

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



TESIS DOCTORAL

**Estudio de las reacciones de policondensación del 3, 9 -(2-dihidroxietil) - 2, 4, 8, 10 - tetraoxaspiro (5,5) - undecano con formaldehído, fosgeno, diésteres y diisocianatos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Rafael Vallve Roig**

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326698558

T1  
660  
VAL

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE POLICONDENSACION DEL 3,9-(2-DIHIROXIETIL)-  
-2,4,8,10-TETRAOXASPIRO-(5,5)-UNDECANO CON FORMALDEHIDO, FOSGENO, DIESTERES  
Y DIISOCIANATOS.-

M E M O R I A

que presenta

RAFAEL VALLVE ROIG

para aspirar al grado de

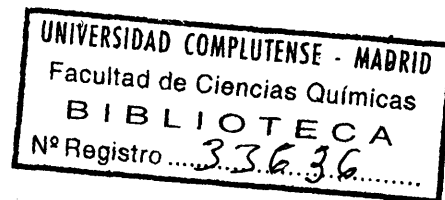
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Instituto de Plásticos y Caucho

del

Patronato "Juan de la Cierva"

C.S.I.C.



b25087356  
i37557075

A la memoria de

JOSEP ROIG I RAVENTÓS

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

Así mismo agradezco al Dr. D. Roberto A. Sastre Muñoz su apoyo y orientación constante. Al Dr. D. J. L. Acosta Luque por su colaboración prestada.

Madrid, Junio de 1972

- I N D I C E -

	Página
Introducción . . . . .	7
Principios estructurales determinantes de las propiedades técnicas de las macromoléculas . . . . .	8
Esquema y objetivos . . . . .	21
I Síntesis del 3,9-(2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano (DAP-OH) . . . . .	29
Parte experimental . . . . .	36
Síntesis del DAP-OH . . . . .	36
Procedimiento en cuatro etapas . . . . .	37
Procedimiento en dos etapas . . . . .	39
II Policondensación del DAP-OH con formaldehído . . . . .	42
Parte experimental . . . . .	53
Técnica operatoria . . . . .	54
Estabilización por tratamiento con amina . . . . .	55
III Policondensación de DAP-OH con fosgeno . . . . .	66
Parte experimental . . . . .	77
Ensayo de policondensación . . . . .	77
IV Policondensación del DAP-OH con ésteres de los ácidos succínico, adípico, sebácico y tereftálico . . . . .	87

	Página
Parte experimental . . . . .	101
Técnica de policondensación . . . . .	101
Determinación de pesos moleculares mediante índices de hidroxilo . . . . .	103
V Policondensación de DAP-OH con 4,4' diisocianato de difenilmetano . . . . .	109
Parte experimental . . . . .	122
Ensayo de policondensación . . . . .	123
VI Entrecruzamiento de los polioxaspiros sintetizados..	139
Parte experimental . . . . .	144
VII Discusión . . . . .	146
VIII Conclusiones . . . . .	153
Bibliografía . . . . .	

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

PRINCIPIOS ESTRUCTURALES DETERMINANTES DE LAS PROPIEDADES  
TECNICAS DE LAS MACROMOLECULAS. (1,2)

Una importante parte de la investigación actual sobre polímeros trata de lograr por combinación y modificación de las estructuras existentes la mejora de ciertas propiedades que hagan posible su utilización como unidades estructurales receptoras de cargas. Para ello no basta con mejorar una sola propiedad, por ejemplo la resistencia a la tracción, hasta valores altísimos, sino que es necesario conseguir una combinación de varias propiedades que hagan al material polimérico prácticamente valioso y atractivo para una aplicación especial. Por ejemplo, para utilizar un material como fibra se requieren, entre otras propiedades, las siguientes: alto modulo, alta resistencia a la flexión, alto punto de fusión, buena capacidad de teñido y buena capacidad de recuperación después de retirar el esfuerzo aplicado.

Con objeto de comprender los objetivos que llevaron a la realización del trabajo que constituye esta Memoria creemos de interés revisar brevemente los distintos principios estructura-

les con ayuda de los cuales ha sido posible lograr materiales adecuados, explorar y especular como pueden todavía alcanzarse mejores propiedades combinando adecuadamente varios de los principios estructurales básicos.

De forma general puede decirse que son tres los principios fundamentales de incidencia directa sobre las propiedades de los polímeros, a saber:

- a) Cristalización
- b) Entrecruzamiento
- c) Rigidez de la cadena

Veamos el valor de cada uno de estos principios y las posibilidades de combinación de los mismos.

La cristalización es una propiedad muy valiosa en las macromoléculas lineales y flexibles en cuanto a su incidencia sobre las propiedades mecánicas y térmicas. Así, el polietileno, a pesar de ser un material no polar con débiles enlaces intermoleculares, es rígido, funde a temperatura relativamente alta (130°C), tenaz, e insoluble a temperatura por debajo

de 80°C, todo ello como consecuencia sólo de su fuerte tendencia a cristalizar, esto es, a formar zonas de elevado orden lateral. Lo mismo se puede decir del polipropileno isotáctico con punto de fusión de 170°C y del poliestireno que funde alrededor de 230°C. Si junto con una alta regularidad de la macromolécula existe una cierta atracción intermolecular entre cadenas, bien por la presencia de grupos polares (poli-cloruro de vinilideno, polióxido de metileno), o bien por la aparición de puentes de hidrógeno (Alcohol polivinílico, poliamidas, poliureas, etc) el resultado es una mejora muy importante de las propiedades mecánicas y térmicas.

En todos estos casos se trata de moléculas con cadena intrinsecamente flexibles y arquitectura regular que tienen una clara tendencia a formar zonas cristalinas dentro de las cuales existe una acumulación ordenada de fuerzas intermoleculares dando lugar a una mayor rigidez y al reforzamiento de la estructura, hasta el extremo de que el sistema se hace duro, difícil de reblandecer e insoluble.

El fenómeno de la cristalización de macromoléculas flexibles y lineales ha conducido a numerosas aplicaciones prácticas de gran valor y su estudio detenido ha arrojado importan-

tes datos, proporcionando un conocimiento bastante satisfactorio de hechos fundamentalmente empíricos, permitiendo la racionalización y fundamentación de los mismos.

A través del entrecruzamiento químico de moléculas largas y flexibles pueden mejorarse también propiedades de gran interés entre otras, módulo y tracción, resistencia térmica, insolubilidad etc. El caucho es un gran ejemplo a este respecto. Al reducirse la movilidad original de los segmentos de las cadenas individuales, estableciendo entrecruzamientos carbono-azufre y azufre-azufre localizados y fuertes, el material se hace rígido, difícil de reblandecer y menos soluble. Si se continúa introduciendo más y más entrecruzamiento, haciéndose más pequeño y tupido el enrejado, el sistema se hace más rígido progresivamente hasta que finalmente se llega al caucho duro o Ebonita, un material que es muy rígido y completamente insoluble.

El efecto del entrecruzamiento depende pues principalmente de los siguientes factores:

a) Longitud del espaciado en el entrecruzamiento, ya que entrecruzamientos muy cortos como el enlace directo entre áto-

mos de carbono de dos cadenas a través de puentes metileno, o enlaces-S- y -S-S- crean rigidez y difícil reblandecimiento, mucho antes que entrecruzamientos más largos como pueden darlo las diaminas, diepóxidos, diolefinas, diisocianatos y otros. Al parecer, las cadenas relativamente flexibles, de tales entrecruzamientos, permiten mantener la movilidad de los segmentos aún si los puntos de unión están relativamente próximos, dando lugar a entramados tridimensionales de gran resistencia, tenacidad y capacidad de recuperación.

b) La naturaleza química de los entrecruzamientos no tiene mucha relación con el efecto mecánico y térmico que produce, pero puede ser muy importante para su resistencia a temperaturas elevadas, así como a los agentes químicos. . Así el entrecruzamiento a base de uniones carbono-carbona es muy resistente a ambas influencias, los entrecruzamientos de sulfuro (-S-), bisulfuro (-S-S-) y éster (-CO-O-) son muy resistentes al calor y a los álcalis, los de tipo acetal (-O-CH<sub>2</sub>-O-) son sensibles a los ácidos y los de tipo uretano (-NH-CO-O-) a la ruptura por temperaturas elevadas. Según cual sea la naturaleza del polímero base existen una variedad de agentes de entrecruzamiento para elegir, lo cual hace posible un entramado tridimensional con las propiedades deseadas. La flexibilidad de

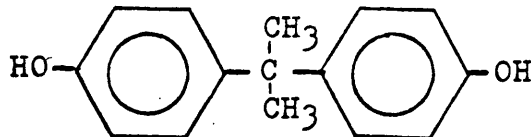
la cadena influencia también considerablemente la flexibilidad del material final entrecruzado.

c) La incorporación de cargas reforzantes puede dar lugar a un efecto similar al logrado por el entrecruzamiento. El término reforzante se refiere a que existe un contacto íntimo entre la carga y las cadenas del polímero en dimensiones moleculares y que existen fuerzas de adsorción fuertes que fijan e inmovilizan las cadenas del polímero a la superficie de las partículas de la carga (relleno).

La cristalización es un efecto físico que tiene lugar a cualquiera y todas las temperaturas, estando muy influenciado por factores físicos, tales como la orientación y el hinchamiento. La rigidez y resistencia de los polímeros cristalinos procede de los enlaces entre las cadenas orientadas, en gran número y regularmente espaciadas, siendo individualmente enlaces débiles de segundo orden. En el material entrecruzado, los enlaces entre las cadenas están perfectamente localizados, siendo individualmente fuertes, enlaces de primer orden, estando distribuidos al azar en el sistema. La cristalización es un fenómeno reversible mientras que el entrecruzamiento es irreversible siendo la técnica utilizada para producir materiales

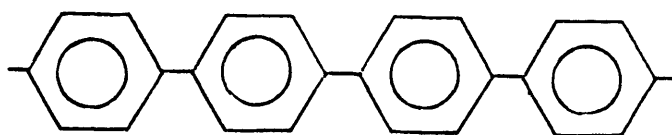
termoestables.

Se puede lograr un efecto parecido al de la cristalización y el entrecruzamiento (rigidez, difícil reblandecimiento, y poca solubilidad) incorporando rigidez en las cadenas individuales, de tal forma que quede restringida la movilidad de sus segmentos. Recientemente se han preparado numerosos polímeros substancialmente amorfos y termoplásticos formados por unidades que imparten gran rigidez y muy alto punto de reblandecimiento. Los primeros ejemplos comerciales de este tipo de materiales fueron los policarbonatos y las resinas epoxi lineales, basadas ambas en Bisfenol A:



Representantes más recientes son los polibencimidazoles, polimidias y polifeniloxazoles los cuales pueden resistir temperaturas de hasta 500°C por largos periodos de tiempo. Otras

moleculas bajo estudio como candidatos en el campo de los materiales resistentes a temperaturas elevadas estan basados en cadenas aromáticas, como el polifenileno:

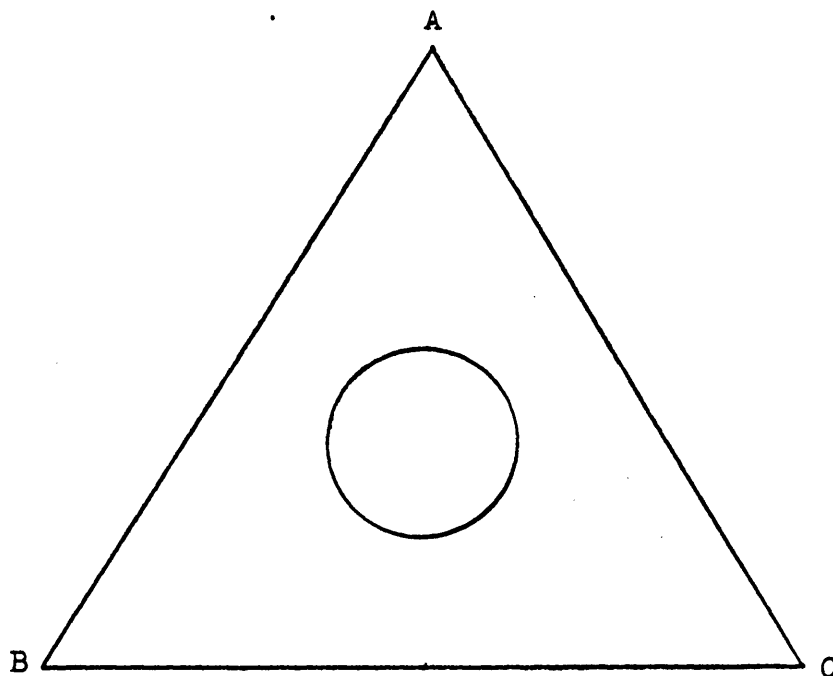


los cuales no se pliegan o doblan a una temperatura relativamente elevada, porque la rotación alrededor del enlace sencillo carbono-carbono entre los anillos fenilénicos combinados en "para" sólo pueden dar lugar a ángulos diferentes entre los planos de anillos consecutivos, pero no a un plegado de la cadena principal. Los representantes de estas especies son de hecho muy rígidos, funden muy alto, poseen una tendencia marcada a cristalizar y son muy solubles. Esta combinación de propiedades de gran valor no se ha puesto todavía en utilización práctica porque los polifenilenos hasta hoy conocidos poseen un intervalo de peso molecular relativamente bajo. Introduciendo un enlace éter entre los grupos fenilos (polioxifenileno) se logra mantener una rigidez relativamente alta, pudiendose

verificar el doblado o cambio de dirección de la cadena, aunque la capacidad de rotación esté notablemente inhibida por la presencia de los anillos aromáticos en cada lado de los átomos de oxígeno.

Estos ejemplos muestran con claridad que existen muchas posibilidades para preparar cadenas largas y rígidas y que en todos los casos las propiedades de los materiales resultantes confirman aquellas que cabía esperar de ellos.

La existencia de tres caminos diferentes e independientes para establecer compromisos favorables de propiedades valiosas, estimuló la exploración de combinación de estos principios para ver si conducían aún a mejores resultados. Para hacer una revisión convenientes de tales combinaciones consideremos un triángulo en el que los tres principios: cristalización (A), entrecruzamiento (B) y rigidez de la cadena (C) se representan por sus tres vértices.



En el vértice A se encuentran gran número de polímeros con cadenas flexibles, termoplásticos y cristalizables, los cuales muestran propiedades de tracción, temperatura etc. adecuadas para su utilización como fibras y películas. Entre otros podemos citar el polietileno, polipropileno, polioximetileno, alcohol polivinílico, policloruro de vinilideno y

poliamidas.

En el vértice B se encuentran los sistemas muy entrecruzados, típicamente termoestables, como los cauchos duros, las resinas de fenol-úrea y melamina-formaldehído, poliésteres muy reticulados etc.

Pertenece al vértice C las resinas termoplásticas, amorfas o de baja cristalinidad, con alto intervalo de reblandecimiento y difícil o impedida rotación, bien por sustituyentes voluminosos ( poliestireno, polimetacrilato de metilo, copolímeros ABS) o bien por rigidez de la propia estructura de la espina dorsal ( policarbonatos, poliésteres lineales, polióxido de fenileno etc.).

Por combinación de dos de estos principios, lo cual se correspondería con los lados del triángulo, se logran mejoras y propiedades valiosas, alcanzándose características propias de ambos principios. Así por ejemplo, la línea AC incluye a polímeros con alta rigidez y con regularidad adecuada para la cristalización; ejemplos comerciales podemos citar entre otros, el politereftalato de etilenglicol (tergal) en el que

las unidades parafenilénicas introducen suficiente rigidez en la cadena para elevar su punto de fusión hasta 260°C manteniendo una cristalinidad relativamente alta. La celulosa es otro ejemplo en el que se combinan rigidez y regularidad, obteniéndose propiedades de formador de fibras y películas excelentes. La presencia de cadenas sustancialmente rígidas origina elevada resistencia a la tracción y alto punto de fusión para grados de cristalinidad relativamente bajos.

En el lado AB se encuentran todos los cauchos que están moderadamente entrecruzados y que cristalizan al ser estirados (caucho natural, cis-polibutadieno, neopreno y otros). Según cual sea el grado de entrecruzamiento se encontrarán más o menos cerca de B.

En la línea CB se combina la rigidez con el entrecruzamiento. Ejemplos que entran dentro de esta línea son, entre otros, las resinas epoxi que tienen como base elementos de cadena rígida, tales como el bisfenol A, los acetales cíclicos del pentaeritritol y dos copolimetaacrilatos de metilo y alilo, los cuales son susceptibles de entrecruzamiento con la consiguiente elevación del punto de distorsión al calor.

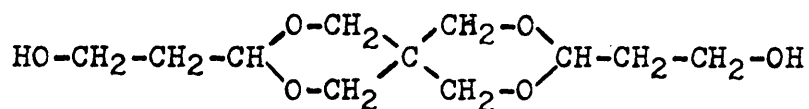
En 1964 el profesor H. Mark ya señalaba el interés de estudiar y explorar la zona interior del triangulo ABC, combinando adecuadamente los tres principios referidos con vistas a lograr polímeros o sistemas poliméricos con propiedades superiores a los actuales.

En ese sentido va dirigido precisamente el estudio exploratorio que se describe en esta Memoria.

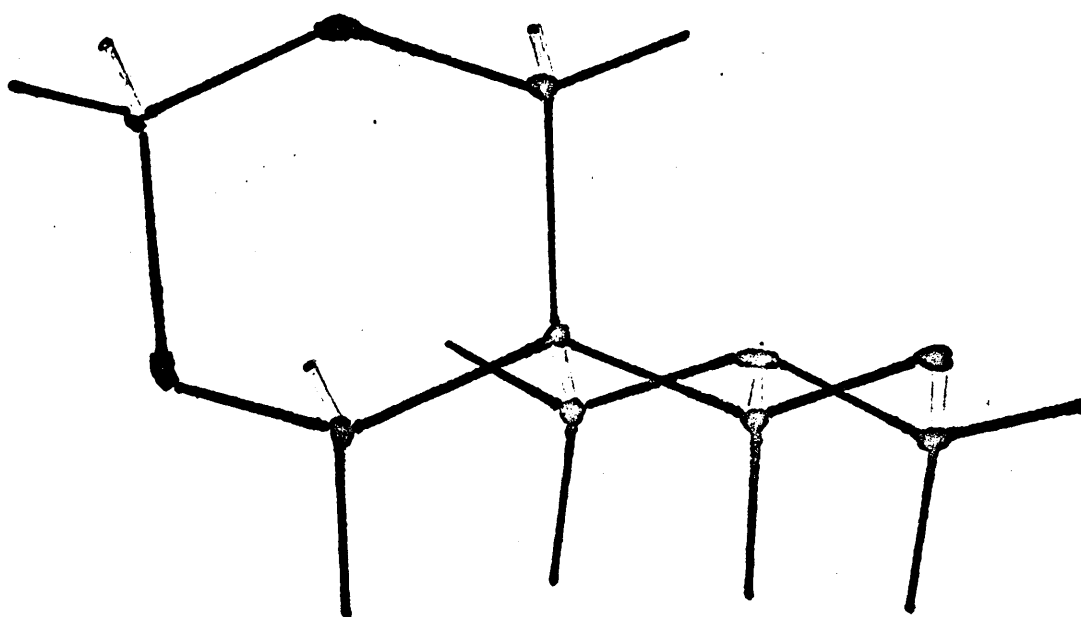
ESQUEMA Y OBJETIVOS.-

El presente trabajo constituye un intento de síntesis de polímeros que respondan al concepto expuesto en el apartado anterior, esto es, al de combinar en un mismo polímero los tres principios fundamentales de cristalización, entrecruzamiento y rigidez de cadena.

Como sustancia básica utilizada para el logro de polímeros de las características reseñadas hemos utilizado un nuevo glicol sintetizado en nuestros laboratorios, el 3,9-di-(2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano (DAP-OH) cuya fórmula damos a continuación:



Dicho glicol presenta una áalta rigidez como consecuencia de la posición fija de los anillos dioxano, con conformación silla-silla (3) tal como muestra la siguiente figura:



La incorporación de esta agrupación en polímeros de condensación debe impartir alta rigidez en las cadenas, facilitando, de no existir sustituyentes que lo impidan, el ordenamiento y empaquetamiento de las macromoléculas.

La posibilidad de apertura de los anillos por medio de catalizadores adecuados y calor puede dar lugar a entrecruzamiento de los mismos lograndose así incluir los tres principios referidos en el apartado anterior dentro de un mismo sistema polimérico.

En términos muy generales la investigación realizada y que ha dado lugar a la presente Memoria comprende la preparación y estudio de policondensados cristalinos o semicristalinos resultado de la reacción del glicol DAP-OH con formaldehído, ésteres, fosgeno e isocianatos y la exploración de las posibilidades de apertura de los ciclos dioxanos.

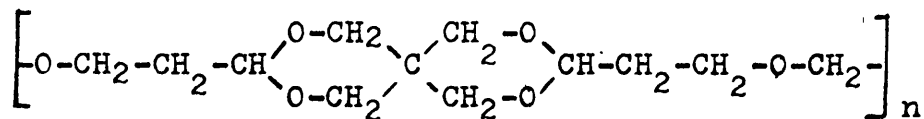
Con algo más de detalle exponemos a continuación el esquema del trabajo realizado.

I) Síntesis del 3,9-di-(2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano a partir de acroleína y pentaeritrita.

Para esta síntesis se han conseguido dos caminos: uno que responde fundamentalmente a lo realizado con anterioridad (4) y que requería cuatro pasos bien definidos, y un segundo diri-

gido a reducir el número de etapas y a lograr condiciones de alto rendimiento con objeto de lograr un producto base de partida con costos de preparación que permitan pensar en una realización práctica en el caso de que las propiedades de los polímeros preparados así lo justifiquen.

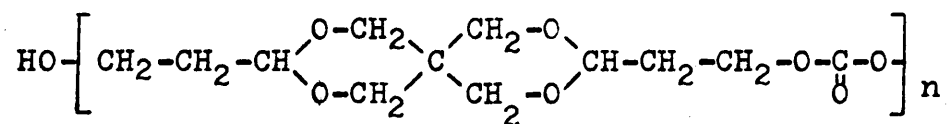
II) Síntesis y estudio de poliformales resultantes de la reacción de policondensación del DAP-OH con formaldehído, de fórmula general:



A través de la unión  $\text{-O-CH}_2\text{-O}$  se logra así enlazar la agrupación 2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano consigo mismo obteniéndose un polímero muy regular el cual dará información sobre las propiedades derivadas de la estructura tetraoxaspiro.

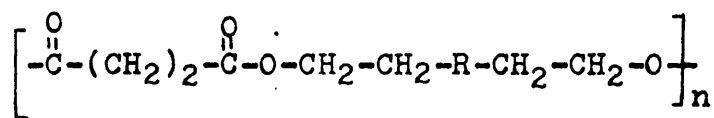
III) Síntesis y estudio de policarbonatos resultantes de

la reacción de policondensación del DAP-OH con fosgeno de fórmula general:

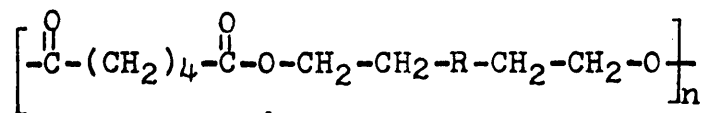


En este caso la diferencia con el anterior estriba en el grupo de enlace entre los sistemas tetraoxaspiro, lograndose aquí también un polímero regular y rígido.

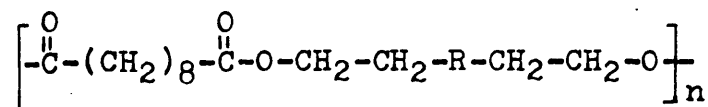
IV) Síntesis y estudio de poliésteres resultantes de la condensación de DAP-OH con ésteres de los ácidos succínico, adípico, sebácico y tereftálico de fórmula general:



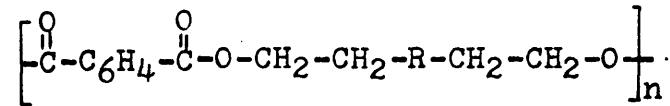
succínico-DAP-OH



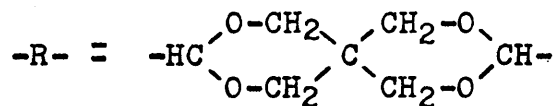
adípico-DAP-OH



sebácico-DAP-OH

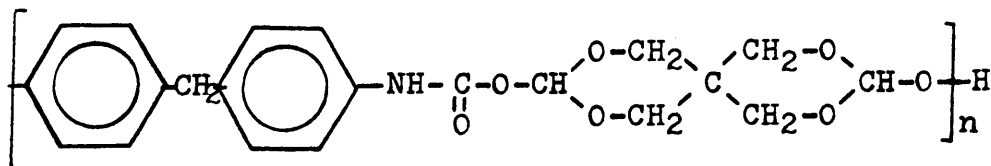


tereftálico-DAP-OH



Se combinan aquí la estructura tetraoxaspiro del DAP-OH con cadenas lineales hidrocarbonadas en los casos del succinato y adipato y sebacato y con un ciclo rígido y muy estable en el caso del tereftalato y enlazados en ambos casos con el grupo éster.

V) Síntesis y estudio de poliuretanos resultantes de la condensación del DAP-OH con 4,4' diisocianato de difenilmetano, de formula general:



Incluimos aquí junto con la estructura rígida del difenilmetano el grupo uretano que introduce uniones por puentes de hidrógeno lo cual debe incidir de forma acusada sobre el punto de fusión del policondensado.

En todos los casos se midieron y registraron puntos de fusión, diagramas termogravimétricos y de Rayos X y se estu-

dió la reacción de condensación, investigandose la influencia de las condiciones de reacción sobre el peso molecular, punto de fusión, estabilidad etc.

VI) Estudio exploratorio sobre las reacciones de entrecruzamiento de los policondensados sintetizados, determinandose condiciones y características de los materiales resultantes.

- I -

S I N T E S I S D E L

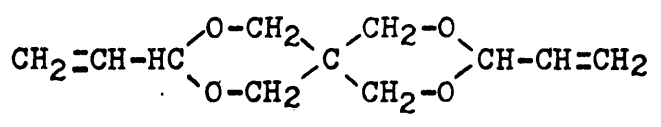
3,9-DI-(2-HIDROXIETIL)-2,4,8,10-TETRAOXASPIRO-(5,5)-  
UNDECANO (DAP-OH)

Tal como se indica en la Introducción se han seguido dos caminos para la preparación del 3,9-di-(2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano. Uno de ellos se basa en los trabajos de J.L. Mateo y O. Ruiz Murillo (5,6) lográndose preparar el referido glicol con rendimientos relativamente bajos (39% referido a la pentaeritrita inicial) después de cubrir las cuatro etapas esquematizadas en la página siguiente.

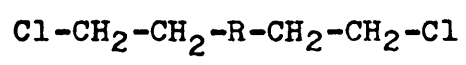
El, otro camino seguido (nuevo procedimiento) permite en dos etapas o pasos lograr rendimientos relativamente altos del glicol, partiendo también de acroleína y pentaeritrita.

Para una mejor comprensión de las reacciones que ocurren en dichos procesos veamos algunos aspectos cinéticos generales relativos a la condensación ácida de un aldehído con un glicol.

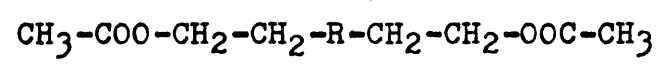
La presencia de un grupo aceptor de electrones, bien en el aldehído o bien en el alcohol, favorece la formación del acetal. Así, las constantes de equilibrio correspondientes a las reacciones acetaldehído-etanol y bromo-acetaldehído-etanol son respectivamente 0,0744 y 0,1121 (7,8).



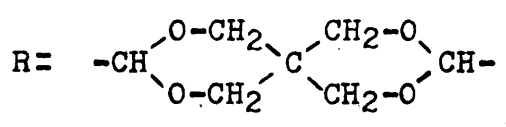
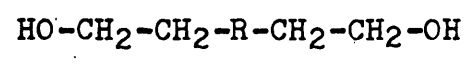
HCl (seco)



CH<sub>3</sub>-COONa

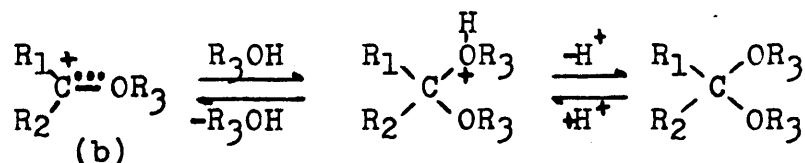
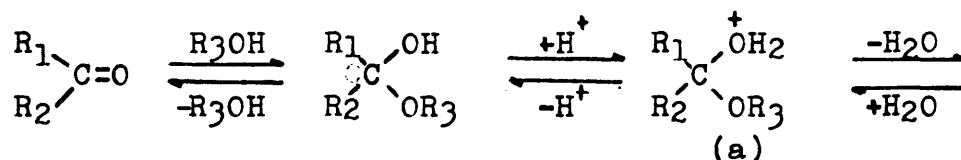


NaOH



La formación de acetales viene afectada adversamente por la estabilización del doble enlace carbonilo por conjugación. Las constantes de equilibrio para las reacciones acroleína-etanol y crotonaldehído-etanol son, respectivamente 0,00455 y 0,3063 (7).

El mecanismo de la formación de acetales es el siguiente (8):



La etapa determinante de la acetilación es la formación del catión b a partir del hemiacetal protonado a. La presencia de grupos alquilo, dobles enlaces y grupos fenilos aumenta la velocidad de reacción, mientras que los sustituyentes

aceptores de electrones disminuye en dicha velocidad. Esta magnitud cambia, pues, respecto a los sustituyentes de forma opuesta a como lo hace la constante de equilibrio. Adkins y Adams (9) señalan que el etanol reacciona cuarenta veces más rápido con benzaldehído que con acetaldehído.

La acetilación se encuentra muy favorecida cuando se forma un acetal cíclico (por un factor del orden de  $10^4$ ), siendo posible obtener acetales cíclicos aún en solución acuosa (10).

Basandonos en esa facilidad de acetilación cuando se forma un acetal cíclico se intentó preparar el 3,9-di-(2,cloroetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano directamente por reacción de acroleína, pentaeritrita y HCl seco. Este último actúa como catalizador y como agente de hidroclicación tanto de la acroleína como del dialiliden-pentaeritrita formado. Los rendimientos obtenidos cuando se trabaja en disolución de cloroformo y con paso continuo de HCl seco fué superior al 90%. Una guía de interés para el trabajo fueron las experiencias de U. Faass y H. Hilgert (11) dirigidas a la preparación del 2-cloro-etil-dioxolano, quienes consiguen rendimientos del orden del 50% añadiendo acroleína al glicol saturado con HCl.

De acuerdo con los datos cualitativos existentes acerca de la hidroclicación de acroleína (12) y de dialiliden-pentae-  
ritrita (13) junto con las consideraciones cinéticas referidas  
anteriormente sobre formación de acetales debemos suponer que  
ocurren simultáneamente las dos condensaciones, esto es, acro-  
leína-pentae-ritrita, y 2-cloro-propionaldehido-pentae-ritrita  
y por consiguiente también simultáneamente las hidroclicacio-  
nes de acroleína y dialiliden-pentae-ritrita. La álta concen-  
tración de HCl debe favorecer la reacción de condensación.

Antes de realizar la síntesis del 3,9-di-(2-hidroxietyl)-  
2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano a través de la prepara-  
ción del acetato por reacción del derivado halogenado en ace-  
tato sódico se intentó la sustitución de los cloros por reac-  
ción con NaOH, OAg<sub>2</sub>, y OPb sin resultado positivo. El rendi-  
miento de glicol en la reacción con acetáto sódico era relati-  
vamente bajo, del orden del 52,5%. Ello nos llevó a experimen-  
tar en autoclave, a temperaturas por encima de los 140°C, la  
reacción directa de sustitución de los cloros por OH. A 150°C  
se logra la reacción del derivado halogenado con NaOH dando  
áltos rendimientos del glicol deseado (92,8%), el cual se re-  
cupera puro haciendo pasar el extracto etéreo por una columna  
de alúmina, utilizando cloroformo como eluyente.

El nuevo camino seguido, preparación del 3,9-(2-cloroetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano por reacción en un sólo paso de pentaeritrita-acroleína-HCl, seguido por la reacción en autoclave a 150°C con disolución acuosa de NaOH- permite pues obtener el glicol base del presente trabajo en solo dos pasos con rendimientos altos.

