

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la cloración del policloruro de vinilo en relación  
con su tacticidad**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Luis de la Peña Albillos**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



532669853X

T1  
66.0  
PEN

ESTUDIO DE LA CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO  
EN RELACION CON SU TACTICIDAD.

M E M O R I A

que presenta

JOSE LUIS DE LA PEÑA ALBILLOS

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

b25087265  
i37556927

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
BIBLIOTECA  
Nº Registro .....33697.....

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

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

A la Dra. J. Bellanato, Profesora de Investigación del Instituto de Optica "Daza de Valdés", por su ayuda y su siempre amable acogida.

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

Madrid, Julio de 1972

# I N D I C E

|                           | <u>Página</u> |
|---------------------------|---------------|
| <u>INTRODUCCION</u> ..... | 1             |

## CAPITULO I

|  |    |
|--|----|
| Preparación y caracterización de polímeros<br>de cloruro de vinilo con diferente grado de<br>estereoregularidad. |    |
| I-1 Fundamentos teóricos .....   | 14 |
| I-1.- La estereoregularidad en el poli-<br>cloruro de vinilo y su determina-<br>ción .....                       | 14 |
| I-1.2.Preparación de polímeros cloruro<br>de vinilo con estereoregularidad<br>diferente .....                    | 38 |
| I-1.3.Caracterización de los polímeros....   | 47 |
| I-2 Parte experimental .....   | 54 |
| I-2.1. Preparación de los polímeros de<br>partida .....  | 54 |
| I-2.2.Caracterización de los polímeros<br>de partida .....   | 62 |
| I-3. Resultados y discusión .....  | 71 |

CAPITULO III

Degradación térmica del polícloruro de vini-  
lo clorado y estudio de los productos de-  
gradados.

III-1. Introducción ..... 149

III-2. Fundamentos teóricos y plan de  
trabajo.

III-2.1. Degradación térmica de los  
polímeros ..... 151

III-2.2. Estudio de los polímeros -  
degradados a bajo porcentaje..155

III-2.3. Plan de trabajo .....156

III-3. Parte experimental..... 157

III-4 Resultados y discusión ..... 182

CONCLUSIONES ..... 187

BIBLIOGRAFIA ..... 190

- - - - -  
- - - -  
-

## CAPITULO II

### Cloración del policloruro de vinilo.

|  |     |
|--|-----|
| II-1. Generalidades y antecedentes bibliográficos .....  | 77  |
| II-2- Fundamentos de los métodos de cloración y de caracterización empleados....   |     |
| II-2.1. Cloración .....  | 82  |
| II-2.2. Caracterización de los productos de cloración .....  | 84  |
| II-3. Parte experimental.  |     |
| II-3.1. Cloración del polímero de vinilo .....   | 89  |
| II-3.2. Caracterización de los productos clorados .....  | 95  |
| II-4. Resultados obtenidos y discusión.  |     |
| II-4.1. Influencia de la microestructura en la cloración .....   | 105 |
| II-4.2. Variación de las estructuras -CH <sub>2</sub> -, -CHCl- y -CCl <sub>2</sub> - durante la cloración en función de las microestructura ..... | 134 |
| II-4.3. Mecanismo de la Cloración .....  | 140 |

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

El policloruro de vinilo (PCV) ocupa un lugar preferente en la producción mundial de polímeros industriales. Ello es debido a que reúne un amplio conjunto de propiedades químicas y técnicas que permiten su utilización para una gran variedad de aplicaciones y a que su procesamiento tecnológico es posible por cualquiera de las técnicas conocidas.

Sin embargo, tanto el homopolímero como los copolímeros de cloruro de vinilo tienen un defecto de vital importancia: se degradan con relativa facilidad por acción de los agentes físicos (calor, radiación), y químicos (oxígeno, ozono); debido a esta degradación se pierden las excelentes propiedades que presentan.

El problema de la inestabilidad del PCV, que en un principio no constituyó un serio inconveniente si lo llegó a ser más tarde, a medida que las aplicaciones de este producto se multiplicaban y las condiciones de su procesamiento se hacían más exigentes.

Como consecuencia, durante los últimos años han sido muy numerosos los intentos para conseguir polímeros de cloruro de vinilo con propiedades mejoradas de acuerdo con las exigencias de la moderna tecnología y las aplicaciones diversas del polímero. Todos los intentos han pretendido la solución de los problemas básicos de la química y de la tecnología del PCV, pero a pesar de los progresos conseguidos, sobre todo en lo que concierne a los estabilizantes y a la tecnología, puede asegurarse que es mucho lo que aún

queda por resolver.

Por otra parte es importante resaltar que a pesar de la labor investigadora llevada a cabo, el conocimiento de lo referente al PCV no ha experimentado un desarrollo tan amplio como corresponde a un polímero de tales circunstancias; en especial la química del PCV, puede considerarse muy atrasada con respecto a la de los otros grandes polímeros industriales.

Las investigaciones más recientes intentan aprovechar los nuevos métodos de homopolimerización, la preparación de copolímeros, y la cloración para conseguir mejorar las propiedades del PCV, muy especialmente su resistencia frente al calor.

En cuanto a la homopolimerización, se ha intentado su desarrollo mediante dos técnicas diferentes: la polimerización en masa o bloque en dos etapas y la polimerización estereoespecífica. Mientras el primero de estos métodos ha dado resultados positivos (1), el segundo no ha podido ser aplicado satisfactoriamente, a pesar de tratarse de un método muy utilizado en el campo de las poliolefinas.

La copolimerización como medio de mejorar las propiedades del PCV ha sido también ensayada con resultados diversos. De todas formas, esto no afecta a los problemas básicos del PCV, ya que sólo ha conseguido modificar algunas de sus propiedades para el procesado, en especial la plastificación.

Siendo la cloración el objeto de estudio de este tra

bajo, nos limitaremos a resaltar aquí que este procedimiento, aún habiéndose desarrollado industrialmente, tampoco ha resuelto nada hasta el momento en cuanto a mejorar de manera sustancial las propiedades del PCV.

Para los investigadores resulta extremadamente sorprendente que existan tantos problemas relacionados con la producción y procesado de este viejo material plástico, que no han sido esclarecidos en absoluto. Esto explica la abundancia de trabajos sobre el PCV en todos los centros de investigación; en ellos las causas de inestabilidad térmica, de deshidrohalogenación y de la subsiguiente formación de color, es uno de los objetivos científicos primordiales.

Ultimamente los investigadores se han percatado de la influencia de ciertas irregularidades estructurales de cadena en el PCV, deben tener en sus reacciones cualesquiera que estas sean.

Los trabajos de Marvel, Sample y Roy (2) sobre la reacción de dechloración del PCV, junto con las primeras estimaciones teóricas de Flory (3) habían propuesto que este polímero corresponde a una estructura planar en zigzag completamente regular. Esta estructura ha sido aceptada hasta muy recientemente, y en ella se ha basado la mayor parte de las publicaciones aparecidas sobre el PCV.

Sin embargo la estructura de Marvel y col. no explicaba el comportamiento del PCV en sus reacciones de degradación, y muy especialmente en la degradación por el calor. Este hecho ha sido la causa de que se investiguen

otras posibilidades estructurales como origen del comportamiento del polímero.

Las irregularidades o diferentes posibilidades estructurales del PCV consideradas en la bibliografía, pueden clasificarse como siguen:

a) grupos finales de cadena:

- residuos de iniciador
- enlaces dobles

b) irregularidades dentro de la cadena:

- ramificaciones
- enlaces dobles distribuidos al azar
- oxidaciones locales
- unidades cabeza-cabeza ocasionales
- diferentes estereoestructuras

Veamos a continuación las diferentes reacciones del PCV que han sido estudiadas, así como la relación que se ha encontrado entre la reactividad del PCV y algunas de las particularidades del cuadro anterior.

Como se comprobará a lo largo de nuestro trabajo, la investigación ha dirigido sus esfuerzos al estudio de un solo grupo de las mencionadas particularidades estructurales, despreciando las restantes por razones que trataremos de explicar.

La principal limitación del policloruro de vinilo en sus aplicaciones, sobre todo al aparecer moderna maquinaria de transformación que trabaja a temperaturas más ele

vadas, es su inestabilidad frente a las diversas formas de energía: calor, luz, radiaciones. Es un hecho comprobado y admitido que el PCV se degrada frente a estos agentes (que actúan durante el procesado del polímero o en el curso de sus numerosas aplicaciones), y que al degradarse se va coloreando como consecuencia de la aparición de secuencias de dobles enlaces conjugados:



De todas ellas la degradación térmica es la más estudiada, (4) (5) y (6) debido al hecho de que por una parte - el mecanismo de esta degradación parece ser el mismo que en las demás degradaciones, especialmente la ocasionada por radiación ultravioleta; y por otra parte, el calor es la forma de energía a que el PCV debe hacer frente con más frecuencia, tanto en el curso de su utilización como durante la transformación por cualquiera de las técnicas existentes (inyección, extrusión, calandrado, etc).

La degradación térmica y su relación con algunas de las irregularidades de la cadena anteriormente citadas, han sido el tema de la mayor parte de las publicaciones, (4) a (6), aparecidas sobre el PCV; estas publicaciones han sido y son muy numerosas. Sus conclusiones pueden resumirse del siguiente modo: los "puntos débiles" de la cadena del PCV, especialmente los enlaces dobles y las ramificaciones, favorecen la degradación térmica del PCV.

En lo que se refiere a los mecanismos, causas, etc.,

no existe concordancia de criterios, por lo que podemos de  
cir con Bamford y Braun (7)(8) (dos de los más calificados  
especialistas en estos problemas del PCV) que están aún por  
descubrir, a pesar de que se hayan conseguido unos logros  
parciales en alguna de las facetas que reviste el problema  
total de la degradación térmica del PCV.

La estereoregularidad del PCV no ha sido tenida en  
cuenta en estos trabajos sobre la degradación térica, a  
pesar de la importancia de la tacticidad, demostrada por  
la mayor parte de los polímeros, que puede afectar muy di-  
rectamente a sus propiedades.

Sólo conocemos escasos trabajos donde los autores  
(9)(10) han intentado poner en evidencia la posible influen  
cia de la microestructura del PCV en su degradación térica,  
pero sus resultados, poco satisfactorios, no coinciden en-  
tre sí. Según estos autores la aparente relación observada  
entre microestructura y degradación térica, en el curso de  
sus experiencias, por otra parte muy limitadas, debe atri-  
buirse a las irregularidades de cadena que los demás auto-  
res habían propuesto, es decir, enlaces dobles, ramificacione  
s, etc. No vieron otra posibilidad de explicar sus resul-  
tados, llegando a deducir que la microestructura no influye  
en la estabilidad.

En cuanto a las reacciones químicas del PCV, pensa-  
das en general como un camino para elucidar los problemas  
del comportamiento químico y tecnológico del polímero, la  
influencia de la microestructura no ha sido considerada en

absoluto, excepción hecha de los trabajos que se llevan a cabo en nuestro laboratorio. La ausencia de información sobre la relación microestructura-reactividad, es por tanto - aún mayor en el caso de la degradación térmica.

Cuanto se ha dicho en los dos últimos párrafos obedece a varias causas que exponemos a continuación aprovechando los resultados en nuestros trabajos:

a) La estereoregularidad del PCV ha sido poco estudiada por los investigadores dedicados al estudio de su degradación. Al no conocer con detalle las posibilidades estereoisómeras de la cadena, no han pensado en estudiar su importancia en las reacciones del PCV. Todo ello es consecuencia de la falta de estudios exhaustivos de la estructura del PCV, a diferencia de los demás polímeros.

b) La investigación de los espectros de IR y RMN del PCV, con su posible información utilizable para caracterizar la estereoregularidad, es muy reciente (el espectro RMN está aún sin esclarecer completamente); esto exige no sólo su conocimiento sino también una preparación minuciosa para poder aplicarla con - aprovechamiento a la caracterización cualitativa y cuantitativa de dichas estructuras.

c) Las pocas investigaciones que han pretendido relacionar la microestructura con la degradación térmica, han considerado la degradación en su totalidad

por lo que las primeras etapas de la misma, que según se ha comprobado en nuestros trabajos (11) son las más relacionadas con la estereoregularidad, han pasado desapercibidas.

Naturalmente, un conocimiento profundo de las diferentes estructuras estereoisómeras del PCV en sus reacciones químicas y degradativas puede ser el camino ideal para solucionar parcial o totalmente el gran problema de este polímero: las causas y los mecanismos de dichas reacciones. Conocidos estos, se podría llegar en primer lugar a una información más completa y exacta sobre la química del PCV, en segundo lugar se podrían resolver muchos de los problemas técnicos que tiene planteados este polímero, especialmente el de la elección científica de los estabilizantes adecuados; finalmente se llegaría a poder modificar las condiciones de preparación del polímero con el fin de favorecer la formación de las estructuras más convenientes para cada tipo de aplicaciones.

Estas perspectivas aconsejaron la realización de un amplio proyecto de investigación en el Instituto de Plásticos y Caucho, cuyo tema general puede titularse: "relación entre microestructura y reactividad del PCV".

El objeto de este proyecto era estudiar la influencia de la estereoregularidad del PCV en cuantas reacciones pudieran ser útiles para elucidar la química de este polímero y su comportamiento frente a los agentes térmicos y químicos, que tienen una importancia decisiva en su tecnología y apli

caciones. Las reacciones incluidas en dicho proyecto son:

- de cloración según el método de Marvel (12)
- deshidrohalogenación por el calor (11)
- deshidrohalogenación por agentes químicos (13)
- degradación química y térmica de copolímeros  
con secuencias de PCV de microestructura dife-  
rente (14)
- hidrogenación con  $H_4$  li Al (15)

Los resultados obtenidos en los cuatro temas prime-  
ros han demostrado, que a diferencia de lo aparecido en la  
bibliografía, la estereoregularidad del PCV es decisiva en  
su comportamiento; ello nos indujo al estudio de la reacción  
de cloración en función de la estereoregularidad, que unido  
al estudio de los productos de cloración constituye el obje-  
to del presente trabajo.

La preparación del PCV-clorado (PCV-C) no es un pro-  
blema reciente ya que en Alemania y Francia se preparó du-  
rante la segunda guerra mundial para obtener polímeros so-  
lubles en disolventes de bajo precio y utilizables en la fa-  
bricación de fibras y lacas, pero entonces la importancia -  
de estos productos fue muy limitada a causa de su colorea-  
miento, pobre estabilidad a la luz y bajo punto de reblan-  
decimiento.

Actualmente el PCV-C es un objetivo de interés para  
las grandes empresas de polímeros del mundo, que lo fabri-  
can a pequeña escala, sin duda a falta de un amplio conoci-  
miento de su estructura, propiedades y posibilidades técni-

cas.

Si el aspecto científico del problema de la cloración del PCV justifica por sí solo su estudio, las posibilidades de utilización de los productos clorados hacen que este trabajo tenga interés industrial como vemos a continuación.

Según la bibliografía, el objeto de la preparación del PCV-C era en principio sustituir ventajosamente la aplicación del PCV rígido en el transporte de fluidos en condiciones muy variadas. Estas aplicaciones requieren propiedades tales como resistencia mecánica, resistencia a los agentes atmosféricos, al envejecimiento y a la luz, facilidad de soldadura y no inflamabilidad, que en general son características del PCV rígido. No obstante este polímero tiene como limitación, su baja temperatura máxima de servicio en uso continuo (65º C). El PCV está llamado a sustituir al PCV rígido en estas aplicaciones, porque además de conservar las propiedades de este último posee una temperatura máxima de servicio superior en 40º C a la de aquel.

Otro de los fines técnicos del PCV-C es que siendo su solubilidad mayor que la del PCV rígido permite su empleo en la fabricación de fibras, lacas y adhesivos.

Según lo anterior los fines prácticos de la cloración pueden resumirse en los siguientes puntos:

- a) Mejorar las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, al impacto, etc.)

b) Mejorar la solubilidad del PCV, ampliando así las posibilidades de aplicación del PCV.

c) Mejorar la resistencia a los agentes atmosféricos (en especial las radiaciones UV).

d) Aumentar la resistencia al calor.

### Objeto y Plan de trabajo

Dentro del indicado proyecto general de investigación sobre reactividad del PCV en función de la microestructura, nos hemos propuesto en el presente trabajo: 1) estudiar la cinética de la cloración en relación con el grado de estereoregularidad del polímero de partida; 2) investigar las modificaciones estructurales introducidas por la reacción de cloración en la cadena polímera, y la cinética de su formación; 3) estudiar la degradación térmica del PCV clorado en función de su grado cloración y de las estructuras de cadena correspondientes, según el tipo de polímero de partida.

El trabajo ha quedado dividido en los siguientes apartados:

#### I. Preparación y caracterización de polímeros con diferentes grados de estereoregularidad.

En este capítulo, después de un breve estudio teórico de la estereoregularidad del PCV y de las posibilidades de su determinación se han aplicado y puesto a punto diversos métodos de polimerización para variar el grado de

de tacticidad del polímero resultante.

La obtención de polímeros con estereoregularidad diferente, que era fundamental para nuestro estudio, no estaba satisfactoriamente resuelta en la bibliografía, y otro tanto ocurría con la determinación cuantitativa de la tacticidad.

Los polímeros elegidos en razón del grado de tacticidad han sido:

a) polímero preparado en suspensión, de tacticidad muy similar a la de los polímeros comerciales (prácticamente atáctico).

b) Polímero de sindiotacticidad mediana, preparado con un magnesiano como catalizador.

c) polímero de alto grado de sindiotacticidad, preparado a  $-78^{\circ}$  C con radiación gamma como catalizador.

## II. Cloración de los polímeros obtenidos

Este capítulo comprende un estudio completo de la cloración de los tres polímeros objeto de investigación. Además de la cinética se estudian los cambios estructurales que van apareciendo en la cadena a medida que progresa la cloración; uno de los principales fines de esta parte del trabajo es investigar el comportamiento de las diferentes unidades estereoisómeras, no sólo en la cloración sino también en su posible influencia sobre la estructura de la cadena clorada.

### III. Degradación térmica de los polímeros clorados

Se estudia la cinética de la degradación por el calor de los polímeros clorados con diferentes porcentajes de cloro, y se relacionan los resultados con las estructuras de cadena que a su vez difieren según sea la estereoregularidad del polímero de partida.

C A P I T U L O I

=====

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS DE  
CLORURO DE VINILO CON DIFERENTE GRADO DE ESTE  
REOREGULARIDAD.

## I-1. FUNDAMENTOS TEORICOS

### I-1.1. LA ESTEREOREGULARIDAD EN EL PCV Y SU DETERMINACION

La estereoregularidad del PCV no ha sido muy estudiada a diferencia de los demás polímeros vinílicos. Esto se debe, a nuestro entender, al hecho de que el PCV fue considerado desde un principio como un polímero regular de estructura planar en zig-zag; y de que los métodos físicos usuales para determinar la estereoregularidad de los polímeros no dieron resultados satisfactorios al ser aplicados al PCV.

Por otra parte tampoco conocemos un estudio teórico del problema basado en los conceptos de la moderna estereoquímica, circunstancia que nos ha llevado a efectuar tal estudio.

Es sabido que la polimerización de los monómeros vinílicos consiste en una repetición de adiciones "trans". Desde el punto de vista estérico las posibilidades de poliadición pueden esquematizarse como se muestra en las figuras 1. Si un observador, situado en el plano del papel, lanza una visual según la dirección que indica la flecha, vería los sustituyentes de los átomos de carbono portadores del Cloro (carbonos asimétricos), proyectados sobre un plano perpendicular al papel según los esquemas siguientes:

Caso a: Configuración "D" de la figura 2, repetida para todos los carbonos. La configuración del fragmento -

de cadena representado en la figura 1.a resulta ser "DDDDD".

Caso b: Configuraciones "D" y "L" (Fig.2) alternantes; el fragmento (Fig. 1b) tiene por lo tanto la configuración: "DLDL".

Caso c: De acuerdo con las configuraciones de la figura 2, la configuración del segmento de cadena (Fig. 1 c) es: "LDLLD".

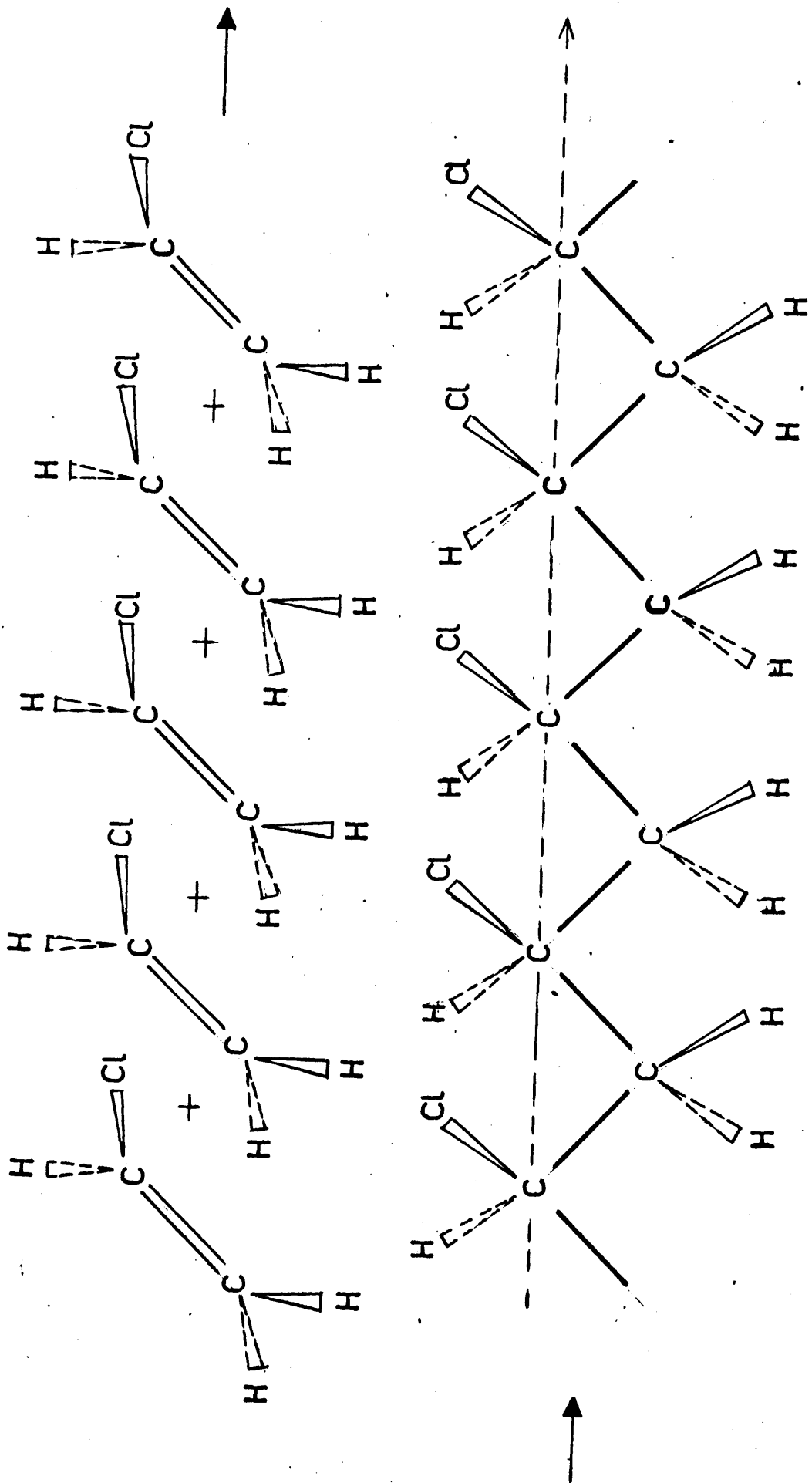


Fig. 1 a.

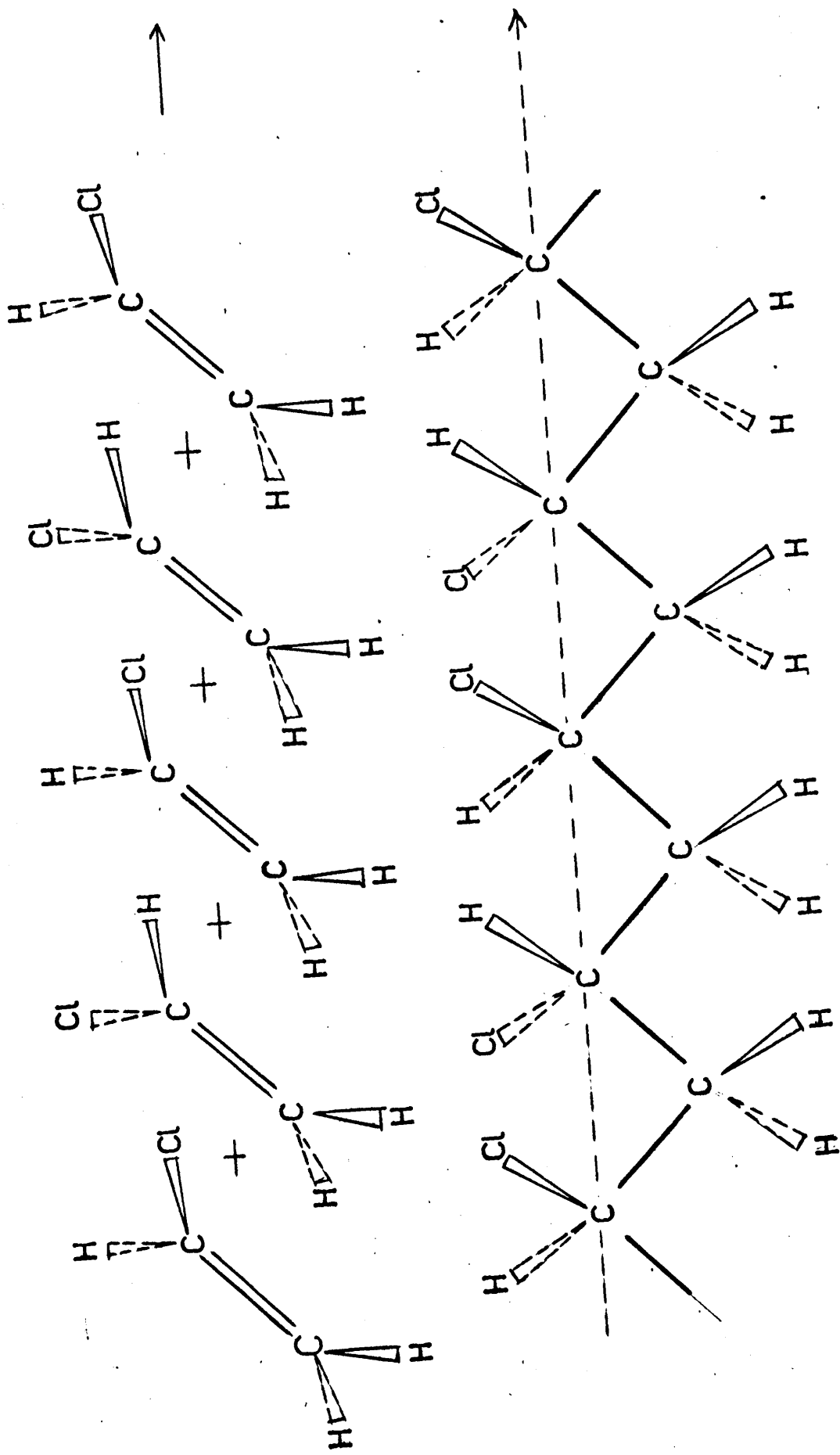


Fig. 1 b.

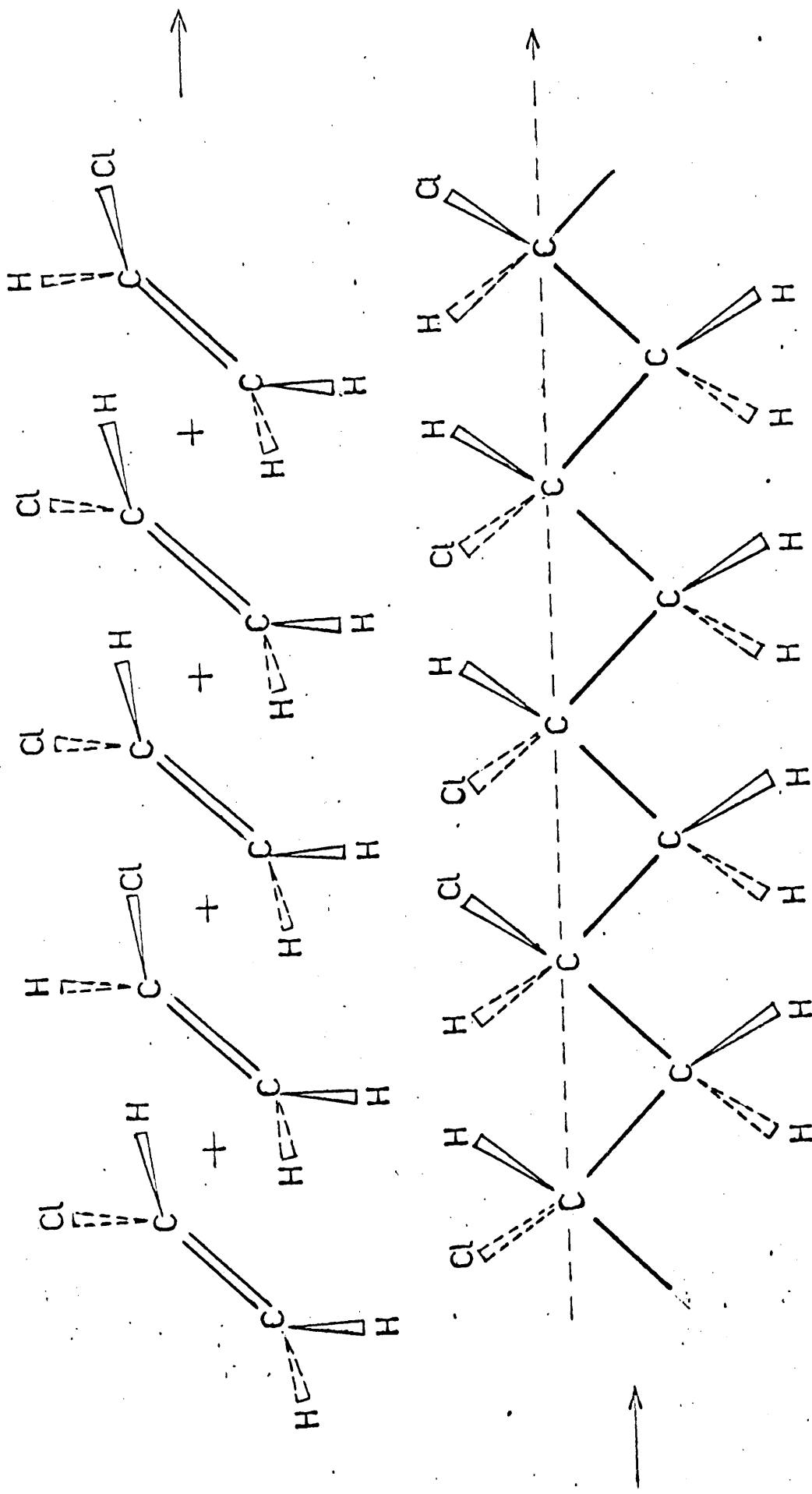


Fig. 1c.

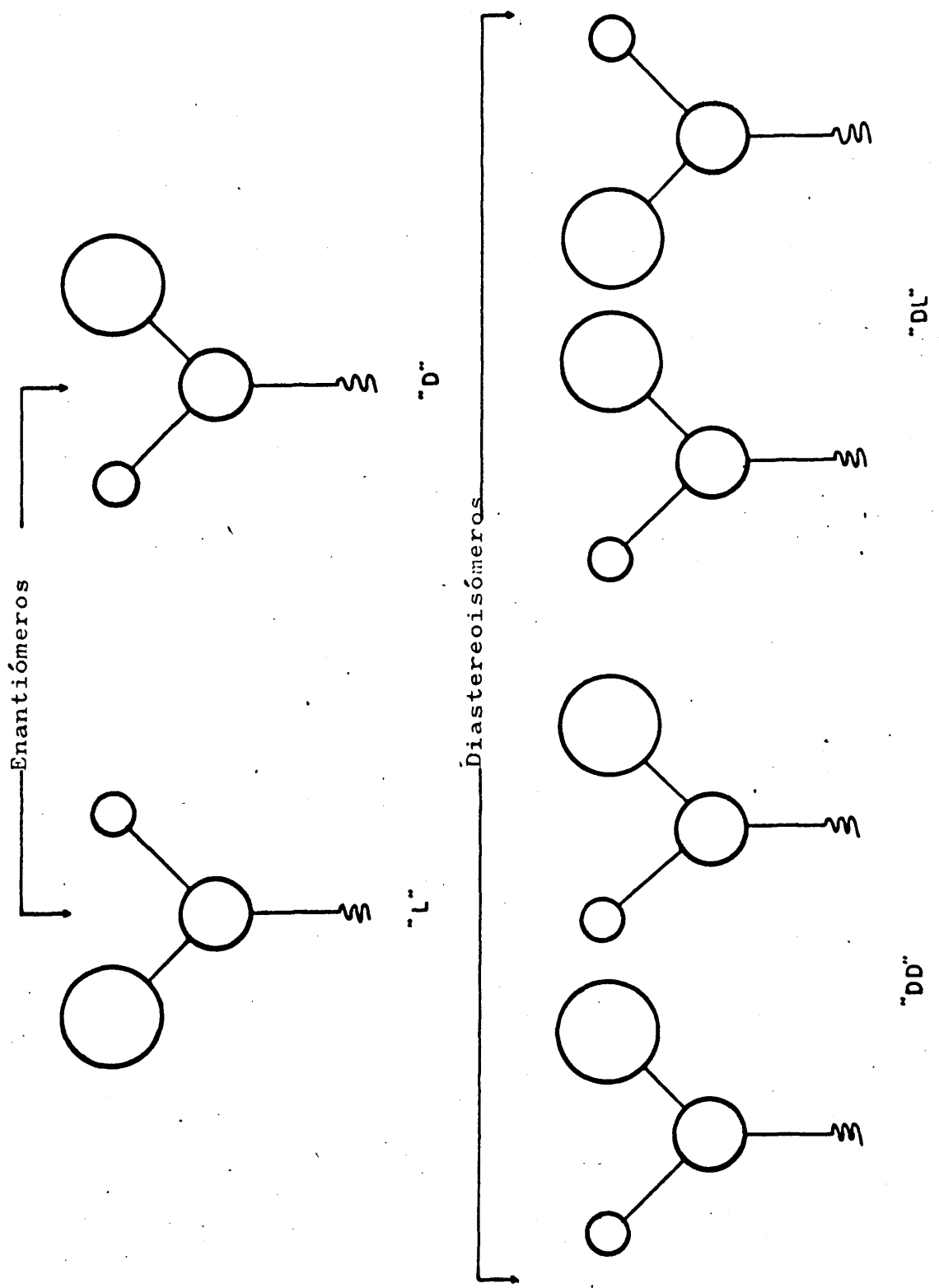


Fig. 2.

Señalemos que en estas proyecciones no aparece el cuarto sustituyente de cada carbono (grupo  $-CH_2-$  precedente al  $-CHCl-$ ) porque su proyección coincidiría con la del grupo  $-CH_2-$  posterior al grupo  $-CHCl-$  que es el que se indica en los esquemas anteriores.

Como puede verse en el caso a, todos los carbonos asimétricos tienen la misma configuración ("D"), y en ellos el orden de los sustituyentes considerados en el sentido de las agujas de un reloj es: Cadena - Hidrogeno - Cloro. Esta estructura que aparece como consecuencia de la repetición de carbonos con la misma configuración queda representada utilizando las proyecciones de Fischer en la figura 3 a, y constituye lo que llamamos configuración ISOTACTICA. Se habla entonces de ISOTACTICIDAD.

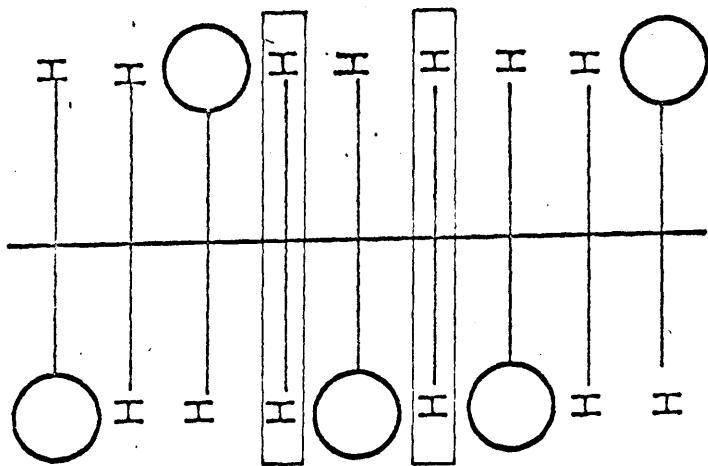
La configuración enantiómera de la anterior (formada exclusivamente por átomos de carbono asimétricos con configuración "L"), sería igualmente una configuración isotáctica, y sus propiedades deben ser idénticas a las de la estructura precedente, ya que no es más <sup>que</sup> repetición del carbono enantiómero (Cadena - Hidrógeno - Cloro) del que forma la estructura anterior.

Un tratamiento similar para el caso b de la figura 1 b muestra que esta estructura está formada por unidades en que se alternan los átomos de carbono asimétricos "D" y "L", cuyas proyecciones aparecen en la figura 3 b.

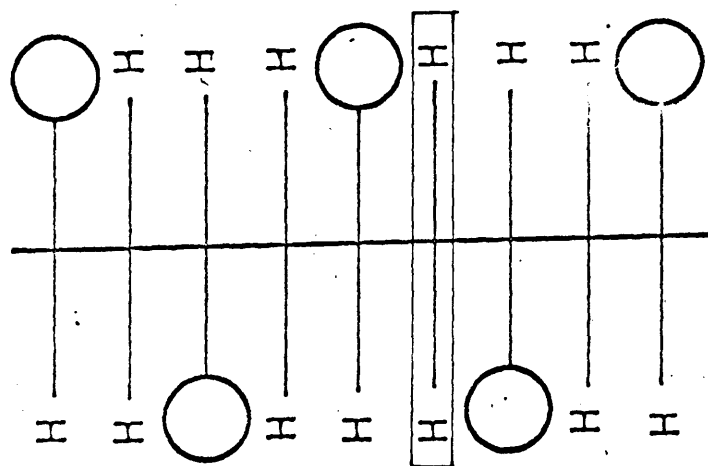
Si uiendo el criterio adoptado en el caso de la estruc

tura isotáctica, diremos que ahora existe una alternancia de átomos de carbono con las distribuciones de sustituyentes siguientes:

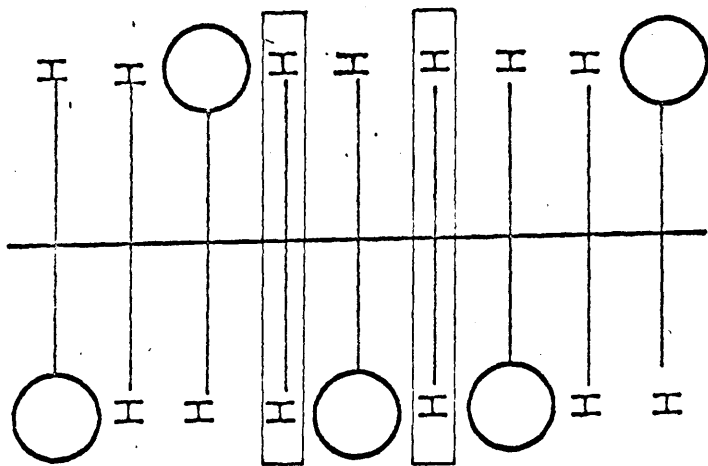
- Cadena - Hidrógeno - Cloro (configuración "D") y
- Cadena - Cloro - Hidrógeno (configuración "L"),



a



b



c

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

La estructura o configuración resultante (Fig. 3 b), la llamada SINDIOTACTICA y da lugar a SINDIOTACTICIDAD.

Es de gran interés en este trabajo, que relaciona la reactividad con la microestructura, hacer resaltar que las configuraciones isotáctica y sindiotáctica son diastereoisómeras entre sí. Esto puede apreciarse en el esquema representado en la Fig. 2, en el que se han considerado dos átomos de carbono asimétricos, que es la longitud mínima de cadena (diada) en que puede definirse la iso o sindiotacticidad. Estas diadas pueden tomarse como la unidad de repetición para formar secuencias isotácticas y sindiotácticas respectivamente.

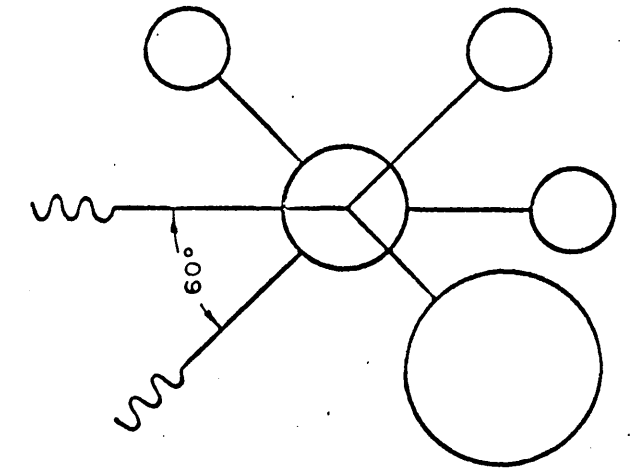
La estructura c (Fig. 1c) comprende dos tipos de carbono asimétrico que forman las estructuras isotácticas y sindiotácticas pero, a diferencia de éstas, la distribución de dichos carbonos no obedece a ninguna regla sino que es completamente al azar. El concepto de sindiotacticidad o isotacticidad (en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

Dado que los diastereoisómeros presentan diferencias muy acusadas en sus propiedades físicas y químicas, y esto es igualmente cierto para los polímeros con estructuras - diastereoisómeras, era de esperar que en el caso del PCV - la presencia de secuencias formadas exclusivamente por diadas iso o sindiotácticas podría conferir al polímero un -

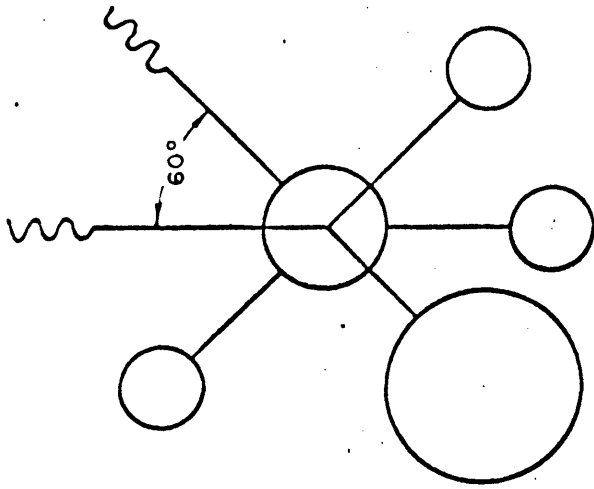
comportamiento diferente en sus reacciones químicas en relación con el tipo, grado y distribución de tacticidad. En efecto, si se observan las estructuras a, b y c de la Fig.3 se puede apreciar fácilmente que mientras los átomos de Hidrógeno de los grupos  $-CH_2-$  tienen el mismo entorno y son por lo tanto equivalentes en la estructura; en el caso de la isotáctica los referidos Hidrógenos no tienen el mismo entorno y son en consecuencia diferentes entre sí, igualmente son diferentes con respecto a los de la estructura sindiotáctica. Esto pone de manifiesto la gran diferencia entre las estructuras diastereoisómeras iso y sindiotáctica que deben presentar propiedades físicas y químicas diferentes.

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

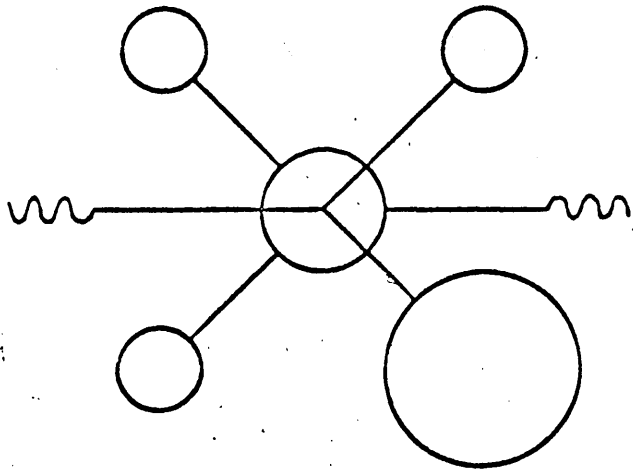
Para estos fines, que son los de nuestro trabajo en cuanto a la reacción de cloración, es preciso considerar también las diversas CONFORMACIONES posibles debidas a las rotaciones internas en los enlaces C-C; estas conformaciones son bastante estables en el caso del PCV como indica el hecho de que la barrera de energía para pasar de unas a otras es bastante elevada.



"GAUCHE" (G)



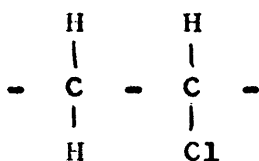
"GAUCHE" (G)



"TRANS" (T)

FIGURA 4. Proyecciones de Newman

Si consideramos una unidad monomérica en la cadena



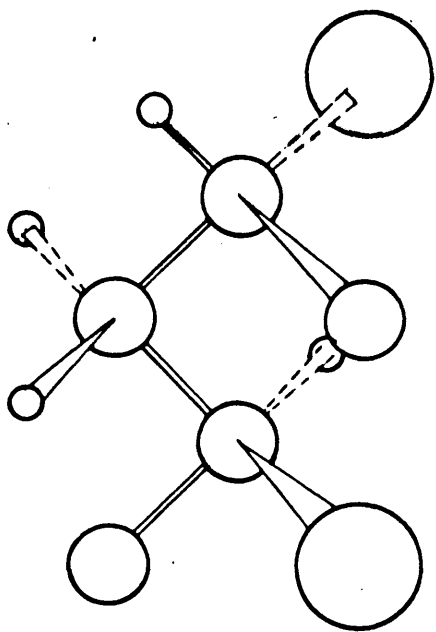
Las dos conformaciones más estables son, como es sabido, la "trans" (T) y la "gauche" (G) que podemos representar - utilizando las proyecciones de Newman como se indica en la Fig. 4.

