

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Preparación y reticulación de poliisobutilenos de bajo peso
molecular con grupos terminales reactivos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Baltasar Rubio Guzmán

DIRECTOR:

A. Macías

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



532669557X

T1
660
708

PREPARACION Y RETICULACION DE POLIISOBUTILENOS DE
BAJO PESO MOLECULAR CON GRUPOS TERMINALES REACTIVOS

b 16625584
(37390995)

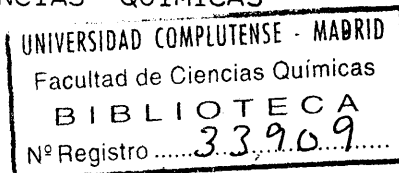
MEMORIA

que presenta

D. BALTASAR RUBIO GUZMAN

para optar al Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



.... A mis padres.
.... A mi esposa.

Esta Memoria ha sido realizada en el Departamento de Caucho del Instituto de Plásticos y Caucho del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. A. Macías, Investigador de dicho Departamento, por su Dirección y colaboración que han facilitado mi labor. Me es grato dejar constancia de la ayuda que me han prestado - en todo momento mis compañeros de laboratorio, especialmente el Jefe del Departamento Dr. J. Royo.

Asimismo, quiero agradecer muy de veras al Prof. Dr. A. Vian sus sugerencias y consejos.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
INTRODUCCION	7
ANTECEDENTES	8
OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO	11
 <u>CAPITULO I</u>	
PREPARACION Y CARACTERIZACION DE POLIISOBUTILENOS DE BAJO PESO MOLECULAR CON GRUPOS TERMINALES REACTIVOS.	
1. Materiales y aparatos.	15
2. Ensayos previos	19
 <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
3. Reacción de ozonolisis	30
4. Caracterización de los productos de la reacción de ozonolisis	31
5. Resultados y su interpretación	47
6. Reducción de los productos de la reacción de ozonolisis	81
7. Caracterización de los productos de la reacción de reducción	83

	<u>Pág.</u>
8. Resultados y su interpretación	88
9. Resumen y Conclusiones	98

CAPITULO II

ESTUDIO TECNOLÓGICO DE LOS CAUCHOS LIQUIDOS OBTENIDOS

1. Fundamentos teóricos de las reacciones de acoplamiento y reticulación	104
--	-----

PARTE EXPERIMENTAL

2. Ensayos previos	110
3. Preparación de poliuretanos en una etapa	112
4. Preparación de poliuretanos en dos etapas	120
5. Resultados y su interpretación	129
6. Resumen y conclusiones	164

CONCLUSIONES GENERALES	167
----------------------------------	-----

BIBLIOGRAFIA	169
------------------------	-----

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

Los métodos de trabajo usuales en la tecnología convencional del caucho están basados en las características de la primera materia prima utilizada, el caucho natural. El desarrollo de los distintos elastómeros sintéticos buscó, en sus orígenes, la semejanza con el caucho natural, - para que su transformación fuese compatible con los equipos disponibles. La conversión de un elastómero en un artículo de goma supone una secuencia de operaciones que requiere un elevado consumo de energía y de mano de obra y unos costes de inversión en equipo considerables. Esta situación ha - acelerado la evolución de la industria del caucho hacia la búsqueda de nuevos polímeros, nuevos ingredientes, y nuevas técnicas de transformación, con el fin de lograr elastómeros cuyo manejo y tecnología sean más simples.

Las investigaciones más recientes se han orientado - hacia la preparación de cauchos líquidos, especies de bajo peso molecular y de naturaleza química semejante a los productos sólidos. El primer caucho líquido comercial fué el caucho natural despolimerizado preparado por H.V. y K.V. Hardman en 1923 (1). Con la aparición de los cauchos sin - téticos convencionales se prepararon diversos tipos de cauchos líquidos tales como polibutadienos, copolímeros de - butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo, policloropre -

nos, siliconas, etc., para aplicaciones en las que no se exigen unas características mecánicas elevadas (2). La tendencia actual se orienta hacia la preparación de cauchos líquidos con grupos reactivos en los extremos finales de sus cadenas respectivas; estos nuevos elastómeros líquidos se denominan genéricamente polímeros telequéricos (3). Estos elastómeros presentan analogías y divergencias marcadas respecto a los elastómeros sólidos, como corresponde a la aparición de nuevos elastómeros y nuevos sistemas de entrecruzamiento; por otra parte exigen nuevas técnicas de transformación y ofrecen nuevas aplicaciones y nuevos mercados, lo que supone la aparición de nuevos campos de trabajo e investigación de gran interés científico y de enorme trascendencia. Dada la importancia del tema se ha considerado de interés iniciar con este estudio una línea de trabajo de gran porvenir en un futuro inmediato.

ANTECEDENTES

Desde hace muchos años ha sido objeto de constante interés la preparación de elastómeros de peso molecular bajo, líquidos a temperatura ordinaria o moderadamente alta, que permiten reducir la considerable energía que es necesario poner en juego en la elaboración de los cauchos conven-

cionales, con la consiguiente necesidad de maquinaria pesada. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los vulcanizados conseguidos con estos elastómeros líquidos eran siempre insuficientes para su utilización práctica.

Al avanzar en el conocimiento de la teoría de la elasticidad de los vulcanizados se ha llegado a la conclusión de que uno de los factores que contribuye directamente a la resistencia mecánica de éstos es el peso molecular de los segmentos de cadena comprendidos entre dos puentes intermoleculares adyacentes, mientras que los segmentos terminales entre el último puente y el final de la cadena no contribuyen en absoluto a la resistencia mecánica, actuando sólo como plastificantes internos de la mezcla (4). El óptimo de características mecánicas se logra con segmentos de cadena entre puentes adyacentes con un peso molecular del orden de 10.000 (5). Naturalmente, en los polímeros de bajo peso molecular la importancia relativa de los segmentos terminales, es mucho mayor que en los polímeros de cadena más larga, como los cauchos convencionales que aún después de la masticación tienen un peso molecular superior a 100.000.

Una forma de soslayar esta deficiencia de los elastómeros de bajo peso molecular consiste en dotarlos de grupos terminales reactivos y efectuar su acoplamiento y reticula-

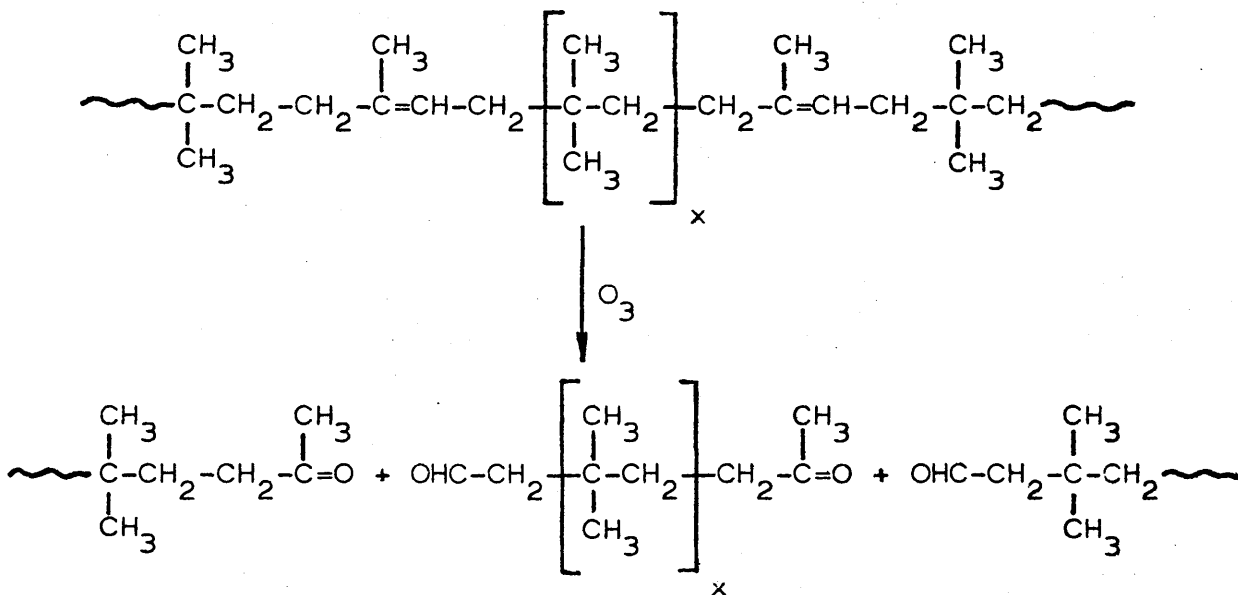
ción a través de estos grupos funcionales, con lo que se -
aprovecha íntegramente toda su cadena. En principio, los -
polímeros telequéricos presentan la posibilidad de producir
estructuras tridimensionales de topología conocida, al par-
tir de un polímero lineal con una distribución de peso mole
cular determinada y un grupo reactivo en cada extremo de su
molécula, que puede reaccionar con un agente de entrecruza-
miento de funcionalidad conocida. Las posibilidades de ex-
tensión y entrecruzamiento dependen de los grupos reactivos
característicos de cada polímero (6 - 9).

Actualmente existe gran número de productos conocidos
que se diferencian por su constitución química, diversos -
grupos funcionales y una extensa gama de parámetros molecu-
lares distintos. Sin embargo, las estructuras de la mayo -
ría de los cauchos líquidos disponibles no están bien defi-
nidas (10). Generalmente son productos con una distribu -
ción amplia de pesos moleculares y de funcionalidad normal-
mente superior a dos (6).

Del estudio bibliográfico realizado, se deduce que -
cada vez es más general el empleo de cauchos líquidos con -
grupos hidroxilos terminales, dada su gran versatilidad de
reticulación. Sin embargo, la obtención de tales polímeros,
al ser procedimientos de aplicación industrial, está prácti-
camente toda recogida en patentes (11).

OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

El estudio de los antecedentes descritos nos ha llevado a la elección de cauchos butílicos comerciales, copolímeros de isobutileno con una pequeña proporción de isopreno incorporado en la cadena principal con estructura 1,4 trans, que existen en el mercado con grados de insaturación molar desde 0,6 a 3 por 100, para la obtención de nuevos tipos de polímeros telequéricos. Sometidos a la acción del ozono las cadenas se escindirán por los enlaces de las unidades isopreno, distribuídas al azar a lo largo de la cadena, según la reacción:



Es decir, quedarán fragmentos de poliisobutileno terminados en grupos cetonas, aldehidos, y/o ácidos. El peso molecular de estos fragmentos dependerá de la insaturación molar del caucho de partida, pudiéndose admitir valores medios desde 9.300 para el de menor insaturación a 1.850 para los de mayor insaturación. La caracterización de los cauchos líquidos obtenidos nos permitirán conocer el peso molecular y los grupos funcionales reactivos de los mismos.

Una vez caracterizados los productos de la ozonolisis se podrá estudiar las posibilidades de acoplamiento y reticulación de los productos finales, bien directamente sobre los grupos reactivos resultantes de la ozonolisis o previa transformación en otros grupos reactivos.

La posibilidad de controlar el peso molecular de los telómeros iniciales por elección adecuada del caucho butílico de partida, permitirá estudiar comparativamente la influencia de dicho peso molecular sobre las propiedades de los productos finales entrecruzados.

CAPITULO I

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE POLIISOBUTILENOS DE
BAJO PESO MOLECULAR CON GRUPOS TERMINALES REACTIVOS

CAPITULO I

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE POLIISOBUTILENOS DE BAJO PESO MOLECULAR CON GRUPOS TERMINALES REACTIVOS

INTRODUCCION

1. Materiales y aparatos
2. Ensayos previos
 - 2.1. Análisis de ózono
 - 2.2. Medida de insaturación

PARTE EXPERIMENTAL

3. Reacción de ozonolisis
4. Caracterización de los productos de la reacción de ozonolisis.
 - 4.1. Determinación de pesos moleculares.
 - 4.2. Estudio por espectroscopía IR y RMN
 - 4.3. Análisis cuantitativo de grupos funcionales
5. Resultados y su interpretación
6. Reducción de los productos de la reacción de ozonolisis.
 - 6.1. Reacción de reducción.
7. Caracterización de los productos de la reacción de reducción.
 - 7.1. Determinación de pesos moleculares.
 - 7.2. Estudio por espectroscopía IR
 - 7.3. Determinación del número de hidroxilo.
8. Resultados y su interpretación.
9. Resumen y Conclusiones.

INTRODUCCION

Las consideraciones teóricas previas al planteamiento global del presente estudio han conducido a la elección de distintos cauchos butílicos comerciales como materiales de partida, y a la degradación ozonolítica de los mismos, como técnica de preparación de poliisobutilenos de bajo peso molecular con grupos terminales reactivos. Esta doble elección se basa en la posibilidad de controlar el peso molecular de cada polímero telequérico obtenido en función de la insaturación del producto de partida y en que la ozonolisis del caucho butílico escindiría las cadenas poliméricas por los dobles enlaces de las unidades isopreno, según se ha descrito anteriormente. La gama de cauchos butílicos seleccionados está en función del intervalo de pesos moleculares que se pretende estudiar en la presente memoria. En este capítulo se describe la preparación y caracterización de poliisobutilenos de bajo peso molecular con grupos terminales reactivos, obtenidos por degradación ozonolítica de cauchos butílicos comerciales.

1. Materiales y Aparatos

De acuerdo con el esquema del plan de trabajo descrito anteriormente, la preparación de poliisobutilenos de bajo -

peso molecular con grupos terminales reactivos se ha realizado a partir de los cauchos butílicos comerciales que figuran en la tabla I, para cubrir una gama de pesos moleculares de aproximadamente 2.000 hasta 8.000.

TABLA I

<u>Tipo de Caucho</u>	<u>% de Insaturación molar*</u>
Esso Butil 325	2.0
Esso Butil 268	1.5
Esso Butil 035	0.8
Polysar Butil 101	0.7

*Comunicación privada.

El generador de ozono utilizado ha sido un equipo de laboratorio perteneciente al Centro Nacional de Química - Orgánica construído por E.C.D. Ltd., cuyo esquema se indica en la figura 1. El caudal de ozono fué medido con el sistema de absorción indicado en la figura 2 (12). La caracterización de los productos obtenidos se ha llevado a cabo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 457, y en un espectrofotómetro de R.M.N Varian XL-100.

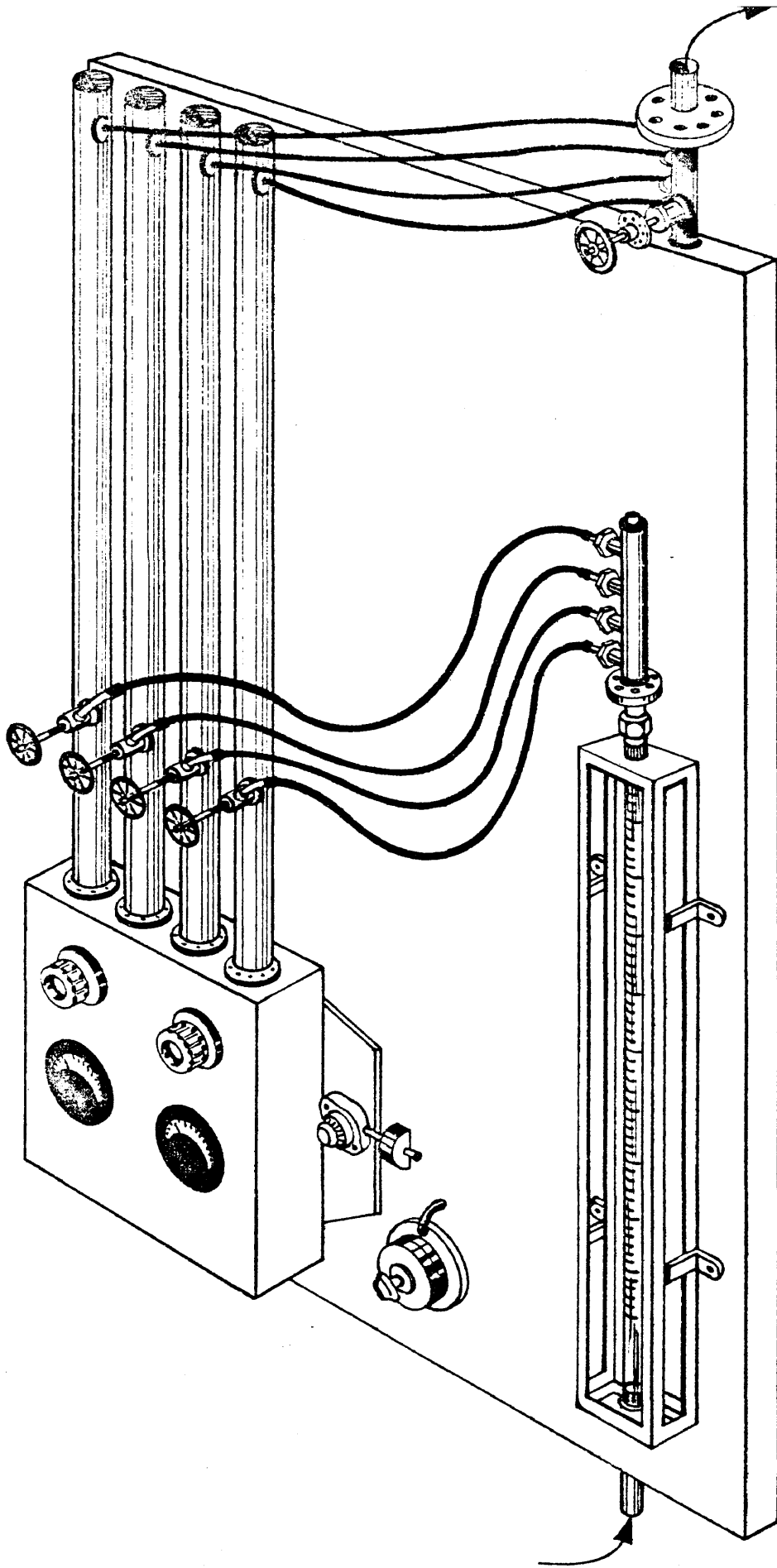


Fig.1.- Esquema del generador de ozono.

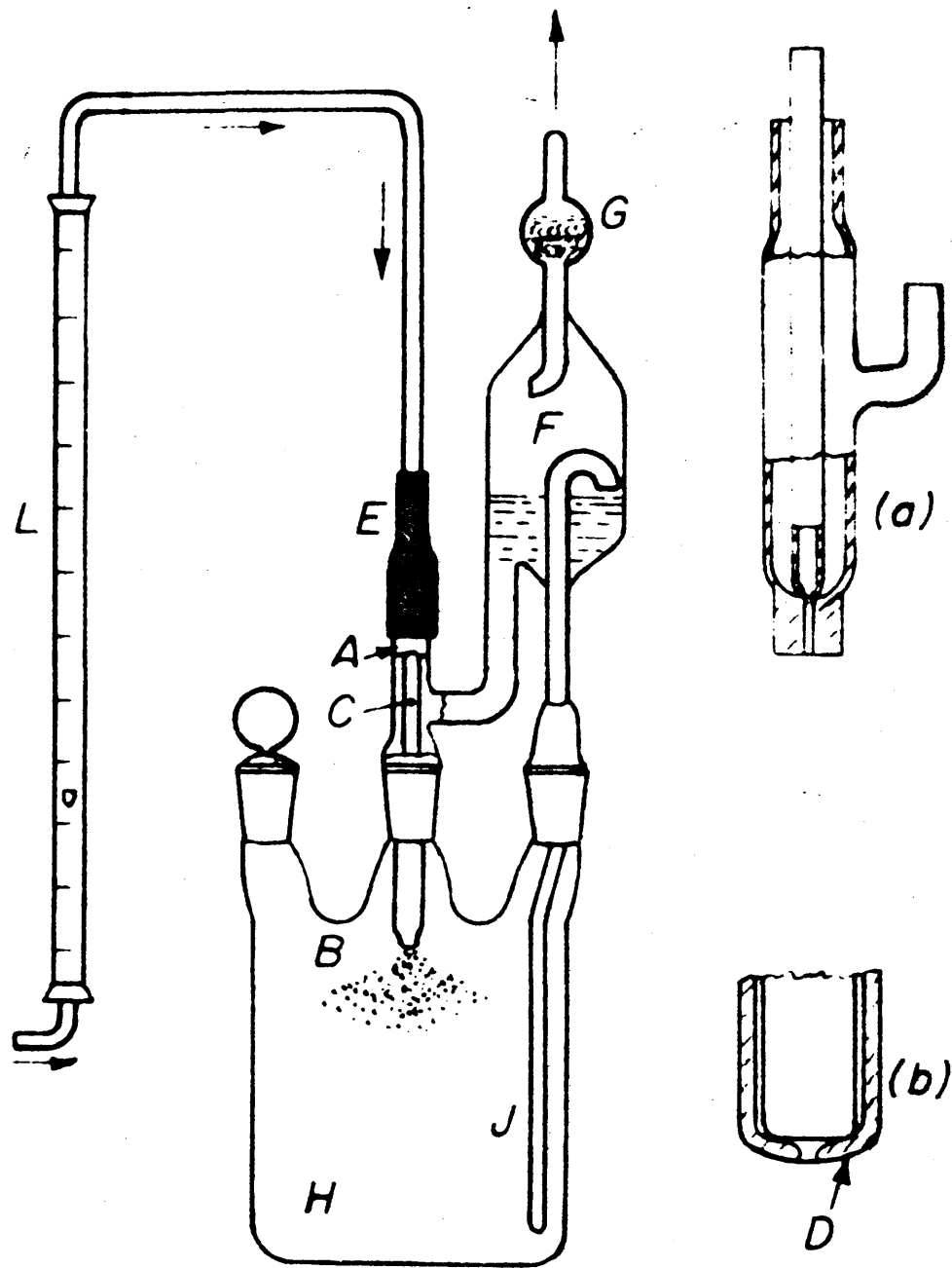


FIG. 2. APARATO DE ABSORCION DE OZONO

2. Ensayos previos

Con el fin de determinar el tiempo teórico de reacción en el que se logra la escisión total de los dobles enlaces presentes en el polímero original es necesario conocer el caudal de ozono producido en función del tiempo y la insaturación del producto de partida.

2.1. Análisis de ozono

Todos los métodos citados en la bibliografía para la determinación de ozono se basan en la absorción del mismo sobre una disolución de yoduro potásico y valoración posterior del yodo liberado frente a una disolución normalizada de tiosulfato sódico. Las diferencias experimentales entre los distintos métodos estriban en el sistema de absorción empleado. En nuestro caso particular dicho sistema es el descrito en la norma UNE 53558/73 (12), modificado para adaptarlo a las concentraciones mayores utilizadas en este trabajo.

El calibrado del generador empleado se ha hecho determinando la concentración de ozono en los gases de salida, para caudales de alimentación y diferencias de potencial variables. En la figura 3 se representa un esquema de la instalación empleada. El gas alimentado, oxígeno, se borbotea a través de una disolución al 30 por 100 de hidróxido sódico-

co y se pasa a continuación por una columna de drierita, - antes de entrar en el ozonizador. A la salida de éste se borbotean los gases a través de un frasco lavador con ácido sulfúrico y se pasan luego por una columna de cloruro - cálcico anhidro antes de pasarlo por el sistema de absorción de la figura 2.

Una vez montado el sistema colector, se introduce en el matraz H una disolución de yoduro potásico preparada disolviendo 60 gramos de yoduro potásico en 150 cm³ de una - disolución tampón de pH 6.5-7.1. La disolución tampón se prepara añadiendo 1.5 volúmenes de PO₄HNa₂ 0.025 molar a un volumen de disolución 0.025 M. de PO₄H₂K. A continuación se conecta el sistema de absorción a la salida de la - columna de Cl₂Ca y el colector F a una línea de vacío. Al aplicar vacío a través de F, parte del reactivo contenido en H llena la cavidad F. La depresión creada en H hace - que la disolución reactiva circule hacia dicha cavidad a - través del pulverizador, donde se favorece la absorción de ozono presente en los gases de entrada.

Transcurrido un cierto tiempo de funcionamiento, en - nuestro caso 6 minutos, se corta la entrada de gas y se valora la disolución reactiva con una disolución de tiosulfato sódico 0.1 N., empleando almidón como indicador.

La cantidad de ozono generado presente, en condiciones

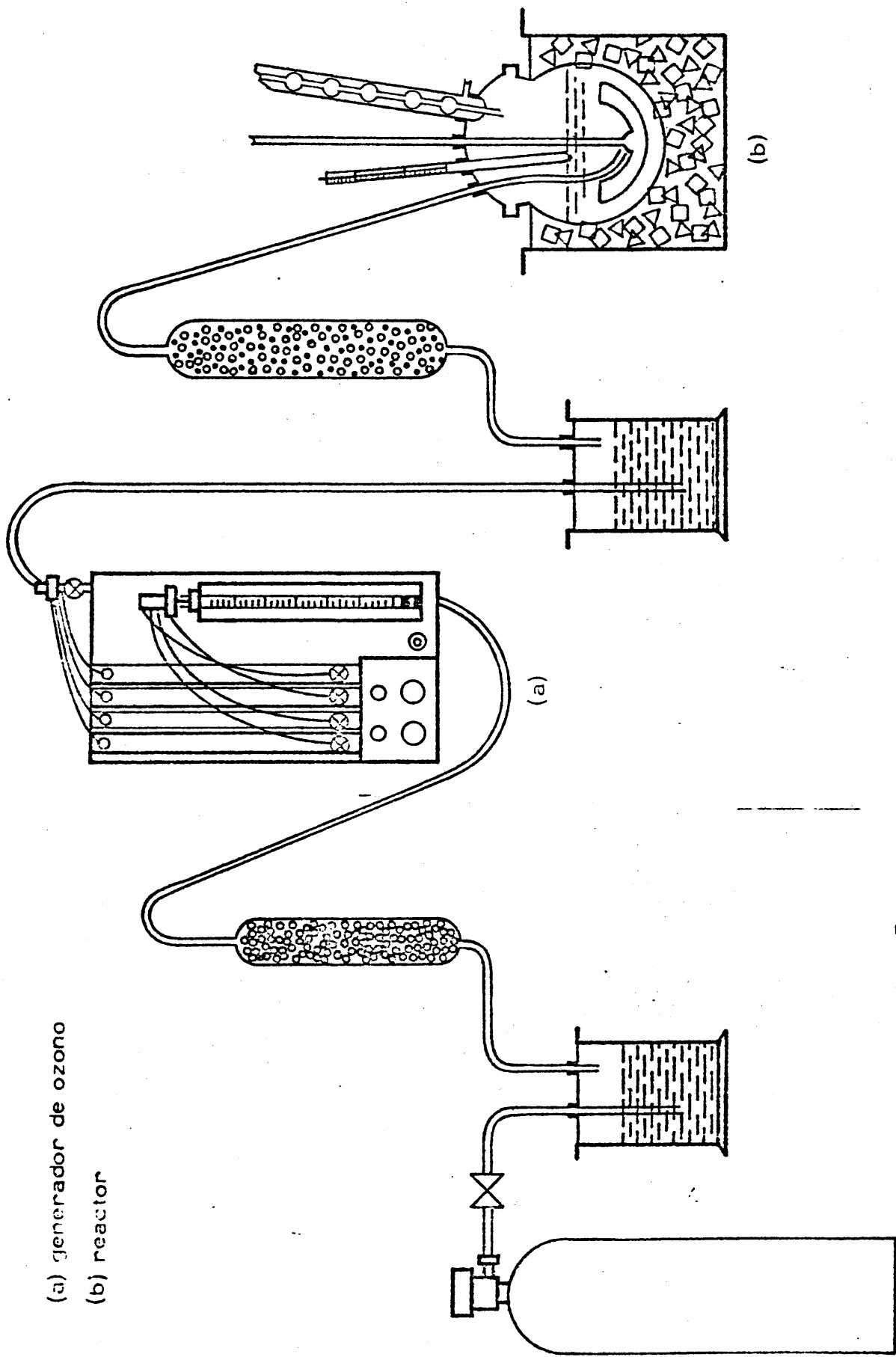


Fig. 3.- Esquema de la reacción de ozonolisis

normales, en la muestra ensayada viene dada por las expresiones:

$$C = \frac{11.2 \times V \times N}{0.9 \times t/60}$$

$$Q = \frac{24 \times V \times N}{0.9 \times t/60}$$

C.- Es la concentración de ozono en cm^3/h .