- EXPERIMENTAL -

MATERIALES.-

Acroleína.- Procedente de la firma Fluka A.G. se rectificó en una columna de anillos Fenske, recogiendo la fracción 52-52,8°C sobre hidroquinona (0,2-0,4%).

Cloruro de hidrógeno.- Se preparó por reacción de cloruro sódico con ácido sulfúrico haciéndose borbotear el gas desprendido en sulfúrico para eliminar la humedad. En las experiencias últimas se utilizó HCl de una botella a presión suministrada por Fluka A.G.

Los demás materiales utilizados, pentaeritrita, glicolmonoetiléter, acetato sódico, hidróxido sódico etc, se emplearon tal como venían de procedencia bajo la denominación de puros.

SINTESIS DEL 3,9-DI-(2-HIDROXIETIL)-2,4,8,10-TETRAOXASPIRO-(5,5)-UNDECANO.-

Tal como se ha referido se siguieron dos caminos para

llegar al nuevo glicol, partiéndose en ambos de la acroleína y de la pentaeritrita. El primero se realiza en cuatro etapas o pasos y el segundo se simplifica en dos. Describimos a continuación la forma de preparar el glicol tetraoxaspiro mencionado siguiendo las dos guías.

Procedimiento en cuatro etapas.- Comprende la síntesis del 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano, hidroclicloración de este, reacción del derivado halogenado preparado con acetato sódico y saponificación del diacetato obtenido.

a) Síntesis del 3,9-(2-divinil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano.-

En un reactor de vidrio de 6 litros provisto de tres bocas y equipado con un agitador y un separador de fases con refrigerante de reflujo se introdujeron 856 gramos de acroleína (15,2 moles), 816 gramos de pentaeritrita (6 moles), 1000 c.c. de benceno y 7,68 gramos de ácido paratoluensulfónico. Trás cuatro horas de reflujo se habían extraído 210 c.c. de agua y la temperatura de reflujo era de 77,5°C. Se extrajeron 350 ml. de benceno, se dejó enfriar y se neutralizó añadiendo

8 gr. de CaO y agitando durante media hora. Trás filtrar la solución se destiló a presión reducida bajo nitrógeno (125-127°C a 2 mm. de Hg), obteniendose 1072 gr. del 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano (85% de rendimiento referido a la pentaeritrita). Punto de fusión: 42,5°C. Después de cristalizar tres veces en etanol-agua: 43,5°C.

b) Síntesis del 3,9-(di-cloroetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano.

A través de una disolución de 945 gr. (4,4 moles) de 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano en 1554 ml. de cloroformo mantenida entre -5 y -10°C y bajo agitación se hace pasar burbujeando una corriente de cloruro de hidrógeno seco. Dicha corriente se mantuvo 15 minutos después de haber cesado la absorción por parte de la disolución; se extrajo todo el disolvente por evaporación en un rotavapor y el residuo se destiló a presión reducida bajo nitrógeno. A 138-140°C (0,5 mm de Hg) destiló la casi totalidad del producto (990 gr.; 3,5 moles) correspondiendo a un 87% de rendimiento. Puntos de fusión: 67-69°C; después de cristalizar en metanol-agua: 68,5-69,5°C.

c) Reacción con acetato sódico y saponificación.-

Se reflujo durante 25 horas con agitación una disolución de 500 gr. (1,75 moles) del derivado halogenado, antes sintetizado en 1500 ml. de glicolmonoetiléter a la que había sido añadido 640 gr. de acetato sódico.

Trás dejar enfriar se filtró la solución evaporandose parte del disolvente (600 ml.). A continuación se añaden 1200 ml. de disolución acuosa de hidroxido sódico al 25%, manteniendose a reflujo durante 7 horas. Una vez frio se neutralizó con HCl hasta pH= 7 evaporandose el disolvente orgánico y acuoso en un rotavapor. El sólido resultante se sometió a extracción con benceno en un soslex durante 24 horas.

Después de evaporar el benceno, el sólido obtenido, 230 gr. se cristaliza varias veces en benceno; el producto final funde a 82,5°C; rendimiento del glicol, 3,9-di-(2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano, referido a la pentaeritrita; 39%.

Procedimiento en dos etapas.-

a) Síntesis del 3,9-(2-dicloroetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano.-

Se introdujeron 32 gr. de acroleína (0,57 moles), 31 gr. de pentaeritrita (0,23 moles) y 70 ml. de cloroformo en un reactor de vidrio de 250 ml. de capacidad, manteniéndose los reaccionantes bajo agitación entre  $-10$  y  $-15^{\circ}\text{C}$ . Alcanzada dicha temperatura se hace pasar una corriente de cloruro de hidrógeno hasta que el sistema deja de absorber, manteniéndose el paso del gas unos 10 minutos más, tras lo cual se separa la capa acuosa formada, se somete a vacío la fase orgánica mediante una trompa de agua con objeto de eliminar en lo posible el cloruro de hidrógeno y finalmente se neutraliza con carbonato ácido de sodio.

El sólido obtenido después de filtrar y evaporar el cloroformo se cristalizó tres veces en mezcla de metanol-agua. Punto de fusión, espectro I.R. y análisis elemental coinciden plenamente con el del 3,9-(2-dicloroetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano. El rendimiento es prácticamente cuantitativo (94%).

Análisis para  $C_{11}H_{18}O_4 Cl_2$

Calculado: %C= 46,34; %H= 6,32; %Cl= 24,85.

Hallado: %C= 46,29; %H= 6,33; %Cl= 24,69.

b) Síntesis del 3,9-(2-dihidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)-undecano.-

En un autoclave de 500 ml. de capacidad provisto de calefacción eléctrica y agitación de balancín se introducen 50 gr. de 3,9-(2-dicloroetil)-2,4,8,10-(5,5)-undecano, 10 gr. de NaOH y 120 ml. de agua. La mezcla se agitó durante 6 horas a 150°C. Transcurrido este periodo de tiempo se dejó enfriar y extrajo el producto de la reacción, el cual se llevó a sequedad en un rotavapor. El sólido resultante se sometió a extracción en un Soslex con benceno durante 24 horas. El sólido obtenido después de eliminar el benceno se pasó a través de una columna cromatográfica rellena de alúmina (neutra); como eluyente se empleó cloroformo. Se obtuvieron así 40,4 gr. de glicol lo que corresponde a un rendimiento del 92,8% respecto al derivado halogenado. El análisis elemental del sólido seco sin cristalizar y después de pasar por la referida columna fué el siguiente:

Análisis para  $C_{11}H_{20} O_6$

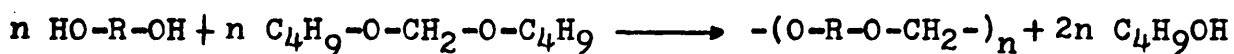
Calculado %C= 53,32; %H= 8,06.

Hallado %C= 52,93; %H= 8,29.

- II -

POLICONDENSACION DEL DAP-OH CON FORMALDEHIDO.

Carothers (14,15) preparó poliformales haciendo reaccionar dioles alifáticos con dibutil formal en presencia de un catalizador ácido.

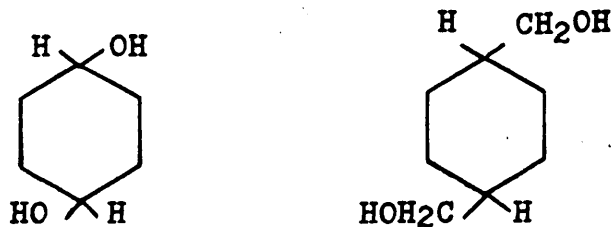


Después de la separación del alcohol butílico, el polímero preparado se sometía en estado fundido a presión reducida. Los polímeros así obtenidos tenían puntos de fusión muy bajos, inferiores a 75°C. Los productos obtenidos por reacción de formaldehído con glicoles lineales sólo dan lugar a bajos pesos moleculares.

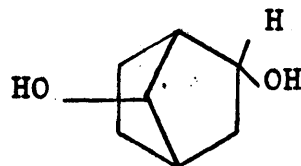
W.J. Jackson y J. R. Caldwell (16,17) con objeto de elevar el punto de fusión de los poliformales utilizaron dioles que contienen estructuras cíclicas, tales como, el trans 1,4 ciclohexanodiol; mezcla 1/1 de cis/trans 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclo-butanodiol; trans 1,4-ciclohexanodimetanol y 2,5 ó 2,6 norbornanodiol.

Los poliformales preparados con los dos primeros dioles indicados dieron lugar a sólidos con puntos de fusión superiores a 200°C. Con los dos últimos el punto de fusión estaba por debajo de 100°C. Indudablemente, la incorporación de ciclos en la cadena polimérica tal como era de esperar incide de forma determinante sobre el punto de fusión de los poliformales.

El gran descenso del punto de fusión al pasar del trans-1,4-ciclohexanodiol al trans-1,4-ciclohexanodimetanol debe



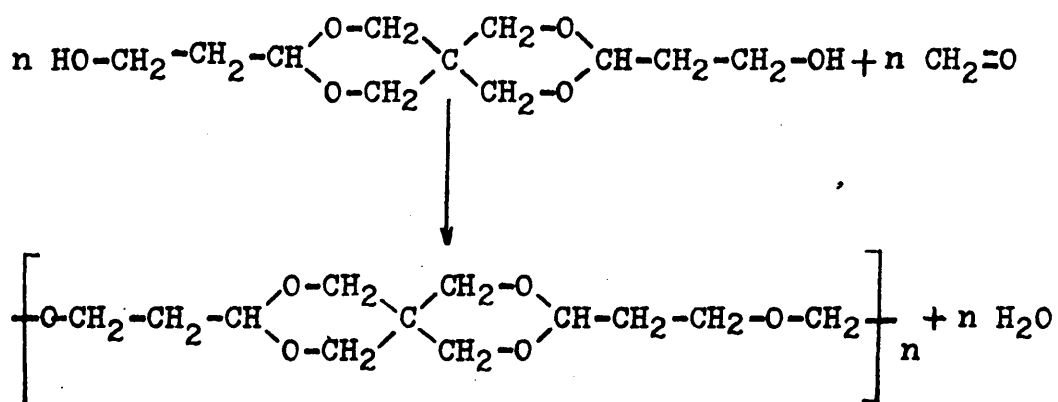
achacarse al aumento de flexibilidad originado por la introducción de un grupo metileno, lo cual quizás implique también una mayor dificultad de cristalización. Los autores se limitan a dar las propiedades sin discutir su relación con la estructura. En el caso del 2,5 ó 2,6-norbornanodiol el bajo



punto de fusión observado para el poliformal sintetizado debe su consecuencia de la dificultad de cristalización por la imposibilidad de empaquetamiento de las unidades norbornano.

Los poliformales preparados con el nuevo glicol, 3,9-di-(2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano son sólidos blancos que funden entre 180 y 200°C.

Las reacciones de policondensación se realizaron en benceno empleando un catalizador ácido (p-toluensulfónico) y utilizando como fuente de formaldehído, el paraformaldehído. El agua de reacción se separa azeotrópicamente con el benceno.



En la Tabla I se dan condiciones de reacción y características de los polímeros sintetizados.

Las polimerizaciones se realizaron en dos etapas; en la primera se añade glicol-formaldehído en cantidades equimoleculares calentando a 60°C hasta que todo el paraformaldehído ha desaparecido, seguido por calentamiento a reflujo durante 2-3 horas. A continuación se añade una nueva cantidad de paraformaldehído, repitiéndose el ciclo de calentamiento a 60°C seguido de reflujo. La cantidad total de formaldehído añadido en las dos etapas es el indicado en la Tabla I.

El factor más determinante de la policondensación en cuanto a su repercusión sobre el peso molecular es, sin duda, la concentración de catalizador, tal como se desprende de la Tabla I efectivamente, de la ecuación de velocidad para reacciones de condensación catalizadas con ácido

$$-dc/dt = K.(cat.).c^2$$

se obtiene por integración, considerando que la (cat.) perma-

nece constante, en la siguiente expresión:

$$1/c - 1/c_0 = K.(cat). t$$

la cual puede ponerse de la siguiente forma:

$$1/1-p = K.(cat). t. c_0 + 1$$

donde  $p$  es la extensión de la reacción y  $1/1-p$  el grado de polimerización del polímero, el cual resulta ser proporcional a la concentración de catalizador, en el caso de que las cantidades de grupos funcionales sean equivalentes con exactitud.

En las policondensaciones de DAP-OH con formaldehído ello no se cumple, pero sin embargo se mantiene cualitativamente el efecto del catalizador sobre el tamaño molecular.

Cuando se alcanzan concentraciones relativamente altas de catalizador (experiencias A-F-13 y A-F-14) los polímeros resultantes adquieren algo de color y la estabilidad decrece,

- TABLA I -

Policondensación de DAP-OH con formaldehído

Experiencia	Relación molar Glicol/Formaldehído	% Cat.	Pto. Rebland. Kofler	Pto. Fusión ATD	( $\eta$ )	$M_n$	Descomp. Termica
A-F-2	1/1	1,2	-	-	0,04	-	-
A-F-3	1/2,5	2,2	-	197	-	-	245
A-F-4	1/1,2	1,4	160-170	-	0,098	-	220
A-F-5	1/1,2	0,2	158-164	-	0,098	848	-
A-F-7	1/1,3	0,18	120-130	-	0,05	610	285
A-F-8	1/2	1,5	175-185	187	-	1526	-
A-F-10	1/3	1,4	170-180	180	0,10	-	-
A-F-11	1/3	2,1	-	-	0,082	-	-
A-F-13	1/2	2,4	-	-	0,115	-	215
A-F-14	1/1,2	2,4	-	-	0,135	-	-

probablemente por retener parte del catalizador.

Con el fin de estabilizar el polímero eliminando todo vestigio de ácido, los polímeros A-F-3, A-F-4 y A-F-5 se trataron con trietilamina en metanol. En la Tabla II se dan los datos relativos a la estabilidad térmica de los polímeros antes y después de tratar.

- TABLA II -

Estabilidad térmica de los poliformales después de tratarlos con trietilamina en metanol.

Experiencia	( $\eta$ )	T <sup>a</sup> . Desc.	Polímero tratado ( $\eta$ )	T <sup>a</sup> . Descomp.
A-F-3	-	255°	-	275
A-F-4	-	220	-	265
A-F-5	0,096	-	0,10	335

Se ha considerado como temperatura de descomposición, con objeto de tener valores comparativos, la temperatura a la cual el polímero ha perdido el 10% de su peso. En la parte experimental de este capítulo se incluyen los diagramas térmicos, así como los viscosimétricos.

Con caracter general puede apreciarse de la Tabla I mayores temperaturas de descomposición para polímeros obtenidos con menor proporción de catalizador (A-F-7 > A-F-3 > A-F-13). En todos los casos se observa, Tabla II, un aumento de la temperatura de descomposición térmica cuando el polímero se trata con trietilamina. Para el polímero A-F-5 tratado se logra una temperatura de descomposición de 335°C. Dado que las estructuras son acetálicas, resulta lógico esa inestabilidad frente a los residuos ácidos.

Los puntos de fusión son relativamente altos y en consecuencia de la rigidez del sistema tetraoxaspiro-(5,5)-undecano y del empaquetamiento estrecho de las moléculas. A partir de los polímeros fundidos pueden obtenerse fibras con facilidad, así como películas desde disoluciones en tetracloroetano.

Los polímeros preparados son solubles en cloroformo caliente y tetracloroetano a temperatura ambiente. Son insolubles en metanol, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, dioxano, tetrahidrofurano etc. Sólo parecen disolverse en hidrocarburos clorados.

Del polímero A-F-3 se obtuvo el correspondiente diagrama de Rayos X representado en la figura 1. Muestra ángulos de absorción a 18,75 y 19,6 y un grado de cristalinidad de 22,2%.

De acuerdo con el planteamiento de conjugar rigidez y cristalinidad en una misma molécula que potencialmente pudiera dar lugar a posterior entrecruzamiento, los polímeros sintetizados cumplen con dicho planteamiento presentando un punto de fusión relativamente alto, 180-190°C, y un grado de cristalinidad apreciable.

Sample:	St. Kelle
Kv:	36 mA: 20 Kx Cu
X 20:	20°/min = 2
Rate:	16
Time:	2
Slits:	1°   0.1°   1°
High ter:	6/3 Cont- rotation
Amplitude:	—
Channel width:	—
Attenuation:	—
Remarks:	A-F-3 Des. table

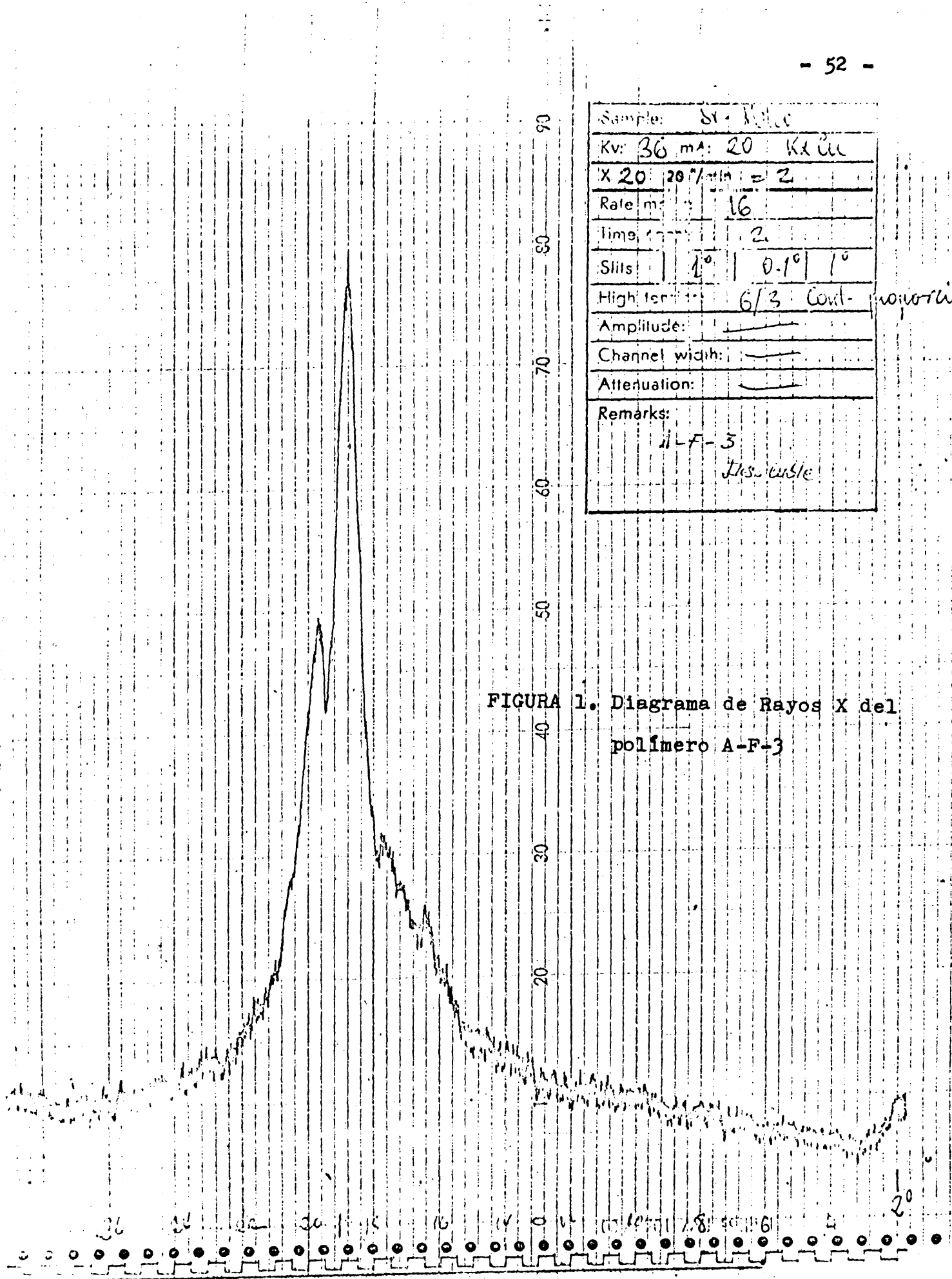


FIGURA 1. Diagrama de Rayos X del polímero A-F-3

- PARTE EXPERIMENTAL -

MATERIALES DE PARTIDA.-

3,9-(2-dihidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano.-

Se utilizó el obtenido según procedimiento descrito en el Capitulo I después de cristalizarlo tres veces (Punto de Fusión: 82-82,5°C).

Benceno.-

Se empleó después de purificarlo según se describe a continuación.

Se trata tres veces con ácido sulfúrico (1/6 del volumen de benceno) bajo agitación durante 30 minutos. A continuación se lava con una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se realiza un último lavado con agua y tras la correspondiente decantación se añaden unos trozos de  $\text{CaCl}_2$  dejándolo así toda la noche, El benceno así tratado se rectifica recogiendo primeramente el azeótropo benceno-agua y seguidamente el benceno puro.

Paraformaldehido.-

De la firma Panreac con la denominación de puro se utilizó tal como se recibió.

El resto de los productos empleados lo fueron tal como se recibieron, salvo indicación de lo contrario.

POLICONDENSACION DEL 3,9-(2-DI-HIDROXIETIL)-2,4,8,10-TETRAOXASPIRO-(5,5)-UNDECANO CON FORMALDEHIDO.-

Técnica operatoria.-

En un matraz de 100 ml. de capacidad equipado con un agitador magnético y un refrigerante de reflujo se mantuvo a 60°C una mezcla de 5 gr. de 3,9-(2-dihidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano con 0,66 gr. de p-formaldehido y 0,1 gr. de ácido p-toluensulfónico, usando como disolvente 40 ml. de benceno. Se calentó el conjunto durante una hora y todo el p-formaldehido se disolvió. Transcurrido dicho periodo de tiempo se somete la solución a reflujo durante 3 horas. Se agregan 0,66 gr, más de p-formaldehido repitiendose el proceso operati-

vo de calentamiento a 60°C durante 1 hora seguido de un reflujo de 3 horas. Se dejó enfriar la solución y posteriormente se neutralizó con una disolución de hidróxido amónico en etanol.

Se filtró el contenido del matraz recogiendo en el filtro un sólido blanco que se purificó disolviendolo en cloroforno caliente y precipitandolo en éter de petroleo. En estas condiciones y una vez seco dió un punto de fusión de 169°C (Kofler).

#### ESTABILIZACION POR TRATAMIENTO CON AMINA.-

En un vaso de precipitados se añadieron 1 gr. de polímero 0,01 gr. de trietilamina y 5 ml. de metanol. Se mantuvo durante 30 minutos bajo agitación. A continuación se filtró el polímero y se secó a vacío.

#### Medidas viscosimétricas.-

Las medidas viscosimétricas se realizaron empleando un viscosímetro tipo Ubbelholde de nivel suspendido. Se utilizó

tetracloroetano como disolvente. Las medidas se llevaron a cabo a 25°C. El capilar del viscosímetro utilizado tenía 11,5 cm. de longitud y 0,3 mm. de diámetro.

En la Tabla III se dan los datos experimentales obtenidos y en la Figura 2 las curvas viscosimétricas.

#### Medidas de pesos moleculares.-

Los pesos moleculares se determinaron por osmometría de tensión de vapor en un aparato modelo Hitachi Perkin Elmer 115. Se utilizó como disolvente cloroformo.

#### Análisis Térmico Diferencial.-

Los puntos de fusión cristalinos se obtuvieron en un aparato modelo DuPont 900. En la Figura 3 se dan los diagramas correspondientes a los polímeros.

#### Medidas Termogravimétricas.-

En la Figura 4 se dan los termogramas obtenidos en un

TABLA III

Datos viscosimétricos de los poliformales obtenidos por reacción de DAP-OH con formaldehído.

Disolvente: Tetracloroetano

Temperatura:  $25 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

Experiencia	Concentración gr/100 ml.	$\eta_{sp}/c$	( $\eta$ )
A-F-2	0,45	0,044	0,04
	0,30	0,042	
	0,22	0,042	
A-F-4	0,50	0,098	0,098
	0,25	0,096	
	0,166	0,102	
A-F-5	1,0	0,106	0,098
	0,66	0,103	
	0,50	0,108	
A-F-5 Trat.	0,50	0,10	0,105
	0,25	0,11	
	0,166	0,11	
A-F-7	1,0	0,062	0,05
	0,50	0,060	
	0,33	0,054	
A-F-10	0,24	0,11	0,10
	0,12	0,10	
	0,08	0,11	

continuación. TABLA III

Experiencia	Concentración gr/100 ml.	$\eta_{sp}/c$	( $\eta$ )
A-F-11	0,25	0,080	0,082
	0,12	0,085	
	0,08	0,082	
A-F-13	0,50	0,13	0,115
	0,25	0,14	
	0,166	0,12	
A-F-14	0,50	0,14	0,135
	0,25	0,15	
	0,166	0,13	

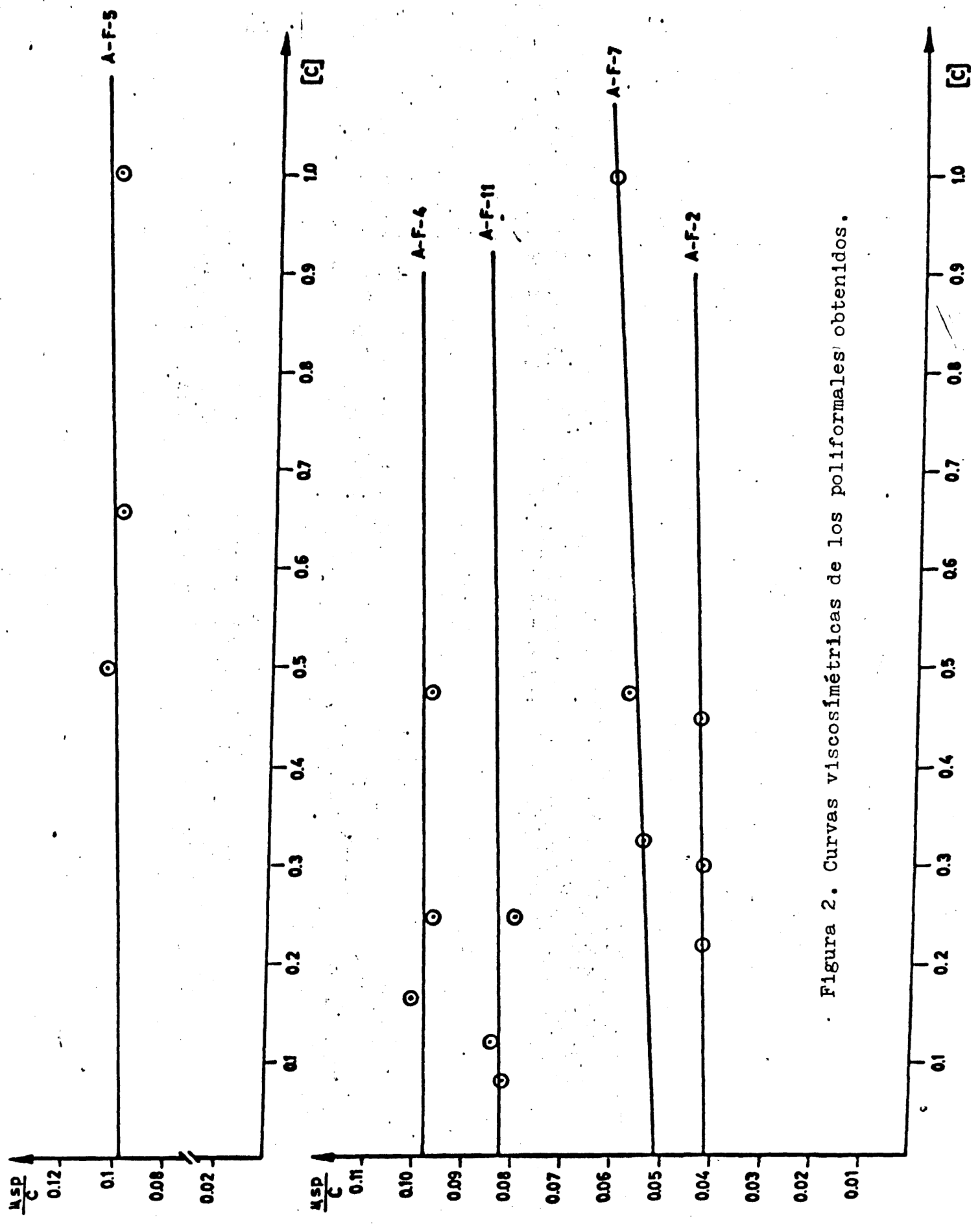


Figura 2. Curvas viscosimétricas de los poliformales obtenidos.

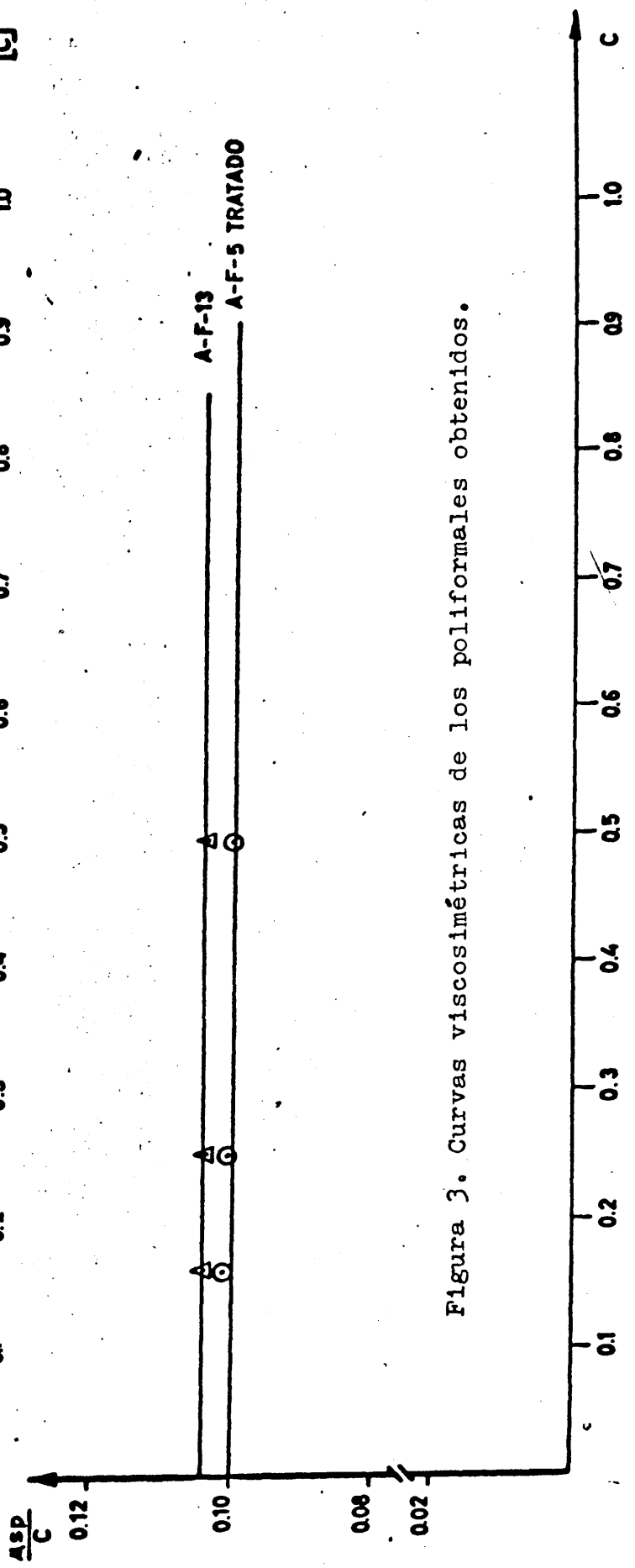
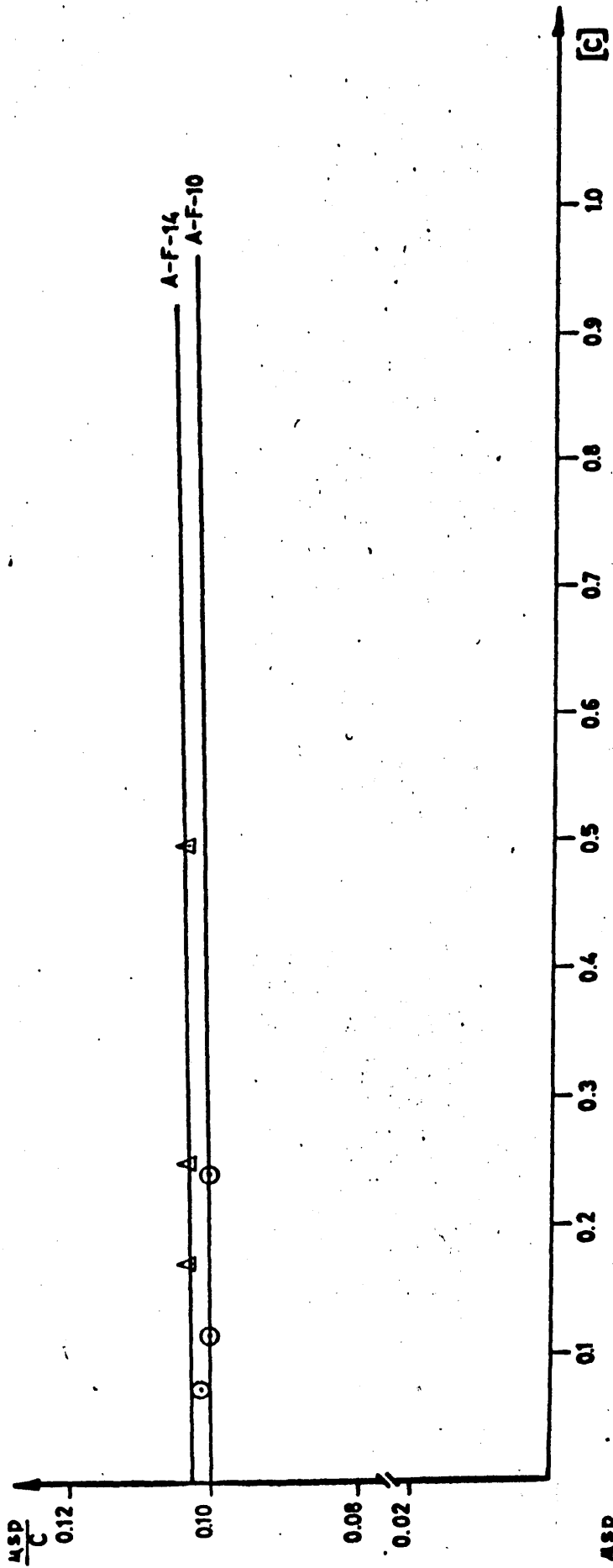


Figura 3. Curvas viscosimétricas de los poliformales obtenidos.

aparato modelo DuPont 950 para los polímeros sintetizados.