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

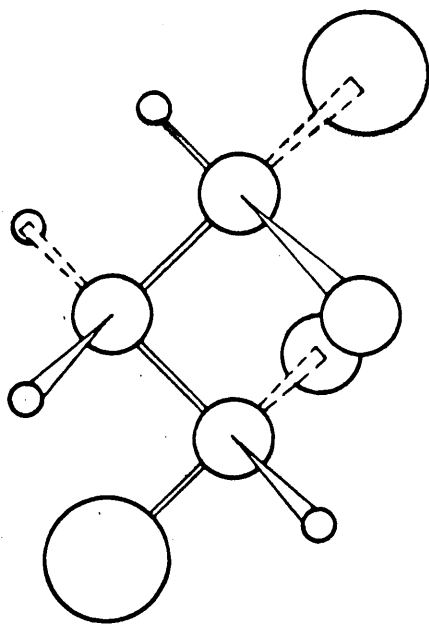
La introducción de estas conformaciones en la estructura del PCV va a proporcionar nuevas posibilidades estructurales, tanto en la configuración sindio como isotáctica; en efecto: si consideramos un segmento de cadena de cinco - átomos de carbono por ejemplo, es fácil deducir la aparición de diadas cuya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

Las figuras 5a y 5b representan conformaciones TT, TG, TG' y GG para una diada isotáctica y sindiotáctica. Un examen detallado de estas representaciones unido al estudio de las diferentes conformaciones construidas con modelos moleculares, nos ha llevado a concluir que a partir de secuencias formadas por cuatro unidades monoméricas las conformaciones más probables son la TTTT para secuencias sindiotácticas y la TGTG ó GTGT para secuencias isotácticas; por el contrario

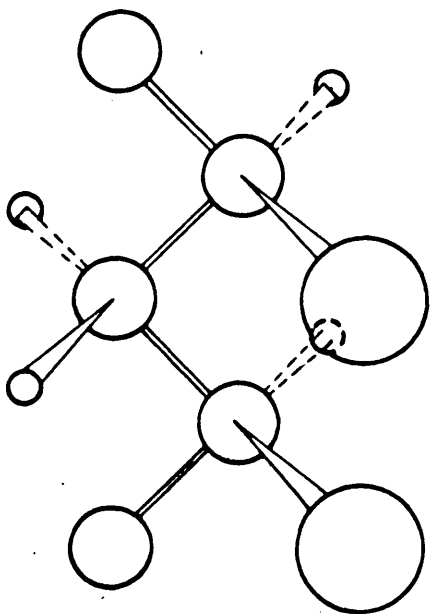
TG



GG



TT



TG'

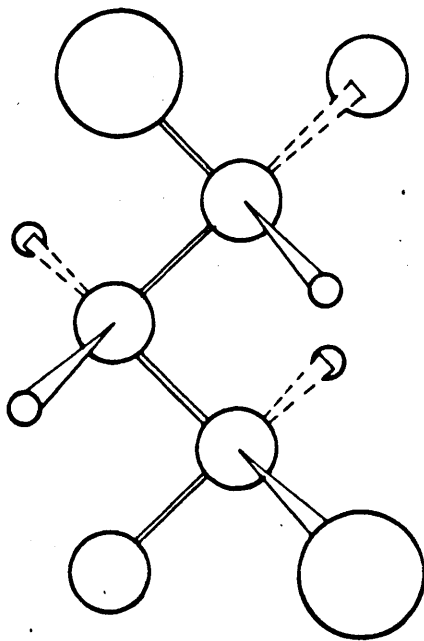
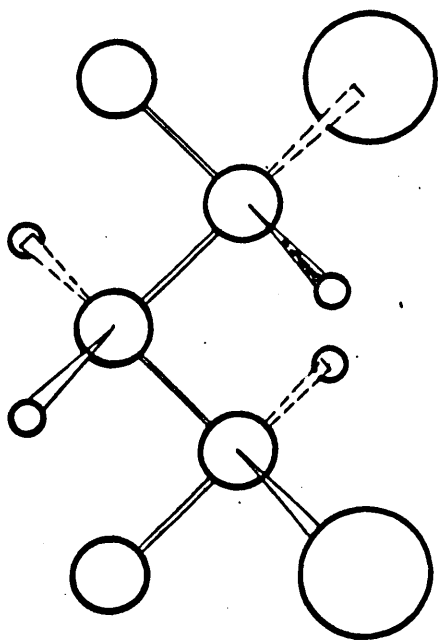
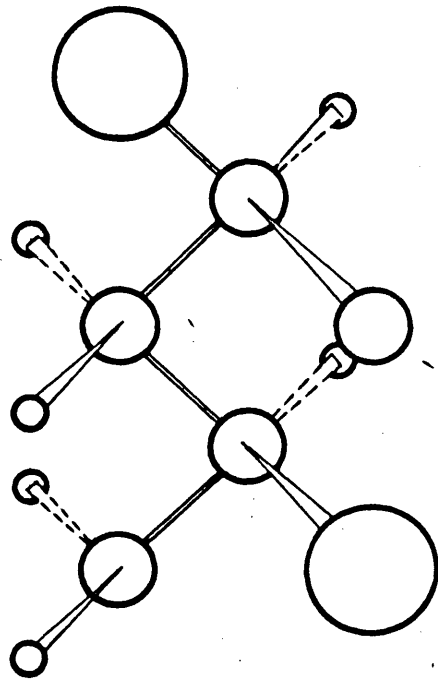


Fig. 5a. Conformaciones para una diada isotáctica.

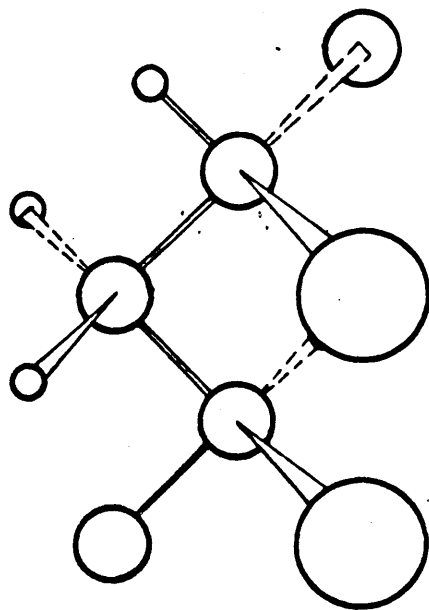
TT



TG



TG'



GG

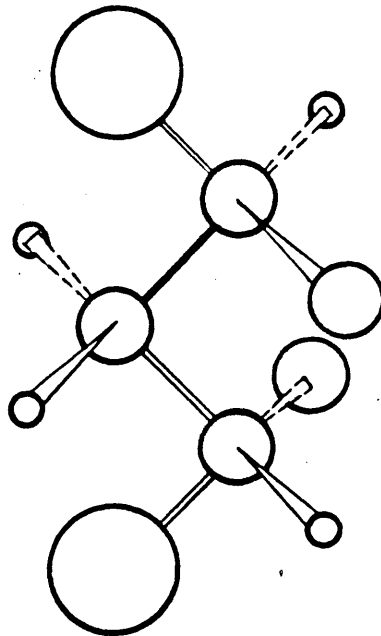


Fig. 5b. Conformaciones para una diada sindiotáctica

las conformaciones GG y TG en el caso de las secuencias sin diotácticas y las conformaciones TT para las isotácticas son muy poco probables, resultando prácticamente imposible la construcción con modelos moleculares, de dos unidades seguidas sindio o iso respectivamente a partir de las citadas conformaciones.

Es evidente que las conformaciones anteriores existen también en las secuencias heterotácticas de la cadena polimérica, y que la probabilidad de dichas conformaciones será diferente según sea la propia configuración heterotáctica.

Nuestras conclusiones teóricas que acabamos de exponer han sido confirmadas en el curso del presente año por Lim y Col (16). Según estos autores las conformaciones estables del 2,4,6-tridoro heptano (considerado como modelo del PCV) son las que figuran en la siguiente tabla:

| ISOMERO              | CONFORMACION<br>DE CADENA | Composici6n<br>a 290 C |
|----------------------|---------------------------|------------------------|
|                      | TTTT                      | 85%                    |
| dl, dl<br>(sindio)   | GGTT<br>TTGG              | 15%                    |
| meso<br>(iso)        | TGTG<br>TG' TG'           | 80%                    |
|                      | GTTG                      | 20%                    |
| dl, meso             | TTTG                      | 55%                    |
| (hetero-<br>t6ctico) | TTGT 6 TTGT'              | 45%                    |
|                      | GGTG                      | 5%                     |

Veamos ahora cómo las conformaciones anteriores influyen en la aparición de estructuras isoméricas con respecto a los átomos de Cloro. Estas estructuras vienen definidas por los átomos que están en posición "trans" con respecto al Cloro y a través de los dos enlaces C-C contiguos a éste y dependen de las conformaciones de cadena. Por otra parte tales estructuras isoméricas con respecto al átomo de Cloro, son las responsables directas, según los trabajos realizados en nuestro Instituto, de la reactividad del PCV, mientras que los trabajos de Krimm (17) y Bovey (18) han atribuido respectivamente las bandas del espectro IR y RMN a dichas conformaciones respecto del Cloro.

En la Fig. 6 reproducimos estas conformaciones que denominamos  $S_{HH}$ ,  $S_{CH}$ ,  $S_{HH'}$  y  $S_{CH}$ , según la nomenclatura introducida por Krimm, para indicar qué átomos se encuentran en posición trans respecto al Cloro.

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

Teniendo en cuenta la Fig. 6 y cuanto llevamos expuesto, se puede concluir que:

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

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

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

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

Las frecuencias de vibración en IR del enlace C-Cl son muy sensibles a la estructura conformacional de la molécula (16). Parece ser que esta sensibilidad es debida a la interacción de las vibraciones de tensión del enlace C-Cl con las vibraciones de flexión del esqueleto -C-C-C-.

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

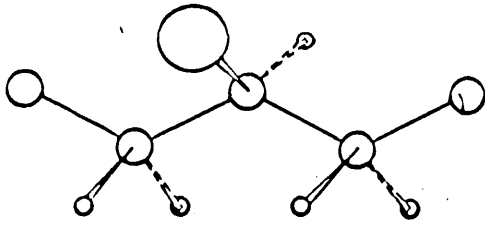
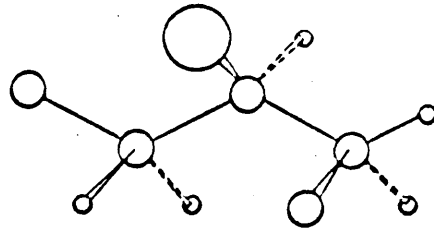
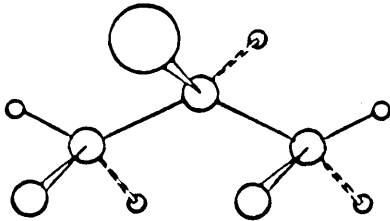
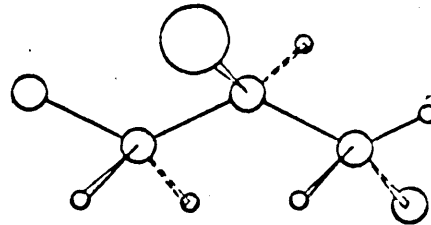
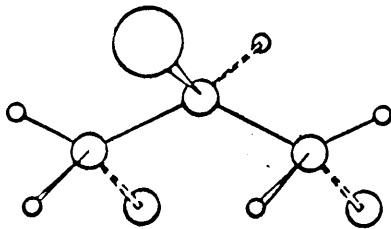
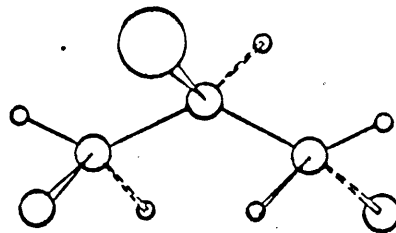
$S_{HHI}$  $S_{HHI}'$  $S_{HH'}$  $S_{CH}$  $S_{CC}$  $S_{H'C}$ 

Fig. 6. Estructuras isoméricas en el PCV.

propias en el espectro IR.

Teniendo en cuenta que las estructuras  $S_{HH}$  se dan preferentemente en la conformación sindiotáctica y que las estructuras  $S_{CH}$  ó  $S_{HC}$  son mucho más favorables en la isotáctica el espectro IR del PCV puede proporcionar una información muy valiosa sobre el grado de sindiotacticidad del polímero. En efecto, según los trabajos más recientes sobre el espectro IR del PCV (16) (17) (18), basados en el estudio de sustancias modelo con estructuras estereoisómeras perfectamente conocidas y determinadas, las absorciones debidas a estructuras  $S_{HH}$  y  $S_{HH}'$  son las responsables de las bandas típicas del PCV a  $610\text{ cm}^{-1}$  y a  $635\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, mientras que las estructuras  $S_{CH}$  absorben a  $685\text{ cm}^{-1}$ . Este hecho sugiere la utilización de las relaciones de densidades ópticas (proporcionales a la concentración)

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

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

Se podría objetar que parte de las estructuras  $S_{HH}$  pertenecen a configuraciones isotácticas del mismo modo que las sindiotácticas poseen también estructuras isoméricas  $S_{CH}$  y que las estructuras  $S_{HH}'$  pueden aparecer en cantidad apreciable en la configuración sindio como en la iso

táctica. Las dos primeras objeciones no tienen gran validez para nuestros fines ya que las conformaciones más estables (16) para las estructuras sindio e isotácticas son respectivamente TTTTT... (que da lugar a  $S_{III}$ ) y TGTG... (que origina preferente ente  $S_{CII}$ ).

En cambio la estructura isomérica  $S_{III}$ , que absorbe principalmente a  $635\text{ cm}^{-1}$ , ofrece mayores dudas a nuestro juicio por corresponder a conformaciones de ambos diastereoisómeros (sindio e iso). Por esta razón hemos adoptado en nuestro trabajo la primera de las relaciones de densidades ópticas antes mencionadas.

La diferente naturaleza de los grupos  $-\text{CH}_2-$  de las estructuras iso y sindiotáctica, como queda explicado anteriormente, (Fig. 3) proporciona otra posibilidad de medir la estereoregularidad del PCV a partir del espectro IR.

En efecto, Germar ha estudiado (19) las bandas de absorción de los grupos  $-\text{CH}_2-$  del PCV llegando a la conclusión de que las dos posibles estructuras isotácticas (enantiómeros entre sí) por ser equivalentes desde el punto de vista energético deben absorber a la misma longitud de onda ( $1434\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que las dos posibles estructuras sindiotácticas (TT y GG), diferentes entre sí, absorben a  $1428\text{ cm}^{-1}$  y  $1434\text{ cm}^{-1}$ . La proporción de estructuras GG sindio es muy pequeña, por lo que su contribución a la absorción a  $1434\text{ cm}^{-1}$  es casi despreciable comparada a la absorción de las estructuras isotácticas.

En consecuencia la relación de densidades ópticas

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

es también una medida de la estereoregularidad del PCV.

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

Según los trabajos más recientes (20) las bandas correspondientes a los protones  $\beta$  pueden descomponerse en tres tripletes uno a 7,71 $\tau$  que correspondería a diadas isotácticas y dos a 7,91 y 7,95  $\tau$  atribuidas a dos tipos de diadas sindiotácticas; pero en este punto no hay acuerdo entre los diferentes autores (Bovey, Johnsen, Tincher, ..).

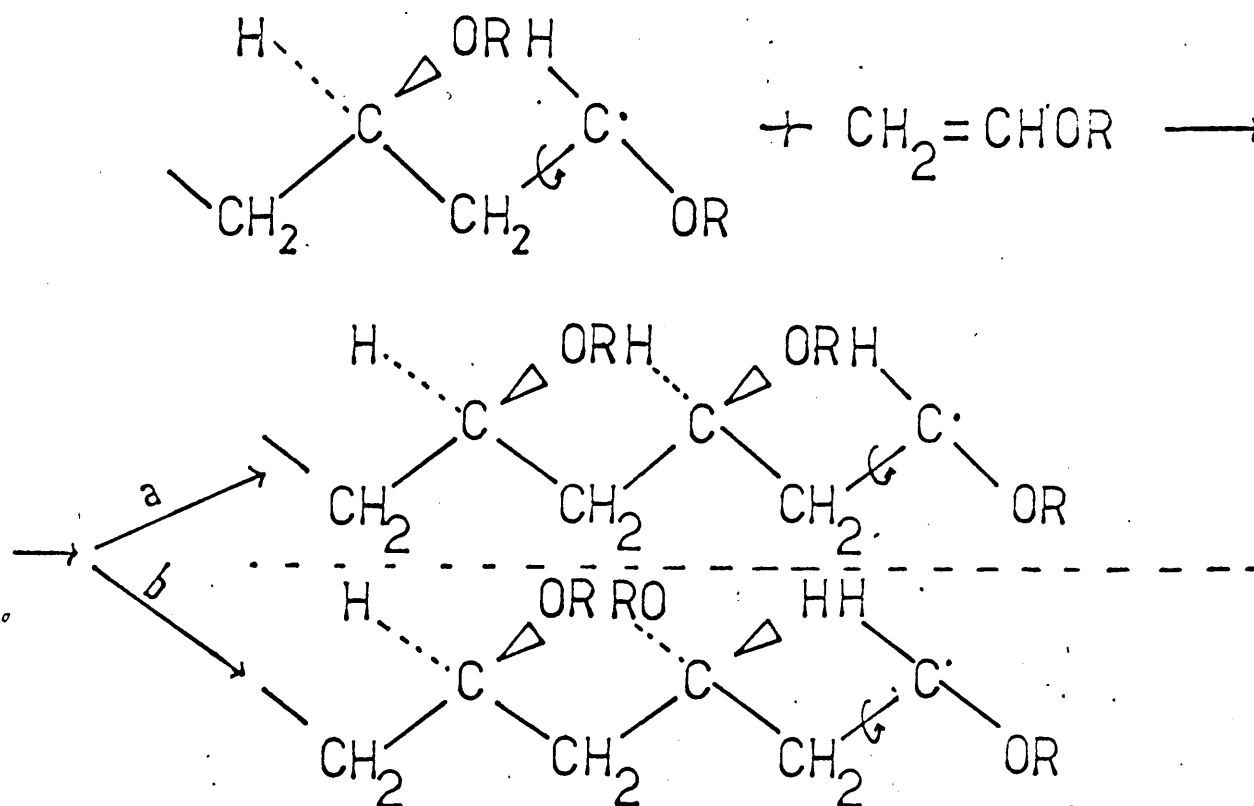
Las bandas de los protones  $\alpha$  ofrecen mayores posibilidades según los trabajos citados; no obstante, es preciso, recurrir a aparatos de 220 Mhz. para conseguir una re

solución satisfactoria. En estas condiciones Pham asegura (20) que los tres quintupletes que aparecen a 4,95; 5,55 y 5,72 [ pueden ser atribuidos a triadas sindio, hetero e iso t<sup>í</sup>cticas respectivamente.

I-1.2. PREPARACION DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO CON ESTEREOREGULARIDAD DIFERENTE.

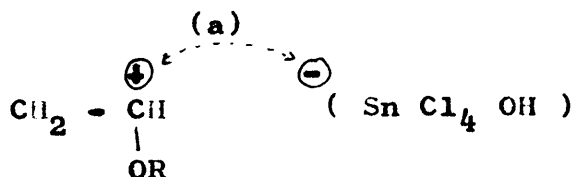
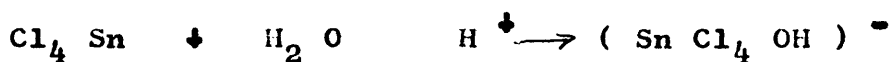
Consideremos primeramente un monómero vinílico, un al quil eter vinílico, cuyo mecanismo de polimerización es bien conocido.

Cuando se trata de la polimerización radical, el carbono terminal de la cadena en propagación, es un carbono trigonal (planar o casi planar) que no posee una configuración específica, ya que existe rotación libre del enlace C-C del extremo. Esto significa que la configuración de una unidad monomérica en la cadena polimérica no queda terminada durante su adición al centro radical, sino únicamente cuando se adiciona la siguiente molécula monomérica. La situación puede expresarse así:

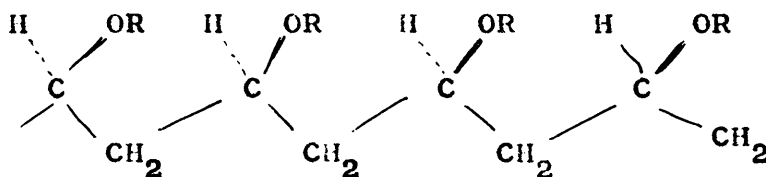


Las dos posibilidades de adición hacen que el polímero resultante sea completamente al azar, atáctico (DLLDLDD).

En presencia de un catalizador catiónico,  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  con trazas de agua, el alquil vinil eter se adiciona siempre del mismo modo, según indicamos a continuación:

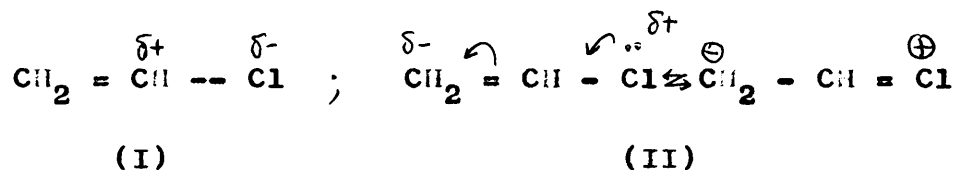


Para explicarlo se admite que la distancia (a) entre el ión carbonio y el anión del catalizador es siempre la misma y muy pequeña, lo que fuerza a la molécula de monómero que se aproxima, a entrar siempre de la misma forma por factores estéricos impuestos. El resultado es una cadena es tereoregular.



Ahora bien, si pretendemos explicar las diferencias que existen entre la polimerización de un alquil vinil eter y el policloruro de vinilo, es preciso tener en cuenta la na turalaleza de este último monómero.

El cloruro de vinilo es un monómero vinílico cuyo substituyente, Cloro, ejerce dos efectos diferentes sobre el grupo vinilo: uno inductivo debido al carácter electronegativo del Cloro, y otro mesómero como consecuencia de la conjugación del enlace doble con un par de electrones p sin compartir del Cloro. Estos efectos se pueden esquematizar así:



El desplazamiento del doblete  $\pi$  hacia la derecha indicado en (I) no puede ser muy importante ya que daría lugar a que dos átomos ricos en electrones se encontraran contiguos; por el contrario el efecto mesómero con el consiguiente desplazamiento del doblete  $\pi$  hacia la izquierda, crea un carácter positivo en el carbono central que atrae los electrones p del cloro, lo que conduce a la fórmula límite polar del equilibrio (II).

Sin duda esta estabilización de la molécula del monómero por resonancia, es una de las causas fundamentales de las dificultades para la polimerización del cloruro de vinilo por vía iónica, pues este tipo de polimerización es favorable únicamente para los monómeros que por su naturaleza presentan una fuerte acumulación electrónica (polimerización catiónica) ó defecto de electrones (polimerización aniónica) sobre el doble enlace.

En consecuencia, y según los equilibrios (I) y (II) antes desarrollados, sólo la polimerización catiónica sería probable en el cloruro de vinilo.

Si volvemos al caso del alquil vinil eter, veremos - que el cloruro de vinilo presenta el mismo efecto mesómero -equilibrio (II)-, por lo que cabría esperar idéntico - comportamiento; pero después de lo anteriormente expuesto creemos que las grandes diferencias que existen se deben - a dos razones fundamentales:

- El efecto mesómero de la molécula de cloruro de vinilo, que daría lugar a una acumulación de electrones sobre el enlace doble, es mucho menor que el correspondiente a un eter vinílico, debido a la mayor electronegatividad del átomo de Cloro, con respecto - al oxígeno, y al efecto inductivo positivo del grupo alquilo.

- El átomo de Cloro es un sustituyente menos voluminoso que el grupo -OR de un eter vinílico; por esta razón la norma de que la molécula entra siempre de la misma forma pudiera no cumplirse en el caso del cloruro de vinilo.

Realmente en la práctica la técnica de polimerización iónica del cloruro de vinilo no ha proporcionado resultados interesantes ya que por un lado el peso molecular de los - polímeros que se obtienen es excesivamente bajo, y por otro tampoco se ha conseguido aumentar considerablemente el gra-

do de estereoregularidad como en el caso de otros monómeros.

Por otro lado, y dado que el cloruro de vinilo es un monómero vinílico, sufrirá la polimerización radical. En este caso, y como se ha indicado para un vinil alquil eter el polímero resultante es atáctico.

Como el objeto de nuestro trabajo es la preparación de polímeros de estereoregularidad diferente, hemos estudiado las posibilidades que la polimerización por vía radical puede ofrecer.

Sabemos que la propagación estereoregular en una polimerización está determinada por la velocidad relativa a que se adiciona una molécula de monómero precedente, con respecto a su velocidad de adición con la configuración opuesta.

Las dos posibilidades de adición está representadas en el esquema 1 ; la adición 1 daría lugar a isotacticidad con una constante de velocidad  $K_i$  y la adición 2 a sindiotacticidad con una constante  $K_s$ .

La relación  $K_s/K_i$  determina el tipo y proporción de estereoregularidad, y depende de la diferencia de energía libre de activación  $\Delta F^*$  entre las estructuras isotácticas ( $F_i$ ) y sindiotáctica ( $F_s$ )

$$\frac{K_s}{K_i} = \exp. \left[ -\frac{\Delta F^*}{RT} \right] = \exp \left[ \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \right]$$

Ya Huggins (21) sugirió que la estereoregularidad debía depender de la temperatura; por otra parte Fordham cal-

culó las diferencias entre las entropías de activación  $\Delta S^*$  y las entalpías  $\Delta H^*$  de las estructuras sindio e isotácticas, para varios monómeros, y encontró diferencias de energía, siendo la estructura sindio la más probable (22).

Esta ligera preferencia para las estructuras sindiotácticas es debida a que las repulsiones estéricas y / o electrostáticas entre los sustituyentes de la cadena polimérica, concretamente entre los cloros de las unidades última y penúltima de la cadena en crecimiento, son menores en el estado de transición de la etapa de propagación con reordenamiento sindiotáctico.

Esta teoría nos ha sugerido la utilización de temperaturas bajas para aumentar el grado de estereoregularidad de los polímeros preparados por métodos descritos en la bibliografía para temperaturas que no proporcionaban la estereoregularidad que exigían los fines de nuestro trabajo.

Los métodos que hemos escogido han sido los siguientes:

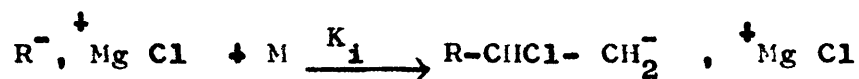
- a) Polimerización en suspensión cuyo fundamento es bien conocido (23) por lo que omitimos sus descripción. Este procedimiento conduce a polímeros completamente atácticos.
- b) Polimerización con cloruro de terbutil magnesio como catalizador (24).

Este método ha sido introducido por Guyot, y se basa en la preparación del magnesiano directamente en tetrahidrofurano; una vez valorado el magne

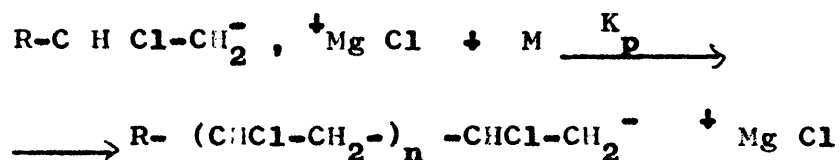
siano se verifica la polimerización en solución de THF a 30° C. Se obtiene PCV de sindiotacticidad mediana.

El autor de este proceso pensó inicialmente en un mecanismo iónico o de coordinación:

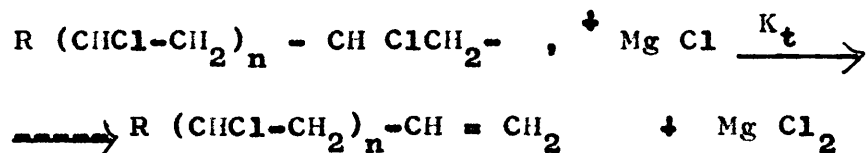
Iniciación :



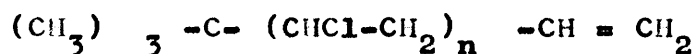
Propagación :



Terminación :



La fórmula final que asigna al polímero, después del análisis centesimal y teniendo en cuenta los datos de espectrografía infrarroja, es la siguiente:



Sin embargo este mismo autor en sus últimas investigaciones ha descubierto la presencia de radicales libres en la masa reaccionante llegando a la conclusión de que el me-

canismo iónico y el radical coexisten siendo este último el que predomina.

La estereoregularidad del polímero que así se obtiene no es muy apreciable. Por esta razón nosotros hemos modificado el procedimiento utilizando temperaturas de polimerización bajas; de esta forma es posible conseguir mejor grado de sindiotacticidad en el PCV. (Véase parte experimental de este capítulo).

c) Polimerización con trietil aluminio como iniciador.

Hemos ensayado un procedimiento basado en trabajos realizados en la URSS (25) el iniciador es un sistema formado por trietil-aluminio y un cocatalizador que puede ser oxígeno, halógenos o tetracloruro de carbono.

La acción de estos cocatalizadores no ha sido suficientemente estudiada. En cuanto a la acción del tetracloruro de carbono en su reacción con el trietil-aluminio (TEA), ha sido descrito en la bibliografía. Según un trabajo de Collete (26), la reacción entre tetracloruro de carbono y compuestos de alquil-aluminio, origina como producto intermedio de oxidación, y casi cuantitativamente, cloruro de dialquil-aluminio estable frente a una posterior reacción con TCC, el cual actúa realmente como catalizador.

d) Polimerización con radiación gamma como iniciador.

La radiación gamma es un medio idoneo para provo-

car la formación de radicales libres a temperaturas muy bajas. Se trata pues de una excelente posibilidad para la obtención de polímeros estereoregulares. Nosotros utilizaremos como fuente de irradiación - una fuente de Co-60 con una actividad de 7.700 curios, a temperaturas del orden de  $-78^{\circ}$  C. En la parte experimental indicamos los detalles de este método.

I-1.3. CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS.

Una vez obtenidos los polímeros de partida descritos en las secciones precedentes es necesario efectuar una detallada caracterización de los mismos, con el fin de realizar el estudio de la cloración basándonos en polímeros con características perfectamente determinadas.

Aparte de la pureza de los polímeros, conseguida según las técnicas que describiremos en la Parte Experimental, los análisis realizados han sido los que reseñamos muy brevemente a continuación.

1. Determinación del grado de tacticidad.

Como se ha dicho en la Sección I-1.2, las relaciones de densidades ópticas:

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

son una medida de la proporción relativa de unidades sindio e isotácticas, aunque sería más exacto decir que el valor de

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

es una medida de la relación :

$$\frac{\text{n}^{\circ} \text{ de estructuras } S_{\text{HHI}}}{\text{n}^{\circ} \text{ de estructuras } S_{\text{CH}}}$$

$S_{HH}$  y  $S_{CH}$  estando asociadas respectivamente a sindio y a iso tacticidad.

Hemos utilizado así mismo un método para determinar el valor absoluto de la sindiotacticidad del PCV, basándonos en los trabajos de Germar y col., que miden la variación con la temperatura de la relación

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

del polímero en solución (19). Como sabemos según Germar, las dos posibles conformaciones de las secuencias sindiotác ticas tienen energías diferentes, y absorben a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  y  $1434 \text{ cm}^{-1}$ . El grado de sindiotacticidad  $\alpha$ , por esta razón se obtiene de la ecuación siguiente:

$$\alpha = \frac{1 + \exp(-\Delta E / RT)}{1 + \lambda} \quad (1)$$

donde los valores de  $\Delta E$  entre las dos conformaciones sindiotác ticas se obtienen de  $\lambda_1$ , y  $\lambda_2$  medidos a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .

$$\frac{\lambda_1 + 1}{\lambda_2 + 1} = \frac{1 + \exp(-\Delta E / RT_1)}{1 + \exp(-\Delta E / RT_2)}$$

En nuestra caracterización nos vamos a servir de los

resultados obtenidos por Nakajima, con el fin de evitarnos el cálculo de  $\Delta E$  para el caso particular de cada PCV. (27).

Para ello es preciso que en la ecuación (1) hagamos las siguientes transformaciones:

$$\alpha(1 + \lambda) = 1 + \exp(-\Delta E / RT)$$

$$\ln[(1 + \alpha)\lambda - 1] = -\Delta E / RT$$

$$\ln \left[ \frac{1}{(1 + \alpha)\lambda - 1} \right] = \Delta E / RT$$

Si hacemos:

$$\frac{1}{(1 + \alpha)\lambda - 1} = A \quad (2)$$

entonces:

$$\ln A = \frac{\Delta E}{RT}, \quad \text{y} \quad \log A = \frac{\Delta E}{2,3 RT}$$

A = antilogaritmo de  $\frac{\Delta E}{RT}$ , Luego de (2) se obtiene

$$\lambda = \frac{\frac{1}{A} + 1}{\alpha} - 1$$

Esta expresión permite representar la gráfica  $\alpha = f(1/\lambda)$  a partir de la cual es posible conocer  $\alpha$  para cada valor de  $1/\lambda$  medido sobre el espectro IR del PCV.

## 2. Determinación de pesos moleculares.

Dada la heterogeneidad que caracteriza a los tamaños

de las macromoléculas, la definición de un peso molecular presupone el haber escogido un determinado tipo de promedio estadístico en el recuento de los diversos tamaños moleculares. Los promedios utilizados más comúnmente para polímeros son - el promedio en número  $\bar{M}_n$  y el promedio en peso  $\bar{M}_w$ :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad \text{y} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}$$

donde  $n_i$  es el número de macromoléculas de la especie i, que tienen un peso molecular  $M_i$  igual para todas.

La obtención de uno y otro promedio, al calcular experimentalmente el peso molecular de un polímero, depende del fundamento físico del método seguido en la determinación. Así, mediante el método osmométrico se obtiene el promedio en número; y con técnicas de medida de la "dispersión de la luz", el promedio en peso.

Las medidas de viscosidades de soluciones de polímeros, permiten a partir del cálculo de las viscosidades intrínsecas, y utilizando la previamente establecida ecuación del tipo  $(\eta) = K \cdot M_v^a$ , deducir el promedio viscosimétrico:

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum n_i \cdot M_i^{a+1}}{\sum n_i \cdot M_i} \right]^{1/a}$$

Osmometría.

Esencialmente los métodos físicos de determinación de

pesos moleculares se basan en las propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas. Puesto que las disoluciones poliméricas presentan desviaciones respecto del comportamiento termodinámico ideal, incluso a concentraciones muy bajas, es necesario extrapolar a dilución infinita los resultados obtenidos a las más bajas concentraciones posibles.

En nuestros trabajos de caracterización hemos empleado el método físico más fácil: el viscosimétrico (en el caso de disponer de la ecuación viscosimétrica). Por otra parte también nos hemos visto precisados a utilizar un método absoluto, cuando carecíamos de ecuación viscosimétrica, y hemos elegido el osmométrico.

Su fundamento reside en el hecho de que la actividad de un disolvente es disminuida por el efecto de la presencia de una cantidad pequeña de polímero. Esta pérdida de actividad es recuperada-hasta alcanzar su valor inicial, la unidad-al ejercer el disolvente sobre la disolución una presión que se manifiesta al exterior cuando el disolvente y la disolución están separados por una membrana semipermeable.

Tratados termodinámicamente los cambios de actividad con la presión se llega a la expresión  $\pi/c = RT / M$ , que es la Ley de Van't Hoff.

Si realmente se cumpliera,  $\pi/c$  debería ser independiente de  $c$  e igual a  $RT / M$ .

En general las disoluciones de polímeros no obedecen a esta Ley, sino que  $\pi/c$  aumenta de forma lineal o casi lineal

al hacerlo  $c$ , dependiendo la pendiente de las líneas obtenidas del sistema polímero-disolvente estudiado.

No obstante, extrapolando las líneas que nos proporcionan un mismo polímero con diferentes disolventes, resultan tener la misma ordenada a concentración cero, por lo que puede escribirse  $(\eta/c)_{c=0} = RT/M$ , ecuación que termodinámicamente ha sido demostrada por Gee cualquiera que sea la forma y tamaño de la macromolécula.

En el caso de la osmometría, la presión osmótica facilita un recuento de moléculas de soluto presente, más que su tamaño; y el peso molecular que obtenemos es realmente el peso total de la muestra polimérica dividido por el número de moléculas que contiene, que es el "peso molecular medio en número",  $\bar{M}_n$ .

### Viscosimetría.

Como es sabido los métodos viscosimétricos introducidos por Staudinger para la determinación de pesos moleculares se basan en el fenómeno de que las moléculas filiformes aumentan considerablemente la viscosidad del disolvente en que están disueltas, incluso a concentraciones relativamente bajas, siendo este aumento tanto mayor cuanto más alto es el peso molecular.

Realmente la técnica viscosimétrica proporciona un método indirecto de medida de pesos moleculares. Nosotros medimos viscosidades, y mediante expresiones que relacionan vis-

cosidades intrínsecas y pesos moleculares calculamos éstos.

Diversos autores, entre los que destacan Mark y Howink, han propuesto una relación empírica para expresar tal diferencia; las ecuaciones que proponen son del tipo:

$$[\eta] = K_1 \cdot \bar{M}_n^a = K_2 \cdot \bar{M}_v^a = K_3 \cdot \bar{M}_w^a \quad (A)$$

En estas ecuaciones  $\underline{K}$  y  $\underline{a}$  son independientes del peso molecular. El exponente  $\underline{a}$  depende de la forma de la macromolécula en la disolución, y varía de 0,5 a 1,0 según que el polímero se encuentre en disolución en forma de ovillo no solvatado, o que se trate de un ovillo totalmente solvatado. La constante  $\underline{K}$  dependerá del tipo de peso molecular que se ha tenido en cuenta para el calibrado o patrón ( $\bar{M}_n$ : promedio en número;  $\bar{M}_v$ : promedio viscosimétrico;  $\bar{M}_w$ : promedio en peso).

Estas constantes se encuentran ya tabuladas para sistemas polímero-disolvente a diversas temperaturas, y se han calculado a partir de la ecuación (A) en forma logarítmica, representando  $(\eta)$  en función de  $\underline{M}$  en un sistema doble logarítmico, con lo cual  $\underline{a}$  es la pendiente y la ordenada en el origen permite conocer el valor de  $\underline{K}$ .

## I-2. PARTE EXPERIMENTAL

### I-2.1. PREPARACION DE LOS POLIMEROS DE PARTIDA

#### A. PCV PREPARADO EN SUSPENSION (POLIMERO G).

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

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

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

El tanto por ciento de conversión obtenido fue del 68%.

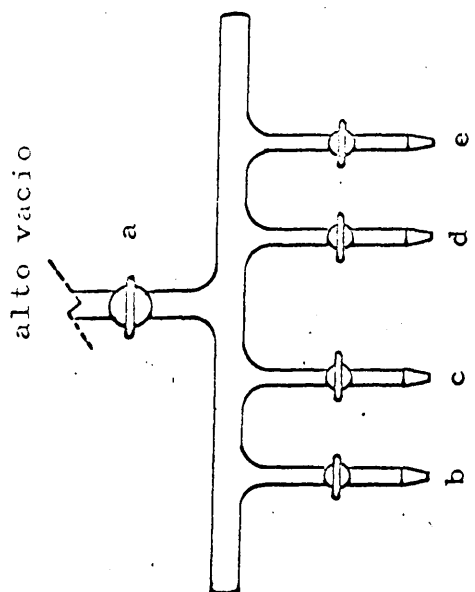
## B. PREPARACION DE PCV ESPECIALES.

### Material utilizado:

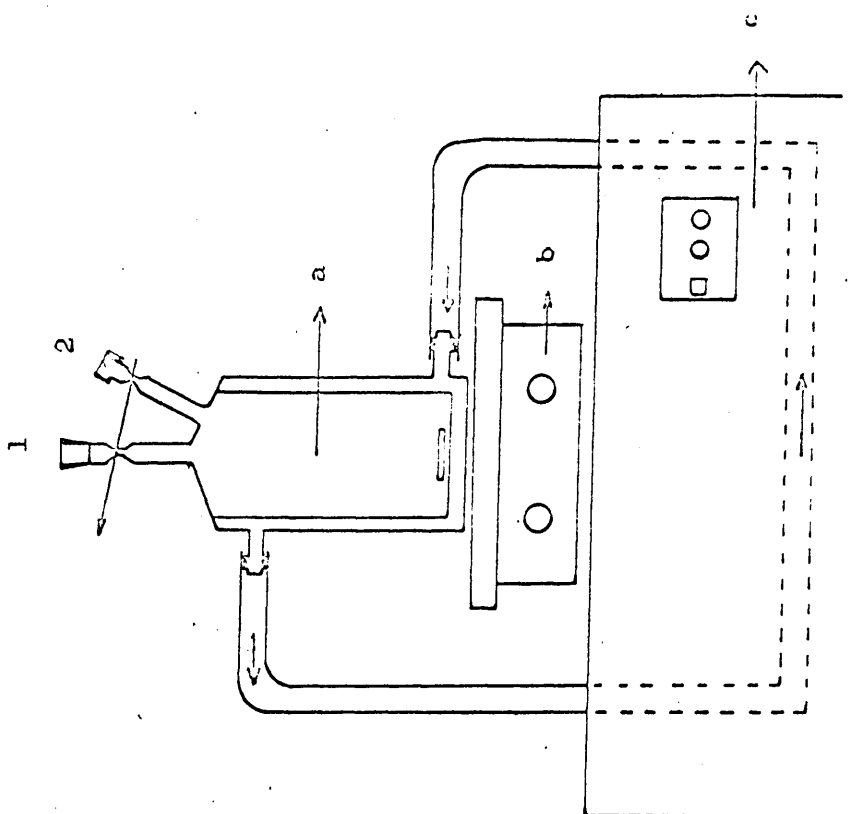
- Línea de alto vacío.
- Tubo de polimerización, Fig. 7A-a, provisto de camisa de refrigeración y de dos bocas (1 y 2), una esmerilada para conexión con la línea de vacío (1), y otra provista de tapón de goma especial para la inyección del catalizador (2). Ambas bocas presentan un estrangulamiento para proceder durante la experiencia a la separación del tubo de la línea y al cierre a la llama del mismo.
- Aparato de manipulación en atmósfera inerte.
- Pistola de desecación.
- Material diverso: Dewars, columnas de destilación fraccionada, jeringas, etc.

La línea de alto vacío consta de una bomba rotatoria de aceite capaz de producir un vacío previo para una bomba difusora de mercurio, permitiendo reducir de este modo la presión del sistema hasta  $10^{-5}$   $10^{-6}$  mm Hg. Se utilizan dos "traps" con aire líquido, uno situado entre bomba difusora y rotatoria, para eliminar cualquier sustancia que pueda alterar el buen funcionamiento de la bomba rotatoria; y otro entre la bomba difusora y el resto de la línea para evitar que los vapores de mercurio entren en contacto con el monómero, disolvente, etc. A lo largo de la línea de vacío se -

(B)



(A)



- Instalación para la polimerización del PCV.  
 (a) Reactor de polimerización (b) Agitador magnético (c) Ultracriostato "color"

(C)

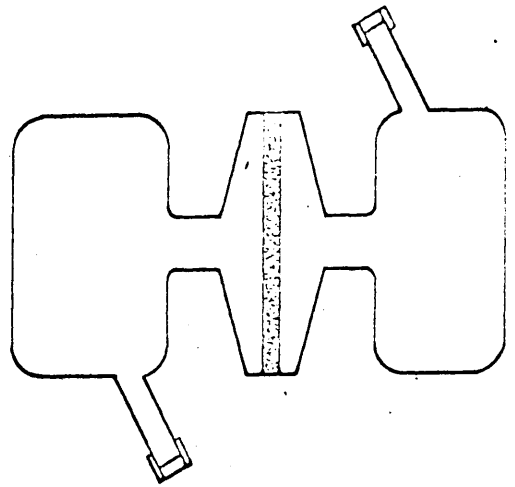


Fig. 7

han dispuesto diez llaves de alto vacio que permiten aislar zonas de ella.

Productos.

- Cloruro de vinilo (REPOS A)
- Tetrahidrofurano (THF). (SCHUCHARD)
- Nitrógeno, Nitrógeno líquido.
- Dioxano.
- Alcohol terbutílico.
- Magnesio metálico.
- Tetracloruro de carbono (TCC).
- Trietil aluminio (TA).

B 1. PCV PREPARADO CON CLORURO DE TERBUTIL MAGNESIO COMO CATALIZADOR (POLIMERO M).

a) Preparación del catalizador: cloruro de terbutil magnesio.

El primer paso es la obtención del cloruro de terbutilo por acción directa del ácido clorhídrico sobre el alcohol terbutílico (proporción 8/1). El magnesiano se sintetizó en solución de THF, para lo cual a 97 ml. de THF se añadieron 0.75 moles de cloruro de terbutilo. Fue necesario previamente purificar minuciosamente el THF empleado del siguiente modo:

La cantidad precisa del THF se trató con ác. sulfúrico concentrado durante tres horas y a reflujo (cantidades: ác. sulfúrico 10% del total de THF tratado), luego se destiló, neutralizándose con potasa en lentejas. Posteriormente el THF así tratado se calentó a reflujo con potasio metálico, bajo atmósfera de nitrógeno purificado, hasta que con el o-terfenilo el potasio en exceso forma un complejo de color rosa, que nos evidencia la ausencia de agua en el disolvente.

La adición controlada de la solución, cloruro de terbutilo-THF, a 19 gramos de magnesio metálico en virutas, origina la formación del cloruro de terbutil magnesio, que más tarde será empleado como catalizador en la polimerización del cloruro de vinilo.

El magnesio fue valorado, hidrolizando 1 ml. de la solución preparada ( $R Mg X + H_2O \longrightarrow R Mg OH + X H$ ), neutra-

lizando a continuación el R Mg OH con ác. sulfúrico 1N. La concentración así calculada fue de  $3,8 \cdot 10^{-3}$  moles/ litro de magnesiano en la solución.

b) Adición de los productos reaccionantes al tubo de polimerización.

En primer lugar se adaptó al tubo c de la línea (Fig. 7B) el reactor de polimerización por la boca i. Igualmente, y por la entrada d se colocó un tubo de destilación cargado con 40 gr. de TIF.

A continuación manteniendo cerradas las llaves b, d, y e se hacía el vacío en el tubo de polimerización; mientras se enfriaba con nitrógeno líquido el tubo de destilación conectado a d.

Una vez alcanzando el vacío en c y enfriado el TIF, se abría la llave c para alcanzar el alto vacío en los dos recipientes; con lo cual cerrando la llave a, y trasladando el dewar con nitrógeno líquido a c destila el TIF sobre el tubo de polimerización.

Siguiendo la misma técnica, se destila sobre el reactor y por la entrada b de la línea 40 gra de cloruro de vinilo.

Adicionado el monómero y disolvente, se procedió al llenado del tubo de polimerización con nitrógeno purificado; bastaba -manteniendo cerradas las llaves a b y d, abrir la llave c e introducir el nitrógeno por e. Posteriormente se hizo vacío en el reactor, y de nuevo se procedió al llenado con ni

trógeno, con el fin de evitar la posible entrada de oxígeno al inyectar el catalizador. Esta operación se realizó con la ayuda de una jeringa, por la boca lateral 2 cerrada con tapón de goma. Previamente se extrajeron 4 ml. de solución de cloruro de terbutil-magnesio-THF, del recipiente de almacenamiento (Fig. 7C) diseñado con el fin de poder filtrar la solución en el momento de la utilización, y mantener en su interior una atmósfera inerte de nitrógeno, o bien vacío.

Una vez cargado el reactor se hizo vacío nuevamente y se procedió a aislar el reactor cerrando a la llama por los estrangulamientos efectuados en las bocas 1 y 2.

### c) Polimerización y purificación.

Después de cerrado el reactor de polimerización, se conecta la camisa de termostatización a la corriente de metanol procedente del termostato de bajas temperaturas (Fig. 7A-c). La temperatura de polimerización fue de  $-10^{\circ}\text{C}$ . La agitación se logra mediante un agitador magnético previamente introducido en el reactor. Al cabo de 110 horas de reacción se separó el reactor del termostato para proceder a su apertura inmediata previa congelación del sistema con aire líquido. Abierto el tubo se añadió 1 ml. de ác. clorhídrico concentrado para destruir el catalizador en exceso y se dejó evaporar el monómero sin reaccionar. El polímero se extrajo con dioxano. Su purificación se llevó a cabo por reprecipitaciones sucesivas utilizando el sistema disolvente-precipitante: dioxano-metanol. El secado del polímero se realizó

en pistola de desecación a 40°C. El rendimiento fue del 25%.

B 2. PCV PREPARADO A -78°C CON RADIACION GAMMA. (POLIMERO Y)

En un tubo de polimerización de una sola boca, provista de un estrangulamiento, se introdujeron 50 gr. de cloruro de vinilo, destilado a vacío según el procedimiento seguido anteriormente, cerrándose a continuación el tubo a la llama. Para mantener la temperatura a -78°C, se preparó un dewar especial, protegido por una capa de lana de amianto e introducido en un recipiente de plástico, de forma que las dimensiones de altura y diámetro se adaptaban exactamente a la geometría de la unidad de irradiación. Como mezcla frigorífica se utilizó acetona-nieve carbónica.

El tubo de polimerización una vez irradiado se abrió y evaporado el cloruro de vinilo sin reaccionar, se extraía y purificaba como en los casos anteriores. El tanto por ciento de conversión obtenido fue del 12%.

B 3. PCV PREPARADO CON TRIETIL ALUMINIO Y TETRACLORURO DE CARBONO COMO CATALIZADOR (POLIMERO TA).

Para el llenado del tubo de polimerización -60 gr. - Cloruro de Vinilo (CV) y 60 gr. TCC- se siguió la misma técnica que en el caso del polímero M.

Para proceder a la inyección del catalizador, se desconectó el reactor de la línea, aprovechando el estrangulamiento de la boca 1. La adición del TA se realizó sirviéndolo

nos de la cámara de manipulación en atmósfera inerte, de la siguiente forma:

Después de reemplazar el aire por nitrógeno en la cámara e introducidos en ella, el tubo de polimerización, siempre en nitrógeno líquido, jeringas, agujas, etc., se tomaban con una jeringa utilizando guantes de manipulación adaptados a la cámara 0,5 ml. de trietil-aluminio, previamente extraído con vacío de la botella de acero inoxidable que lo contiene, y pasados al dispositivo reproducido en la Fig. 7C. donde fueron filtrados. Los 0,5 ml. de catalizador, eran inyectados a continuación en el tubo de polimerización a través del tapón de goma de la boca 2, cerrando el tubo a la llama.