Q.- Es la concentración de ozono en mg/h .

V.- Es el número de cm^3 de disolución de tiosulfato sódico consumidos.

N.- Es la normalidad de la disolución de tiosulfato.

t.- Es el tiempo de ensayo en minutos.

El factor 0.9 se introduce para compensar la pérdida de - yodo en las condiciones de trabajo (13).

El porcentaje de ozono en los gases de salida viene dado por la expresión:

$$C' = \frac{3460 \times V \times N \times T}{F \times P \times t/60 \times 10^3}$$

donde :

C' .- Es la concentración de ozono, en tanto por ciento, referida al volumen de oxígeno alimentado.

V, N, t.- Conservan el significado anterior.

T.- Es la temperatura de ensayo en grados Kelvin.

F.- Flujo de oxígeno en litros/hora.

P.- Presión barométrica en mm de mercurio.

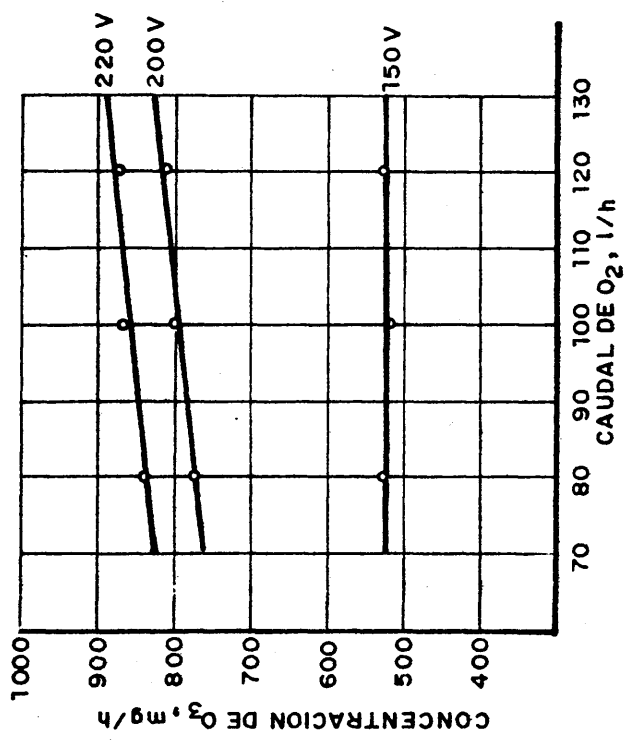
Para elegir las condiciones óptimas de funcionamiento del generador de ozono se ha realizado una serie de experimentos con tres caudales de alimentación distintos, cada uno de los cuales se ha combinado con tres diferencias de potenciales diferentes. Para cada par de valores, se ha determinado la cantidad de ozono producido en un tiempo de funcionamiento del genador de 6 minutos. Las determinaciones se han hecho por duplicado y los valores obtenidos se dan en la tabla II.

La representación del caudal de ozono generado frente al caudal de oxígeno alimentado (fig. 4a) indica, que en las condiciones experimentales ensayadas, la concentración de ozono generado es prácticamente independiente del caudal de oxígeno alimentado y depende fundamentalmente de la diferencia de potencial aplicada al generador. El % de ozono en el gas ozonizado (fig. 4b) disminuye al aumentar el caudal de oxígeno como era de esperar, ya que la concentración de ozono generado es prácticamente independiente del caudal de oxígeno alimentado.

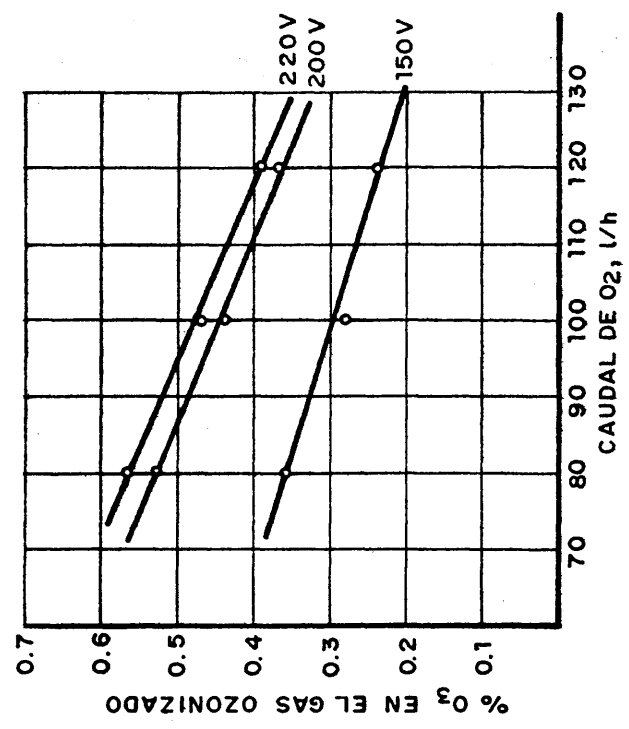
T A B L A II

CALIBRADO DEL GENERADOR DE OZONO

Caudal O ₂ l/h	D. Potencial voltios	Conc. O ₃ mg/h	Conc. O ₃ cm ³ /h	% de O ₃ en vol.
80	150	530.2	247.3	0.36
80	200	776.0	361.4	0.53
80	220	841.3	392.5	0.57
100	150	522.6	243.3	0.28
100	200	806.5	376.2	0.44
100	220	872.5	407.1	0.47
120	150	528.4	246.5	0.24
120	200	817.7	381.4	0.37
120	220	873.4	407.6	0.39



a.)



b.)

FIG. 4.- CALIBRADO DEL GENERADOR DE OZONO

A la vista de estos resultados se ha elegido como - condiciones de funcionamiento del generador de ozono la correspondiente a un caudal de alimentación de 100 litros / hora y una diferencia de potencial de 200 voltios.

2.2. Medida de insaturación

El parámetro molecular de los polímeros de partida - que condiciona los pesos moleculares de los productos finales es la insaturación molar de cada polímero original. A partir del tanto por ciento de insaturación molar, que expresa el número de unidades isopreno por cien unidades de la cadena de polímero, se puede calcular el peso molecular del producto de la ozonólisis total, es decir, el producto resultante de la escisión de todos los dobles enlaces presentes en el polímero de partida. La expresión que relaciona el peso molecular promedio en número con el tanto por ciento de insaturación molar es la siguiente:

$$\bar{M}_n = \frac{5610}{\% \text{ Insat.}}$$

En la bibliografía se citan diversos métodos para determinar la insaturación de los distintos tipos comerciales de caucho butílico; unos se basan en una reacción de ozonólisis (14, 15), otros en una hidrogenación (16) o bien -

en una halogenación del caucho de partida (17, 18, 19). De los métodos descritos basados en la reacción de halogenación, se ha elegido el de S.G. Gallo (17), tomando como factor de corrección de las reacciones secundarias posibles el valor 2.61 encontrado por Macnall y Eby en sus experiencias (20).

La determinación de la insaturación de los cauchos butílicos de partida, citados en la tabla I, se ha realizado basándonos en la medida del índice de yodo de cada caucho butílico empleado; para ello se pesa una muestra de caucho de 0.5 gramos, aproximadamente, con precisión de 0.001 g ; se disuelve en 100 cm³ de tetracloruro de carbono. Se añaden 5 cm³ de una disolución de ácido tricloroacético al 20% en tetracloruro de carbono y 25 cm³ de una disolución de yodo 0.1 normal en el mismo disolvente, se agita la mezcla y una vez homogeneizada se añaden 25 cm³ de una disolución de acetato mercúrico - 30 gramos de acetato en un litro de ácido acético glacial - se deja la disolución en reposo, en la oscuridad, durante media hora. Transcurrido este tiempo se añaden 75 cm³ de una disolución acuosa de yoduro potásico al 7.5 por ciento y se agita la mezcla vigorosamente. A continuación se valora el exceso de yodo con una disolución de tiosulfato sódico 0.1 N, empleando almidón como indicador; el almidón se añade poco antes de alcanzar

el punto final de la valoración. Simultáneamente se realiza un ensayo en blanco en idénticas condiciones a las empleadas en cada determinación de caucho butílico. El índice de yodo viene dado por la expresión:

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(B-S) \times N \times 126.9 \times 100}{M \times 1000}$$

donde:

- B.- Es el número de cm^3 de disolución de tiosulfato gastados en el ensayo en blanco.
- S.- Es el número de cm^3 de disolución de tiosulfato gastados en la valoración de la muestra.
- N.- Es la normalidad del tiosulfato empleado en la valoración.
- M.- Es el número de gramos de muestra ensayada.

En la tabla III figura el índice de yodo de los distintos tipos de caucho de partida. Los valores indicados son la media de cuatro medidas para cada caucho. Los resultados obtenidos en cada muestra han sido sensiblemente concordantes. El tanto por ciento de insaturación molar se ha calculado a partir de la expresión:

$$\% \text{ Insaturación molar} = \frac{56.1 \times \text{Índice de yodo}}{126.91 \times 2.61}$$

T A B L A I I I

INSATURACION MOLAR E INTERVALO TEORICO DE PESOS MOLECULARES

<u>Tipo de caucho</u>	<u>Nº de Yodo</u>	<u>Insat. molar, %</u>	<u>\bar{M}_n</u>
Butil 325	13,85	2,35	2387
Butil 268	8,05	1,36	4125
Butil 035	5,25	0,89	6303
Butil 101	4,25	0,72	7791

Los valores de los pesos moleculares promedio en número calculados en base a la insaturación molar de cada tipo de caucho cubren la gama de valores considerada como adecuada al objeto de nuestro trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Una vez realizado el calibrado del generador de ozono y confirmados los valores reales de insaturación de cada caucho butílico de partida se realizó la reacción de ozonólisis de cada caucho y la caracterización de los productos de cada reacción, de acuerdo con el siguiente estudio experimental.

3. Reacción de ozonólisis

La reacción de ozonólisis de los cuatro tipos de cauchos butílicos seleccionados se ha realizado en disolución. En una serie de ensayos previos se probaron distintos disolventes empleando concentraciones distintas. Para establecer una técnica de trabajo común a todos los cauchos de partida se fijaron las condiciones siguientes:

Disolvente: Tetracloruro de carbono.

Volumen de disolvente: 3000 cm³

Concentración de caucho: 7%

Caudal de oxígeno alimentado: 100 l/h.

Voltaje aplicado al ozonizador: 200 Voltios.

Temperatura de reacción: 0°C.

Se pesa una muestra de 210 gramos de caucho, se trocea, se añade a un reactor de vidrio de 4 litros de capacidad, al que previamente se han añadido 3 litros de tetracloruro de carbono. Se agita la mezcla durante el tiempo necesario hasta que la disolución es homogénea, se filtra y se añade al reactor cuyo esquema se representa en la figura 3. El reactor se coloca en un baño de hielo fundente, se regula la alimentación de oxígeno a un caudal constante de 100 litros/hora, se borbotea dicho caudal desde el fondo del reactor, mientras se agita la mezcla reaccionante de forma continua. A medida que progresa la reacción se toman muestras a distintos tiempos, para completar el estudio de la misma, mediante la caracterización de la reacción de ozonólisis, por viscosimetría, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear y análisis químico de grupos funcionales.

4. Caracterización de los productos de la reacción de ozonólisis.

En cada una de las muestras obtenidas durante la reacción de ozonólisis de cada tipo de caucho butílico estudiado se ha aislado el producto ozonizado por eliminación del disolvente, mediante destilación a presión reducida en rotavapor a 60°C y posterior secado del residuo a 50°C. en estufa a vacío, hasta peso constante.

Sobre cada muestra se han hecho las siguientes determinaciones.

4.1. Determinación de pesos moleculares

La viscosidad de las disoluciones de polímeros varía en función del peso molecular del polímero disuelto, aumentando con el mismo, aunque la medida de dicha viscosidad no da una medida absoluta de la magnitud molecular, sino que debe establecerse la dependencia entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular, como resultado de otras medidas absolutas. Se han propuesto diversas ecuaciones para expresar la variación de la viscosidad reducida con la concentración lo que da idea de la dificultad que presenta su expresión cuantitativa. Una de las ecuaciones más generalizada es la propuesta por Huggins (21) :

$$\frac{\eta_r - 1}{c} = [\eta] + K [\eta]^2 \cdot c$$

siendo $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_r - 1}{c} \right)$

Este valor límite o viscosidad intrínseca está relacionado con el peso molecular por la ecuación de Staudinger-Markc:

$$[\eta] = K M^a$$

Si se determinan las constantes K y a, puede determinarse el

peso molecular por medidas de viscosidad. Para obtener el valor de la viscosidad intrínseca se lleva a cabo una extrapolación de los valores de viscosidades reducidas obtenidas para distintas concentraciones. La representación de η_{sp}/C frente a C , generalmente da una línea recta, cuya ordenada en el origen es la viscosidad intrínseca.

La relación entre la viscosidad intrínseca en diisobutileno a 20°C y el peso molecular viscoso del caucho butílico la estableció Flory (22) y corresponde a la expresión:

$$\log. \bar{M}_v = 5.378 + 1.56 \log. [\eta]$$

Rehner y Gray (23) establecieron la relación entre la viscosidad intrínseca de disoluciones de caucho butílico en tetracloruro de carbono y en diisobutileno, expresándola por el cociente:

$$\frac{[\eta]_{Cl_4C}}{[\eta]_{diisob.}} = 1.255 \pm 0.005$$

De donde se deduce la ecuación viscosimétrica que relaciona la viscosidad intrínseca en tetracloruro de carbono a 20°C de caucho butílico con el peso molecular promedio viscoso

$$\log. \bar{M}_v = 5.378 + 1.56 \log. \frac{[\eta]_{Cl_4C}}{1.255}$$

Para una degradación al azar, como es la ozonolisis, Rehner (24) deduce la expresión siguiente:

$$\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_n} = 1.832$$

que permite calcular el peso molecular promedio en número (\bar{M}_n) a partir del promedio viscoso (\bar{M}_v), que a su vez viene dado en función de la viscosidad intrínseca.

Las técnicas de medida de viscosidad de disoluciones de polímeros están ampliamente descritas en la bibliografía (25, 26). Dichas medidas se realizan a partir de disoluciones diluídas en viscosímetros capilares (27).

Se ha utilizado un viscosímetro Ubbelohde de nivel suspendido, modificado, para realizar diluciones sucesivas sobre la primera disolución. Las características fundamentales del aparato utilizado, cuyo esquema se indica en la figura 5, son las siguientes:

longitud total: 300 mm

longitud del capilar: 120 mm

diámetro del capilar: 0.4 mm

volumen de caída: 1.5 cm³

Aunque la geometría del capilar y del viscosímetro construído cumplen las exigencias para la realización de un

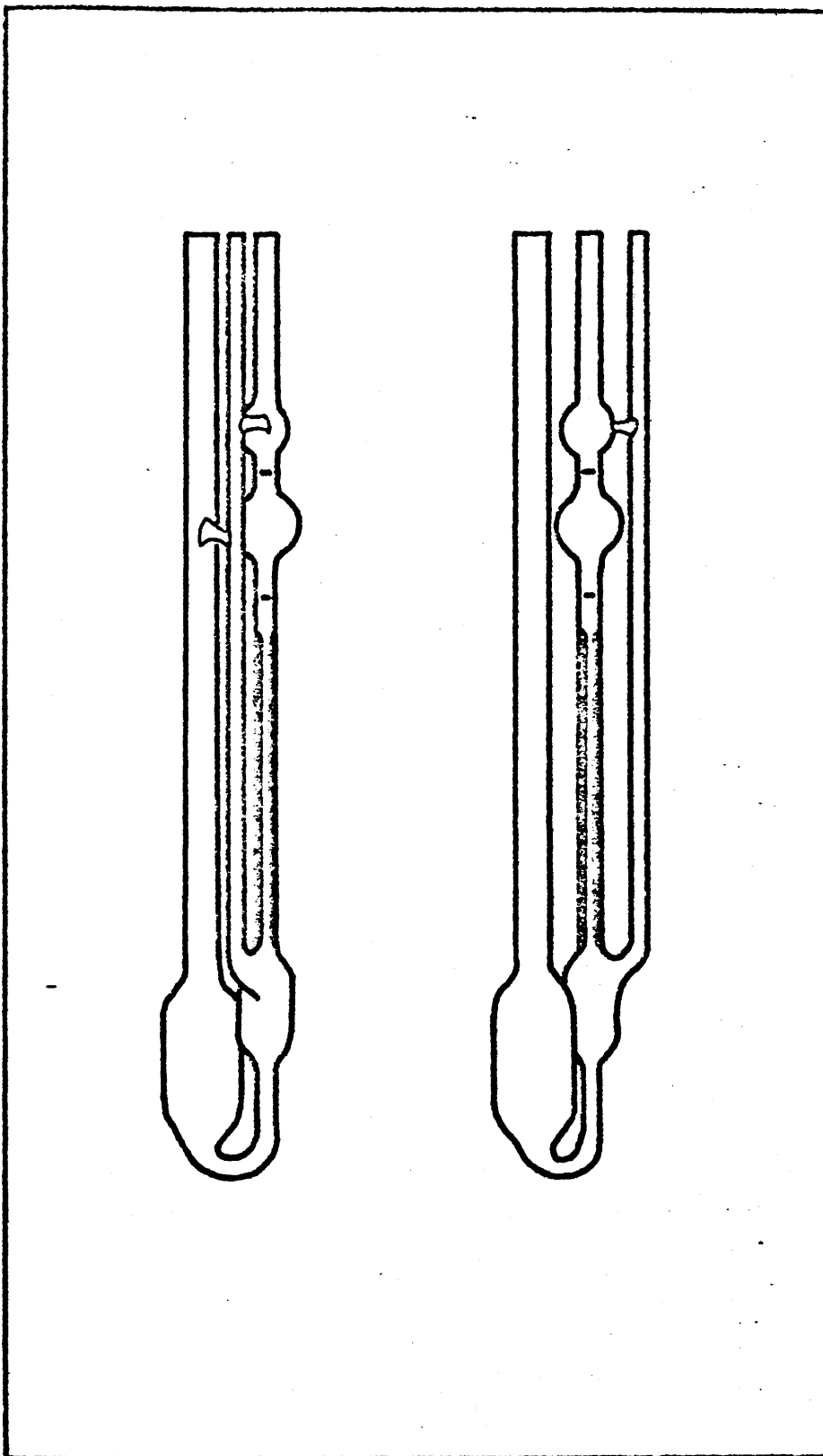


Figura 13. Viscosímetro capilar de nivel suspendido tipo Ubbelohde.

trabajo de precisión, se ha realizado un calibrado previo del viscosímetro con objeto de determinar la constante del aparato A y la constante de corrección de energía cinética B. Ambas constantes están relacionadas entre si por la siguiente ecuación (26)

$$\eta_a = A\rho t - B\rho t \quad \text{ó bien} \quad \eta_c = \frac{\eta_a}{\rho} = At - \frac{B}{t}$$

El calibrado se realiza partiendo de un líquido de densidad y viscosidad conocidas, en nuestro caso agua destilada. Se coloca el viscosímetro en un baño termostático, capaz de mantener una temperatura constante en un intervalo de $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Se introducen 5 cm^3 de agua destilada en el bulbo del viscosímetro mediante una pipeta. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se cierra el tubo central y se realiza una succión lenta a través del extremo libre del capilar, hasta que el líquido sobrepasa la marca superior de la cavidad esférica situada por encima del mismo. Se retira la jeringa empleada para la succión y el tapón del tubo central, con lo cual el líquido cae libremente, y se rompe el nivel del líquido en la base del capilar. Se mide el tiempo de caída del líquido al pasar entre dos marcas. Se repite la operación cuatro veces y se toma el valor medio de los tiempos medidos, cuyos valores han de ser sensiblemente concordantes. En la tabla IV se dan los valores experimentales obtenidos de los tiem-

T A B L A I V

CALIBRADO DEL VISCOSIMETRO CON AGUA DESTILADA

Temperatura T(°C)	Tiempo de caída t (segundos)	Viscosidad (centipoises)	Densidad d(g/cm ³)	Visc. Cinem. (centistokes)	t ²	νt
25	165.8	0.8937	0.9971	0.8963	27489.64	148.60654
30	149.7	0.8007	0.9957	0.8041	22410.09	120.37377
35	135.1	0.7225	0.9940	0.7268	18252.01	98.19068
40	123.0	0.6560	0.9922	0.6611	15129.00	81.31530

pos de caída del agua para distintas temperaturas de ensayo.

La representación de νt frente a t^2 da una línea recta, cuya pendiente es el valor A y la ordenada en el origen es el valor de B.

El ajuste por mínimos cuadrados de dicha línea da los siguientes valores:

$$\text{Constante del viscosímetro } A = 5.34 \times 10^{-3}$$

$$\text{Constante de corrección } B = 3.00 \times 10^{-3}$$

Determinado el tiempo de caída a 20°C del tetracloruro de carbono, disolvente empleado en la determinación experimental de las viscosidades medidas, se midió un tiempo de 116.9 segundos, por lo que el factor de corrección de energía cinética afectaría solo en el orden de 10^{-5} , por lo tanto se puede considerar su influencia despreciable.

Comprobado el valor de la constante de calibrado y su posible influencia sobre los resultados obtenidos, se hicieron las medidas de las viscosidades de las muestras tomadas en el transcurso de la reacción de ozonólisis de cada caucho estudiado. De cada muestra se preparó una disolución original disolviendo aproximadamente 0,1 gramos en 10 cm³ de tetracloruro de carbono. Una vez filtrada la disolución a través de una placa de vidrio, se toman 5 cm³ de la disolución filtrada y se introducen en el bulbo del viscosímetro

perfectamente limpio y seco, previamente montado en el baño. Se opera como se ha descrito anteriormente en el calibrado con agua destilada y se mide el tiempo de caída de la disolución primera. Se añaden 2 cm^3 de tetracloruro de carbono sobre la disolución medida, se burbujea aire suavemente inyectándolo con la misma jeringa empleada al elevar la disolución por el capilar, con el fin de homogeneizar el sistema. Se realizan diluciones sucesivas con 3 y 5 cm^3 de disolvente y se mide el tiempo de caída de cada nueva disolución obtenida.

Se determina la concentración de la última disolución por pesada de la misma, evaporación del disolvente y pesada del residuo polimérico; conocidas las relaciones de dilución se calculan las concentraciones de las disoluciones intermedias.

Con los tiempos de caída del disolvente t_0 y de cada disolución t , y la concentración respectiva C , se calcula la viscosidad específica η_{sp} y la viscosidad reducida η_{sp}/C . La representación gráfica de ésta frente a la concentración nos da como ordenada en el origen el valor de la viscosidad intrínseca.

4.2. Estudio por espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear.

La ozonolisis de los cauchos butílicos conduce a polímeros de bajo peso molecular con grupos terminales oxigenados. La combinación de la espectroscopía IR y R.M.N. parece en principio, una técnica de caracterización adecuada para determinar la presencia y naturaleza de los posibles grupos funcionales presentes en cada etapa de la reacción de ozonolisis, lo que permitiría, de una parte seguir la marcha de la reacción por espectroscopía IR y de otra parte, conocer los grupos funcionales presentes en los productos finales, por R.M.N.

S. Flissar y E. Briner (28) estudian la ozonolisis de una serie de olefinas por espectroscopía IR y asignan a los ozónidos resultantes bandas de absorción en la región de 1.000 a 1.100 cm^{-1} . Kendall y Mann (29) estudian los espectros IR de los productos de la ozonolisis del caucho natural y de ciertos cauchos nitrílicos y encuentran nuevas bandas a 1.084 y 1.110 cm^{-1} que atribuyen a la existencia de ozónidos, junto con bandas de oxidación a 1.700 cm^{-1} y de hidroxilos a 3.400 cm^{-1} , confirmados por otros investigadores (30, 31). En la tabla V se indican las bandas de absorción características de los cauchos butílicos de partida, de acuerdo con los datos encontrado en la bibliografía (32).

T A B L A V

FRECUENCIAS CARACTERISTICAS EN LA REGION DEL INFRARROJO DE LOS CAUCHOS BUTILICOS

<u>Frecuencias (cm⁻¹)</u>	<u>Intensidad</u>	<u>Asignación</u>
2960	F	Vibración de tensión de enlaces C-H en CH ₃
2900	F	" " "
1470	F	Vibración de deformación de C-H en CH ₂
1385	F	Doblete debido a la vibración de deformación de dos grupos metilos en el mismo átomo de carbono.
1365	F	
1235	F	Carbono cuaternario.
1170	F	Estas tres bandas se atribuyen a vibraciones de esqueleto.
995	D	
930	D	

La caracterización de los productos de partida así - como de los productos resultantes de la reacción de ozonólisis se ha completado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear, ya que la R.M.N de alta resolución permite el registro de espectros de polímeros en disolución, lo que ha incrementado sus posibilidades de trabajo en el campo de la química macromolecular.

La espectroscopía IR no detecta diferencias entre los cauchos de partida, ya que el tanto por ciento de insaturación molar es muy bajo, y la única diferencia apreciable entre los distintos tipos de caucho originales estriba en dicha característica. Sin embargo, la espectroscopía de R.M.N acusa dicha diferencia.

La asignación de las frecuencias de resonancia de los distintos espectros se ha realizado de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía para un caucho butílico comercial (33) y para un copolímero de isobutileno-isopreno con un 19% de isopreno incorporado en la cadena (34). Dichas frecuencias características se indican en la tabla VI.