Diagrama de Rayos X.-

El método de más confianza y más absoluto para estimar el grado de cristalinidad de un polímero es el de difracción de Rayos X. Un haz monocromático de Rayos X al pasar a través de un polímero se difracta en mayor o menor grado en función del orden existente en la estructura del polímero. La intensidad del haz difractado puede medirse directamente a varios ángulos de difracción empleando un contador Geiger.

De la representación de la intensidad del haz refractado frente al doble del ángulo de difracción  $2\theta$  puede obtenerse una separación de las contribuciones de las partes cristalinas y amorfas.

La proporción de parte cristalina y amorfa se calcula a partir de las áreas correspondientes a las zonas separadas en el diagrama, de acuerdo con la expresión:

$$\% \text{ de contenido amorfo} = K \frac{I_A}{I_a + I_{110} + I_{200}}$$

$I_A$  = área bajo la línea de separación amorfo-cristalina.

$I_{110}$  = área del pico cristalino debido a la difracción del plano 110.

$I_{200}$  = área del pico cristalino debido a la difracción del plano 200.

$K$  = eficiencia de la dispersión relativa de las regiones amorfas a cristalinas.

$K$  toma el valor de la unidad para muchos polímeros.

Para nuestros cálculos y dado el carácter comparativo de nuestro estudio, hemos simplificado la determinación del grado de cristalinidad considerando a  $K$  igual a la unidad y encerrando  $I_{110} + I_{200}$  dentro del área que queda por encima de la línea de separación.

Los diagramas obtenidos muestran dos partes bien definidas, una correspondiente a la zona cristalina que está representada por uno o varios picos y la otra, la parte basal de estos picos a la que corresponde la parte amorfa.

El tanto por ciento de cristalinidad se calcúla pesando las áreas: primeramente el área total y a continuación la parte cristalina. La relación de los pesos, peso área cristalina/ peso total, nos dá el tanto por ciento de cristalinidad empleando un papel homogéneo.

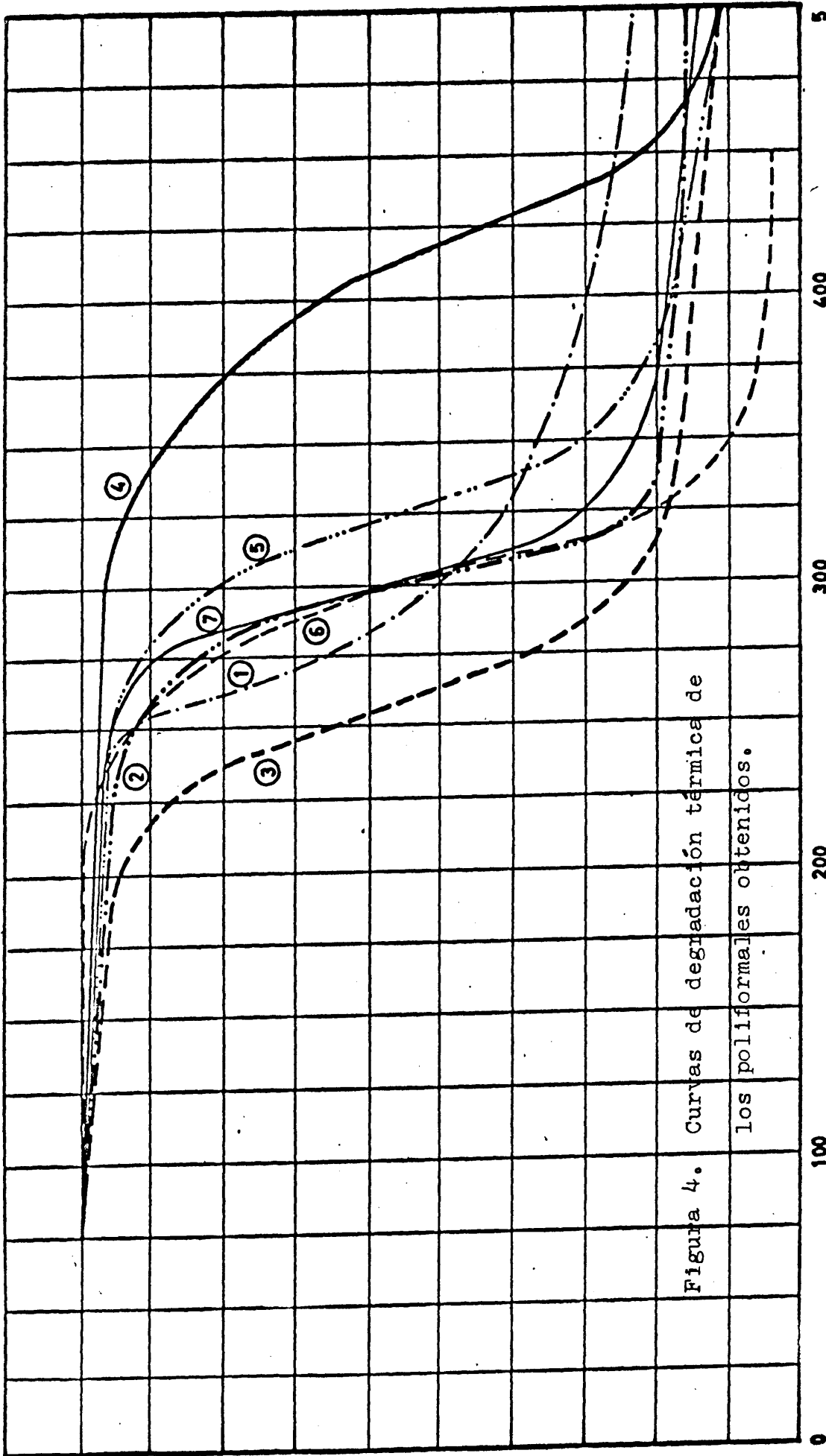


Figura 4. Curvas de degradación térmica de los poliformales obtenidos.

MUESTRA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	ATMOSFERA	CONST. TIEMPO
(1) A-F-III	10°C/min.	NITROG.(SEO)ATM	1 SEG.
(2) A-F-4 TRATADO	10°C/min.	NITROG.(SEO)ATM	1 SEG.
(3) A-F-4	10°C/min.	NITROG.(SEO)ATM	1 SEG.
(4) A-F-5 TRATADO	10°C/min.	NITROG.(SEO)ATM	1 SEG.
(5) A-F-VII	10°C/min.	NITROG.(SEO)ATM	1 SEG.
(6) A-F-13	10°C/min.	NITROG.(SEO)ATM	1 SEG.
(7) 3-AF TRATADO	10°C/min.	NITROG.(SEO)ATM	1 SEG.

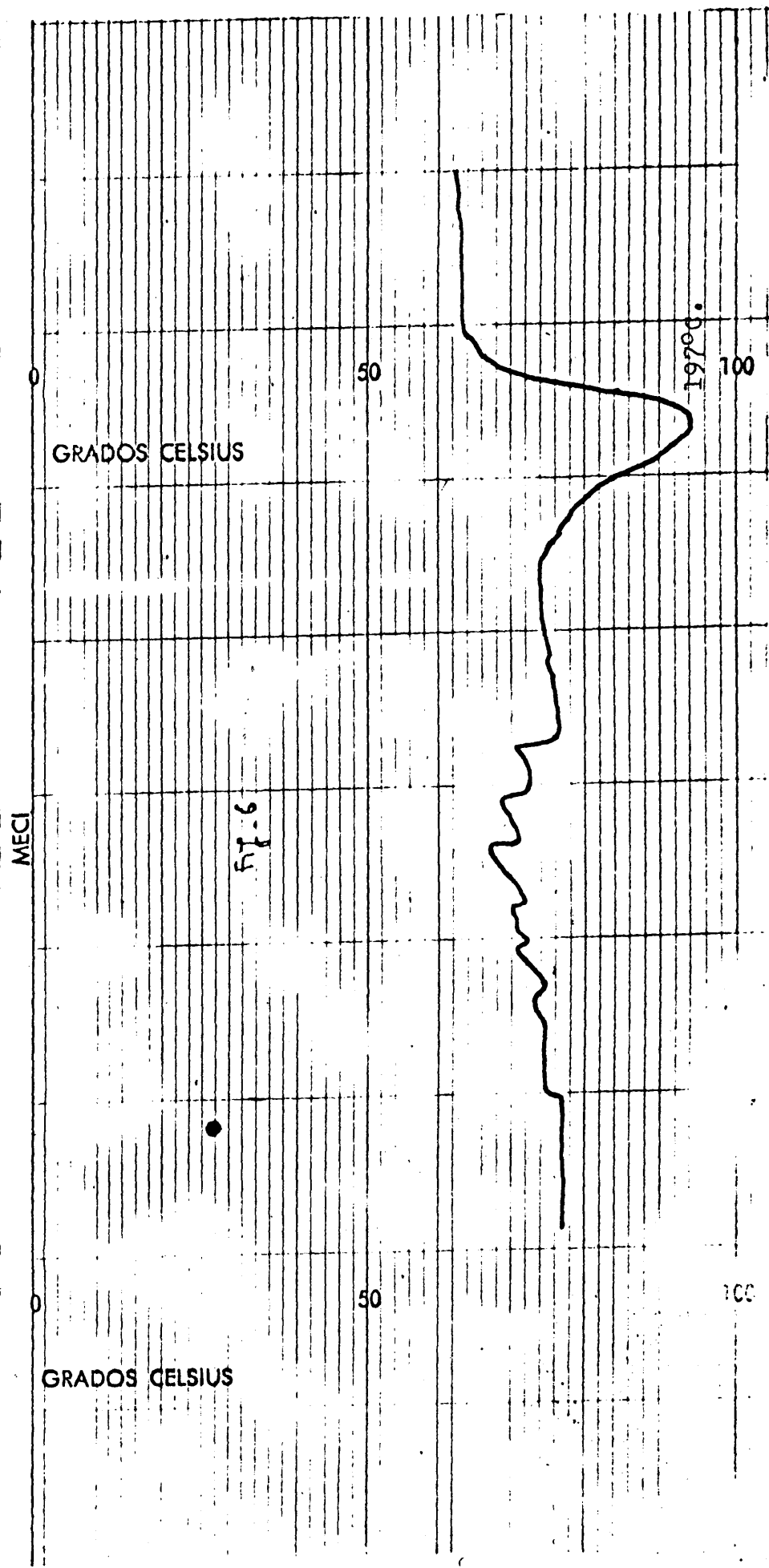
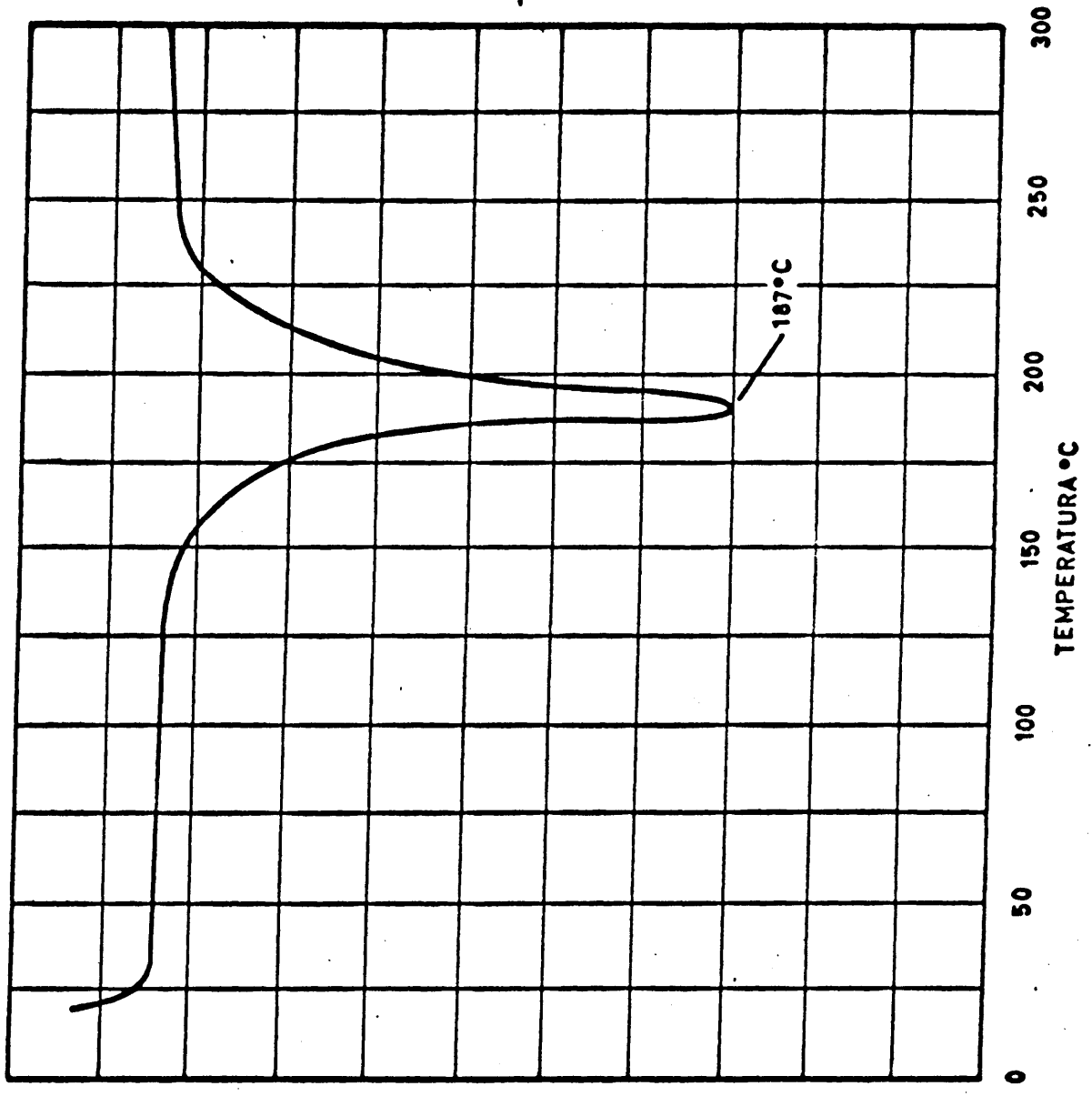


Figura 5. Punto de fusión del polímero A-F-3.

Figura 6. Punto de fusión del polímero A-F-8



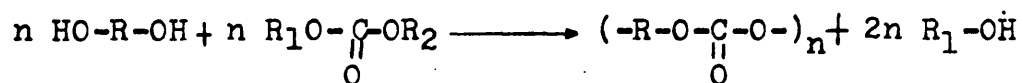
- III -

POLICONDENSACION DE DAP-OH CON FOSGENO.

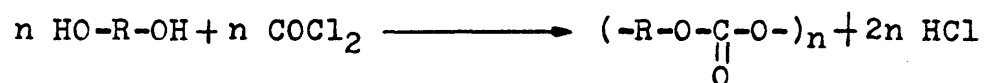
- I N T R O D U C C I O N -

La reacción de compuestos polihidroxílicos con ácidos polibásicos da lugar a polímeros de condensación que contienen grupos esteres ( $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{O}-$ ).

La reacción de compuestos polihidroxílicos con derivados del ácido carbónico da lugar a polímeros con grupos carbonato ( $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{O}-$ ); por esta razón estos compuestos se conocen con el nombre genérico de policarbonatos. Aunque el ácido carbónico  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{OH}$  no existe en estado libre, es posible obtener policarbonatos útiles por intercambio de la función ester.



o por técnicas de fosgenación:



En 1898 Einhorn (18.), preparó por primera vez policarbonatos haciendo reaccionar por separado dihidroxibencenos, hidroquinona, y resorcinol con fosgeno en solución de piridina. El policarbonato de hidroquinona era un polvo cristalino infusible; en cambio el de resorcinol era un material amorfo que fundía a unos 200°C. El tercero de los hidroxibencenos preparados, el catecol, dió solamente un carbonato cíclico, lo que resulta en cierto modo lógico por la proximidad de los grupos hidroxilo.

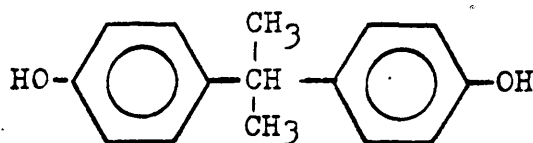
En 1902, Bischoff y Von Hedenstroem (19) prepararon productos similares por medio de reacciones de intercambio de la función éster y a partir del carbonato de difenilo.

En 1930, Carothers preparó diversos policarbonatos alifáticos por medio de reacciones de intercambio de la función éster.

Estos materiales se hidrolizan fácilmente, tenían un punto de fusión bajo y , por tanto, no llegaron a alcanzar importancia comercial.

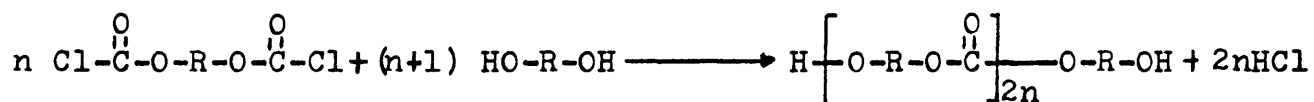
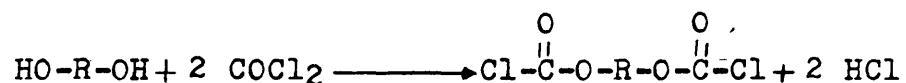
Carothers (20) preparó también una serie de poliésteres lineales alifáticos, pero estos materiales no cumplían con los requisitos que se había propuesto para obtener polímeros transformables en fibras, como ocurría con la poliamida conocida como Nylon 66. Como consecuencia de esto, Carothers dejó de ocuparse de los poliésteres. Sin embargo, en 1941, Whinfield y Dickson, que trabajaban en la Calico Printers Association, en Inglaterra, anunciaron el descubrimiento de una fibra de polietilen-tereftaláto.

El éxito de este polímero lanzó a Farbers Fabriken Bayer a la búsqueda de otros polímeros aprovechables con anillos aromáticos en su cadena principal. Dentro de su programa, hizo reaccionar los derivados del ácido carbónico con compuestos hidroxílicos y uno de estos, el bisfenol A:



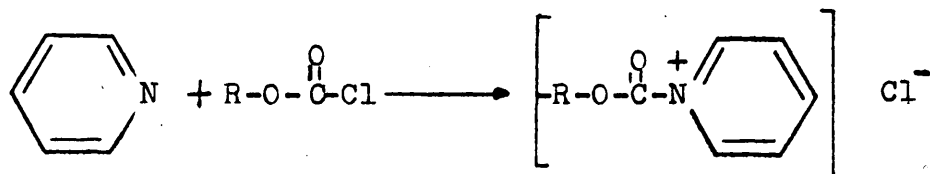
dió lugar a un polímero con buenas posibilidades, que en 1958 fué industrializado en Alemania (Bayer) y en U.S.A. (General Electric).

La reacción de compuestos dihidroxílicos con fosgeno da lugar a policarbonatos pasando antes por biscloroformatos como se índica a continuación:

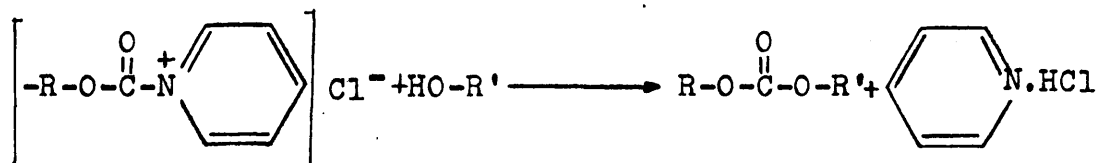


La reacción hacia biscloroformatos tiene lugar a temperatura ambiente e incluso a temperaturas bajas. Estos compuestos se obtienen con áltos rendimientos cuando el alcohol se añade sobre fosgeno líquido o una solución de fosgeno en un disolvente inerte.

Estas reacciones se producen más rápidamente en presencia de un catalizador alcalino; entre ellos se usan aminas terciarias, siendo la piridina la más importante la cual forma aductos con el fosgeno, o con los cloroformatos. Estos aductos son mucho más reactivos que el propio cloroformato. La reacción se esquematiza así:

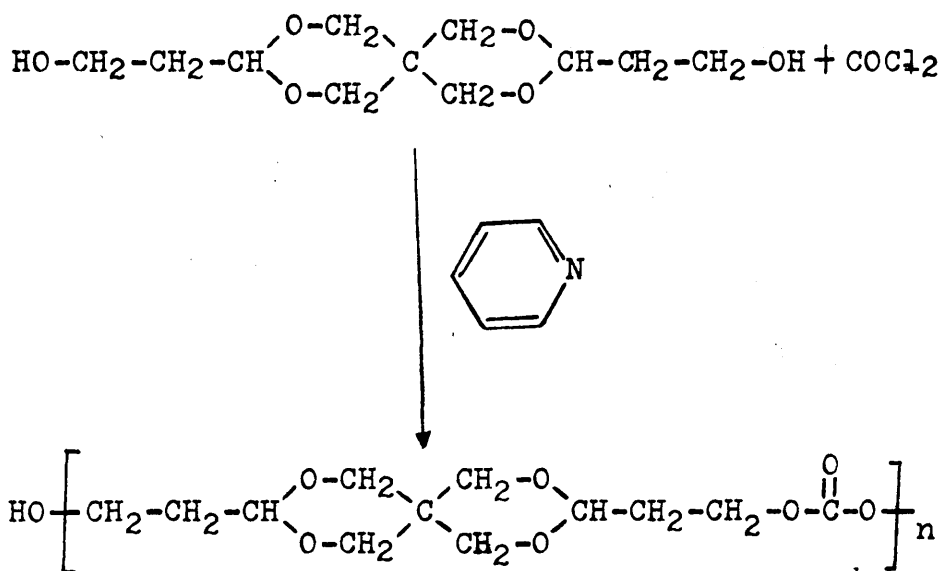


El alcohol reacciona con el aducto de la siguiente manera:



Para estas reacciones es necesario el uso estequiométrico de estas aminas. A temperaturas altas el aducto entre la piridina y el alcohol se descompone para dar lugar a cloruro de alquilo, piridina y fosgeno.

Hemos utilizado el 3,9-(2-dihidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano como compuesto polihidroxílico para la síntesis de policarbonatos, habiéndose preparado una serie de polímeros por reacción con fosgeno. Las reacciones se han hecho en el seno de cloroformo como disolvente y utilizando piridina como catalizador. La reacción de policondensación que tiene lugar se esquematiza a continuación:



Estas reacciones se han llevado a cabo a temperatura y relación disolvente/piridina variables manteniendo constante el tiempo de reacción. Todos los polímeros, a excepción del P-CO<sub>3</sub>-3

líquido de alta viscosidad, son sólidos blancos que presentan puntos de fusión entre 95 y 120°C.

Jugando con las variables que permite el proceso de policondensación se observa, Tabla IV, que a temperatura y tiempo constantes el peso molecular de los policarbonatos es función de la relación disolvente/piridina. Al crecer esta relación aumenta el tamaño molecular de los policarbonatos llegando a un valor máximo a partir del cual comienza a descender hasta el extremo de no obtenerse polímero para una relación de 40/1.

Por otra parte, se ha observado que manteniendo constante el tiempo y siendo la relación disolvente/piridina = 10/1, al disminuir la temperatura de polimerización crece el peso molecular de los policondensados.

En estas mismas condiciones pero utilizando doble cantidad de disolvente, es decir, relación de disolvente/piridina = 20/1 se obtienen los mismos resultados como puede observarse en la Tabla IV.

La descomposición térmica de estos polímeros sintetizados

es del orden de 300-325°C tal como se muestra en la Tabla IV.

Los polímeros preparados son solubles en cloroformo y tetracloroetano, siendo insolubles en metanol, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, dioxano, tetrahidrofurano etc.

Del polímero P-CO<sub>3</sub>-6 se obtuvo el correspondiente diagrama de Rayos X representado en la figura 7. Muestra ángulos de difracción a 19,7 y 16,8 y un grado de cristalinidad del 26%.

- TABLA IV -

Valores obtenidos en la policondensación de DAP-OH con fosgeno

Experiencia	Relación Dte/Piridina	t(hr)	Temperatura(°C)	$\bar{M}_n$	( $\eta$ )	Pto. Fusión (°C)	Des. Térm. (°C)
P-CO <sub>3</sub> -5	5	3	13	1000	0,080	95-105	-
P-CO <sub>3</sub> -1	10	3	13	-	0,080	94-108	320
P-CO <sub>3</sub> -2	20	3	13	-	0,11	104-113	-
P-CO <sub>3</sub> -3	30	3	13	-	0,0015	L I Q U I D O	-
P-CO <sub>3</sub> -4	40	3	13	-	N O P O L I M E R I Z O	-	-
P-CO <sub>3</sub> -6	10	3	20-24	900	0,050	102-114	250
P-CO <sub>3</sub> -7	10	3	0-(-4)	1200	-	100-115	-
P-CO <sub>3</sub> -8	10	3	-10	1700	-	104-117	-
P-CO <sub>3</sub> -9	20	3	20-24	-	0,085	94-110	250
P-CO <sub>3</sub> -10	20	3	0-(-4)	1100	-	94-110	315
P-CO <sub>3</sub> -11	20	3	-10	2000	-	-	320

P- $CO_3$ -6  
 36 min: 30'  
 X 20 20"/min 2°/min  
 Foto cámara: 1.5  
 Time constant: 100  
 200 1° 200 1°  
 High tension: 6 / 1615 V  
 Amplifier: 3.2.1  
 Channel width: 7  
 Aperture: 5  
 Remarks: ALTAO MC  
 22.11.1951

100  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10

für PW 1050/03

Figura 7. Diagrama de Rayos X del polímero P- $CO_3$ -6

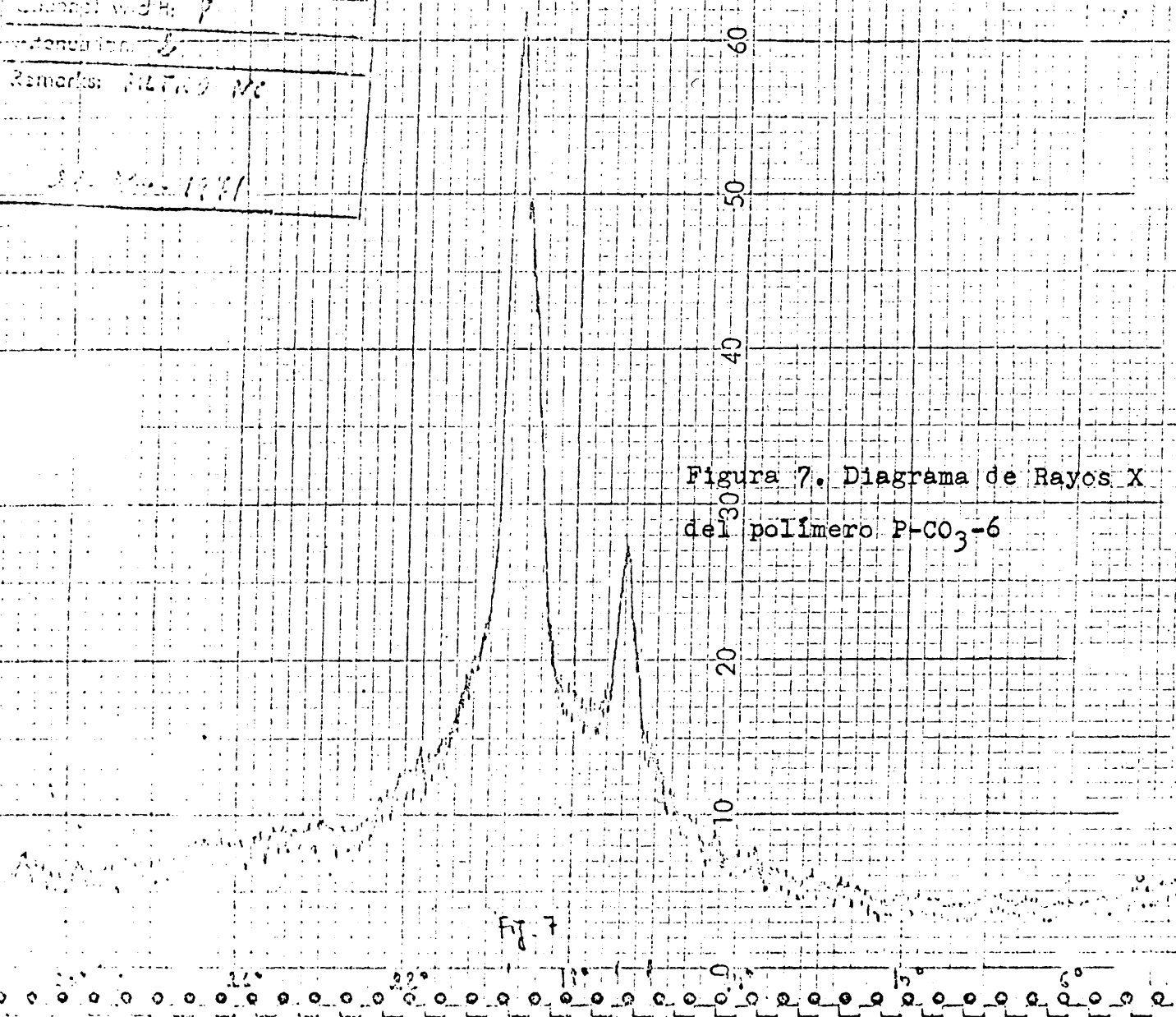


Fig. 7

- PARTE EXPERIMENTAL -

MATERIALES DE PARTIDA.-

Cloroformo.- Procedía de la firma Merck y con objeto de su purificación se agitó varias veces con pequeñas cantidades de  $H_2SO_4$  concentrado. Se lavó más tarde con agua y se secó durante varias horas sobre  $CaCl_2$ . Finalmente se filtró y se rectificó almacenándose en la oscuridad.

DAP-OH.- Obtenido tal como se indica en el Capítulo I se utilizó después de recristalizarlo tres veces en benceno.

Fosgeno.- Procedente de la firma Fluka y con la indicación de puro se utilizó directamente haciendolo borbotear previamente sobre  $H_2SO_4$ .

Ensayo de policondensación.- En un reactor de 100 ml. de capacidad provisto de un agitador, un borboteador de gases para entrada de fosgeno, termómetro y una salida de gases, se introdujeron 3 gr. (0,012 moles) de DAP-OH y 1,95 ml. de piridina (0,024 moles).