Después de la reacción de polimerización, el tubo enfriado con nitrógeno líquido, se abría, se dejaba evaporar el cloruro de vinilo sin reaccionar y el tetracloruro de carbono; a continuación el polímero se extraía con dioxano y se purificaba mediante reprecipitaciones sucesivas con el sistema dioxano-agua destilada. El polímero purificado se secaba a 40°C en pistola de desecación.

El tanto por ciento de conversión obtenido fue del 15-20%.

## I-2.2. CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS DE PARTIDA.

### Análisis Elemental.

La determinación cuantitativa de carbono e hidrógeno -

se llevó a cabo utilizando un analizador Perkins Elmer 240, con vanadato de plata como absorbente de cloro. La determinación del contenido en cloro se estimó por diferencia, teniendo en cuenta los valores anteriormente medidos para el tanto por ciento en carbono e hidrógeno. Estos valores así obtenidos se contrastaron con análisis de cloro realizados mediante el procedimiento de Schoeninger-Volhard (28). Los resultados aparecen en la Tabla I.

Análisis espectrográfico.

a) Infrarojo: Se realizó en un espectrógrafo Perkin Elmer 457, utilizando la técnica de KBr (3 mg. PCV/200 gr. KBr). Los espectros obtenidos aparecen en la figura 8.

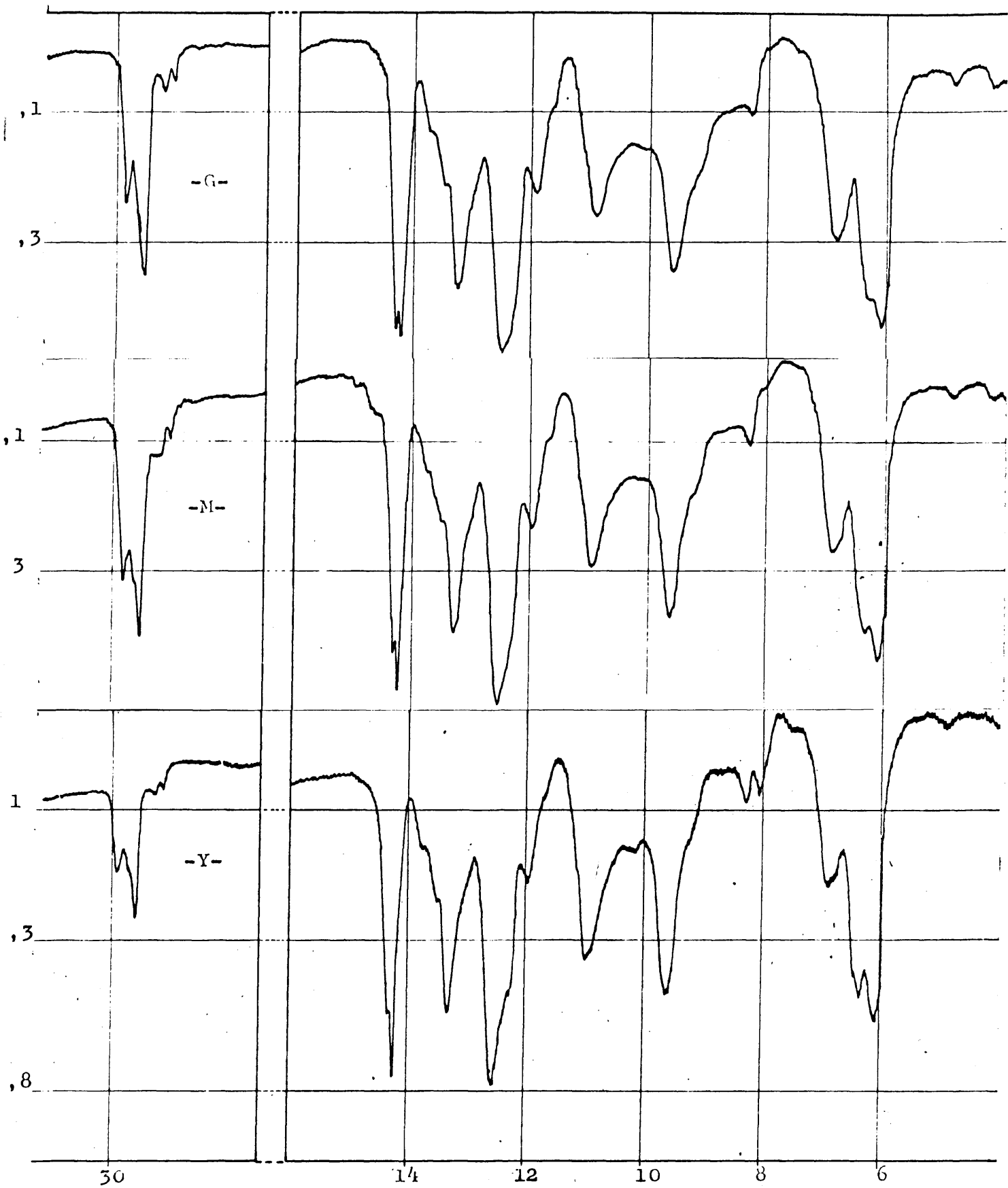
b) Resonancia magnética nuclear: Los espectros RMN se han registrado en un aparato Varian de 220 Mhz. a 140°C, utilizando soluciones al 15% de polímero en o-diclorobenceno. Los resultados se incluyen en la figura 9.

Determinación de la estereoregularidad.

Sobre los espectros IR de los polímeros (Fig.8), teniendo en cuenta lo referente al apartado teórico I-1.1., se calcularon los valores de las relaciones de densidades ópticas

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

Fig. 8. Espectros IR de los polímeros G, M e Y



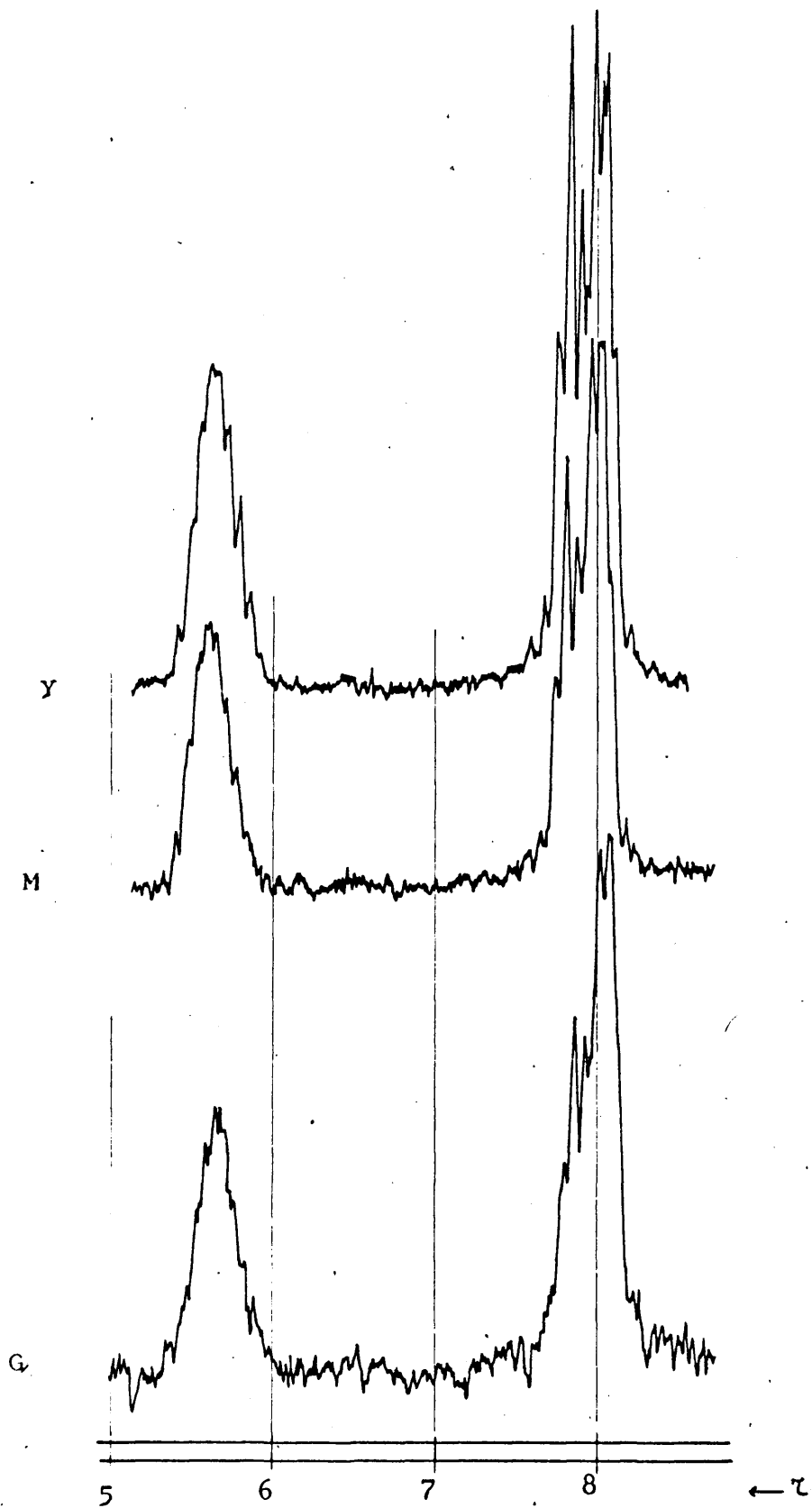
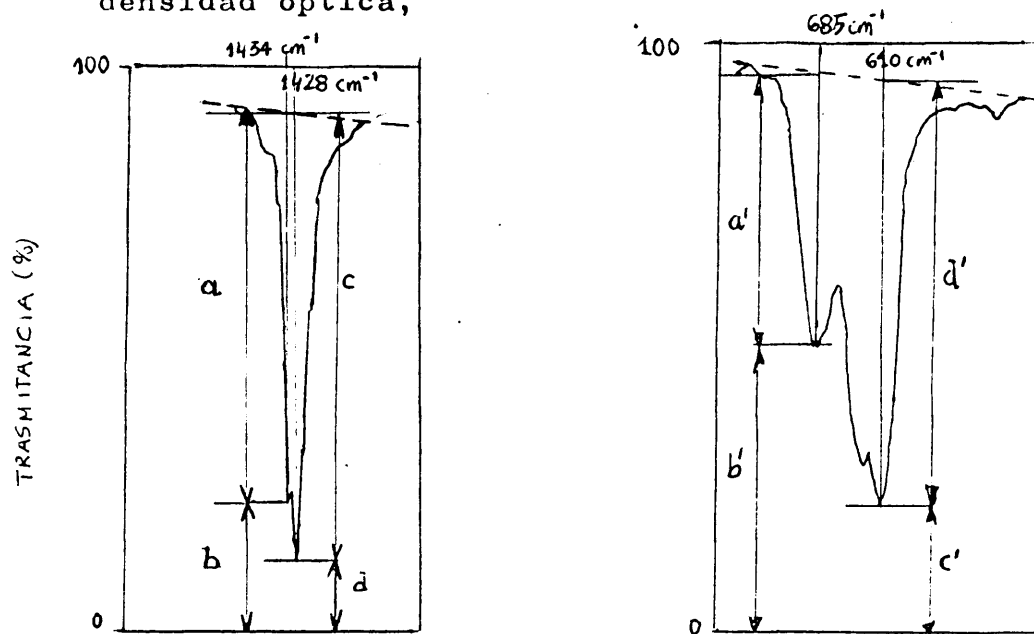


Fig.9. Espectros RMN de los polímeros G, M e Y.

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



que para nuestros casos particulares y con ayuda del esquema anterior podemos expresar así:

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

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

y

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

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

El valor de la estereoregularidad absoluta de cada uno de los polímeros se ha obtenido de la representación de  $\alpha$  frente a  $1/\lambda$ , figura 10 (ver sección I-1.1.).

En la Tabla I aparecen los resultados de las relaciones  $A_{1428 \text{ cm}^{-1}} / A_{1434 \text{ cm}^{-1}}$ ;  $A_{610 \text{ cm}^{-1}} / A_{685 \text{ cm}^{-1}}$  y los valores de  $\alpha$ .

En la Tabla II se incluyen los valores correspondientes a la gráfica de la figura 10.

Determinación de los pesos moleculares.

Viscosimetrías: Se han determinado en ciclohexanona a 25°C, con un viscosímetro de nivel suspendido tipo Ubbelohde. La ecuación viscosimétrica empleada ha sido la de Danusso (29).

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

Osmometrías: Las medidas osmométricas se han llevado a cabo utilizando un osmómetro Mecrolab modelo 501, empleando como disolvente THF, y a 25°C de temperatura.

Los datos obtenidos tanto en las determinaciones viscosimétricas como osmométricas aparecen en la Tabla I.

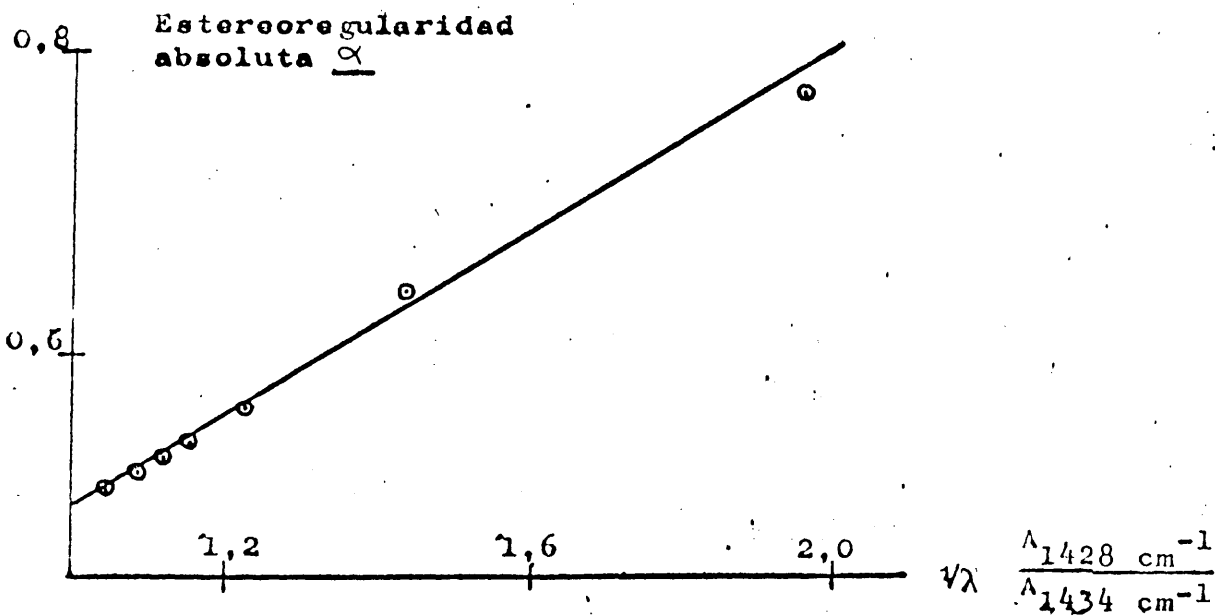


Fig. 10.

T A B L A I

POLIMERIZACION DEL CLORURO DE VINILO.

Características de los polímeros.

| Polímero | Cloro % | Viscosidad intrínseca dl/gr | Peso molecular viscosimétrico | Peso molecular osmométrico | $\frac{A_{1428} \text{ cm}^{-1}}{A_{1454} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{610} \text{ cm}^{-1}}{A_{685} \text{ cm}^{-1}}$ | Grado de sindiotacticidad $\bar{\alpha}$ |
|----------|---------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|---|---|--|
| G        | 56,6    | 0,825                       | 38.200                        | 39.000                     | 1,052   | 1,760   | 0,512                                    |
| M        | 56,2    | 0,152                       | 6.400                         | 7.790                      | 1,257   | 2,050   | 0,575                                    |
| Y        | 57,3    | -----                       | -----                         | 8.000                      | 1,580   | 2,327   | 0,672                                    |
| TA       | 56,5    | 0,410                       | 15.800                        | -----                      | -----   | -----   | -----                                    |

T A B L A II

POLIMERIZACION DEL CLORURO DE VINILO.

Cálculo de la estereoregularidad  $\alpha$ .      Valores correspondientes a la gráfica  $\alpha = f(V\lambda)$

| $\alpha$ | $\Delta E$<br>cal/mol | $\Delta E/2,3$ RT | $A$      | $\frac{1}{A}$ | $\frac{1}{A} + 1$ | $\frac{1/\lambda + 1}{\alpha}$ | $\frac{1/\lambda + 1}{\alpha} - 1$ | $1/\lambda$ |
|----------|-----------------------|-------------------|----------|---------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------|
| 0,51     | 6,000                 | 4,440             | 27,600,0 | 0,0000        | 1,0000            | 1,96                           | 0,96                               | 1,04        |
| 0,52     | 6,000                 | 4,440             | 27,600,0 | 0,0000        | 1,0000            | 1,92                           | 0,92                               | 1,08        |
| 0,53     | 3,240                 | 2,397             | 249,6    | 0,0040        | 1,0040            | 1,89                           | 0,89                               | 1,12        |
| 0,54     | 2,720                 | 2,012             | 103,0    | 0,0097        | 1,0097            | 1,87                           | 0,87                               | 1,15        |
| 0,64     | 1,420                 | 1,050             | 11,3     | 0,0885        | 1,0885            | 1,70                           | 0,70                               | 1,43        |
| 0,77     | 1,060                 | 0,784             | 6,1      | 0,1645        | 1,1645            | 1,51                           | 0,51                               | 1,95        |

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se recogen las características fundamentales de los polímeros de cloruro de vinilo preparados, y las figs. 8 y 9 muestran los espectros IR y de RMN de dichos polímeros; en tales espectros las bandas que aparecen corresponden a las ya conocidas del policloruro de vinilo, sin que por otra parte aparezca una sola banda adicional que pudiera delatar la presencia de una irregularidad o impureza en los polímeros.

De acuerdo con los fines propuestos en nuestro trabajo es necesario conocer a fondo la microestructura del PCV, para la cual en la parte teórica de este capítulo se hizo un profundo análisis microestructural del mismo, que nos va a permitir la discusión de los resultados obtenidos en las polimerizaciones realizadas del cloruro de vinilo.

En la Fig. 11 se han reproducido las regiones 500-800 y 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros IR de los polímeros G, M e Y, y en la Tabla I se indican los valores de las densidades ópticas

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

Estos datos estudiados conjuntamente nos van a poner en evidencia las diferencias microestructurales que existen entre los tres polímeros.

De la intensidad de las bandas a 1428 y 1434  $\text{cm}^{-1}$  deducimos según los trabajos de Germar (19) el porcentaje absoluto de este-reoregularidad  $\alpha$ , Tabla I. (Ver el fundamento teórico expuesto

ABSORBANCIA

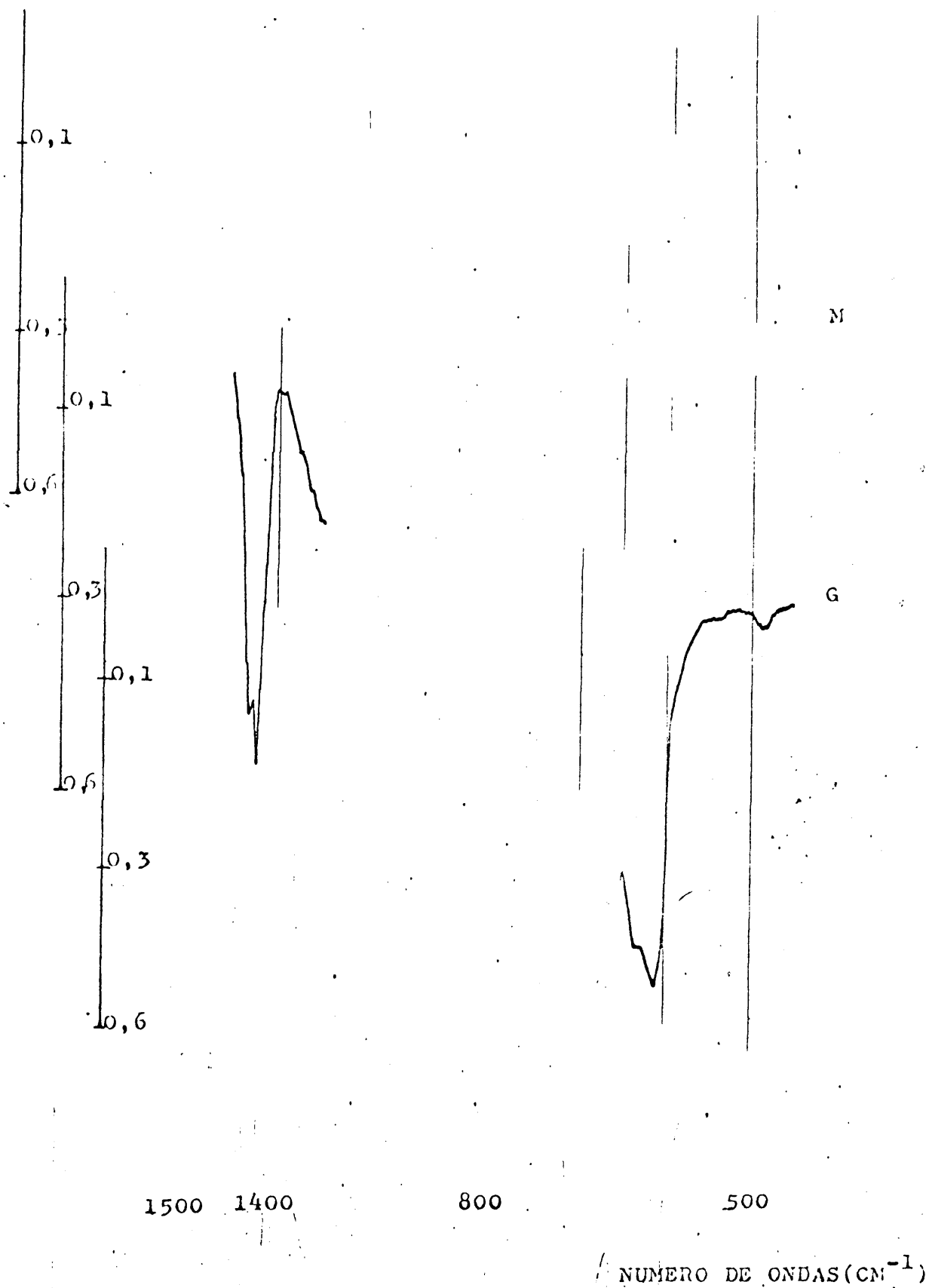


Figura 11. Espectros IR de los polímeros de partida (G, N, Y) en las regiones 500-800  $\text{cm}^{-1}$  y 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$

en la Sección 1-1.1.). Estos resultados nos indican que ya el polímero M (A 1428  $\text{cm}^{-1}$ /A 1434  $\text{cm}^{-1}$ ) tiene mayor porcentaje de estructuras sindiotácticas que isotácticas, siendo el polímero Y más sindiotáctico, y atáctico prácticamente el polímero G.

Esta región del IR considerada ofrece una valiosa información a la hora de determinar la estereoregularidad de los PCV de partida; sin embargo es imprescindible considerar así mismo la región de absorción del C-Cl en el IR si se quiere completar el conocimiento microestructural de tales polímeros.

Si observamos el espectro IR del polímero Y, se ve que la banda a 610  $\text{cm}^{-1}$  es bastante simétrica, con un ligero hombro a 602  $\text{cm}^{-1}$ . La contribución de la banda a 615  $\text{cm}^{-1}$  es muy pequeña. En lo que concierne a la región 630-640  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia una mayor contribución de la banda a 640  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 690  $\text{cm}^{-1}$  es bastante simétrica; también es apreciable un hombro a 680  $\text{cm}^{-1}$ .

Estos datos analizados globalmente nos indican que estamos frente a un PCV no cristalino, pues no aparecen las bandas netas a 604 y 640  $\text{cm}^{-1}$  sin embargo el hecho de que aparezca la banda a 610  $\text{cm}^{-1}$  y que sea claramente apreciable la contribución de la banda a 640  $\text{cm}^{-1}$  nos da seguridad de que siendo un polímero heterotáctico, la parte sindiotáctica es predominante; y por otra parte los pares sindiotácticos se encuentran distribuidos en forma de secuencias relativamente largas. Además el hecho de que la banda característica del PCV a 685-693  $\text{cm}^{-1}$  esté localizada a 690  $\text{cm}^{-1}$ , apareciendo un ligero hombro a 680  $\text{cm}^{-1}$ , indica igualmente que con preferencia las estructuras isoméricas  $S_{\text{CH}}$  que aparecen, son principalmente sindiotácticas.

En resumen, nos encontramos en el caso del polímero Y - frente a un producto de elevada tacticidad.

En el caso del polímero M la banda que aparece a  $610 \text{ cm}^{-1}$  no es tan simétrica como en caso del polímero Y, pudiéndose apreciar que la rama izquierda de tal banda está inclinada hacia  $635 \text{ cm}^{-1}$ , al contrario de lo que ocurre con el polímero Y.

La banda a  $635 \text{ cm}^{-1}$  aparece más bien baja, pero bien perfilada todavía. Es decir, es menor evidentemente la contribución de la banda  $640 \text{ cm}^{-1}$ , que en el caso del polímero Y, pues aquí no es más que un hombro.

La banda a  $685-693$ , aparece aquí ligeramente desplazada de  $690 \text{ cm}^{-1}$  a la derecha, siendo simétrica aunque más ancha que en el Y.

Se deduce pues de este análisis que el polímero M es un polímero heterotáctico, en el cual las triadas heterotácticas son muy numerosas (contribución de la banda a  $635 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto nos induce a pensar que en este polímero la sindiotacticidad se va a dar con preferencia a nivel de diadas e triadas. (La región  $685-693$  corrobora estas suposiciones.

El espectro del polímero G presenta la banda a  $610 \text{ cm}^{-1}$  ligeramente desplazada hacia la izquierda. Es mucho menos simétrica que en los casos anteriores, apareciendo la rama izquierda inclinada hacia  $635-620 \text{ cm}^{-1}$ . Esto en principio ya nos da idea de que la tacticidad ha disminuido considerablemente en relación con los polímeros M e Y.

Esta primera apreciación se conforma por la menor contribución de la banda a  $640 \text{ cm}^{-1}$ . Ahora únicamente aparece un hom-

bro hacia  $632-633 \text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados están de acuerdo con la atribución a este polímero de una estructura atáctica. La banda característica de la región  $693-685 \text{ cm}^{-1}$  aparece localizada a  $685 \text{ cm}^{-1}$  y su forma es simétrica y ancha con un ligero hombro a  $690 \text{ cm}^{-1}$ , clara contribución de la estructura  $S_{CH}$  isotáctica.

Esta información respecto de los polímeros de partida en su aspecto microestructural nos proporciona los datos necesarios para afrontar el estudio de la cloración del PCV.

En cuanto a los pesos moleculares, estos son lo suficientemente elevados en el caso de los polímeros M e Y, para que no pueda considerarse este factor como el más determinante cuando se proceda a modificar la estructura de los mismos ya sea al clorar o degradar térmicamente.

CAPITULO II

CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO  
=====

## II-1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

Como se ha indicado en la Introducción de esta Memoria, la cloración del policloruro de vinilo tiene como objeto principal mejorar las propiedades térmicas de dicho polímero.

Son muy numerosos los trabajos realizados para poner a punto métodos adecuados de cloración tanto a escala de laboratorio como a escala industrial; igualmente disponemos de bibliografía donde se estudia la proporción de los grupos  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$  y  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$  posibles en el policloruro de vinilo clorado (PCV-C) mediante análisis espectrográficos. Por el contrario, el estudio de la cloración en función de la microestructura del PCV de partida, no ha sido nunca estudiado solo. La degradación térmica del PCV-C tampoco ha sido estudiada en detalle. Berticat (30) ha investigado solamente la degradación térmica del policloruro de vinilo totalmente clorado encontrando dos energías de activación: la correspondiente a las temperaturas más bajas es casi inferior a la energía de activación de la degradación del PCV; por consiguiente estos resultados parecen indicar que la cloración no aumenta mucho la resistencia al calor del PCV. Pero estos resultados se refieren a polímeros totalmente clorados quedando el problema sin resolver al comenzar nuestros trabajos ya que nada se había estudiado sobre el comportamiento frente al calor de polímeros de cloruro de vinilo en función del porcentaje de cloración. Este as-

pecto del problema es el objeto del Capítulo III.

El método de cloración es el aspecto más estudiado de la cloración del PCV. Desde hace mucho tiempo han ido apareciendo patentes que se distinguen unas de otras por la naturaleza del medio de reacción y por el tipo de iniciación de la reacción.

Para obtener un medio de reacción homogéneo se han utilizado los disolventes: tetracloroetano, difluoro 1,2 tetracloroetano y sobre todo, el dicloroetano. Según la cantidad de disolvente utilizada los autores hablan de cloración en solución o suspensión. Otros disolventes utilizados han sido: tetracloruro de carbono, cloroformo, o-diclorobenceno etc., que dan más bien una suspensión homogénea (31)(32)(33)(34).

Otro grupo de procedimientos utilizados es el de suspensión del PCV en agua (35)(36)(37)(38). En estos procesos se requiere la presencia de un agente de hinchamiento del polímero y de un agente de suspensión con el fin de obtener una buena difusión del cloro a través de la masa reaccionante. Estos métodos son evidentemente más ventajosos desde el punto de vista económico.

Finalmente la cloración puede realizarse también por acción directa del cloro sobre la masa polimérica, ya sea en forma de lecho fluido o mezclando el polímero con otro sólido inerte para crear una buena distribución del cloro y de la temperatura (39)(40).

En cuanto a los sistemas de iniciación utilizados en

los distintos métodos se pueden agrupar en tres tipos distintos: irradiación ultravioleta o gamma (35); catalizadores clásicos de cloración tales como  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$  (32), y generadores de radicales libres tales como el azodiisobutironitrilo (39). En la cloración en masa se suele utilizar el efecto térmico como iniciador de cloración.

Las temperaturas de reacción varían según el medio de reacción y suelen ser entre 20 y 30°C para las suspensiones acuosas; entre 80 y 100°C para las soluciones o suspensiones orgánicas y de 150 a 160°C para las cloraciones en masa.

En lo que se refiere a la composición del PCV-C nadie duda de la existencia en la cadena de las unidades  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ;  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ , y  $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ . Muchos autores consideran que el método de cloración no tiene influencia en la composición del polímero, es decir, que la sustitución tiene lugar siempre por los mismos puntos independientemente del procedimiento de cloración utilizado (41).

Sin embargo se ha visto que productos de igual grado de cloración obtenidos por métodos diferentes difieren en propiedades importantes como la Tg y la solubilidad. Una primera explicación a este hecho es la siguiente: cuando la cloración se lleva a cabo en medio homogéneo el ataque del cloro tiene lugar a lo largo de la cadena en iguales condiciones por lo que la sustitución resultante es completamente al azar; por el contrario, en el caso de una cloración en medio heterogéneo sobre el polímero hinchado, las fuerzas

intermoleculares entre las cadenas del PCV son neutralizadas sólo parcialmente y la cloración puede tener lugar por determinadas secciones de las cadenas, dando como resultado la formación de verdaderos compolímeros de bloque.

Veremos más adelante en el presente Capítulo que un hecho parecido al anterior puede ser determinado igualmente por la microestructura del PCV según se desprende de nuestros propios resultados.

No pocos investigadores se han esforzado en estudiar la proporción de las tres unidades antes mencionadas en el PCV-C y, lo que es más importante, su aparición a lo largo de la reacción de cloración (42)(43)(44)(45)(46).

Los métodos utilizados para estos estudios se basan en la evolución de los espectros del IR y RMN cuyos fundamentos - expondremos también en este capítulo por haber sido utilizados en nuestros estudios. Es obvio que la aparición de estructuras  $-CCl_2 - CH_2 -$  va acompañada de disminución de las bandas correspondientes al grupo  $-CH-Cl$ , mientras que la aparición de estructuras  $-CHCl-CHCl-$  se acompaña de disminución de las bandas correspondientes a los grupos  $-CH_2 -$ .

De la relación entre la intensidad o áreas de bandas  $-CHCl-$  /  $-CH_2-$  y del porcentaje de cloro en el polímero se puede calcular la evolución de la composición de la cadena durante la reacción de cloración.

No parece haber dudas sobre el hecho de que la aparición de unidades  $-CCl_2-$ , si bien tiene lugar en la cadena desde por

centajes de cloro relativamente bajos va aumentando al mismo tiempo que aumenta (mucho más rápidamente) la proporción de unidades  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$  (43). Sin embargo, mientras Germar - por ejemplo admite una proporción máxima de aquellas de un - 20%, otros autores (47) estiman que esta cifra es elevada y que la estructura  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$  es la más frecuente. Veremos - que la estereoestructura de los polímeros de partida influye notablemente en la composición del polímero clorado sobre todo durante las primeras etapas de la cloración.

Varios autores (48) han observado que algunas propiedades del PCV cambian al clorar: la estabilidad dimensional - frente al calor aumenta; en cambio parece ser que la resistencia al impacto disminuye algo. Como queda apuntado anteriormente la  $T_g$  y la solubilidad aumentan o disminuyen según el método de cloración utilizado. Este último punto es de - gran interés en nuestro trabajo ya que hemos podido ver que el hecho de que la cloración tenga lugar en determinadas zonas de la cadena, no es solo debido a las diferencias experimentales que permiten una mayor o menor accesibilidad del - cloro a la cadena, sino también, y quizás sobre todo, a la - estereoestructura del polímero de partida.

## II-2. FUNDAMENTOS DE LOS METODOS DE CLORACION Y DE CARACTERIZACION EMPLEADOS.

### II-2.1. CLORACION.

Entre los tipos de cloración mencionados en II-1, hemos considerado de interés comparar dos de ellos, de características totalmente opuestas: Uno en "solución" en disolvente orgánico (sistema homogéneo), y otro en suspensión acuosa empleando un agente emulsificante. (Advertimos que la "solución" en disolventes orgánicos no es una auténtica solución sino más bien una suspensión homogénea).

La cloración del PCV en "solución" presenta un serio obstáculo debido a la dificultad de obtener un medio de reacción homogéneo, pues, únicamente los malos disolventes del polímero son resistentes a la acción del cloro. Nosotros hemos elegido como medio de suspensión en este método el tetracloruro de carbono. Si en un principio, el PCV no es soluble en tetracloruro de carbono, sin embargo el producto sobreclorado, que se hincha progresivamente, se solubiliza a partir de un 64% de contenido de cloro. En estas condiciones la accesibilidad del cloro debe ser suficientemente buena para que la cloración tenga lugar con iguales posibilidades en todos sus puntos. Por otra parte cuando el PCV sobreclorado tiene un alto porcentaje en cloro se hace insoluble de nuevo; esto podría dar lugar a que en esta última etapa el polímero presente alguna heterogeneidad.

Es pues de gran importancia lograr que la cloración global sea lo más homogénea posible, con el fin de obtener un polímero estructuralmente homogéneo. Por esta razón hemos utilizado o-diclorobenceno como agente dispersante, e hinchanto del polímero.

El sistema catalítico elegido ha sido un generador de radicales libres: azodiisobutironitrilo (AZBN)† y la temperatura, 75°C, estaba comprendida dentro del intervalo de temperaturas más adecuado según la bibliografía para las soluciones o suspensiones en disolventes orgánicos.

En el método de cloración del PCV en suspensión acuosa, el sistema reaccionante es totalmente heterogéneo. La ventaja de este procedimiento estriba en el hecho de que basta simplemente filtrar la suspensión al final de la cloración para obtener el producto sobreclorado. Sin embargo es necesario el empleo de un agente de hinchamiento del PCV para lograr una accesibilidad uniforme del cloro.

Dado que el PCV es insoluble en el agua, se hace imprescindible mantener una agitación fuerte del sistema, y agregarle un agente que permita una mejor estabilidad de la suspensión. En nuestro caso se ha elegido el tetracloruro de carbono como agente de hinchamiento, y AIBN como catalizador. La temperatura a que se llevó a cabo la reacción de cloración fue de 55°C, de acuerdo con la bibliografía citada.

## II-2.2. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE CLORACION.

Para la caracterización general de los polímeros clorados se han determinado las mismas características que en el polímero de partida: peso molecular; % en cloro, espectros - IR y RMN. Por esta razón es innecesario repetir aquí cuanto se ha expuesto en el Capítulo I sobre el fundamento de estos métodos de caracterización.

La composición de los polímeros, es decir la proporción de unidades  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ,  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$  y  $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ , es otro aspecto fundamental de nuestro estudio, y como ya se ha indicado, diversos autores han propuesto métodos basados en la evolución de los espectros de RMN e IR durante la cloración. No nosotros hemos utilizado el procedimiento de Fredicksen y Crowo basado en el IR; para el estudio basado en la resonancia magnética nuclear hemos seguido el método general (45), que al igual que el de IR exponemos a continuación.

El método infrarojo de determinación cuantitativa de las distintas estructuras (44), se basa en la medida de las intensidades de absorción correspondiente a los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CHCl}-$ . En nuestro caso hemos elegido la relación

$$b = \frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}$$

ya que a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  absorbe la vibración de flexión del grupo  $-\text{CH}_2-$ , y a  $685 \text{ cm}^{-1}$  la de tensión del enlace C-Cl.

Este coeficiente  $\underline{b}$  se calcula también para el PCV de partida, donde la relación entre el número de grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CHCl}-$  es de 1:1. Partiendo del valor de  $\underline{b}$  se determina como sigue la relación real  $\underline{F}$  del número de grupos de  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CHCl}-$  en los PCV-C:

$$\frac{\underline{b} \text{ (PCV)}}{1} = \frac{\underline{b} \text{ (PCV-C)}}{F}$$

el contenido de cloro y de la magnitud de  $\underline{F}$ , puede deducirse el contenido del polímero clorado en unidades  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$  (cloración en posición 1,2) y  $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$  (cloración en posición 1,1).

Es necesario en este cálculo admitir que en la cloración del PCV cada unidad de monómero adquiere como máximo un átomo de cloro. Esta condición previa se ha confirmado experimentalmente tanto en la bibliografía (49), como en nuestro trabajo.

En los cálculos se utiliza el grado de cloración  $\underline{K}$  - (proporción en % de las unidades de monómero que en el curso de la cloración han ganado 1 átomo de cloro), que está relacionado con el % de cloro de la muestra, de la siguiente forma:

$$\% \text{Cl} = \frac{A_{\text{Cl}} (100 + K)}{M (A_{\text{Cl}} - A_{\text{H}}) \cdot K / 100}$$

- $A_{Cl}$  = peso átomo del cloro  
 $A_H$  = peso atómico del hidrógeno  
 $M$  = peso molecular de la unidad de monómero primitiva  
 $K$  = grado de cloración en %

Dado que en el PCV clorado pueden producirse las siguientes clases de unidades de monómero.

- I :  $-CH_2-CHCl$  (unidades de PCV no cloradas)  
 II :  $-CHCl-CHCl-$  (cloración en posición 1,2)  
 III :  $-CH_2-CCl_2-$  (cloración en posición 1,1)

si en el polímero clorado llamamos

- $X$  = nº de grupos  $-CH_2-$   
 $Y$  = nº de grupos  $-CHCl-$   
 $Z$  = nº de grupos  $-CCl_2-$

podremos escribir, tomando 100 unidades como referencia:

$$1. [X+(100-K)] + [Y + (100-K)] + Z = 200$$

$$2. \frac{X+(100-K)}{Y+(100-K)} = F$$

$$3. X = Z$$

$$6 X = Z = \frac{200 F - (100-K) (1 + F)}{2 F + 1}$$

$$Y = \frac{200 - 2 F (100-K)}{2 F + 1}$$

de donde la fracción molar de:

$$-\text{CH}_2-\text{CHCl}- = \frac{100-K}{100} = 1 - \left[ \frac{X}{100} + \frac{Y}{2 \cdot 100} \right]$$

$$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2- = \frac{X}{100} = \frac{Z}{100}$$

$$-\text{CHCl}-\text{CHCl}- = \frac{Y}{2 \cdot 100}$$

Los resultados obtenidos aparecen en las Tablas VI, VII, VIII y en las figuras 12, 13 y 14.

Por otra parte, de los datos de espectrografía de RMN hemos calculado las fracciones molares de las tres posibles estructuras monoméricas presentes en los PCV clorados. Este método se basa en la medida del área bajo las bandas del espectro RMN correspondientes a los grupos metilénico y metínico cuya proporción varía con el grado de cloración.

Denominado  $X_{vc}$  la fracción de unidades monoméricas del PCV no cloradas, y  $X_{12}$ ,  $X_{11}$  las fracciones de unidades 1,2 y 1,1 dicloroetilénicas, respectivamente, podemos escribir que

$$X = X_{11} + X_{12} \quad (1)$$

y

$$\frac{A_{\text{CH}_2}}{A_{\text{CH}}} = \frac{X_{vc} + X_{11}}{1/2 X_{vc} + X_{12}} \quad (2)$$

siendo  $\underline{X}$  el grado de cloración que determinamos a partir del contenido en cloro; y  $A_{CH_2}$ ,  $A_{CH}$  son respectivamente las áreas correspondientes a los protones metilénicos y metílicos.

Los resultados aparecen la Tabla IX y en las figuras 15, 16 y 17.

### II-3. PARTE EXPERIMENTAL

#### II-3.1. CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO.

##### Material utilizado.

- Reactor de 250 ml. con cuatro bocas: para agitador, termómetro, entrada de gas, y refrigerante de bolas.
- Baño de aceite termostatzado, provisto de agitador, calentador de inmersión y termómetro de contacto.
- Cronómetro (0,1 sg.), "traps", material diverso de vidrio, etc.

El esquema general del aparato de cloración viene representado en la figura 18.

##### Productos.

- Policloruro de vinilo preparado por nosotros.
- Tetracloruro de carbono (TCC).
- O-diclorobenceno.
- 2,2'azodiisobutironitrilo (AIBN).
- Nitrógeno purificado. Cloro.
- Dioxano, tetrahidrofurano, metanol, agua.

##### Purificación de productos.

- El AIBN antes de su utilización fue purificado por re cristalización, de la forma siguiente: Una solución sobresaturada de AIBN en metanol se calentó a 50°C quedando las posibles impurezas sin disolver. Por fil tración, seguida de enfriamiento lento de la parte -

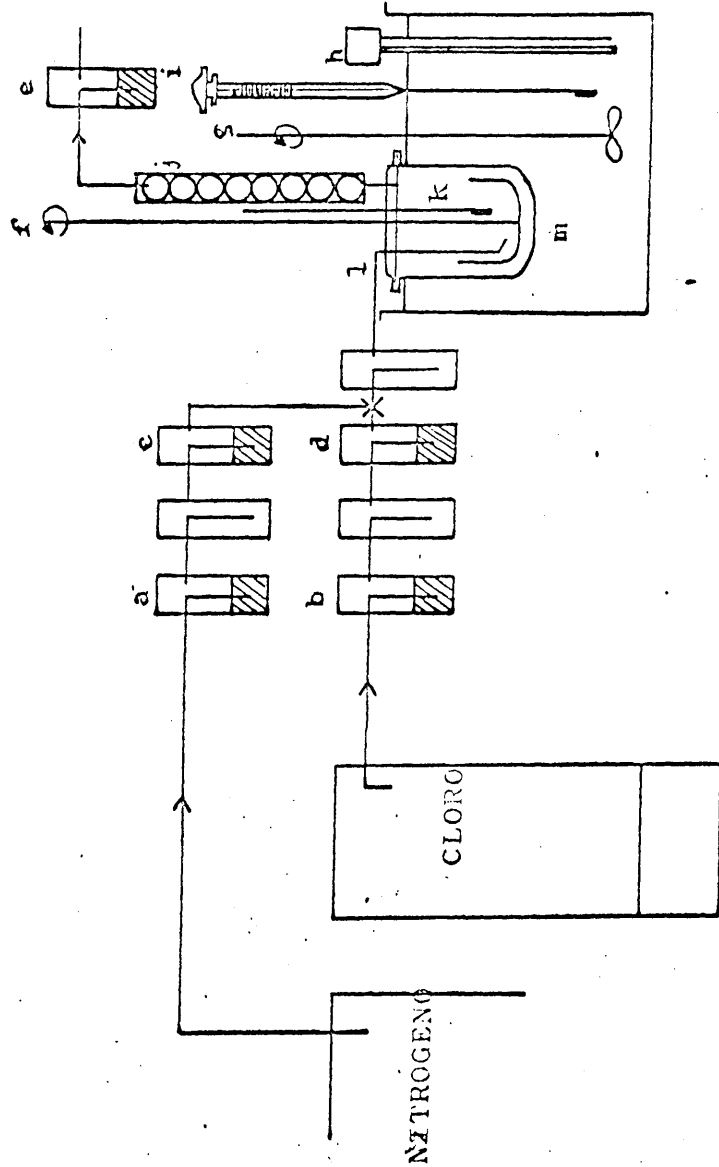


Fig. 18. Esquema de la instalación para la cloración del PCV.  
 (a) "Trap" con solución de pirogalol (b) "trap" con agua destilada (c) (d) "trap" con ac. Sulfúrico conc. "Trap" con glicerina (f) (g) Agitador (h) Calentador de inmersión (i) Termómetro de contacto (j) Condensador de reflujo - (k) Termómetro de control (l) Entrada de gas (m) Reactor

líquida se obtiene un precipitado cristalino que se sometió de nuevo al mismo tratamiento. Los cristales de AIBN así obtenidos, se filtraron a la trompa y se secaron durante 24 horas en estufa de vacío a temperatura ambiente.

- El nitrógeno comercial se purificó haciéndole pasar sucesivamente por solución de pirogalol y ácido sulfúrico que eliminan respectivamente el oxígeno y el agua.
- La purificación del cloro gaseoso se llevó a cabo pasándole a través de agua destilada para fijar el cloruro de hidrógeno, y a continuación por ácido sulfúrico concentrado para retener el agua absorbida en el "trap" de agua destilada.

CLORACION DEL PCV EN "SOLUCION" DE TETRACLORURO DE CARBONO.

- Se llevó a cabo la cloración en una suspensión de PCV (0,9%) en TCC, utilizando o-diclorobenceno como agemulsificante (3,15%), y AIBN (0,05%) como catalizador de cloración. El cloro gaseoso se pasó a través de la suspensión a un caudal constante de 9 litros/hora.

Procedimiento:

- 1,5 gramos de PCV hinchado previamente con una parte (30 ml.) de TCC, se añade al reactor; inmediatamente después se agrega el catalizador (AIBN) disuelto en 5 ml. de TCC. Con el fin de homogeneizar la suspensión se pone en marcha la agitación, y se añaden los 115 ml. restantes de disolvente junto con 4 ml. del emulsificante (o-diclorobenceno).

Después de desplazar el aire de la masa reaccionante mediante paso de nitrógeno, al mismo tiempo que se alcanza la temperatura de reacción (75°C), que es la de reflujo del TCC, se sustituye la corriente de nitrógeno por la de cloro cuyo caudal de 9 litros/hora asegura la saturación con cloro de la masa reaccionante. Consumido el tiempo de cloración se vuelve a pasar una corriente de nitrógeno para desplazar el cloro (desaparición del color amarillo) al mismo

tiempo que se corta la calefacción.

La purificación del producto de la cloración, precipitado con metanol, se llevó a cabo mediante reprecipitaciones sucesivas con dioxano/metanol como sistema disolvente/precipitante. El secado se realizó en estufa de vacío a 40°C durante 24 horas.

Para seguir la cinética de la cloración y las modificaciones estructurales durante la misma, se han realizado numerosos experimentos en condiciones rigurosamente iguales. Los tiempos de cloración fueron programados según los resultados obtenidos en ensayos previos con el fin de seguir todas las posibles etapas del proceso.

Como la uniformidad de la "solución" no es del todo perfecta, este procedimiento elimina los errores posibles de la toma de muestras a diferentes tiempos de una misma experiencia.

#### CLORACION DEL PCV EN SUSPENSION ACUOSA.

- Se partió de una suspensión acuosa de 1 gramo de polímero en 150 gramos de agua destilada, y se utilizaron 0,04 gramos de AIBN (4% respecto del peso del PCV tratado) como catalizador. Se emplearon 18 gramos de TCC como disolvente del AIBN, y agente hinchante del PCV. Como agente emulsificante se utilizó el o-diclorobenceno (3ml.). La reacción se llevó

a cabo en el aparato de cloración indicado en la figura 18.