Los espectros IR se han obtenido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 457, empleando distinta técnica según el producto a caracterizar. Los espectros de los cauchos de partida se han realizado en disolución en tetracloruro de carbono al 7% compensando el disolvente. En el caso de ca-

T A B L A VI

PRINCIPALES FRECUENCIAS DE RESONANCIA DE LOS CAUCHOS BUTILICOS

	<u>Protón considerado</u>	<u>τ (p.p.m.)</u>
<p>(c)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$ <p>(b) (a) (b')</p>	<p>a</p> <p>b, b'</p>	<p>4.98</p> <p>8.09</p>
$-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_2-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-$ <p>(d) (d) (d)</p> <p>(f)</p>	<p>c</p> <p>d</p>	<p>8.37</p> <p>8.60</p>
$-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-$ <p>(e) (d)</p> <p>(g)</p>	<p>e, e'</p> <p>f</p>	<p>8.69</p> <p>8.90</p>
$-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}-$ <p>(e')</p> <p>(h)</p>	<p>g</p> <p>h</p>	<p>9.03</p> <p>9.14</p>

racterizar los productos de cada reacción de ozonolisis, para tiempos progresivos, los espectros respectivos se hacen a partir de disoluciones equivalentes a las empleadas en la propia reacción de ozonolisis, sin compensar el disolvente, ya que la región de interés no presenta bandas que se interfieran.

Dada la baja concentración de grupos funcionales en el polímero resultante de la ozonolisis, en el caso más favorable, a partir de butil 325, habría un grupo funcional en cada extremo de la cadena de un polímero de peso molecular 2.200, los espectros de R.M.N. se han obtenido a partir de disoluciones, de cada muestra a estudiar, en tetracloruro de carbono, con una concentración muy alta, 300 mg de producto por 2 cm³ de disolvente, con objeto de aumentar la resolución. Se ha utilizado como señal de referencia interna el tetrametilsilano.

4.3. Análisis cuantitativo de los grupos funcionales presentes.

La ruptura de los dobles enlaces presentes en los copolímeros de isobutileno-isopreno conduce a cadenas de poliisobutileno con grupos terminales reactivos. La identificación de dichos grupos funcionales ha permitido establecer la naturaleza de los mismos, por lo que se ha procedi-

do a su análisis cuantitativo con el fin de conocer la funcionalidad media de los productos obtenidos.

La determinación de grupos carbonilos en pequeñas - concentraciones se basa fundamentalmente en dos tipos de - reacciones, la formación de oximas o de hidrazonas (35, 36). En el primer caso se hace reaccionar el producto a analizar con clorhidrato de hidroxilamina, se forma la correspondiente oxima y se valora el ácido clorhídrico liberado. Esta - técnica hubo que descartarla, debido a que no es aplicable en presencia de ácidos, y éstos están presentes en los productos a analizar. El segundo procedimiento consiste en hacer reaccionar el polímero con fenilhidracina ó 2,4-dinitrofenilhidracina para obtener la correspondiente hidrazona, y determinar la concentración de grupos carbonilos en función del nitrógeno presente en el derivado obtenido. Puesto que la concentración de grupos reactivos del polímero analizado es muy baja se utiliza la 2,4-dinitrofenilhidracina - para favorecer la sensibilidad del método.

El procedimiento seguido para determinar los grupos - cetónicos es el siguiente. Se pesa una muestra de polímero de un gramo aproximadamente, se disuelve en 15 cm^3 de cloroformo. A la disolución obtenida se añaden 0,35 g. de - 2,4-dinitrofenilhidracina, disuelta en $3,5 \text{ cm}^3$ de ácido acético glacial. Se calienta la mezcla a reflujo durante una

hora. Una vez fría la disolución se filtra y se evapora el disolvente. Para eliminar el exceso de reactivo, se disuelve el derivado en éter de petróleo, en el cual es insoluble el reactivo usado, se filtra la disolución y se elimina el éter de petróleo por evaporación a vacío, hasta peso constante. Finalmente se determina el contenido en nitrógeno por el método de Kjeldahl.

El número de grupos carbonilos presente por mol de polímero (A), el peso molecular promedio en número de éste (\bar{M}_n) y el contenido en nitrógeno en tanto por ciento (N) de la muestra analizada están relacionados por la expresión:

$$A = \frac{\bar{M}_n \times N}{5.600 - 180N}$$

La determinación de grupos ácidos en polímeros se basan en el cálculo del número de ácido expresado por el número de miligramos de hidróxido potásico necesario para neutralizar un gramo de muestra, se ha determinado de acuerdo con el método propuesto por Fritz y Lisicki (37).

El procedimiento es el siguiente: se pesa aproximadamente un gramo de muestra, se disuelve en 100 cm³ de benceno y se valora frente a una disolución de metóxido sódico 0.1 N en dioxano y acetona; como indicador se emplea fenolftaleína. El reactivo se prepara disolviendo 6 gramos de

sodio en 100 cm³ de metanol. Se añaden 150 cm³ de metanol y 1.500 cm³ de una mezcla acetona/dioxano 1/1, en ausencia de anhídrido carbónico. La disolución obtenida se valora frente a una disolución de ácido benzoico en benceno y acetona, de normalidad conocida. El número de ácido viene dado en función de los cm³ de metóxido sódico empleados en la valoración de la muestra de polímero (C), la normalidad del reactivo (N), y el peso en gramos de la muestra analizada (P) por la expresión:

$$\text{n}^\circ \text{ de ácido} = \frac{C \times N \times 56'1}{P}$$

$$\text{El número de grupos ácido por mol} = \frac{\text{n}^\circ \text{ ácido} \times \bar{M}_n}{56100}$$

siendo \bar{M}_n el peso molecular promedio en número de la muestra.

5. RESULTADOS Y SU INTERPRETACION

A continuación se exponen los resultados y las conclusiones de una selección de las experiencias realizadas. Se citan solamente aquéllas que son representativas de las variaciones en las condiciones y/o en el resultado final, omitiendo los experimentos hechos con fines de comprobación. Se conserva la misma secuencia de operaciones empleada para

describir la caracterización de los productos de reacción de ozonolisis.

Los valores experimentales de las medidas de viscosidad obtenidas para las distintas muestras tomadas en la reacción de ozonolisis del caucho Butil 325 figuran en la tabla VII.

La representación gráfica de la viscosidad reducida η_{sp}/C frente a la concentración C se indica en la figura 6. Puede observarse que la viscosidad intrínseca, que viene dada por el valor de la ordenada en el origen, disminuye rápidamente al comienzo de la reacción, para hacerse prácticamente constante a medida que transcurre el tiempo de la misma.

En la tabla VIII se dan los valores de los pesos moleculares viscoso y promedio en número obtenidos para distintos tiempos de reacción de una ozonolisis de un caucho Butil 325. La representación gráfica (figura 7) del peso molecular promedio en número frente al tiempo de reacción permite obtener la curva de degradación ozonolítica del producto de partida. Se comprueba que la reacción es muy rápida en las primeras etapas, haciéndose más lenta a medida que progresa y llega a estabilizarse para un tiempo total de unas diez horas. El valor del peso molecular del producto final obtenido, concuerda con el valor estimado

T A B L A VII

VISCOSIDADES DE LAS MUESTRAS DE LA R. DE OZONOLISIS DEL
BUTIL 325

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo(h.)</u>	<u>$\eta_{sp}=t/t_0-1$</u>	<u>C</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$</u>
Butil 325	-	3.143	1.167	2.692	1.5353
		1.793	0.778	2.303	
		1.247	0.583	2.138	
		0.926	0.467	1.982	
1	1/4	0.853	0.890	0.958	0.7800
		0.534	0.593	0.900	
		0.387	0.445	0.869	
		0.303	0.356	0.851	
2	1/2	0.781	1.300	0.600	0.4951
		0.486	0.866	0.561	
		0.354	0.650	0.544	
		0.281	0.520	0.540	
3	1	0.189	1.037	0.182	0.1592
		0.123	0.691	0.178	
		0.088	0.518	0.169	
		0.070	0.415	0.168	
4	2	0.169	1.165	0.145	0.1097
		0.105	0.776	0.135	
		0.075	0.582	0.128	
		0.057	0.466	0.122	

T A B L A VII
(CONTINUACION)

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo (h.)</u>	<u>$\eta_{sp=t/t_0-1}$</u>	<u>C</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$</u>
5	4	0.147	1.117	0.125	0.0991
		0.087	0.745	0.116	
		0.064	0.559	0.114	
		0.048	0.447	0.107	
6	8	0.131	1.132	0.115	0.0976
		0.084	0.755	0.111	
		0.062	0.566	0.109	
		0.046	0.451	0.102	
7	10	0.108	1.022	0.105	0.0918
		0.069	0.681	0.101	
		0.050	0.511	0.097	
		0.040	0.409	0.097	

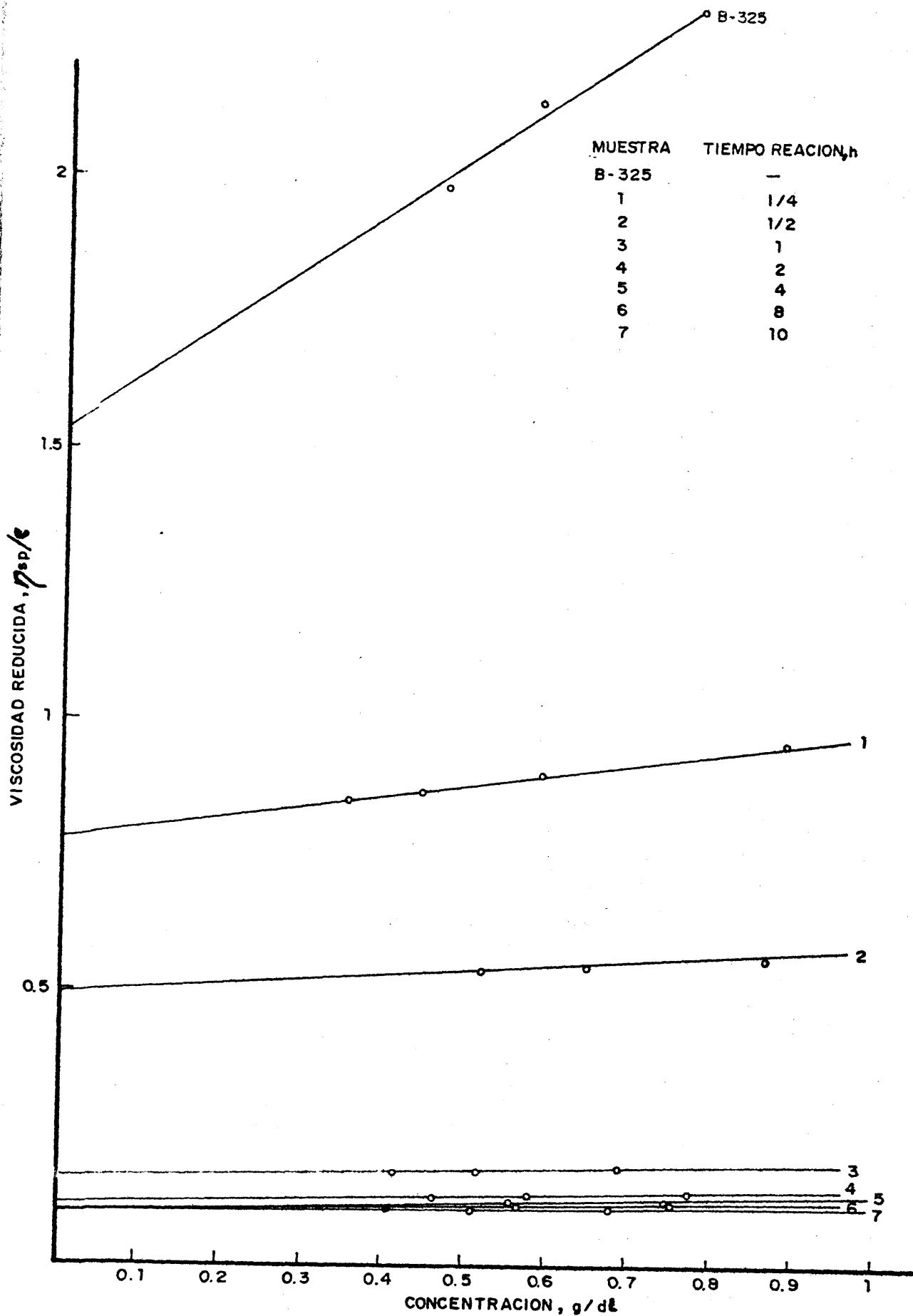


FIG. 6.- DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA. REACION DE OZONOLISIS B-325

T A B L A VIII

PESOS MOLECULARES DE LAS MUESTRAS DE LA REACCION DE
OZONOLISIS DEL BUTIL 325

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo(h.)</u>	<u>$[\eta]_{Cl_4C}$</u>	<u>$[\eta]_{Diis.}$</u>	<u>\bar{M}_V</u>	<u>\bar{M}_n</u>
Butil 325	-	1.5353	1.2233	327020	178500
1	1/4	0.7800	0.6215	113700	62050
2	1/2	0.4951	0.3945	55950	30550
3	1	0.1592	0.1269	9500	5200
4	2	0.1097	0.0874	5330	2910
5	4	0.0991	0.0789	4550	2480
6	8	0.0976	0.0777	4440	2420
7	10	0.0918	0.0731	4030	2200

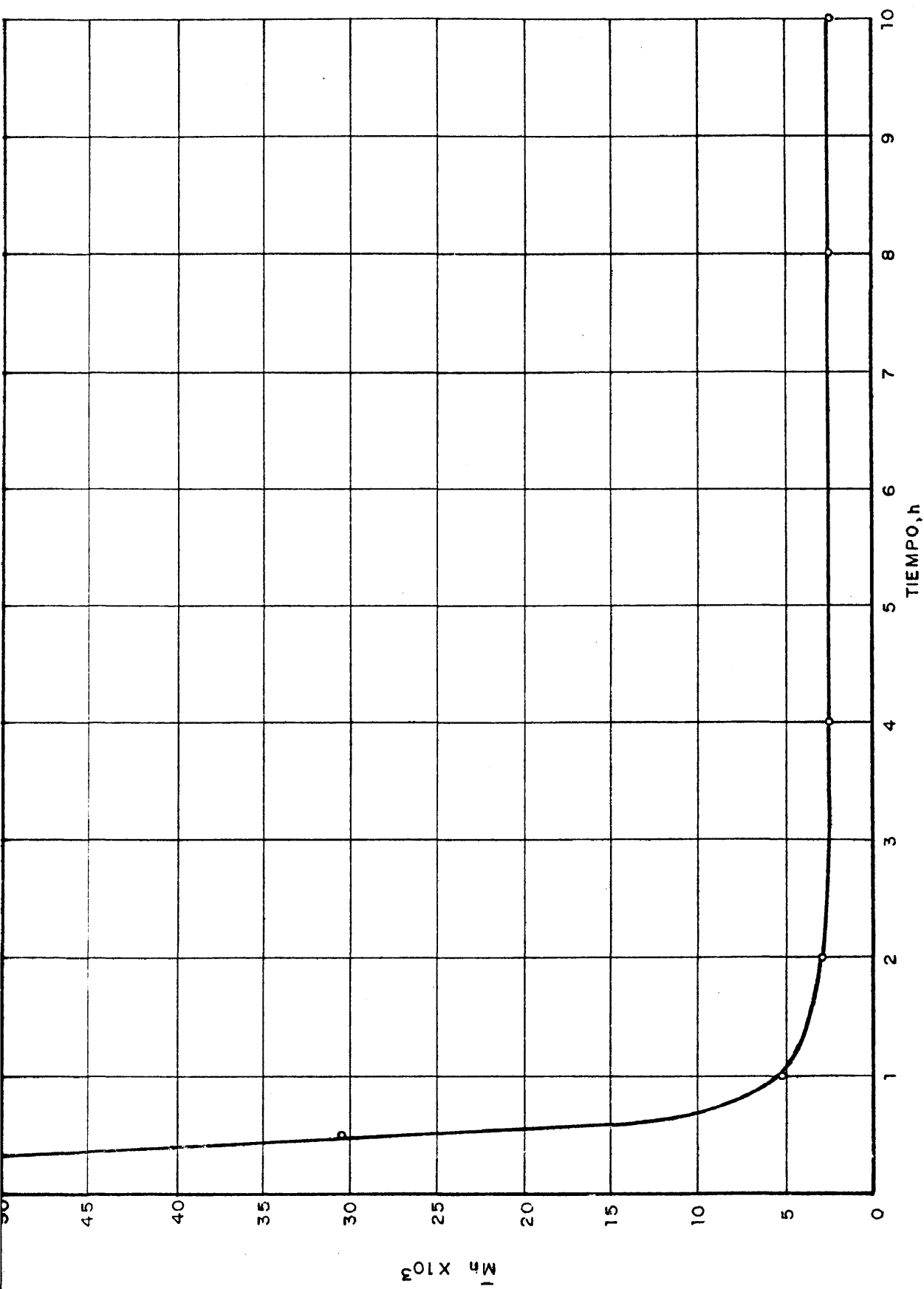


FIG. 7 VARIACION DEL PESO MOLECULAR CON EL TIEMPO DE REACION, B - 325

teóricamente, lo que confirma parte de la hipótesis de partida en que se basa este trabajo. La reacción de ozonolisis del caucho Butil 325 da lugar a una escisión de cadena que permite obtener un producto de peso molecular del orden del estimado teóricamente en función de la insaturación del caucho de partida (38).

Simultáneamente con las medidas viscosimétricas descritas, con objeto de confirmar la validez de la ecuación viscosimétrica empleada y la idoneidad de la técnica de trabajo seguida, se ha medido el peso molecular promedio en número del producto final, empleando un método absoluto de determinación de pesos moleculares, por osmometría de presión de vapor. Los valores obtenidos son los siguientes:

	Presión de vapor	Viscosimetría
\bar{M}_n	2170	2200
	5310	5200

La concordancia de estos valores pone de manifiesto la validez del método de trabajo seguido.

El control de la reacción de ozonolisis de los demás cauchos butílicos estudiados, Tabla 1, se ha hecho siguiendo el desarrollo expuesto para el Butil 325. Con el fin de evitar una acumulación de tablas de valores experi-

mentales, en las figuras 8, 9 y 10 se representan las viscosidades reducidas de las muestras tomadas en las reacciones de ozonolisis de los cauchos Butil 268, O35 y 101, frente a las concentraciones respectivas. De nuevo la viscosidad intrínseca disminuye rápidamente al comienzo de la reacción y se hace prácticamente constante con el tiempo de la misma. En las tablas IX, X y XI figuran los valores de los pesos moleculares promedio viscoso y promedio en número obtenidos para distintos tiempos de reacción, para cada caucho y para todos los cauchos estudiados. La representación gráfica del peso molecular promedio en número frente al tiempo de reacción, figuras 11, 12 y 13, es similar a la indicada para el Butil 325, si bien los valores de los pesos moleculares de los productos finales de cada reacción aumentan a medida que la insaturación del producto de partida disminuye. En todos los casos se logra un producto final de bajo peso molecular concordante con el valor teórico correspondiente a la insaturación del producto original.

Para demostrar la hipótesis propuesta es necesario además determinar la presencia y naturaleza de los posibles grupos funcionales presentes en los productos de la ozonolisis. Para ello se ha hecho un estudio espectrográfico comparativo de los cauchos originales entre sí y de las muestras de cada reacción de ozonolisis para cada tiempo.

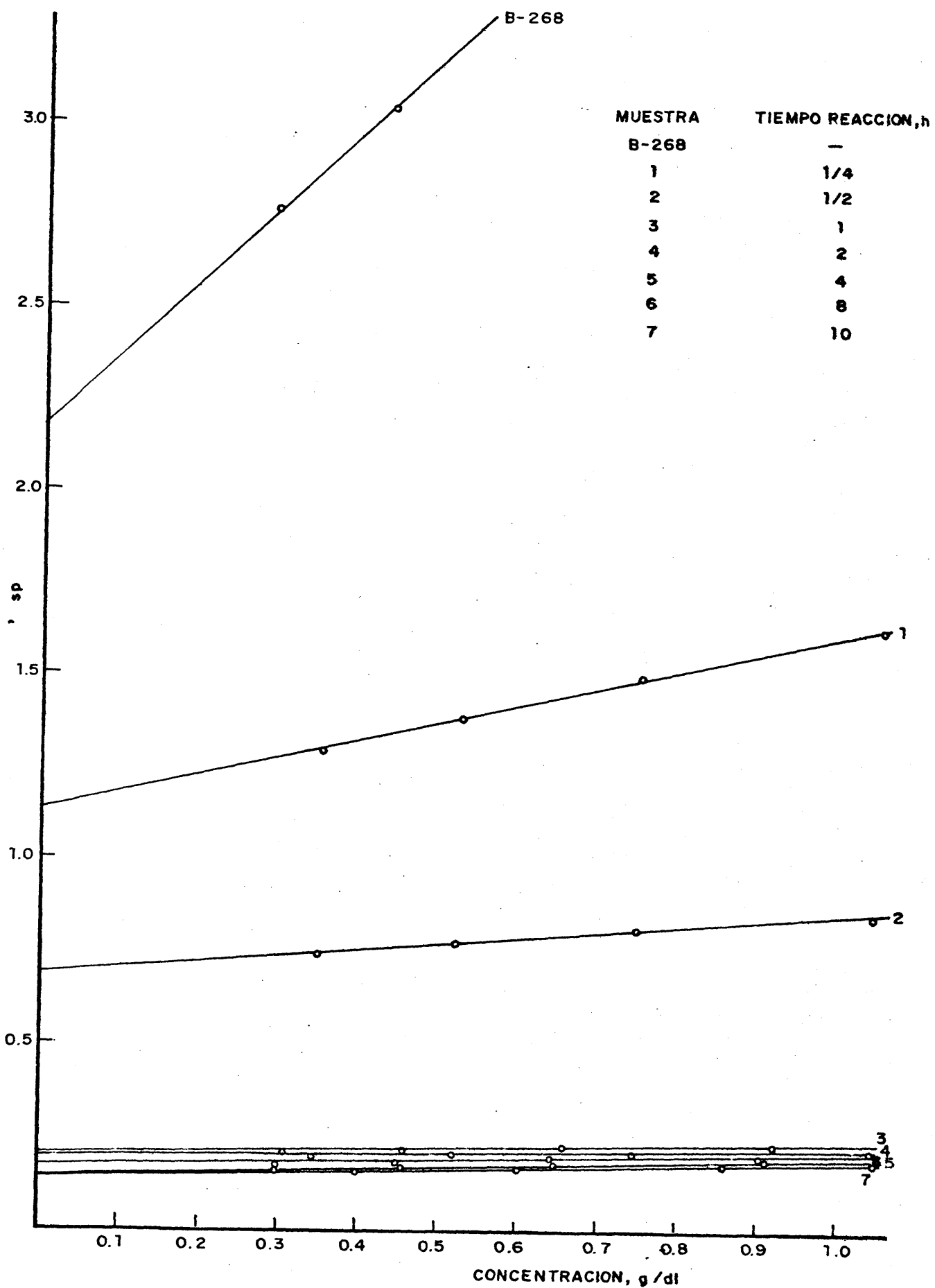


FIG. 8.- DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA. REACCION DE OZONOLISIS B-268

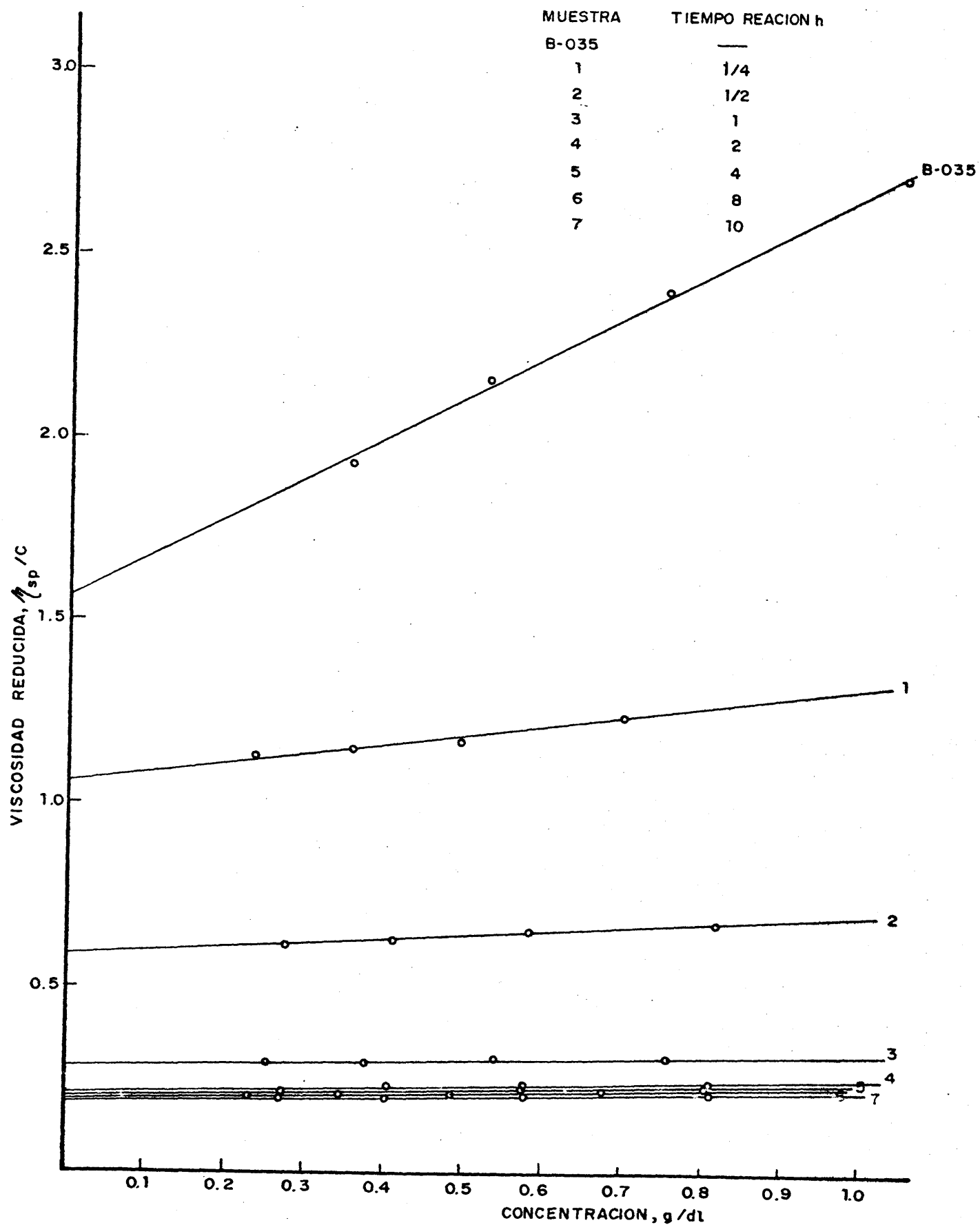


FIG.9.- DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRIN SECA. REACCION OZONOLISIS B-035