La cantidad de cloroformo utilizado como disolvente, así como, la temperatura a la que se realizaron cada una de las operaciones son variables, permaneciendo el tiempo constante (3 horas), tal como se puede observar en la Tabla IV.

Una vez finalizada la reacción se cortó el paso de fosgeno y se mantuvo la agitación durante media hora para eliminar el resto de fosgeno existente en el matraz de reacción. Hecho esto, la solución viscosa resultante se precipitó sobre éter de petróleo. Se dejó decantar el polímero y después de su separación se disolvió en cloroformo y previo filtrado, se precipitó de nuevo en éter de petróleo, realizando esta operación sucesivas veces con el fin de obtener el polímero en buen estado de pureza. Una vez aislado el polímero se procedió a su secado con vacío.

Con objeto de caracterizar los pólícondensados preparados se realizaron los siguientes ensayos:

#### Medida viscosimétrica.-

Las medidas viscosimétricas se realizaron empleando un viscosímetro tipo Ubbelholde de nivel suspendido. Se utilizó

cloroformo como disolvente. Las medidas se llevaron a cabo a 25°C. El capilar del viscosímetro empleado tenía 11,5 cm. de longitud y 0,3 mm. de diámetro.

En la Tabla V se dan los datos experimentales obtenidos y en la Figura 8 las curvas viscosimétricas.

#### Medidas de pesos moleculares.-

Los pesos moleculares se determinaron por osmometría de tensión de vapor en un aparato modelo Hitachi Perkin Elmer 115. Se utilizó cloroformo como disolvente.

#### Análisis Térmico Diferencial.-

Los puntos de fusión cristalinos se obtuvieron en un aparato DuPont 900. En las figuras 9 y 10 se dan los diagramas correspondientes a los polímeros.

#### Medidas Termogravimétricas.-

En las figuras 11 y 12 se dan los termogramas obtenidos en un aparato modelo DuPont 950.

T A B L A V

Datos viscosimétricos de los policarbonatos obtenidos

Disolvente: Cloroformo

Temperatura  $25 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

Experiencia	Concentración gramos/100 ml.	$\eta_{sp}/c$	( $\eta$ )
P-CO <sub>3</sub> -1	0,50	0,098	0,080
	0,25	0,088	
	0,166	0,084	
P-CO <sub>3</sub> -2	0,24	0,13	0,11
	0,12	0,12	
	0,06	0,10	
P-CO <sub>3</sub> -3	0,56	0,041	0,0015
	0,28	0,035	
	0,18	0,023	
P-CO <sub>3</sub> -5	0,50	0,092	0,080
	0,25	0,100	
	0,125	0,096	
P-CO <sub>3</sub> -6	0,50	0,0706	0,050
	0,25	0,076	
	0,166	0,072	
P-CO <sub>3</sub> -9	0,24	0,100	0,085
	0,12	0,083	
	0,08	0,087	

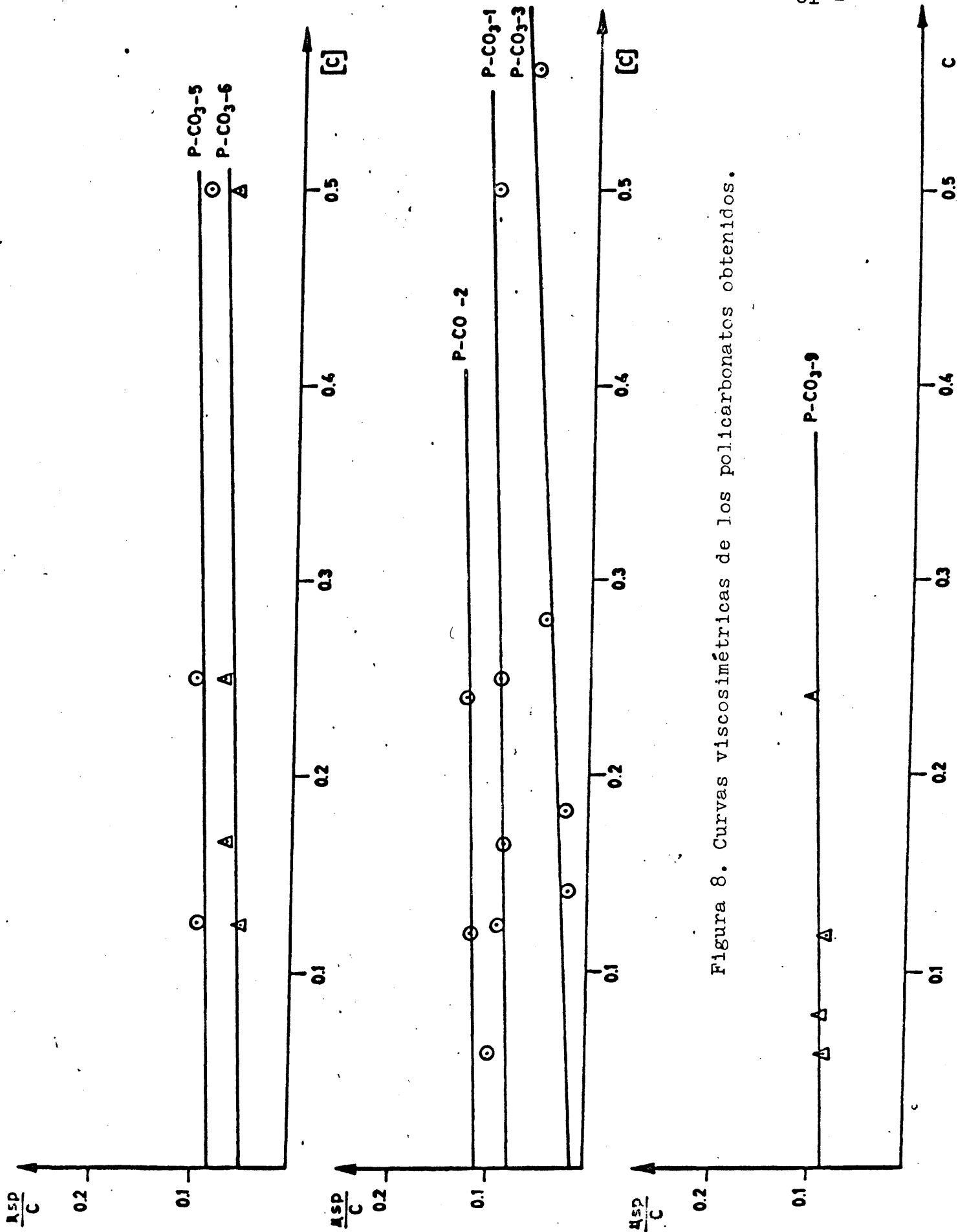


Figura 8. Curvas viscosimétricas de los policarbonatos obtenidos.

SAMPLE:

P-CO<sub>3</sub>-1

X-AXIS

TEMP. SCALE 50°C  
SHIFT 0 inch

Y-AXIS

SENSIBILIDAD  
SCALE 20 mg.  
(SCALE SETTING X 2)

RUN NO. 63 DATE -VII-

OPERATOR HC  
HEATING RATE 10 °C  
min. N. SCA/TH

SIZE \_\_\_\_\_ mg.

TIME SCALE (ALT.)

SUPPRESSION \_\_\_\_\_ mg.

TIME CO STANT \_\_\_\_\_ sec.

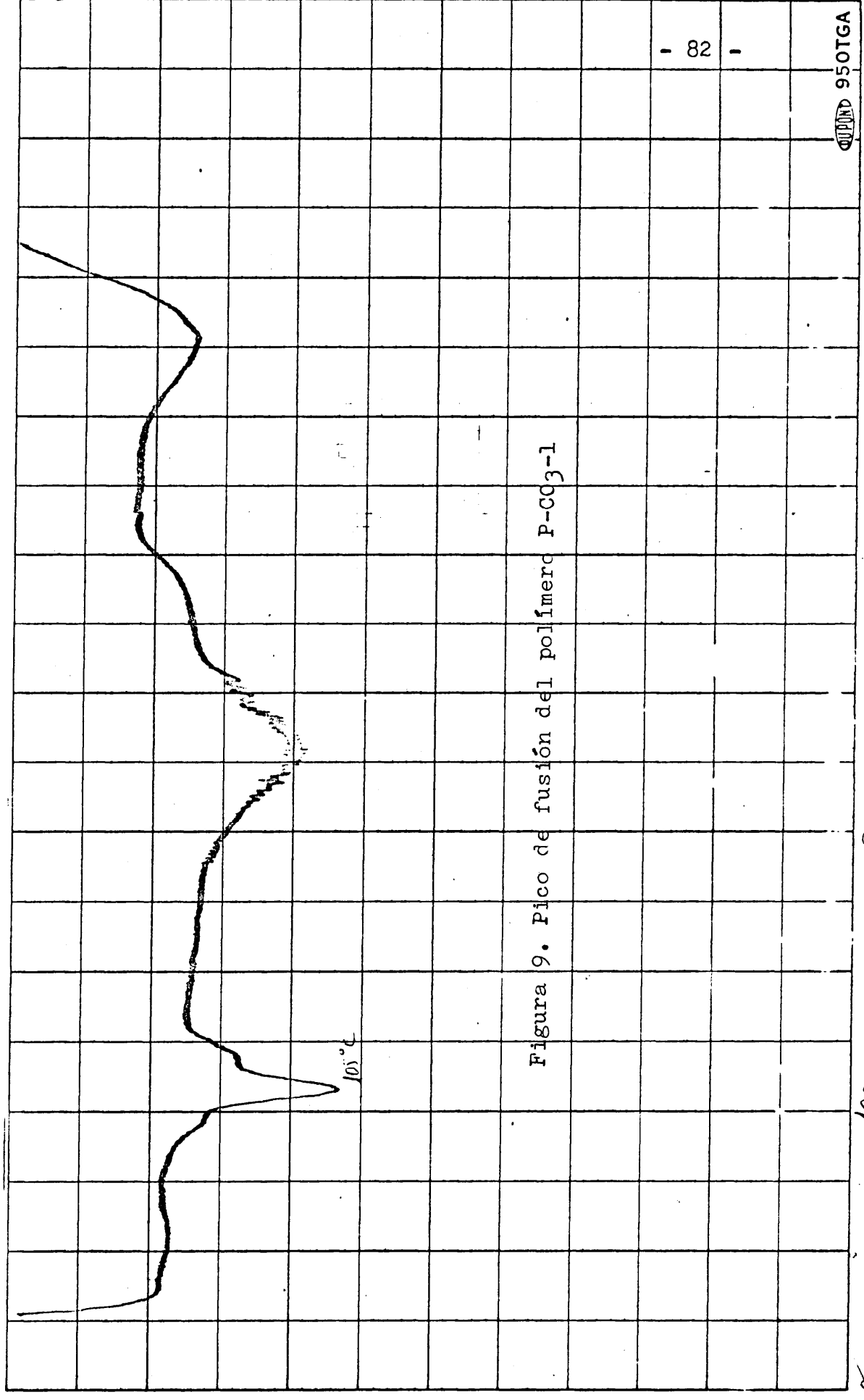
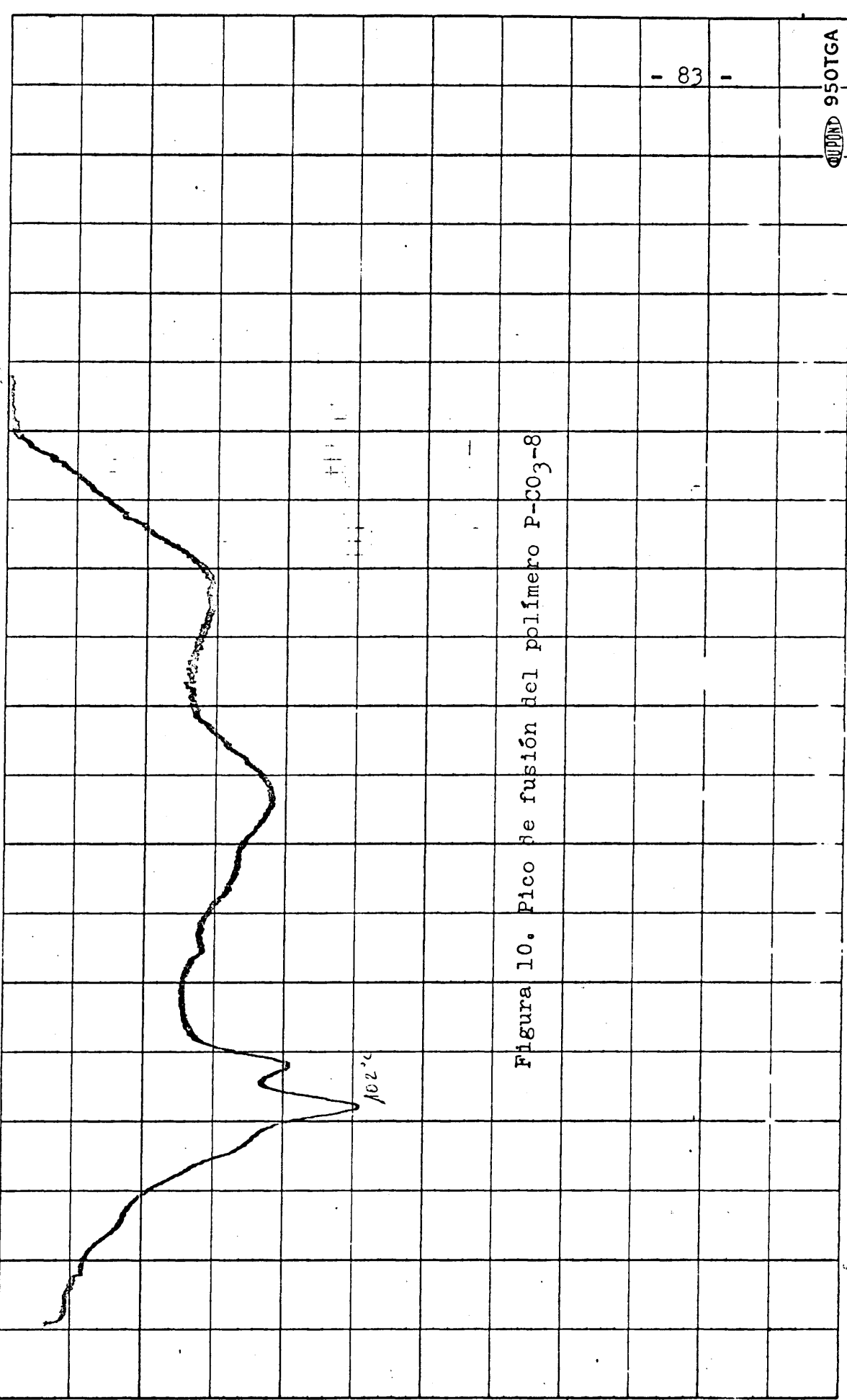


Figura 9. Pico de fusión del polímero P-CO<sub>3</sub>-1

HRON -ALUMBE THERMOCOUPLES

SAMPLE: P-CO<sub>3</sub>-8 Fosg.      RUN NO. 111-11      DATE 11-11-51  
 OPERATOR He  
 HEATING RATE 10 °C/min.  
 ATM. N<sub>2</sub> (Sec) 174  
 TIME CONSTANT ∞ sec.



0      100      200      300      400      500      500

TEMPERATURE \* °C      \* APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-NIUMEL THERMOCOUPLES

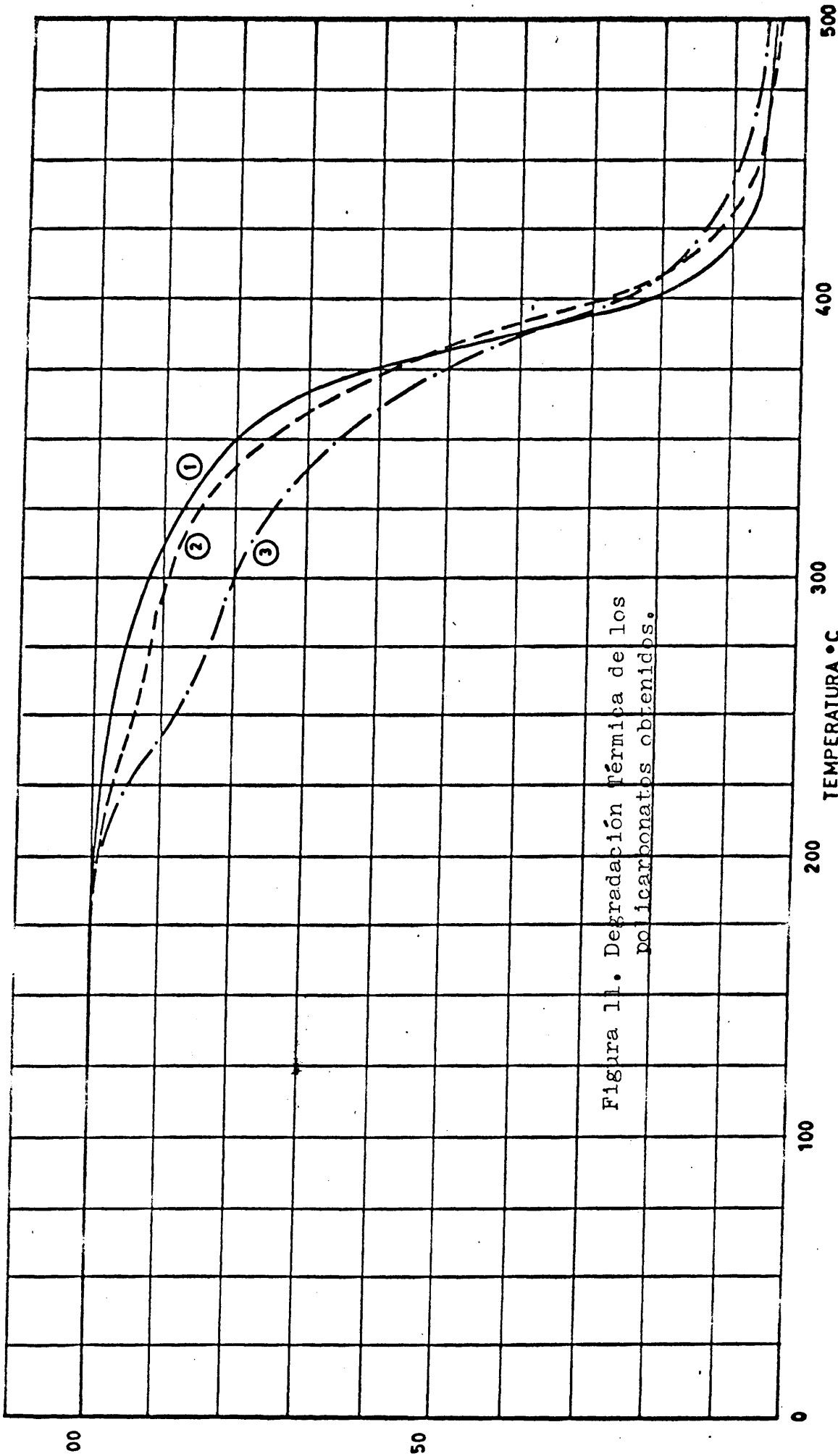


Figura 11. Degradación térmica de los policarbonatos obtenidos.

MUESTRA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	ATMOSFERA	CONST. TIEMPO
(1) P-CO <sub>3</sub> -1	10 °C /min.	N <sub>2</sub> (SE0)ATM	1 SEG.
(2) P-CO <sub>3</sub> -6	10 °C /min.	N <sub>2</sub> (SE0)ATM	1 SEG.
(3) P-CO <sub>3</sub> -9	10 °C /min.	N <sub>2</sub> (SE0)ATM	1 SEG.

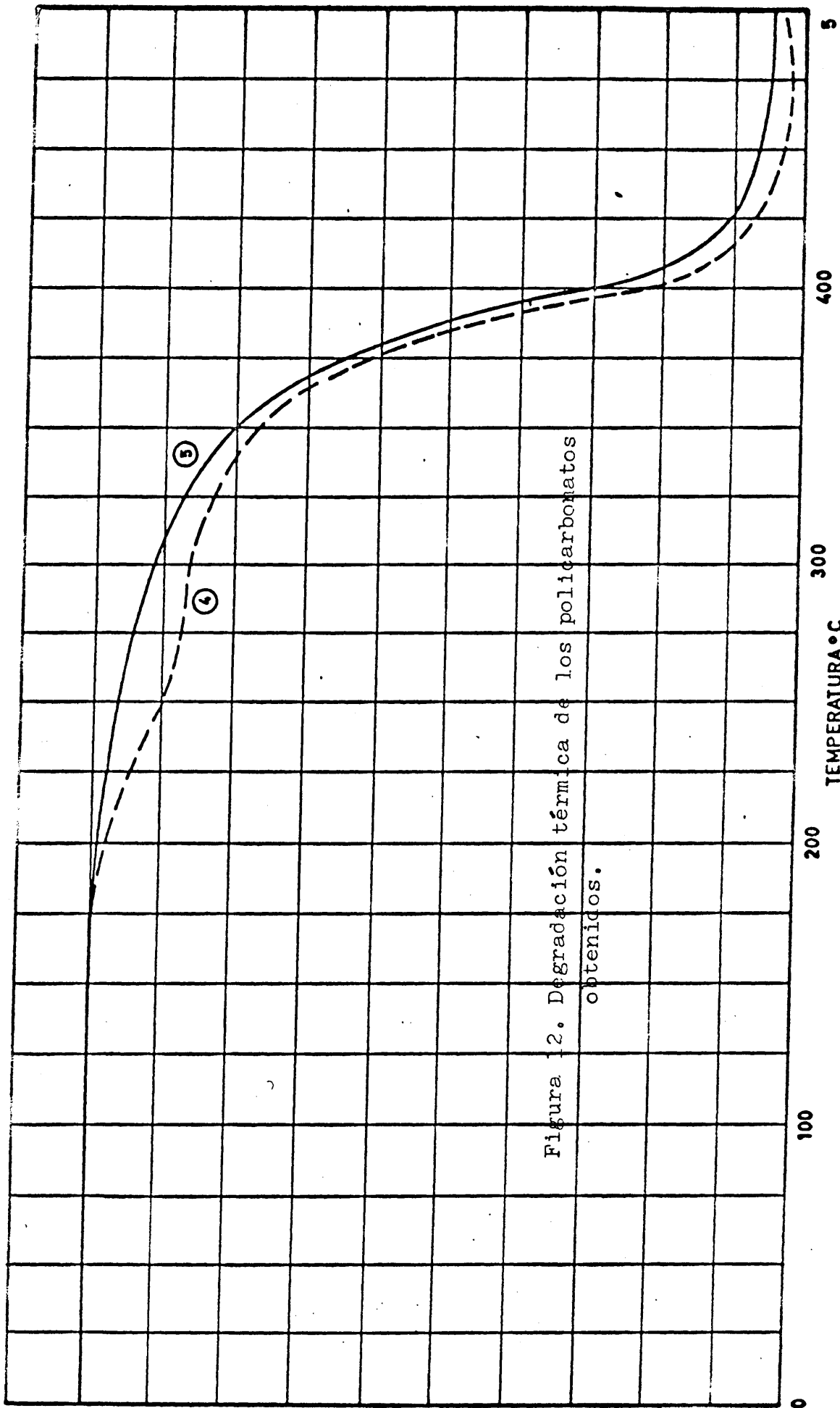


Figura 12. Degradación térmica de los policarbonatos obtenidos.

MUESTRA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	ATMOSFERA	CONST. TIEMPO
(4) P-CO <sub>3</sub> -10	10°C /min.	N <sub>2</sub> (SE0)ATM	1 SEG.
(5) P-CO <sub>3</sub> -11	10°C /min.	N <sub>2</sub> (SE0)ATM	1 SEG.

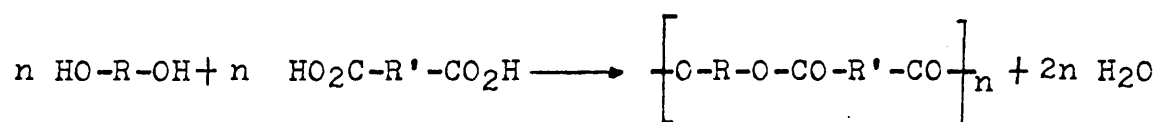
Diagrama de Rayos X.-

Siguiendo el procedimiento usado en el apartado anterior se ha determinado el grado de cristalinidad de uno de estos polímeros cuya figura damos en la parte teórica de este Capítulo.

- IV -

POLICONDENSACION DEL DAP-OH CON ESTERES DE LOS ACIDOS  
SUCCINICO, ADIPICO, SEBACICO Y TEREFTALICO.

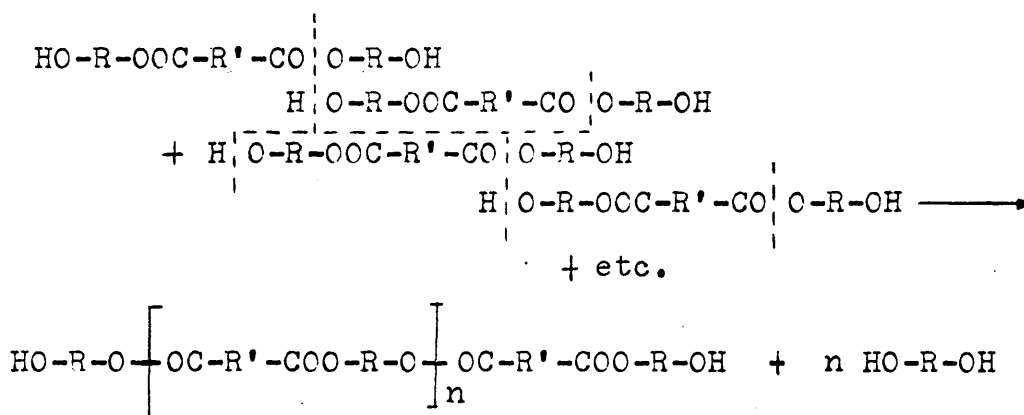
Practicamente, todos los métodos de esterificación conocidos han sido empleados para la síntesis de poliésteres. La forma más simple de preparar poliésteres lineales consiste en la esterificación de un diol con un ácido dicarboxílico, tal como se esquematiza a continuación:



Dicha reacción se lleva a cabo calentando los dos componentes en presencia de un catalizador adecuado y sometiendo el sistema a presión reducida para facilitar la separación del agua de reacción. Con frecuencia son necesarias temperaturas del orden de 250-280°C con objeto de que la reacción progrese lo suficiente para obtener polímeros de alto peso molecular.

En la esterificación de dioles con ácidos dicarboxílicos es necesario utilizar cantidades estequiométricas de los dos componentes muy puros si se pretende preparar polímeros de alto peso molecular. Muchas veces resulta difícil conservar esta igualdad estequiométrica debido a impurezas de los reaccionantes, o a la pérdida de pequeñas cantidades de alguno de los

componentes, bien por volatilización, o bien por reacciones secundarias, lo cual conduciría a la formación de un poliéster con grupos finales -OH ó -CO<sub>2</sub>H dependiendo del reaccionante en exceso. Para evitar estos posibles problemas, en la práctica suele usarse un exceso de diol para formar primeramente un prepolímero que posea en sus extremos sólo grupos -OH. En la segunda etapa, aprovechando las propiedades de los grupos éster de sufrir alcoholisis a elevadas temperaturas se lograría la separación del diol resultante de la alcoholisis y el crecimiento paulatino del peso molecular del poliéster. Con carácter ilustrativo consideremos el caso extremo de la esterificación de un ácido dicarboxílico con dos equivalentes de un diol, para dar lugar a un dihidroxidiéster HO-R-OOC-R'-COO-R-OH el cual sometido posteriormente a elevadas temperaturas y con ayuda de un catalizador apropiado reaccionaría consigo mismo dando lugar al desprendimiento del glicol correspondiente, tal como se esquematiza a continuación:



Este método requiere naturalmente el empleo de altas temperaturas y la aplicación de alto vacío para facilitar la separación del diol liberado en cada etapa. Este procedimiento constituye probablemente la forma más práctica de controlar el peso molecular del polímero tanto a escala de laboratorio como industrial.

El esquema y variantes señaladas para la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico es válida para la reacción también entre un diéster y un diol. El proceso se realiza igualmente en dos etapas, esto es, formación de un prepolímero con grupos -OH en sus extremos de cadena y subsiguiente uso de altas temperaturas y alto vacío para lograr un crecimiento de cadena adecuado. La reacción de un diol con un ácido dicarboxílico se conoce como poliesterificación y la de un diéster con un diol, politransesterificación.

Los catalizadores utilizados en la esterificación directa suelen ser de carácter ácido. El crecimiento por alcoholisis transcurre mucho mejor con catalizadores de carácter básico.

Los poliésteres alifáticos presentan puntos de fusión in-

feriores al de otros policondensados (poliureas, poliamidas y poliuretanos) debido a su menor atracción intermolecular y a la mayor flexibilidad originada por los enlaces C-O. Para pesos moleculares similares, el polietileno tiene mayor punto de fusión que el correspondiente poliéster, en el cual la mayor atracción intermolecular ( $\Delta H$ ) queda contrarrestada con creces con mayor flexibilidad de cadena ( $\Delta S$ ).

Como ocurre con otras familias de polímeros, la introducción de anillos o ciclos a lo largo de la cadena polimérica da origen a un incremento de la rigidez de cadena (cambio entrópico más pequeño al pasar del estado cristalino al fundido o amorfo) y un aumento considerable de la resistencia térmica. Así, mientras que un poliéster alifático tiene una temperatura de fusión a  $80^{\circ}\text{C}$ , el poliéster preparado a partir de tereftalato de dimetilo y del etilenglicol (Tergal) posee un punto de fusión de  $262^{\circ}\text{C}$ .

El método seguido en las policondensaciones con el 3,9-(2-dihidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano ha sido el de la transesterificación, dado que los ensayos realizados utilizando los correspondientes ácidos, bien en solución o en es-

tado fundido condujeron a productos coloreados y entrecruzados, consecuencia del ataque del ácido al grupo acetal.

Las estructuras sintetizadas se representan en la página siguiente. Se empleó en todos los casos óxido de calcio como catalizador de transesterificación. Los poliésteres obtenidos con los ácidos alifáticos eran solubles en dioxano, cloroformo e hidrocarburos clorados en general y los tereftálicos en tetracloroetano.

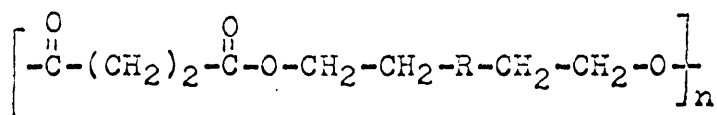
En la Tabla VI se dan condiciones de policondensación y características de los polímeros.

T A B L A VI

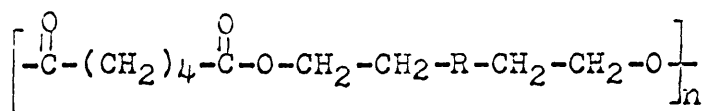
Copolimerización de DAP-OH con succinato de dietilo, adipato de dimetilo, sebacato de dimetilo y tereftalato de dimetilo.

Experiencia	Relación molar ester/DAP-OH	1ª etapa Temp.°C	horas	Temp.°C	2ª etapa hr.	mm.Hg	Interv. Rebland. °C.	( $\eta$ )	Mn	Aspecto
Succínico-1	1/1,3	150	10	265	8	0,05	88-92	0,115	4.000	Céreo
Succínico-2	1/1,2	150	10	265	12	0,05	90-93	-	4.800	Forma Fibras
Adípico-1	1/1,25	196	10	265	8	0,05	92-95	0,16	6.400	Forma Fibras
Sebácico-1	1/1,3	196	8	265	2	0,05	51-54	0,31	2.000	Elastico
Tereftálico-1	1/1,2	196	8	265	10	0,05	200-205	0,13	6.750	Fibroso
Tereftálico-2	1/1,2	196	2	265	3	0,05	191-192	0,11	-	Fibroso

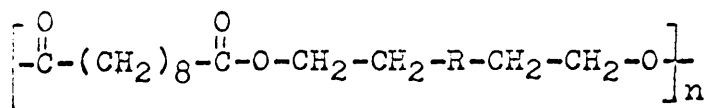
Catalizador: óxido de calcio (0,5% en peso respecto al total de monómeros)



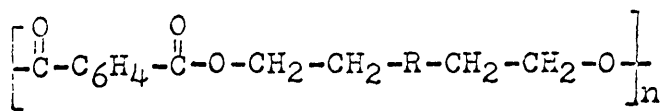
succínico-DAP-OH



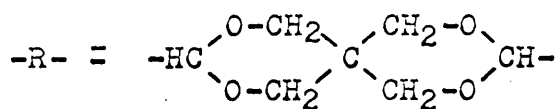
adípico-DAP-OH



sebácico-DAP-OH



tereftálico-DAP-OH



Los puntos de fusión de los poliésteres, tereftálico-1 y 2 fueron respectivamente (medidos en un DTA DuPont) 192 y 230°C. En la figura 13 se da el pico obtenido para el tereftálico-2, el cual mostró una mayor cristalinidad tal como puede verse en el diagrama de Rayos X de las figuras 14 y 15 (alrededor de 8,5 y 14,30% para el tereftálico 1 y 2 respectivamente). Ello parece indicar que, debido a la voluminosidad de los anillos tetraoxaspiro y la longitud de la unidad de repetición, a medida que crece el peso molecular se dificulta el empaquetamiento de las macromoléculas obteniéndose un menor ordenamiento.