Procedimiento:

Se añaden sucesivamente al reactor el PCV hinchado - con TCC (15 gramos), y el AIBN disuelto en los tres - gramos restantes de disolvente. A continuación, y em - pezada la agitación, se agregaron 75 ml. de agua des - tilada y 3ml. de o-diclorobenceno, añadiendo el res - to de agua (75 ml.) después de 10 minutos de agitación.

Mientras el sistema reaccionante alcanza la tempera - tura de reacción (55°C) se pasó corriente de nitróge - no purificado, sin cesar la agitación. A continuación se sustituyó la corriente de nitrógeno por la de clo - ro (9 litros/hora) hasta que se daba por terminado - el tiempo de reacción. En este momento se interrumpía el paso de cloro y la calefacción, procediéndose a - reemplazar rápidamente el cloro residual por nitróge - no.

Separado el producto clorado por filtración, su puri - ficación se llevaba a cabo por el mismo procedimiento que en la cloración en solución.

Para el estudio cinético se siguió el mismo procedi - miento descrito en el apartado anterior.

### II-3.2. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS CLORADOS.

Cada una de las muestras de PCV clorado ha sido caracterizada determinando las siguientes características:

- porcentaje de cloro.
- espectro de infrarojo.
- espectro de resonancia magnética nuclear (algunas muestras de cada polímero).
- peso molecular.

Las técnicas utilizadas han sido descritas ya en I-2.2 y en II-2.2, por esta razón no repetimos aquí la forma en que se han realizado las experiencias.

Hay que advertir que el hecho de no disponer de una ecuación viscosimétrica adecuada ha obligado en el caso de los polímeros clorados a determinar los pesos moleculares mediante técnica osmométrica (I-2.2.)

Los espectros de IR y RMN se han registrado no solamente como medio de caracterización de los polímeros sino también para estudiar la evolución de las unidades  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$   $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2$  y  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$  durante la cloración.

Las Tablas III, IV y V, muestran los resultados de la caracterización de las muestras cloradas de los tres polímeros así como los valores de las relaciones de densidades correspondientes a bandas estructurales, cuyo significado será discutido en II-3.2. En las Tablas X y XI se indican las densidades ópticas, de bandas clave, de las muestras poliméricas sobrecloradas, medidas sobre los espectros IR.

T A B L A IV

CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO.

Características de los polímeros clorados.

Polímero M

| uestra | Tiempo de cloración (min) | Cloro % | Peso molecular osmométrico | $\frac{A_{1428} \text{ cm}^{-1}}{A_{1434} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{685} \text{ cm}^{-1}}{A_{615} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{685} \text{ cm}^{-1}}{A_{635} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{2970} \text{ cm}^{-1}}{A_{2910} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{745} \text{ cm}^{-1}}{A_{1428} \text{ cm}^{-1}}$ | $\alpha$ (1) |
|--------|---------------------------|---------|----------------------------|---|---|---|---|--|--------------|
| M-1    | ---                       | 62,2    | 8.500                      | 1,463   | 1,105   | 1,287   | 0,785   | 0,2161   | 0,637        |
| M-2    | 20                        | 63,5    | -----                      | 1,520   | 1,381   | 1,564   | 0,865   | 0,2870   | 0,655        |
| M-3    | -----                     | 65,1    | -----                      | 1,680   | 2,048   | -----   | 1,070   | 0,4980   | 0,703        |
| M-4    | 50                        | 65,8    | -----                      | 1,780   | 2,517   | -----   | 1,150   | 0,530  | 0,734        |
| M-5    | -----                     | 65,9    | 9.500                      | 1,770   | 2,590   | -----   | 1,050   | 0,615  | 0,730        |
| M-6    | -----                     | 67,0    | -----                      | 1,820   | 3,224   | -----   | 1,120   | 0,678  | 0,745        |
| M-7    | -----                     | 67,6    | 9.725                      | 1,850   | 2,871   | -----   | 1,405   | 0,750  | 0,755        |
| M-8    | 90                        | 70,1    | 10.500                     | -----   | 4,550   | -----   | 2,000   | 1,113  | -----        |

) Ver texto Sección II-2.2.

T A B L A V

CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO.

Características de los polímeros clorados.

| <u>Polímero</u> | <u>Y</u> | estru | Tiempo de cloración (min) | Cloro % | Peso molecular osmométrico | $\frac{A_{1428} \text{ cm}^{-1}}{A_{1434} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{685} \text{ cm}^{-1}}{A_{615} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{685} \text{ cm}^{-1}}{A_{635} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{297D} \text{ cm}^{-1}}{A_{2910} \text{ cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{745} \text{ cm}^{-1}}{A_{1428} \text{ cm}^{-1}}$ | $\alpha(1)$ |
|-----------------|----------|-------|---------------------------|---------|----------------------------|---|---|---|---|--|-------------|
| Y-1             | 10       | 59,6  | -----                     | 1,600   | 0,470                      | 0,598   | 0,604   | 0,021   | 0,679   |  |             |
| Y-2             | 20       | 64,6  | -----                     | 1,855   | 1,359                      | 1,590   | 0,883   | 0,334   | 0,757   |  |             |
| Y-3             | 30       | 67,8  | -----                     | 2,070   | 2,590                      | -----   | 1,460   | 0,725   | 0,822   |  |             |
| Y-4             | 40       | 69,1  | 9,120                     | -----   | 3,588                      | -----   | 1,799   | 0,981   | -----   |  |             |
| Y-5             | -----    | 70,1  | -----                     | -----   | 4,532                      | -----   | 1,806   | -----   | -----   |  |             |
| Y-6             | 50       | 70,5  | -----                     | -----   | 5,020                      | -----   | 2,233   | -----   | -----   | 1,341  | -----       |
| Y-7             | 65       | 71,3  | 9,700                     | -----   | 4,710                      | -----   | 2,412   | -----   | -----   | 1,442  | -----       |

(1) Ver texto Sección II-2.2.

T A B L A VI

CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO.

Composición del polímero G clorado, en función del grado de cloración.

(Cálculos basados en la espectrografía IR)

| Muestra | Cloro<br>% | K (1) | a (1) | F (1) | Fracción molar         |                         |                   |
|---------|------------|-------|-------|-------|------------------------|-------------------------|-------------------|
|         |            |       |       |       | $\frac{-CH_2-CH-}{Cl}$ | $\frac{-CH-CH-}{Cl Cl}$ | $-CH_2 - CCl_2 -$ |
| G-1     | 56,8       | 0,0   | 1,780 | 1,000 | 0,000                  | 0,000                   |                   |
| G-2     | 58,9       | 9,1   | 1,636 | 0,919 | 0,077                  | 0,015                   |                   |
| G-3     | 60,0       | 13,7  | 1,478 | 0,830 | 0,112                  | 0,023                   |                   |
| G-4     | 63,3       | 30,1  | 1,120 | 0,629 | 0,264                  | 0,033                   |                   |
| G-5     | 64,1       | 34,4  | 1,050 | 0,590 | 0,298                  | 0,047                   |                   |
| G-6     | 64,8       | 38,4  | 0,956 | 0,537 | 0,332                  | 0,046                   |                   |
| G-7     | 65,6       | 43,2  | 0,958 | 0,538 | 0,351                  | 0,082                   |                   |
| G-8     | 66,4       | 48,0  | 0,797 | 0,448 | 0,414                  | 0,066                   |                   |
| G-9     | 66,8       | 50,7  | 0,750 | 0,422 | 0,422                  | 0,086                   |                   |
| G-10    | 67,0       | 52,4  | 0,770 | 0,433 | 0,440                  | 0,091                   |                   |
| G-11    | 67,6       | 56,1  | 0,741 | 0,416 | 0,456                  | 0,105                   |                   |
| G-12    | 67,8       | 58,0  | 0,710 | 0,399 | 0,477                  | 0,102                   |                   |
| G-13    | 68,3       | 60,6  | 0,714 | 0,401 | 0,486                  | 0,121                   |                   |
| G-14    | 70,3       | 75,4  | 0,584 | 0,328 | 0,552                  | 0,203                   |                   |

(1) Ver texto Sección II-2.2.

T A B L A VII

CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO.

Composición del polímero M clorado, en función del grado de cloración.

(Cálculos basados en la espectrografía IR)

| Muestra | Cloro<br>% | K (1) | a (1) | F (1) | Fracción molar                       |                                       |                              |
|---------|------------|-------|-------|-------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
|         |            |       |       |       | $-\text{CH}_2-\text{CH}-$<br> <br>Cl | $-\text{CH}-\text{CH}-$<br> <br>Cl Cl | $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ |
| M       | 56,2       | 0,00  | 2,45  | 1,000 | 0,000                                | 0,000                                 |                              |
| M-1     | 62,2       | 24,6  | 1,50  | 0,755 | 0,244                                | 0,004                                 |                              |
| M-2     | 63,5       | 31,2  | 1,30  | 0,688 | 0,307                                | 0,004                                 |                              |
| M-3     | 65,1       | 40,1  | 1,04  | 0,599 | 0,404                                | -----                                 |                              |
| M-4     | 65,8       | 44,3  | 1,01  | 0,557 | 0,423                                | 0,018                                 |                              |
| M-5     | 65,9       | 44,9  | 0,95  | 0,551 | 0,443                                | 0,005                                 |                              |
| M-6     | 67,0       | 61,7  | 0,88  | 0,483 | 0,483                                | 0,034                                 |                              |
| M-7     | 67,6       | 56,7  | 0,85  | 0,433 | 0,504                                | 0,064                                 |                              |
| M-8     | 70,1       | 73,8  | 0,66  | 0,263 | 0,604                                | 0,133                                 |                              |

(1) Ver texto Sección II-2.2.

T A B L A VIII

CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO.

Composición del polímero y clorado, en función del grado de cloración.

(Cálculos basados en la espectrografía IR)

| Muestra | Cloro<br>% | K (1) | a (1) | F (1) | Fracción molar         |                               |                          |
|---------|------------|-------|-------|-------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|
|         |            |       |       |       | $\frac{-CH_2-CH-}{Cl}$ | $\frac{-CH-CH-}{Cl \quad Cl}$ | $\frac{-CH_2-CCl_2-}{-}$ |
| Y       | 57,3       | 0,0   | 3,08  | 1,00  | 0,000                  | 0,000                         |                          |
| Y-1     | 59,6       | 11,7  | 3,14  | 1,02  | 0,032                  | -----                         |                          |
| Y-2     | 64,6       | 37,2  | 1,30  | 0,42  | 0,398                  | -----                         |                          |
| Y-3     | 67,8       | 58,0  | 0,86  | 0,28  | 0,565                  | 0,016                         |                          |
| Y-4     | 69,1       | 66,0  | 0,73  | 0,27  | 0,625                  | 0,035                         |                          |
| Y-5     | 70,1       | 73,7  | 0,19  | 0,26  | 0,685                  | 0,052                         |                          |
| Y-6     | 70,7       | 78,8  | 0,58  | 0,19  | 0,698                  | 0,090                         |                          |
| Y-7     | 71,3       | 83,8  | 0,55  | 0,18  | 0,717                  | 0,121                         |                          |

(1) Ver texto Sección II-2.2.

T A B L A IX

CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO.

Composición de los polímeros G, M e Y clorados en función del grado de cloración.

(Cálculos basados en la espectrografía RMN)

| <u>Polímero G</u> | Muestra | Cloro % | K (1) | $\frac{A_{CH_2}}{A_{CH}} (1)$ | $X_{VC} (1)$ | $X_{12} (1)$ | $X_{11} (1)$ |
|-------------------|---------|---------|-------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
|                   | G-5     | 64,1    | 34,4  | 1,000                         | 0,656        | 0,336        | 0,008        |
|                   | G-10    | 67,0    | 52,4  | 0,774                         | 0,476        | 0,461        | 0,063        |
|                   | G-14    | 70,3    | 75,4  | 0,610                         | 0,246        | 0,578        | 0,176        |
| <u>Polímero M</u> |         |         |       |                               |              |              |              |
|                   | M-1     | 62,2    | 24,6  | 1,350                         | 0,755        | 0,208        | 0,038        |
|                   | M-4     | 65,8    | 44,3  | 0,855                         | 0,557        | 0,410        | 0,033        |
|                   | M-8     | 70,1    | 73,8  | 0,603                         | 0,262        | 0,603        | 0,180        |
| <u>Polímero Y</u> |         |         |       |                               |              |              |              |
|                   | Y-2     | 64,6    | 37,2  | 0,935                         | 0,628        | 0,365        | 0,007        |
|                   | Y-3     | 67,8    | 58,0  | 0,700                         | 0,420        | 0,502        | 0,078        |
|                   | Y-7     | 71,3    | 83,8  | 0,670                         | 0,162        | 0,566        | 0,272        |

(1) Ver texto Sección II-2.2.

T A B L A X

CLORACION DEL POLICLORURO DE VINILO.

Variaciones estructurales (Datos del IR)

| <u>Polimero</u> G | Cloro % | $\lambda_{1428} \text{ cm}^{-1}$ | $\lambda_{1434} \text{ cm}^{-1}$ | $\lambda_{616} \text{ cm}^{-1}$ | $\lambda_{635} \text{ cm}^{-1}$ | $\lambda_{685} \text{ cm}^{-1}$ | $\lambda_{745} \text{ cm}^{-1}$ |
|-------------------|---------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| G                 | 56,6    | 0,280                            | 0,260                            | 0,484                           | 0,313                           | 0,272                           | -----                           |
| G-1               | 58,1    | 0,302                            | 0,201                            | 0,399                           | 0,254                           | 0,252                           | -----                           |
| G-2               | 58,9    | 0,350                            | 0,213                            | 0,423                           | 0,264                           | 0,333                           | 0,046                           |
| G-3               | 60,0    | 0,310                            | 0,175                            | 0,337                           | 0,198                           | 0,323                           | 0,047                           |
| G-4               | 63,3    | 0,260                            | 0,090                            | 0,216                           | 0,127                           | 0,331                           | 0,118                           |
| G-5               | 64,1    | 0,278                            | 0,082                            | 0,221                           | 0,140                           | 0,395                           | 0,158                           |
| G-6               | 64,8    | 0,304                            | 0,063                            | 0,225                           | 0,-----                         | 0,424                           | 0,204                           |
| G-7               | 65,6    | 0,258                            | 0,048                            | 0,168                           | -----                           | 0,353                           | 0,161                           |
| G-8               | 66,4    | -----                            | -----                            | 0,162                           | -----                           | 0,402                           | 0,223                           |
| G-9               | 66,8    | 0,274                            | 0,031                            | 0,174                           | -----                           | 0,44                            | 0,248                           |
| G-10              | 67,0    | -----                            | -----                            | 0,160                           | -----                           | 0,429                           | 0,241                           |
| G-12              | 67,8    | -----                            | -----                            | 0,109                           | -----                           | 0,402                           | 0,255                           |
| G-14              | 70,3    | -----                            | -----                            | 0,072                           | -----                           | 0,395                           | 0,294                           |

REACCION DE CLORACION DEL POLINERO G

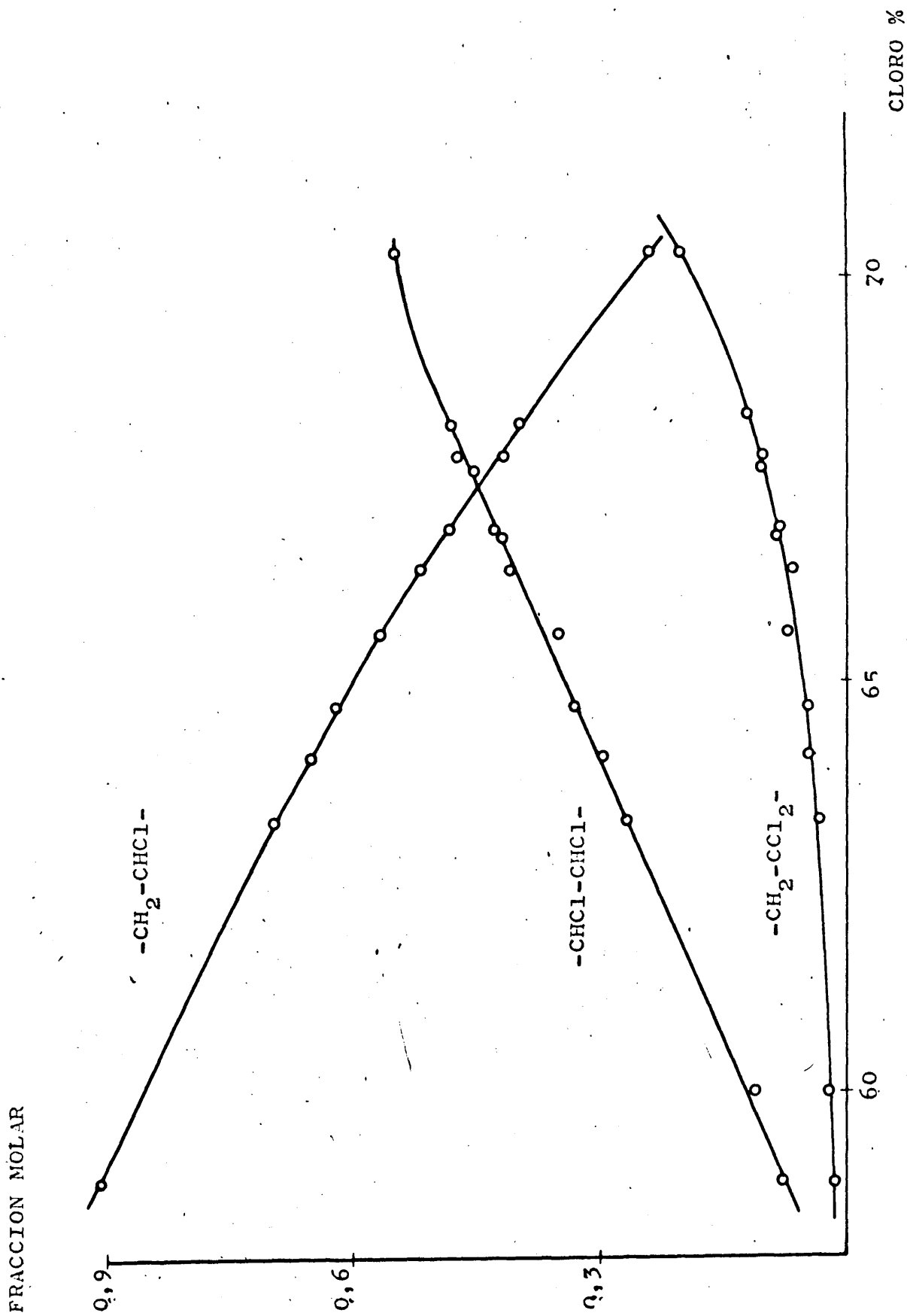


FIG. 12. Fracción molar de las distintas unidades monoméricas presentes en el PVC en función del % de cloro del polímero (Datos procedentes del IR).

FRACCION MOLAR

REACCION DE CLORACION DEL POLIMERO M

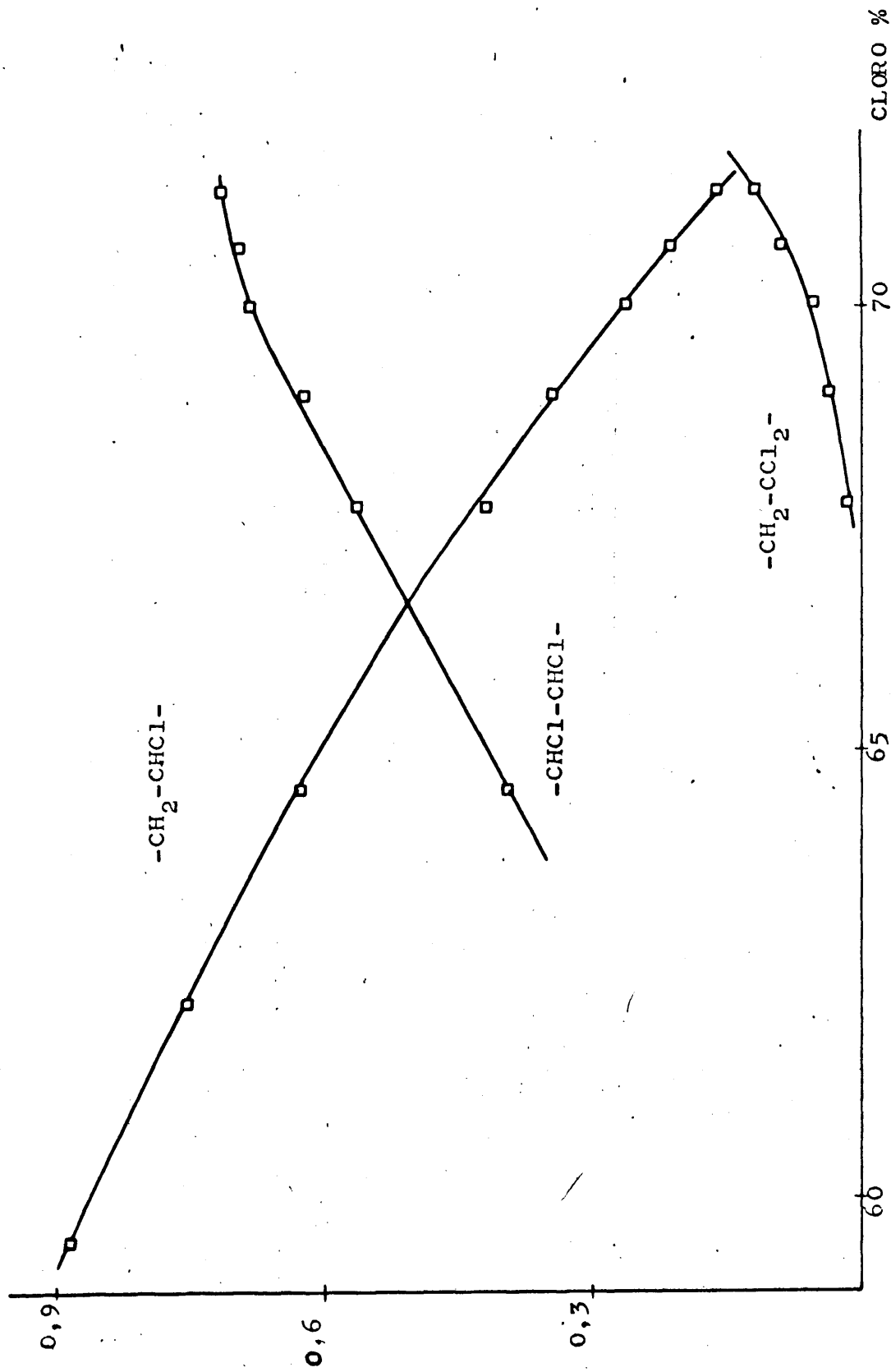


Fig. 13. Fracción molar de las distintas unidades monoméricas presentes en el PCV en función del % de cloro del polímero (Datos procedentes del IR).

REACCIÓN DE CLORACION DEL POLÍMERO Y

FRACCIÓN MOLAR

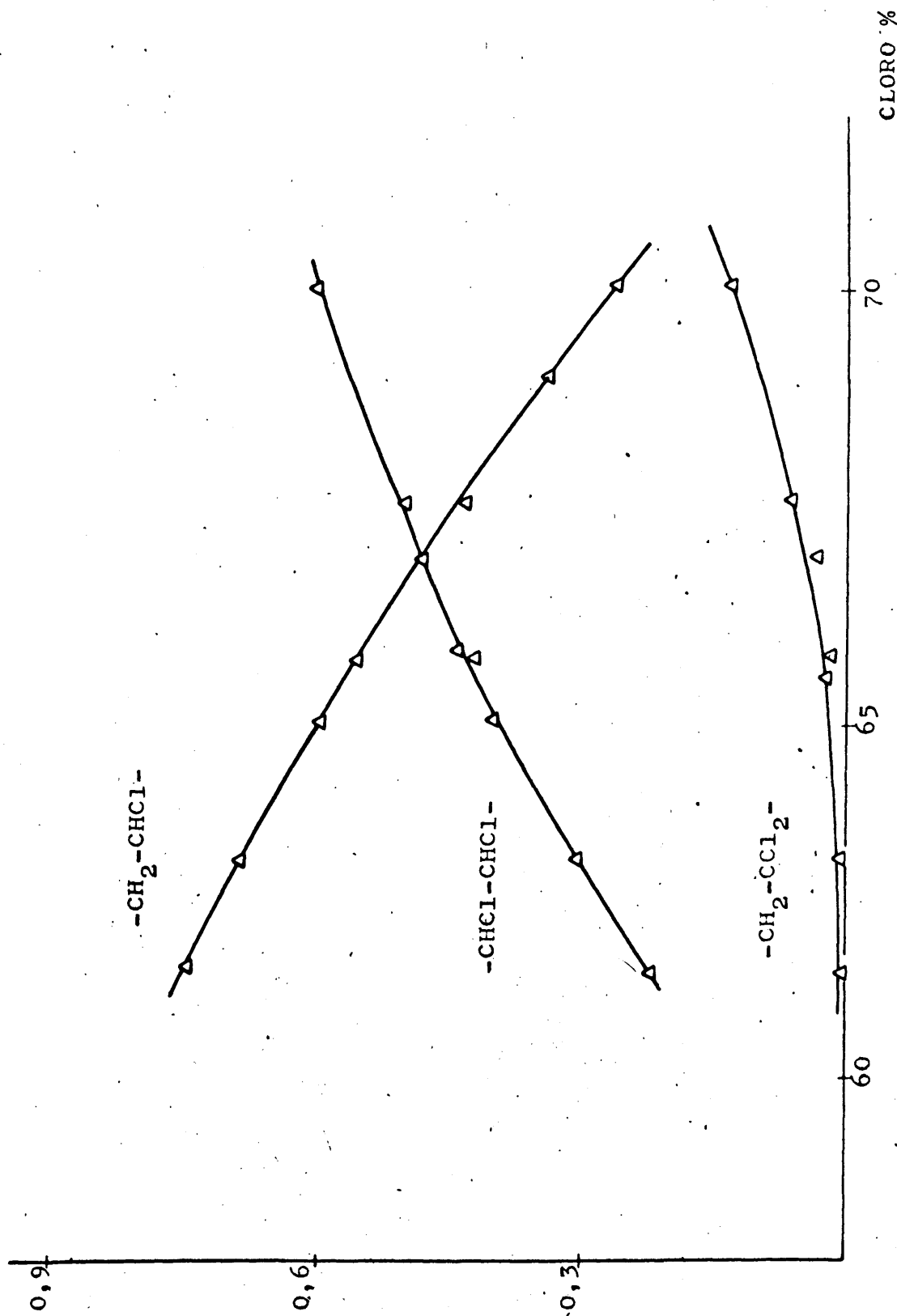


Fig. 14. Fracción molar de las distintas unidades monoméricas presentes en el PCV en función del % de cloro del polímero (Datos procedentes del IR.)

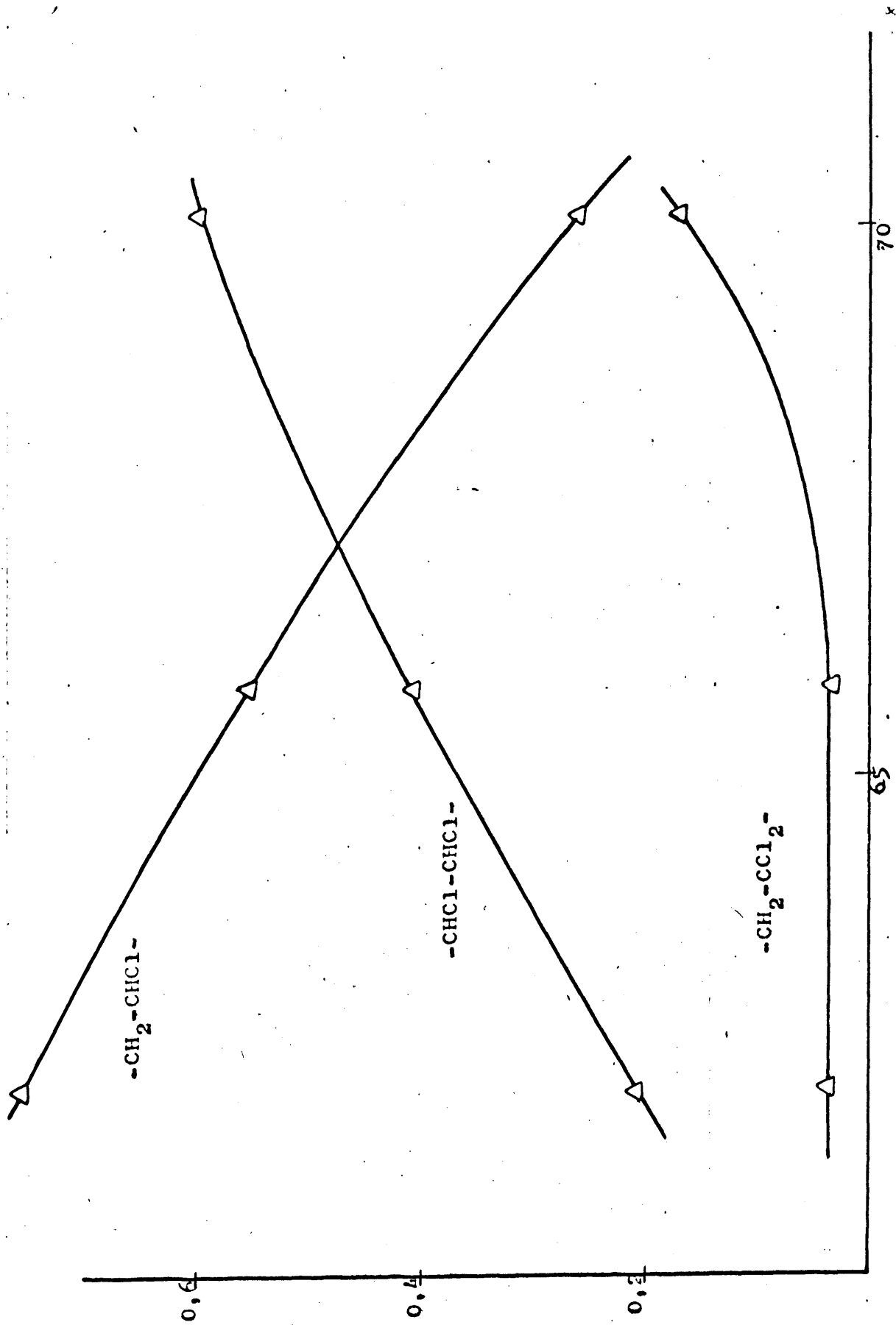


Fig. 15. Fracción molar de las distintas unidades, presentes en el PCV en función del % de cloro del polímero (Datos de RMN).

REACCION DE CLORACION DEL POLIMERO M.

FRACCION MOLAR

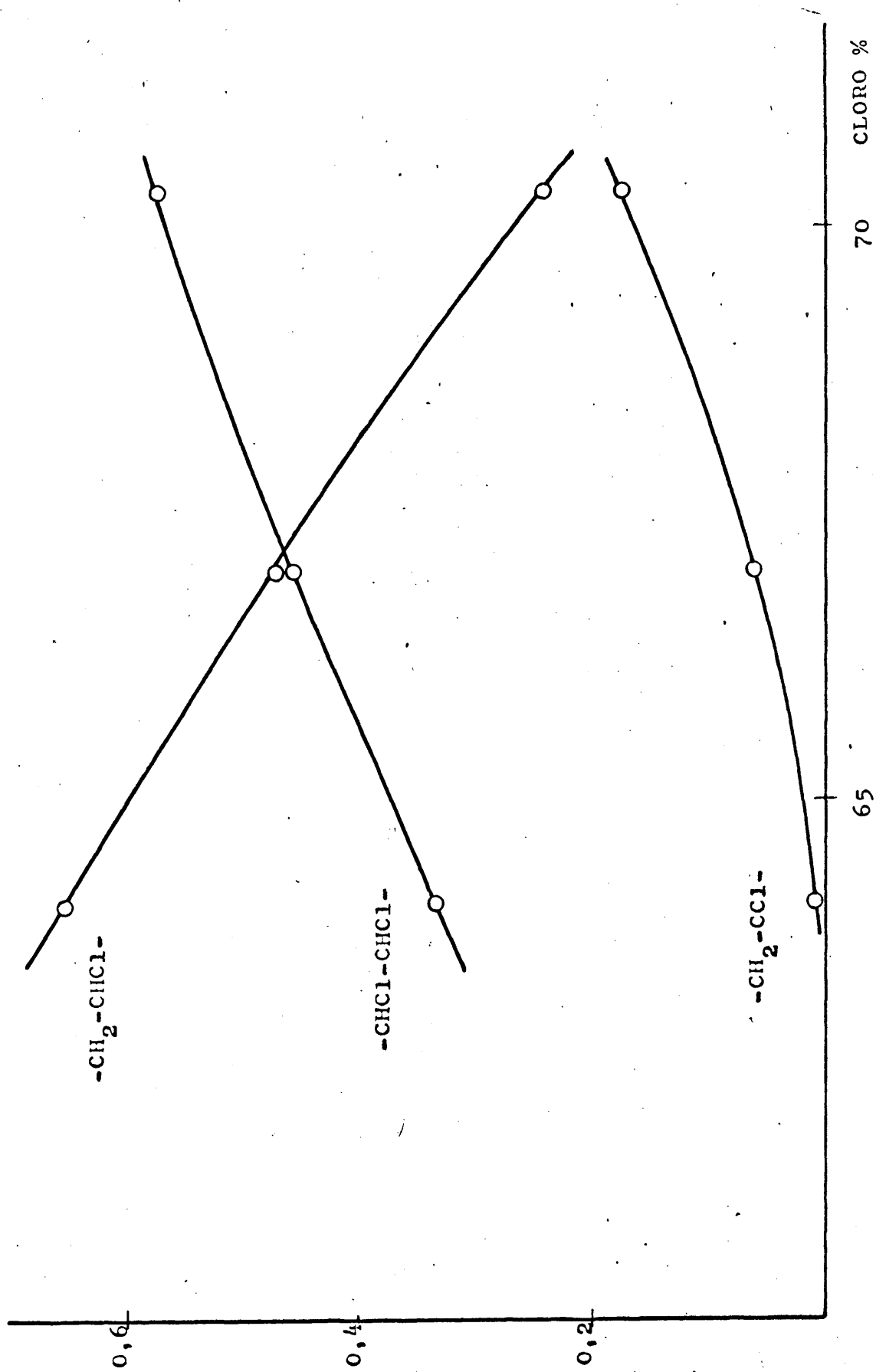


Fig. 16. Fracción molar de las distintas unidades monoméricas presentes en el PCV-C en función del % de cloro del polímero (Datos de RNN).

REACCION DE CLORACION DEL POLIMERO Y.

FRACCION MOLAR

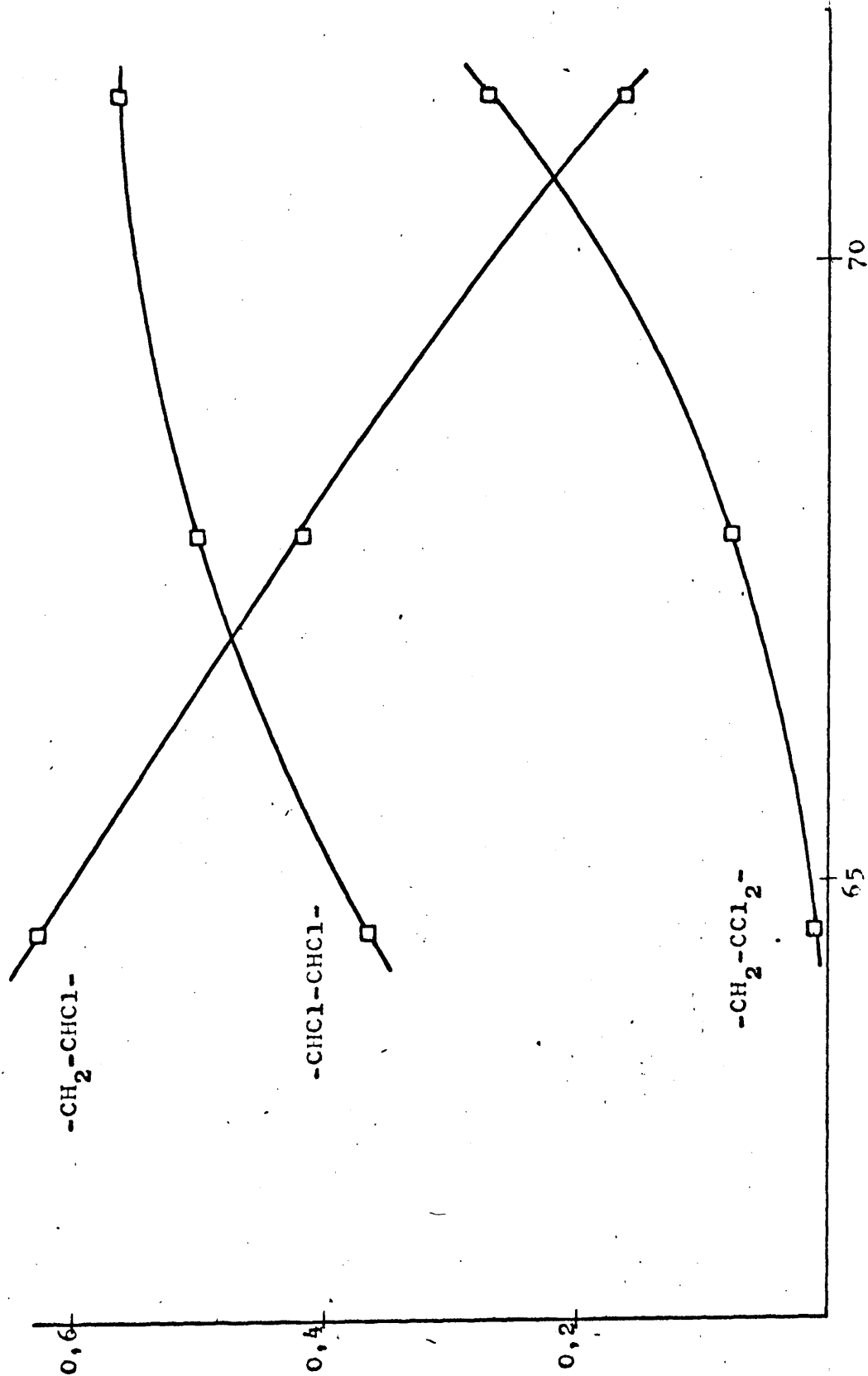


Fig. 17. Fracción molar de las distintas unidades monoméricas presentes en el PCV-C en función del %de cloro del polímero- (Datos de RMN)

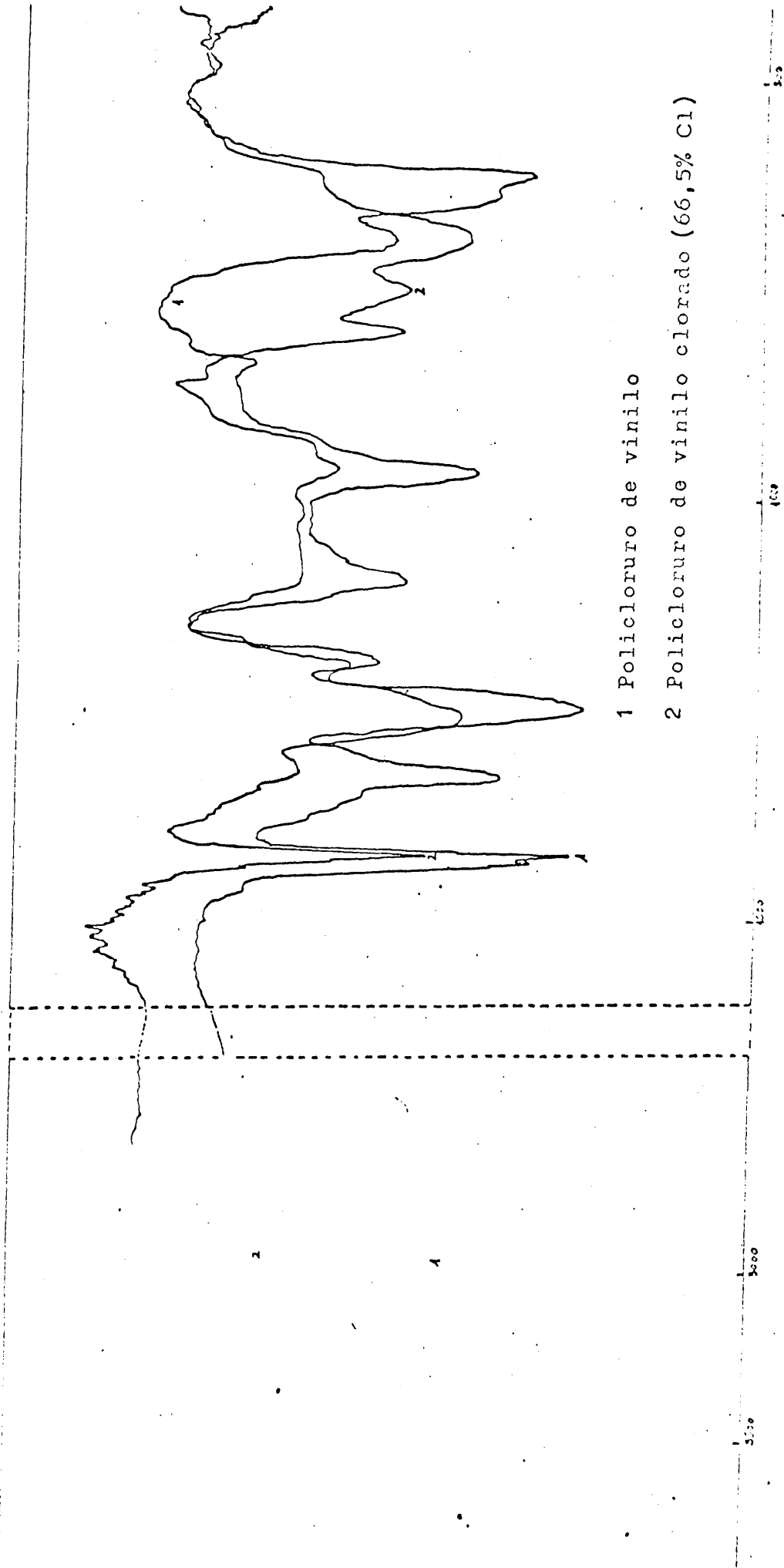
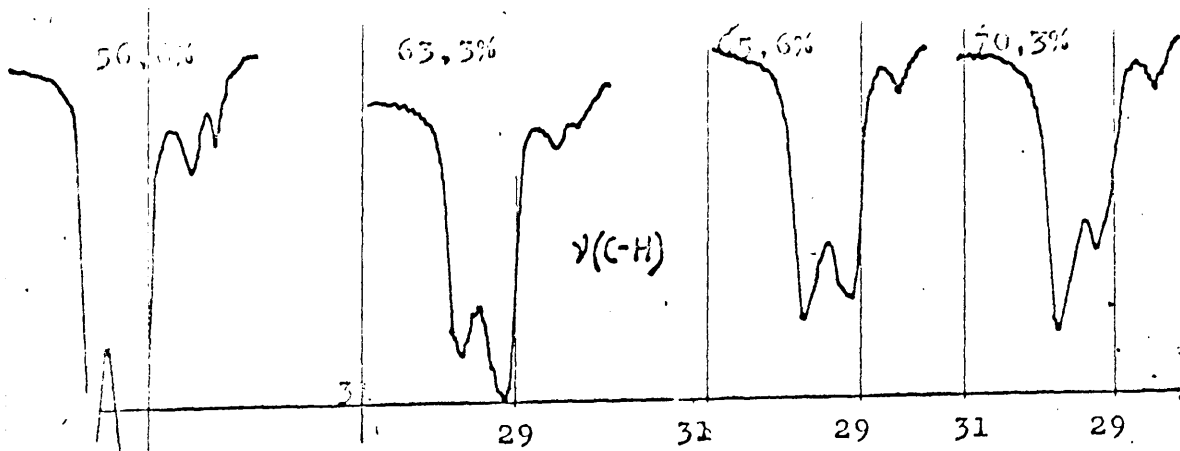
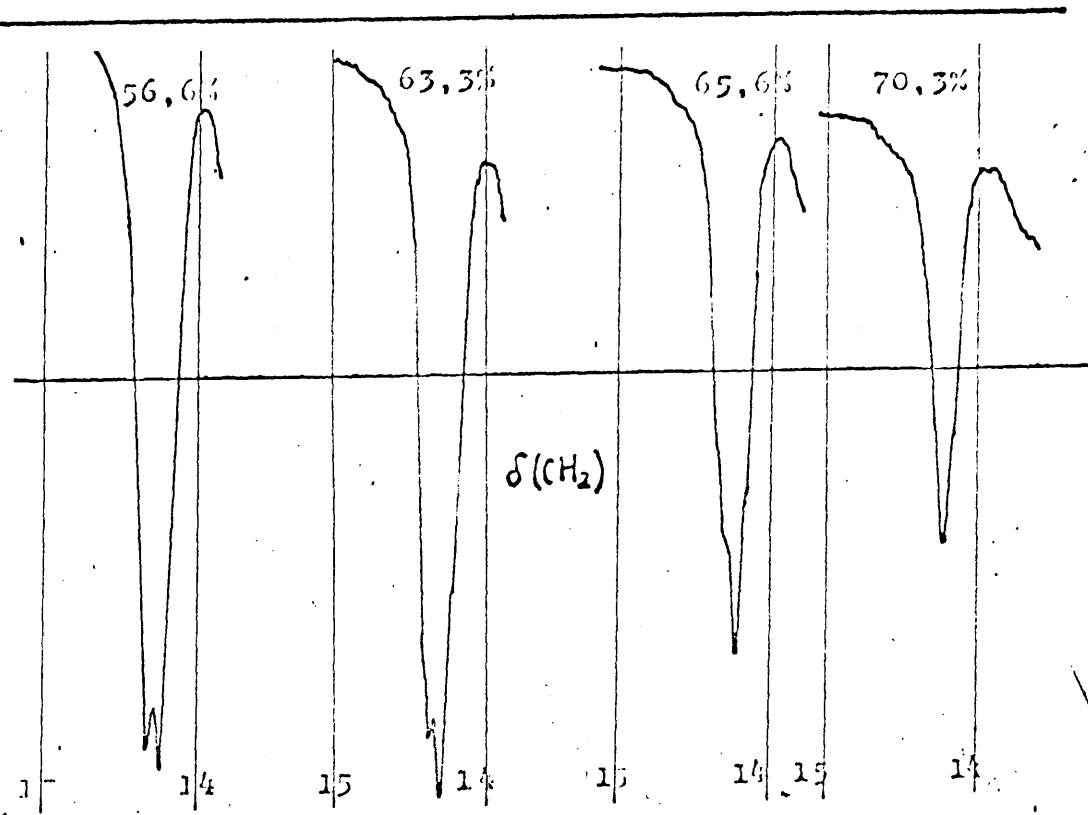


FIG. 19

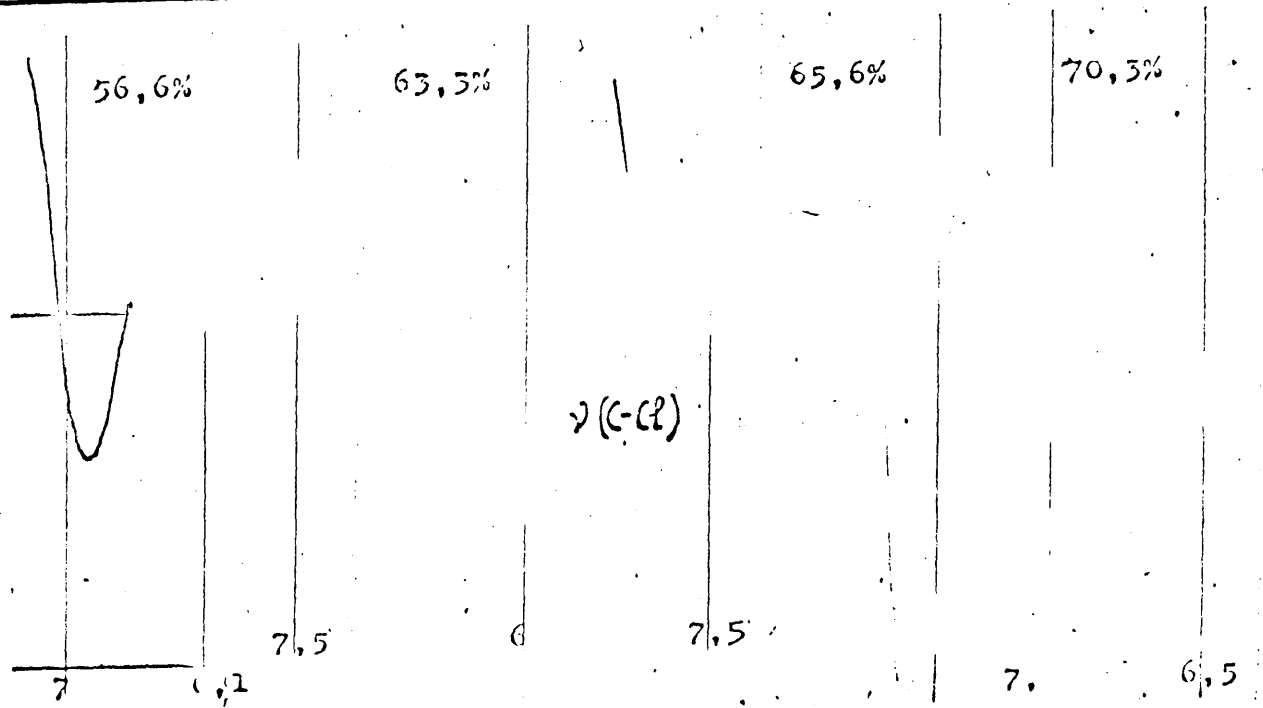
FRECUENCIA (cm⁻¹)