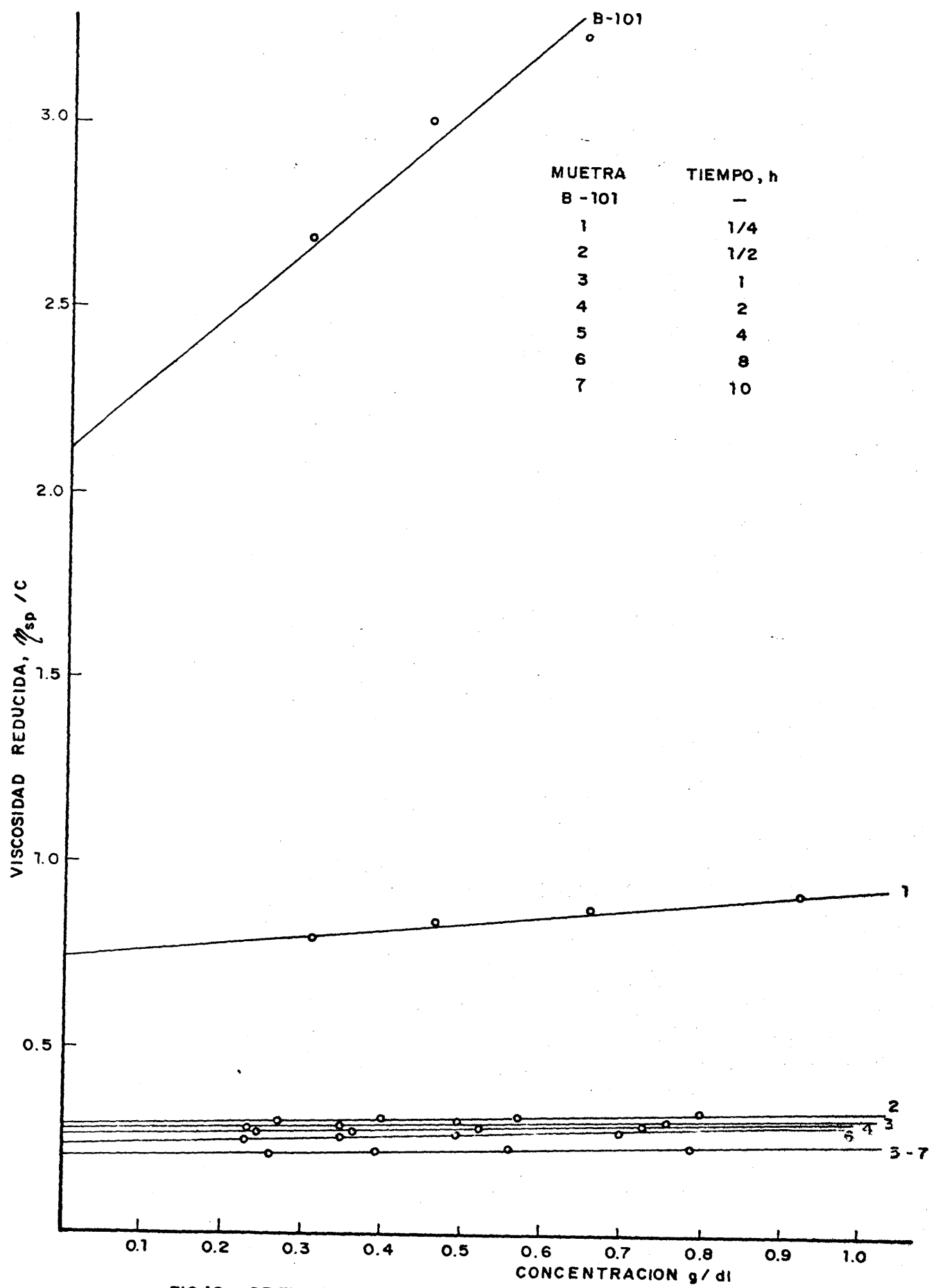


FIG.10.- DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA. REACCION OZONOLISIS B-101

T A B L A IX

VALORES DE LOS PESOS MOLECULARES DE LAS MUESTRAS DE LA REACCION
DE OZONOLISIS DEL BUTIL 268

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo(h.)</u>	<u>$[\eta]_{Cl_4C}$</u>	<u>$[\eta]_{diis.}$</u>	<u>\bar{M}_V</u>	<u>\bar{M}_n</u>
Butil 268	-	2.1716	1.7303	561680	306600
1	1/4	1.1321	0.9020	203320	110980
2	1/2	0.6928	0.5520	94500	51580
3	1	0.2051	0.1634	14150	7720
4	2	0.1912	0.1523	12680	6920
5	4	0.1713	0.1365	10680	5830
6	8	0.1441	0.1148	8160	4450
7	10	0.1396	0.1112	7760	4235

T A B L A X

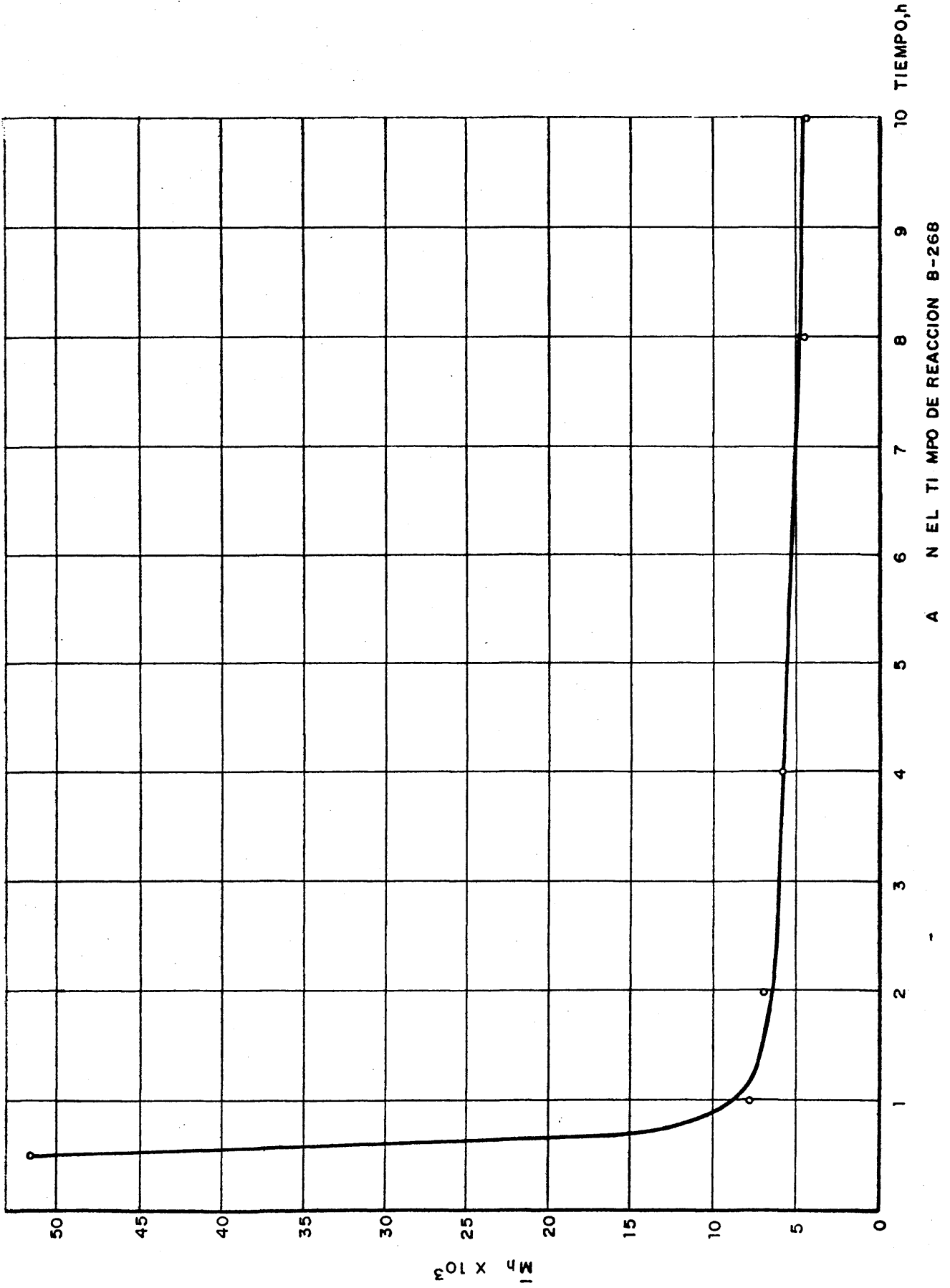
VALORES DE LOS PESOS MOLECULARES DE LAS MUESTRAS DE LA REAC-
CION DE OZONOLISIS DEL BUTIL O35

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo(h.)</u>	<u>$[\eta]_{Cl_4C}$</u>	<u>$[\eta]_{diis.}$</u>	<u>\bar{M}_v</u>	<u>\bar{M}_n</u>
Butil O35	-	1.5615	1.2442	335770	183280
1	1/4	1.0636	0.8475	184450	100680
2	1/2	0.5878	0.4684	73130	39920
3	1	0.2835	0.2259	23450	12800
4	2	0.2132	0.1699	15030	8205
5	4	0.2035	0.1622	13980	7630
6	8	0.1988	0.1584	13480	7360
7	10	0.1928	0.1536	12850	7010

T A B L A X I

VALORES DE LOS PESOS MOLECULARES DE LAS MUESTRAS DE LA REAC-
CION DE OZONOLISIS DEL BUTIL 101

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo(h.)</u>	<u>$[\eta]$ Cl₄C</u>	<u>$[\eta]$ diis.</u>	<u>\bar{M}_v</u>	<u>\bar{M}_n</u>
Butil 101	-	2.1197	1.6890	540880	295240
1	1/4	0.7442	0.5929	105670	57680
2	1/2	0.2946	0.2347	24890	13590
3	1	0.2771	0.2207	22630	12350
4	2	0.2596	0.2068	20440	11160
5	4	0.2080	0.1657	14460	7900
6	8	0.2392	0.1906	17990	9810
7	10	0.2040	0.1625	14020	7650



TIEMPO, h

A N EL TI MPO DE REACCION B-268

$M_h \times 10^3$

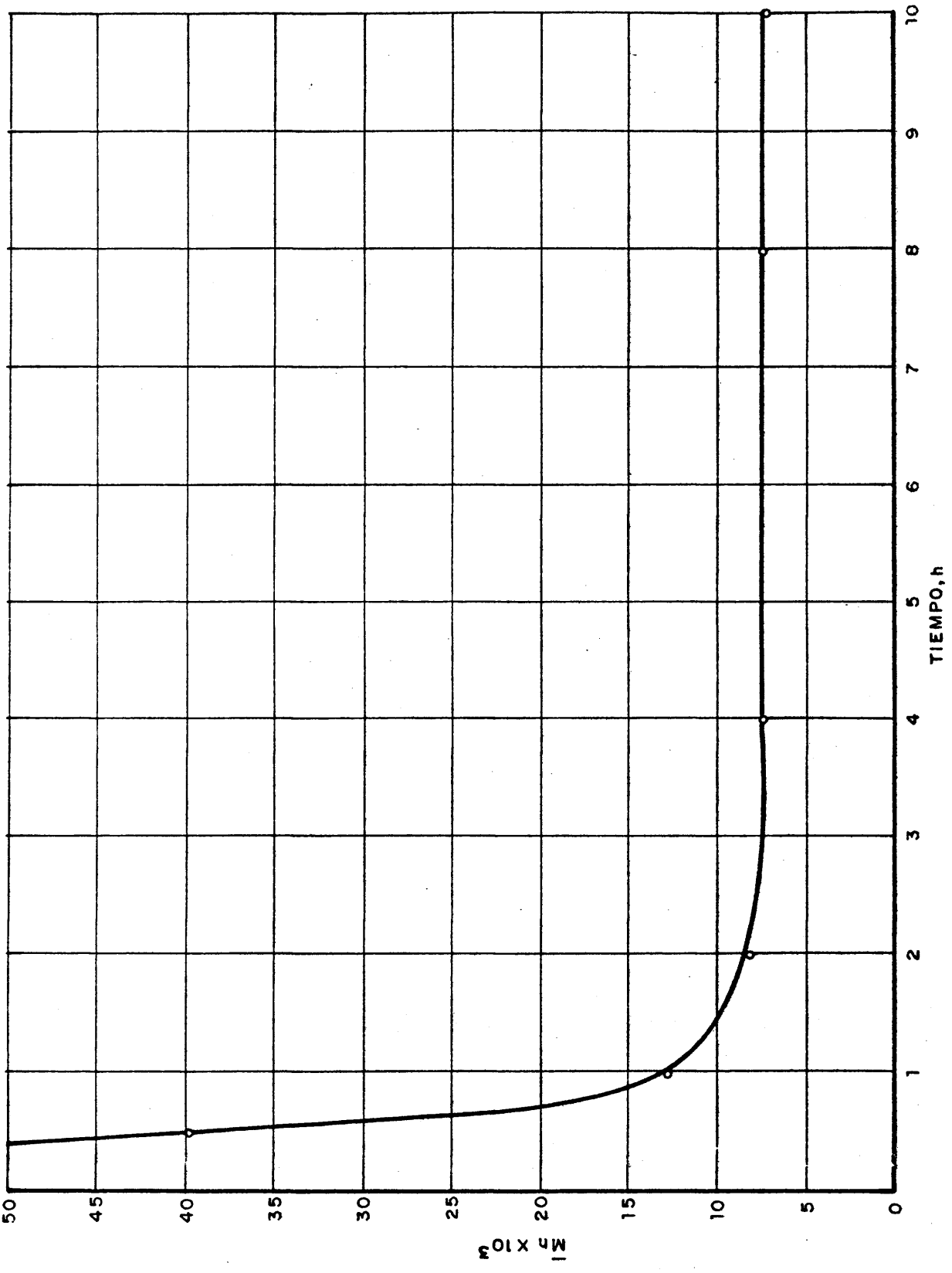


FIG. 12.- VARIACION DEL PESO MOLECULAR CON EL TIEMPO DE REACCION, B-035

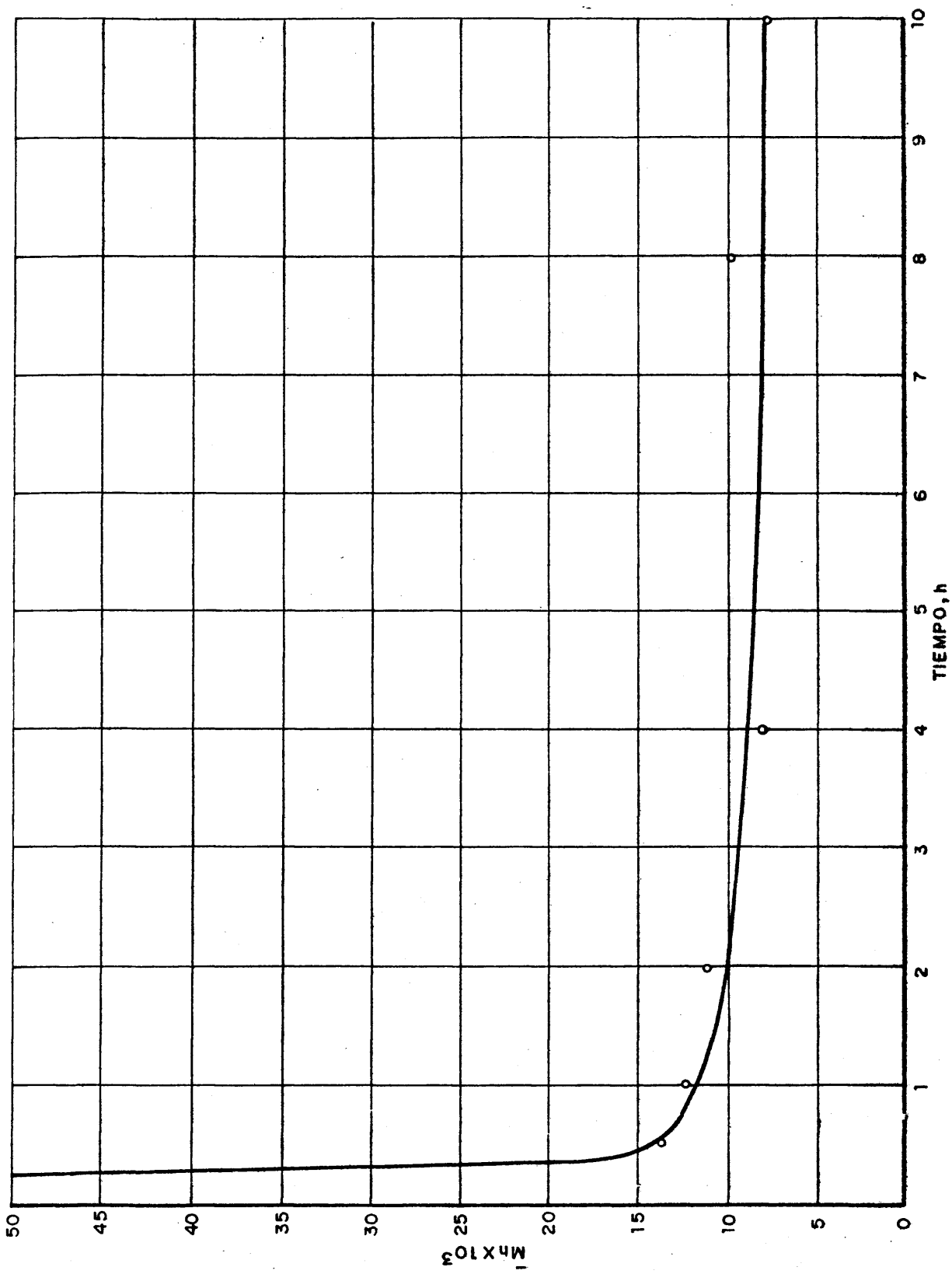


FIG. 13.- VARIACION DEL PESO MOLECULAR CON EL TIEMPO DE REACCION, B-101

de reacción y cada caucho individualmente. La asignación de las bandas características IR y RMN de cada caucho de partida se ha hecho de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía. La figura 14 representa los espectros IR de los cauchos butílicos de partida. Como era de esperar se observa una analogía total entre todos los espectros, como corresponde a productos cuya diferencia estructural estriba en el tanto por ciento de insaturación molar, que está comprendido entre valores extremos de 0.7 a 2.35 por ciento, no detectable en las condiciones normales de trabajo por espectroscopía infrarroja.

Los espectros de RMN que se muestran en la figura 15 confirman las señales de frecuencia correspondientes al caucho butílico de partida, concordantes con los datos existentes en la bibliografía (Tabla VI). Puede observarse como la intensidad de la señal a 4.98 p.p.m., asignable al hidrógeno olefínico de las unidades isopreno, disminuye con la insaturación del caucho butílico respectivo. Igualmente se observa como las señales a 8.09 y 8.36 p.p.m. de los protones de los grupos metileno y metilo del isopreno aumentan con la insaturación, aunque no se ha utilizado con fines cuantitativos.

Los espectros IR de las distintas muestras de los productos de cada reacción de ozonólisis, para cada caucho

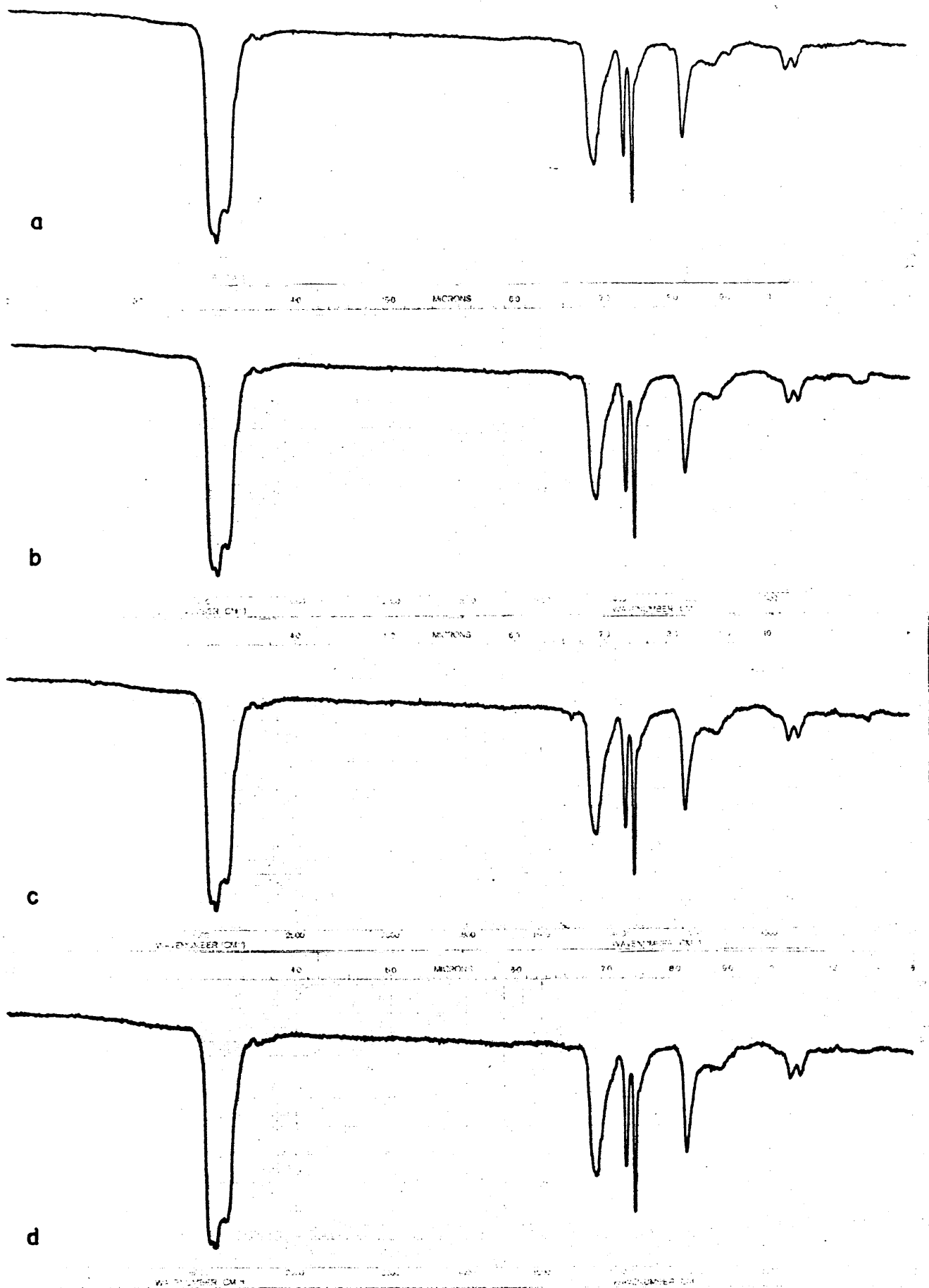


FIG. 14. Espectros IR de los cauchos butílicos.
a) B-325, b) B-268, c) B-035, d) B-101

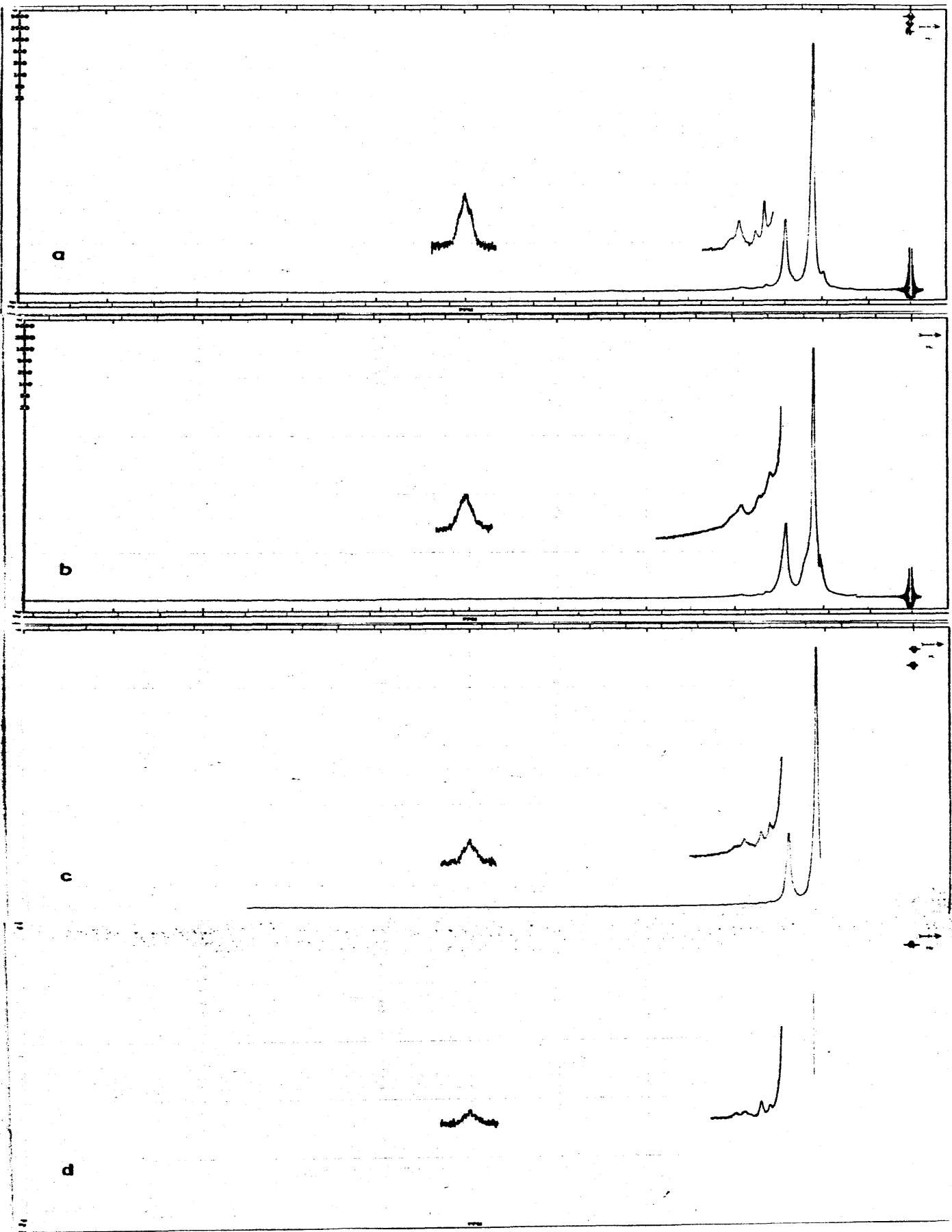


FIG. 15. Espectros R.M.N. de los cauchos butílicos.
a) B-325, b) B-268, c) B-035, d) B-101

presentan todos una banda de oxidación en la región de 1580-1780 cm^{-1} , con un máximo de absorbanza, común a todas las muestras estudiadas, a 1705 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta con la insaturación del caucho de partida y con el tiempo de reacción. La asignación de esta banda corresponde a vibraciones de tensión del grupo >C=O , que puede ser debida a la presencia de cetonas, ácidos y/o perácidos. La proximidad de frecuencias de vibración de estos grupos funcionales no nos ha permitido identificarlos sobre sus espectros IR respectivos, por lo que se acudió a la R.M.N. para su identificación. La ausencia de nuevas bandas en la región de 1.000-1.100 cm^{-1} induce a pensar que en las condiciones de trabajo empleadas no aparecen ozónidos, o en caso de formarse son tan inestables que se descomponen antes de su identificación.