Los polímeros de sebacato-DAP-OH son flexibles con ciertas características elásticas, tal como era de esperar dada la flexibilidad de las uniones metilénicas. La temperatura de reblandecimiento sufre un descenso apreciable con respecto a los polímeros de adipato y succinato.

En las figuras 16, y 17 se incluyen dos termogramas correspondientes a los polímeros succínico-1 y tereftálico-1 con temperaturas de descomposición, referidas a una pérdida del 10% en peso, de 325 y 320°C respectivamente.

Tereftálico-2

P. Fusión 230°C  
Peso muestra 0,016  
Veloc. calent. 32°/min.

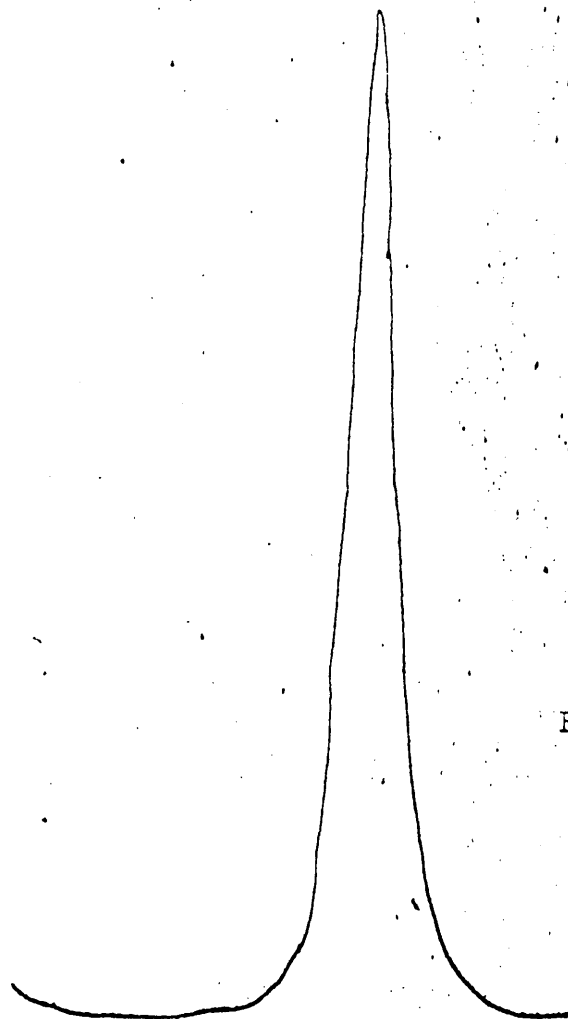


Figura 13. Pico de fusión del polímero tereftálico-2

Tereftálico 1

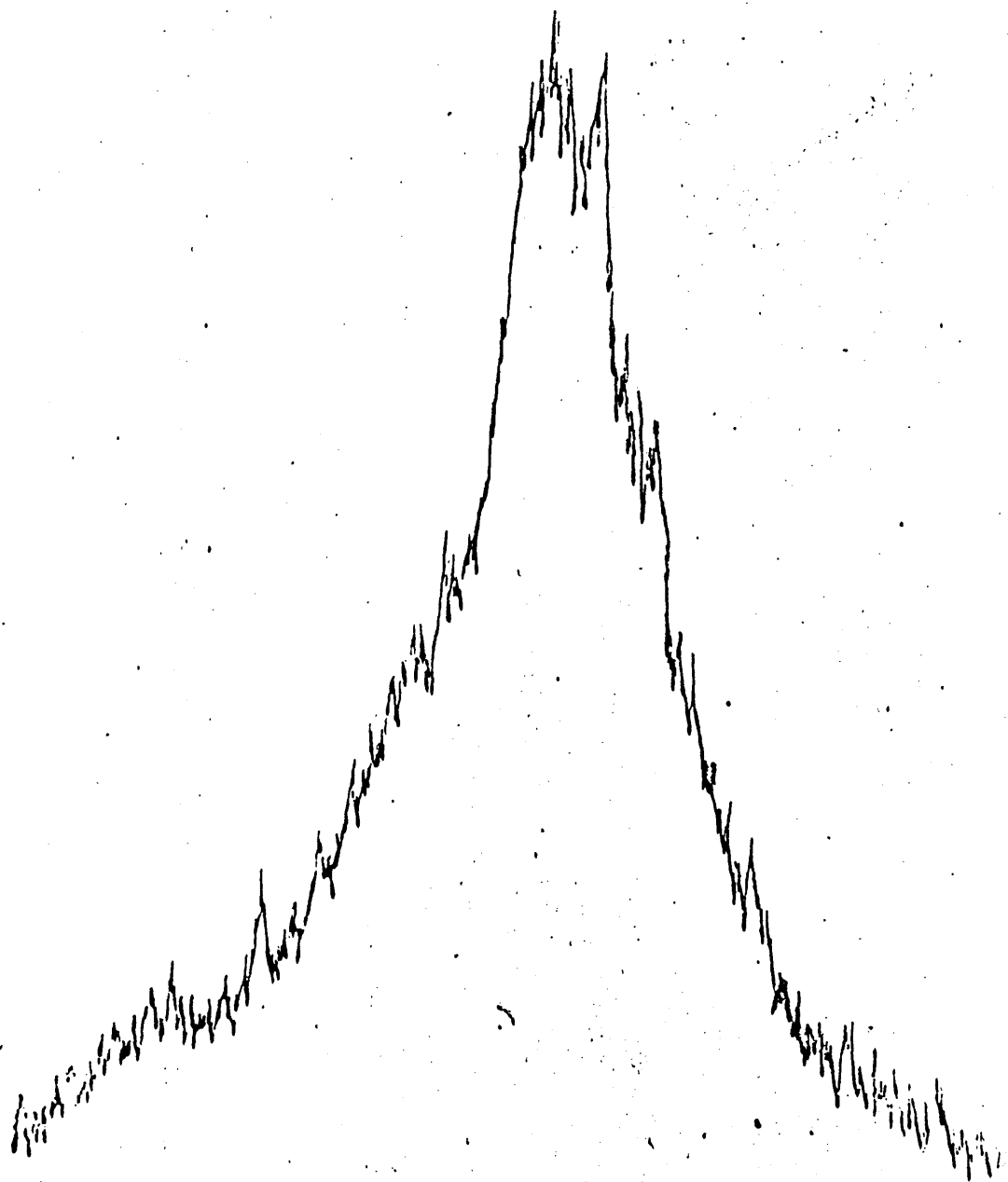


Figura 14. Diagrama de Rayos X del polímero tereftálico 1

29

25

21

20

17

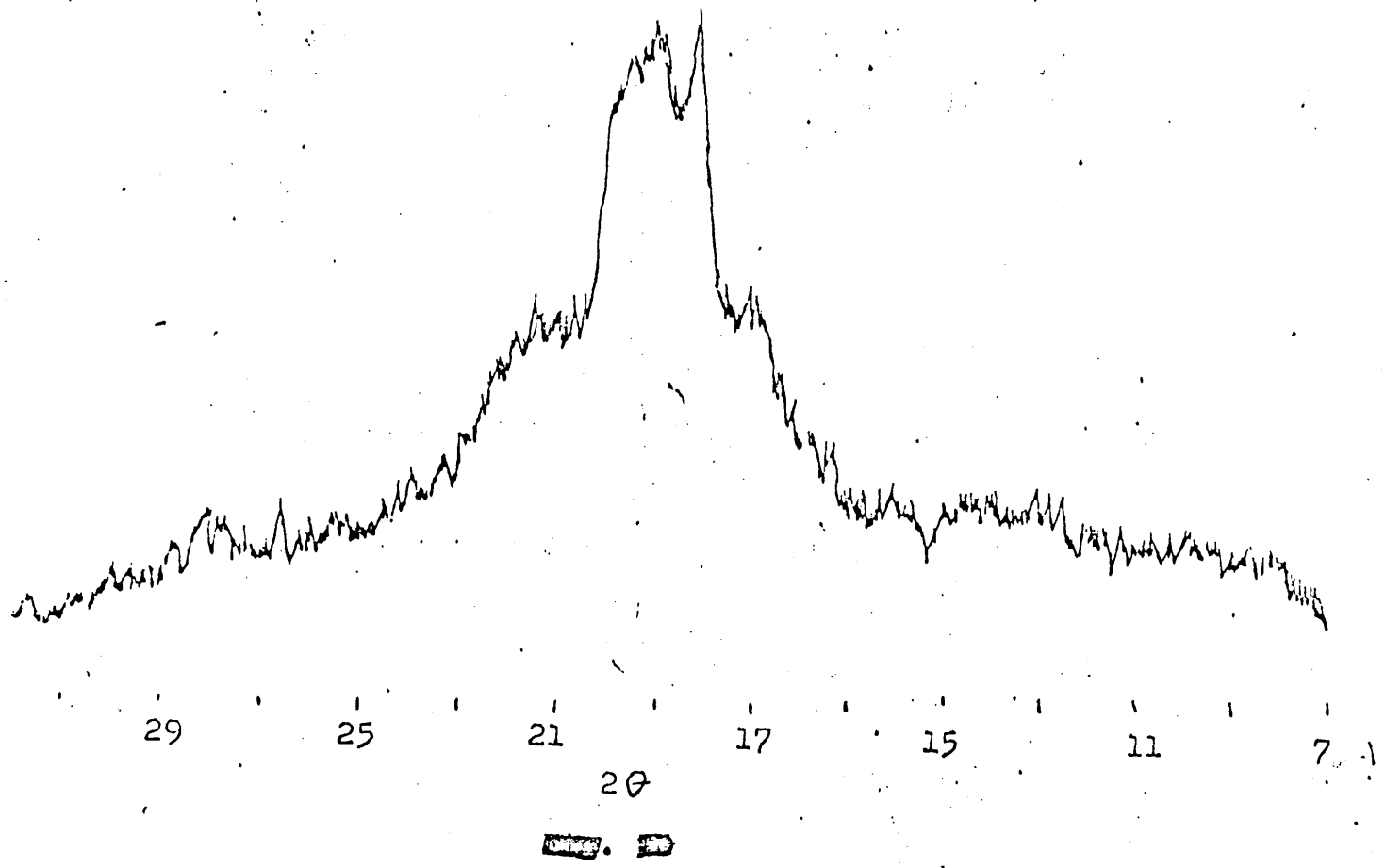
13

9

5

Figura 15. Diagrama de Rayos X del polímero tereftálico-2

Tereftálico 2



SAMPLE:

Succinic acid

-A

TEMP. SCALE 20 °C  
SHIFT 0 inch

SCALE 1 mg.  
inch  
(SCALE SETTING X 2)

OPERATOR  
HEATING RATE 10 °C  
ATM. 10 min.  
TIME CONSTANT 2 sec.

SIZE 10 mg. SUPPRESSION 0 mg.

TIME CONSTANT 2 sec.

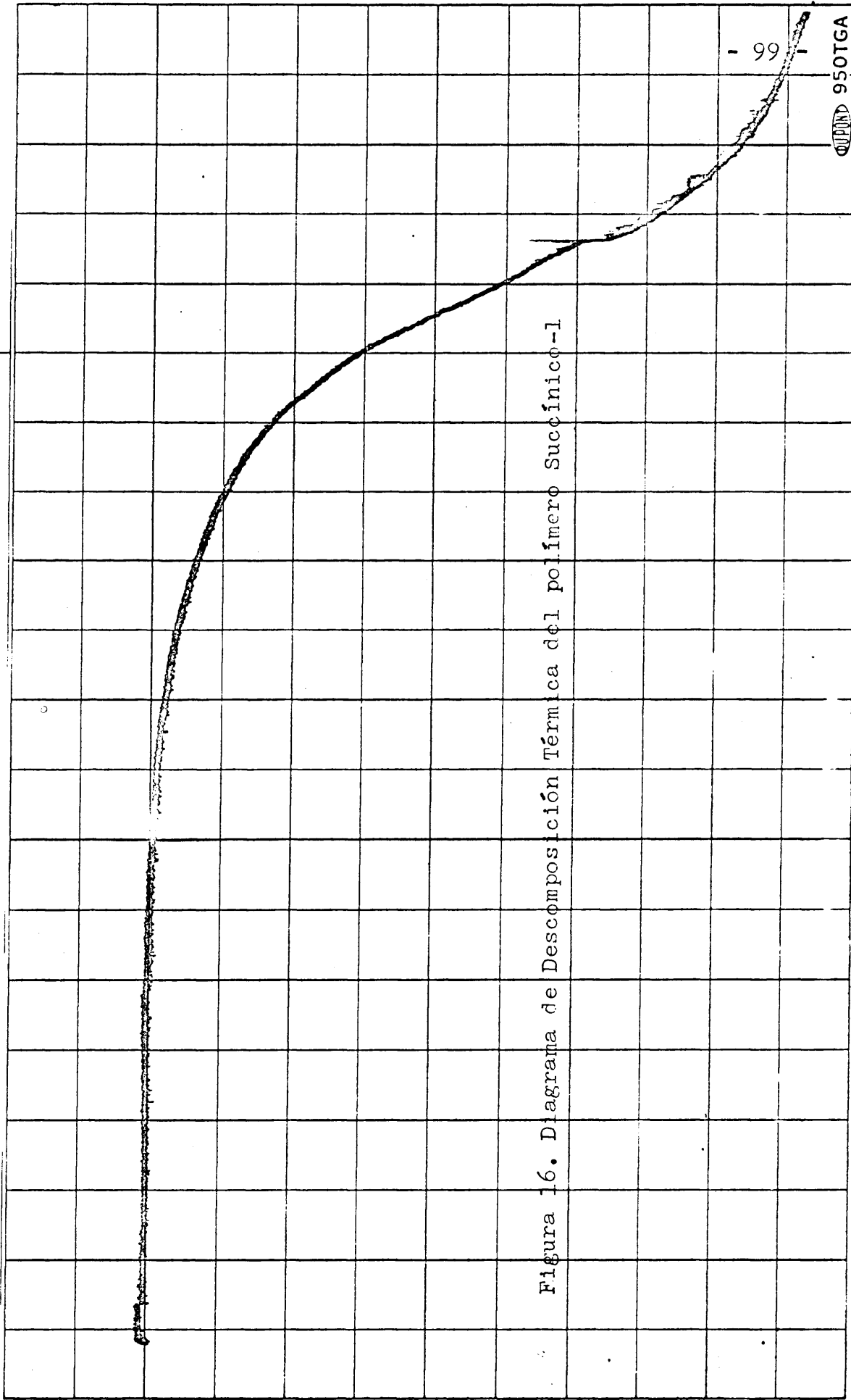


Figura 16. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero Succínico-1

TEMPERATURE \* °C

• APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

950TGA

SAMPLE:

Tereftálico - 1

4/10/50

-AXIS

TEMP. SCALE 50 °C  
SHIFT 0 inch

SCALE 0.5 mg.  
(SCALE SETTING X 2)

Y-AXIS

OPERATOR PC  
HEATING RATE 10 °C  
ATM. 100/Sec 0.77 min.

SIZE 5.2 mg. SUPPRESSION 0 TIME CONSTANT 1 sec.

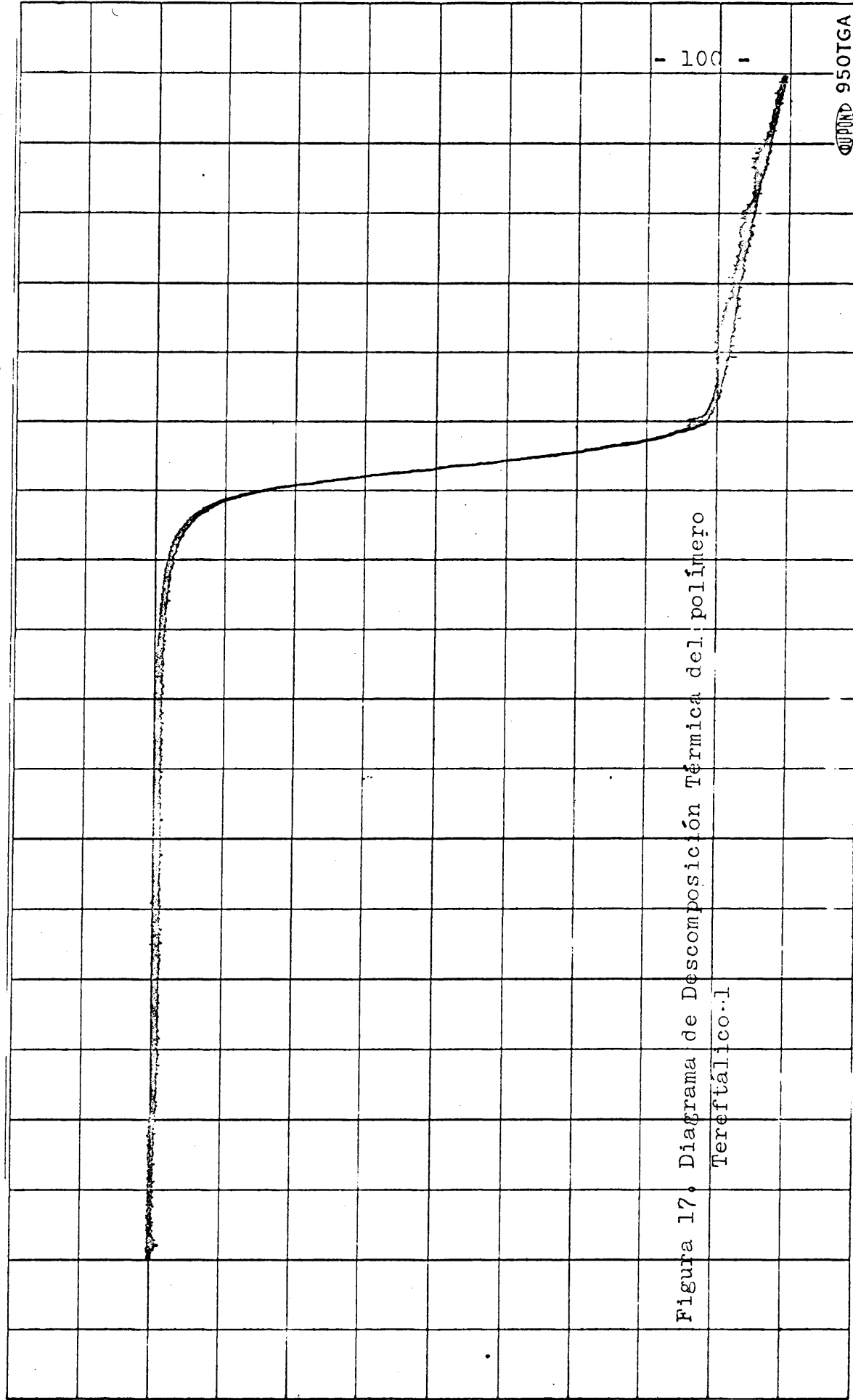


Figura 17. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero Tereftálico-1

950TGA

TEMPERATURE\*, °C

\* APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

- EXPERIMENTAL -

MATERIALES

El tereftalato de dimetilo procedente de Fluka, se recristalizó tres veces en alcohol absoluto.

Los ésteres de los ácidos succínico, adípico y sebácico procedentes de Fluka A.G. se tridestilaron a presión reducida.

TECNICA DE POLICONDENSACION

Todas las experiencias se realizaron en estado fundido en pequeños reactores de vidrio (160 mm. de altura por 22 mm. de diámetro), de forma cilíndrica y provisto de dos bocas.

Las reacciones se llevaron a cabo en dos etapas. En la primera se sometía al reactor, una vez cargado con los monómeros y catalizador, a 196°C, a presión atmosférica y con paso de nitrógeno a través del fundido para agitar el mismo y mantener una atmosfera inerte. En estas condiciones de trabajo,

el metanol ó etanol que se iba formando conforme progresaba la condensación se eliminaba, en fase gaseosa, arrastrado por el nitrógeno. En esta primera fase se debía operar con precaución, pues la mayoría de los diésteres metílicos líquidos, utilizados como monómeros, mostraban una cierta tendencia al ser arrastrados con el alcohol, siendo necesario mantener una velocidad de paso de nitrógeno lo suficientemente pequeña para que no se produjera el arrastre de los citados diésteres, evitando así pérdidas de los mismos.

Conforme progresaba la condensación, el fundido del reactor iba adquiriendo cada vez más viscosidad y el flujo de nitrógeno debía aumentarse gradualmente para seguir manteniendo la agitación de la masa y la eliminación de metanol. Cuando la viscosidad era tan elevada que impedía la agitación homogénea mediante el paso de nitrógeno, se pasaba a la segunda etapa de reacción en la que se aplicaba vacío al reactor (0,05mm. de Hg) y se aumentaba la temperatura hasta 265°C.

La temperatura de reacción se conseguía sumergiendo el reactor en los vapores procedentes de un líquido en ebullición. Como líquidos calefactores se emplearon: etilenglicol (196°C)

y difenil-metano (265°C).

Una vez terminada la reacción se rompía el reactor de vidrio y se disolvía el polímero, precipitando la disolución después de filtrada, en agua o éter de petróleo según los casos. El polímero se secaba a vacío y 70°C durante 24 horas.

#### DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES MEDIANTE INDICES DE HIDROXILC

Se empleó el procedimiento basado en la norma ASTM D465-47T, a veces modificando en función de la solubilidad del polímero.

El fundamento del mismo consiste en la saponificación de una muestra del polímero con anhídrido acético-piridina. En los casos en que el polímero no se disolvía completamente en este reactivo, se añadía dioxano, en el cual son solubles todos los polímeros que hemos obtenido, para completar dicha disolución. Una vez completada la saponificación se añade agua para convertir el anhídrido acético que queda sin reaccionar en ácido libre. Con esto se producía una precipitación del polímero, insoluble en agua. El ácido libre se valora con NaOH alcohólica 0,1 N utilizando fenolftaleína como indicador

y agitando vigorosamente el erlenmeyer durante la neutralización para extraer y neutralizar el ácido ocluido en el polímero precipitado. Se verifica una prueba en blanco con la misma cantidad de reactivo anhídrido acético-piridina e idénticas condiciones que en la muestra.

El índice de hidroxilo expresado en miligramos de NaOH por gramo de sustancia problema, viene dado por la siguiente fórmula:

$$I_{OH} = \frac{(B-M) \text{ normalidad de NaOH}}{\text{gr. de la muestra}}$$

B = mls. de NaOH consumidos para la prueba en blanco.

M = mls. de NaOH consumidos para la muestra.

El peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ ) de los polímeros se puede calcular a partir de la igualdad:

$$\frac{v.n}{1000} = \frac{\text{gr. muestra}}{\bar{M}_n/A}$$

De las dos expresiones anteriores se llega a:

$$I_{OH} = \frac{A}{\bar{M}_n}$$

Donde A es un factor que indica el promedio de grupos hidroxilo que contiene cada cadena polimérica.

En las policondensaciones efectuadas, cuando la relación glicol/diester es 1/1, A se considera igual a la unidad. Cuando la relación anterior es mayor que 1, o sea, cuando se parte de un exceso de glicol, entonces se considera que todas las cadenas poliméricas terminan en grupos hidroxilo y A toma el valor 2.

#### Medidas viscosimétricas

Se utilizó un viscosímetro tipo Ubbelholde de nivel suspendido a 25°C. Para los polímeros obtenidos con succinato, adipato y sebacato se empleó dioxano como disolvente y para los de tereftalato se utilizó una mezcla de tetracloroetano y

fenol en la proporción 40 a 60. En la Tabla VII se dan los datos experimentales y en la figura 18 las curvas viscosimétricas.

#### Análisis Térmico Diferencial

Los puntos de fusión cristalinos se obtuvieron en un aparato DuPont 900. En la figura 19 se dan los diagramas correspondientes a los polímeros.

#### Medidas Termogravimétricas

En las figuras 20 y 21 se dan los termogramas obtenidos en un aparato Modelo DuPont 950.

#### Diagrama de Rayos X

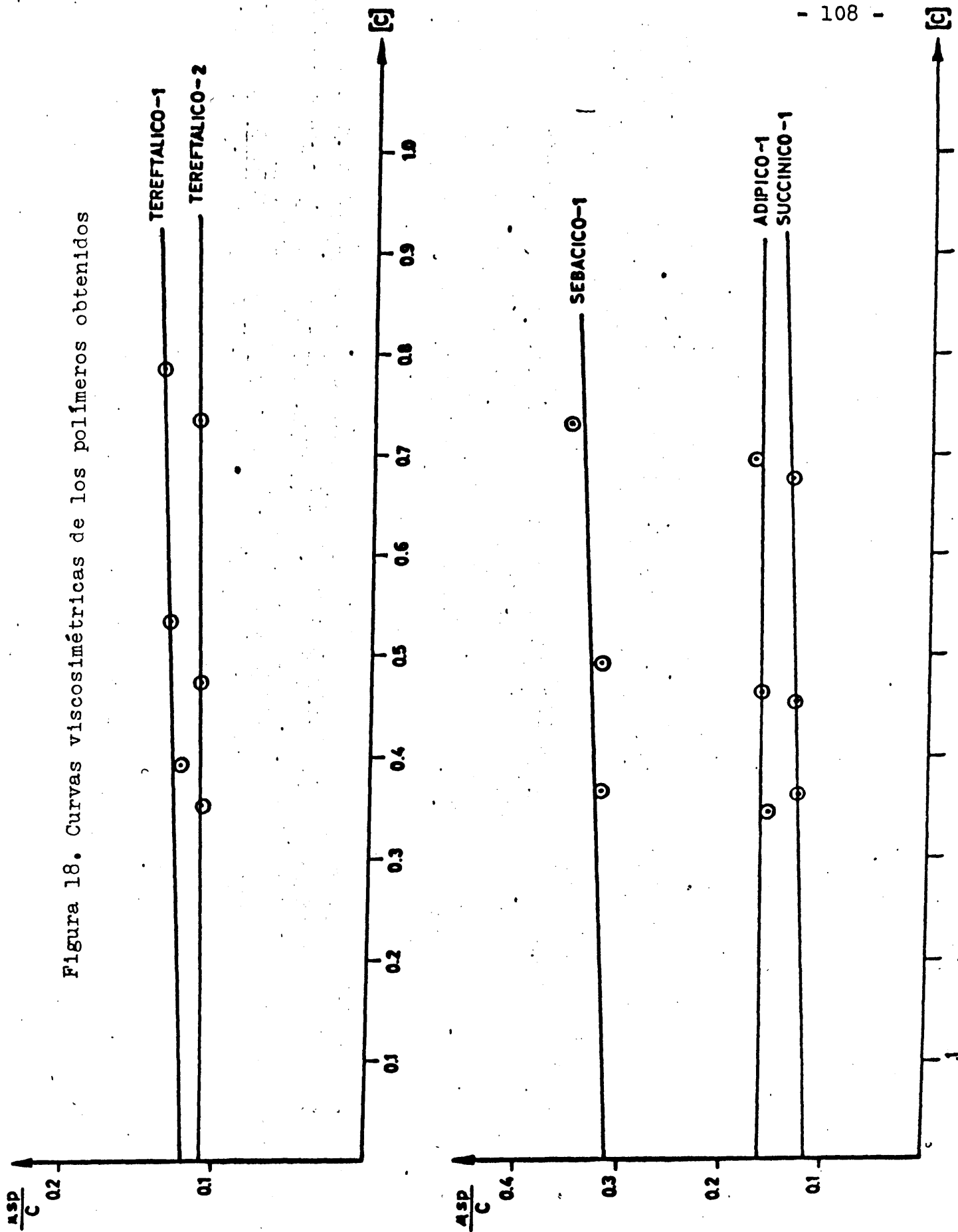
Siguiendo el procedimiento usado en el apartado anterior se ha determinado el grado de cristalinidad de estos polímeros cuyas figuras damos en la parte teórica de este Capítulo.

T A B L A 7

Datos viscosimétricos correspondientes a los poliésteres  
obtenidos con DAP-OH

Experiencia	Concentración gr./100 ml.	$\eta_{sp}/c$	( $\eta$ )
Disolvente : Dioxano			
Temperatura: $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ}C$			
Succínico-1	0,675	0,144	0,115
	0,452	0,132	
	0,367	0,128	
Adípico-1	0,695	0,178	0,16
	0,463	0,165	
	0,347	0,159	
Sebácico-1	0,732	0,358	0,31
	0,487	0,325	
	0,365	0,322	
Disolvente: Tetracloroetano/fenol (40/60)			
Tereftálico-1	0,78	0,142	0,125
	0,53	0,135	
	0,39	0,132	
Tereftálico-2	0,73	0,117	0,11
	0,47	0,115	
	0,35	0,114	

Figura 18. Curvas viscosimétricas de los polímeros obtenidos



- V -

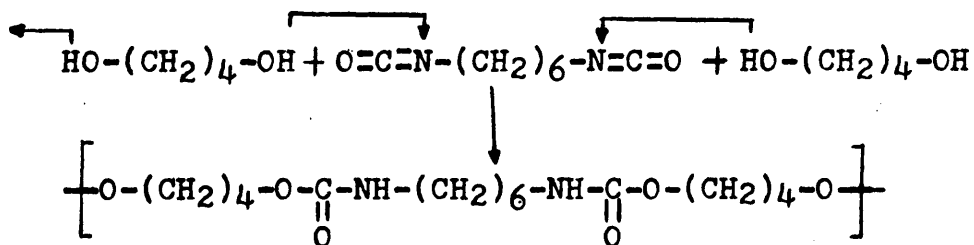
POLICONDENSACION DE DAP-OH CON 4,4' DIISOCIANATO DE DIFENILMETANO

Los isocianatos son materiales muy reactivos, adicionándose a numerosos compuestos que poseen hidrógenos activos. El átomo de hidrógeno se fija al nitrógeno del grupo isocianato y el resto de la molécula se une al átomo de carbono, teniendo lugar dichas reacciones cuantitativamente y con fuerte desprendimiento de calor.

La reacción de un isocianato y un alcohol da lugar a la formación de un uretano:



Mediante una reacción similar los productos polihidroxílicos reaccionan con los poliisocianatos para dar los poliuretanos. Por ejemplo, la reacción entre el 1,4 butanodiol y el hexametilen diisocianato es la siguiente:

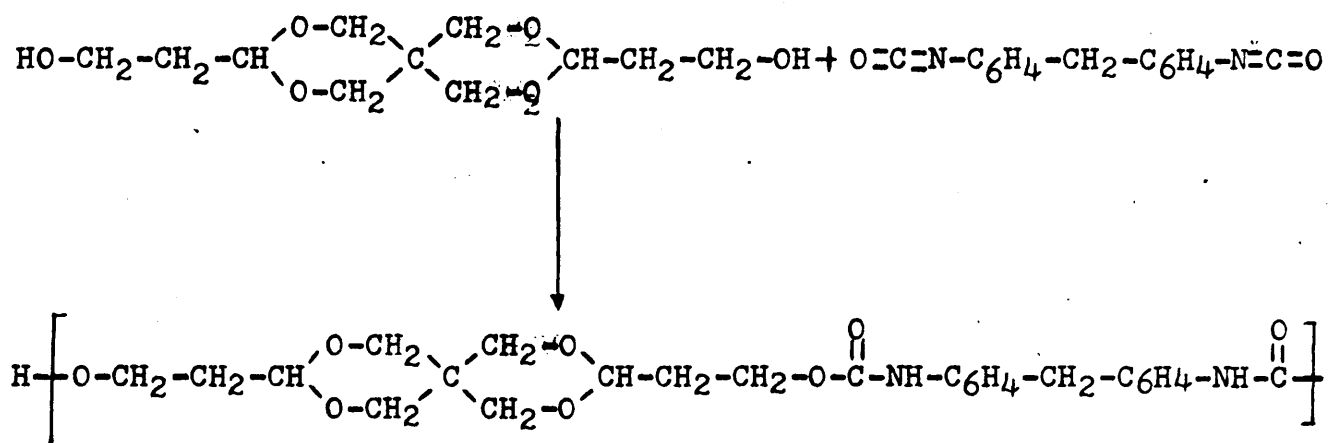


Este polímero es el producto base de la fibra comercial Perlón U. Aunque en muchos aspectos esta reacción se parece a la de formación de poliésteres y poliamidas, no se trata de una policondensación en el sentido clásico, sino que envuelve una transferencia de átomos de hidrógeno por lo que puede considerarse como un ejemplo de polimerización por reorganización.