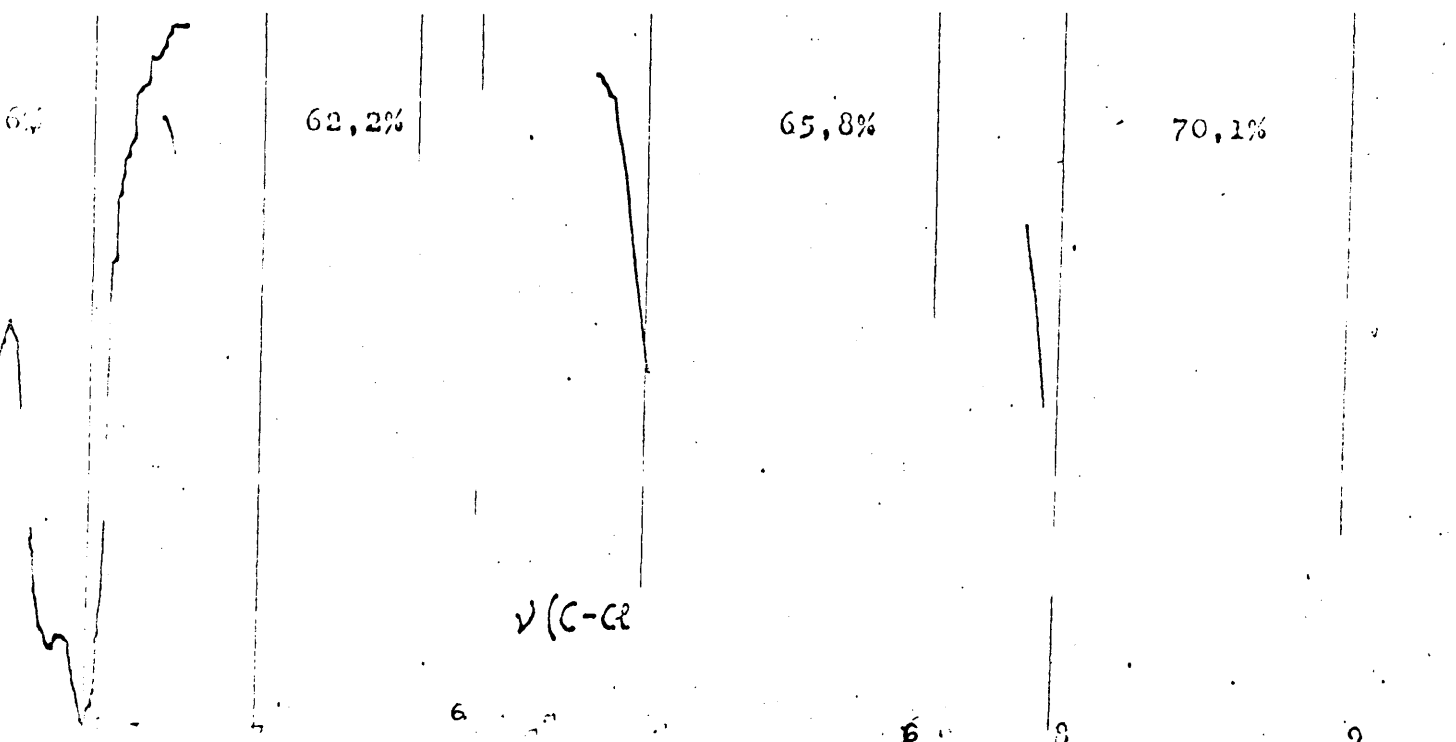
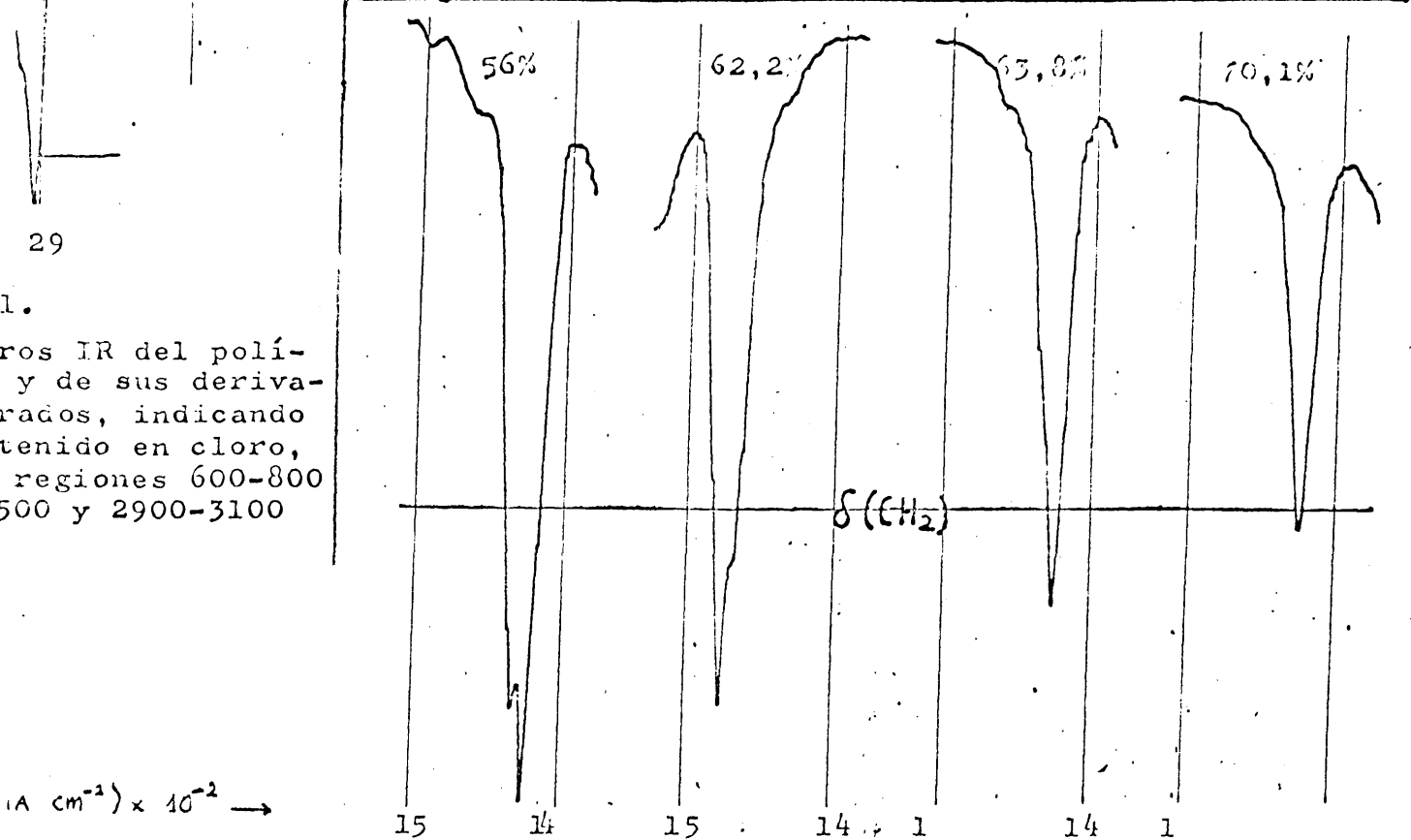
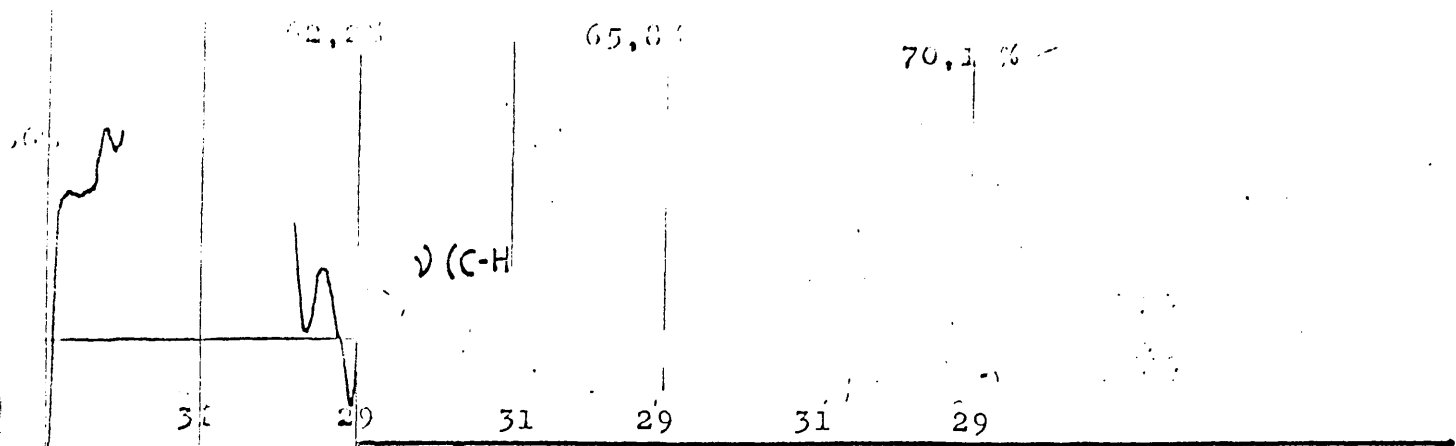


20.  
 tros IR del poli.  
 G y de sus deri.  
 clorados, indi.  
 el contenido en  
 , en las regiones  
 00, 1400-1500 y  
 3100  $\text{cm}^{-1}$ .



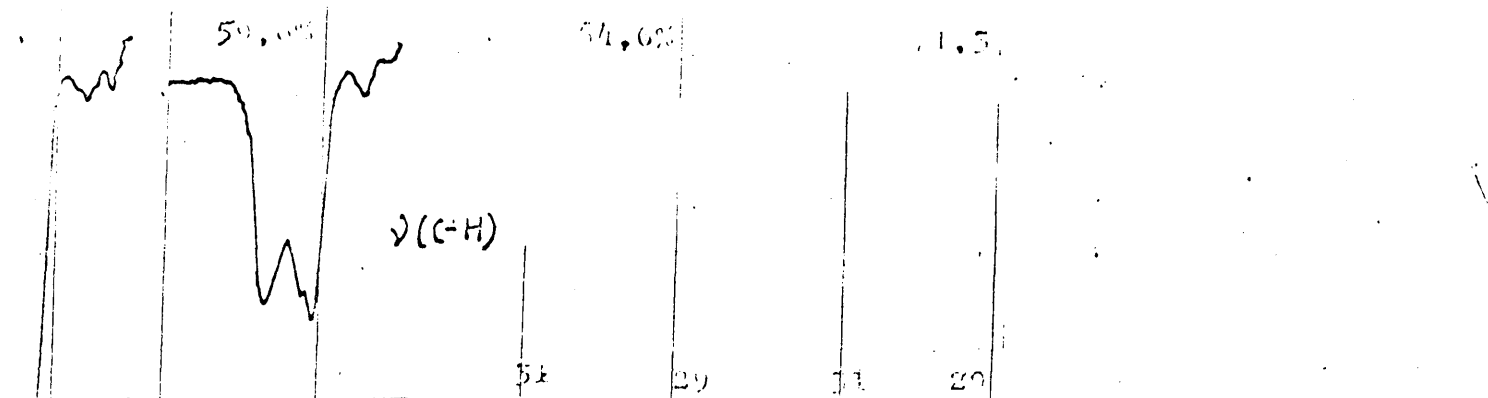
ENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\times 10^{-2}$  →



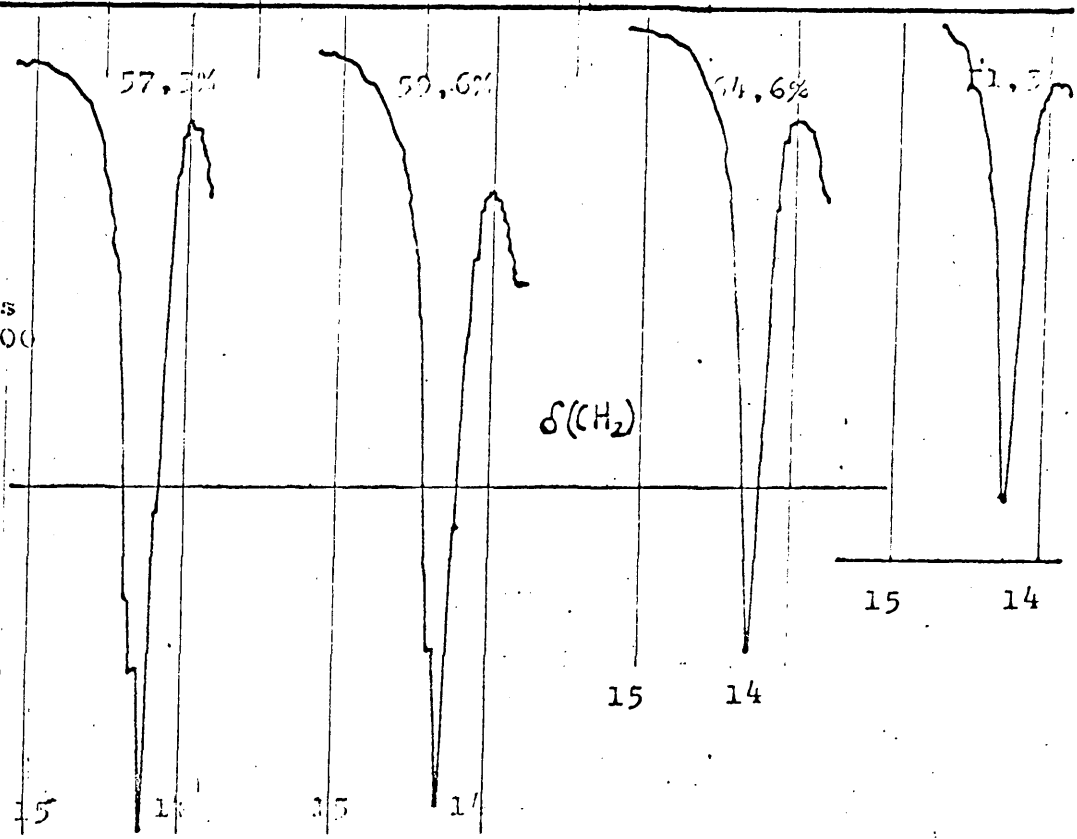


1.  
 ros IR del polí-  
 y de sus deriva-  
 rados, indicando  
 tenido en cloro,  
 regiones 600-800  
 500 y 2900-3100

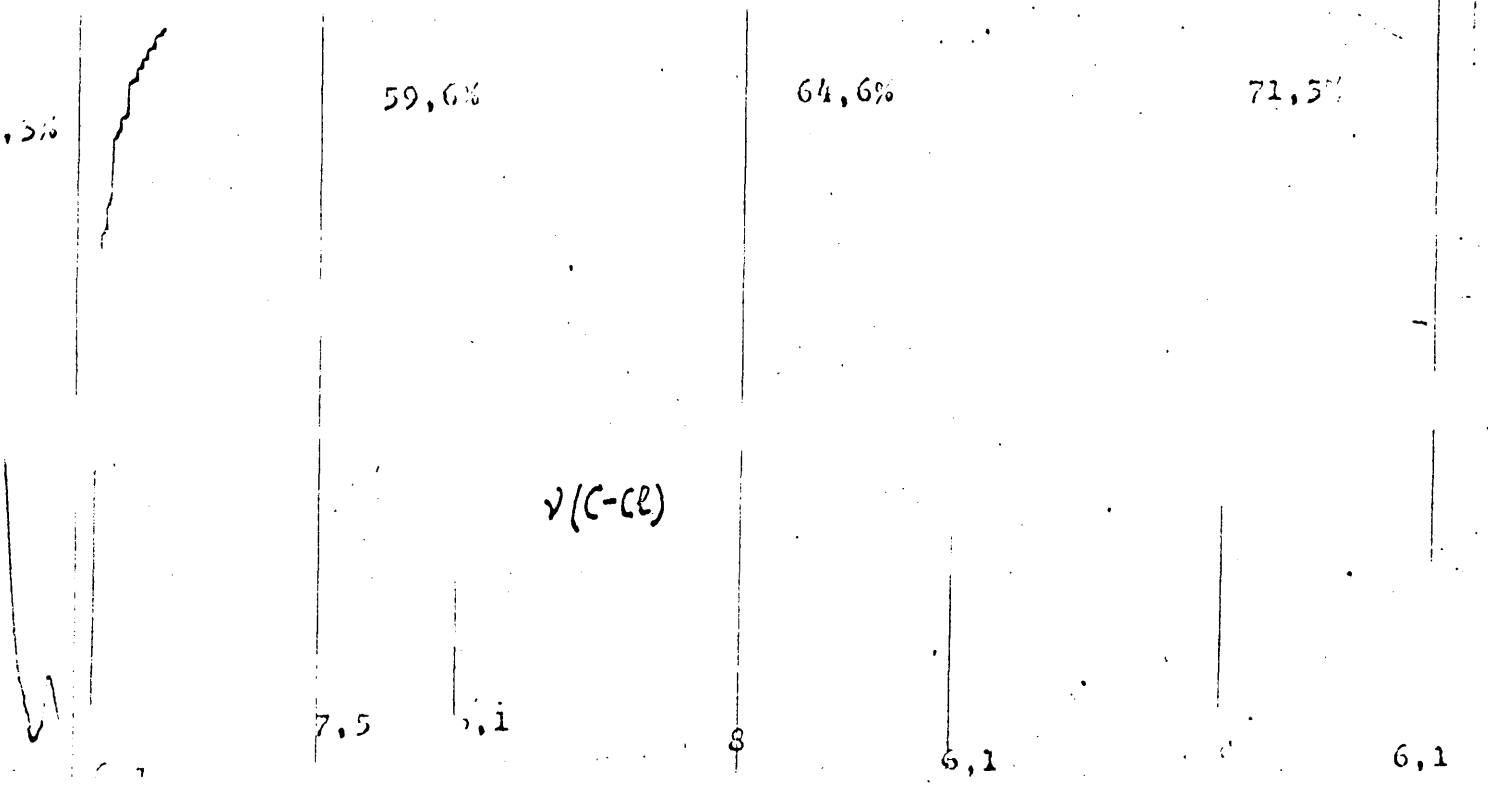
$(\text{cm}^{-1}) \times 10^{-2} \rightarrow$



22.  
 tros IR del políme-  
 y de sus derivados  
 dos, indicando el  
 nido en cloro, en las  
 nes 600-800, 1400-1500  
 0-3100  $\text{cm}^{-1}$ .



FRECUENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\times 10^{-2} \rightarrow$



correspondientes ( $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}-$ ). Sobre este resultado se volverá más adelante.

Más importante es la aparición de dos nuevas bandas a  $745\text{ cm}^{-1}$  y  $790\text{ cm}^{-1}$  y el hecho de que su aparición tiene lugar a partir de un determinado porcentaje de cloro (aproximadamente un 63-64,5%) que, como se irá viendo en este apartado, corresponde a un cambio bastante brusco en el fenómeno de la cloración.

En nuestra opinión, estas bandas podrían atribuirse como sigue: la banda a  $790\text{ cm}^{-1}$  a grupos  $-\text{CH}_2-$  sin clorar situados entre grupos  $-\text{CCl}_2-$ , que serían los responsables de la banda  $745\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones de tensión del enlace C-Cl). El conjunto de resultados que presentamos apoya plénamente esta asignación.

Desde el punto de vista estructural, que es el fin principal de nuestra investigación, hay que señalar aquí dos resultados importantes: la desaparición de la banda a  $1434\text{ cm}^{-1}$  en la región de los grupos  $-\text{CH}_2-$  y de la banda a  $635\text{ cm}^{-1}$  en la región del cloro. Señalemos igualmente que estas bandas desaparecen a porcentajes de cloro similares a los anteriormente señalados, según la naturaleza del polímero.

Paralelamente al fenómeno anterior se observa la disminución de la intensidad de las bandas a  $1428\text{ cm}^{-1}$  y a  $610-615\text{ cm}^{-1}$  durante toda la reacción; y por el contrario, la banda a  $685\text{ cm}^{-1}$  crece. Es importante indicar aquí que la banda a  $685\text{ cm}^{-1}$  se desplaza hacia  $700\text{ cm}^{-1}$  al aumentar el

el porcentaje de cloro.

En la bibliografía se ha pretendido explicar estos resultados de forma bastante contradictoria pues mientras Fukawa (50) se basa en la desaparición de la banda a  $610\text{ cm}^{-1}$  para deducir que las estructuras sindiotácticas se cloran antes, Allen (51) piensa que son las estructuras iso las que se cloran primero y para ello se basa en que la banda a  $1434\text{ cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>- iso) disminuye mucho más rápidamente que la banda a  $1428\text{ cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>- sindio). Este autor no explica las razones por las que la banda a  $610\text{ cm}^{-1}$  disminuye y llega a desaparecer a porcentajes del orden del 71-73% por encima de los cuales la cloración no progresa.

La ausencia de una explicación convincente de estos resultados en la bibliografía, nos ha llevado a estudiar la evolución de las bandas de absorción relacionadas con la microestructura del PCV. Para ello hemos utilizado modelos moleculares con los que hemos construido las triadas sindio, iso, y heterotácticas responsables de los modos de absorción ya analizados en el Capítulo I de esta Memoria (I-1.1.)

Nuestras conclusiones, que creemos explican perfectamente las evoluciones del espectro IR observadas, pueden resumirse como sigue:

#### -Triada sindiotáctica

Es sabido (16) que la mayor parte de las secuencias sindiotácticas se encuentran en conformaciones TTTT. Es fácil observar cómo esta estructura no presenta más modos de absor-

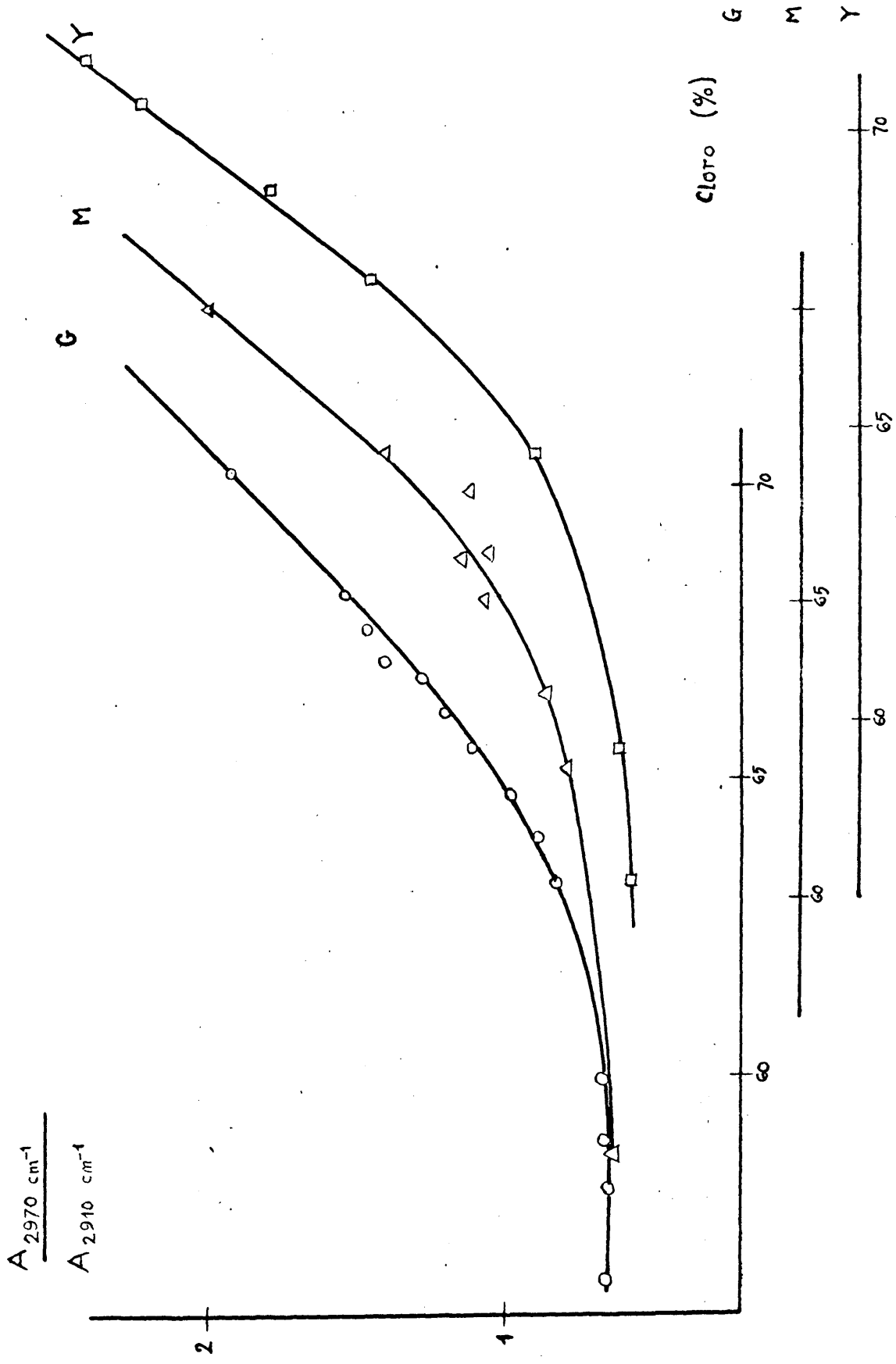
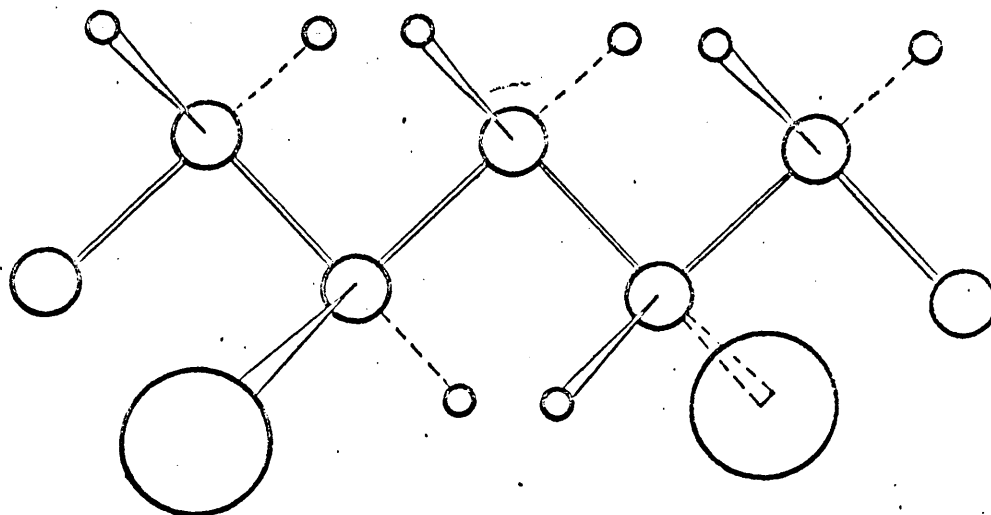


FIG. 23. Variación de la relación de densidades ópticas  $\frac{A_{2970 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2910 \text{ cm}^{-1}}}$  en función del % en cloro.

ción que los que hemos llamado  $S_{HH}$  (I-1-1) que asorben a  $640 \text{ cm}^{-1}$  y a  $602-610 \text{ cm}^{-1}$ . Si se sustituye un H de un grupo  $-\text{CH}_2-$  por un átomo de cloro, la estructura isomérica  $S_{HH}$  desaparece para transformarse en una nueva estructura  $S_{HCl}$  que representamos en la Figura 24. En consecuencia, la banda a  $610 \text{ cm}^{-1}$  debe disminuir, así como la banda a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$  sindio) y así ocurre en la experiencia. En cuanto a la frecuencia de absorción correspondiente a la estructura  $S_{HCl}$  no existe referencia alguna en la bibliografía y ha sido objeto de particular atención en nuestro estudio. El hecho de que los espectros de los polímeros clorados muestren un enorme aumento de la intensidad de la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  y de que su posición vaya desplazándose ligeramente a lo largo de la cloración no puede atribuirse a la aparición de estructuras  $S_{CH}$  que, como hemos visto en la Sección I-1-1, son los responsables de esta banda. En efecto, como veremos a continuación, la producción de estructuras  $S_{CH}$  por efecto de la sustitución de átomos de H por átomos de Cl, es bastante restringida, mientras que casi todas las estructuras dan lugar a aparición de modos  $S_{HCl}$  al clorar. Por otra parte, el desplazamiento, aunque ligero, de la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  y, sobre todo su enorme ensanchamiento acompañado de disminución de simetría, sugieren variaciones estructurales que, en nuestra opinión, no son otras que la aparición de estructuras  $S_{HCl}$  que absorberían en esta región del espectro. Otra razón en apoyo de la afirmación precedente es el hecho de que el desplazamiento -

Conformación de cadena: TTTT (Sindiotáctica)



Conformación de cadena TTTT

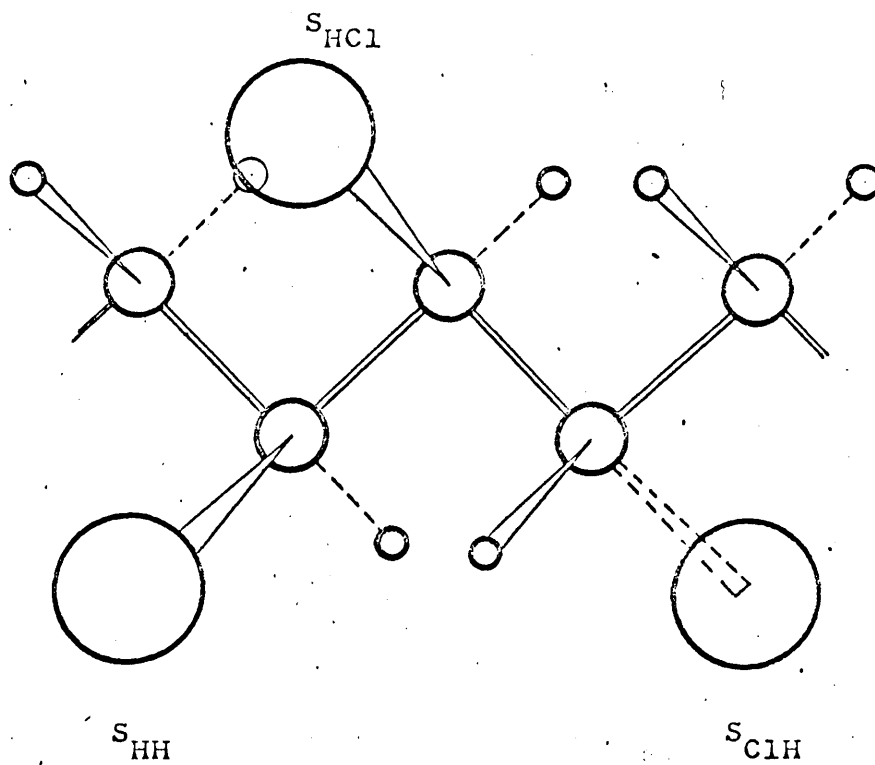


Fig. 24. Estructura isomérica  $S_{HCl}$

hacia  $700 \text{ cm}^{-1}$ , ensanchamiento y aumento de intensidad de la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$ , tienen lugar quizás con mayor intensidad en el polímero Y que contiene un mayor porcentaje de estructuras  $S_{\text{HH}}$  que no pueden transformarse en otras que no sean  $S_{\text{HCl}}$ .

En consecuencia, las triadas sindiotácticas más frecuentes (TTTT) al clorarse deben producir según nuestro parecer los efectos siguientes:

- a) Disminución de las bandas a  $640$  y a  $610 \text{ cm}^{-1}$  y aumento de la banda a  $685-695 \text{ cm}^{-1}$  en la región del cloro.
- b) Disminución de la banda a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  por cloración de los grupos  $-\text{CH}_2-$  Sindiotácticas.

Es obvio que estas variaciones deberían ser las únicas - si en la cadena no hubiera mas que la triada sindiotáctica - TTTT.

- Triada isotáctica.

La triada isotáctica más probable es como ya se explicó en su lugar la que corresponde a la conformación TG'TG', aunque la proporción de secuencias isotácticas no es grande en el PCV ni siquiera a nivel de triadas,

Las estructuras isoméricas que absorben en el IR son (Sección I-1.1.) principalmente las  $S_{\text{CH}}$  aunque hay también estructuras  $S_{\text{HH}}$  en las unidades que separan la triada iso del resto de la cadena.

La sustitución de un H del grupo  $-\text{CH}_2-$  de la triada iso da lugar a la aparición de un nuevo átomo de cloro con la es-

estructura  $S_{CH}$  por lo que en el caso que nos ocupa, (triada isotáctica de conformación TG'TG' los efectos de la cloración de ben dar lugar a los siguientes cambios en el espectro IR:

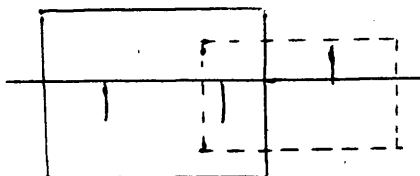
- a) Aumento de la banda a  $685\text{ cm}^{-1}$  como consecuencia de la aparición de modos  $S_{CH}$  nuevos;
- b) disminución de la banda a  $1434\text{ cm}^{-1}$  por cloración de un grupo  $-CH_2$  isotáctico.

No es fácil comprobar estos efectos en el caso de secuen cias isotácticas porque, a diferencia de las sindiotácticas, - aquellas secuencias, repetimos, no se pueden formar en gran - proporción en la cadena del PCV. No obstante, los espectros - de los polímeros clorados procedentes del polímero G (que es - el que mayor proporción de estructuras isotácticas tiene) mues tran claramente las variaciones del espectro IR antes apunta das.

- Triadas heterotácticas.

Estas triadas son las más importantes en nuestro estudio ya que si exceptuamos las secuencias sindio cuya proporción - aumenta del polímero G al Y, aquellas constituyen el componen te más abundante de la cadena de PCV.

Una triada heterotáctica puede considerarse compuesta - por una diada sindio y otra iso si hacemos participar el áto mo de cloro central en ambas diadas.



Dos son las conformaciones de cadena más probables que nosotros hemos estudiado con los modelos para interpretar - nuestros resultados. Estas conformaciones son:

TTTG ( $\delta$  TTTG') y TTGT ( $\delta$  TTG'T) (Sección I-1.1.)

Veamos lo que ocurre al clorar el grupo  $-\text{CH}_2-$  de la conformación G ( $\delta$  G').

En el caso de la conformación TTTG, los modos de absorción de los dos cloros de la diada iso son:  $S_{\text{HH}}$  y  $S_{\text{CH}}$ . La sustitución de uno de los hidrógenos del  $-\text{CH}_2-$  situado entre los dos cloros depende del H que se sustituya, ya que ambos son diferentes (I-1.1). Si se sustituye el que está en posición trans con un Cloro, el modo  $S_{\text{HH}}$  se transforma en  $S_{\text{HCl}}$  mientras que - el  $S_{\text{CH}}$  no se altera. En consecuencia, la banda de absorción de  $S_{\text{HH}}$  iso debe disminuir ( $622 \text{ cm}^{-1}$  que es componente de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$ ); en cuanto a la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  no hay otra razón para que aumente que la aparición de modos  $S_{\text{HCl}}$ .

Si es el otro protón el que se clora en primer lugar, - (señalemos que este se clora más difícilmente por tener dos - cloros muy próximos), el modo  $S_{\text{HH}}$  no se altera en absoluto y lo mismo sucede con el  $S_{\text{CH}}$ . En consecuencia, esta sustitución no ocasionaría más efectos que la disminución de la banda a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos  $-\text{CH}_2-$  iso.

La conformación TTG' (Fig. 5 a) está prohibida y por esta razón no la tenemos en cuenta.

Es decir, el resultado de la cloración de un H del grupo  $-\text{CH}_2-$  del par iso puede dar lugar a las siguientes variaciones

en el espectro:

- a) Disminución de la banda a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  por desaparición de grupos  $-\text{CH}_2-$ .
- b) Disminución de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$  & desplazamiento de la banda hacia  $610 \text{ cm}^{-1}$  por disminución de la absorción a  $622 \text{ cm}^{-1}$  ( $S_{\text{HH iso}}$ ) que forma parte de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$ .
- c) Aumento de la intensidad de la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  por aparición de estructuras  $S_{\text{HCl}}$ . Esta variación debe ir acompañada de la del apartado b).

Veamos lo que ocurre al sustituir por un Cloro uno de los átomos de H del grupos  $-\text{CH}_2-$  situado entre los dos cloros de la diada iso correspondiente a la conformación TTG'T. Los modos existentes son  $S_{\text{HH}}$  y  $S_{\text{HH}}$ .

Los dos H son igualmente clorables sin diferencias entre ellos. Si se clora el H-trans-Cl de la estructura  $S_{\text{HH}}$ , ésta se transforma en  $S_{\text{HCl}}$  con lo que debe disminuir la banda a  $635 \text{ cm}^{-1}$  (debida a  $S_{\text{HH}}$ ) y aumentar la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  (aparición de  $S_{\text{HCl}}$ ). La sustitución del otro átomo de H afecta al modo  $S_{\text{HH}}$  que pasa a ser  $S_{\text{HCl}}$ ; en este caso se vería disminuida la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$  (por desaparición de  $S_{\text{HH iso}}$ ,  $-622 \text{ cm}^{-1}$ ) y aumentada la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  por aparición de modos  $S_{\text{HCl}}$ .

Las consecuencias posibles de la sustitución de un H del grupo  $-\text{CH}_2-$  isotáctico de la conformación TTG'T son:

- a) Disminución de la banda a  $635 \text{ cm}^{-1}$  por desaparición de estructuras  $S_{\text{HH}}$ .
- b) Disminución de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$  por posible desa-

aparición de estructuras  $S_{HH}$ .

- c) Aumento de la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  por aparición de estructuras  $S_{HCl}$  que tiene lugar independientemente del átomo de H que se cloro.

Finalmente, consideremos ahora el caso de la conformación T T G T, que es ligeramente más probable que la anterior (T T G 'T). Los modos de los Cloros del par isotáctico son:  $S_{HC}$  y  $S_{HH}$ . De los dos H del grupo  $-\text{CH}_2-$  situado entre los átomos de Cloro, uno es más fácil de sustituir (el H-trans-Cloro de la estructura  $S_{HH}$ ). Al tener lugar su sustitución, el modo  $S_{HC}$  no varía mientras que el  $S_{HH}$  pasa a ser  $S_{HCl}$ . La sustitución del otro átomo de H no afecta a los modos  $S_{HC}$  y  $S_{HH}$ .

El resultado de la sustitución de un átomo de H puede dar lugar a:

- a) Diminución de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$  por desaparición de  $S_{HH}$ .
- b) Aumento de la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  por aparición de los modos  $S_{HCl}$ .

A las variaciones hasta ahora señaladas, que se deben a los cambios aparecidos en las estructuras ya existentes, hay que añadir las nuevas estructuras originadas por la introducción de nuevos átomos de Cloro, que naturalmente deben aparecer en el infrarrojo según la estructura que produzcan en la cadena al introducirse en ella.

En general hemos podido descubrir que los átomos de Cl que se introducen en la cadena sustituyendo a átomos de H dan

lugar a las siguientes estructuras isoméricas y variaciones en el IR:

a) -CH<sub>2</sub>- de cadena sindiotáctica T T T T.

Al sustituir un átomo de H por uno de Cl este adquiere la estructura S<sub>HCl</sub> y está en posición simétrica con respecto al átomo de Cloro trans, por lo tanto, no sólo debe disminuir la banda correspondiente al modo S<sub>HH</sub> por desaparición de esta estructura, sino también por la existencia de una simetría nueva en este tipo de unidades.

Por otra parte la aparición de estructuras S<sub>HCl</sub> es abundante (dos por sustitución) y ésto, si nuestras hipótesis son ciertas, explicaría el gran crecimiento de la banda a 685 cm<sup>-1</sup> que se observa desde el principio.

b) -CH<sub>2</sub>- de cadena isotáctica T G' T G'

Al clorarse un grupo -CH<sub>2</sub>- de esta estructura por el único átomo clorable, ya que el otro está prohibido (49), ya hemos visto que la estructura S<sub>CH</sub> se mantiene. Sin embargo, la nueva estructura debida al nuevo átomo de cloro es también S<sub>CH</sub> por lo que de existir secuencias isotácticas en abundancia no debería observarse otra variación que la de un aumento de la banda a 685 cm<sup>-1</sup>.

c) -CH<sub>2</sub>- de secuencias heterotácticas T T T G.

La sustitución de un átomo de H por otro de Cl al mismo tiempo que transforma una estructura S<sub>HH</sub> en S<sub>HCl</sub> da lugar a un modo nuevo S<sub>HCl</sub> debido al Cl nuevo en la cadena. Nuevamente se

comprende que el incremento de la intensidad de la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$  sea muy rápido.

d)  $-\text{CH}_2-$  de secuencias heterotácticas T T G'T.

El Cl introducido en la cadena tiene la estructura  $S_{\text{CH}}$  que contribuye por lo tanto al incremento de la intensidad de la banda a  $685 \text{ cm}^{-1}$ . De lo expuesto en las páginas precedentes se pueden deducir los puntos siguientes:

- A) La disminución de la intensidad de la banda a  $635 \text{ cm}^{-1}$  se debe exclusivamente a la cloración de diadas isotácticas pertenecientes a secuencias heterotácticas.
- B) A la variación de la banda a  $635 \text{ cm}^{-1}$  corresponde una disminución de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$  por desaparición de estructuras  $S_{\text{HH}}$  isotácticas (banda a  $622 \text{ cm}^{-1}$  solapada con la de  $602-610 \text{ cm}^{-1}$  para dar la de  $615 \text{ cm}^{-1}$  única observable) que generalmente están aisladas pero que en un polímero predominantemente heterotáctico deben ser muy frecuentes ya que aparecen en las triadas heterotácticas T T G'T, T T G T y T T T G.

No es de extrañar por lo tanto que la representación de las absorbancias a  $635 \text{ cm}^{-1}$  y  $615 \text{ cm}^{-1}$  (que disminuyen ambas al clorar) tomadas, cada pareja de valores del mismo espectro, sea una línea recta, figura 25.

El hecho de que esta recta coincida para los tres polímeros indica que la disminución de las citadas bandas tiene lugar de forma similar: las dos disminuciones obedecen pues al mismo fenómeno.

C) Es evidente que la disminución de la intensidad de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$  se debe también a la cloración de las diadas sindiotácticas ( $S_{HH}$ ).