Puesto que la concentración de grupos carbonilos en los productos de la ozonólisis aumenta al progresar la reacción, se ha podido seguir el curso de la misma por medida de la intensidad de la banda de oxidación. Para ello se han realizado los espectros IR de cada una de las muestras tomadas a tiempos progresivos de las reacciones de ozonólisis de los cuatro cauchos butílicos que aparecen en la figura 16 y se ha medido la densidad óptica de la banda a 1705 cm^{-1} , para cada muestra de cada reacción de ozonólisis, tomando como línea base la de 1620-1790 cm^{-1} .

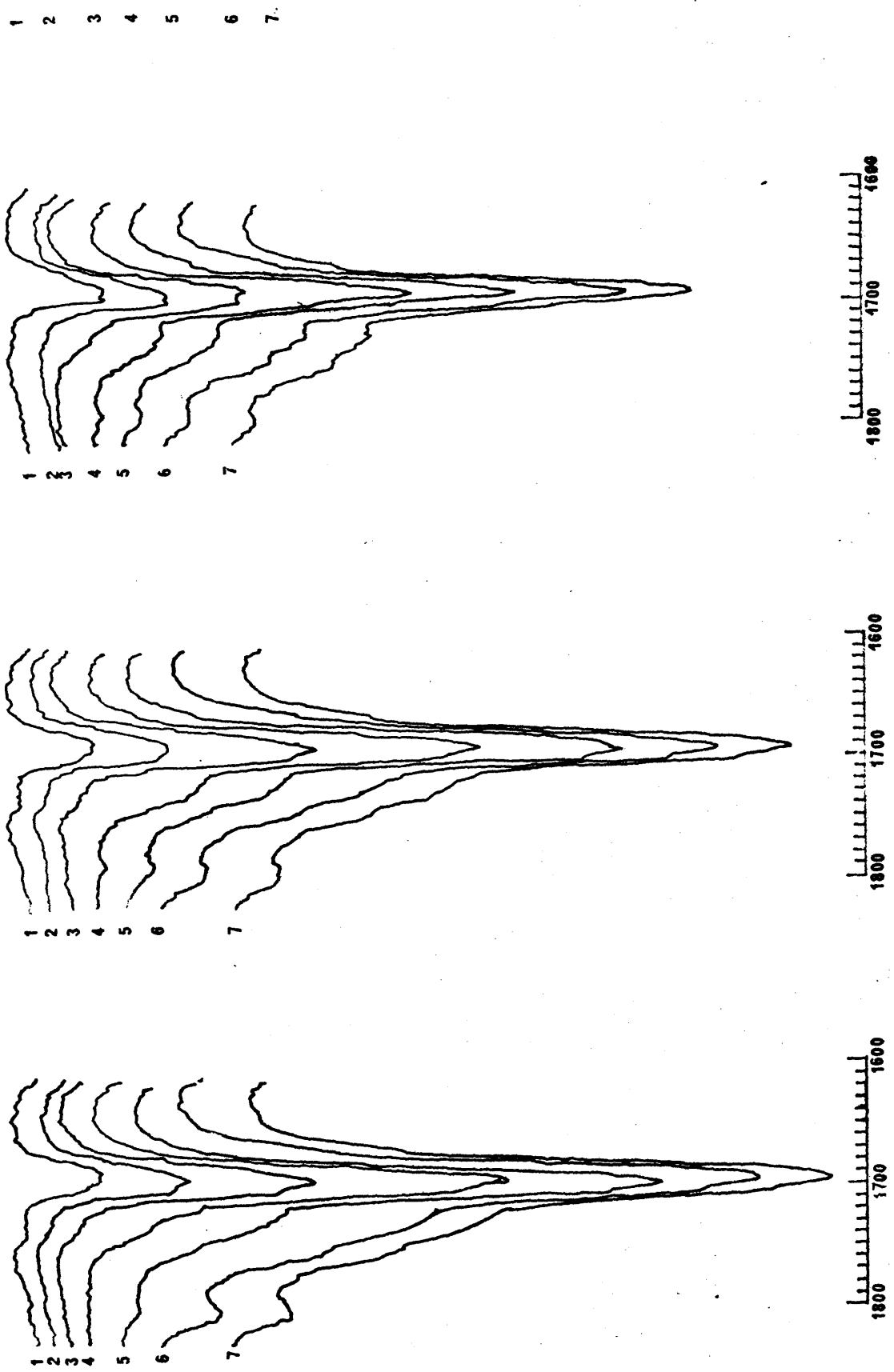


FIG.18 VARIACION DE LA ABSORBANCIA DE LA BANDA A 1785 CM⁻¹ CON EL TIEMPO DE REACCION.

Los valores experimentales de las densidades ópticas - obtenidas para cada una de las muestras de las reacciones de ozonolisis de cada caucho butílico estudiado se indican en la tabla XII. La representación gráfica de estos valores - frente al tiempo de reacción aparecen en la figura 17. La reacción de ozonolisis de los cuatro cauchos butílicos de - partida conduce a la aparición de grupos carbonilos, cuya - concentración en el producto resultante aumenta rápidamente al comienzo de la reacción, disminuyendo luego a medida que progresa la misma, hasta alcanzar un valor prácticamente - constante con el tiempo de reacción. Los valores de densidades ópticas son mayores para el caucho Butil 325, más insaturado, disminuyendo en los otros tres cauchos a medida que la insaturación molar respectiva es menor.

Una vez confirmado que la reacción de ozonolisis de - los cauchos butílicos de partida da lugar a una escisión de las cadenas de los cauchos originales y a la aparición de - grupos oxigenados en los productos degradados, la caracterización de los grupos funcionales presentes en los productos de la ozonolisis se ha llevado a cabo por Resonancia Magnética Nuclear.

En los espectros obtenidos a partir de los productos - finales de cada reacción de ozonolisis se confirma la ausencia de las señales correspondientes a los protones olefínicos,

T A B L A X I I

DENSIDADES OPTICAS DE LA BANDA A 1705 cm⁻¹ DE LAS REACCIONES DE OZONOLISIS

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo, h.</u>	<u>B-325, D_{co}</u>	<u>B-268, D_{co}</u>	<u>B-035, D_{co}</u>	<u>B-101, D_{co}</u>
1	1/4	-	0,050	0,056	0,112
2	1/2	0,094	0,081	0,076	0,132
3	1	0,182	0,121	0,120	0,194
4	2	0,354	0,255	0,229	0,236
5	4	0,555	0,392	0,299	0,283
6	8	0,740	0,501	0,385	0,314
7	10	0,741	0,508	0,392	0,308

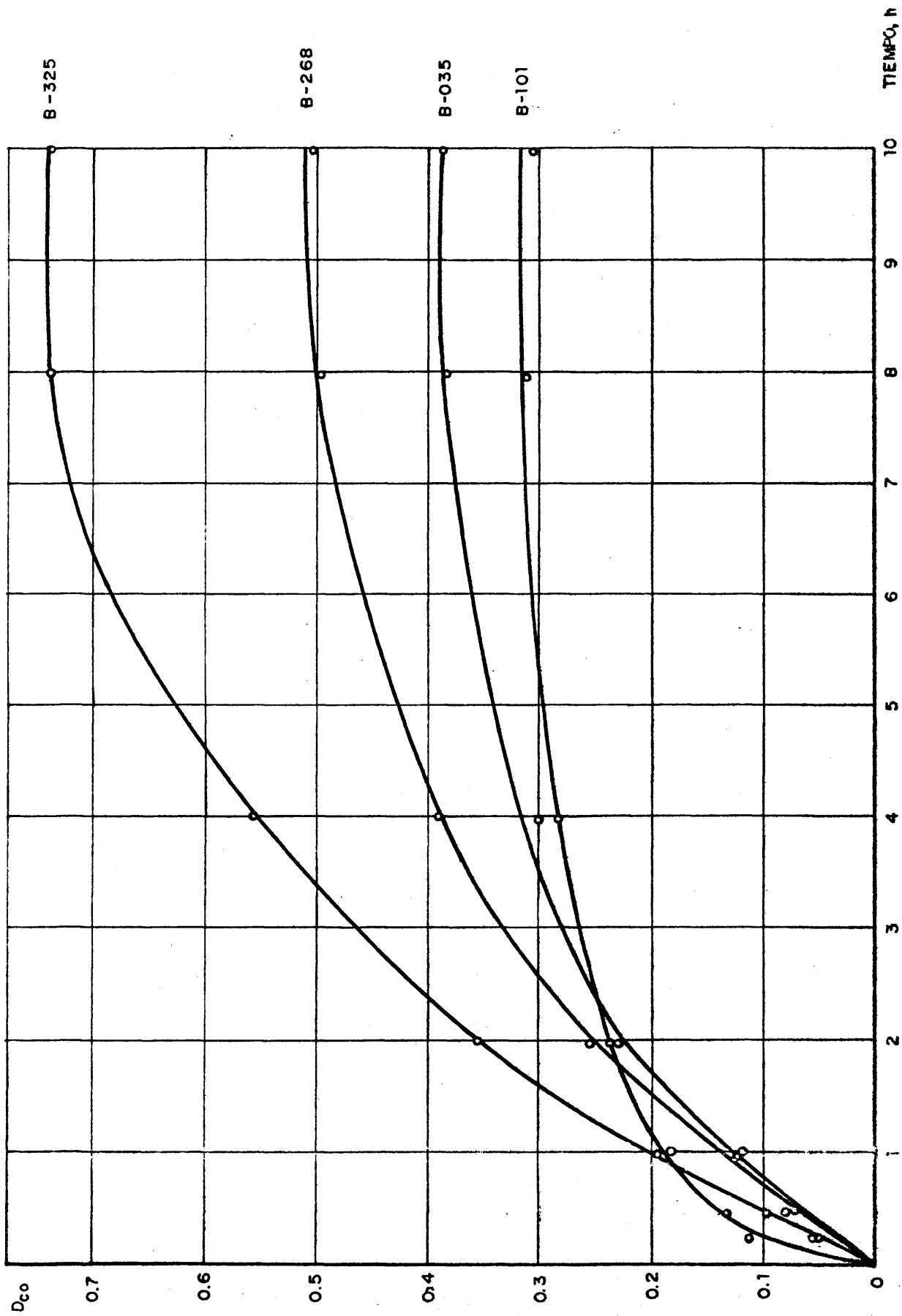


FIG. 17.— VARIACION DE LA DENSIDAD OPTICA DE LA BANDA A 1705 cm^{-1} CON EL TIEMPO DE REACCION

conservándose las demás señales características del producto de partida, a la vez que aparece una señal a -0.6 p.p.m., asignable a la presencia del protón de un grupo ácido. Las señales a $8,07$ y $8,36$ p.p.m. de los grupos metileno y metilo del isopreno se han desplazado, por la presencia de sustituyentes electronegativos, y aparecen a $7,60$ y $7,90$ p.p.m. que corresponden a los grupos metileno y metilo unidos a un grupo carbonilo, es decir, de una metil cetona (figura 18). La ausencia de grupos aldehidos, puesta de manifiesto por la ausencia de señales entre 0 y $0,7$ p.p.m., se explicaría por la posible oxidación de los mismos a ácidos en el medio reactivo con exceso de ozono.

La funcionalidad de los productos resultantes se ha determinado mediante el análisis cuantitativo de los grupos funcionales asignados a aquellos. En la tabla XIII se dan los resultados experimentales obtenidos en la determinación de los grupos carbonilo para una reacción completa de cada caucho estudiado. Se observa que el número de grupos cetónicos por mol de polímero es anormalmente alto en las primeras etapas de cada reacción, debido probablemente a las fracciones de bajo peso molecular presentes en cada caso, que incrementarían considerablemente el valor de los grupos reactivos. A medida que la reacción progresa, la dispersión de pesos moleculares es más estrecha y comparativamente la influencia de la distribución de tamaños moleculares del producto de la

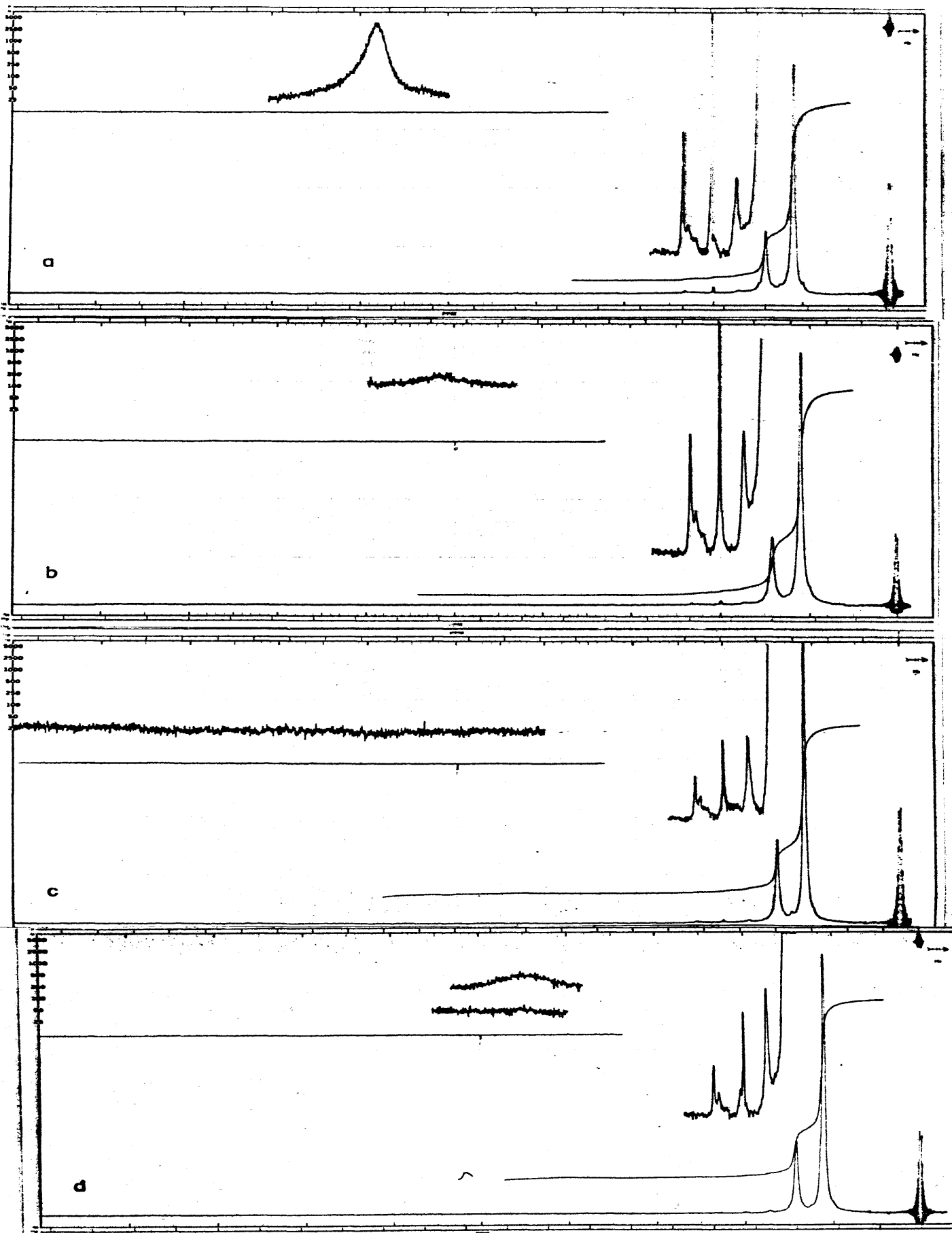


FIG. 18. Espectros R.M.N. de los productos de ozonolisis.
a) B-325, b) B-268, c) B-035, d) B-101

T A B L A XIII

DETERMINACION DE LOS GRUPOS CARBONILÓS DE LAS MUESTRAS DE LAS
REACCIONES DE OZONOLISIS DE LOS CAUCHOS BUTILICOS

Butil 325

<u>Muestra</u>	<u>Tiempo, h.</u>	<u>P.Molecular(Mn)</u>	<u>% N</u>	<u>Nº grupos CO/mol.</u>
1	1/4	62050	-	-
2	1/2	30550	0.90	5.05
3	1	5200	1.28	1.24
4	2	2910	1.90	1.05
5	4	2480	2.05	0.97
6	8	2420	2.20	1.02
7	10	2200	2.23	0.94

Butil 268

1	1/4	110980	0.22	4.39
2	1/2	51580	0.27	2.50
3	1	7720	0.68	0.96
4	2	6920	0.73	0.92
5	4	5830	1.01	1.08
6	8	4450	1.11	0.91
7	10	4235	1.15	0.90

Butil 035

1	1/4	100680	0.22	3.98
2	1/2	39920	0.30	2.16
3	1	12800	0.41	0.95
4	2	8205	0.58	0.87
5	4	7630	0.65	0.91
6	8	7360	0.75	1.01
7	10	7010	0.74	0.95

Butil 101

1	1/4	57680	0.22	2.28
2	1/2	13590	0.48	1.18
3	1	12350	0.46	1.03
4	2	11160	0.53	1.07
5	4	7900	0.64	0.92
6	8	9810	0.64	1.14
7	10	7650	0.65	0.91

ozonolisis disminuye, a medida que la reacción de escisión se completa. Las diferencias respecto al valor teórico previsible de funcionalidad, uno, pueden admitirse si se tiene en cuenta el error experimental arrastrado en la medida de viscosidad y el inherente al análisis de un producto de elevada viscosidad y baja funcionalidad.

La representación del contenido en nitrógeno de las hidrazonas de una serie de muestras de una misma reacción de ozonolisis frente al tiempo de reacción permite seguir gráficamente el curso de la misma. En la figura 19 se observa que la reacción es rápida en sus primeras etapas, para hacerse luego más lenta y alcanzarse un estado prácticamente de equilibrio que confirma los resultados obtenidos previamente por viscosimetría y por espectroscopía IR. El contenido en N de derivados es mayor para el B-325, disminuyendo éste, con la insaturación del caucho de partida.

La tabla XIV incluye los valores experimentales obtenidos al determinar el número de ácido y el número de grupos ácidos por mol de polímero de las reacciones descritas en la determinación de los grupos carbonilos. Se confirma una vez más la influencia de las fracciones de bajo peso molecular presentes en las muestras tomadas al principio de cada reacción. A medida que el peso molecular disminuye, decrece la contribución de las fracciones menores al resultado final y

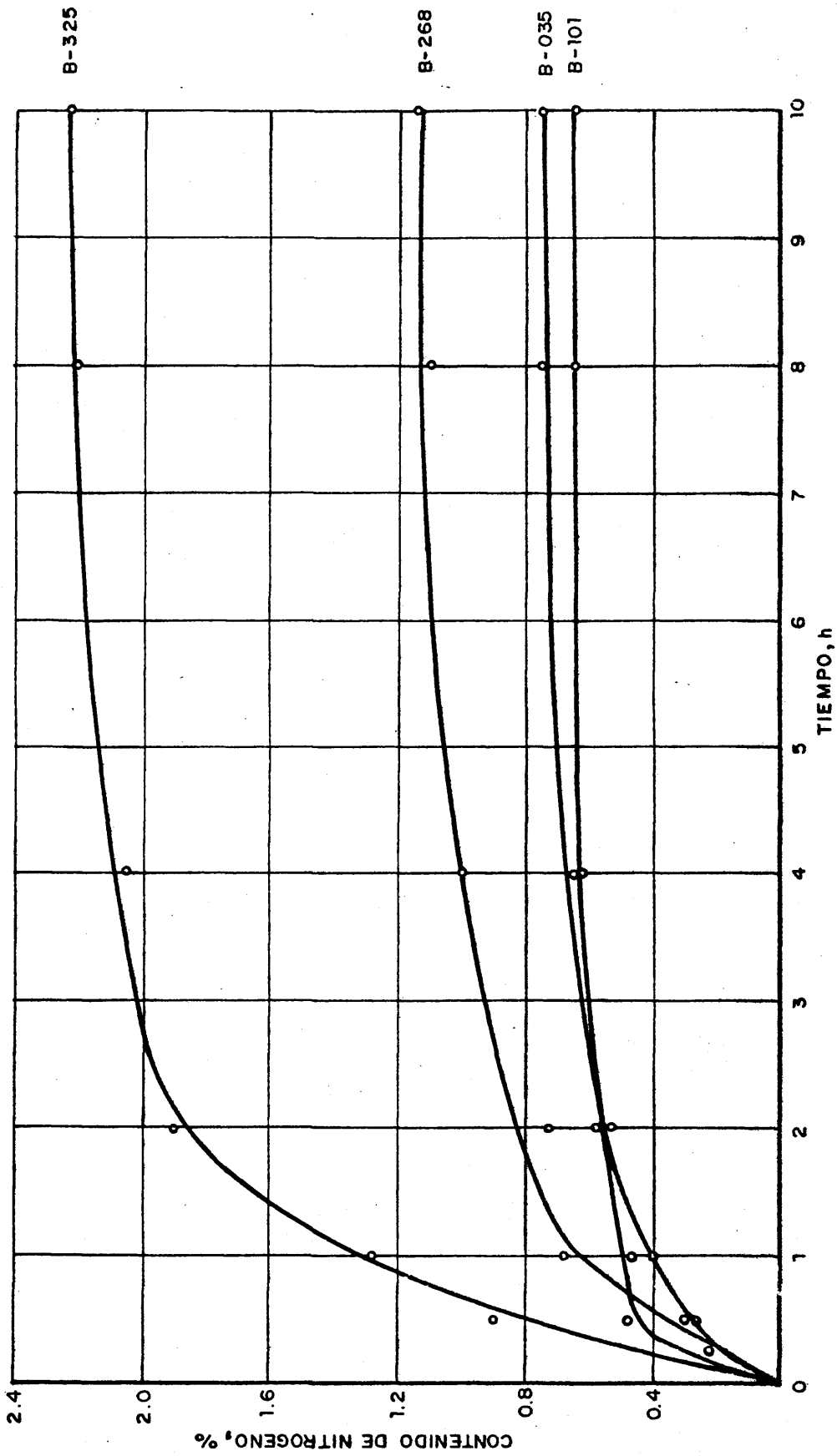


FIG. 19- VARIACION DEL CONTENIDO DE NITROGENO DE LOS DERIVADOS DE LA R. DE OZONOLISIS CON EL TIEMPO DE REACCION.

T A B L A X I V

DETERMINACION DE LOS GRUPOS ACIDOS DE LAS MUESTRAS DE LAS
REACCIONES DE OZONOLISIS DE LOS CAUCHOS BUTILICOS

<u>Butil 325</u>				
<u>Muestra</u>	<u>Tiempo, h.</u>	<u>P.Molecular(Mn)</u>	<u>nº ácido</u>	<u>nº grupos COOH/mol.</u>
1	1/4	62050	4.16	4.59
2	1/2	30550	4.74	2.58
3	1	5200	12.83	1.19
4	2	2910	20.89	1.08
5	4	2480	22.66	1.00
6	8	2420	22.62	0.98
7	10	2200	22.95	0.90
<u>Butil 268</u>				
1	1/4	110980	1.13	2.24
2	1/2	51580	2.32	2.13
3	1	7720	5.72	0.79
4	2	6920	8.38	1.03
5	4	5830	11.11	1.15
6	8	4450	12.35	0.98
7	10	4235	12.82	0.97
<u>Butil 035</u>				
1	1/4	100680	2.67	4.79
2	1/2	39920	3.38	2.40
3	1	12800	4.12	0.94
4	2	8205	5.57	0.81
5	4	7630	7.20	0.98
6	8	7360	8.03	1.05
7	10	7010	8.18	1.02
<u>Butil 101</u>				
1	1/4	57680	3.02	3.10
2	1/2	13590	3.97	0.96
3	1	12350	4.22	0.93
4	2	11160	5.49	1.09
5	4	7900	7.04	0.99
6	8	9810	7.38	1.29
7	10	7650	7.16	0.98

éste es concordante, en cada caso, con los valores previamente determinados para los grupos cetónicos. La representación gráfica del número de ácido de las distintas muestras de una reacción de ozonolisis frente al tiempo de reacción permite seguir el curso de la misma. La figura 20 confirma lo expuesto anteriormente.

Dado que las concentraciones de grupos reactivos determinados en los productos finales de la reacción de ozonolisis de cada caucho estudiado son muy bajas, puede admitirse que la funcionalidad del producto obtenido es dos.

Resumiendo, los resultados obtenidos en la caracterización de la gama de productos de las distintas reacciones de ozonolisis de los cauchos Butil 325, Butil 268, Butil O35 y Butil 101 por viscosimetría, espectroscopía IR, espectroscopía RMN y análisis químico de grupos funcionales permiten afirmar que la reacción de ozonolisis de los cauchos de partida, en las condiciones descritas, tiene lugar de forma selectiva a los dobles enlaces presentes en el caucho original, y conduce a una gama de polímeros de bajo peso molecular, con grupos terminales reactivos en los extremos finales de su cadena, que corresponden a un ácido y una cetona, respectivamente. El intervalo de pesos moleculares se extiende entre 2200 y 8000, aproximadamente, dependiente su magnitud de la insaturación del producto original.

