- (81) - M.Gordon y G.R.Scantlebury.Trans.Faraday Soc.60,604 (1964)
- (82) - P. Weiss , G. Hild , J. Herz y P. Rempp . Makromol. Chem. 135 , 249 (1970) .
- (83) - R.A.Barkhuff,T.S.Carswell. Ind.Eng.Chem.36 , 461 (1944)
- (84) - T.Alfrey,E.F.Gurnee y W.G.lloyd.J.Pol.Sci. 12C,249 (1966)
- (85) - A. V. Tobolsky , D. W. Carlson y N. Indictor. J. Pol. Sci. 54 , 157 (1961) .
- (86) - K. Ueberreiter y G. Kaning . J.Chem.Phys.18,399 (1950)
- (87) - T. G. Fox y S. Loshaek. J. Pol. Sci. 15 , 371 (1955).

- (88) - M. F. Drum , C. W. H. Dodge y L. E. Nielsen . Ind.
Eng. Chem. 48 , 76 (1956) .
- (89) - G. M. Martin y L. Malderkern. J. Res. Natl. Bur. Std.
62 , 141 (1959) .
- (90) - H. D. Heinze , K. Schmieder , G. Schnell y K. A. Wolf.
Kaut. and Gum. 7 , 208 (1961) .
- (91) - L. E. Nielsen . J. Macromol. Sci. C-3 (1) , 69 (1969)
- (92) - S. Loshaek . J. Pol. Sci. 15 , 391 (1955) .
- (94) - B. J. Bremmer . Ind. Eng. Chem. 3 , 55 (1964) .
- (95) - J. Chiu . J. Appl. Pol. Simp. 2 , 25 (1966) .
- (96) - M. Baer . J. Pol. Sci. A-2 , 417 (1964) .
- (97) - R. T. Conley . Thermal Stability of polymers . Vol I
Marcel Dekker Inc. New York (1970) .
- (98) - D. German, B. Clampitt y H. Galli. J. pol. Sci. 38, 134 (1959)
- (99) - C. Murphy , J. Palm , C. Doyle y E. Curtis . J. Pol.
Sci. 28 , 117 (1958) .
- (100) - W. Gummings y M. Botwick. Ind. Eng. Chem. 47, 1317 (1955)
- (101) - S. L. Madorsky . J. Res. Natl. Bur. Std. 62 , 219 (1959)
- (102) - S. L. Madorsky y S. Straus . Soc. Chem. Ind. Monogr.
No 13 , 60 (1961) .
- (103) - S. Straus y S. L. Madorsky. J. Res. Natl. Bur. Std. 65A, 243 (1961)
- (104) - H. Alaminov y N. Andonova. Europ. Pol. J. Supplement 417, (1969)
- (105) - H. Alaminov, M. Mihailov y I. Damjanova. International Symp.
on Macromolecular Chemistry. Vol 3 , 74 , Bruselas (1967)
- (106) - H. Alaminov y N. Andonova . Plast. Massy 2 , 51 (1972)

- (107) - N. Grassie . Ghemistry of high polymers.Degradation processes. Butterworths , Londres (1956) .
- (108) - N. Grassie y J. R. Mac.Callum. J.Pol.Sci. 2A,983 (1964)
- (109) - G.R.Taylor y S.R.Darin . J.pol.Sci. 17 , 511 (1955).
- (110) - F. Bueche. J. Pol. Sci. 24 , 189 (1957) .
- (111) - F.Bueche y T.J.Dudek. Rubber Chem.Technol. 36,1 (1963)
- (112) - T.L.Smith y A.B.Magnusson.J.Appl.Pol.Sci. 5,218 (1961)
- (113) - M.C.Shen y A.V.Tobolsky. J.Pol.Sci.2A,2513 (1964) .
- (114) - L.C.Case y R.V.Wargin. Makromol.Chem. 77 , 172 (1964).
- (115) - R.H.Bomdy y R.F. Boyer. Styrene,its polymers,copolymers and derivatives. Reinhold , New York (1952) .