El hecho de que la disminución de esta banda obedece a la desaparición de dos clases de unidades se aprecia claramente comparando las figuras 26 y 27. En las Tablas III, IV y V aparecen los valores correspondientes. En la primera parte de la figura 27 se aprecia una diferencia evidente entre los polímeros G, M e Y; a medida que aumenta el porcentaje de cloro aumenta la relación.

$$\frac{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}{A_{615 \text{ cm}^{-1}}}$$

pero a velocidad tanto más rápida cuanto más heterotáctico es el polímero. Por el contrario la figura 26 muestra una variación paralela de la relación

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

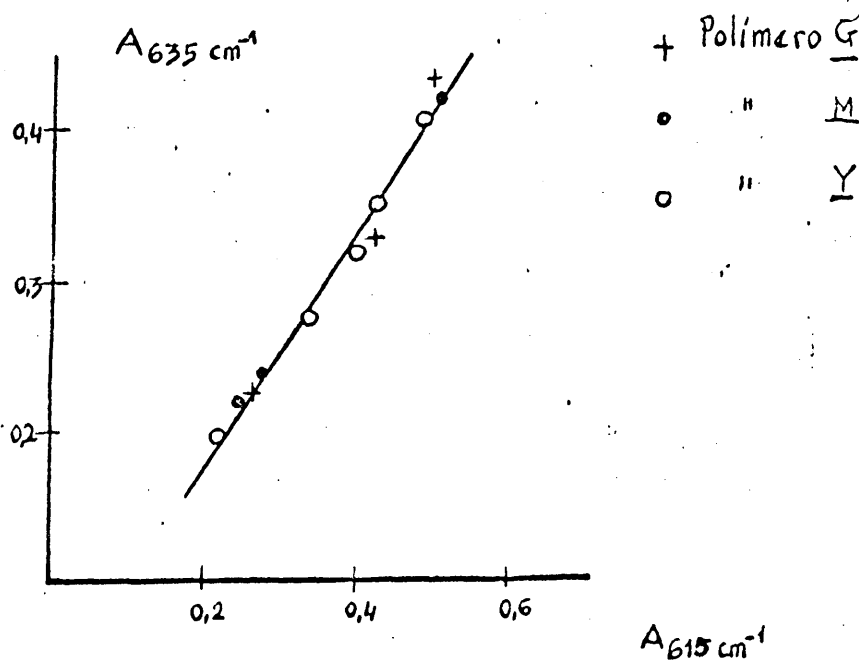


Fig. 25

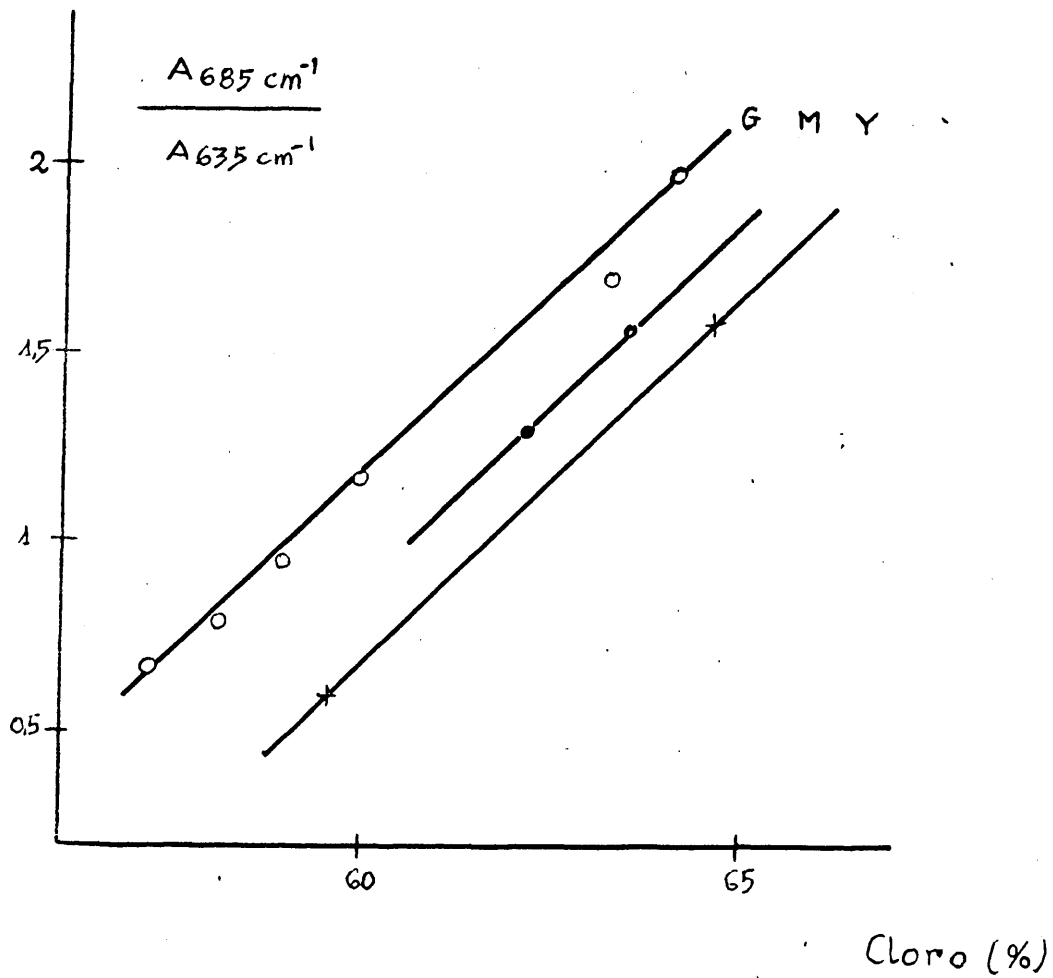


FIG. 26. Variación de la relación de densidades ópticas

$$\frac{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}{A_{635 \text{ cm}^{-1}}} \text{ en función del \% en cloro.}$$

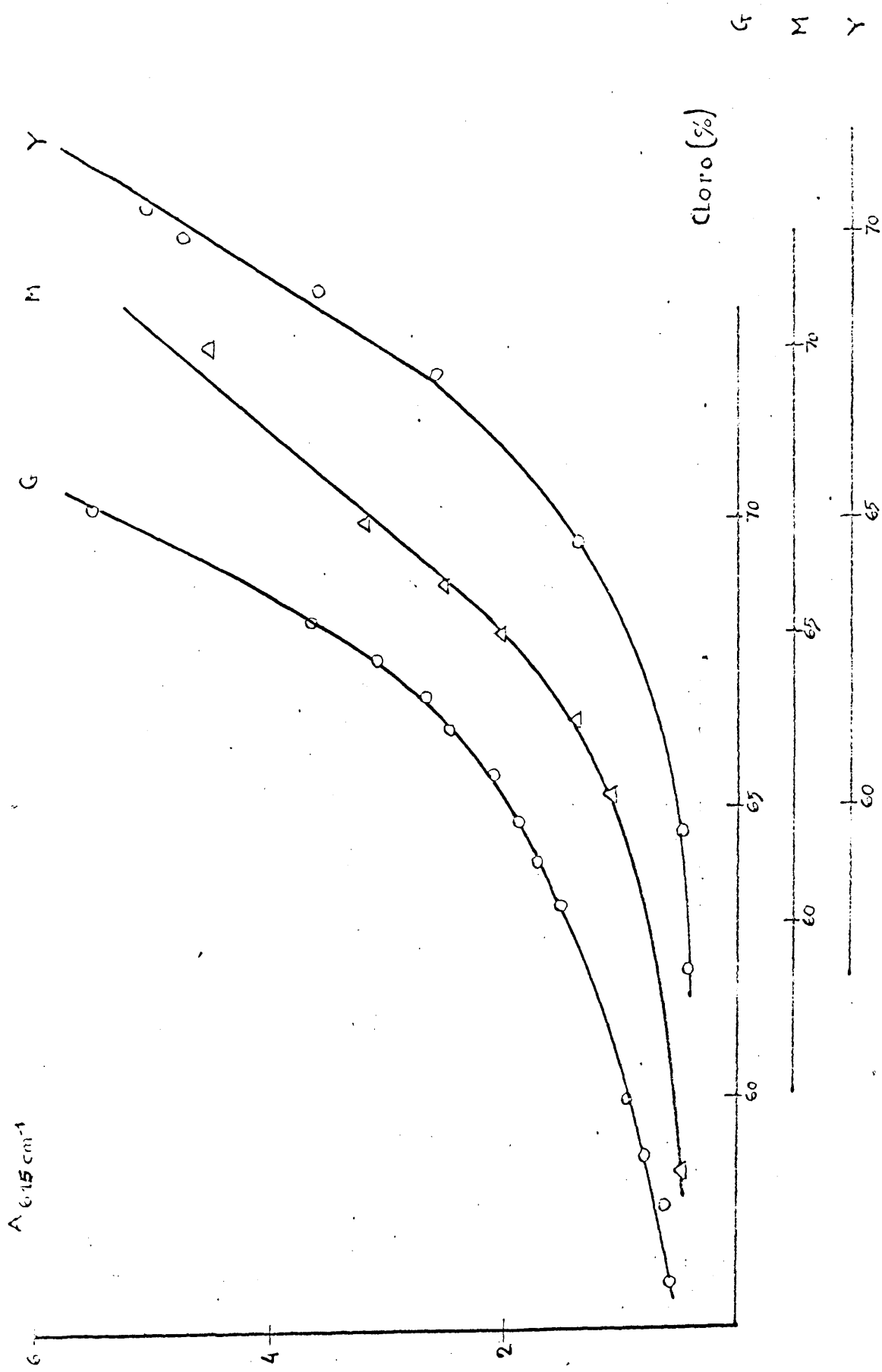


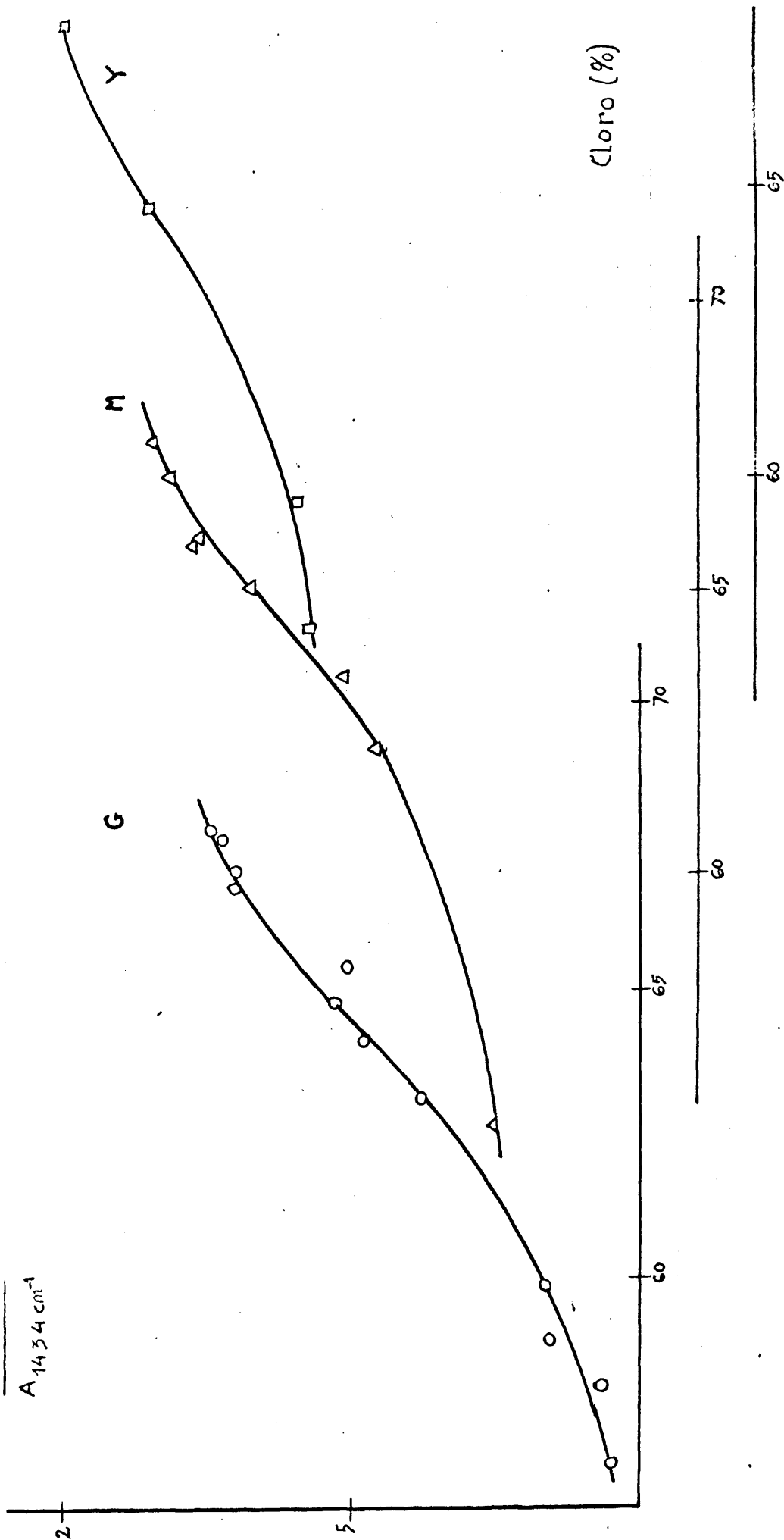
FIG. 27. Variación de la relación de densidades ópticas  $\frac{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}{A_{610 \text{ cm}^{-1}}}$  en función del % en cloro.

con el porcentaje de cloro para los tres polímeros. Estos resultados sugieren la idea de que durante las primeras etapas de la cloración, únicas que consideramos ahora, las diversas estructuras isotácticas si existen se cloran con mucha mayor facilidad, y que las sindiotácticas son más difíciles de clorar, como indican las diferencias antes apuntadas de las primeras partes de la figura 27. Mientras hay en la cadena secuencias heterotácticas con configuración T T G' T (absorción a  $635 \text{ cm}^{-1}$ ) parece evidente que son las primeras en clorarse, o que lo hacen con más frecuencia, y que su cloración transcurre de igual forma para los tres polímeros (paralelismo de las rectas figura 26).

En cuanto a las secuencias T T G T (absorción que contribuye a la banda  $615 \text{ cm}^{-1}$  junto con las sindiotácticas) su desaparición por cloración se refleja en la curva de la figura 27, y otro tanto ocurre con las secuencias T T T G.

Las secuencias sindiotácticas dan lugar, como queda indicada anteriormente, a una disminución de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$ . El hecho de que la disminución de esta banda ocurra más lentamente para los polímeros más sindiotácticos indica que la cloración de estas unidades es más difícil, y que durante las primeras etapas de la reacción, ésta transcurre preferentemente por las estructuras isotácticas, de las que las más fáciles de clorar son, según nuestros estudios, las de las estructuras T T G' T y T T G T.

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



$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$  en función del % en cloro.

FIG. 28. Variación de la relación de densidades

Como se irá explicando en páginas sucesivas estos resultados son confirmados plenamente en nuestro trabajo.

En resumen, y a la vista de los resultados puramente espectrográficos, durante la primera fase de la cloración, ésta tiene lugar preferentemente por las diadas iso de las secuencias heterotácticas. Es lógico que también los  $-\text{CH}_2-$  sindio (secuencias o diadas) se cloren, pero parece evidente que mientras existen en la cadena secuencias heterotácticas, estas se cloran en mayor proporción.

De acuerdo con los resultados anteriores están los que se deducen de la variación, durante la reacción de cloración, de las otras dos bandas del espectro que están en relación con la microestructura: las bandas a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$  sindio) y a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$  iso). La variación de los cocientes de densidades ópticas con el porcentaje de cloro aparece representada en la figura 28 (Ver valores correspondientes en Tablas III, IV y V).

Como puede apreciarse el cociente de densidades ópticas

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

crece para todos polímeros al aumentar el porcentaje de cloro; pero este crecimiento es más rápido cuanto menos sindiotáctico es el polímero (el G), es decir cuanto mayor es la concentración de secuencias heterotácticas. Es de observar que las medidas de las absorbancias de la banda a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  son imprecisas a partir de un determinado porcentaje de cloro, (% tanto menor

cuanto más sindiotáctico es el polímero) ya que esta banda llega a desaparecer, o a transformarse, a los mencionados porcentajes de cloro, en un hombro apenas apreciable.

Nos parece igualmente importante advertir que las diferencias entre las velocidades de crecimiento

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

para los tres polímeros son manifiestas antes de llegar a dichos porcentajes de cloro, a partir de los cuales las diferencias son menores, sobre todo en los polímeros G y M. (El Y - siendo muy sindiotáctico llega más pronto a perder la banda a  $1434 \text{ cm}^{-1}$ ).

Todo esto quiere decir que si bien es lógico admitir - que la cloración tiene lugar por los  $-\text{CH}_2-$  sindio e iso, son estos últimos los que se cloran en mayor proporción mientras se encuentran en la molécula. Las figuras 29 a 33 (Tablas X y XI), son una confirmación de cuanto acabamos de exponer.

Estas absorbancias han sido medidas para cada pareja en el mismo espectro.

Vemos en efecto en la figura 29 que la absorbancia a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  para el polímero G baja muy rápidamente frente a la casi constancia de la absorbancia a  $1428 \text{ cm}^{-1}$ . No ocurre así para los polímeros M e Y en los que a una disminución de  $A_{1434 \text{ cm}^{-1}}$  corresponde otra disminución a  $A_{1428 \text{ cm}^{-1}}$  que es - considerable aunque claramente inferior a la de  $1434 \text{ cm}^{-1}$ .

Muy interesante es la comparación de las bandas a 1428

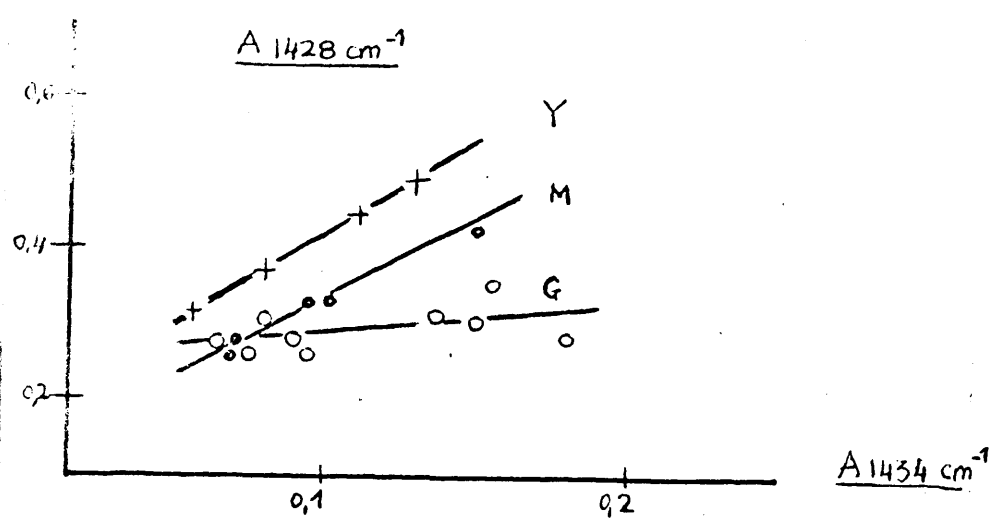


Fig. 29

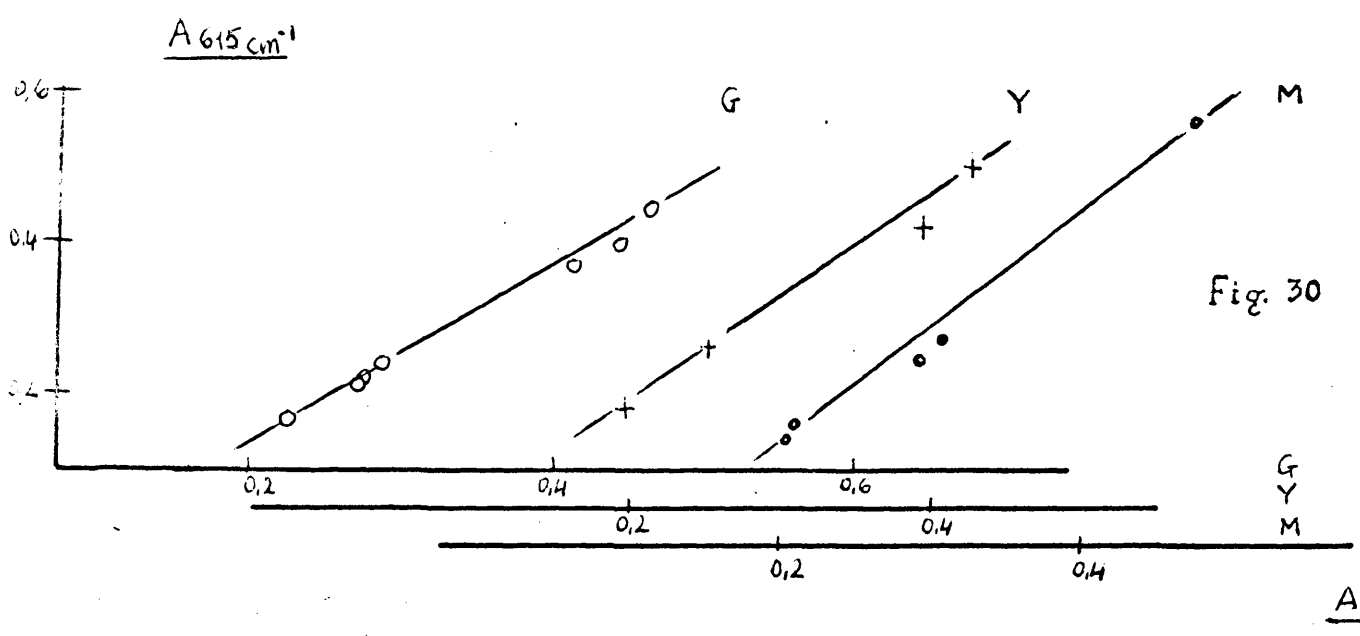


Fig. 30

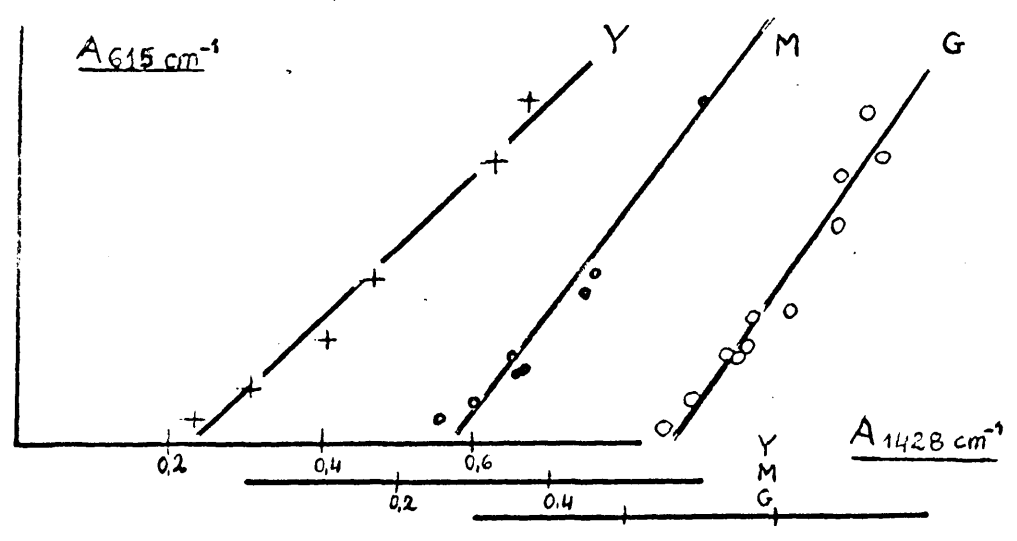


Fig. 31

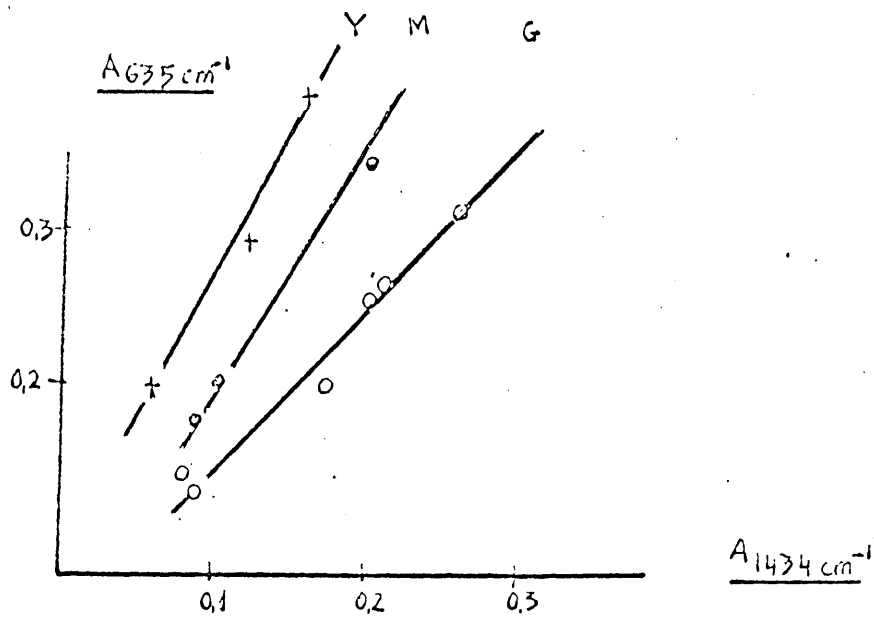


FIG. 32. Representación gráfica de  $A_{635 \text{ cm}^{-1}}$  frente a  $A_{1434 \text{ cm}^{-1}}$

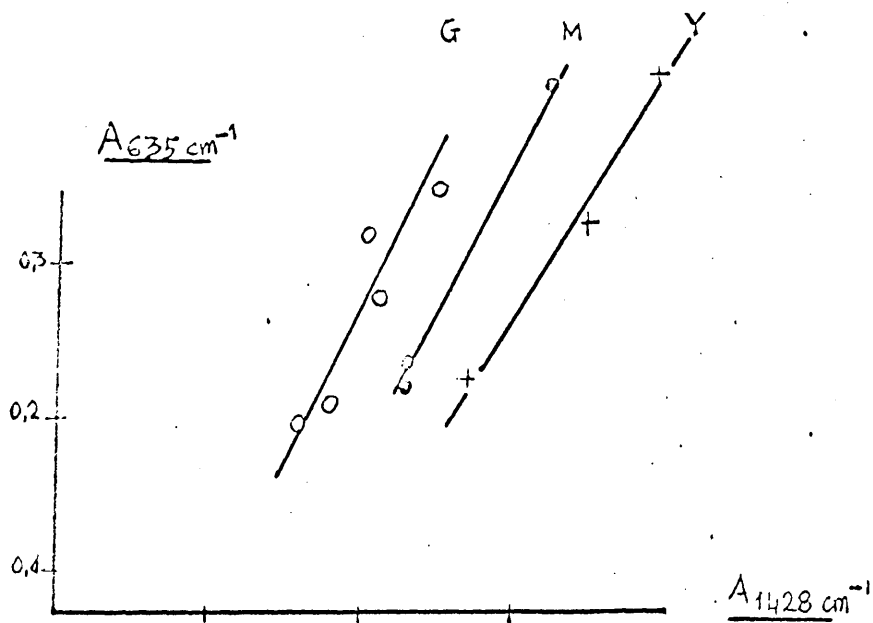


FIG. 33. Representación gráfica de  $A_{635 \text{ cm}^{-1}}$  frente a  $A_{1428 \text{ cm}^{-1}}$

y  $1434 \text{ cm}^{-1}$  con la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$ , figuras 30 y 31 .

Se ha de tener en cuenta que la variación de la banda a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  sólo se puede estudiar durante las primeras etapas de la reacción, 63 a 65% de cloro; por esta razón ambas figuras no corresponden a los mismos periodos de la cloración. Como puede verse, a un determinado incremento de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$  corresponden incrementos a  $1428$  y a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  muy distintos, siendo siempre mucho menor el primero. Indiquemos que mientras el orden de magnitud de los incrementos de la banda a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  (correspondiente a un incremento fijo de la banda a  $615 \text{ cm}^{-1}$ ) es G M Y, el orden de los incrementos de la banda a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  es: Y M G. Es decir, en el polímero G la cloración de los grupos  $-\text{CH}_2-$  iso es mucho más frecuente que en los polímeros M e Y, y que la cloración de los grupos  $-\text{CH}_2-$  sindio es frecuente en el polímero Y. El polímero M experimenta un comportamiento intermedio como es de esperar dada su microestructura.

Lo que queda dicho no significa en absoluto que los  $-\text{CH}_2-$  sindio no se cloran; nos parece útil señalar que nuestros resultados indican que sólo si existen proporciones suficientes de secuencias iso, éstos son las que se cloran con preferencia. Sin embargo, en polímeros como el Y que debe tener proporciones pequeñas de secuencias iso es de esperar que la cloración tenga lugar en abundancia por los  $-\text{CH}_2-$  sindio. En efecto, y a la vista de los modelos moleculares, la diferencia entre la energía necesaria para clorar las secuencias iso y sindio no debe ser grande, por lo que en caso de ausencia de diadas iso la

reacción debe transcurrir por las sindiotácticas. Esto es lo que se observa en nuestras experiencias como se verá más adelante.

Es evidente que los resultados discutidos en este apartado son globales por lo que no es posible estudiar por separado cada uno de los fenómenos antes mencionados. Sin embargo, dichos resultados permiten afirmar que la cloración está directamente relacionada con la microestructura ya que las partes isotácticas de las secuencias heterotácticas son las primeras en clorarse. Este fenómeno tiene efectos muy importantes en la cloración del PCV como se advertirá en las partes siguientes de la presente Memoria.

Conviene adelantar aquí que como consecuencia del carácter selectivo de la reacción de cloración, la estructura del polímero clorado durante las primeras etapas de la cloración debe ser muy distinta para los tres polímeros estudiados; el polímero G con mayor número de estructuras fácilmente clorables y con secuencias sindio muy cortas y distribuidas más o menos al azar debe sufrir la cloración de forma uniforme a lo largo de la cadena; por el contrario, los polímeros M e Y con mayor número de secuencias sindio y de mayor longitud se clorarán por zonas más localizadas (las partes heterotácticas) en primer lugar si bien, en estos polímeros, las secuencias sindiotácticas deben clorarse en mayor proporción que en el caso del polímero G. El resultado es que en el caso de este último polímero, clorado a porcentajes bajos, la distribución de los átomos de cloro es más regular que en los polímeros inicialmente más sindio-

tácticos que deben tener estructuras de bloque.

Los resultados obtenidos sobre todo en el estudio de la degradación térmica de los polímeros clorados (Capítulo III) confirman las anteriores hipótesis que hemos formulado sobre la base de las variaciones estructurales observadas.

II-4.2. VARIACION DE LAS ESTRUCTURAS - CH<sub>2</sub> - CHCl - y CCl<sub>2</sub>-  
DURANTE LA CLORACION EN FUNCION DE LA MICROESTRUCTURA.

En las secciones II-2 y II-3 se ha descrito el método seguido para determinar la proporción de los grupos presentes en la cadena a diferentes porcentajes de Cloro. Igualmente han sido expuestos las diferentes opiniones de los investigadores que han tratado este problema. Como se ha visto, nadie duda que los grupos -CCl<sub>2</sub>- aparecen al clorar. Las divergencias entre los diferentes autores se refieren a la proporción relativa de las unidades -CHCl-CHCl- y -CH<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub>- y al porcentaje de cloro en que los grupos -CCl<sub>2</sub>- empiezan a formarse al clorar.

En cuanto al mecanismo por el que unas y otras estructuras tienen su origen, poco ha sido publicado, admitiéndose en general que el grupo -CCl<sub>2</sub>- se produce por cloración del grupo -CHCl- del PCV. El origen de las unidades 1-2- dicloradas es, según la bibliografía, la consecuencia de la sustitución de un átomo de H de los grupos -CH<sub>2</sub>- por un átomo de cloro.

Krimm y Simanouchi (52)(53) han atribuido desde hace tiempo las bandas debidas a los grupos -CH<sub>2</sub>- y -CHCl- del PCV. Por lo que se refiere a las de vibración de tensión del enlace C-H, estas bandas son: 2970 cm<sup>-1</sup> para el grupo -CHCl- y 2910 cm<sup>-1</sup> y 2930 cm<sup>-1</sup> para los grupos -CH<sub>2</sub>-. La variación de la relación de densidades ópticas

$$\frac{A_{2970 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2910 \text{ cm}^{-1}}}$$

$$A_{2910 \text{ cm}^{-1}}$$

en función del porcentaje de cloro, debe indicar, en principio, la variación del cociente

$$\frac{\text{grupos } -\text{CH}-}{\text{grupos } -\text{CH}_2-}$$

durante la cloración. La figura 23 muestra estas variaciones para los tres polímeros estudiados.

Lo más importantes a deducir de estos resultados es a nuestro juicio la inflexión de las curvas, que tiene lugar a porcentajes del orden de 63-65%. Recordemos que este fenómeno se reproduce en todas las curvas hasta ahora estudiadas. La figura 23 es sensiblemente igual a la figura 27. Todos estos resultados confirman la existencia de dos etapas de cloración, cuya naturaleza y consecuencias hemos tratado de poner en evidencia en el presente trabajo.

A pesar de las limitaciones propias de la medida de las absorbancias en la región  $2900-3000 \text{ cm}^{-1}$  del espectro de PCV, no cabe duda de la existencia de las dos etapas de la cloración que se manifiestan, como se ha visto en las páginas precedentes, en la variación de la estereoregularidad y del cociente.

$$\frac{\text{grupos } -\text{CH} -}{\text{grupos } -\text{CH}_2-}$$

Como veremos más adelante, la velocidad de cloración, la formación de unidades  $\text{CCl}_2$  y el comportamiento frente al calor, de los polímeros, son otros tantos parámetros que varían de -

forma bien diferente durante las dos etapas de la cloración,

La variación del contenido en grupos  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CHCl}-$  y  $-\text{CCl}_2-$  en función del grado de cloración para los polímeros G, M y Y aparece reflejada en las figuras 12, 13 y 14 (cálculos basados en la espectrografía IR (44)) y 15, 16 y 17 (según la espectrografía RMN (45)(46)). Estos resultados muestran claramente que a medida que aumenta la cloración:

- disminuye la proporción de  $-\text{CH}_2-$
- aumenta la proporción de  $-\text{CHCl}-$ .

A partir de un cierto porcentaje de cloro, la estructura  $-\text{CCl}_2-$  aparece y se hace cada vez más importante.

Es de gran interés analizar estos resultados para los tres polímeros.

En primer lugar, la aparición de  $-\text{CCl}_2-$  coincide con:

- La aparición en el espectro IR de las bandas a  $745 \text{ cm}^{-1}$  y  $795 \text{ cm}^{-1}$ .
- el cambio de inflexión observado en las gráficas anteriormente descritas y que expresan sea la marcha global de la reacción, sea la evolución estructural del polímero.
- la desaparición de la banda a  $1434 \text{ cm}^{-1}$

Dentro de los errores propios de los métodos utilizados es posible apreciar interesantes diferencias entre los resultados correspondientes a los tres polímeros. Para ello hacemos uso de las figuras 15, 16 y 17 que en nuestra opinión reflejan la composición de los polímeros de una forma más exacta que las curvas basadas en la espectrografía de IR que se -

basa en la utilización de la banda a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  como responsable de todos los grupos  $-\text{CH}_2-$ .

Dos hechos muy significativos pueden observarse:

- a) A medida que aumenta la sindiotacticidad del polímero de partida la curva que representa la formación de  $-\text{CHCl}-$  tiende a ser paralela al eje de abscisas, mientras que la curva que representa la desaparición de  $-\text{CH}_2-$  es sensiblemente la misma para los tres polímeros.
- b) Paralelamente al hecho anterior, la pendiente de la curva que representa la formación de  $-\text{CCl}_2-$  es mayor para el polímero y que es el más sindiotáctico.

Según las observaciones experimentales anteriores los grupos  $-\text{CCl}_2-$  no aparecen durante la primera etapa de la cloración ó bien su proporción es muy pequeña. Estos grupos empiezan a aparecer (figuras 12 a 17) a porcentajes de cloración que corresponden al final de la primera etapa de la cloración; las bandas a  $745 \text{ cm}^{-1}$  y a  $795 \text{ cm}^{-1}$  aparecen igualmente al mismo porcentaje de cloración y su intensidad aumenta progresivamente con la reacción, lo que nos lleva a concluir que estas bandas responden a los grupos  $-\text{CCl}_2-$  ya sea como consecuencia de la vibración del enlace C-Cl ó bien por vibración del enlace C-H de grupos  $-\text{CH}_2-$  próximos al grupo  $-\text{CCl}_2-$ . En apoyo de esta afirmación está el espectro del cloruro de polivinilideno que ofrece una banda muy próxima a  $745 \text{ cm}^{-1}$  y que ha sido atribuida al grupo  $-\text{CCl}_2-$  (54).

Los resultados obtenidos en nuestro trabajo nos permiten emitir las siguientes conclusiones sobre la evolución de las estructuras en la cloración del policloruro de vinilo:

1.- La cloración tiene lugar en dos etapas distintas. Durante la primera etapa la reacción transcurre sobre todo a través de las partes heterotácticas de la cadena y, más precisamente, por las diadas isotácticas quedando en general secuencias sindiotácticas sin clorar. Según esta idea, los polímeros como el G que no tienen secuencias sindiotácticas deben sufrir una cloración estadísticamente distribuida a lo largo de la cadena, mientras que los polímeros sindiotácticos, como el Y, deben experimentar una acumulación de átomos de cloro sobre las partes no sindiotácticas.

2.- Durante la primera etapa de la cloración, no se forman prácticamente grupos  $-CCl_2-$  esta etapa se caracteriza por la aparición de unidades 1-2 -dicloradas cuya formación es más fácil en las secuencias heterotácticas del polímero. El hecho de que la estructura de PCV más abundante al final de la primera etapa sea la sindiotáctica (desaparición de la banda a  $1434\text{ cm}^{-1}$  y permanencia de la banda a  $1428\text{ cm}^{-1}$ ) muestra la selectividad de la cloración. Sin embargo, esta selectividad no es absoluta ya que la estructura sindiotáctica sufre también la cloración; nuestros resultados muestran que mientras existen partes heterotácticas en la cadena estas estructuras se cloran preferentemente dando lugar a unidades 1-2- dicloradas ( $-CHCl- CCl-$ )

3.- La segunda etapa de la cloración se caracteriza por la formación de grupos  $-\text{CCl}_2-$  que, como se verá más adelante, forman parte de unidades  $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$  ó  $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$  y no de unidades  $-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-$  que son mucho más raras que aquellas. Nuestros resultados muestran que la cloración de grupos  $-\text{CH}_2-$  para dar  $-\text{CCl}_2-$  tiene lugar preferentemente por unidades sindiotácticos. En apoyo de esta afirmación están otros resultados - que serán comentados más adelante, especialmente en el Capítulo III.

### II-4.3 MECANISMO DE LA CLORACION

Como se ha visto anteriormente en esta sección, la cloración durante la primera etapa transcurre de forma diferente para los tres polímeros. La variación de las relaciones de densidades ópticas

$$\frac{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}{A_{615 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{y} \quad \frac{A_{2970}}{A_{2910}}$$

que equivale con mucha aproximación a la variación del cociente

$$\frac{\text{grupos } -\text{CH}-}{\text{grupos } -\text{CH}_2-}$$

en función del porcentaje de cloro en el polímero (figuras 23 y 27) muestra que la formación de unidades  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$  es tanto menos frecuente cuanto más sindiotáctico es el polímero. Esta conclusión está de acuerdo con la variación del índice de tacticidad (figura 28) que aumenta con el grado de cloración. Es evidente que este fenómeno va acompañado de la formación de  $-\text{CCl}_2-$  que, aunque poco frecuente en esta etapa de la cloración, debe ser más abundante en el polímero Y. La poca intensidad de las bandas a  $745 \text{ cm}^{-1}$  y  $795 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR nos impide profundizar en este aspecto del problema.

Las citadas figuras 23 y 27 muestran igualmente que durante la segunda etapa de la cloración, los tres polímeros se comportan de una forma similar. Este hecho nos parece lógico ya que al finalizar la primera etapa la única diferencia entre

los tres polímeros es sin duda el contenido en unidades sindio tácticas sin clorar.

Durante la segunda etapa de la cloración el valor de la relación de densidades ópticas

$$\frac{A_{745 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}$$

en función del porcentaje de cloro es mayor para el polímero Y, y para los tres polímeros aumenta con el porcentaje de cloro (Fig.34) Tablas III, IV y V). Esto es una prueba de que los grupos  $\text{-CCl}_2\text{-}$  se forman durante la segunda etapa y precisamente como consecuencia de la cloración de los grupos  $\text{-CH}_2\text{-}$  sindio tácticos.

Esta conclusión es contraria a cuantas hipótesis se han emitido en la bibliografía sobre los mecanismos de la cloración del PCV. Sin embargo, recientemente ha sido publicado un trabajo de Kolinsky (49) en el que se llega a la misma conclusión - mediante consideraciones puramente teóricas, admitiendo, como nosotros, la imposibilidad de la estructura representada en la Figura 35.

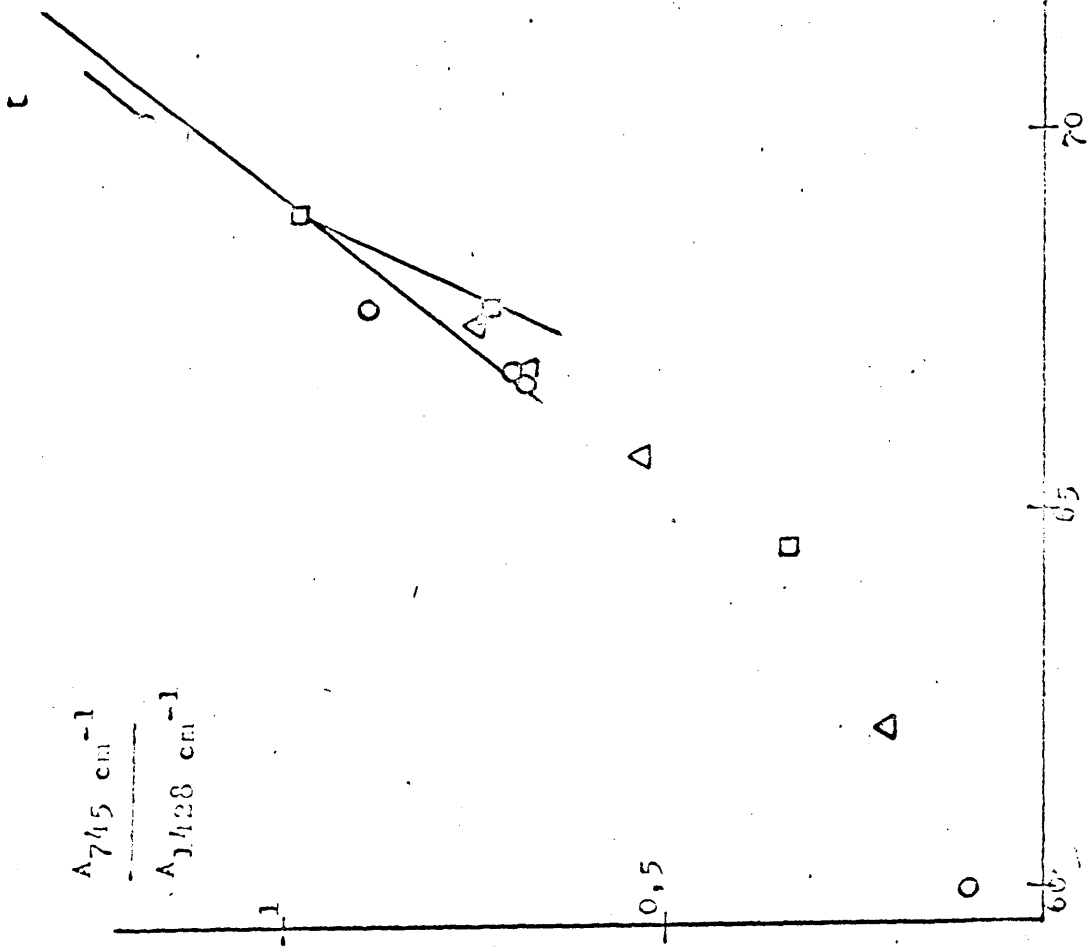


Fig.34 . Variación de la relación  $A_{745 \text{ cm}^{-1}} / A_{1428 \text{ cm}^{-1}}$  en función del contenido en cloro.

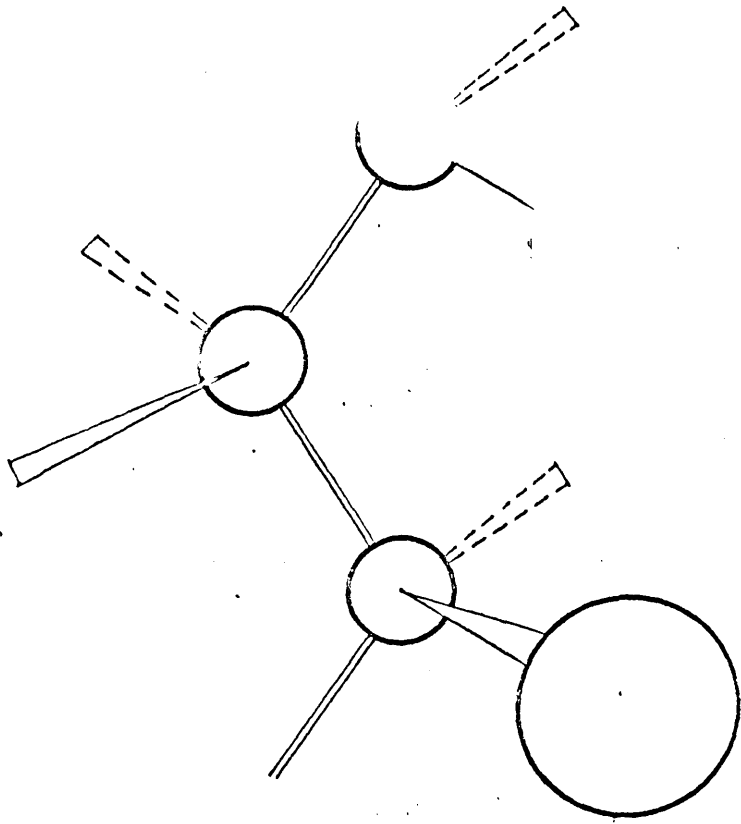


Fig. 35 .

El conjunto de resultados obtenidos muestra claramente que la cloración depende de la estereoregularidad del polímero. Las unidades isotácticas de secuencias heterotácticas son las primeras en reaccionar para dar unidades 1-2-dicloradas; por el contrario, las unidades sindiotácticas son las responsables de las unidades 1-1-dicloradas que aparecen preferentemente durante la segunda etapa de la reacción de cloración. Como se verá en las partes siguientes del trabajo, estas conclusiones importantes se ponen en evidencia por las propiedades térmicas de los polímeros clorados.

Las conclusiones anteriores son completamente inéditas - en la bibliografía existente sobre la cloración del policloruro de vinilo.

Es importante resaltar que la prueba más evidente de nuestras conclusiones es el hecho, demostrado por espectrografía infrarroja, de que las partes de policloruro de vinilo que quedan inalteradas a medida que la reacción avanza son preferentemente las sindiotácticas. Por esta razón hemos registrado los espectros RMN de varias muestras de polímeros clorados a diferentes grados de cloración. En la figura 36, 37 y 38 aparecen algunos ejemplos de estos espectros. Como puede apreciarse las áreas de los picos pertenecientes a estructuras sindiotácticas (7,91 y 7,95 $\tau$ ) aumentan con respecto a las isotácticas (7,71 $\tau$ ) al aumentar el grado de cloración del polímero. Sobre esta base, todas las conclusiones obtenidas en nuestro trabajo pueden considerarse definitivas a pesar de las limitaciones tanto experi-

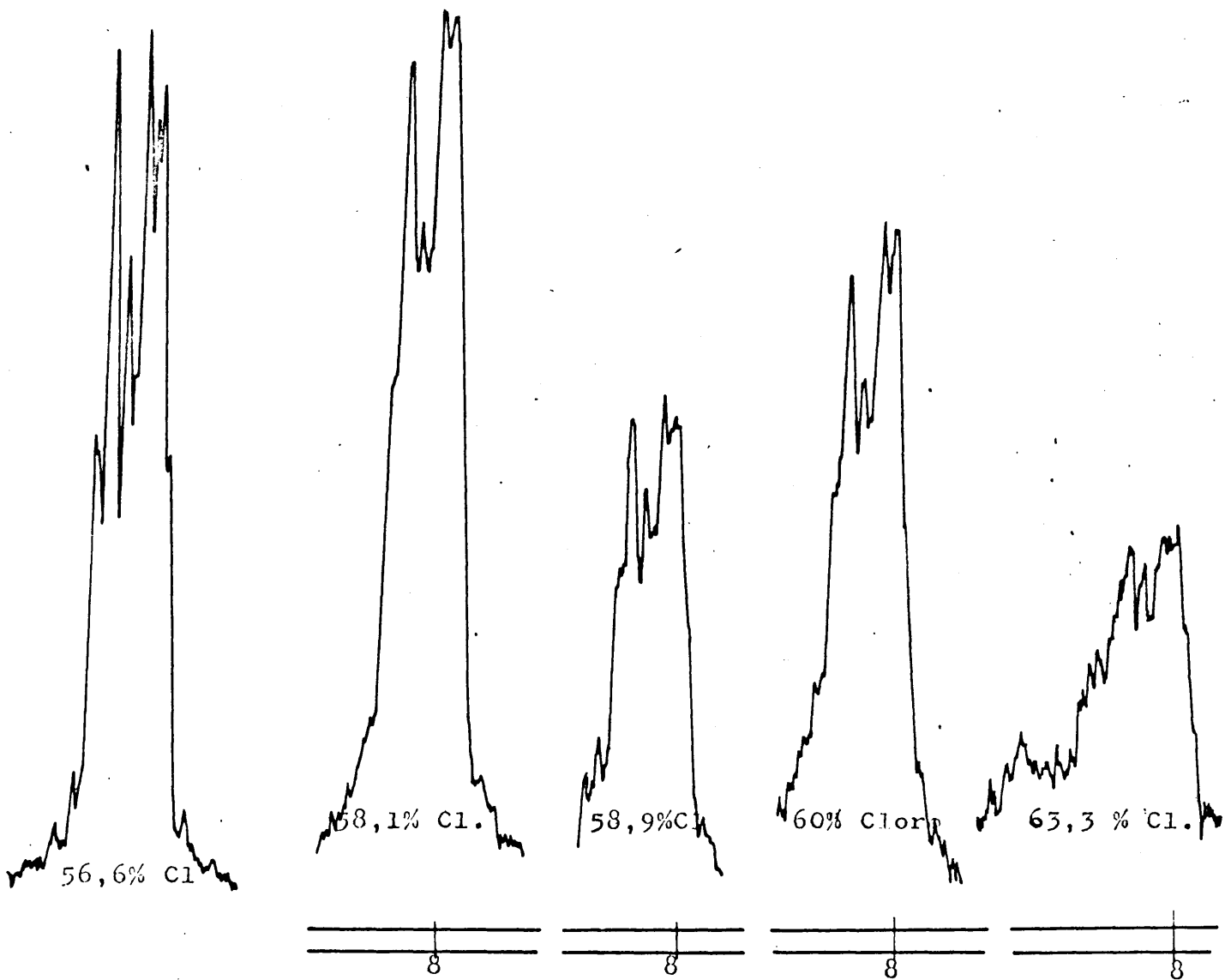


Fig. 36 . Espectros RMN del polímero G y de sus derivados clorados, indicándose el contenido en cloro en la región de los protones de los grupos  $-CH_2-$

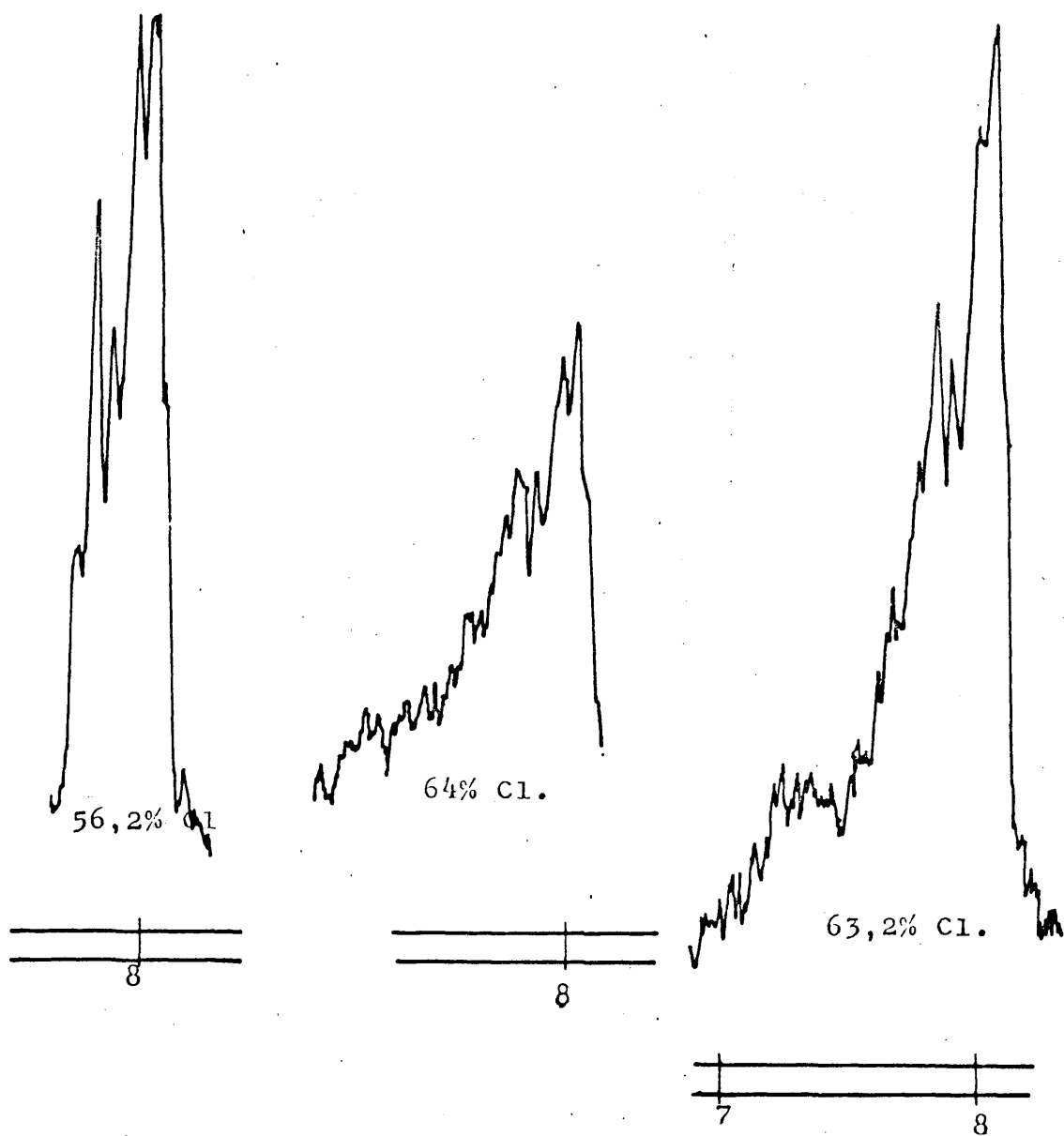
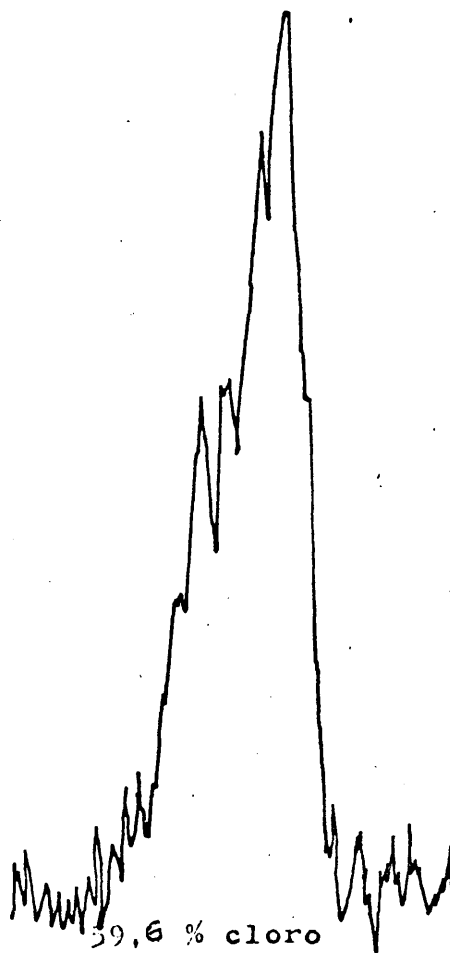
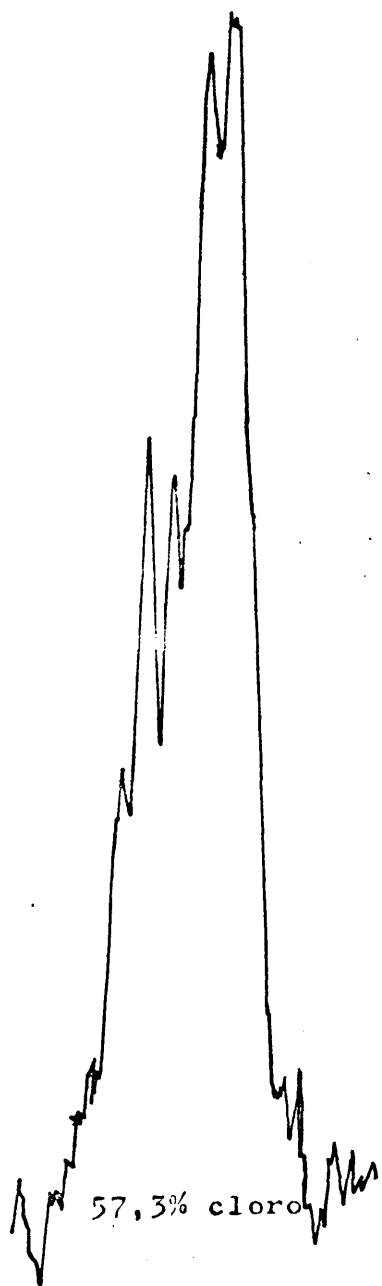


Fig. 37. Espectros RMN del polímero M, y de sus productos clorados, indicándose el contenido en cloro, en la región de los protones de los grupos  $-CH_2-$ .