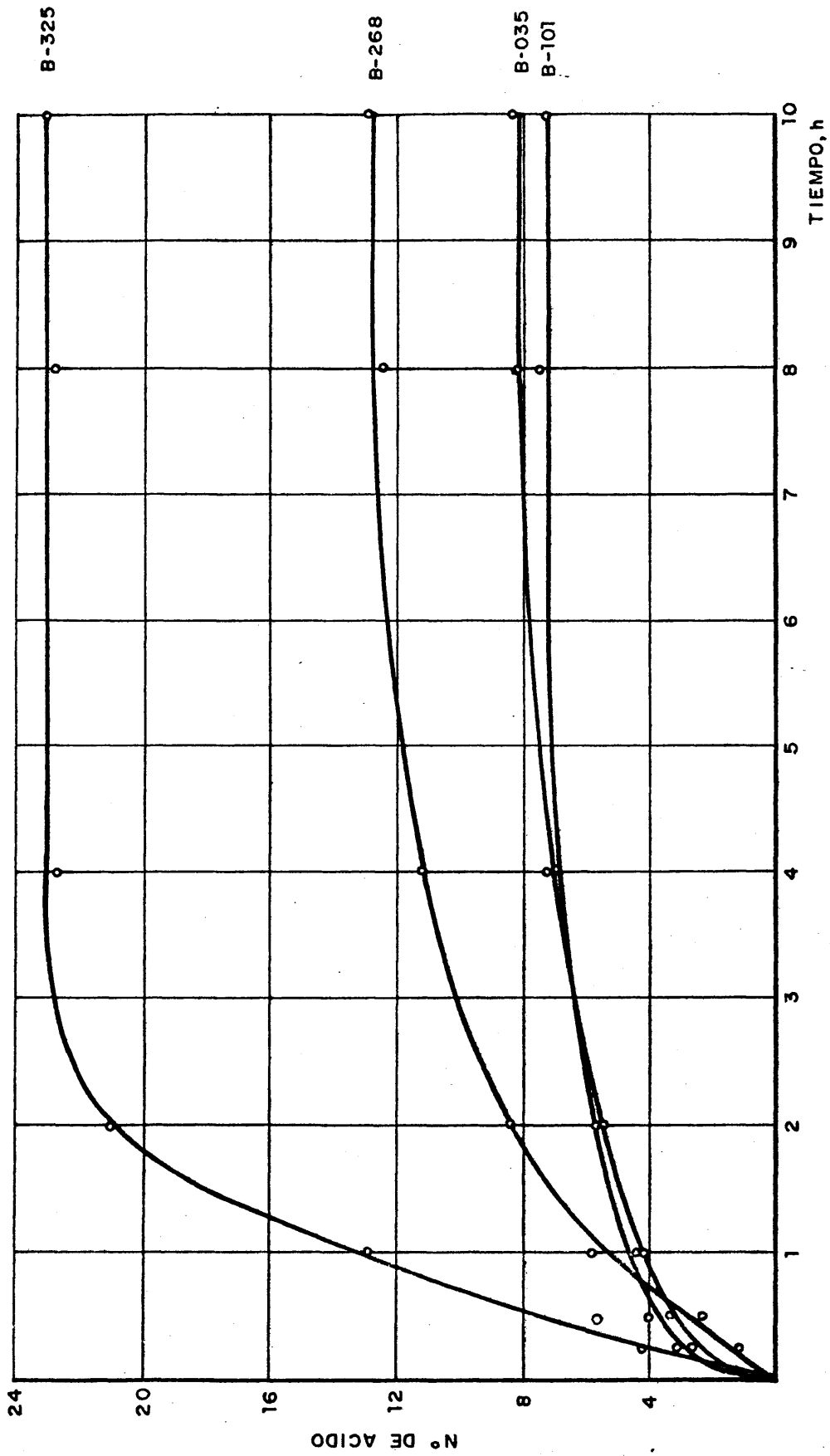


FIG. 20.- VARIACION DEL NÚMERO DE ACIDO DE LOS PRODUCTOS DE OZONOLISIS CON EL TIEMPO DE REACCION

6. Reducción de los productos de la reacción de ozonolisis

En las consideraciones generales expuestas en la introducción de este trabajo se establece no sólo la posibilidad de obtención de una gama de polímeros telequéricos, sino la necesidad de que dichos polímeros puedan acoplarse y reticularse para poder realizar el estudio tecnológico de los mismos. La reacción de ozonolisis de los cauchos butílicos empleados en este trabajo conduce a poliisobutilenos de bajo peso molecular con grupos terminales oxigenados que corresponden a un ácido y una cetona. La viabilidad de las técnicas de preparación y caracterización de tales productos queda descrita. Para soslayar la dificultad de acoplamiento y reticulación de un polímero con grupos funcionales con tan marcada diferencia de reactividad, se ha pensado modificar la naturaleza de los grupos funcionales originales presentes, en otros de características tales que, sin cambiar a ser posible la microestructura del polímero original, favorezca las reacciones que puedan implicar el estudio tecnológico de los mismos. De las diversas alternativas posibles se eligió la reducción de los grupos presentes, de forma que en una sola operación se lograra un alcohol primario, resultante del extremo ácido, y un alcohol secundario, derivado del grupo cetónico original, sin otro cambio adicional en los demás parámetros del polímero resultante de la reacción de ozonolisis.

6.1. Reacción de reducción

El procedimiento utilizado para la reducción de los productos de la ozonolisis es en esencia, el descrito por Greenwood (39) y se realiza como sigue: con el producto obtenido en la reacción de ozonolisis, se prepara una disolución del mismo en éter sulfúrico al 10 por ciento. Se introduce la disolución en un reactor, provisto de agitación, refrigerante de reflujo y embudo de decantación. Se coloca el sistema en un baño termostático a -10°C ., simultáneamente se prepara una dispersión de hidruro de litio y aluminio al 4% en éter sulfúrico, se coloca en el embudo de decantación y se añade lentamente sobre la disolución del reactor, que se mantiene con agitación constante, hasta que el agente reductor esté en un ligero exceso. Una vez terminada la adición del hidruro, se deja elevar la temperatura del reactor hasta la temperatura ambiente y luego el gel formado se calienta a reflujo durante cuatro horas. Se vuelve a enfriar la masa reaccionante a -10°C y se descompone el exceso de hidruro por adición cuidadosa de ácido sulfúrico diluído, manteniendo la masa reaccionante en agitación hasta que las dos fases presentes, orgánica y acuosa queden transparentes. Se separa la fase orgánica que arrastra al polímero, y se seca con sulfato cálcico anhidro. Se filtra la disolución para eliminar el deseccante y finalmente se elimina el disolvente a presión reducida.

El polímero se seca a 50°C y vacío durante 48 horas.

7. Caracterización de los productos de la reacción de reducción.

Con el fin de conocer el resultado de la reacción de reducción de los productos de la ozonólisis y establecer la influencia que dicha reacción tiene sobre los parámetros moleculares, previamente determinados, de los productos originales, se han llevado a cabo las siguientes comprobaciones experimentales.

7.1. Determinación de pesos moleculares

La determinación de los pesos moleculares respectivos para cada tipo de producto obtenido después de la reacción de reducción se hizo por viscosimetría. Para ello se ha seguido la misma técnica descrita al determinar los pesos moleculares de los productos de la reacción de ozonólisis (Cf. 4.1.), y se ha empleado la ecuación viscosimétrica establecida por Flory (22), tomando como relación entre la viscosidad intrínseca de las disoluciones en tetracloruro de carbono y en diisobutileno el cociente indicado por Rehner (23, 24).

El procedimiento operatorio es en resumen como sigue:
de cada muestra de caucho líquido reducido se prepara una di-

solución original disolviendo aproximadamente 0.1 gramo en 10 cm³ de tetracloruro de carbono. Se filtra la disolución así preparada a través de una placa de vidrio y se toman 5 cm³ de la disolución filtrada y se introduce en el bulbo del viscosímetro. Se mide el tiempo de caída de la disolución original. La medida se realiza en todos los casos a 20°C. Se añaden 2 cm³ de tetracloruro de carbono sobre la disolución colocada en el viscosímetro, se homogeneiza el sistema y se mide el tiempo de caída de la nueva disolución. Se realizan diluciones sucesivas con 3 y 5 cm³ de tetracloruro de carbono y se mide el tiempo de caída de cada nueva disolución obtenida. Se determina la concentración de las distintas disoluciones y se determina la viscosidad intrínseca de la forma descrita anteriormente.

7.2. Estudio por espectroscopía infrarroja

Los estudios realizados por Kendall y Mann (29) sobre los productos de la ozonólisis de diversos cauchos permitieron establecer las bandas de absorción características de los productos obtenidos. Estos autores asignaron como bandas características de los productos de oxidación las correspondientes a 1700 cm⁻¹ y bandas correspondientes a grupos hidroxilo a las situadas en la región de 3400 cm⁻¹ de los espectros obtenidos. Estos resultados fueron confirmados posteriormente por otros investigadores (30, 31).

Tomando como base el estudio bibliográfico citado se hizo un estudio por espectroscopía IR de los productos obtenidos tras la reducción de los polímeros telequéricos resultantes de la ozonolisis de cada caucho butílico de partida. La técnica seguida fué la descrita por espectroscopía IR de dichos productos de la ozonolisis, empleando el mismo equipo, cada muestra se preparó entre cristales de cloruro sódico.

7.3. Determinación del número hidróxilo

La determinación del número de hidróxilo interesa para valorar los grupos alcohólicos presentes y consecuentemente para determinar la funcionalidad del producto final. La recopilación bibliográfica sobre los métodos analíticos más frecuentemente empleados en la determinación de grupos hidróxilos, indica que la mayoría de los mismos se basan en la esterificación de dichos grupos funcionales mediante la reacción con anhídridos de ácido y posterior valoración del ácido formado. La naturaleza del anhídrido usado viene condicionada por la presencia de hidróxilos primarios, secundarios y/o mezcla de ambos. Normalmente se emplea anhídrido acético en la determinación de grupos hidróxilos primarios y el anhídrido ftálico cuando el producto objeto de análisis posee hidróxilos secundarios o mezclas de ellos (40, 41).

En el caso de α, ω -poliisobutilenglicoles, se ha confir-

mado la presencia de hidroxilos primarios, resultantes de la reducción de los grupos ácidos, e hidroxilos secundarios, procedentes de los grupos cetónicos, por lo que el anhídrido elegido para la determinación de ambos ha sido el anhídrido ftálico.

El procedimiento operatorio es el siguientes (42) : se pesa con precisión de un miligramo una muestra de producto de aproximadamente 2 gramos, se añaden 25 cm³ de reactivo. Este se prepara disolviendo 42 g de anhídrido ftálico en 300 cm³ de piridina recién destilada. Se calienta la mezcla a reflujo a 115°C., durante 2 horas. Transcurridas las dos horas de reacción, se enfría la masa reaccionante a temperatura ambiente, se añaden 25 cm³ de piridina y 5 gotas de fenolftaleína como indicador. La concentración de la disolución del indicador es del 1% en piridina. La disolución final se valora con una disolución de hidróxido sódico 0.5 normal. El punto final es áquel en el cual el color rosa permanece durante 30 segundos desde la adición de la última gota de hidróxido sódico. Simultáneamente se realiza un ensayo en blanco con los mismos reactivos e idénticas cantidades a las indicadas en el procedimiento operatorio descrito.

El número de hidroxilo viene definido como el número de miligramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar un gramo de muestra y corresponde a la siguiente expresión:

$$\text{n}^\circ \text{ de hidroxilo} = \frac{(B - A) N \times 56.1}{W}$$

donde:

B = volumen de hidróxido sódico empleado en el ensayo en blanco, cm^3

A = volumen de hidróxido sódico empleado en la valoración de la muestra, cm^3

N = normalidad del hidróxido sódico empleado.

W = peso de la muestra, g.

A partir del número de hidroxilo y del peso molecular promedio en número de cada tipo de caucho líquido se determina la funcionalidad respectiva mediante la expresión:

$$f = \frac{\bar{M}_n \times \text{n}^\circ \text{ hidroxilo}}{56100}$$

en la que \bar{M}_n es el peso molecular promedio en número de la muestra en cuestión.

La funcionalidad así calculada se ajustará tanto más al valor real, cuanto menor sea el error experimental de cada uno de los factores que figuran en el numerador de la expresión anterior.

9. Resultados y su interpretación

Una vez realizada la reacción de reducción de cada uno de los productos obtenidos en la reacción de ozonolisis de los cauchos butílicos originales: B - 325, B - 268, B - 035 y B - 101, se caracterizan los productos finales respectivos, tomando como base aquellos parámetros moleculares que de una forma más directa pueden afectar al estudio tecnológico de los mismos. Como ya hemos expuesto anteriormente, el objeto fundamental de nuestro trabajo es preparar una gama de cauchos líquidos con grupos funcionales reactivos, y estudiar las posibilidades de acoplamiento y reticulación de los mismos, para conocer la influencia, si la hay, del peso molecular del polímero crudo, sobre las propiedades tecnológicas del producto entrecruzado.

Al describir la reacción de ozonolisis y la caracterización posterior de los productos obtenidos, se ha confirmado la idoneidad de la técnica establecida para lograr cauchos líquidos con grupos funcionales reactivos, si bien éstos presentan una marcada diferencia de reactividad en cuanto al posible acoplamiento molecular para lograr un entrecruzamiento determinado. Por ello, se ha llevado a cabo la reacción de reducción de los grupos funcionales presentes. Los resultados obtenidos son los siguientes, expuestos siguiendo el orden establecido al describir la parte experimental.

En la tabla XV se indican las viscosidades de los productos reducidos, la representación gráfica de la viscosidad reducida frente a la concentración, aparece en la figura 21. La ordenada en el origen indica, en cada caso, la viscosidad intrínseca de cada producto estudiado. En la tabla XVI se agrupan los valores de viscosidad intrínseca en el disolvente experimental, tetracloruro de carbono, y en el disolvente de referencia diisobutileno a partir de los cuales, mediante las ecuaciones de Rehner-Gray (23) y Rehner Jr. (24) se deduce el peso molecular promedio viscoso y el peso molecular promedio en número.

Si se comparan los valores experimentales del peso molecular promedio en número de cada caucho líquido, antes y después de la reacción de reducción, tabla XVII, se comprueba que la reacción de reducción de los productos resultantes

T A B L A XVII

Influencia de la reacción de reducción sobre \bar{M}_n

<u>Caucho</u>	<u>\bar{M}_n ozon.</u>	<u>\bar{M}_n reduc.</u>	<u>(%)</u>
B-325	2200	2320	5
B-268	4235	4500	6
B-035	7010	6675	5
B-101	7650	7020	8

T A B L A X V

VISCOSIDADES DE LOS PRODUCTOS REDUCIDOS

Muestra	$\eta_{sp} = t/t_0 - 1$	C	η_{sp}/C	$[\eta]$
C.L.B-325	0.1133	1.1220	0.101	0.0948
	0.0793	0.8014	0.099	
	0.0543	0.5610	0.097	
	0.0362	0.3740	0.097	
C.L.B-268	0.1375	0.9360	0.147	0.1450
	0.0976	0.6685	0.146	
	0.0683	0.4680	0.146	
	0.0452	0.3120	0.145	
C.L.B-035	0.1948	0.9840	0.198	0.1867
	0.1377	0.7028	0.196	
	0.0941	0.4920	0.192	
	0.0623	0.3280	0.190	
C.L.B-101	0.2194	1.0500	0.209	0.1929
	0.1478	0.7178	0.206	
	0.1005	0.5025	0.200	
	0.0663	0.3350	0.198	

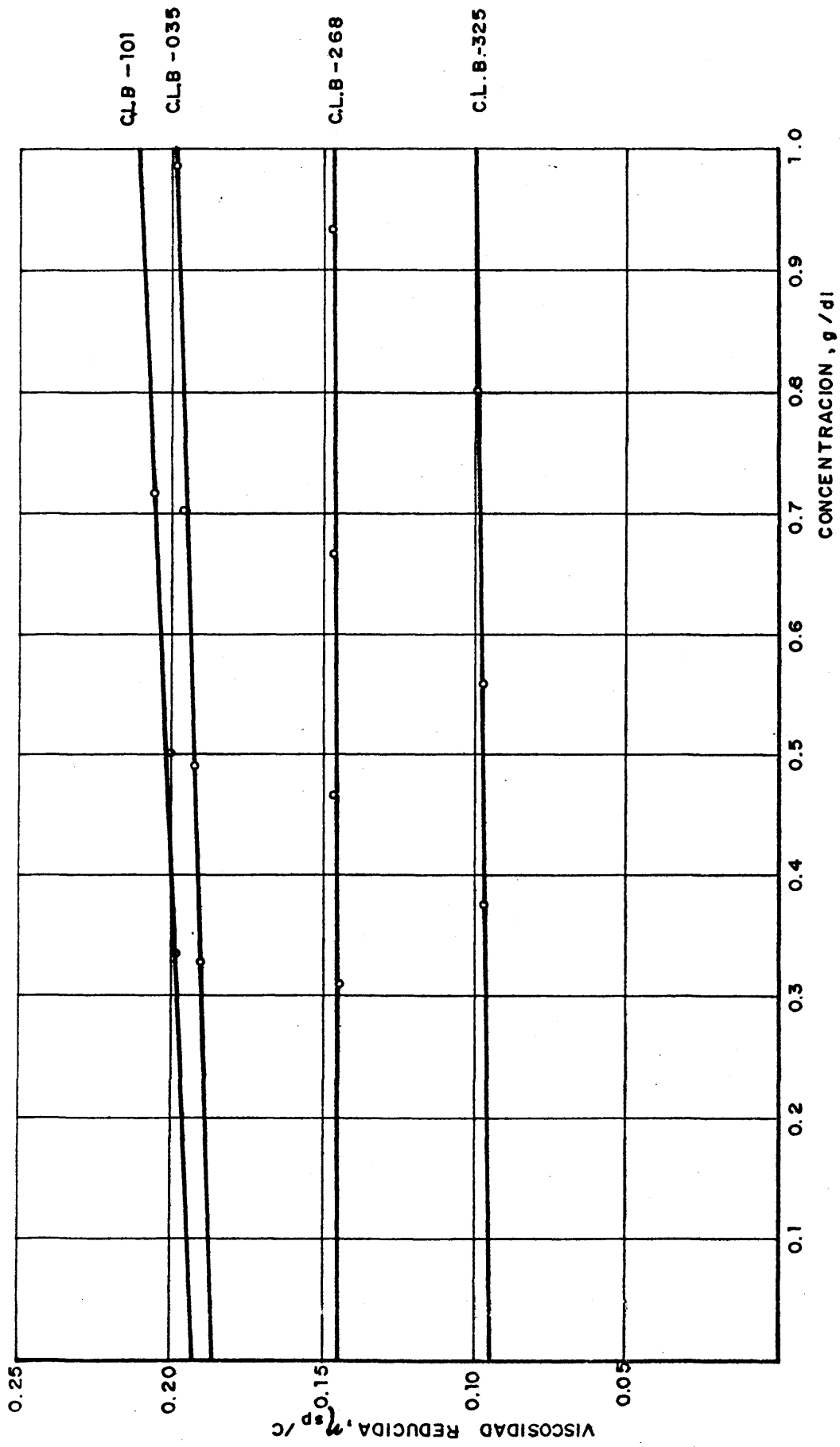


FIG. 21.- DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA DE LOS PRODUCTOS REDUCIDOS

T A B L A X V I

PESOS MOLECULARES DE LOS PRODUCTOS REDUCIDOS

<u>Tipo de Caucho</u>	<u>$[\eta]_{Cl_4C}$</u>	<u>$[\eta]_{diis.}$</u>	<u>\bar{M}_V</u>	<u>\bar{M}_n</u>
C.L. B-325	0.0948	0.0755	4245	2320
C.L. B-268	0.1450	0.1155	8240	4500
C.L. B-035	0.1867	0.1488	12230	6675
C.L. B-101	0.1929	0.1537	12860	7020

de la ozonólisis de los cauchos de partida no modifica significativamente dicho parámetro molecular en ningún caso. La diferencia observada en cada caso, para un mismo tipo de caucho, cae dentro de los límites aceptados como error experimental. Por tanto, puede afirmarse que la reacción de reducción no implica cambio en cuanto al valor del peso molecular del producto ozonizado.

El espectro infrarrojo del producto reducido indica la desaparición de la banda a 1705 cm^{-1} , que aparece en la reacción de ozonólisis del caucho de partida y la aparición de una nueva banda a 3400 cm^{-1} , figura 22, que se asigna a la vibración de tensión de grupos OH correspondiente a alcoholes (38). En todos los casos se repite el mismo hecho, desaparición de la banda a 1705 cm^{-1} y aparición de una nueva banda a 3400 cm^{-1} , como se deduce de la figura 23. La intensidad de la banda a 3400 cm^{-1} disminuye a medida que lo hace la insaturación molar de los cauchos de partida.

La determinación cuantitativa de los grupos funcionales presentes se ha hecho, según se ha descrito anteriormente, mediante análisis químico. Los resultados obtenidos se indican en la tabla XVIII. Como era de esperar, los valores del nº de hidroxilo disminuyen a medida que aumenta el P.M. del polímero. En la misma tabla aparecen los valores de la funcionalidad de cada polímero, calculados a partir de los datos

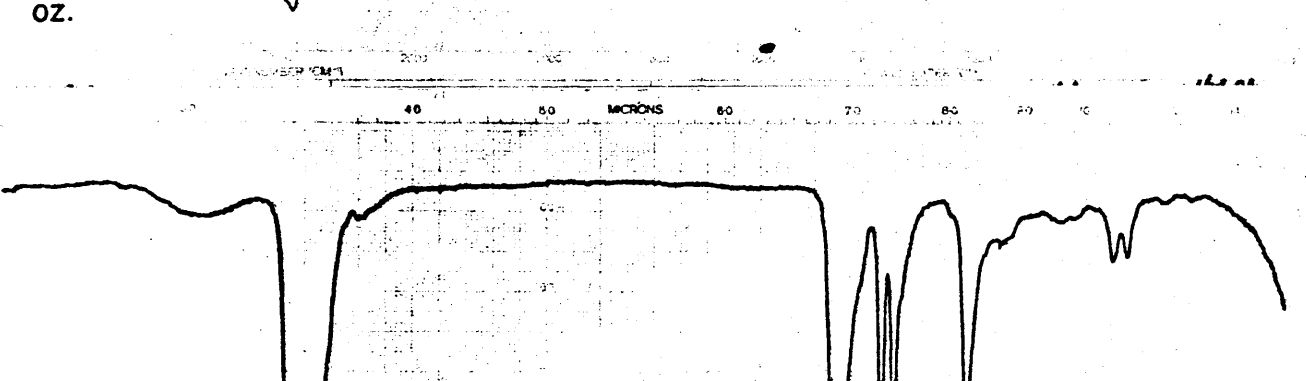
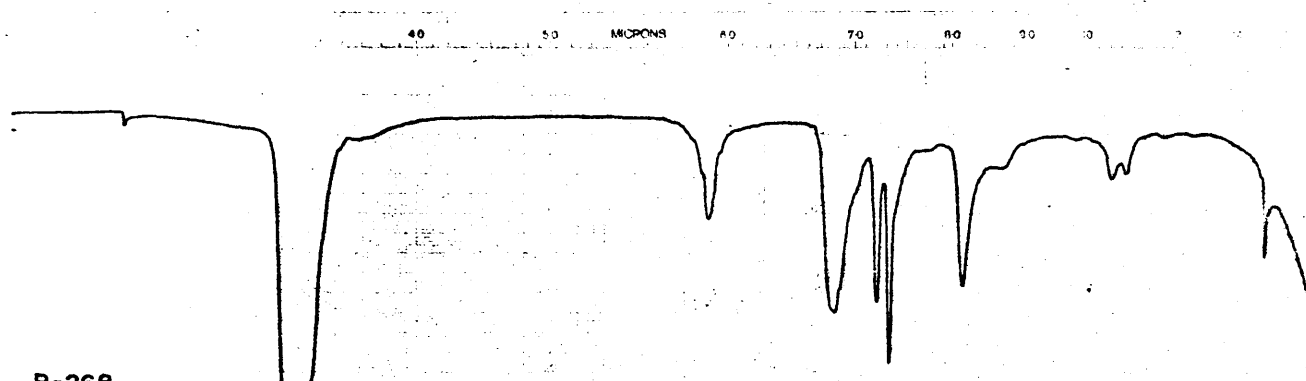
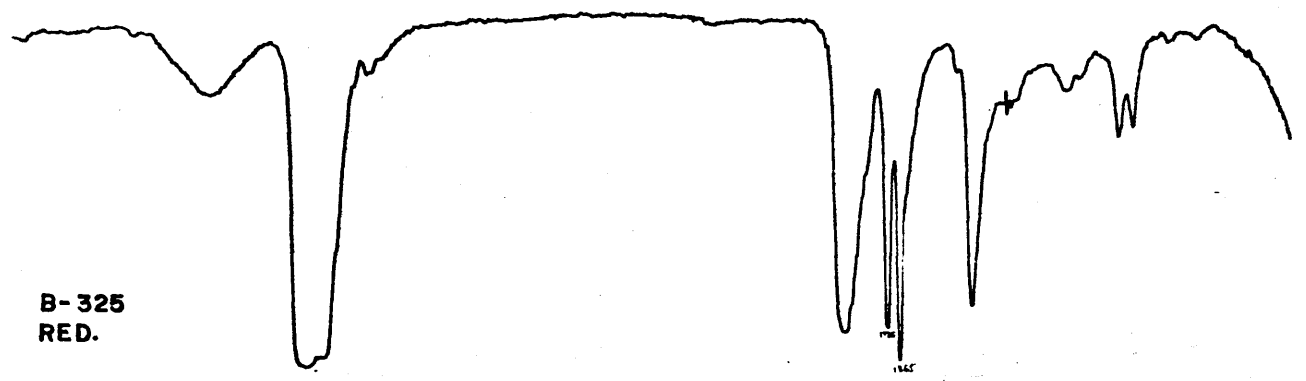
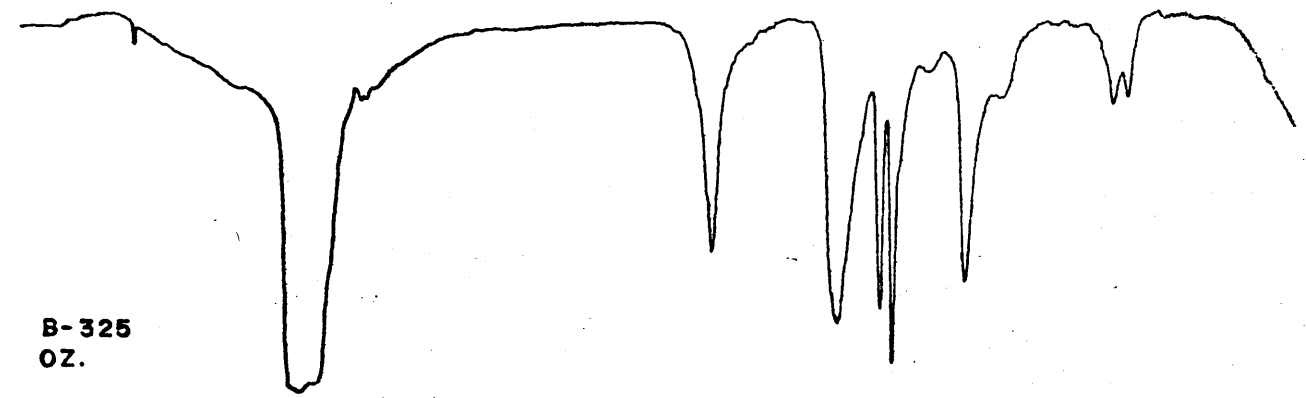


FIG. 22. Espectros IR de los productos ozonizados y reducidos de los cauchos butílicos B-325 y B-268.