A pesar de que los primeros poliuretanos eran muy parecidos al Perlón U, muchos de los polímeros que se utilizan comercialmente en la actualidad contienen otros grupos funcionales distintos al uretano (ésteres, éteres, etc.). Por ello, hoy se incluyen dentro del término poliuretano a todos los productos procedentes de la reacción de un isocianato con cualquier sustancia polihidroxílica (polioles). Los polímeros sintetizados con el nuevo glicol DAP-OH base del presente trabajo entran pues, a pesar de lo complejo del poliol, dentro de la denominación actual de poliuretano.

Se eligió como diisocianato para la preparación de poliuretanos conteniendo el grupo 2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano, el 4,4' diisocianato de difenilmetano. Con ello se intentó aumentar la rigidez de cadena con el fin de lograr pun-

tos de fusión elevados. La reacción pues responde a la ecuación siguiente:



Se obtuvieron así polímeros sólidos con puntos de fusión que oscilan entre 230 y 250°C.

Con carácter comparativo damos a continuación los puntos de fusión de algunos de los poliuretanos alifáticos lineales

Número de átomos de carbono

	Diisocianato	Glicol	Punto de fusión °C
	4	4	190
	5	4	159
Perlón U	6	4	183
	8	6	153

Los poliuretanos que contienen grupos fenílenos alcanzan puntos de fusión más elevados, hasta de 230°C.

En la Tabla VIII se incluyen datos experimentales sobre la policondensación de DAP-OH con 4,4' diisocianato de difenilmetano, así como, características de los poliuretanos obtenidos.

La naturaleza y concentración de disolvente en la que se realiza la condensación influencia considerablemente el tamaño molecular del poliuretano, tal como puede apreciarse en la Tabla.

En la literatura existen referencias sobre la influencia del disolvente sobre la constante de velocidad de la reacción isocianato-alcohol. Así, las constantes de velocidad para la reacción catalizada fenil-isocianato-alcohol metílico son:  $0,28 \times 10^{-4}$  l/mol seg. en dibutiléter a 20°C. y 1,18 para la reacción en benceno (20',21,22). Los datos de infrarrojo muestran la existencia de una asociación del alcohol con el dibutiléter y no con el benceno. Dicha asociación se consideró causante de la disminución de la constante de reactividad. Ephraim (23) y colaboradores observan que al cambiar de acetonitrilo a benceno como disolvente la velocidad de la reacción fenilisocianato-metanol se hace 71 veces mayor. Sugiere igualmente que la asociación del disolvente con el alcohol hace decrecer la velocidad de reacción entre el isocianato y el alcohol. Farkas y colaboradores (24,25) observan diferencias importantes en la velocidad de reacción cuando se utilizan benceno, tolueno o dioxano; la velocidad es del orden de 8 veces mayor con el benceno o tolueno para la reacción no catalizada, y de tres para la catalizada. Otros autores, Morton y Reisz (26), y Dyer (27) obtienen similares resultados.

En la policondensación del DAP-OH con 4,4' diisocianato de difenilmetano se ha tomado el peso molecular promedio en peso

como variable determinante de la influencia del disolvente en el proceso de polimerización. El grado de polimerización en un proceso de policondensación viene dado por la expresión:

$$G.P = \frac{1}{1-p}$$

siendo p la extensión de la reacción. En condiciones ideales el grado de polimerización es proporcional a la constante de velocidad de la reacción correspondiente. Aunque la cinética de las reacciones de formación de poliuretano se apartan ligeramente de la cinética de condensación de compuestos monofuncionales, la dependencia entre grado de polimerización y velocidad de reacción se sigue manteniendo.

Del estudio de la Tabla VIII se deduce que los disolventes que por su naturaleza pueden llegar a asociarse con el DAP-OH dan lugar a poliuretanos de menor peso molecular. En tolueno se consiguen los tamaños moleculares más altos (aprox. 9000). Teniendo en cuenta la dependencia del peso molecular con la velocidad de reacción los resultados obtenidos están en conso-

Relación del 4,4' diisocianato de difenilmetano con DAP-OH

Relación en peso reaccionantes/disolvente = 1/9

Tiempo de reacción 2½ horas

Experiencia	Disolvente	$\bar{M}_n$	( $\eta$ )	Interv. Rebland. °C	T <sub>m</sub> (D.T.A.)	Desc. Térmica °C
P-Ur-1	Dioxano	1.572	0,205	220-235	233	325
P-Ur-2	Tolueno	-	0,52	232-241	232	325
P-Ur-3	Xileno	2.178	0,375	229-238	235	325
P-Ur-4	o-Diclorobenceno	2.908	0,41	235-242	231	-
P-Ur-5	clorobenceno	3.543	0,435	227-241	243	325
P-Ur-6(1)	Tolueno	1.950	0,295	230-237	240	325
P-Ur-7(2)	Tolueno	969	0,115	208-215	-	325
P-Ur-8(3)	Tolueno	1.087	0,16	225-238	251	325
P-Ur-9(4)	Dioxano	2.123	0,35	225-235	233	325
P-Ur-10	Tolueno	9.000	0,52	-	-	-

(1) Relación reaccionantes/disolvente = 1/4,5  
(2) " " " " = 1/18

(3) y (4) Catalizador Sn (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

nancia con los datos correspondientes a la reacción de isocianatos monofuncionales con alcoholes referidos en la literatura.

Los poliuretanos preparados son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Se disuelven en dimetilformamida, realizándose las medidas viscosimétricas en disolución en dicho disolvente.

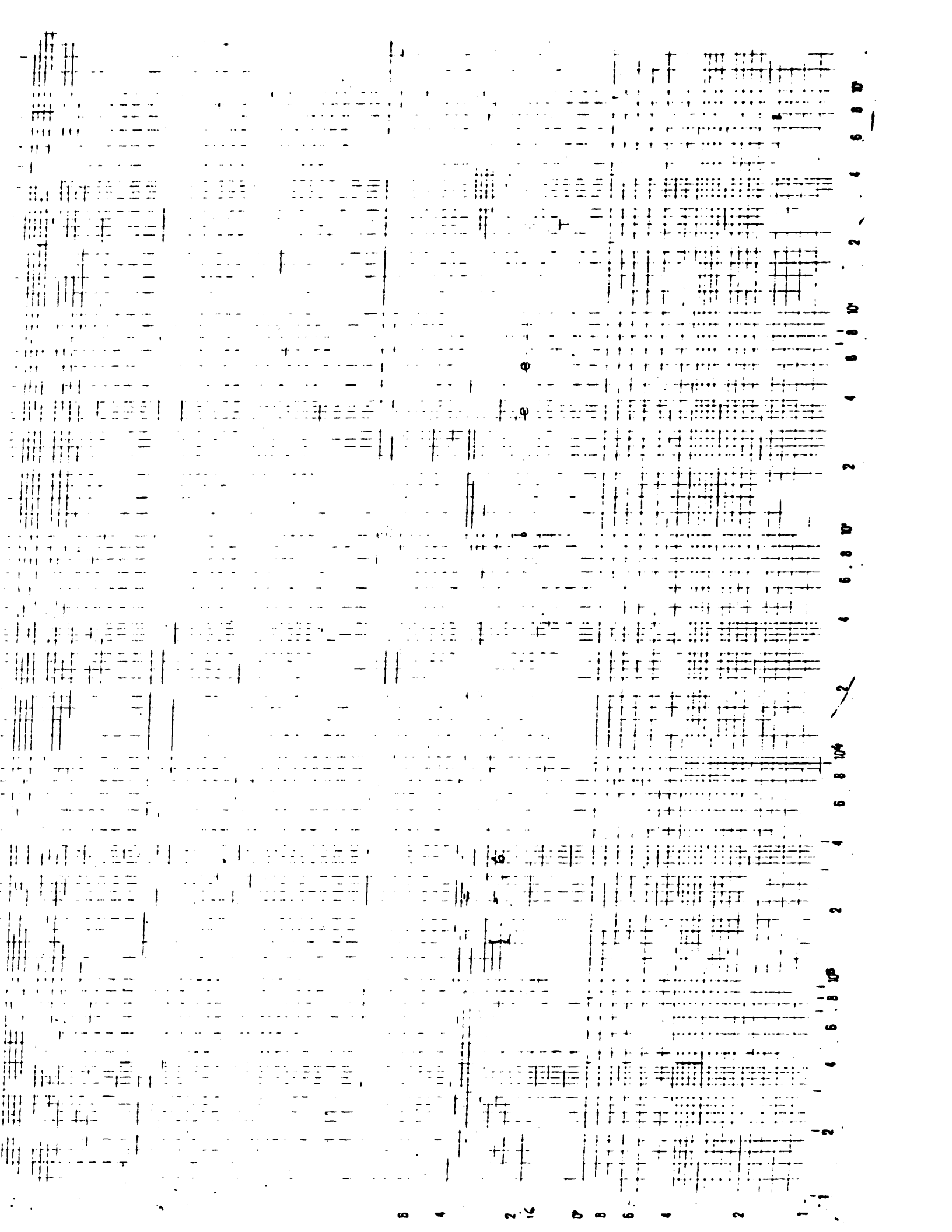
La representación gráfica del logaritmo de la viscosidad intrínseca frente al logaritmo del peso molecular promedio en número da lugar a una línea recta (véase figura 22). A partir de la representación gráfica se han calculado los valores de K y  $\alpha$  de la ecuación de Mark-Honwink:

$$(\eta) = K.M^{\alpha}$$

Los valores encontrados fueron los siguientes:

$$K = 0,16 \times 10^{-3}$$

$$\alpha \approx 1$$



8

4

2

12

0

8

6

4

2

1

2

4

6

8

10

12

14

16

18

20

22

24

26

28

30

32

34

36

38

40

42

44

46

48

50

6

e

e

e

e

e

e

valores que permiten determinar el peso molecular por simple medida de la viscosidad para polímeros en el intervalo de pesos moleculares entre 900 y 6-7000. El peso molecular de 9075 encontrado para el polímero de viscosidad intrínseca igual a 0,52, está sujeto a posible error dado que el procedimiento analítico de determinación de grupos finales pierde exactitud a medida que el peso molecular crece. Por encima de 5 ó 6000 los valores son poco representativos.

Los puntos de fusión encontrados muestran valores superiores para pesos moleculares más bajos. Ello debe ser debido a una mayor dificultad de cristalización a medida que el tamaño molecular aumenta. Comportamiento similar se observa en el polipropileno isotáctico, si bien para pesos moleculares mucho más altos. En el caso de los poliuretanos sintetizados ello resulta lógico dada la complejidad y voluminosidad de los anillos 2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano y la dificultad de acomodarse para lograr estructuras ordenadas.

De los polímeros P-Ur-4 y P-Ur-7 se obtubieron los correspondientes diagramas de Rayos X los cuales se representan en las figuras 23 y 24 . Muestran ángulos de refracción a (22, 19,2 y 17,5) y un grado de cristalinidad de aproximadamente 9,8% y 7,5% respectivamente.

Sample: P-UB-1

Kv: 20 mA

X: 20°/min

Rate: 10 sec

Time: 10 sec

High to

Medium

Change

Volume

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

0

100%

100%

100%

100%

100%

Silin 0.1m 1°  
Wich transio 66 ~ 1615v  
Amplitude 21  
Pulsat. v. 20 9

At. n. v. n. 2  
Ra. ciks: ULRO M.

22. N-171

60

0

4

2° 91

6

30

36

111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200

201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300

301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400

- PARTE EXPERIMENTAL -

Materiales de partida

Dioxano.- Se someten a reflujo durante 12 horas bajo atmósfera de nitrógeno la disolución formada con 200 ml. de agua, 21 ml. de dioxano y 27 ml. de HCl concentrado. Después de enfriar la solución se agregaron lentejas de KOH hasta saturación formándose dos fases. Se decanta el dioxano y se trata de nuevo con lentejas de KOH para eliminar la posible fase acuosa. Después se pasa a un matraz donde se refluja durante 6 horas con sódio y, posteriormente se destila.

Tolueno.- Se secó con  $\text{CaCl}_2$  y posteriormente sobre sódio hilado ó  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Xileno.- Con la indicación de puro se utilizó tal como se recibió.

Clorobenceno.- Se lavó sucesivas veces con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, después con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y agua seguido de secado con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , después con  $\text{P}_2\text{O}_5$  y posterior destilación.

o-Diclorobenceno.- Se agitó sucesivas veces con  $H_2SO_4$  concentrado, se lavó con agua y se secó sobre  $Cl_2Ca$ , posteriormente se destiló.

Ensayo de policondensación.-

En un matraz de 100 ml. equipado con un agitador, un refrigerante de reflujo y un embudo de bromo se introdujeron 3 gr. de glicol y 0,057 gr. de trietilamina. El diisocianato se añadía lentamente ( 1/2 hora) en disolución sobre dicha mezcla, sometiendo a continuación a reflujo (2 horas). El polímero formado precipita cuando alcanza un tamaño molecular determinado para cada disolvente utilizado, El polímero se recupera por filtración en frío, Se purifica disolviendolo en dimetilformamida y precipitandolo en metanol. Se seca a vacío y  $60-70^{\circ}C$ .

Con objeto de caracterizar los polímeros preparados se realizaron los siguientes ensayos:

Medidas Viscosimétricas.-

Las medidas viscosimétricas se realizaron con un viscosímetro tipo Ubbelholde de nivel suspendido; se utilizó dimetilformamida como disolvente. Las medidas se llevaron a cabo a

25°C; el capilar del viscosímetro empleado tenía 11,5 cm de longitud y 3 mm. de diámetro. En la Tabla IX se dan los datos experimentales obtenidos y en las figuras 25 y 26 las curvas viscosimétricas.

#### Medidas de Pesos Moleculares.-

Se siguió el método empleado en el Capítulo anterior.

#### Análisis Térmico Diferencial.-

Los puntos de fusión cristalinos se obtuvieron en un aparato modelo DuPont 900. En las Figuras 27,28 y 29 se dan los diagramas correspondientes a los polímeros P-Ur-4, P-Ur-8 y P-Ur-9.

#### Medidas Termogravimétricas.-

En las Figuras 30-37 se dan los termogramas obtenidos en un aparato modelo DuPont 950.

#### Diagrama de Rayos X.-

Siguiendo el procedimiento anteriormente mencionado se ha determinado el grado de cristalinidad de estos polímeros.

T A B L A IX

Datos viscosimétricos de los poliuretanos obtenidos por reacción de DAP-OH con 4,4' diisocianato de difenilmetano.

Disolvente: Dimetilformamida

Temperatura:  $25 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ .

Experiencia	Concentración grs./100 ml.	$\eta_{sp}/c$	( $\eta$ )
P-Ur-1	0,584	0,229	0,21
	0,264	0,230	
	0,132	0,227	
P-Ur-2	0,475	0,54	0,52
	0,236	0,55	
	0,158	0,52	
P-Ur-3	0,24	0,41	0,375
	0,12	0,38	
	0,08	0,38	
P-Ur-4	0,264	0,45	0,41
	0,132	0,43	
	0,088	0,42	
P-Ur-5	0,24	0,45	0,435
	0,12	0,45	
	0,08	0,437	

Continuación Tabla IX

Experiencia	Concentración grs./100 ml.	$\eta_{sp}/c$	( $\eta$ )
P-Ur-6	0,256 0,128 0,085	0,32 0,30 0,30	0,295
P-Ur-7	0,288 0,144 0,096	0,17 0,13 0,125	0,115
P-Ur-8	0,294 0,192 0,128	0,20 0,14 0,17	0,16
P-Ur-9	0,200 0,100 0,066	0,36 0,37 0,34	0,35

Solubilidad.-

En cuanto a la solubilidad de estos polímeros damos a continuación una Tabla en la que se detallan los disolventes que han sido ensayados.

<u>Disolvente</u>	<u>Frio</u>	<u>Caliente</u>
Acetona	no	no
Benceno	no	no
Cloroformo	no	no
Cloruro de Metileno	no	no
Dimetilformamida	si	si
Dioxano	no	no
Etanol	no	no
Metanol	no	no
Metil-Etil-Cetona	no	no
Isopropanol	no	no
Tetrahidrofurano	no	no
Piridina	no	no
Dimetilsulfóxido	si	si

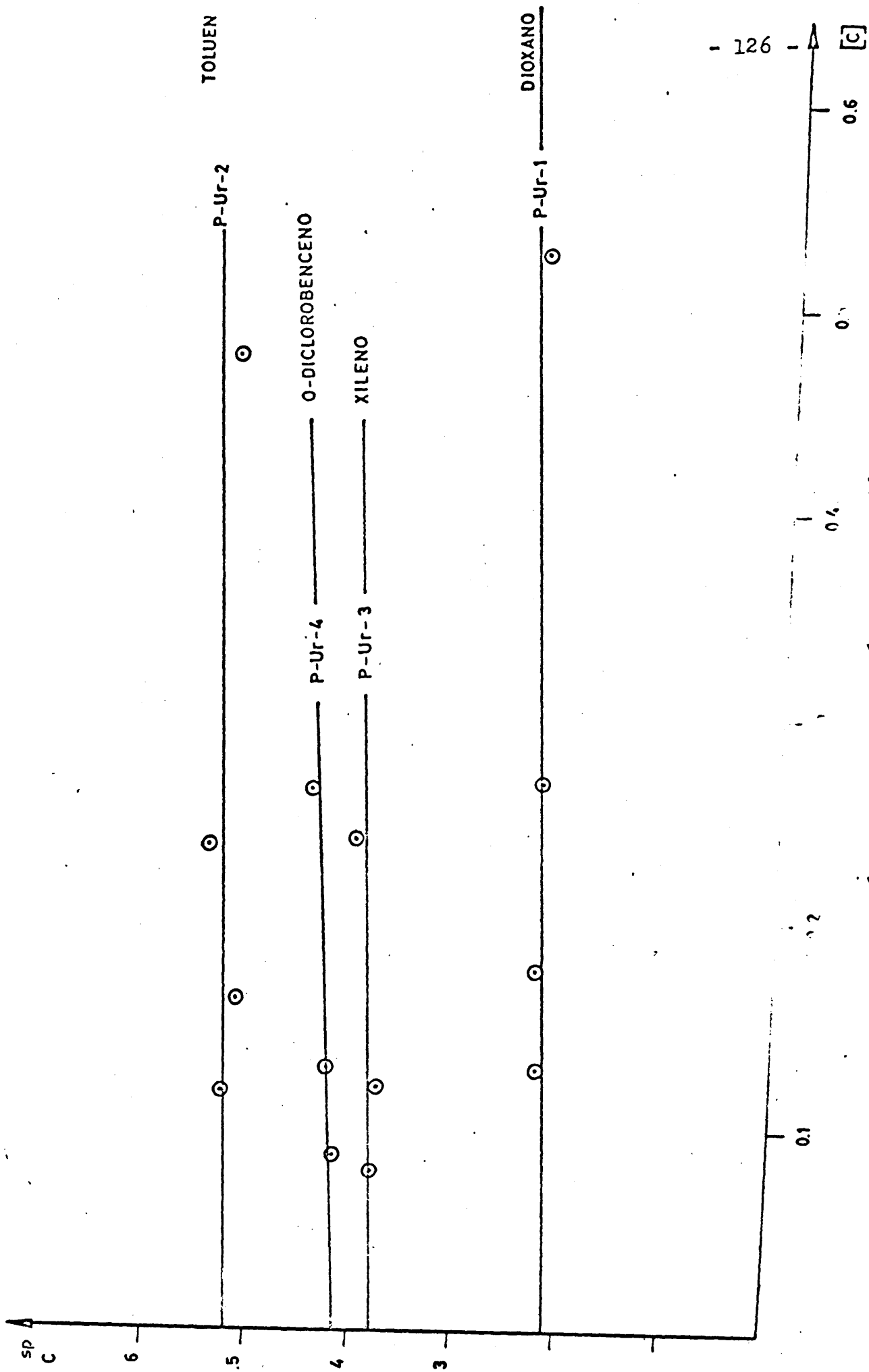


Figura 25. Curvas viscosimétricas de los polímeros obtenidos

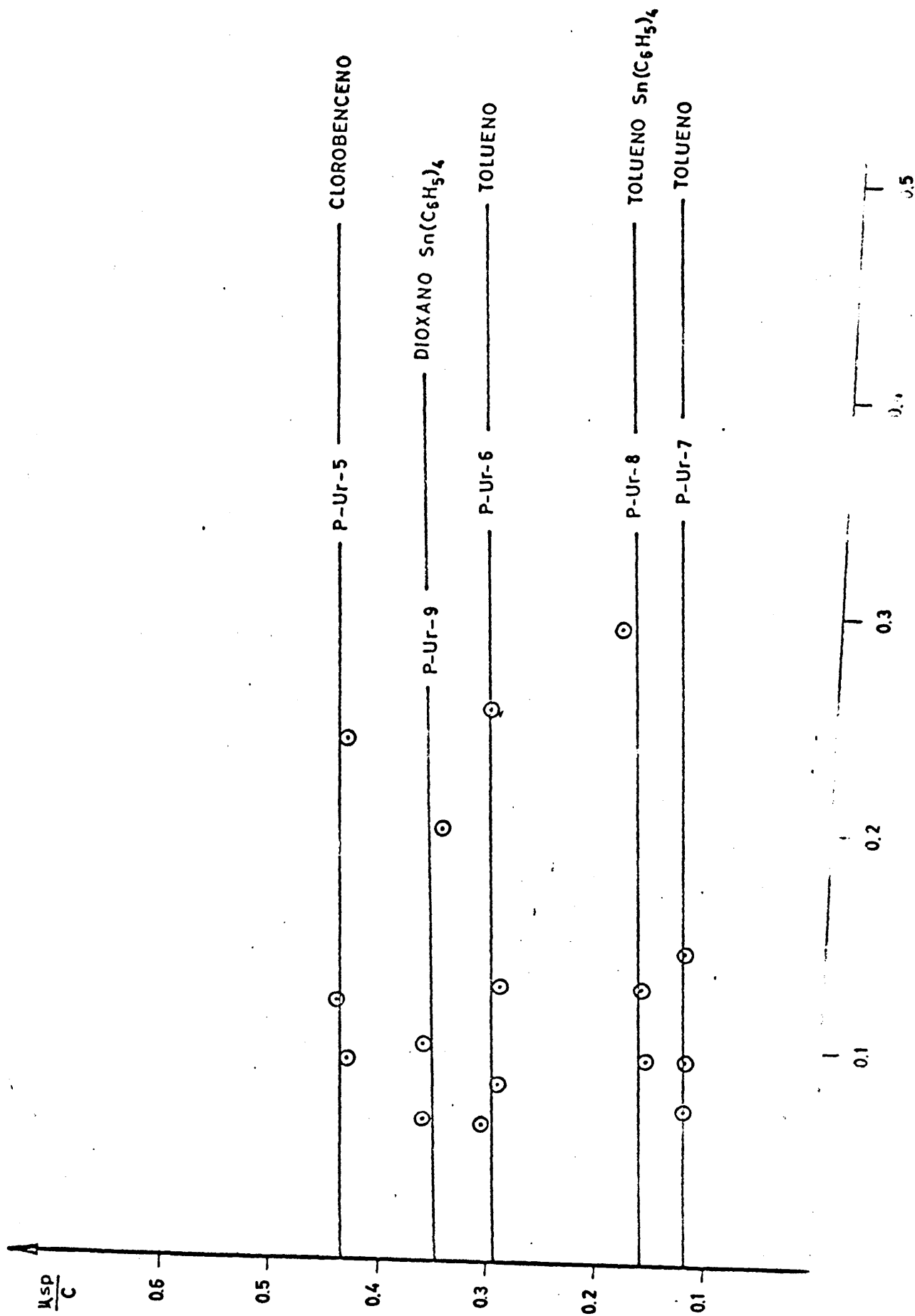


Figura 26. Curvas viscosimétricas de los polímeros obtenidos

SAMPLE: P-66r-4

X-AXIS

Y-AXIS

RUN NO. / DATE

TEMP. SCALE 50 °C  
SHIFT 2 inch

SCALE 1.2 mg.  
(SCALE SETTING X 2)

OPERATOR Y/C  
HEATING RATE 10 °C  
ATM. No. (See 1974)

SIZE mg. TIME SCALE (ALT.) SUPPRESSION TIME CONSTANT sec.

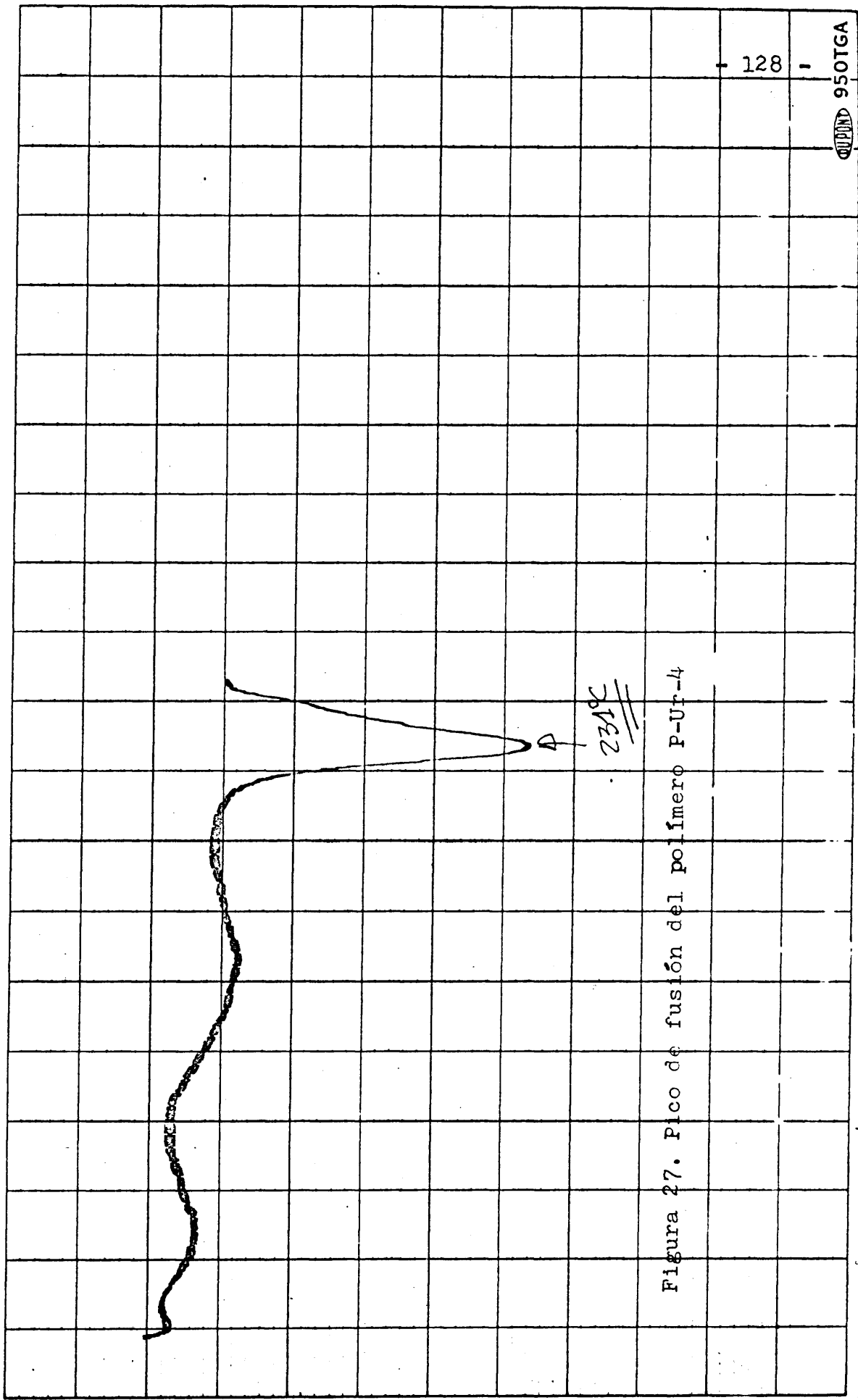


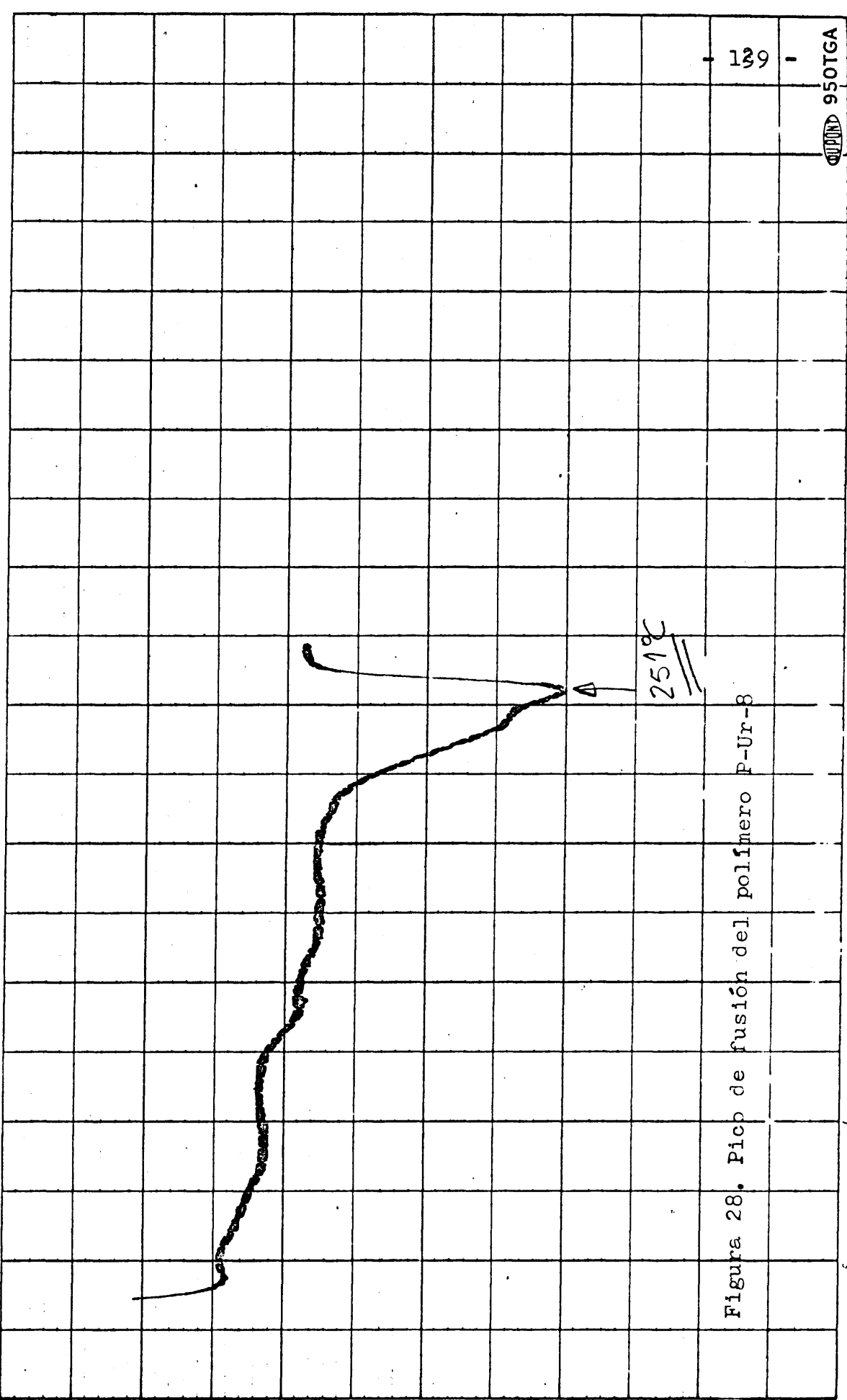
Figura 27. Pico de fusión del polímero P-Ur-4

128

DUPOINT 950TGA

0 100 200 300 400 500

SAMPLE: P-Ur-8      X-AXIS      Y-AXIS      RUN NO. 127      DATE 12/17/57  
 SIZE          mg.      TEMP. SCALE 50 °C      SCALE           $\frac{\text{mg.}}{\text{inch}}$       OPERATOR UC  
 SHIFT 0 inch      (SCALE SETTING X 2)      SUPPRESSION          mg.      HEATING RATE 10 °C  
 TIME SCALE (ALT.)               TIME CONSTANT          sec.      ATM. 102.1 mm. Hg.