→

Fig. 38. Espectros RMN del polímero Y, y de sus derivados clorados, indicándose el contenido en cloro, en la región de los protones de los grupos  $-CH_2-$

mentales como teóricas propias de la complejidad del problema.

Una prueba más de las dos etapas de la cloración y de sus mecanismos son los resultados de la figura 39 cuyos valores numéricos correspondientes aparecen en las Tablas III, IV y V.

La velocidad de cloración no difiere apreciablemente para los tres polímeros durante la primera etapa, cuando, según nuestros resultados la reacción transcurre preferentemente para dar lugar a estructuras  $-\text{CHCl}-$   $-\text{CHCl}-$ . La interpretación de la segunda parte de la figura es bastante difícil; no cabe duda sin embargo de que durante esta segunda etapa existen varios mecanismos al mismo tiempo y el que predomine uno u otro dependería de la estructura del polímero al final de la primera etapa de la cloración.

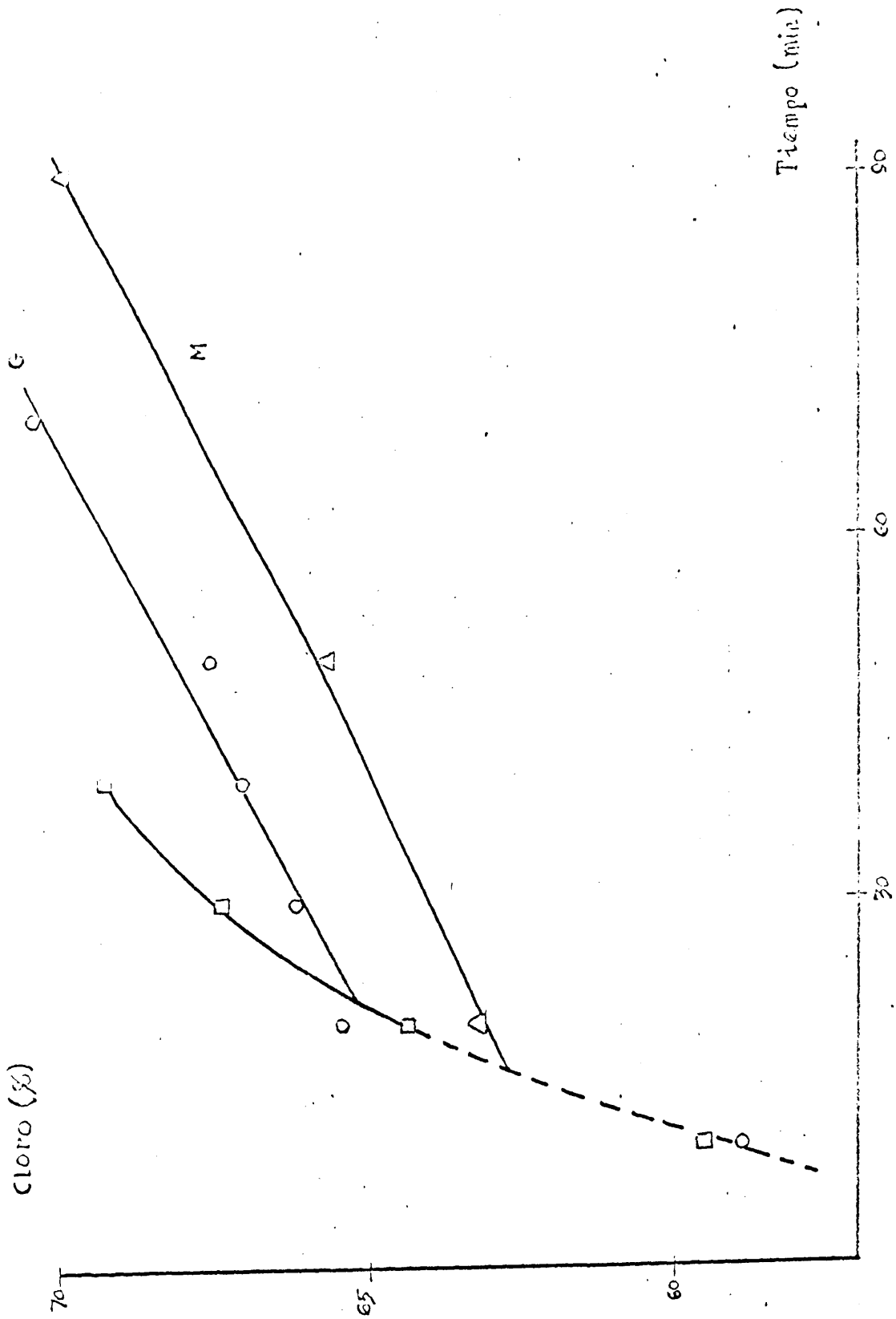


FIG. 39. CLORACION DE LOS POLIMEROS G, M, Y. PORCENTAJE DE CLORO EN FUNCION DEL TIEMPO.

CAPITULO III

DEGRADACION TERMICA DEL POLICLORURO

DE VINILO CLORADO Y ESTUDIO DE LOS

PRODUCTOS DEGRADADOS.

### III-1. INTRODUCCION.

Uno de los fines de la cloración del PCV desde el punto de vista técnico es el de mejorar su estabilidad frente al calor así como su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ); ambas propiedades son de primordial importancia en el comportamiento tecnológico de los polímeros.

Por otra parte, resultados obtenidos en otros trabajos - realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho (11 a 15) - muestran que el estudio de los productos degradados a pequeños porcentajes puede proporcionar información muy valiosa sobre la estructura de los polímeros antes de su degradación y, de manera específica, sobre su contenido y distribución de secuencias sindiotácticas.

En los referidos trabajos se ha demostrado que la presencia de secuencias sindiotácticas da lugar a una velocidad de degradación más elevada sin que por ello se aprecie una elevación de la energía de activación con respecto a la de un polímero que no contiene secuencias sindiotácticas. Esto es debido a que la etapa de propagación de la reacción es mucho más fácil para las secuencias sindiotácticas. El hecho de que la energía de activación de la reacción de degradación sea aproximadamente la misma para los polímeros, independientemente de su tacticidad, se explica porque la contribución de la propagación a la energía total de activación es muy pequeña y no es posible observarla cuando se determinan las energías globales.

La degradación de los polímeros clorados ha sido proyecta-

da en nuestra investigación con dos fines bien distintos que corresponden a las ideas de los párrafos anteriores: por una parte se ha pretendido estudiar la degradación total de los polímeros y su comparación con la del PCV al 0,3% desde el punto de vista cinético y técnico (velocidad de degradación); por otra parte se ha intentado estudiar la estructura de los polímeros degradados con el fin de poder confirmar los resultados obtenidos en el Capítulo II sobre el comportamiento frente a la cloración de las distintas estereoestructuras posibles en el PCV.

### III-2. FUNDAMENTOS TEORICOS Y PLAN DE TRABAJO.

#### III-2.1. DEGRADACION TERMICA DE LOS POLIMEROS.

La degradación del policloruro de vinilo clorado consiste en el desprendimiento de clorhídrico según todos los autores. No hay a este aspecto duda alguna, por lo menos si la degradación tiene lugar a temperaturas no superiores a 200-250 °C. La proporción de otras sustancias volátiles cuando la degradación tiene lugar a temperaturas entre 250 y 350 °C es muy pequeña (55) aunque lo suficiente para poder ser detectada. A temperaturas superiores a los 350 °C, la degradación tiene lugar según mecanismos muy complejos consistentes siempre en rotura de enlaces C-C (es decir de la cadena polimérica). En nuestro trabajo nos hemos interesado exclusivamente por la degradación que da lugar al desprendimiento de ácido clorhídrico por ser la más importante tanto desde el punto de visita científico como tecnológico.

En esta parte del trabajo hemos optado por el método gravimétrico que consiste en una medida continua y automática de la pérdida de peso de la muestra durante la degradación. Existen dos procedimientos para seguir este estudio: el dinámico y el isotérmico. El dinámico consiste en elevar la temperatura del horno de la termobalanza a una velocidad uniforme explorando así todo un dominio de temperaturas. A una velocidad de programación dada el termograma obtenido informa de la variación del peso de la muestra en función de la temperatura a la cual ha sido calentada. Este método presenta la ven

taja de ser rápido y permite poner más fácilmente en evidencia un cambio de mecanismo en el curso de la descomposición del producto. En efecto, la elevación de temperatura puede provocar el paso de un proceso de degradación a otro, lo que se traduce generalmente en una modificación del aspecto del termograma. Este consiste pues en una curva que expresa la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura que a su vez aumenta a una velocidad constante.

El estudio del termograma para determinar los parámetros cinéticos puede realizarse por métodos diferentes. Entre los existentes hemos escogido el de Coats (56) cuyo fundamento es el siguiente.

En una reacción del tipo



la velocidad de desaparición de A puede expresarse por

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1-\alpha)^n \quad (1)$$

donde:

$\alpha$  = fracción de A descompuesta en el tiempo t

n = orden de reacción

K = constante de velocidad de descomposición,

que viene expresada por

$$K = A. e^{-E/RT} \quad (2)$$

siendo

A = factor de frecuencia

E = energía de activación

Para una velocidad de calentamiento lineal,  $a = dT/dt$ , se pueden combinar las ecuaciones (1) y (2), obteniéndose:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{a} \cdot \int_{T_1}^{T_2} e^{-E/RT} \cdot dT$$

En segundo término de la ecuación no tiene integral exacta, pero mediante métodos matemáticos y después de tomar logaritmos se llega a la expresión:

$$\lg \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} = \lg \frac{AR}{aE} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{4,57 T}$$

y representando

$$\lg \left[ \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] \text{ vs. } \frac{1}{T}$$

resultaría una línea recta de pendiente  $- E/2,3R$  para el valor correcto de  $n$ .

Este procedimiento exige ensayar distintos valores para  $n$  hasta conseguir el más exacto ( $n=0, \sqrt{2}, 1, 3/2, \dots$ ). Nosotros en principio, hemos realizado pruebas exploratorias para el cálculo de  $n$  aplicando a los datos aportados por el termograma el método de Freeman-Carrol (51)(52), que se basa en lo siguiente:

La velocidad general de reacción puede escribirse:

$$R_T = - \frac{dW}{dT} = (A/RH) \cdot e^{-E/RT} \cdot W^n \quad (1)$$

donde  $\underline{W}$  es el peso del material activo que permanece para una reacción determinada, y  $\underline{RH}$  es la velocidad de calentamiento, Cuando en la ecuación (1) se toman logaritmos y la expresión resultante se aplica a dos temperaturas diferentes, después de restarlas entre si ( $\underline{RH}$  es constante) se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \lg R_T \\ \delta \\ \Delta \lg R_t \end{array} \right\} = n \Delta \lg W - (E/2, 303 R) \Delta (1/T) \quad (2)$$

donde  $R_t = RH (R_T)$ . La ecuación (2) muestra la posibilidad de obtener  $\underline{E}$  y  $\underline{n}$  a partir de un termograma. En efecto, si  $\Delta (1/T)$  se mantiene constante,  $\Delta \lg R_t$  está en relación lineal con  $\Delta \lg W$ . La pendiente de esta línea recta es el orden de reacción,  $\underline{n}$  y la ordenada en el origen es la energía de activación  $\underline{E}$ . A partir de un termograma (pérdida de peso en función de la temperatura) se puede construir la curva "peso de reaccionante ( $\underline{W}$ )- inverso de la temperatura ( $1/T$ )" y por diferenciación gráfica de esta curva se obtendrá la curva  $dW/dt \cdot 1/T$ . Sobre estas dos curvas es posible leer directamente los valores de  $\underline{R}_t$  y  $\underline{W}$  a intervalos constantes de  $1/T$  y, de esta forma, representar la línea recta de la ecuación (2) para obtener los valores de  $\underline{E}$  y  $\underline{n}$ .

III-2.2. ESTUDIO DE LOS POLIMEROS DEGRADADOS A BAJO PORCENTAJE.

En la actualidad se admite que la degradación del PCV . da lugar a la formación de secuencias de enlaces dobles conjugados en la cadena. Estas secuencias absorben en el ultravioleta-visible a longitudes de onda tanto mayores cuanto más largas sean las secuencias poliénicas (59). La espectrografía UV- VIS es por lo tanto un método adecuado para determinar la distribución de secuencias poliénicas en un polímero degradado.

Estos datos han permitido, en nuestro laboratorio, estudiar las diferencias entre las distribuciones de secuencias poliénicas en polímeros de diferente grado de sindiotacticidad (11 y 14). A igual porcentaje de degradación, el contenido en secuencias largas de enlaces dobles conjugados es tanto mayor cuanto más sindiotáctico y el polímero de partida. Si el polímero no tiene secuencias sindiotácticas, al degradarse da lugar a secuencias muy cortas de enlaces dobles conjugados.

En la reacción de cloración (Capítulo II) se ha puesto de manifiesto que durante la primera etapa de la reacción se cloran preferentemente, si las hay, las partes no sindiotácticas y que durante la segunda etapa de la reacción los grupos  $-CH_2-$  que permanecen en el polímero son casi exclusivamente sindiotácticos. Por otra parte, las agrupaciones  $-CCl_2-$  provienen, según nuestros resultados, de la cloración de grupos  $-CH_2-$  sindiotácticos preferentemente.

En consecuencia la degradación a igual porcentaje, de muestras de un polímero clorado a grados distintos, dará lugar

a estructuras (distribución de secuencias poliénicas) relacionadas con la naturaleza de la cloración del polímero de partida. La distribución de secuencias poliénicas debe corresponder a la distribución de la sindiotacticidad del polímero que a su vez es consecuencia de la cloración según los resultados del Capítulo II.

### III-2.3. Plan de trabajo

Para alcanzar los objetivos indicados en los dos apartados anteriores se proyectó realizar los estudios siguientes:

- Degradación de los polímeros en termobalanza utilizando el método de temperaturas linealmente crecientes - desde 100<sup>o</sup> c a 600<sup>o</sup>C.
- Utilizando el método de Coats (56) para el cálculo de los termogramas, obtener los parámetros cinéticos correspondientes a la degradación.
- Mediante la técnica conductimétrica desarrollada en otros trabajos del Instituto (11 y 14), degradar al 0,3% varias muestras de cada polímero de partida, con grados de cloración diferente.
- Realización y estudio de los espectros UV-VIS de las muestras degradadas al 0,3%.

### III- 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### a) Degradación con termobalanza.

Se llevó a cabo empleando el Modelo 950 DU PONT de termobalanza. Este aparato consiste en una semi-microbalanza diseñada para medida de pesos de un material sometido a un calentamiento que puede ser constante o variable linealmente. El aparato puede alcanzar la temperatura de 1.200°C a velocidades de calentamiento comprendidos entre 0,5 y 30 °C/min.

#### Modo de operar:

Se utilizaba una cantidad de muestra a degradar cuyo peso oscilaba, según los casos, entre 6 y 8 mgr. La velocidad programada de calentamiento del horno se fijó en 15 °C/ min, manteniéndose la calefacción de la muestra el tiempo necesario para alcanzar una temperatura final, suficiente para nuestros fines, de 500 a 600°C. La degradación siempre se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno.

Las figuras 40, 41 y 42 corresponden a los termogramas así obtenidos, tanto de los polímeros de partida (G, M e Y) como de algunos de sus productos de cloración, cuyo contenido en cloro también queda expresado.

Fig. 40. Termogramas de polímero G y de sus productos clorados, indicándose el porcentaje de cloro de las muestras degradadas.

PERDIDA DE PESO

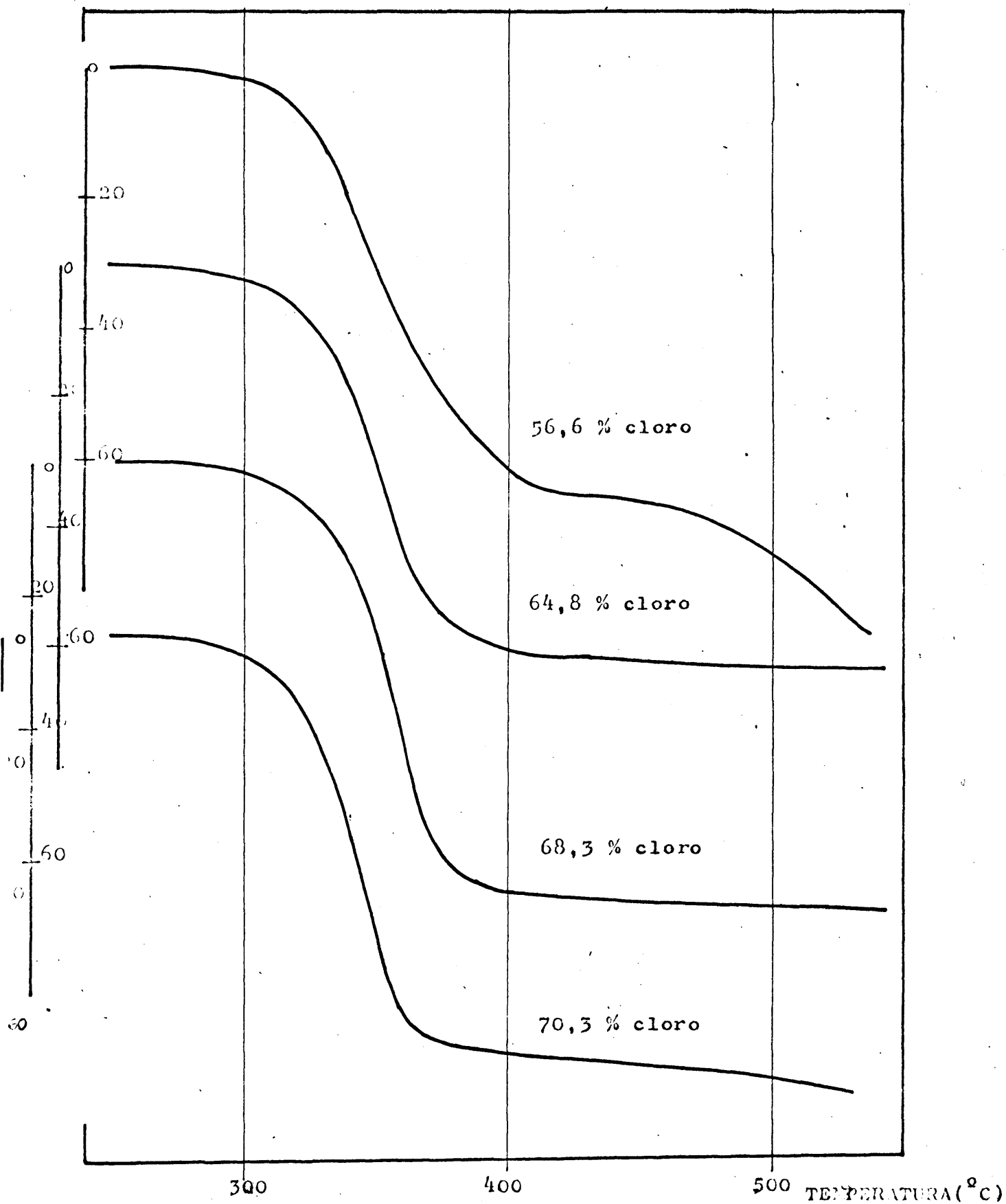


Fig. 41- Termogramas del polímero M y de sus productos clo-  
rados, indicándose el porcentaje de cloro, de las  
muestras degradadas.

IDA DE PESO

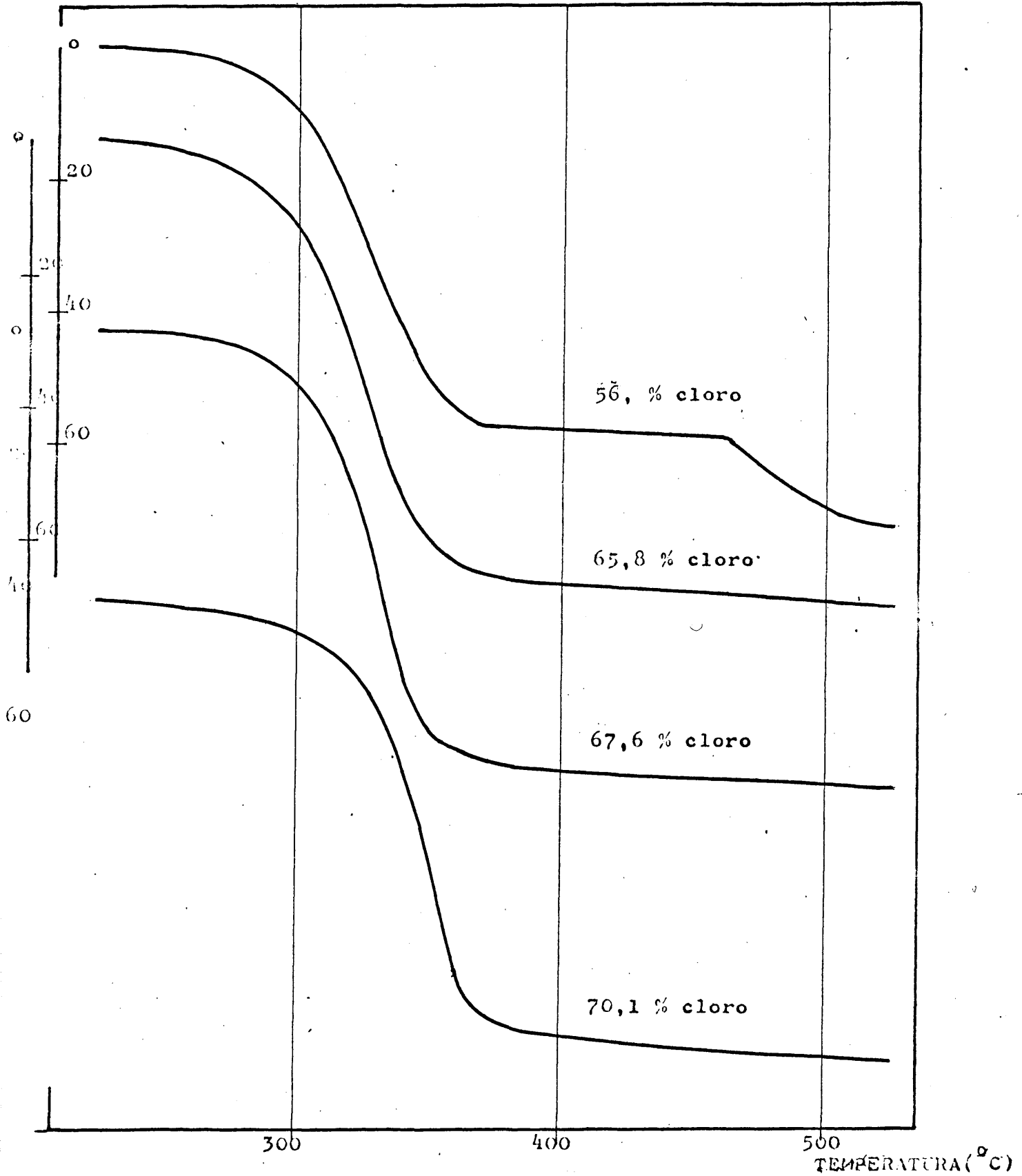
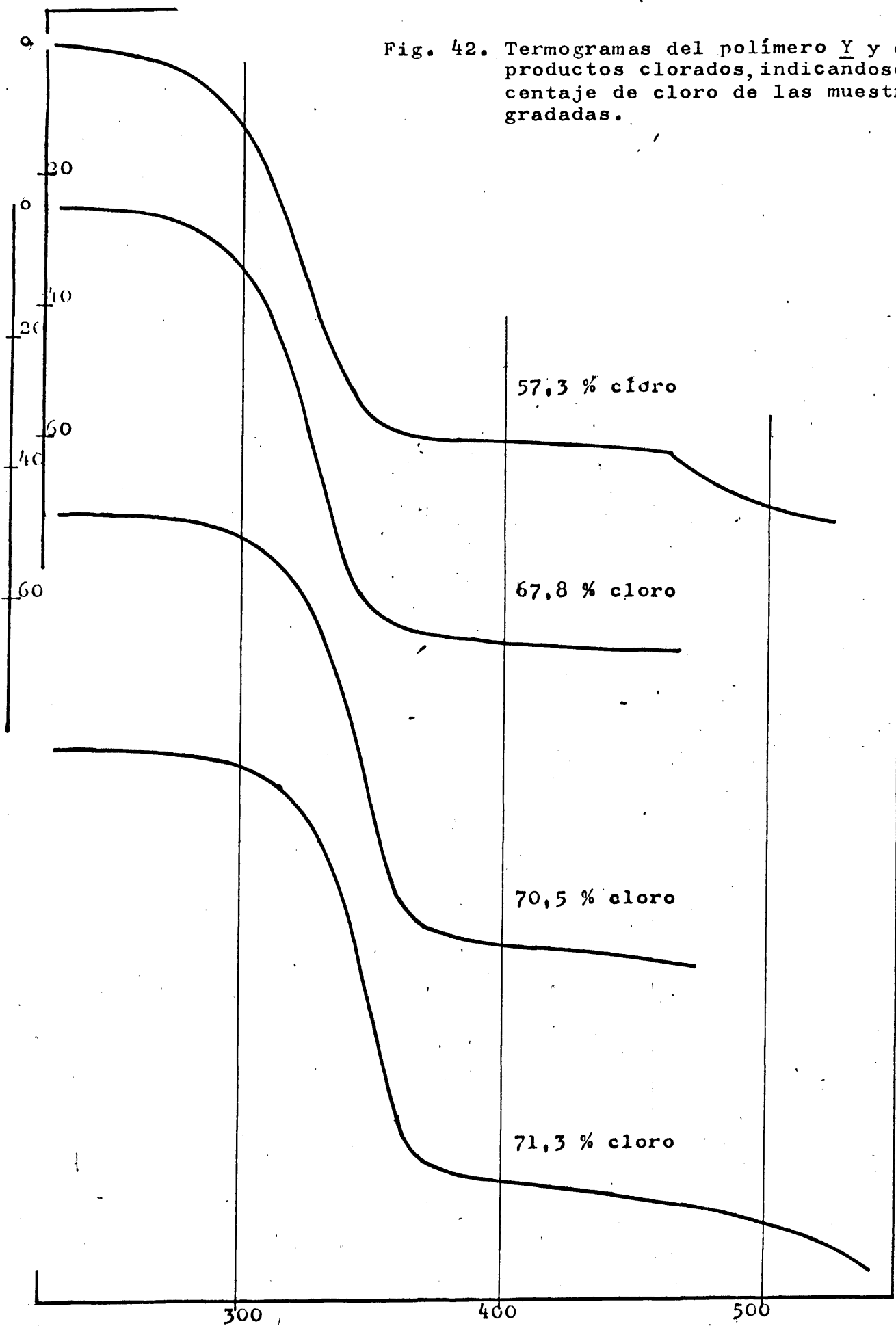


Fig. 42. Termogramas del polímero Y y de sus productos clorados, indicándose el porcentaje de cloro de las muestras degradadas.



TEMPERATURA (°C)

Estudio de los termogramas. Cálculo de la energía de activación de la degradación.

Nosotros hemos considerado sólo la zona que abarca la primera sigmoide, es decir la región de temperaturas durante la cual no se presenta cambio de mecanismo en la degradación - la pérdida de peso se asigna al desprendimiento de  $\text{-ClH-}$ .

Como ya se indicó en el apartado III-2.1 hemos seguido el método Freeman-Carroll para tener una idea aproximada del orden de la reacción de degradación ( $n$ ). La información así obtenida, junto con los datos bibliográficos (55) nos indujeron en principio a tomar como valor de  $n$  el de  $3/2$ . Su aplicación en los cálculos posteriores ha dado resultados satisfactorios.

El procedimiento práctico de utilizar los datos obtenidos directamente del termograma, comprende los siguientes pasos hasta llegarse al cálculo de la energía de activación de la degradación térmica, por el método de Coats (sección III-2.1.):

- a) Lectura a distintas temperaturas de la pérdida de peso (%) del producto que se degrada  $\alpha_L$
- b) Corrección de los valores  $\alpha_L$  teniendo en cuenta como 100% de degradación la pérdida de peso ( $\Delta W_c$ ) alcanzada en esta primera etapa del proceso degradativo. (Son los valores  $\alpha_c$  que se indican),

e/ Cálculo - para  $n = 3/2$  - de las expresiones:

$$p = -[T^2 (1-n)] ; \quad q = -[1 - (1 - \alpha)^{1-n}] ; \quad r = \lg \frac{q}{p}$$

En las Tablas XII, XIII y XIV aparecen estos resultados para algunas de las muestras degradadas.

d/ Representación gráfica de los valores

$$r = -\lg \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \quad \text{vs.} \quad \frac{1}{T}$$

(Fig. 45, 46 y 47) y cálculo de la energía de activación. Los resultados obtenidos quedan indicados en la Tabla XV.

DEGRADACION TERMICA DEL PCV Y DEL PCV-C (1)

Cálculo de las energías de activación de la degradación térmica. Método de Coats (46)

(Datos procedentes de las termogrametrías)

Polimero G

| °C  | 1/T.10 <sup>3</sup> | P. 10 <sup>-4</sup> | MUESTRA: G (ΔWe = 66%) |                |       | G-3 (ΔWe = 64%) |                |       |       |       |
|-----|---------------------|---------------------|------------------------|----------------|-------|-----------------|----------------|-------|-------|-------|
|     |                     |                     | α <sub>L</sub>         | α <sub>C</sub> | r     | α <sub>L</sub>  | α <sub>C</sub> | r     |       |       |
| 250 | 1,925               | 13,47               | ---                    | ---            | ---   | 0,6             | 0,94           | 0,005 | 7,476 |       |
| 260 | 1,890               | 14,00               | 1,5                    | 2,27           | 0,013 | 7,067           | 1,2            | 1,88  | 0,010 | 7,146 |
| 270 | 1,852               | 14,50               | 1,9                    | 2,88           | 0,020 | 7,015           | 2,7            | 4,22  | 0,023 | 6,809 |
| 280 | 1,820               | 15,10               | 2,9                    | 4,39           | 0,032 | 6,827           | 5,0            | 7,80  | 0,041 | 6,566 |
| 290 | 1,792               | 15,55               | 5,2                    | 7,88           | 0,057 | 6,568           | 8,5            | 13,30 | 0,075 | 6,320 |
| 300 | 1,760               | 16,12               | 9,5                    | 14,4           | 0,111 | 6,298           | 14,4           | 22,50 | 0,136 | 6,074 |
| 310 | 1,730               | 16,70               | 16,1                   | 24,4           | 0,213 | 6,046           | 22,9           | 35,80 | 0,241 | 5,840 |
| 320 | 1,702               | 17,25               | 26,1                   | 39,5           | 0,387 | 5,782           | 33,7           | 52,70 | 0,455 | 5,579 |
| 330 | 1,677               | 17,85               | 36,3                   | 55,0           | 0,610 | 5,562           | 42,1           | 65,70 | 0,708 | 5,401 |
| 340 | 1,647               | 18,42               | 44,1                   | 66,8           | 0,890 | 5,400           | 49,2           | 76,85 | 1,080 | 5,232 |
| 350 | 1,622               | 19,00               | 50,6                   | 76,6           | 1,065 | 5,252           | 54,9           | 85,80 | 1,650 | 5,062 |
| 360 | 1,598               | 19,60               | 55,8                   | 84,5           | 1,540 | 5,104           | 58,7           | 91,80 | 2,490 | 4,896 |
| 370 | 1,575               | 20,15               | 60,0                   | 90,9           | 2,320 | 4,939           | 61,7           | 96,50 | 4,350 | 4,666 |
| 380 | 1,550               | 20,75               | 63,3                   | 95,9           | 3,940 | 4,722           | 63,0           | 98,50 | 7,165 | 4,462 |

(1) Ver texto Sección III-3).



T A B L A XII (Continuación)

MUESTRA: G-10 ( $\Delta Wc = 67\%$ ) G-14 ( $\Delta Wc = 64\%$ )

| $\rho_c$ | $\gamma T \cdot 10^3$ | $p \cdot 10^{-4}$ | $\alpha_L$ | $d_c$ | q     | r     | $\alpha_L$ | $\alpha_c$ | q     | r     |
|----------|-----------------------|-------------------|------------|-------|-------|-------|------------|------------|-------|-------|
| 250      | 1,925                 | 13,47             | 1,2        | 1,79  | 0,009 | 7,175 | ---        | ---        | ---   | ---   |
| 260      | 1,890                 | 14,00             | 2,1        | 3,14  | 0,017 | 6,929 | 0,6        | 0,95       | 0,004 | 7,544 |
| 270      | 1,852                 | 14,50             | 3,4        | 5,07  | 0,026 | 6,746 | 0,8        | 1,25       | 0,007 | 7,348 |
| 280      | 1,820                 | 15,10             | 5,0        | 7,47  | 0,040 | 6,577 | 1,2        | 1,88       | 0,010 | 7,201 |
| 290      | 1,792                 | 15,55             | 7,5        | 11,20 | 0,061 | 6,406 | 2,0        | 3,13       | 0,016 | 6,988 |
| 300      | 1,760                 | 16,12             | 11,1       | 16,57 | 0,095 | 6,232 | 3,5        | 5,47       | 0,029 | 6,745 |
| 310      | 1,730                 | 16,70             | 16,6       | 24,80 | 0,153 | 6,038 | 6,1        | 9,54       | 0,050 | 6,515 |
| 320      | 1,702                 | 17,25             | 25,9       | 38,65 | 0,276 | 5,796 | 10,8       | 16,87      | 0,010 | 6,252 |
| 330      | 1,677                 | 17,85             | 38,6       | 57,60 | 0,536 | 5,522 | 18,7       | 29,20      | 0,189 | 5,975 |
| 340      | 1,647                 | 18,42             | 52,3       | 78,10 | 1,135 | 5,210 | 30,4       | 47,50      | 0,268 | 5,685 |
| 350      | 1,622                 | 19,00             | 60,2       | 89,90 | 2,150 | 4,946 | 47,0       | 73,50      | 0,943 | 5,304 |
| 360      | 1,598                 | 19,60             | 63,5       | 94,80 | 3,380 | 4,763 | 58,0       | 90,60      | 2,262 | 4,938 |
| 370      | 1,575                 | 20,15             | 65,4       | 97,60 | 5,460 | 4,566 | 61,4       | 96,00      | 4,000 | 4,702 |
| 380      | 1,550                 | 20,75             | 66,3       | 99,00 | 9,000 | 4,362 | 62,6       | 97,80      | 5,740 | 4,571 |

DEGRADACION TERMICA DEL PCV Y DEL PCV-C.

Cálculo de las energías de activación de la degradación térmica. Método de Coats (46).

(Datos procedentes de las termogravimetrías)

| Polímero    | M         | MUESTRA: M ( $\Delta W_c = 57,8\%$ ) |            |       |            | M-1 ( $\Delta W_c = 64\%$ ) |      |            |            |       |
|-------------|-----------|--------------------------------------|------------|-------|------------|-----------------------------|------|------------|------------|-------|
|             |           | $\alpha_L$                           | $\alpha_g$ | r     | $\alpha_L$ | $\alpha_g$                  | r    | $\alpha_L$ | $\alpha_g$ |       |
| $^{\circ}C$ | $WT.10^3$ | $P.10^{-4}$                          |            |       |            |                             |      |            |            |       |
| 230         | 2,000     | 12,50                                |            |       |            |                             | 0,7  | 1,09       | 0,005      | 7,444 |
| 240         | 1,964     | 12,95                                | 0,6        | 1,02  | 0,006      | 7,372                       | 1,1  | 1,72       | 0,009      | 7,183 |
| 250         | 1,925     | 13,47                                | 0,8        | 1,36  | 0,008      | 7,254                       | 1,7  | 2,66       | 0,014      | 6,999 |
| 260         | 1,890     | 14,00                                | 1,2        | 2,04  | 0,011      | 7,125                       | 2,6  | 4,07       | 0,021      | 6,824 |
| 270         | 1,852     | 14,50                                | 1,9        | 3,23  | 0,017      | 6,931                       | 4,0  | 6,25       | 0,033      | 6,649 |
| 280         | 1,820     | 15,10                                | 3,7        | 6,29  | 0,034      | 6,654                       | 6,3  | 9,85       | 0,054      | 6,450 |
| 290         | 1,792     | 15,55                                | 6,2        | 10,54 | 0,057      | 6,436                       | 9,7  | 15,15      | 0,086      | 6,260 |
| 300         | 1,760     | 16,12                                | 10,1       | 17,15 | 0,098      | 6,216                       | 14,1 | 22,05      | 0,133      | 6,085 |
| 310         | 1,730     | 16,70                                | 16,0       | 27,20 | 0,172      | 5,987                       | 20,8 | 32,50      | 0,217      | 5,886 |
| 320         | 1,702     | 17,25                                | 24,7       | 42,00 | 0,325      | 5,726                       | 29,2 | 45,60      | 0,355      | 5,686 |
| 330         | 1,677     | 17,85                                | 34,7       | 59,00 | 0,562      | 5,502                       | 39,9 | 62,40      | 0,630      | 5,432 |
| 340         | 1,647     | 18,42                                | 43,5       | 73,90 | 0,960      | 5,283                       | 48,4 | 75,60      | 1,022      | 5,256 |
| 350         | 1,622     | 19,00                                | 51,1       | 86,80 | 1,750      | 5,036                       | 55,8 | 87,10      | 1,780      | 5,028 |
| 360         | 1,598     | 19,60                                | 55,4       | 94,10 | 3,120      | 4,798                       | 60,1 | 93,80      | 3,020      | 4,812 |
| 370         | 1,575     | 20,15                                | 57,2       | 97,20 | 4,980      | 4,607                       | 62,0 | 96,90      | 4,680      | 4,634 |

T A B L A XIII (Continuación)

MUESTRA: M-2 ( $\Delta w_c = 64,0\%$ ) M-4 ( $\Delta w_c = 68\%$ )

| $^{\circ}C$ | $wT \cdot 10^3$ | $P \cdot 10^{-4}$ | $\alpha_L$ | $\alpha_c$ | g     | r     | $\alpha_L$ | $\alpha_c$ | g     | r     |
|-------------|-----------------|-------------------|------------|------------|-------|-------|------------|------------|-------|-------|
| 250         | 1,925           | 13,47             | 2,8        | 4,48       | 0,023 | 6,768 | 1,3        | 1,9        | 0,010 | 7,129 |
| 260         | 1,890           | 14,00             | 4,4        | 6,98       | 0,037 | 6,584 | 2,5        | 3,7        | 0,019 | 6,868 |
| 270         | 1,852           | 14,50             | 6,7        | 10,58      | 0,057 | 6,415 | 3,9        | 5,7        | 0,030 | 6,684 |
| 280         | 1,820           | 15,10             | 9,7        | 15,2       | 0,086 | 6,247 | 6,0        | 8,8        | 0,048 | 6,502 |
| 290         | 1,792           | 15,55             | 14,6       | 28,8       | 0,138 | 6,052 | 9,2        | 13,5       | 0,076 | 6,314 |
| 300         | 1,760           | 16,12             | 21,0       | 32,8       | 0,220 | 5,865 | 14,1       | 20,7       | 0,123 | 6,112 |
| 310         | 1,730           | 16,70             | 29,7       | 46,4       | 0,366 | 5,660 | 20,9       | 30,7       | 0,202 | 5,918 |
| 320         | 1,702           | 17,25             | 40,0       | 62,5       | 0,632 | 5,436 | 32,0       | 47,1       | 0,375 | 5,663 |
| 330         | 1,677           | 17,85             | 49,6       | 77,5       | 1,110 | 5,205 | 44,8       | 65,9       | 0,710 | 5,400 |
| 340         | 1,647           | 18,42             | 56,1       | 87,6       | 1,840 | 5,000 | 55,4       | 81,5       | 1,325 | 5,143 |
| 350         | 1,622           | 19,00             | 59,9       | 93,6       | 2,950 | 4,808 | 60,9       | 89,6       | 2,100 | 4,958 |
| 360         | 1,598           | 19,60             | 62,4       | 97,5       | 5,330 | 4,566 | 64,2       | 94,5       | 3,265 | 4,778 |
| 370         | 1,575           | 20,15             | 63,4       | 99,1       | 9,540 | 4,324 | 66,0       | 97,0       | 4,750 | 4,625 |
| 380         | 1,550           | 20,75             | -----      | -----      | ----- | ----- | 66,9       | 98,4       | 6,900 | 4,478 |

T A B L A XIII (Continuación)

MUESTRAS  $N=7$  ( $\Delta we = 66\%$ )

| $^{\circ}C$ | $VT \cdot 10^3$ | $P \cdot 10^{-4}$ | $\alpha_L$ | $\alpha_e$ | $q$   | $r$   |
|-------------|-----------------|-------------------|------------|------------|-------|-------|
| 250         | 1,925           | 13,47             | 0,8        | 1,2        | 0,006 | 7,355 |
| 260         | 1,890           | 14,00             | 1,2        | 1,8        | 0,009 | 7,192 |
| 270         | 1,852           | 14,50             | 2,2        | 3,3        | 0,018 | 6,918 |
| 280         | 1,820           | 15,10             | 3,5        | 5,3        | 0,028 | 6,732 |
| 290         | 1,792           | 15,55             | 5,7        | 8,6        | 0,046 | 6,529 |
| 300         | 1,760           | 16,12             | 9,1        | 13,8       | 0,077 | 6,320 |
| 310         | 1,730           | 16,70             | 15,1       | 22,9       | 0,140 | 6,077 |
| 320         | 1,702           | 17,25             | 24,0       | 36,4       | 0,254 | 5,832 |
| 330         | 1,677           | 17,85             | 38,0       | 57,6       | 0,536 | 5,522 |
| 340         | 1,647           | 18,42             | 52,5       | 79,5       | 1,210 | 5,183 |
| 350         | 1,622           | 19,00             | 60,7       | 92,0       | 2,540 | 4,874 |
| 360         | 1,598           | 19,60             | 63,8       | 96,7       | 4,500 | 4,639 |
| 370         | 1,575           | 20,15             | 65,2       | 98,8       | 8,130 | 4,394 |

T A B L A   X I V

DEGRADACION TERMICA DEL PCV Y DEL PCV-C

Cálculo de las energías de activación de la degradación térmica. Método de Coats (46)