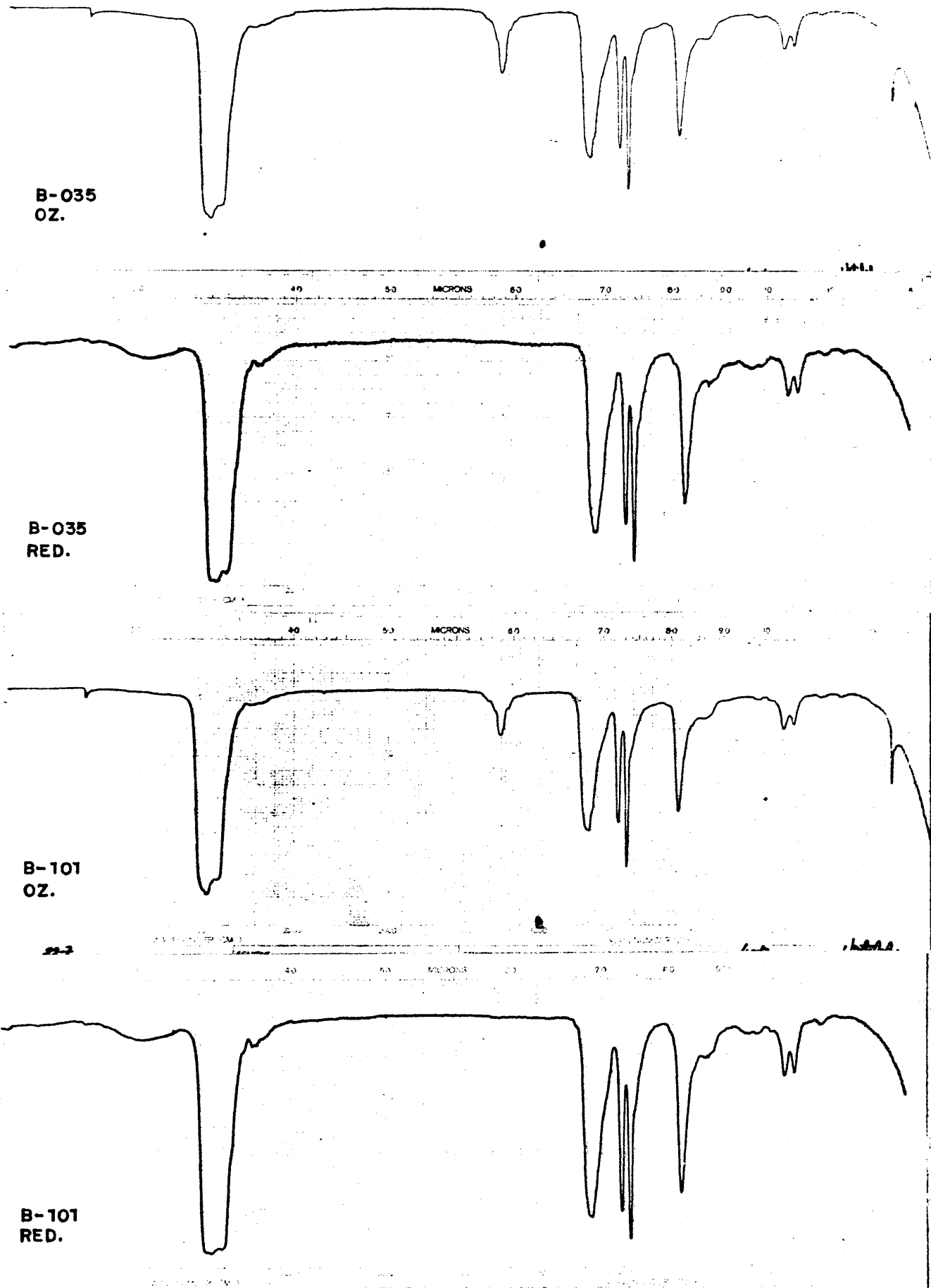


FIG. 23. Espectros IR de los productos ozonizados y reducidos de los cauchos butílicos B-035 y B-101.

T A B L A XVIII

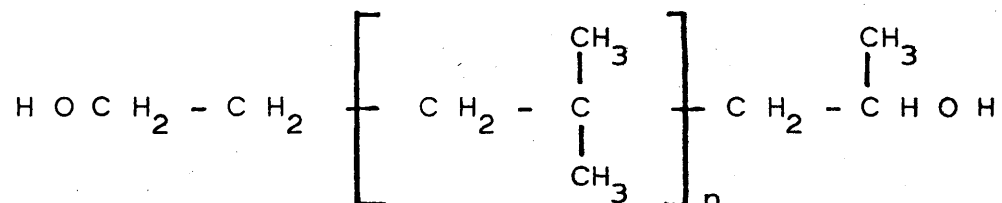
VALORES DEL NUMERO DE HIDROXILO Y FUNCIONALIDAD DE LOS

PRODUCTOS REDUCIDOS

<u>Tipo de Caucho</u>	<u>nº hidroxilo</u>	<u>\bar{M}_n</u>	<u>f</u>
C.L. B-325	50.14	2320	2.07
C.L. B-268	23.94	4500	1.91
C.L. B-035	17.20	6675	2.04
C.L. B-101	16.70	7020	2.09

del nº de hidróxilo y el peso molecular promedio en número. Las desviaciones observadas respecto al valor de la funcionalidad, previsto por la teoría, que sería dos, se pueden considerar aceptables. Los datos citados en la bibliografía para productos equivalentes oscilan entre 1.9 y 2.7, según el producto de partida y el valor del peso molecular. Si se tiene en cuenta que en la determinación del peso molecular por medidas viscosimétricas se admite una tolerancia de aproximadamente un diez por ciento, debido al error experimental, y el propio error experimental debido a la técnica analítica empleada, los resultados indicados en la tabla XVII son correctos. La reproducibilidad de cada determinación, realizada siempre por duplicado, nos permite confirmar la validez de su aceptación.

En definitiva, los α,ω -poliisobutilenglicoles pueden considerarse como productos difuncionales con la estructura siguiente:



RESUMEN Y CONCLUSIONES

De los resultados expuestos se deduce que la reacción de ozonolisis de los cauchos butílicos B-325, B-268, B-035 y B-101, en las condiciones estudiadas, tiene lugar de forma total y selectiva respecto a los dobles enlaces presentes en cada producto de partida. La caracterización de los productos resultantes puede expresarse en las conclusiones siguientes:

1. Los valores de pesos moleculares de los productos de cada reacción de ozonolisis, determinados por medidas viscosimétricas, concuerdan con los valores calculados teóricamente en función de la insaturación de los cauchos de partida. La gama de pesos moleculares determinados experimentalmente es la siguiente:

2200, 4235, 7010 y 7650

2. El análisis por espectroscopía IR de los productos de ozonolisis presenta una banda de oxidación en el intervalo de frecuencias $1580 - 1780 \text{ cm}^{-1}$, asignable a vibraciones de tensión del grupo C=O , correspondiente a ácido, perácido y/o cetona.

3. La espectroscopía R.M N. ha permitido confirmar la naturaleza de los grupos oxigenados presentes en los productos de la ozonolisis. Las señales a -0.6 p.p.m., correspondiente al protón de un grupo ácido y los correspondientes a 7.90 y 7.60 p.p.m., asignables a los grupos CH_2 y CH_3 unidos a un grupo carbonilo, indica la presencia de un ácido y una cetona respectivamente.

4. El análisis cuantitativo de cada grupo funcional presente en cada polímero líquido da valores próximos a la unidad, por lo que la funcionalidad resultante en cada polímero es prácticamente dos.

5. Los espectros IR de los productos reducidos muestran la desaparición de la banda de oxidación $1580-1780 \text{ cm}^{-1}$ y la presencia de una nueva banda a 3400 cm^{-1} , asignable a vibraciones de tensión de grupos OH correspondiente a alcoholes. La reducción de los productos de ozonolisis no afecta cuantitativamente ni al peso molecular ni al valor de la funcionalidad de los mismos.

CAPITULO II

ESTUDIO TECNOLÓGICO DE LOS CAUCHOS LÍQUIDOS OBTENIDOS

C A P I T U L O I I

ESTUDIO TECNOLÓGICO DE LOS CAUCHOS LÍQUIDOS OBTENIDOS

INTRODUCCION

1. Fundamentos teóricos de las reacciones de acoplamiento y reticulación.

PARTE EXPERIMENTAL

2. Ensayos previos.
 - 2.1. Preparación de poliésteres reticulados.
 - 2.2. Preparación de cauchos de poliuretano.
3. Preparación de poliuretanos en una etapa.
 - 3.1. Procedimiento operatorio.
4. Preparación de poliuretanos en dos etapas.
 - 4.1. Procedimiento operatorio.
 - 4.2. Ensayos mecánicos.
5. Resultados y su interpretación.
 - 5.1. Poliuretanos en una etapa.
 - 5.2. Poliuretanos en dos etapas.
 - 5.3. Optimización de fórmulas.
 - 5.4. Influencia del peso molecular.
6. Resumen y Conclusiones.

INTRODUCCION

Como se ha expuesto en los capítulos anteriores, el presente estudio pretende un objetivo doble, en primer lugar la preparación de una gama de cauchos líquidos con grupos terminales reactivos y un intervalo de pesos moleculares determinado, que aparece inicialmente como determinante y, en simultánea consideración, el estudio tecnológico de los cauchos líquidos obtenidos.

La realización práctica del estudio tecnológico de los mismos requiere la elección de los reactivos adecuados, que permitan el acoplamiento y reticulación de los distintos poliisobutilenos con grupos terminales hidroxilos, y la puesta a punto de las técnicas de mezclado y transformación más idóneas, que hagan posible la elaboración y transformación de las distintas mezclas posibles, hasta lograr un producto acabado en el cual se puedan determinar las características mecánicas más significativas, como criterio de valoración de las propiedades y comportamiento de cada mezcla individual para una aplicación final.

La naturaleza de los grupos reactivos presentes en los cauchos líquidos es común a todos ellos, en todos los casos se trata de hidroxilos primarios y secundarios, a cada extre

mo de la cadena polimérica. Este hecho, unido a la baja - proporción de los mismos existentes, limita y condiciona la elección de los diversos agentes de acoplamiento y reticulación teóricamente posibles.

Para convertir un polímero líquido en un producto elastomérico, es necesario someter el primero a una reacción de extensión de cadena así como lograr un entrecruzamiento del producto extendido mediante una reacción adecuada. Desde el punto de vista químico, las características del producto final vienen determinadas básicamente por la estequiometría de la reacción, ya que de ella depende no sólo el acoplamiento molecular, sino también la posibilidad de entrecruzamiento de la misma. Este puede lograrse también mediante la adición de agentes polifuncionales y/o con un sistema catalítico adecuado. Las reacciones de acoplamiento y reticulación pueden tener lugar en pasos sucesivos, o bien, simultáneamente.

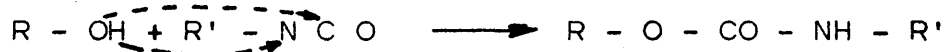
En el presente capítulo se describen los fundamentos teóricos de las distintas posibilidades de acoplamiento y reticulación de los cauchos líquidos obtenidos, y el desarrollo experimental de aquellas reacciones que conducen a un producto elastomérico técnicamente utilizable.

1. Fundamentos teóricos de las reacciones de acoplamiento y reticulación.

Los distintos cauchos líquidos preparados pueden considerarse glicoles de pesos moleculares moderadamente elevados. La reacción de un compuesto de este tipo con ácidos o anhídridos de ácido de funcionalidad dos o más, permitiría la obtención de poliésteres lineales o entrecruzados, si bien los poliésteres tridimensionales pueden obtenerse con compuestos difuncionales que tengan además insaturación en su molécula. La estructura tridimensional se logra por reacción posterior con un monómero vinílico (43). Dada la gran variedad de compuestos que pueden emplearse y la diversidad de mezclas teóricamente posibles que se pueden preparar, por combinación de los mismos, es posible, desde el punto de vista teórico, lograr el acoplamiento y reticulación de los cauchos líquidos obtenidos mediante una reacción de condensación, o bien una condensación y posterior reacción de adición, sin otra limitación que la reactividad de los grupos funcionales presentes en los compuestos base.

Otra posibilidad, más en línea con el objetivo de nuestro trabajo, es estudiar la reacción de acoplamiento y reticulación empleando distintos isocianatos. La reacción de los grupos hidroxilos con los isocianatos se sabe que tiene lugar

con formación de uretanos de acuerdo con el esquema:



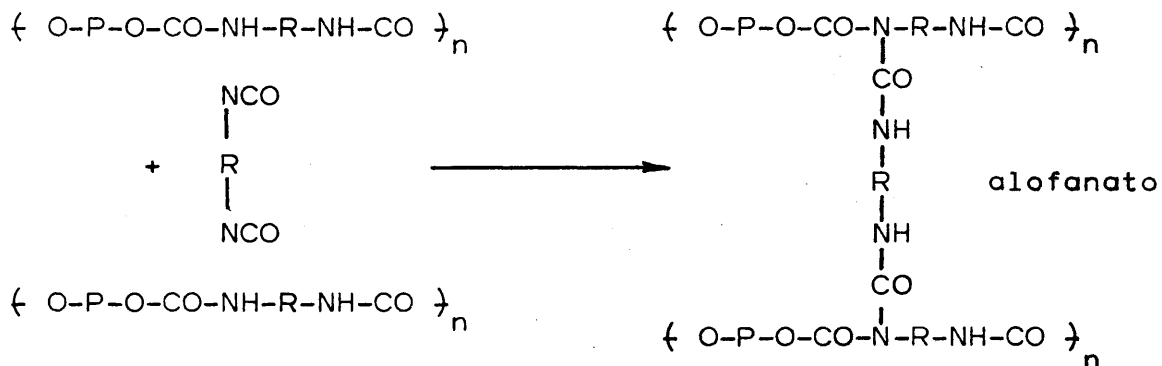
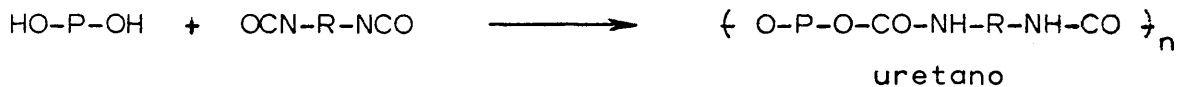
El gran número de isocianatos disponibles comercialmente, la variedad en cuanto a funcionalidad y la versatilidad en cuanto a reactividad ha dado lugar a un extenso campo de aplicaciones de estos productos que abarca desde la fabricación de fibras, espumas rígidas y flexibles, productos elastoméricos moldeables por colada y en forma de mezclas sólidas, barnices, adhesivos, recubrimientos industriales, entre los más importantes.

Cronológicamente, la importancia industrial de estos productos tiene su origen en los trabajos llevados a cabo por O. Bayer (44) para lograr un procedimiento de obtención de fibras, no cubierto por el procedimiento de Du Pont sobre las poliamidas. El éxito obtenido hizo que se aumentara la investigación en este campo, y en la década de los cincuenta aparece el primer caucho vulcanizable por colada, registrado con el nombre de Vulkollan (45, 46). El desarrollo de estos compuestos ha experimentado un incremento considerable en los últimos quince años, como lo demuestra la abundancia de bibliografía existente, que abarca aspectos parciales de la química y tecnología de estos materiales (47 - 51).

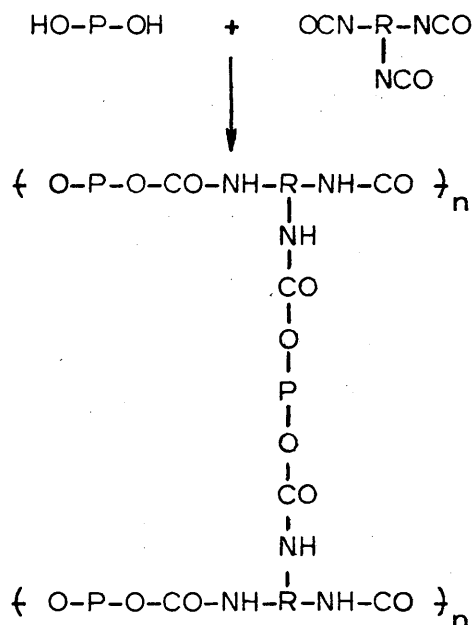
Considerando la naturaleza de los cauchos obtenidos, prductos líquidos con grupos funcionales hidroxilo, y las distintas posibilidades de reacción con di o triisocianatos, es obvio centrar el planteamiento del estudio tecnológico a realizar en aquellas reacciones específicas que permitan un acoplamiento y reticulación de la cadena elastomérica a través - de puentes uretanos. La técnica a seguir experimentalmente diferirá según se pretenda obtener un poliuretano en una sola etapa o en dos etapas, con formación previa de un prepolímero. En ambos casos la viabilidad de la reacción o reacciones implicadas y las características del producto resultante dependerán de la naturaleza de los productos de partida, de la estequiometría de la reacción, de las condiciones experimentales de la misma, y de la técnica de moldeo seguida.

La obtención de un poliuretano en una sola etapa se realiza mezclando simultáneamente todos los ingredientes de la mezcla. Si la reacción tiene lugar a partir de productos difuncionales, en nuestro caso un poliisobutilenglicol, y un diisocianato, la reacción transcurriría como una extensión de cadena, que en el caso de relación molar igual a la unidad - sería teóricamente infinita. Para lograr la reacción de entre cruzamiento es necesario un ligero exceso de diisocianato, que al elevar la temperatura por encima de los 100°C reaccionaría con los hidrógenos activos presentes de los grupos uretanos formados en la reacción de extensión, con formación de

grupos alofanatos, de acuerdo con el esquema:



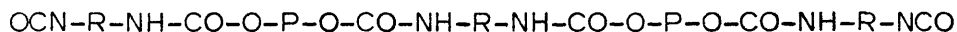
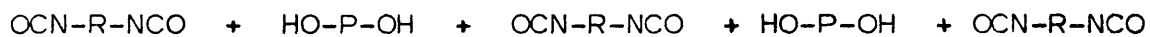
Si la reacción tiene lugar entre un dialcohol y un triisocianato, la extensión de cadena y el entrecruzamiento tiene lugar simultáneamente con formación de grupos uretanos.



La secuencia de reacciones para la obtención de poliuretanos en dos etapas, aunque más laboriosa, permite un mayor control de la reacción, ya que en la primera etapa el poliisobutileno con grupos terminales hidroxilo se hace reaccionar con un diisocianato en exceso, obteniéndose un prepolímero de bajo peso molecular con grupos terminales isocianato. En la segunda etapa el prepolímero así formado se hace reaccionar con dialcoholes. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes: una nueva extensión de cadena del prepolímero y aparición del entrecruzamiento a través de puentes alofanato, al elevar la temperatura por encima de los 100°C.

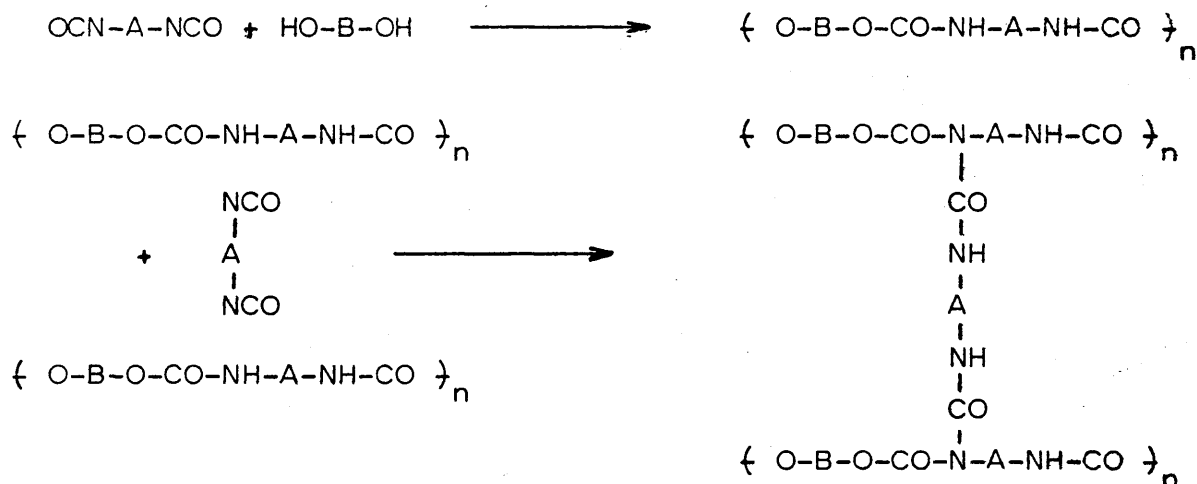
La representación esquemática de estas reacciones es la siguiente:

1ª Etapa



Prepolímero, abreviadamente OCN - A - NCO

2ª Etapa



Para determinar la influencia específica de cada una de las variables, que más directamente afectan a la reacción de acoplamiento y reticulación de los cauchos líquidos obtenidos, y establecer una técnica de trabajo que permita obtener un producto final sobre el que se puedan determinar las características físicas, para valorar en cada caso las propiedades y comportamiento de estos nuevos polímeros, se ha realizado el siguiente estudio experimental.

PARTE EXPERIMENTAL

El planteamiento del estudio tecnológico realizado se ha hecho sobre la base de elegir de entre las distintas posibilidades de reacción de extensión y entrecruzamiento, descritas anteriormente, aquéllas que permiten un desarrollo más completo de los objetivos de este trabajo, es decir, la preparación y caracterización de un material elastomérico, sobre el que se puedan determinar las características mecánicas que sirvan de orientación sobre el comportamiento en uso del producto acabado, y la influencia que la macroestructura del polímero base tiene sobre dicho comportamiento. Puesto que la diferencia de peso molecular entre C.L. B-035 y C.L. B-101 no es significativa, el estudio tecnológico se hará con la serie C.L. B-325, C.L. B-268 y C.L. B-101.

2. Ensayos previos

Para dilucidar la combinación de ingredientes y la técnica de trabajo a seguir se han realizado una serie de ensayos previos que comprenden la obtención de un poliéster convencional y la preparación de mezclas tipo caucho de poliuretano, en una y/o dos etapas, empleando como polímero base, en todos los casos, los α, ω -poliisobutilenglicoles descritos en la presente memoria.

2.1. Preparación de poliésteres reticulados

La policondensación de α, ω -poliisobutilenglicoles con anhídrido maleico y ftálico, y el posterior entrecruzamiento del producto de reacción con estireno, realizado según la técnica convencional de obtención de poliésteres entrecruzados, conduce a productos de aspecto gomoso, blandos, pegajosos, debido posiblemente a la estructura y funcionalidad de los glicoles de partida. Aunque esta posibilidad puede resultar interesante se ha optado por posponer su estudio y desarrollar aquellas otras que permiten la optimización de fórmulas y conocer la influencia de la macroestructura de los distintos cauchos líquidos en el producto final.

2.2. Preparación de cauchos de poliuretano

La obtención de cauchos de poliuretano, por combinación de los distintos α, ω -poliisobutilenglicoles preparados previamente, con diferentes isocianatos di y/o trifuncionales se ha realizado de acuerdo con las diversas alternativas posibles indicadas en los fundamentos teóricos descritos anteriormente. Es decir, se ha estudiado la reacción de extensión y entrecruzamiento de los cauchos líquidos C.L. B-325, C.L. B-268 y C.L. B-101 con diisocianatos, y con triisocianatos. La reacción con triisocianatos no permite la desgasificación de la masa reaccionante, con el equipo de trabajo,

de que se disponía, por lo que no se ha podido desarrollar.

Con el fin de mantener el criterio establecido en la caracterización de los cauchos líquidos obtenidos, se exponen en primer lugar las condiciones generales de trabajo seguidas, para alcanzar el óptimo de características mecánicas para una combinación dada a base del caucho líquido obtenido a partir del Butil-325. La técnica de preparación es común a todos los cauchos líquidos estudiados, si bien los parámetros moleculares de cada uno de ellos afectarán de modo distinto a las propiedades finales del poliuretano obtenido y a la relación de componentes de cada mezcla. Cuando la preparación de una mezcla determinada suponga una modificación significativa, en la técnica general descrita, se indicarán las condiciones particulares de la misma.

3. Preparación de poliuretanos en una etapa.

La preparación de poliuretanos en una etapa es una técnica general de obtención de poliuretanos a partir de poliésteres y poliéteres de peso molecular relativamente bajo, e isocianatos polifuncionales. En este sentido, la bibliografía existente es abundante, sin embargo, no se sigue ni por recopilación ni por análisis de lo publicado, una sistemática del conjunto de operaciones con las que se llega a obtener

un poliuretano útil técnicamente a partir de glicoles de peso molecular superior a 2.000. Con tales antecedentes era necesario un estudio sistemático de las variables de reacción que, en cuanto a composición y método de transformación, pudieran llevar a una optimización de fórmulas equivalentes, para determinar la influencia de los productos de partida.

En la obtención de poliuretanos en una etapa la variable que gobierna la reacción de extensión y reticulación es la relación NCO/OH del sistema. Para determinar dicha relación óptima se han estudiado una serie de mezclas caucho/diisocianato, variando dicha relación entre 0,8 y 1,2. En la tabla XIX se dan las formulaciones estudiadas para el caucho líquido C.L. B-325 y toluendiisocianato (TDI). Con el fin de fijar el tiempo óptimo de reacción se ha hecho una progre-

T A B L A X I X

Elección de la relación óptima NCO/OH

<u>Ingredientes</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
C.L. B-325, g.	100	100	100	100
TDI, g.	6,538	8,173	8,986	9,807
NCO/OH	0,8	1,0	1,1	1,2

siva de reticulación para cada una de las relaciones consideradas.

De los resultados experimentales que se detallan más adelante se deduce como relación óptima la de la fórmula 3, con una relación NCO/OH = 1,1.

El empleo de catalizadores puede acortar el tiempo de reacción y mejorar las características mecánicas de los productos finales, lo que supone indudables ventajas de transformación y aplicación, por lo que se hizo un estudio de varios tipos de catalizadores y se determinó la concentración óptima del que se consideró más adecuado, de acuerdo con las formulaciones de las tablas XX y XXI.

T A B L A XX

Elección del Catalizador

Relación NCO/OH = 1,1

<u>Ingredientes</u>	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
C.L. B-325, g.	100	100	100	100
TDI, g.	8,989	8,989	8,989	8,989
TEA, g.	-	0,2	-	-
DABCO, g.	-	-	0,2	-
NAFCO, g.	-	-	-	0,2

TEA = trietilamina

DABCO = 1,4 diaza (2,2,2) biciclooctano

NAFCO = naftenato de cobalto.

La relación NCO/OH se ha mantenido constante, habiendo elegido la que según los resultados experimentales, que se estudiarán más adelante, corresponde a la relación NCO/OH óptima. El catalizador más adecuado para el sistema estudiado es el naftenato de cobalto. La concentración óptima se determinó de acuerdo con las formulaciones que figuran en la tabla XXI.

T A B L A XXI

Concentración de Catalizador

Relación NCO/OH = 1,1

<u>Ingredientes</u>	<u>3</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
C.L. B-325, g.	100	100	100	100	100
TDI, g.	8,989	8,989	8,989	8,989	8,989
NAFCO, g.	-	0,1	0,2	0,4	0,8

Tanto en la elección del catalizador como al determinar la concentración del mismo se ha realizado una progresiva de reacción para fijar el tiempo óptimo en cada caso.

El estudio de las variables descritas permitirá optimizar las formulaciones correspondientes al C.L. B-325 y toluen diisocianato, con y sin catalizador.

Para confirmar la influencia del isocianato empleado y

T A B L A XXII

Influencia del isocianato y del peso molecular del caucho de partida

Relación NCO/OH = 1,1

<u>Ingredientes</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>
C.L. B-325, g.	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
C.L. B-268, g.	-	-	-	-	100	100	100	100	-	-	-	-
C.L. B-101, g.	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100
TDI, g.	8,989	8,989	-	-	4,658	4,658	-	-	2,985	2,985	-	-
MDI, g.	-	-	12,916	12,916	-	-	6,692	6,692	-	-	4,290	4,290
NAFCO, g.	-	0,4	-	0,4	-	0,4	-	0,4	-	0,4	-	0,4

del peso molecular del caucho de partida, se han preparado - las fórmulas de la tabla XXII tomando como criterio de compa^{ra} ración fórmulas equivalentes al óptimo determinado con el sis^{te} te C.L. B-325 y TDI, con y sin catalizador.