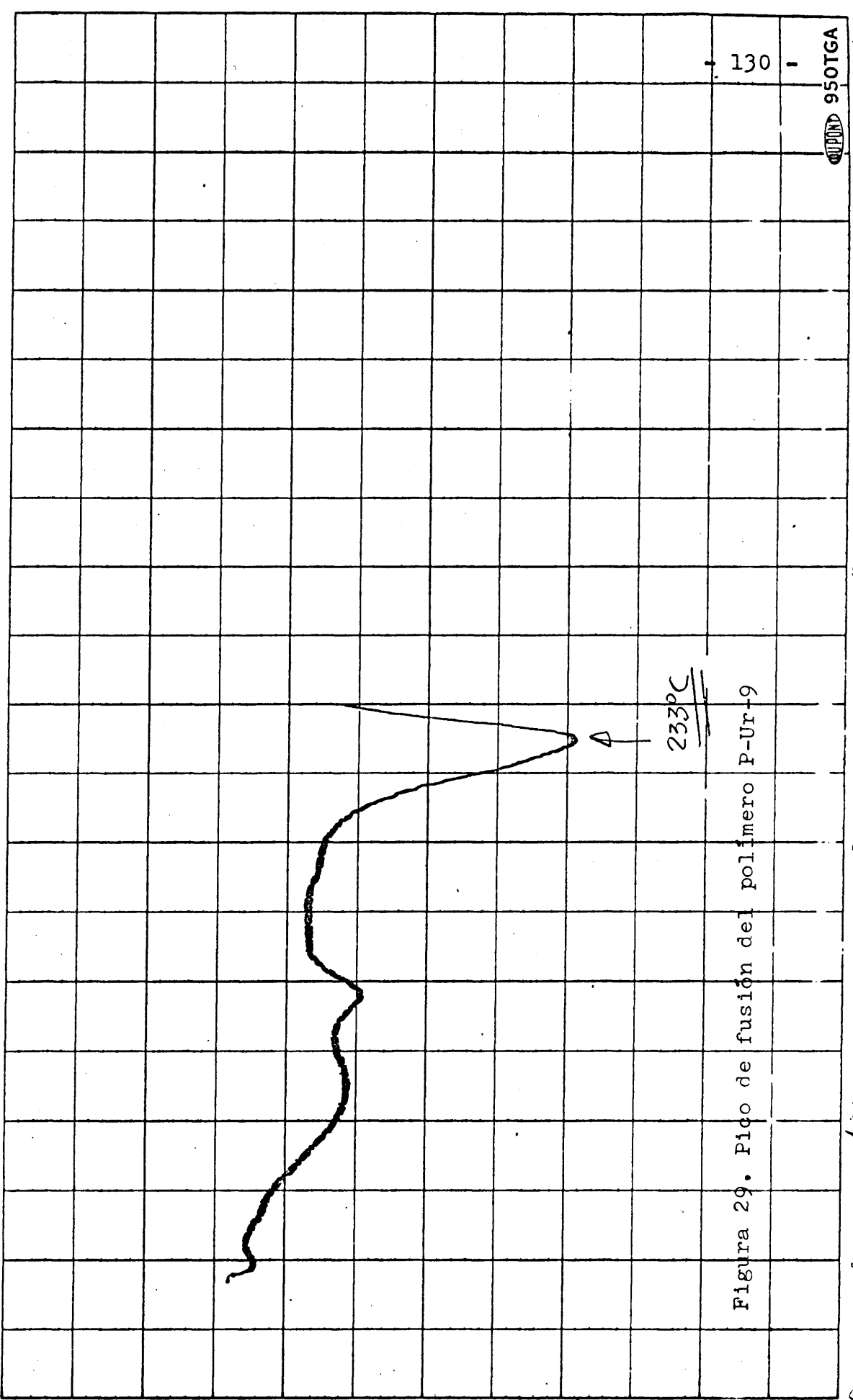


139  
 950TGA

0      100      200      300      400      500      600

SAMPLE: P-Ur-9      X-AXIS      Y-AXIS      RUN NO. 105      DATE 4/27/57  
 OPERATOR MC  
 HEATING RATE 10 °C  
 ATM. ATMOSPHERIC      min.  
 SIZE      mg.      TIME SCALE (ALT.)           SUPPRESSION      mg.      TIME CONSTANT      sec.

TEMP. SCALE 50 °C / inch  
 SHIFT 0 inch  
 SCALE 0.2 mg. / inch  
 (SCALE SETTING X 2)



100 200 300 400 500      TEMPERATURE \* °C      100 200 300 400 500  
 • APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

SAMPLE: \_\_\_\_\_ X-AXIS \_\_\_\_\_ Y-AXIS \_\_\_\_\_  
 RUN NO. 1001 DATE 10/10/50  
 OPERATOR MC  
 HEATING RATE 10 °C  
 min. 1/2 (SEE) ATN  
 TIME CONSTANT 2 sec.  
 SIZE 50 mg. SUPPRESSION 0 mg.  
 TEMP. SCALE 50 °C inch SCALE 0.5 mg. inch  
 (SCALE SETTING X 2) SHIFT 0 inch  
 TIME SCALE (ALT.) 5000 SUPPRESSION 0 mg.

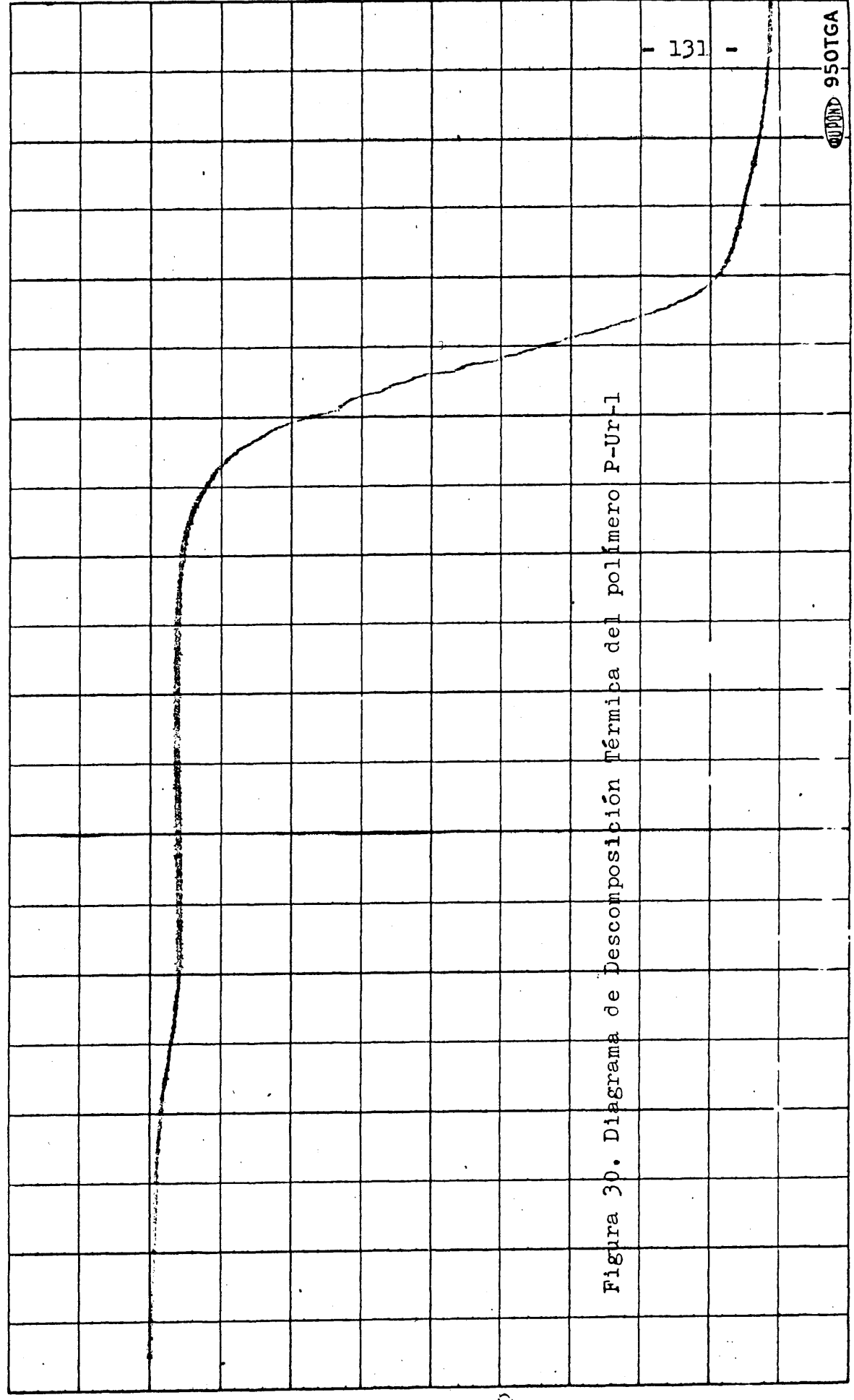


Figura 30. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero P-Ur-1

950TGA  
 450  
 400  
 350  
 300  
 TEMPERATURE\*, °C  
 • APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

SAMPLE:

X-AXIS

Y-AXIS

RUN NO. \_\_\_\_\_ DATE \_\_\_\_\_

TEMP. SCALE 50 °C  
inch

SCALE 2.5 mg.  
inch  
(SCALE SETTING X 2)

OPERATOR Y/C  
HEATING RATE 10 °C  
min.  
ATM. N<sub>2</sub> (SEC) / P<sub>1</sub> / P<sub>2</sub>

SIZE \_\_\_\_\_ mg.

TIME SCALE (ALT.) 2000

SUPPRESSION 0

TIME CONSTANT 1 sec.

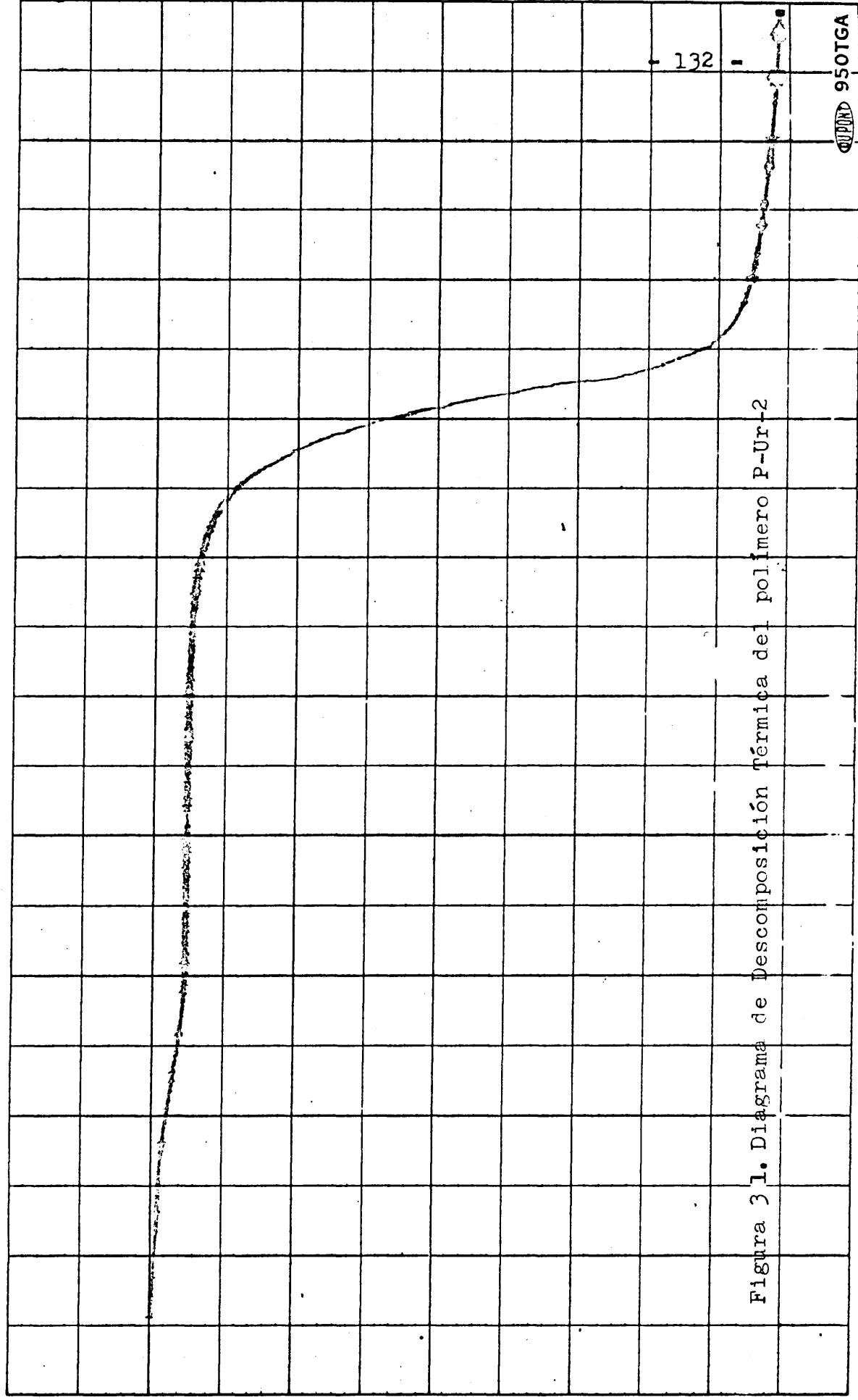


Figura 3 1. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero P-Ur-2

TEMPERATURE\*, °C

\* APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-UMMEL THERMOCOUPLES

SAMPLE:

X-AXIS

Y-AXIS

RUN NO. DATE

P-611-3

TEMP. SCALE 50 °C / inch

SCALE 0.5 mg. / inch (SCALE SETTING X 2)

OPERATOR J.C.

HEATING RATE 10 °C / min.

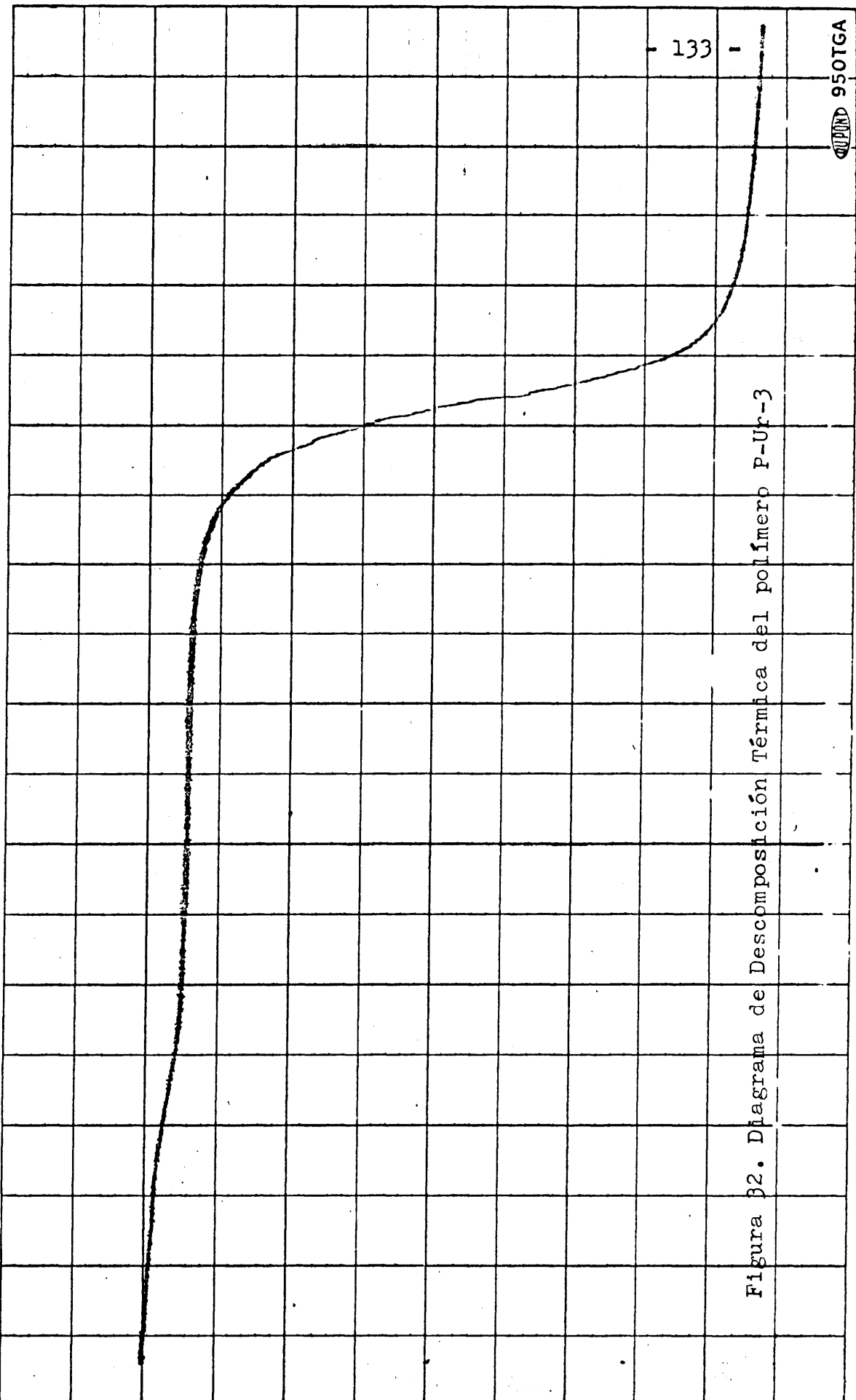
ATM. N<sub>2</sub> (RED) ATM

SIZE 6.0 mg.

TIME SCALE (ALT.) SPAN

SUPPRESSION 0 mg.

TIME CONSTANT 1 sec.



TEMPERATURE °C

• APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-UMMEL THERMOCOUPLES

SAMPLE: P-Ur-5 RUN NO. 1269 DATE 4-25-57  
 OPERATOR YC  
 HEATING RATE 10 °C  
 min. ATM. 100 (200) ATM  
 SIZE 2.7 mg. TIME CONSTANT 1 sec.

X-AXIS Y-AXIS  
 TEMP. SCALE 50 °C SCALE 0.2 mg.  
 inch (SCALE SETTING X 2) inch  
 SHIFT 0 inch SUPPRESSION 0  
 TIME SCALE (ALT.) SPAN mg.

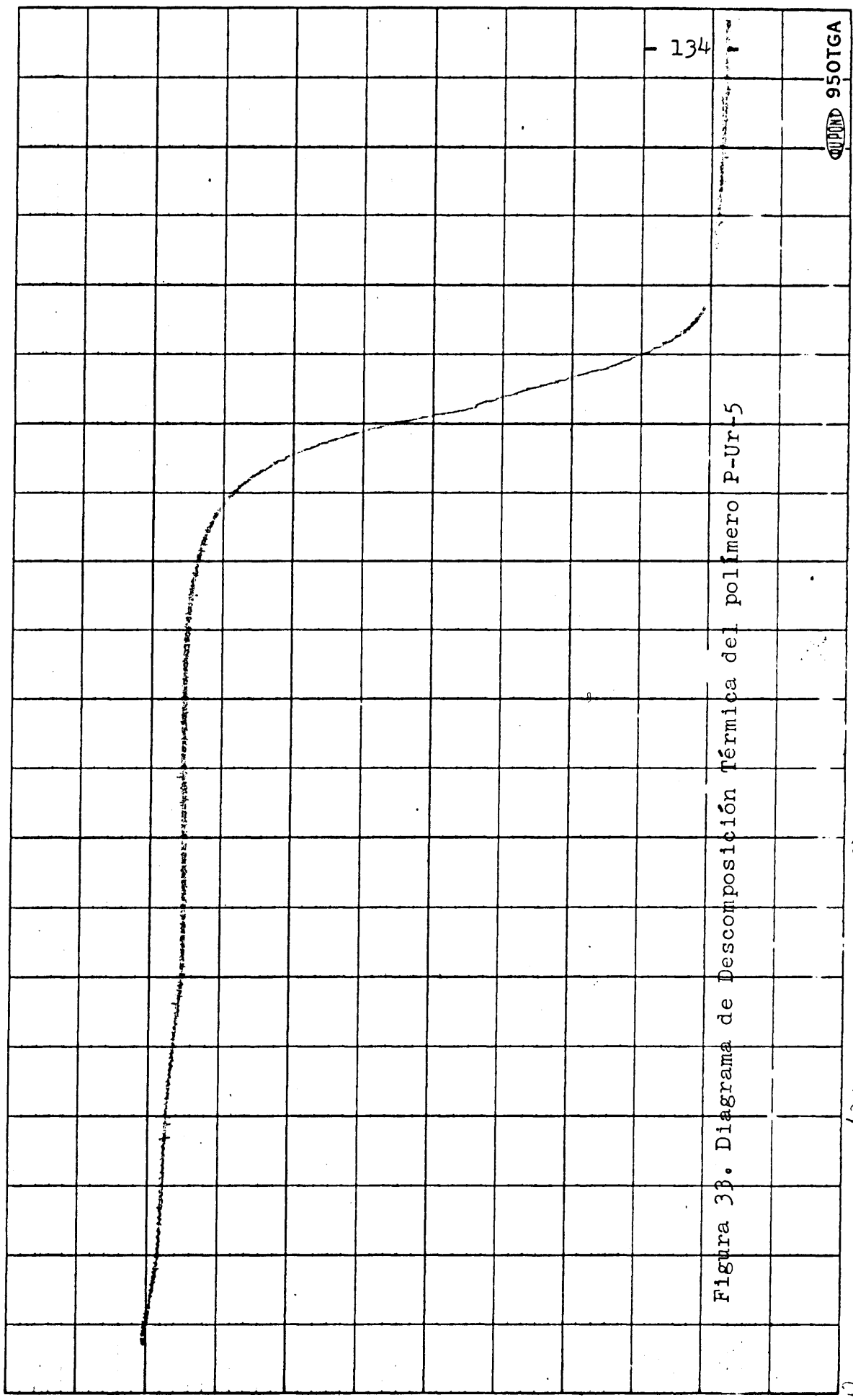


Figura 33. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero P-Ur-5

0 100 200 300 400 500 TEMPERATURE\*, °C  
 • APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-NI/NI/CHROMEL THERMOCOUPLES

SAMPLE: P-Ur-6      RUN NO. \_\_\_\_\_ DATE 1/2  
 OPERATOR \_\_\_\_\_  
 HEATING RATE 10 °C/min.  
 ATM. atm (SEC) 10  
 SIZE 1.0 mg.      TIME CONSTANT \_\_\_\_\_ sec.  
 X-AXIS \_\_\_\_\_      Y-AXIS \_\_\_\_\_  
 TEMP. SCALE 50 °C      SCALE 35 mg./inch  
 SHIFT 0 inch      (SCALE SETTING X 2)  
 TIME SCALE (ALT.) 10      SUPPRESSION \_\_\_\_\_

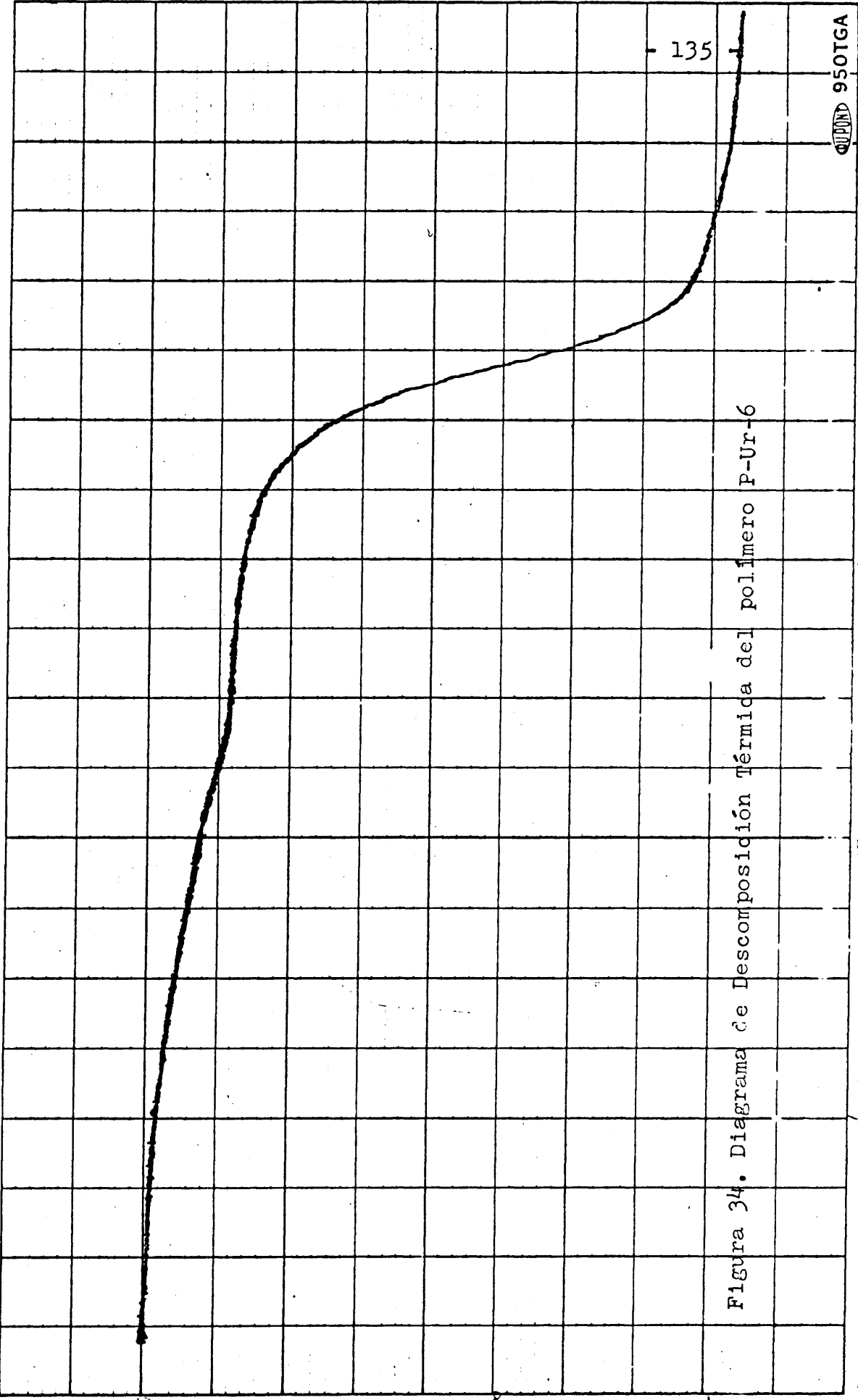


Figura 34. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero P-Ur-6

950TGA

TEMPERATURE\*, °C      \* APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

SAMPLE: P-Ur-7      RUN NO. 1001      DATE 10/10/50  
 OPERATOR W.C.  
 HEATING RATE 10 °C/min.  
 ATM. 100 (100) ATM  
 SIZE 618 mg.      TIME SCALE (ALT.) SPAN      SUPPRESSION \_\_\_\_\_ mg.  
 TIME CONSTANT \_\_\_\_\_ sec.

X-AXIS      Y-AXIS  
 TEMP. SCALE 50 °C/inch      SCALE 0.5 mg./inch  
 SHIFT 0 inch      (SCALE SETTING X 2)

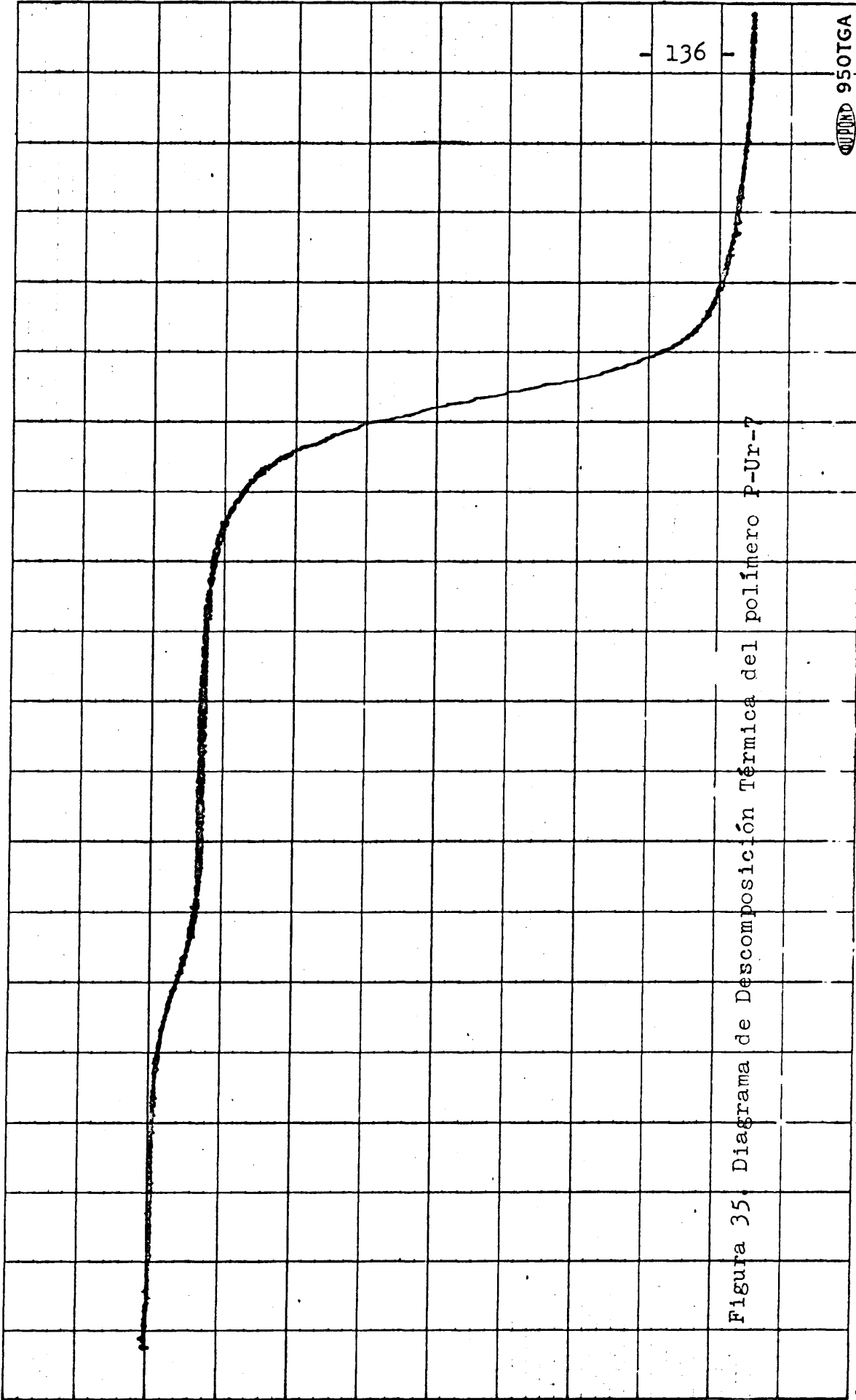


Figura 35. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero P-Ur-7

0      100      200      TEMPERATURE \*, °C      950TGA

• APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

SAMPLE:

P-Ur-8

X-AXIS

Y-AXIS

RUN NO. 1266 DATE 4-21-67

OPERATOR MC  
HEATING RATE 10 °C/min.  
ATM. N<sub>2</sub> (SEC) 174  
TIME CONSTANT 1 sec.

SCALE mg./inch  
(SCALE SETTING X 2)  
SUPPRESSION

TEMP. SCALE 50 °C/inch  
SHIFT 0 inch  
TIME SCALE (ALT.) 50 sec/inch

SIZE 6.2 mg.