(Datos procedentes de las termogrametrías)

| Polímero | Y     | MUESTRA: Y (ΔWc = 61%) |                    |                    |                |                |      | Y-1 (ΔWc = 59%) |                |                |   |   |  |
|----------|-------|------------------------|--------------------|--------------------|----------------|----------------|------|-----------------|----------------|----------------|---|---|--|
|          |       | °C                     | VT.10 <sup>3</sup> | P.10 <sup>-4</sup> | α <sub>L</sub> | α <sub>C</sub> | g    | F               | α <sub>L</sub> | α <sub>C</sub> | g | F |  |
| 240      | 1,964 | 12,95                  | 1,1                | 1,8                | 0,010          | 7,135          | 0,8  | 1,4             | 0,007          | 7,300          |   |   |  |
| 250      | 1,925 | 13,47                  | 1,8                | 3,0                | 0,015          | 6,953          | 1,6  | 1,7             | 0,015          | 6,968          |   |   |  |
| 260      | 1,890 | 14,00                  | 2,6                | 4,3                | 0,023          | 6,794          | 2,9  | 2,8             | 0,027          | 6,723          |   |   |  |
| 270      | 1,852 | 14,50                  | 3,8                | 6,2                | 0,033          | 6,650          | 4,9  | 5,0             | 0,045          | 6,508          |   |   |  |
| 280      | 1,820 | 15,10                  | 5,6                | 9,2                | 0,050          | 6,480          | 8,0  | 8,5             | 0,079          | 6,284          |   |   |  |
| 290      | 1,792 | 15,55                  | 8,4                | 13,8               | 0,077          | 6,308          | 13,2 | 13,9            | 0,139          | 6,049          |   |   |  |
| 300      | 1,760 | 16,12                  | 13,7               | 22,5               | 0,136          | 6,074          | 20,8 | 22,9            | 0,250          | 5,809          |   |   |  |
| 310      | 1,730 | 17,70                  | 20,4               | 33,5               | 0,227          | 5,868          | 30,8 | 36,0            | 0,465          | 5,554          |   |   |  |
| 320      | 1,702 | 17,25                  | 30,9               | 50,6               | 0,422          | 5,611          | 42,1 | 53,4            | 0,923          | 5,271          |   |   |  |
| 330      | 1,677 | 17,85                  | 43,1               | 70,6               | 0,844          | 5,327          | 49,2 | 72,9            | 1,603          | 5,047          |   |   |  |
| 340      | 1,647 | 18,42                  | 51,9               | 85,1               | 1,590          | 5,065          | 53,9 | 85,3            | 2,920          | 4,800          |   |   |  |
| 350      | 1,622 | 19,00                  | 57,4               | 94,1               | 3,120          | 4,785          | 56,5 | 93,5            | 6,070          | 4,495          |   |   |  |
| 360      | 1,598 | 19,60                  | 59,7               | 98,0               | 5,740          | 4,533          | 57,2 | 98,0            | 10,180         | 4,284          |   |   |  |
| 370      | 1,575 | 20,15                  | 60,3               | 98,9               | 8,530          | 4,374          | 57,3 | 99,2            | 17,263         | 4,067          |   |   |  |

T A B L A XIV (Continuación)

MUESTRA:  $\bar{Y}-2$  ( $\Delta Wc = 66\%$ )  $\bar{Y}-3$  ( $\Delta Wc = 67\%$ )

| $n_c$ | $\bar{Y}_T \cdot 10^3$ | $P \cdot 10^{-4}$ | $\alpha_L$ | $\alpha_c$ | q     | r     | $\alpha_L$ | $\alpha_c$ | q     | r     |
|-------|------------------------|-------------------|------------|------------|-------|-------|------------|------------|-------|-------|
| 250   | 1,925                  | 13,47             | 1,3        | 2,0        | 0,010 | 7,130 | 0,9        | 1,3        | 0,007 | 7,316 |
| 260   | 1,890                  | 14,00             | 2,0        | 3,0        | 0,016 | 6,956 | 1,4        | 2,1        | 0,011 | 7,125 |
| 270   | 1,852                  | 14,50             | 3,1        | 4,7        | 0,024 | 6,781 | 2,2        | 3,3        | 0,018 | 6,918 |
| 280   | 1,820                  | 15,10             | 5,3        | 8,0        | 0,043 | 6,540 | 3,8        | 5,7        | 0,030 | 6,702 |
| 290   | 1,792                  | 15,55             | 8,9        | 13,5       | 0,076 | 6,314 | 6,2        | 9,3        | 0,050 | 6,493 |
| 300   | 1,760                  | 16,12             | 15,4       | 23,3       | 0,142 | 6,055 | 10,3       | 15,4       | 0,087 | 6,268 |
| 310   | 1,730                  | 16,70             | 26,5       | 40,2       | 0,294 | 5,754 | 17,5       | 26,1       | 0,163 | 6,012 |
| 320   | 1,702                  | 17,25             | 42,4       | 64,3       | 0,674 | 5,408 | 29,0       | 43,3       | 0,329 | 5,720 |
| 330   | 1,677                  | 17,85             | 53,7       | 81,5       | 1,340 | 5,224 | 44,0       | 65,7       | 0,708 | 5,401 |
| 340   | 1,647                  | 18,42             | 59,7       | 90,5       | 2,240 | 4,915 | 56,9       | 85,0       | 1,580 | 5,066 |
| 350   | 1,622                  | 19,00             | 62,8       | 95,1       | 3,520 | 4,732 | 62,5       | 93,4       | 2,880 | 5,819 |
| 360   | 1,598                  | 19,60             | 64,1       | 97,0       | 4,750 | 4,614 | 64,9       | 97,0       | 4,680 | 5,622 |
| 370   | 1,575                  | 20,15             | 64,9       | 98,6       | 6,910 | 4,465 | 65,9       | 98,5       | 7,160 | 5,45  |

T A B L A XIV (Continuación)

MUESTRA:  $\frac{Y-4}{Y-6}$  ( $\Delta we = 68\%$ )  $\frac{Y-6}{Y-6}$  ( $\Delta we = 66\%$ )

| $e_c$ | $VT_{.10^3}$ | $P_{.10^{-4}}$ | $\alpha_L$ | $\alpha_c$ | $g$   | $F$   | $\alpha_L$ | $\alpha_c$ | $g$   | $F$   |
|-------|--------------|----------------|------------|------------|-------|-------|------------|------------|-------|-------|
| 260   | 1,890        | 14,00          | 2,0        | 2,9        | 0,015 | 6,985 | 0,2        | 0,2        | 0,001 | 7,970 |
| 270   | 1,852        | 14,50          | 3,4        | 5,0        | 0,026 | 6,746 | 0,5        | 0,5        | 0,002 | 7,559 |
| 280   | 1,820        | 15,10          | 5,3        | 7,8        | 0,042 | 6,561 | 1,1        | 1,2        | 0,006 | 7,225 |
| 290   | 1,792        | 15,55          | 8,2        | 12,1       | 0,066 | 6,372 | 1,9        | 2,3        | 0,012 | 7,046 |
| 300   | 1,760        | 16,12          | 12,4       | 18,3       | 0,107 | 6,180 | 3,6        | 4,2        | 0,022 | 6,745 |
| 310   | 1,730        | 16,70          | 18,4       | 27,1       | 0,170 | 5,992 | 6,0        | 7,3        | 0,040 | 6,524 |
| 320   | 1,702        | 12,25          | 27,4       | 40,3       | 0,294 | 5,768 | 10,8       | 12,6       | 0,070 | 6,264 |
| 330   | 1,677        | 17,85          | 38,6       | 56,8       | 0,520 | 5,535 | 18,2       | 21,2       | 0,127 | 6,010 |
| 340   | 1,647        | 18,42          | 51,5       | 75,7       | 1,030 | 5,253 | 29,0       | 35,5       | 0,245 | 5,738 |
| 350   | 1,622        | 19,00          | 61,5       | 90,5       | 2,245 | 4,927 | 49,7       | 56,5       | 0,517 | 5,372 |
| 360   | 1,598        | 19,60          | 69,3       | 96,0       | 4,000 | 4,690 | 58,4       | 80,6       | 1,270 | 5,002 |
| 370   | 1,575        | 20,15          | 66,8       | 98,2       | 6,450 | 4,495 | 62,9       | 91,5       | 2,430 | 4,741 |

b) Degradación al 0,3%.

La degradación al 0,3% se ha llevado a cabo midiendo el cloruro de hidrógeno desprendido en función del tiempo. Las reacciones se han realizado en un aparato cuyo esquema se reproduce en la Figura 43. Las partes esenciales del mismo son:

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

El reactor consiste en un tubo de vidrio Pirex por cuya base entra el nitrógeno purificado después de haber recorrido - un espiral enrollado sobre las 2/3 partes del reactor, (Fig.44) de esta forma el nitrógeno entra a la temperatura de reacción.

Por la parte superior del reactor sale la corriente de - nitrógeno arrastrando el cloruro de hidrógeno que pasa a través de un tubo Pirex a la célula conductimétrica. Esta consiste en - un pequeño reactor de doble camisa (para hacer circular por ella agua termostatzada a 25°C) cuya cabeza presenta tres bocas destinadas respectivamente a la entrada de nitrógeno con el CLH, al electrodo del conductímetro y a la salida del nitrógeno una vez disuelto el CLH procedente del reactor de degradación, en 50 ml. de agua destilada de conductividad conocida y calculada en cada experiencia.

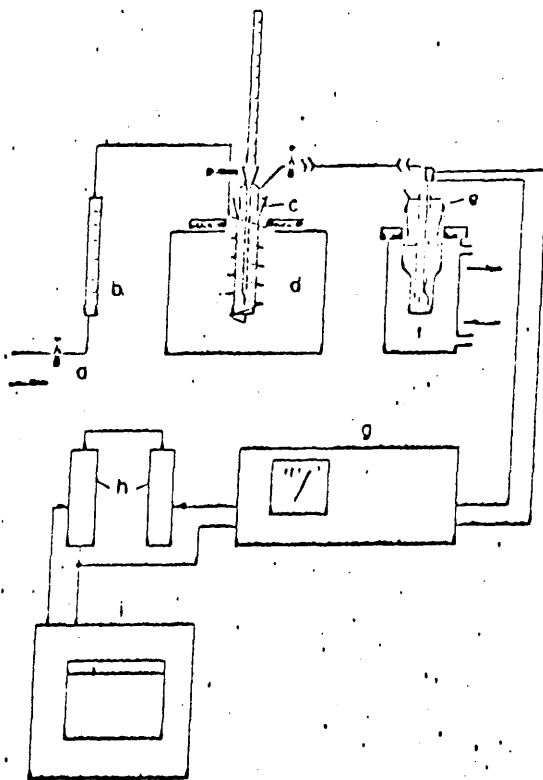


FIG. 43. Aparatos para la medida del desprendimiento térmico del ClH del PCV. (a) Váivula para la regulación del flujo de Nitrógeno (b) Rotámetro (c) reactor de degradación (d) Termostato (e) célula para medida de conductividad (f) termostato para el agua de medida (h) resistencias (g) registro gráfico.

Modo de operar.

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

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

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

La variación de la conductividad en función del tiempo es registrada gráficamente de forma automática, lo que permite obtener una gran precisión de medida y parar la reacción al mismo grado de transformación (0,3 %).

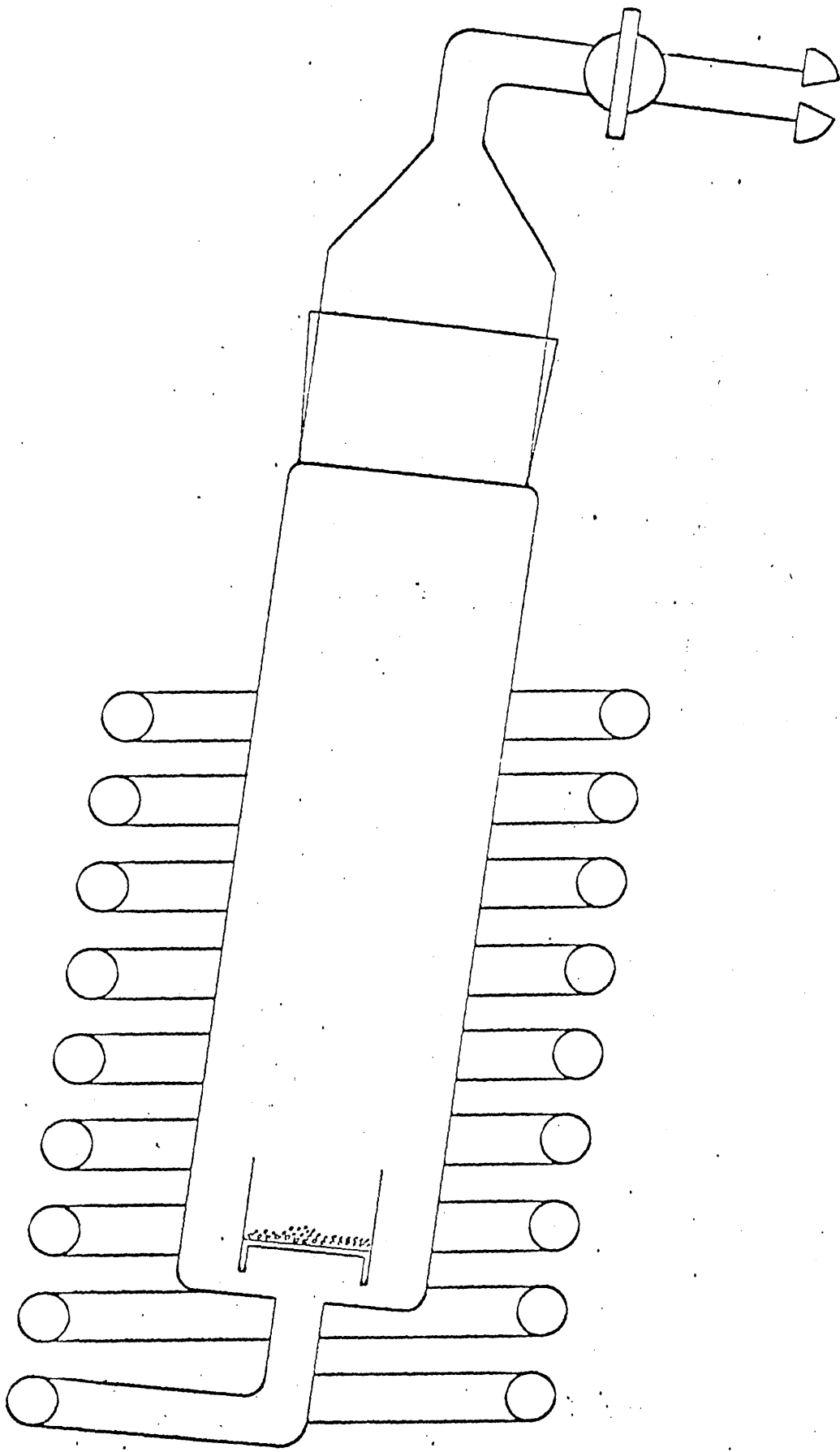


FIG. 44. REACTOR DE DEGRADACION

c) Espectros de absorción en el VIS-UV.

Se ha utilizado un aparato Perkin-Elmer, Modelo 350. Los espectros se realizaron utilizando soluciones de concentración conocida en hexametil fosforamida purificada. El grado de degradación de los productos era en todos los casos el mismo.

I

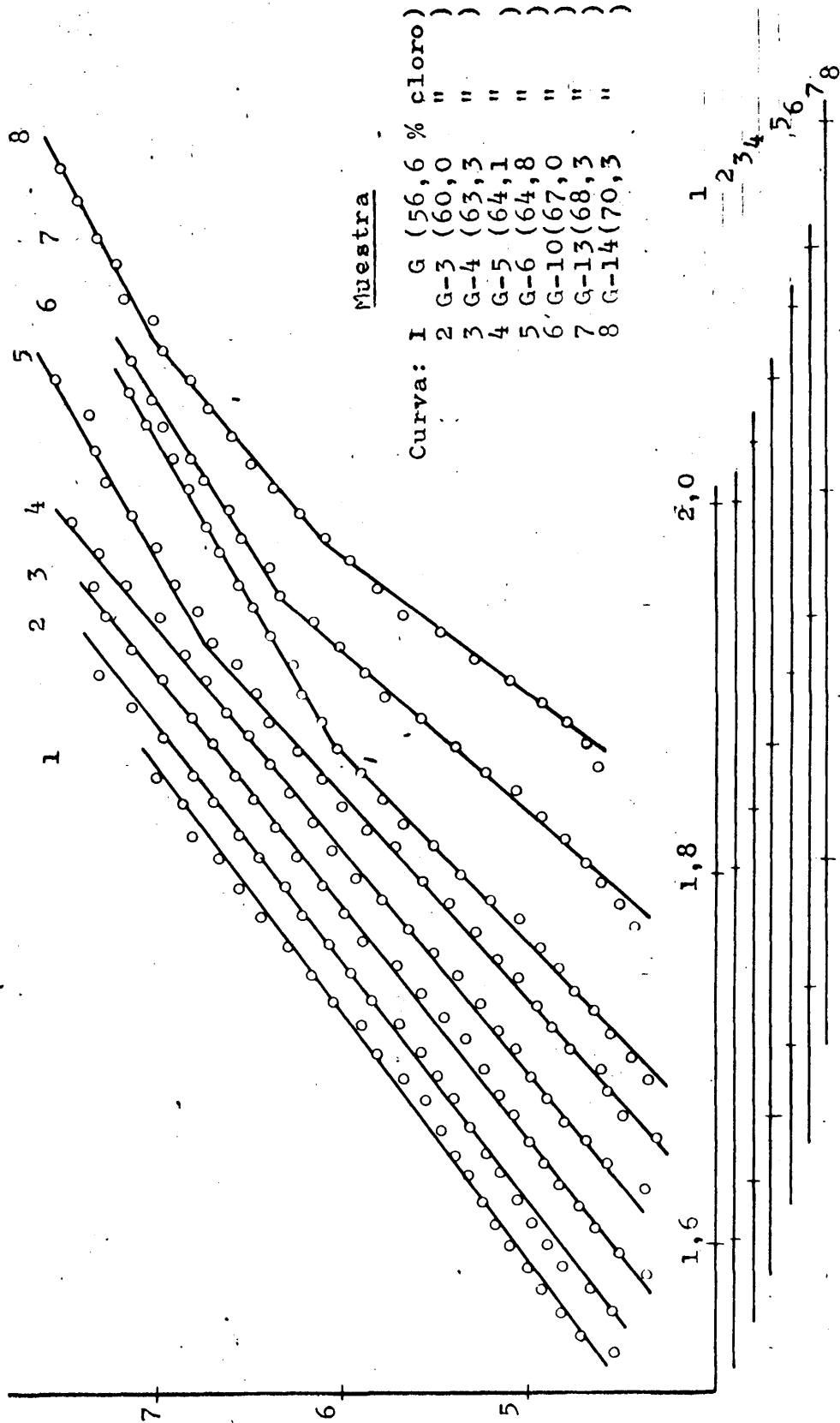


Fig. 45. Representación gráfica de  $r = f(T)$ . Ver texto Sección III-3

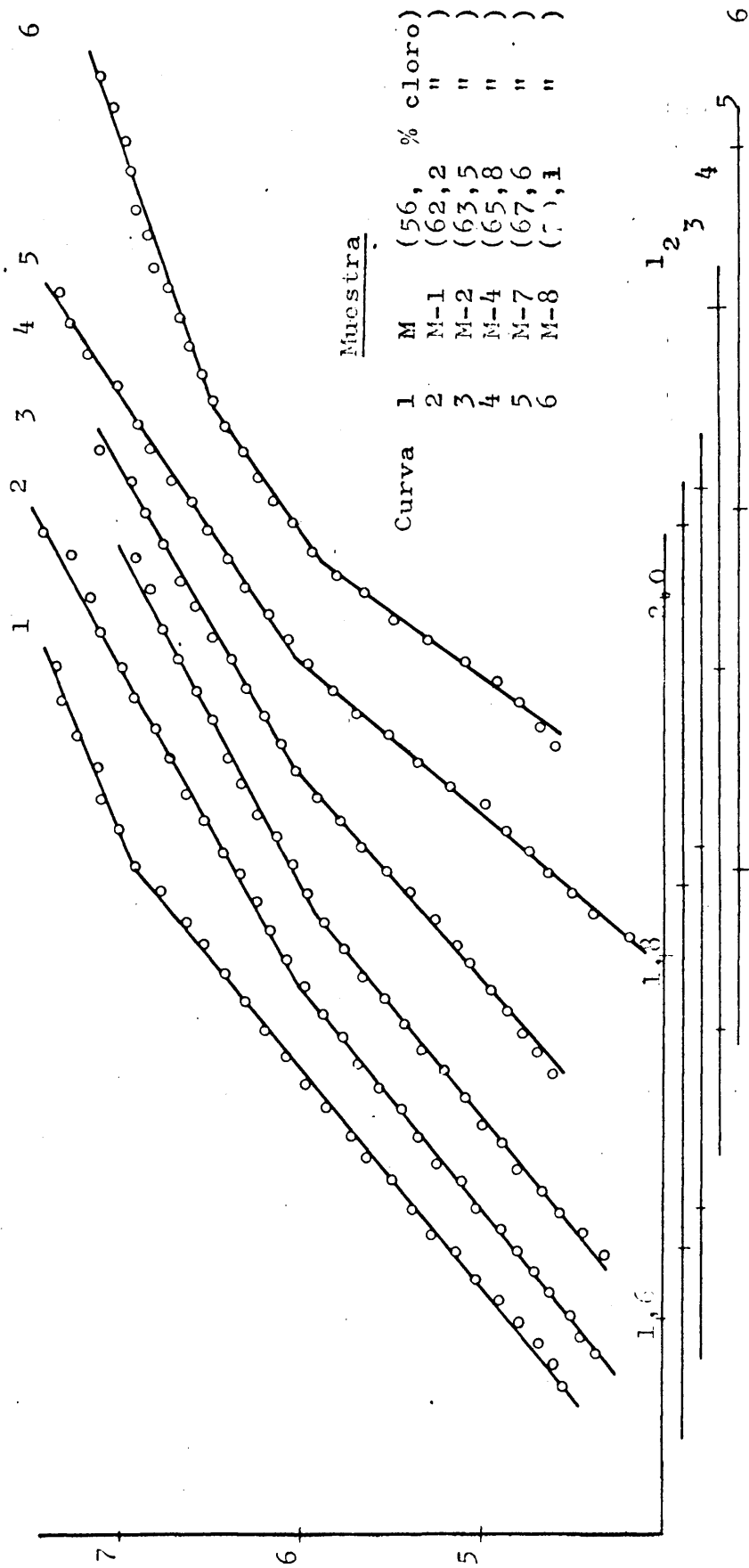


Fig. 46. Representación gráfica de  $r = f(1/T)$ . Ver texto Sección III-3

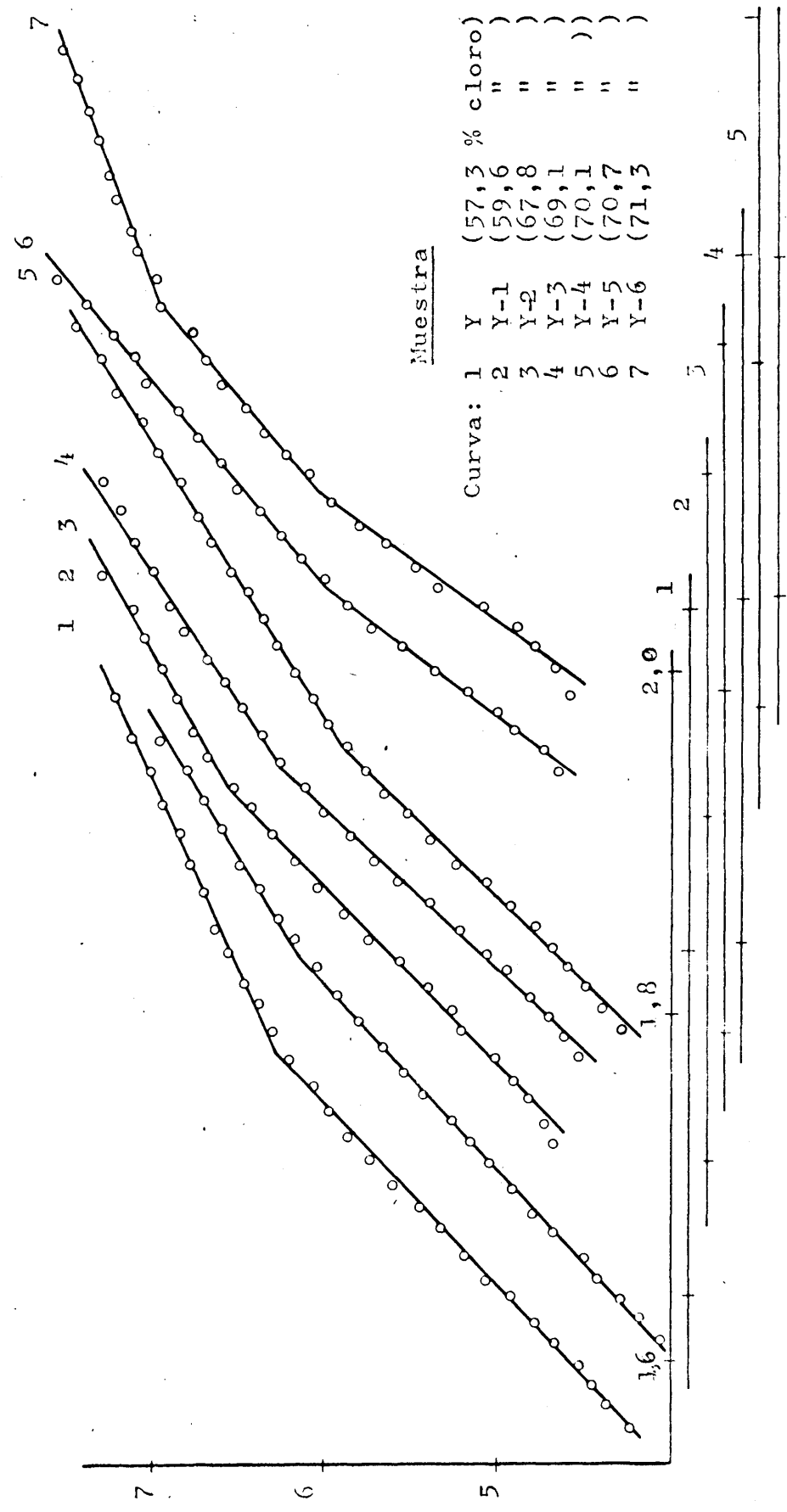


Fig. 47. Representación gráfica de  $r = f(t)$ . Ver texto sección III-3.

T A B L A X V.

DEGRADACION TERMICA DEL PCV Y DEL PCV-C.

Energías de activación de las distintas etapas de la degradación  
Térmica en la zona que corresponde a la pérdida de HCl únicamente.

(Valores deducidos de las gráficas de las Figuras 45, 46 y 47.)

| Muestra | % Cl | <u>E a (Kcal/ mol)</u>                        |   |   |
|---------|------|---|---|---|
|         |      | <u>Intervalo de temperatura (°C)</u>          |   |   |
| G       | 56,6 | -----   | De <u>265 a 380<sup>o</sup>C</u><br><u>34,6</u> |   |
| G-3     | 60,0 | -----   | De <u>260 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>35,6</u> |   |
| G-4     | 63,3 | -----   | De <u>255 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>36,6</u> |   |
| G-5     | 64,1 | -----   | De <u>250 a 370<sup>o</sup>C</u><br><u>37,2</u> |   |
| G-6     | 64,8 | -----   | De <u>240 a 280<sup>o</sup>C</u><br><u>25,8</u> | De <u>280 a 380<sup>o</sup>C</u><br><u>41,0</u> |
| G-10    | 67,0 | -----   | De <u>250 a 310<sup>o</sup>C</u><br><u>26,5</u> | de <u>310 a 380<sup>o</sup>C</u><br><u>44,3</u> |
| G-11    | 68,3 | -----   | De <u>265 a 310<sup>o</sup>C</u><br><u>28,8</u> | De <u>310 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>52,2</u> |
| G-14    | 70,3 | <u>De 265-290<sup>o</sup>C</u><br><u>26,0</u> | <u>De 290 a 330<sup>o</sup>C</u><br><u>38,0</u> | <u>De 330 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>60,6</u> |

T A B L A XV. (Cont.)

| Muestra | % Cloro | <u>E a (Kcal/ mol)</u>                        |   |   |
|---------|---------|---|---|---|
|         |         | Intérvalo de temperatura ( <sup>o</sup> C)    |   |   |
| M       | 56,2    | -----   | De <u>365 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>37,8</u> | -----   |
| M-1     | 62,2    | -----   | De <u>230 a 300<sup>o</sup>C</u><br><u>25,4</u> | De <u>300 a 385<sup>o</sup>C</u><br><u>37,6</u> |
| M-2     | 63,5    | -----   | De <u>250 a 300<sup>o</sup>C</u><br><u>24,2</u> | De <u>300 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>37,4</u> |
| M-4     | 65,8    | -----   | De <u>250 a 300<sup>o</sup>C</u><br><u>26,2</u> | De <u>300 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>40,3</u> |
| M-7     | 67,6    | -----   | De <u>250 a 310<sup>o</sup>C</u><br><u>30,2</u> | De <u>310 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>53,1</u> |
| M-8     | 70,1    | De <u>250-305<sup>o</sup>C</u><br><u>15,0</u> | De <u>305 a 325<sup>o</sup>C</u><br><u>32,5</u> | De <u>325 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>62,5</u> |
| Y       | 57,3    | -----   | De <u>235 a 295<sup>o</sup>C</u><br><u>20,6</u> | De <u>295 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>43,3</u> |
| Y-1     | 59,6    | -----   | De <u>250 a 285<sup>o</sup>C</u><br><u>27,7</u> | De <u>285 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>42,6</u> |
| Y-2     | 64,6    | -----   | De <u>245 a 280<sup>o</sup>C</u><br><u>25,1</u> | De <u>280 a 345<sup>o</sup>C</u><br><u>43</u>   |
| Y-3     | 67,8    | -----   | De <u>250 a 300<sup>o</sup>C</u><br><u>30,2</u> | De <u>300 a 365<sup>o</sup>C</u><br><u>48,6</u> |
| Y-4     | 69,1    | -----   | De <u>240 a 315<sup>o</sup>C</u><br><u>28,3</u> | De <u>315 a 380<sup>o</sup>C</u><br><u>46,4</u> |
| Y-6     | 70,7    | -----   | De <u>270 a 330<sup>o</sup>C</u><br><u>37,8</u> | De <u>330 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>60,1</u> |
| Y-7     | 71,33   | De <u>250-290<sup>o</sup>C</u><br><u>16,6</u> | De <u>290 a 330<sup>o</sup>C</u><br><u>38</u>   | De <u>330 a 375<sup>o</sup>C</u><br><u>61,8</u> |

#### III-4. RESULTADOS Y DISCUSION

De las figuras 45, 46 y 47 (Tablas XII, XIII y XIV) se han obtenido los resultados que aparecen en la Tabla XV (Secciones III-2.1 y III-3.). Es interesante destacar que el polímero G (prácticamente atáctico) se diferencia claramente desde el principio de la cloración de los otros dos polímeros que cuentan (Capítulo I) con secuencias sindiotácticas, de mayor longitud sin duda y en mayor proporción en el polímero Y. Hasta que la proporción de cloro no excede el 63-65% aproximadamente, para el polímero G se obtiene un solo valor para la energía de activación a lo largo del intervalo de temperaturas experimentado; esta energía de activación es tanto mayor cuanto más elevado es el porcentaje de cloro; por el contrario, los polímeros M e Y presentan dos energías de activación: una inferior, para las temperaturas más bajas y otra superior para las temperaturas más elevadas. Este fenómeno sólo se manifiesta en el polímero G para las muestras que contienen porcentajes de cloro superiores a los antes indicados, es decir, durante la segunda etapa de la cloración (Capítulo II).

La explicación de estos resultados podría ser la siguiente: el polímero G, al no tener secuencias formadas por unidades de una misma estructura, debe clorarse de una forma estadística a lo largo de la cadena, durante la primera etapa de la reacción ya que las unidades más clorables (las iso de las triadas heterotácticas) están estadísticamente repartidas. Estas unidades que se cloran son (11) las menos existentes a la iniciación de

la degradación térmica; el resultado de su cloración debe ser, en consecuencia, la desaparición de puntos de iniciación lo que explicaría el aumento de la energía de activación antes señalado. Durante la segunda etapa de la cloración los resultados obtenidos en el Capítulo II explican fácilmente la aparición de dos energías de activación. En efecto, por una parte aparecen unidades  $-CCl_2-$  en proporción apreciable que, como es sabido, son puntos de fácil iniciación para la degradación térmica; por otra parte, los grupos  $-CH_2-$  sindiotácticos (formando probablemente secuencias muy cortas), quedan cada vez más aislados y su presencia puede manifestarse en la cinética de la degradación; como se ha demostrado en otros trabajos (11 y 14) si bien la iniciación de la degradación es más difícil en las estructuras sindiotácticas, la propagación es mucho más fácil. Finalmente las partes de polímero clorado que no contengan grupos  $-CCl_2-$ , ni  $-CH_2-$  sindiotácticos, serán cada vez más estables al aumentar la proporción de cloro. El resultado de todo esto es que durante la segunda etapa de la cloración aparecen estructuras más fáciles de degradar lo que explica en nuestra opinión la aparición de una energía de activación más baja. Recordemos (Sección II-4-2) que la proporción de unidades  $-CCl_2-$  en el polímero G sólo es importante la segunda etapa de la cloración y que (Secciones II-4-1 y II-4-3) la proporción de sindiotacticidad aumenta con la cloración hasta el punto que durante la etapa segunda sólo aparece la banda a  $1423\text{ cm}^{-1}$  completamente simétrica.

En lo que respecta a los otros polímeros, M e Y, no es

extraño que la aparición de dos energías de activación tenga lugar a partir del propio polímero sin clorar: estos polímeros tiene una gran concentración de unidades sindiotácticas formando secuencias en las que la propagación de la degradación es muy fácil; por otra parte, (Sección II-4-3) la aparición de unidades  $-CCl_2-$  tiene lugar preferentemente por cloración de  $-CH_2-$  sindiotácticos.

En la segunda etapa de la cloración los razonamientos expuestos para el polímero G son válidos para los polímeros M e Y lo que explica los valores de las respectivas energías de activación (Tabla XV).

Los resultados cinéticos de la degradación, a pesar de las posibles imprecisiones experimentales y de las limitaciones del método de Coats para el cálculo de los termogramas, muestran una gran concordancia con los obtenidos en el Capítulo II (Sección II-4) sobre la influencia de la estereoestructura en la reacción de cloración.

El estudio de los espectros de UV-VIS de muestras de polímeros degradados al mismo porcentaje (0,3%) no ha sido desarrollado muy detalladamente en nuestra investigación. Los resultados que presentamos tienen carácter exploratorio; sin embargo, son lo suficientemente expresivos para servir de confirmación de cuanto ha sido expuesto anteriormente en esta MEMORIA.

En la figura 38 se reproducen los espectros de una pareja de polímeros clorados a diferentes porcentajes pero degradados al 0,3%.

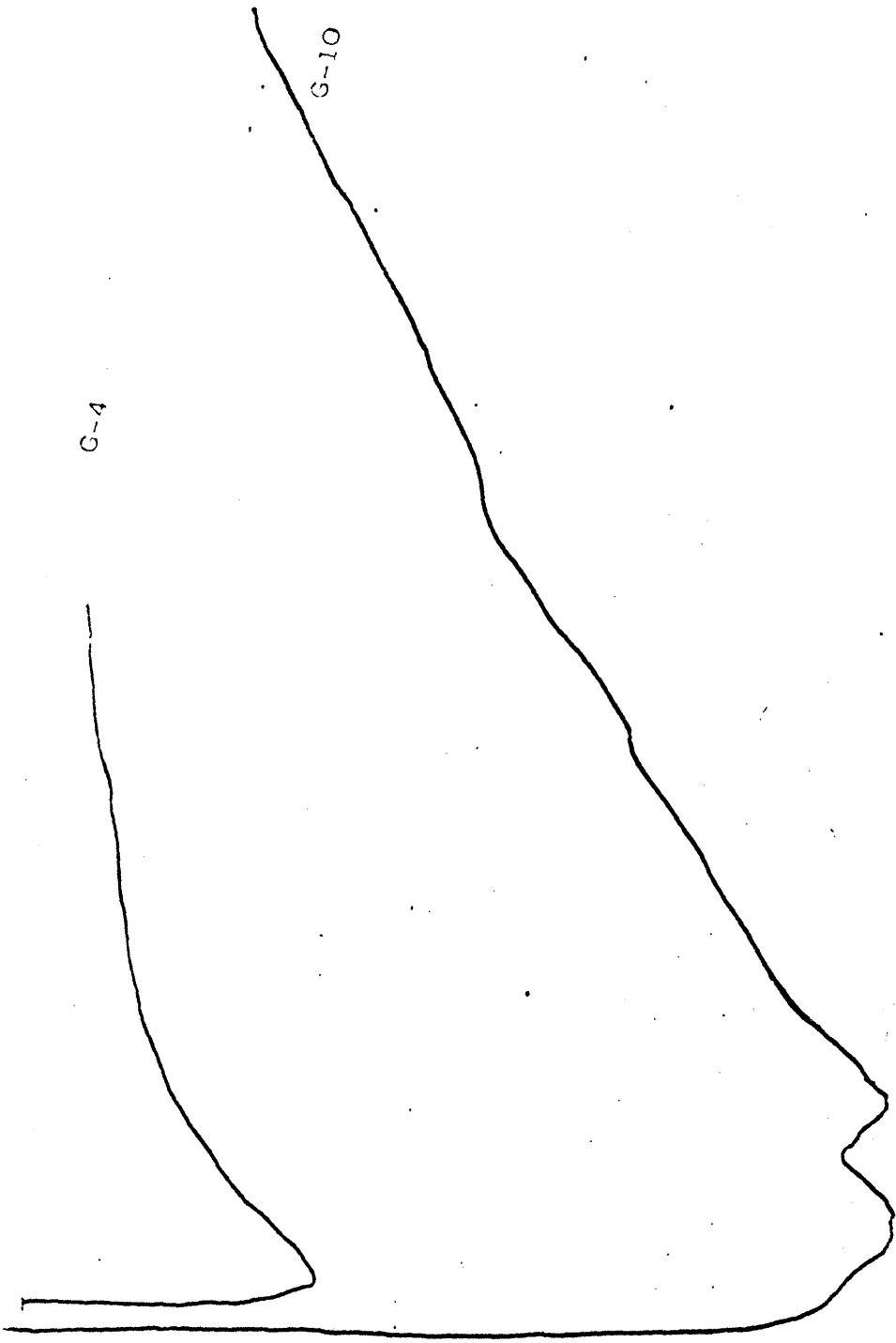


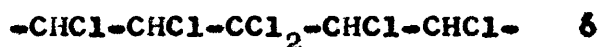
Fig. 48. Espectro UV-VIS de una pareja de PCV-Clorados -G-4 (63,5% Cl) y G-10 (67% Cl)-  
 Degradados a igual porcentaje → m $\mu$

Como puede apreciarse el máximo de absorción predominante del espectro, (es decir la longitud de secuencia poliédrica - más frecuente) es función de la sindiotacticidad del polímero - degradado. A su vez esta sindiotacticidad aumenta con el porcentaje de cloración pero el aumento se debe a que la cloración es más rápida por las partes isotácticas que por las sindiotácticas. Lo que explica que el desplazamiento entre los máximos de absorción no sea muy pronunciado. Sin embargo, si se comparan los espectros de pares de polímeros clorados siempre que el más clorado corresponda al final de la primera etapa de la cloración (60), la separación de dichos máximos de absorción es considerablemente mayor lo que confirma los resultados explorativos - indicados en la presente sección.

El hecho de que las secuencias sindiotácticas se acortan como consecuencia de la cloración, aunque ésta tenga lugar de forma menos frecuente en las partes sindiotácticas, explica que las secuencias poliédricas de los polímeros sobreclorados - sean siempre más cortas que en el caso de los polímeros de partida. El efecto es similar al de la introducción de un comonomero en proporciones crecientes (sin variar el grado de sindiotacticidad) en la cadena del PCV, problema estudiado en otro trabajo (14).

CONCLUSIONES.

- 1.- Mediante un estudio teórico se ha llegado al conocimiento detallado de las posibles unidades estereoisómeras del policloruro de vinilo y a la justificación de las bandas de absorción en el infrarrojo y señales del espectro RMN que habían sido propuestos en la bibliografía.
- 2.- Partiendo de la conclusión anterior, se ha podido determinar la estructura correspondiente a la cloración de cada una de las unidades existentes en el policloruro de vinilo. Se ha concluido la existencia de la estructura  $S_{HCl}$  hasta ahora nunca mencionada en la bibliografía.
- 3.- Las variaciones típicas en el espectro de infrarrojo al clorar el policloruro de vinilo han podido ser interpretadas. Las bandas que aparecen a 745 y 790  $cm^{-1}$  están asociadas a la aparición de unidades,  $-CCl_2-$  que pueden formar parte de secuencias:



- 4.- Contrariamente a lo que ha sido publicado hasta ahora, la reacción de cloración transcurre de forma diferente para las estructuras estereoisómeras del policloruro de vinilo. El hecho más destacable es que la diada isotáctica de las triadas heterotácticas es la estructura más sensible a la cloración. Igualmente se ha demostrado que la formación -

de unidades  $-CCl_2-$  tiene lugar preferentemente por cloración de grupos  $-CH_2-$  y que esta cloración ocurre cuando la cloración de las diadas isotácticas antes mencionada ha transcurrido de forma completa para dar lugar a estructuras  $-CHCl-$ . En consecuencia, la cloración se produce en dos etapas bien diferenciadas: la primera se producen unidades  $-CHCl-CHCl-$  por cloración de los grupos  $-CH_2-$  preferentemente isotácticas. En la segunda etapa, al mismo tiempo que los grupos  $-CHCl-CHCl-$  procedentes de las unidades  $-CH_2-CHCl-$  más difíciles de clorar, se producen unidades  $-CCl_2-CHCl-$  por cloración de grupos  $-CH_2-$  preferentemente sindiotácticos.

- 5.- La influencia de la tacticidad en la reacción de cloración del PCV ha quedado demostrada. A medida que la reacción progresa, el grado de sindiotacticidad aumenta por el hecho de que las estructuras isotácticas se cloran más rápidamente que las sindiotácticas. En la segunda etapa de la cloración no existen prácticamente más que estructuras sindiotácticas. Como se ha visto en las conclusiones anteriores, la influencia de la tacticidad se manifiesta igualmente en el mecanismo de la reacción de cloración.
- 6.- La cinética de la degradación térmica de los polímeros clorados concuerda con los resultados anteriores que permiten explicar la aparición de dos energías de activación en la segunda etapa de la reacción. Por el contrario, la aparición de dos energías de activación en la degradación de -

polímeros clorados durante la primera etapa, depende de la tacticidad del polímero de partida (Sección III-4).

- 7.- El estudio de los espectros UV-VIS de muestras de polímeros clorados degradados al 0,3% muestra la evolución de la tacticidad durante la reacción de cloración, confirmando así las anteriores conclusiones.

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

=====

- 1) Pechiney- St. Gobain, Brit. Patent, 842, 690 (July, 27, 1960).
- 2) C.S. Marvel, J.N. Sample, y M.F. Roy.  
J. Am. Chem. Soc., 61, (12), 3421 (1939)
- 3) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 61, 1518 (1939)
- 4) E.J. Arlman, J. Polymer Sci 12, 547 (1954).
- 5) W.I. Bengough y H.M. Sharpe, Makromol. Chem. 66, 45 (1963).
- 6) N. Grassie y E.M. Grant, IUPAC International Macromol. Chem.  
Praga, 1965.
- 7) C.H. Bamford y D.F. Fenton, Polymer 10, 63 (1969)
- 8) D. Braun, Conferencia pronunciada en el XXXVII Congreso Interna-  
cional de Química Industrial. Memoria. Tomo II (1967) Madrid.
- 9) A. Crosato-Arnaldi, O. Palma, E. Peggion y G. Talamini,  
J. Appl. Polymer Sci. 8, 747 (1964).
- 10) A. Guyot, P. Roux y P. Quiang Tho,  
J. Appl. Polymer Sci., 9, 1823 (1965).
- 11) M. Carranza y J. Millán. Tesis Doctoral (En prensa).
- 12) J. Millán y G. Smets. Makromol. Chem. 121, 275 (1969).
- 13) J. Millán and E. Niño, IUPAC Inter. Symp. Macromol. Chem.  
Budapest (1969).
- 14) J. Guzmán y J. Millán. Tesis Doctoral (En prensa).
- 15) E. Pinzón, J. Millán y F. Arranz. Tesis Doctoral (En prensa).
- 16) D. Doskočilová, J. Štokr, B. Scheneider, H. Pivcová, M. Kolinský,  
J. Petránek y D. Lím, Preprint P5, I.U.P.A.C.  
Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
- 17) S. Krimm y S. Enomoto, J. Polymer Sci., A-2, 669 (1964).
- 18) F.A. Bovey y G.V. Tiers, J. Polymer Sci., 44, 73 (1960)

- 19) H. Gernar, K.H. Hellwege y U. Johnsen, Makromol. Chem. 60, 106 (1963).
- 20) P. Quang Tho. Polymer Letters, 7, 103 (1969).
- 21) M.L. Huggins, J. Am. Chem. Soc. 66, 1991 (1944).
- 22) J.W.L. Fordham, J. Polymer Sci., 39, 321 (1959).
- 23) J.T. Barr, Jr. "Vinyl and Vinylidene Chloride Polymers and Copolymers", in W. M. Smith, ed., Manufacture of Plastics, Vol. I. Reinhold Publishing Corp., New York, 1964, p.313
- 24) A. Guyot y P. Quang Tho, Compt. Rendus, 256, 165 (1963).
- 25) G.A. Razavaev, A. Sangalov, K.S. Minsker, N.S. Radovskaya, Dokl, AN SSSR, 160, 1, 143-144 (1965).
- 26) J.W. Colette, J. Org,Chem. 28, 2489 (1963).
- 27) A. Nakajima, H. Hamada y S. Hayashi, Makromol. Chem. 95, 40 (1966)
- 28) H. Wagner, Microchemica Acta, 16 (1957)
- 29) F. Danusso, G. Moraglio y S. Gazzera. Chim. Ind. Milano, 36, 883 (1954).
- 30) P. Berticat, J. Chim. Phys., 64, 892 (1966).
- 31) J. Chapman, J. Chem. Soc. Jap., 57, 465 (1954).
- 32) Z. Csuros, M. Groszmann y B. Zsuffa, Periodica. Polytechn., 2, 59 (1958).
- 33) H. Ohe, J. Soc. Chem. Ind. Jap., 45, 67, 1942.
- 34) O. Lancini. Ital., 427792, 1947.
- 35) Dow Chemical Ger., 1113088, 1961.
- 36) R.G.R. Bacon, W. Evans to ICI, US 2379409, 1945
- 37) B.F. Goddrich, Belg., 630184, 1963
- 38) Montecatini, Ital., 650823, 1963.
- 39) Dynamic Nobel A.G. Belg. 618984, 1962

- 40) Zoltau Wolkober, High Temperatura resistance and Thermal degradation of polymers, Gordon and Breach Science Publisher, nº 7, pp. 200-210.
- 41) W. Trautvetter, Kunststoffe Plastics, 13, 54 (1966)
- 42) J. Petersen y B. Ranby, Makromol. Chem., 102, 83 (1967).
- 43) H. Germar, Makromol. Chem., 86, 89 (1965).
- 44) D. Frediksen y J.A. Crowo, Makromol. Chem., 100, 231 (1967).
- 45) G. Svegliado y Z. Grandi, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1133 (1969).
- 46) P. Quang Tho, European Polymer Journal, 4, 265 (1968).
- 47) S. Sobajima, N. Takagai y H. Watase, J. Polymer Sci.A-2, 6, 223, (1968).
- 48)
- 49) M. Kolinky y col. J. Polymer Sci., A1, 9, 791 (1971).
- 50) K. Fukawa, T. Koden, M. Matsuii, H. Doto, Kogyo Kagaku Zosshi, 65, 284 (1962).
- 51). V.R. Allen y R.D. Young, J. Polymer Sci., A-1, 8, 3123 (1970).
- 52). S.Krimm, V. Folt, J. Shipman, y A. Berens, J. Polymer Sci., A-1, 262, (1963).
- 53) T. Shimarouchi y M. Tasumi, Bell. Chem. Soc. Japan, 34, 359 (1961).
- 54). S. Narita, S, Ichinohe y S. Enomoto, J. Polymer Sci., 37, 263 (1959).
- 55) R.R. Stromberg, S.Straus y B.G. Achhammer, J. Polymer Sci, 35, 355 (1959).
- 56) A.W. Coats y A.W. Redfern, Nature 201, 68 (1964).
- 57) E.S. Freeman y B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394 (1958)
- 58) D.A. Anderson y E.S. Freeman, J. Polymer Sci., 54, (1961).
- 59) D. Braun, Macromolecular Chemistry-6. (1970) Butterworths. Londres.
- 60) Trabajo en curso en nuestro laboratorio.