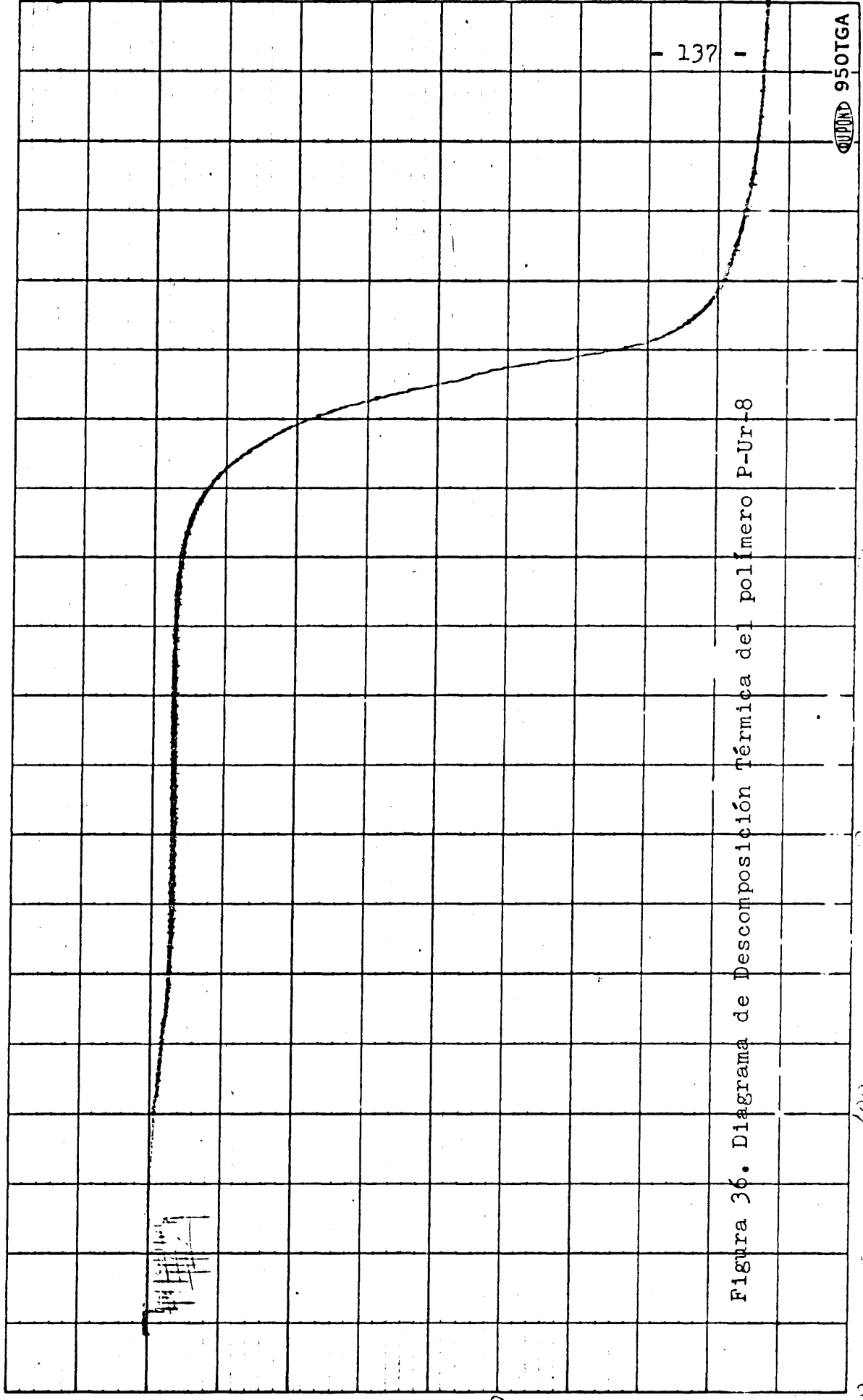


Figura 36. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero P-Ur-8

950TGA

TEMPERATURE\*, °C

• APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

SAMPLE: P-Ur-9      X-AXIS      Y-AXIS      RUN NO. 10027      DATE 4/27  
 OPERATOR HC  
 HEATING RATE 10 °C      min.  
 ATM. N<sub>2</sub> (500) ATM  
 SIZE 57 mg.      TIME SCALE (ALT.) SCAN      SUPPRESSION \_\_\_\_\_ mg.      TIME CONSTANT 1 sec.

TEMP. SCALE 50 °C      inch  
 SHIFT 0 inch      SCALE 0.5 mg.      inch  
 (SCALE SETTING X 2)

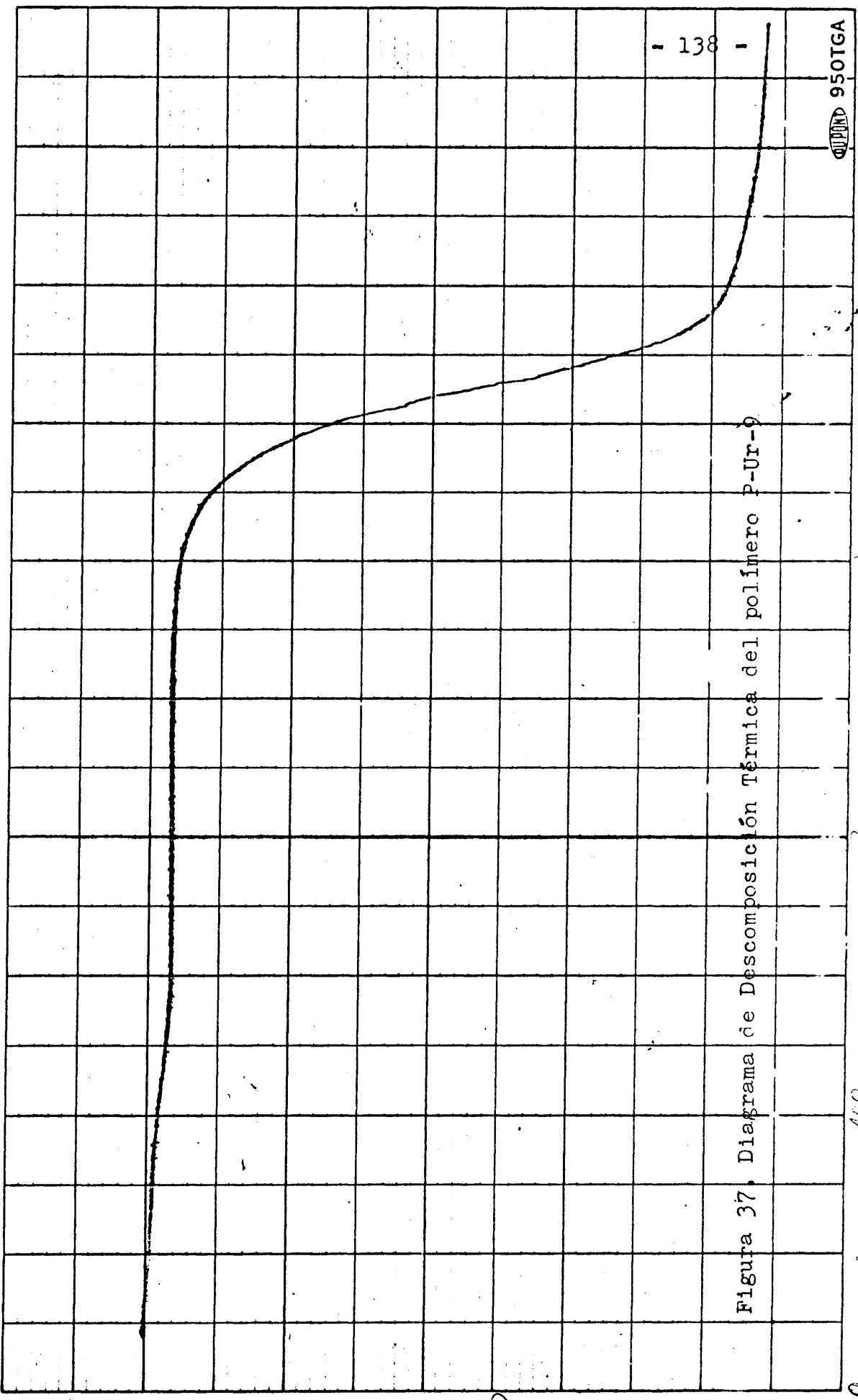


Figura 37. Diagrama de Descomposición Térmica del polímero P-Ur-9

• APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

- VI -

ENTRECRUZAMIENTO DE LOS POLIOXASPIROS SINTETIZADOS.

En 1959, S.M. Cohen y E. Lavin (28) describen métodos (patente) para entrecruzar poliespiroacetales por medio de la incorporación de dipentaeritrita en la cadena polimérica. Los mismos autores en trabajos posteriores (29,30) establecen la posibilidad de entrecruzamiento a través de los anillos dioxano existentes en la cadena polimérica.

En la síntesis de los poliésteres aquí preparados se observó que cuando la temperatura de reacción (2ª etapa) alcanzaba los 300°C se obtenía un polímero parcialmente entrecruzado, lo cual daba indicación de la posibilidad de entrecruzamiento a temperaturas más bajas, empleando catalizadores adecuados.

Las familias de polioxaspiros preparadas — formales, carbonatos, ésteres y uretanos — se sometieron a la acción de diversos catalizadores, a diferentes temperaturas.

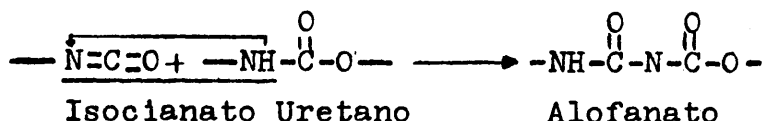
Se utilizaron catalizadores ácidos (ácidos p-toluensulfónico y oxálico), óxidos metálicos (óxidos de plomo, de antimonio y de zinc), sales metálicas (acetatos de zinc y plomo). Para cada operación se emplearon temperaturas desde 150 hasta 275°C. El entrecruzamiento sólo tenía lugar con los poliésteres. Con

los otros polímeros, o no se producía ninguna transformación en el polímero cuando la temperatura era inferior a 200°C, ó ocurrían reacciones degradativas a temperaturas superiores observables por el coloreamiento del polímero en una primera etapa seguido por oscurecimiento y separación de gases.

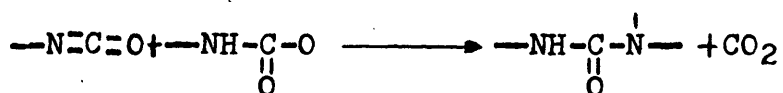
Para las familias de formales y carbonatos se intentó el entrecruzamiento utilizando luz ultravioleta para lo cual se mantuvieron los polímeros disueltos en acetona-tetracloroetano bajo la acción de la luz ultravioleta durante 15 días, observándose al cabo de dicho tiempo que no había ocurrido transformación apreciable.

Los poliuretanos se hicieron reaccionar estequiométricamente con toluendiisocianato utilizando como catalizador nafenato de cobalto. Se obtuvieron así polímeros entrecruzados muy duros y resistentes. Se realizaron extensiones sobre planchas de vidrio obteniéndose un recubrimiento termoestable de gran adhesión al sustrato y de dureza muy alta.

El entrecruzamiento en este caso, tiene lugar a través de la reacción de formación de un alofanato:



Cuando la reacción se realiza a 50-70°C se observa el desprendimiento de anhídrido carbónico obteniéndose una espuma rígida dura e insoluble.



Los ensayos de entrecruzamiento llevados a cabo se esquemmatizan en la Tabla X. Los polímeros entrecruzados muestran características diversas en función del poliéster-acetal de partida, obteniéndose materiales que van desde productos tipo caucho (sebácico-1) hasta duros y quebradizos de fuerte adhesión al vidrio (tereftálico 1 y 2).

El tanto por ciento de entrecruzamiento corresponde al porcentaje de polímero que no se disuelve en dioxano a ebullición después del tratamiento.

T A B L A X

Ensayos de entrecruzamiento de los poliésteres sintetizados con el DAP-OH (temperatura = 265°C)

Polímero	% Catalizador	Tiempo min.	% Entrecr.	Aspecto	Adhesión al vidrio
Sebácico-1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,4)	120	70	Tipo caucho	Fuerte
Sebácico-1	p-TS (0,4)	45	73	Tipo caucho	Fuerte
Succínico-1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,4)	90	100	Duro	Fuerte
Adípico-1	PbO (0,5)	105	80	Semi-elástico	Fuerte
Adípico-1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,4)	120	100	Duro	Fuerte
Tereftálico-1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,2)	90	75	Muy duro	Muy fuerte
Tereftálico-1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,4)	120	100	Muy duro	Muy fuerte

- PARTE EXPERIMENTAL -

Los ensayos de entrecruzamiento con los poliésteres se realizaron a 265°C. Las muestras purificadas por precipitación y pesadas, se llevaban junto con el catalizador a reactores tubulares, los cuales se calentaban por medio de los vapores procedentes del difenilmetano ( $T_{eb} = 265 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). La reacción se realizaba a vacío y con entrada continua de nitrógeno a través de un capilar que llegaba hasta el fondo del reactor. De esta forma se conseguía una buena homogeneización del catalizador en toda la masa del polímero. Después de realizado el ensayo se rompía el tubo o reactor de vidrio y se introducía la masa de polímero entrecruzado en un balón que contenía dioxano; se sometía a reflujo (5-7 horas) y se filtraba a continuación en caliente; el filtrado se precipitaba a continuación en caliente y el sólido obtenido se secaba y pesaba. El tanto por ciento de entrecruzamiento dado en la Tabla corresponde al porcentaje de polímero no disuelto.

Los ensayos con los otros polímeros —formales, carbonatos

y uretanos se llevaron a cabo de forma similar pero realizando el calentamiento con un baño de aceite de silicona con temperatura variable y controlable, con objeto de modificarla en un mismo experimento.

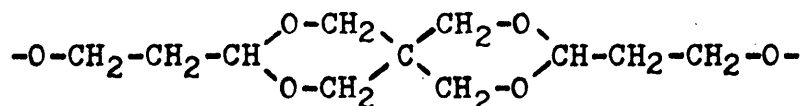
La reacción de entrecruzamiento de los poliuretanos con diisocianatos se realizó en un vaso de precipitados agitando con un agitador magnético. Las extensiones sobre placas de vidrio se llevaron a cabo haciendo uso de un "Barcoater".

- VII -

D I S C U S I O N

Tal como se refería en la Introducción de esta Memoria, el objeto principal del trabajo era el de preparar polímeros, que presentaran rigidez de cadena combinada con cristalización, y que fueran susceptibles de entrecruzamiento posterior, con objeto de incluir en un mismo polímero los tres principios que se mencionaron en la Introducción, a saber, cristalización, rigidez y entrecruzamiento.

En los primeros policondensados preparados, poliformales y policarbonatos, la unidad base derivada del 3,9-(2-dihidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano



se une repetidas veces consigo mismo a través de un CH<sub>2</sub> en el caso del poliformal y de un C=O en el del policarbonato, realizándose la unión pues con grupos que no introducen ningún elemento perturbador en la posible ordenación y cristalización

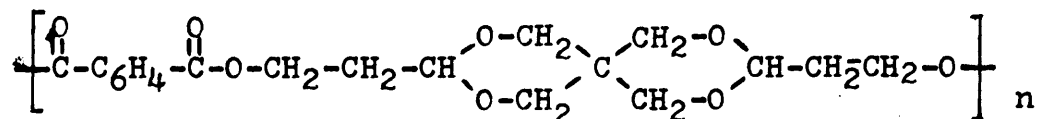
de las macromoléculas formadas con dicha unidad base. Se logran así, polímeros en los que la cristalinidad vendrá condicionada fundamentalmente por la propia estructura de esa unidad base de repetición.

En ambos polímeros se alcanzan grados de cristalinidad de alrededor del 25%, difractan a ángulos muy similares (19,6 y 18,7 para el poliformal y 19,7 y 16,8 para los policarbonatos). Al crecer el peso molecular se dificulta la ordenación de las macromoléculas ya que los diagramas de Rayos X obtenidos muestran una menor zona cristalina. Ello sin duda se debe al gran volumen, rigidez y longitud de la agrupación que se repite, circunstancias que dificultan el movimiento segmental necesario para alcanzar el orden requerido para la cristalización.

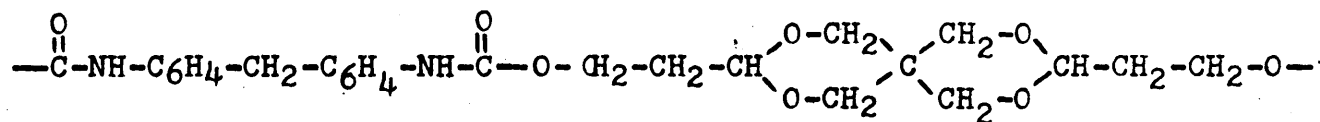
Los puntos de fusión de estos dos polímeros difieren en unos 40-60°C. Teniendo en cuenta que el cambio entrópico en la fusión debe ser muy similar, dada la similitud de estructuras, es necesario pensar en una posible mayor atracción intermolecular ligada al valor del cambio entálpico para poder explicar esa diferencia tan apreciable entre uno y otro polímero. Dicha mayor fuerza cohesiva puede ser originada por puentes de hidrógeno entre los hidrógeno acetálicos y los oxígenos del formal.

El entrecruzamiento por apertura de los anillos dioxano no se ha logrado para estas dos familias de polímeros, dado que a las temperaturas en que es necesario trabajar para lograr el entrecruzamiento (superior a 250°C), los polímeros se degradan. Probablemente la degradación ocurre en parte por despolimerización.

En las otras dos familias poliméricas sintetizadas — poliésteres y poliuretanos — la introducción de otra subunidad en la unidad de repetición



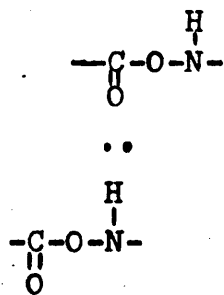
Poliéster con tereftálico



Poliuretano

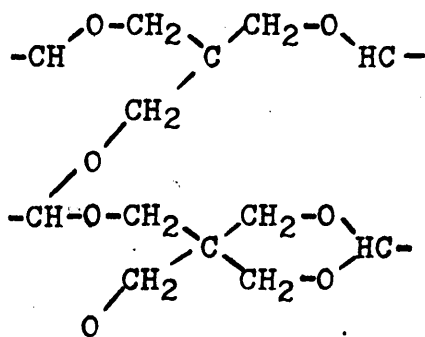
da lugar a un descenso de la cristalinidad por la mayor dificultad de empaquetamiento y ordenación de tan heterogénea y voluminosa unidad. Sin embargo, la inclusión de un grupo fenileno en el poliéster hecho con tereftalato y la de un difenil-metano en el poliuretano rigidiza aún más la macromolécula dando lugar a puntos de reblandecimientos y de fusión más elevados que en los dos polímeros anteriores.

Los poliuretanos presentan un punto de fusión más elevado que el poliéster preparado con tereftalato (245 y 200 respectivamente) lo cual es debido sin duda a la mayor cohesión molar de los primeros como consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos uretanos



El entrecruzamiento a través de los grupos dioxano se logra en los poliésteres sintetizados. Se obtienen así materiales termoestables con propiedades diversas dependientes del poliéster de partida. Los poliésteres obtenidos con sebacato y adipato dan lugar a productos flexibles, tipo caucho debido a la flexibilidad de las cadenas hidrocarbonadas alifáticas. El material entrecruzado obtenido a partir de tereftalato era muy duro y presentaba una alta adhesión al vidrio y a los metales, permaneciendo sin alteración apreciable al someterlo durante 24 horas a 300°C.

La reacción de entrecruzamiento ocurre probablemente a través de las uniones acetálicas, tal como indican Cohen y Lavin (28, 29 y 30) para polímeros tetraoxaspiros sintetizados a partir del 3,9-di-(7-carbometoxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano



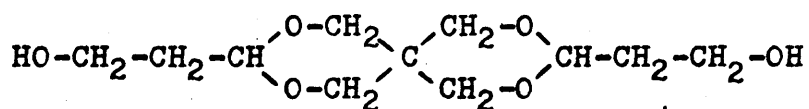
Los poliuretanos sintetizados sufren lo mismo que los poliformales y los policarbonatos, degradación por encima de los 250°C por lo que no ha sido posible lograr los materiales entrecruzados proyectados siguiendo la técnica aplicada con los poliésteres. Sin embargo, en este caso aprovechando la reaccionabilidad de la función uretano con los isocianatos se ha logrado con facilidad materiales entrecruzados.

Las barras y recubrimientos obtenidos por reacción del poliuretano con diisocianatos (formación de la función alofanato) son extraordinariamente duros y resistentes al rayado, presentando también una **alta** resistencia al choque.

Con dos de los polímeros sintetizados se ha podido pues llegar a materiales entrecruzados, duros y resistentes, lograndose conjugar en un mismo material los tres principios básicos referidos en la Introducción, a saber: cristalización, rigidez de cadena y entrecruzamiento. Ensayos tecnológicos posteriores decidiran el interés y posibilidades de estos nuevos materiales sintetizados.

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

I) Se mejora substancialmente la síntesis del 3,9-(2-dihidroxi-  
xietyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano, desarrollada



DAP-OH

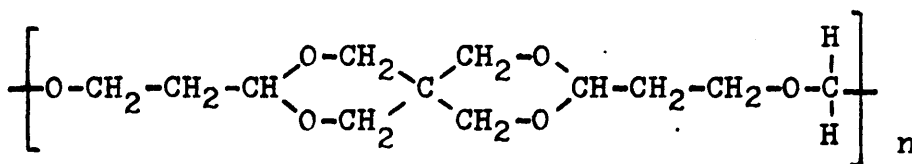
en nuestros laboratorios.

El nuevo procedimiento consiste en la reacción, en un sólo paso, de pentaeritrita, acroleína y cloruro de hidrógeno para dar 3,9-(2-dicloroetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano, seguido por reacción en autoclave a 150°C con disolución acuosa de hidróxido sódico. Se obtienen así rendimientos referidos a la pentaeritrita de cerca del 90%.

II) La policondensación del nuevo glicol (DAP-OH) con formaldehído da lugar a polímeros rígidos y cristalinos ( $\approx 22\%$ ), con puntos de reblandecimiento que van desde 180-197°C dependiendo

de las condiciones de reacción.

Dichos polímeros responden a la fórmula general siguiente:

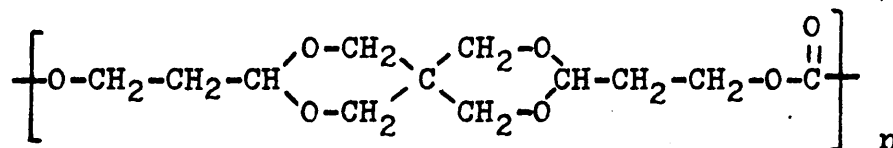


Presentan una temperatura de descomposición del orden de los 220-280°C pudiendose elevar la misma por tratamiento con una base.

El peso molecular de los poliformales sintetizados viene condicionado por la concentración de catalizador ácido utilizado, observandose un aumento del mismo a medida que crece dicha concentración.

III) La policondensación de DAP-OH con fosgeno da lugar a policarbonatos de bajo peso molecular, rígidos y cristalinos ( $\approx 25\%$ ) que muestran puntos de fusión del orden de los 105°C.

Su fórmula general es la siguiente:



Los polímeros sintetizados presentan temperaturas de descomposición del orden de los 300°C, siendo insolubles a temperatura ambiente en la mayoría de los disolventes usuales. Son solubles en hidrocarburos halogenados.

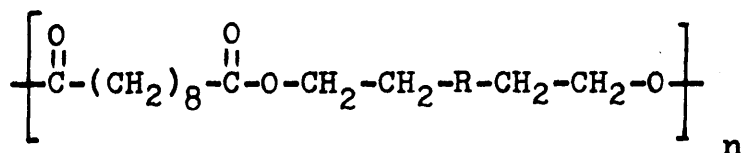
Se estudiaron las variables que determinan el tamaño molecular de los polímeros, llegandose a las siguientes relaciones:

- a) Un aumento de la temperatura de reacción da lugar a un descenso del peso molecular.
- b) El peso molecular es función de la relación disolvente/catalizador (cloroformo/piridina). Al crecer esta relación aumenta el tamaño molecular de los

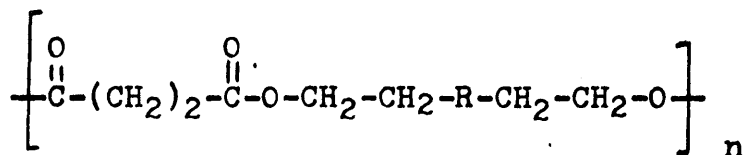
policarbonatos, llegandose a un valor máximo (20/1) a partir del cual comienza a descender hasta no obtenerse polímero para una relación de 40/1.

IV) La policondensación del DAP-OH con diésteres de los ácidos succínico, adípico, sebácico y tereftálico da lugar a poliésteres de características diversas en función de la flexibilidad de los diésteres utilizados. Caben destacarse los aspectos siguientes:

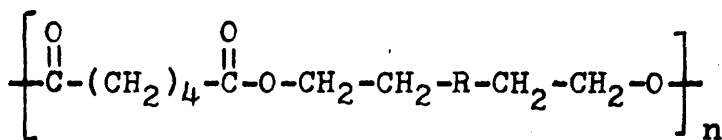
a) Los poliésteres preparados con sebacato son flexibles con características elásticas.



b) Los preparados con succinato y adipato tienen aspecto céreo (temperaturas de reblandecimiento inferiores a 100°C) pudiendose obtener fibras a partir del estado viscoso.

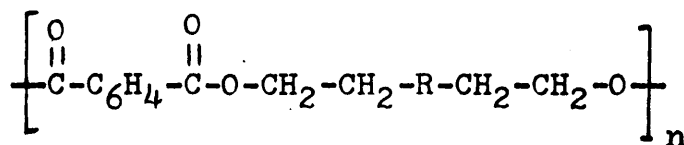


succínico-DAP-OH

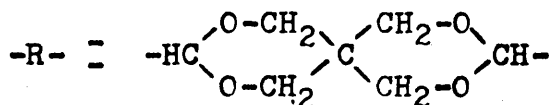


adípico-DAP-OH

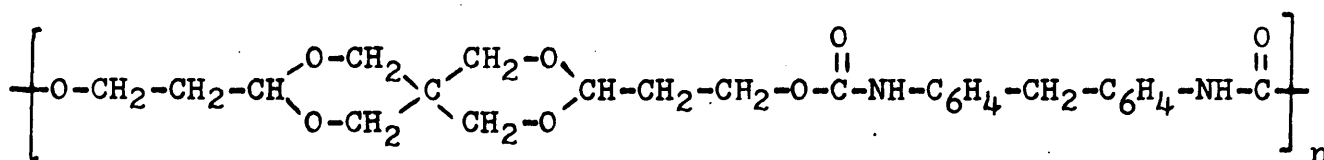
c) Los polímeros preparados por reacción de DAP-OH y tereftalato de dimetilo son rígidos, fibrosos con puntos de fusión del orden de los 200°C. La cristalización de estos polímeros se dificulta al crecer el peso molecular, debido a la alta rigidez y voluminosidad de la agrupación 2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano unida al fenileno.



tereftálico-DAP-OH



V) Se obtienen poliuretanos rígidos, semicristalinos y alto punto de fusión ( $\approx 250^{\circ}\text{C}$ ) por reacción del DAP-OH y 4,4' diisocianato de difenilmetano. Los polímeros sintetizados responden a la fórmula general:



La rigidez de cadena y la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares dan lugar a una alta cohesión molar lo cual se traduce en un alto punto de fusión y gran dificultad de solubilización.

El peso molecular de los polímeros viene condicionado fundamentalmente por la naturaleza del disolvente y su asociación con el glicol hace crecer la velocidad de reacción y el tamaño molecular.

Se han calculado los valores de  $K$  y  $\alpha$  de la ecuación de Mark-Honwink, para el sistema poliuretano-dimetilformamida

$$(\eta) = K \cdot M^{\alpha}$$

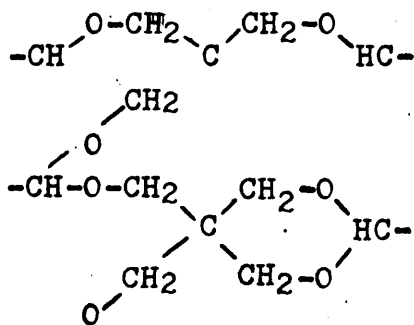
a 25°C habiendose encontrado los valores siguientes:

$$K = 0,16 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha \approx 1$$

VI) Las reacciones dirigidas a lograr el entrecruzamiento de las diversas familias de polímeros sintetizados sólo dieron resultado positivo con los poliésteres. Con las otras familias se producía degradación del polímero a la temperatura mínima a la que se produce el entrecruzamiento ( $\approx 260^\circ\text{C}$ ).

La reacción de entrecruzamiento ocurre probablemente a través de las uniones acetálicas tal como se esquematiza a continuación:



El material entrecruzado obtenido a partir de tereftalato es muy duro, y presenta una alta adhesión al vidrio y los metales, permaneciendo sin alteración apreciable al someterlo durante 24 horas a 300°C.

VII) Los poliuretanos sintetizados se entrecruzan a temperatura ambiente por reacción con diisocianatos formando la función alofanato. Los recubrimientos obtenidos son extraordinariamente duros y resistentes al rayado, presentando también una alta resistencia al choque.

VIII) Con dos de los polímeros sintetizados se han logrado preparar materiales entrecruzados, llegandose a conjugar en un mismo material, tal como se había proyectado, los tres principios básicos referidos en la Introducción, a saber: cristalización, rigidez de cadena y entrecruzamiento. Ensayos tecnológicos posteriores decidiran el interés y posibilidades de estos nuevos materiales sintetizados.

- BIBLIOGRAFIA -

- 1) J. Alemán, S.M. Atlas y H.F. Mark, Revista Plast. Mod. nº 7, 359-380, (1967)
- 2) H. Mark, S.M. Atlas, Buletinul Inst. Politehnic, Tomo XVI (XX), ,1, 1970
- 3) M. Rico, J.L. Mateo y O. Ruiz Murillo, Trabajo presentado en la XIV Bienal de la Real Soc. de Física y Química. Sevilla, Sep. 1969
- 4) J.L. Mateo y O. Ruiz Murillo, Rev. Plast. Mod. nº 115,3, (1966)
- 5) J.L. Mateo y O. Ruiz Murillo, XXXVII Congreso Int. Química Ind. Tomo II, 855, 1967
- 6) J.L. Mateo, F. Acosta, O. Ruiz Murillo, J.L. Acosta, J.M. Madrid, R. Sastre y R. Vallvé Roig. Rev. Plast. Mod. nº 166, 1970
- 7) W.H. Hartong y H. Adkins J. Am. Chem. Soc. 49, 2517 (1927)
- 8) The Chemistry of the ether linkagr. Ed. S. Patai, Interscience Publishers ( London, New York, Sidney 1967)
- 9) Adkins y Adams J. Am. Chem. Soc. 47, 1368 (1925)
- 10) C.K. Johnson, B. Dowing y W. Rensch, J. Am. Chem. Soc. 85, 3894, (1963)
- 11) U. Faass y H. Hilgert, Ber. 87, 1343 (1954)
- 12) Acrolein Ed. C.W. Smith, John Wiley and Sons New York, London (1962)

- 13) J.L. Mateo y O.Ruiz Murillo, Rev. Plast. Mod. n°115, 3 (1966)
- 14) W.H. Carothers (E.I. DuPont de Nemours) Tat. USA 2.071.252 (1937)
- 15) J.W. Hills y W.H. Carothers J. Am. Chem. Soc. 57, 925 (1935)
- 16) W.J. Jackson y J.R. Caldwell Advances in Chemistry 34, 200 (1962)
- 17) W.J. Jackson y J.R. caldwell J. Appl. Pol. Sci. 7,1971 (1963)
- 18) A. Einhorn Ann. 300,135 (1898)
- 19) C.A. Bischoff Ber, 35,3431 (1902)
- 20) W.H. Carothers J.Am. Chem. Soc. 52, 314 ( 1930)
- 20;') J.W. Baker y M.M. Davies. J. Chem. Soc. 24, (1949)
- 21) J.W. Baker Baker y J.B. Holdsworth, J. Chem. Soc. 713 (1947)
- 22) J.W. Baker y J. Gannt J. Chem. Soc. 9, 1927 (1949)
- 23) S. Ephaim y col. J.Am.Chem. Soc. 80,1326 (1948)
- 24) A. Farkas y K.G. Flynn J. AM. Chem. Soc. 82,642 (1960)
- 25) A. Farkas y G.A. Mills Ind. Eng. Chem. 51,1299 (1959)
- 26) M.Morton y M.A. Reisz Am. Chem. Soc. Meeting, Atlantic City  
Sep. 1956
- 27) E. Dyer J. Am. Chem. Soc. 71,4106 (1949)
- 28) Tat. Australiana 225.640 Dic. 1959
- 29) S.M. Cohen y col. J. Appl. Pol. Sci. 6,508 (1962)
- 30) S.M. Cohen y col J. Appl. Pol. Sci. 6, 503 (1962)