3.1. Procedimiento operatorio

El procedimiento operatorio seguido para la preparación de las distintas mezclas indicadas en las tablas XIX - XXII ha exigido la puesta a punto de una serie de técnicas, algunas de las cuales no existían en nuestros laboratorios, ya que la tecnología requerida para la preparación de elastómeros moldeables por colada se separa de la tecnología de los materiales - convencionales. Precisamente la necesidad de una tecnología nueva, todavía no desarrollada suficientemente, ha sido la - causa principal de la limitación del empleo de los cauchos lí^quidos a escala industrial. Esta dificultad nos ha obligado a elegir las condiciones de trabajo y los medios de realizarlo en función de nuestras disponibilidades.

La primera variable a considerar en la preparación de - una mezcla a base de un caucho líquido y un diisocianato es - la dosificación de los componentes de aquélla, ya que las pro^{pi}edades del producto final dependen de la estequiometría de los productos reaccionantes. La dosificación se ha llevado a cabo por pesadas o medidas volumétricas de precisión. Experi^{en}

mentalmente, las pesadas se han hecho por diferencia, con - aproximación de 0,001 g., y las medidas volumétricas, cuando los ingredientes eran líquidos, mediante jeringas calibradas.

Para la elección del método de mezclado a seguir se hicieron pruebas en un mezclador tipo "Brabender", y en reactor de vidrio provisto de agitación y dispositivo para hacer vacío. En el primer caso se comprobó que el vertido en el molde, al tenerlo que hacer en fracciones mediante espátula, favorecía la oclusión de aire en la mezcla resultante, y la desgasificación posterior no era posible, salvo en los casos de mezclas muy fluidas y lentas de entrecruzamiento. Las pruebas realizadas en reactor permitían una desgasificación simultánea con la operación de mezclado, y un vaciado en molde adecuado, salvo en los casos de mezclas de entrecruzamiento rápido, en los que el incremento de viscosidad de la mezcla impedía la agitación de la misma con peligro de rotura del agitador. Para superar esta dificultad se diseñó y construyó un reactor en acero inoxidable, con agitador metálico y guías de teflón, y dispositivo para trabajar a vacío y en atmósfera inerte, con resultado positivo.

Una vez montado el reactor se carga el caucho líquido - correspondiente a la mezcla que se va a preparar, se añade el catalizador, si lleva dicho ingrediente, y se homogeneiza la mezcla durante cinco minutos. A continuación se incorpora el

isocianato y se vuelve a homogeneizar la masa reaccionante, - mediante agitación y calentamiento a 70°C. Conviene realizar esta operación con vacío, para evitar la oclusión de aire.

Una vez preparada cada mezcla individual se vierte lentamente sobre el molde. Dado que el material a moldear no fluye bien, en esta operación se ocluye aire, por lo que es necesario una desgasificación posterior al llenado del molde. Para ello se coloca el molde en una estufa de vacío a 70°C. Se eligió esta temperatura después de una serie de pruebas a distintas temperaturas de trabajo; temperaturas elevadas favorecen la eliminación del aire ocluido, pero pueden acortar el tiempo en que la mezcla permanece suficientemente fluida para eliminar el aire, ya que la reacción de extensión y entrecruzamiento se favorece con la temperatura. Por otra parte, algunos componentes de la mezcla, como el toluendiisocianato y algunos catalizadores, son relativamente volátiles y pueden eliminarse a temperatura superior a los 70°C y vacío. Los ensayos realizados confirmaron como solución de compromiso realizar la desgasificación a 70°C. y un vacío de 10^{-1} mm. de mercurio, durante dos horas.

En los ensayos previos se comprobó que las mezclas estudiadas se pegaban a los moldes metálicos, de forma que era imposible la extracción de los mismos, una vez vulcanizados, ni aún empleando desmoldeante, por lo que se prepararon moldes

a base de un elastómero de silicona, sobre los que se podía vulcanizar las distintas mezclas a estudiar. Dichos moldes flexibles no pueden emplearse en prensas de moldeo por compresión, por ello, se prepararon moldes rígidos de teflón, que pueden usarse indistintamente en estufa o en prensa, en un intervalo de presión y temperatura que cubre las exigencias de nuestro trabajo.

La reacción de entrecruzamiento se realiza por calentamiento en estufa a 120°C. (52). El tiempo de reacción se determina mediante una progresiva a distintos tiempos.

4. Preparación de poliuretanos en dos etapas

En los poliuretanos preparados en una etapa, las reacciones de extensión y entrecruzamiento, tienen lugar simultánea o sucesivamente y las propiedades de los productos entrecruzados dependen fundamentalmente de la relación NCO/OH, es decir, de la dosificación de ingredientes de la mezcla. La preparación de poliuretanos en dos etapas ofrece una mayor versatilidad y permite un control más adecuado de las reacciones posibles (53), ya que en una primera etapa se prepara un prepolímero por reacción entre el polímero con grupos funcionales hidroxilos y un isocianato en exceso, lo que da lugar a un prepolímero de peso molecular relativamente bajo con grupos terminales isocianato. Posteriormente, en una segunda etapa -

se hace reaccionar el prepolímero así obtenido con alcoholes difuncionales de bajo peso molecular, lo que completa la reacción de extensión y entrecruzamiento, de forma equivalente a la descrita en la obtención de poliuretanos en una etapa, dando lugar a un material elastomérico, cuyas características dependen no solo de la relación NCO/OH total del sistema, sino también, de forma directa, de la relación NCO/OH del prepolímero.

Para determinar la influencia de dichas relaciones NCO/OH se propone preparar poliuretanos en dos etapas, fijando el cociente NCO/OH del prepolímero en el valor 4, establecido en la bibliografía para compuestos equivalentes a los descritos en la presente memoria (53), y variar la relación NCO/OH del sistema, para fijar el intervalo óptimo de dicho cociente. En la tabla XXIII figuran las fórmulas estudiadas para el caucho líquido C.L. B-325 y toluendiisocianato. Se ha tomado como base un prepolímero con una relación NCO/OH igual a cuatro, que -- equivale a un nueve por ciento de isocianato libre (53), y se ha variado la proporción de butanodiol para lograr relaciones NCO/OH del sistema comprendidas entre 0,87 y 1,2. Los resultados experimentales, cuya discusión se expondrá posteriormente, permiten establecer la relación NCO/OH del sistema en el intervalo 1,0-1,1.

T A B L A XXIII

Influencia de la relación NCO/OH del sistema para el C.L.B-325

NCO/OH prepolímero = 4

<u>Ingredientes</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>
C.L.B-325, g.	100	100	100	100	100
TDI, g.	32,691	32,691	32,691	32,691	32,691
Butanodiol, g.	15,208	13,955	12,682	11,145	9,864
NCO/OH sistema	0,87	0,93	1,00	1,10	1,20

Seleccionado este intervalo para la relación NCO/OH del sistema, se ha mantenido constante y se ha modificado la relación NCO/OH del prepolímero para confirmar si el valor tomado de la bibliografía es el adecuado para la gama de cauchos líquidos estudiada. En la tabla XXIV figuran las fórmulas correspondientes al caucho líquido C.L. B-325. El intervalo de las relaciones NCO/OH de los distintos prepolímeros varía entre 2,9 y 7,4. La relación NCO/OH total del sistema se ha mantenido en 1 y 1,1 para cada prepolímero.

Paralelamente se han preparado y estudiado las fórmulas correspondientes a los poliisobutilenglicoles de pesos moleculares 4495 y 7020, obtenidos a partir de los cauchos butílicos B-268 y B-101 respectivamente, para determinar igualmente la

T A B L A XXIV

Influencia de la relación NCO/OH del prepolímero para el C.L. B-325

<u>Ingredientes</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>
C.L. B.-325, g.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI, g.	23,701	32,691	44,133	52,306	60,479	23,701	32,691	44,133	52,306	60,479
NCO/OH prepol.	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4
Butanodiol, g.	8,032	12,682	18,600	22,828	27,055	6,917	11,145	16,525	20,368	24,211
NCO/OH total	↔ 1,0	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔ 1,1	↔	↔

relación total del sistema. Las fórmulas base figuran en la tabla XXV.

Se ha completado este estudio preparando mezclas, manteniendo la relación NCO/OH del sistema en el intervalo 1 y 1,1 y relaciones NCO/OH de los prepolímeros con valores entre 2,9 y 7,4. Las fórmulas y composición de las mismas para los cauchos líquidos B-268 y B-101 figuran en las tablas XXVI y XXVII respectivamente.

T A B L A XXV

Influencia de la relación NCO/OH del sistema para los C.L. B-268 y C.L. B-101

NCO/OH prepolímero = 4

<u>Ingredientes</u>	<u>41</u>	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>	<u>48</u>	<u>49</u>	<u>50</u>
C.L. B-268, g.	100	100	100	100	100	-	-	-	-	-
C.L. B-101, g.	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100
TDI, g.	16,938	16,938	16,938	16,938	16,938	10,856	10,856	10,856	10,856	10,856
Butanodiol, g.	7,880	7,230	6,571	5,774	5,111	1,051	4,634	4,211	3,701	3,276
NCO/OH total	0,87	0,93	1,00	1,10	1,20	0,87	0,93	1,00	1,10	1,20

T A B L A XXVI

Influencia de la relación NCO/OH del prepolímero para el C.L. B-268

<u>Ingredientes</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>
C.L. B-268, g.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI, g.	12,280	16,938	22,867	27,101	31,336	12,280	16,938	22,867	27,101	31,336
NCO/OH prepol.	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4
Butanodiol, g.	4,162	6,570	9,637	11,828	14,018	3,584	5,774	8,562	10,553	12,545
NCO/OH total	↔	↔	1,0	↔	↔	↔	↔	1,1	↔	↔

T A B L A XXVII

Influencia de la relación NCO/OH del prepolímero para el C.L. B-101

<u>Ingredientes</u>	<u>61</u>	<u>62</u>	<u>63</u>	<u>64</u>	<u>65</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>69</u>	<u>70</u>
C.L. B-101, g.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI, g.	7,871	10,856	14,656	17,370	20,084	7,871	10,856	14,656	17,370	20,084
NCO/OH prepol.	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4
Butanodiol, g.	2,667	4,211	6,177	7,581	8,984	2,297	3,701	5,488	6,764	8,040
NCO/OH total	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

4.1. Procedimiento operatorio

El procedimiento operatorio seguido en la preparación de los distintos prepolímeros y de los poliuretanos finales puede resumirse como sigue. Se carga en el reactor la cantidad de caucho líquido correspondiente a cada formulación estudiada, se calienta a 100°C y se desgasifica mediante vacío durante una hora. Se deja enfriar hasta 70°C. y se añade, a esta temperatura, la cantidad necesaria de diisocianato para alcanzar la relación NCO/OH del prepolímero deseado. Se homogeneiza la masa reaccionante durante unos quince minutos. Transcurrido este tiempo se elimina el vacío y se corta la agitación, dejando el reactor a 70°C durante 24 horas, para completar la reacción. Al prepolímero así preparado se añade la cantidad necesaria del glicol extendedor, butanodiol, para lograr la relación NCO/OH total correspondiente a la formulación estudiada. Se vuelve a homogeneizar la mezcla, agitando la misma durante quince minutos; simultáneamente se aplica un vacío moderado, con lo cual se logra una buena dispersión del glicol y se reduce la oclusión de aire en la masa de reacción. Posteriormente se vacía ésta en el molde, el cual se coloca en una estufa de vacío durante dos horas a 70°C. y una presión de 10^{-1} mm. de mercurio, para desgasificar totalmente la mezcla. La reacción de acoplamiento y reticulación se completa por calentamiento en estufa a 120°C. El tiempo en el cual se alcan-

za el entrecruzamiento óptimo se determina tomando muestras a tiempos progresivos de reacción y determinando sus características mecánicas.

4.2. Ensayos mecánicos

La determinación de las características de tracción se ha hecho según norma UNE 53510-1ª R, empleando probetas lineales tipo halterio. El ensayo se ha realizado en un dinamómetro Instron, en condiciones normales de temperatura, con una velocidad de separación entre mordazas de 200mm/m. Los resultados se expresan como la media de seis probetas por ensayo.

La dureza Shore A se ha determinado según lo prescrito en la norma UNE 53130, realizando la lectura a los 15 segundos.

5. Resultados y su interpretación

El objetivo del estudio tecnológico realizado es establecer las condiciones de trabajo adecuadas para lograr la reacción de extensión y reticulación de los cauchos líquidos preparados y determinar las características mecánicas de los productos finales. La comparación entre formulaciones equiva-

lentes permitirá determinar la influencia del peso molecular del polímero base sobre las características mecánicas finales. A continuación se exponen los resultados experimentales obtenidos, manteniendo el orden establecido en la parte experimental, para cada una de las posibilidades de reacción indicadas. No aparecen las experiencias realizadas con fines de comprobación.

5.1. Poliuretanos en una etapa

En la tabla XXVIII figuran las características mecánicas, para tiempos crecientes de reacción, de las formulaciones correspondientes a la tabla XIX. De cada formulación estudiada para seleccionar la relación óptima NCO/OH del sistema C.L. B-325/TDI, se ha hecho una progresiva de reacción para conocer su plateau y fijar el tiempo óptimo de entrecruzamiento.

Para relaciones NCO/OH inferiores a la unidad los productos obtenidos presentan módulos muy bajos y alargamientos muy altos, tanto mayor cuanto menor es dicha relación y cuanto menor es el tiempo de reacción. El comportamiento observado indica que el entrecruzamiento alcanzado es muy bajo y el material se comporta más como un termoplástico que como un elastómero. La fórmula 3, con una relación NCO/OH de 1,1, es decir, con un ligero exceso de isocianato, se comporta como -

T A B L A XXVIII

Influencia de la relación NCO/OH para el C.L. B-325

	1	2	3	4
Tiempo de reacción, a 120°C, h.	24 48 72 106 24 48 72 106	24 48 72 106 24 48 72 106	24 48 60 72 24 48 72 106	24 48 72 106
Módulo al 100%, Kg/cm ²	0,52 1,05 1,19 1,18 0,9 1,3 2,3 2,2	1,5 2,6 3,8 4,7 0,6 2,0 2,6 3,9		
Módulo al 200%, Kg/cm ²	0,6 1,1 1,3 1,3 1,0 1,6 3,1 3,1	2,0 3,7 6,1 8,1 0,7 3,0 4,2 6,7		
Carga de rotura, Kg/cm ²	- - - - 9,6 10,8 20,3 17,2	8,8 19,4 24,0 26,1 5,0 12,3 18,8 22,3		
Alargamiento a rotura, %	1650 1650 1650 990 837 670 750 616	550 478 440 940 422 440 305		
Dureza Shore A	- - 12 13 12 16 17 19	13 20 24 25 10 16 18 23		
Relación NCO/OH	0,8	1,0	1,1	1,2

un elastómero convencional, ya que el ligero exceso de diisocianato posibilita la reacción de extensión y entrecruzamiento por puentes uretanos y alofanato, respectivamente. Si la relación NCO/OH aumenta, fórmula 4, las características mecánicas bajan para tiempos cortos de reacción, necesitándose - tiempos más largos para alcanzar un nivel de propiedades equivalentes al caso de la fórmula 3. Los resultados obtenidos - indican que la relación NCO/OH óptima corresponde al valor 1,1 dándose además para esta relación un plateau de reacción relativamente amplio.

Confirmada esta relación como óptima para el sistema - C.L. B-325/TDI, se ha estudiado la influencia de la trietilamina (TEA), 1,4-diaza-(2,2,2) biciclooctano (DABCO) y naftenato de cobalto (NAFCO) como catalizadores, empleando las formulaciones indicadas en la tabla XX. Los resultados de las progresivas de reacción de cada fórmula se dan en la tabla XXIX, en la cual figura, con fines de comparación, la fórmula 3, que corresponde a la relación óptima sin catalizador. La representación gráfica de los resultados obtenidos corresponde a la - figura 24.

La acción catalítica de la trietilamina apenas influye sobre las características mecánicas del producto obtenido. Este comportamiento, aparentemente anómalo, puede ser debido a la técnica de trabajo seguida en la preparación de las probe-

T A B L A XXIX

Elección del Catalizador

Concentración de catalizador 0,2%

	3		6		7		8									
Tiempo de reacción a 120°C, h.	24	48	60	72	24	36	48	60	8	12	24	48				
Módulo al 100%, Kg/cm ²	1,5	2,6	3,8	4,7	0,9	1,6	2,5	3,8	1,7	2,9	3,4	3,9	1,2	3,0	3,4	4,8
Módulo al 200%, Kg/cm ²	2,0	3,7	6,1	8,1	1,0	2,0	3,6	6,0	2,5	4,6	5,2	6,4	1,8	2,9	5,6	8,4
Carga de rotura, Kg/cm ²	8,8	19,4	24,0	26,1	5,9	12,4	16,1	24,3	13,4	17,0	19,5	22,7	12,8	17,3	30,9	30,7
Alargamiento a rotura, %	616	550	478	440	1150	776	592	516	672	502	452	458	756	672	612	514
Dureza Shore A	13	20	24	25	11	16	22	27	14	20	23	25	14	17	25	28

Catalizador

-

TEA

DABCO

NAFCO

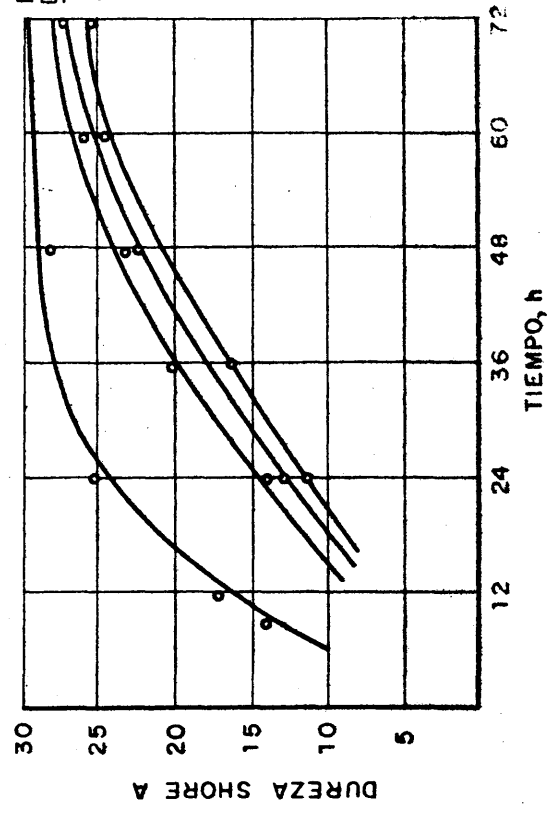
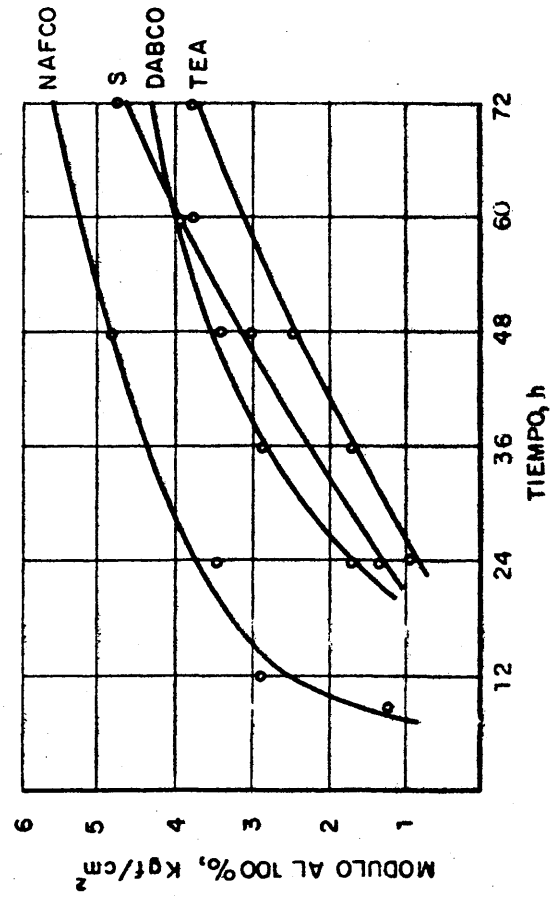
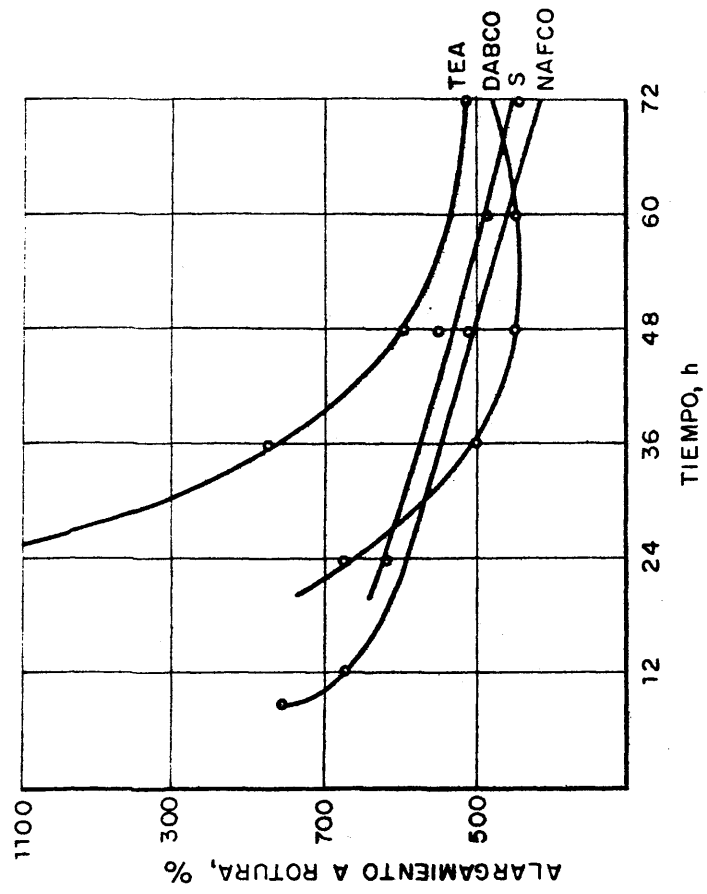
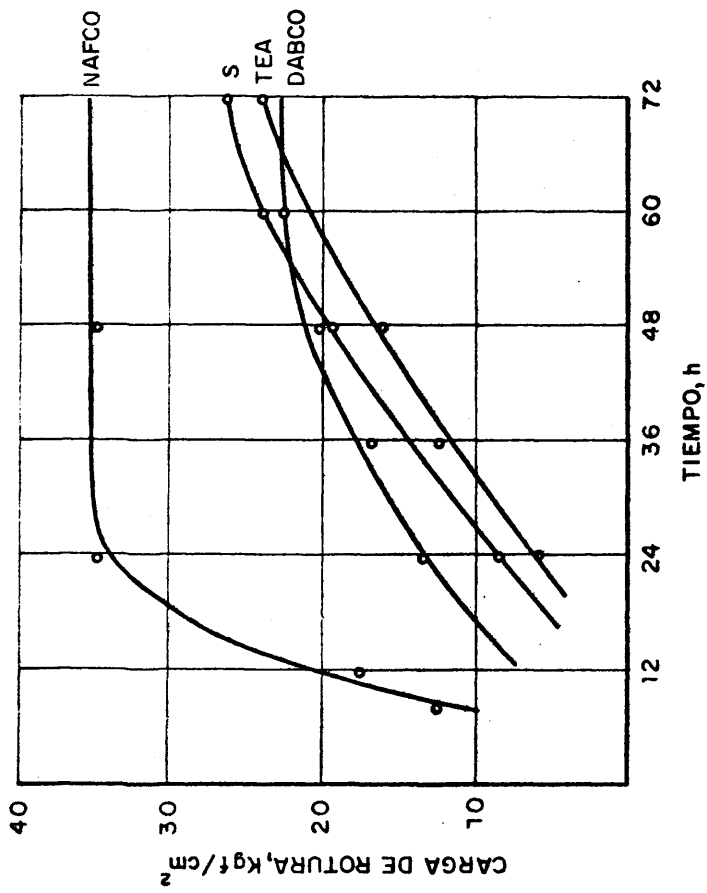


FIG. 24- ELECCION DEL CATALIZADOR

tas; técnica que viene impuesta por la característica de baja permeabilidad del caucho líquido base. La estructura compacta de la cadena de poliisobutileno conduce a una permeabilidad a los gases muy baja, por lo que se hace necesario una etapa de desgasificación a vacío y a una temperatura de 70°C. En tales condiciones puede eliminarse el catalizador. El empleo de DABCO supone un incremento de propiedades mecánicas para tiempos cortos de reacción. Para períodos prolongados su influencia catalítica disminuye. Estos resultados concuerdan con los datos publicados por Verdol y sus colaboradores sobre el estudio de la influencia de los catalizadores en la preparación de poliuretanos (53). La interpretación dada a este comportamiento se basa en la tendencia a la reversión, puesta de manifiesto por el catalizador estudiado, para temperaturas superiores a 125°C. Dicha interpretación puede ser válida para nuestros resultados, ya que la temperatura de trabajo elegida es de 120°C., por lo que la reversión se hace latente para períodos largos de reacción. Finalmente, el empleo de NAFCO supone un incremento significativo de las características mecánicas, para tiempos de reacción relativamente cortos, con un plateau suficientemente amplio. Dicho comportamiento concuerda con las previsiones teóricas descritas anteriormente.

Puesto que la acción catalítica depende de las condiciones de reacción, de la naturaleza del catalizador y de su con-

centración, se han preparado una serie de mezclas para determinar la concentración óptima del mismo en el sistema estudiado. Los resultados obtenidos figuran en la tabla XXX, la representación gráfica de los mismos se indica en la figura 25. La inclusión de la fórmula 3 responde a criterios de comparación con y sin catalizador. La fórmula 13 no desgasifica, tal vez debido a la elevada concentración de catalizador. A medida que aumenta la concentración de catalizador, aumentan los módulos, carga de rotura y dureza, y disminuyen los alargamientos a la rotura. El módulo se emplea frecuentemente como indicación del grado de entrecruzamiento. Si se acepta este criterio, se confirma que el óptimo de entrecruzamiento se alcanza para una concentración de 0,4 por 100, referida al polímero base.

Los resultados expuestos permiten la optimización del sistema C.L. B-325 y toluendiisocianato respecto a la relación NCO/OH, tipo y concentración de catalizador y tiempo de reacción a 120°C., en la obtención de poliuretanos en una etapa.

La influencia del peso molecular de los distintos cauchos líquidos sobre las características mecánicas de los productos resultantes se ha determinado sobre la base de las fórmulas de la tabla XXII, tomando como criterio de comparación formulaciones equivalentes al óptimo determinado para el sistema descrito con toluendiisocianato. Los datos de las formu-

T A B L A XXX

Concentración de Catalizador

	3			10			11			12			13				
Tiempo de reacción a 120°C., h.	24	48	60	72	24	36	48	72	8	12	24	48	8	12	24	48	-
Módulo al 100%, Kg/cm ²	1,5	2,6	3,8	4,7	2,4	3,2	4,6	5,9	1,2	3,0	3,4	4,8	3,5	4,1	5,4	6,6	-
Módulo al 200%, Kg/cm ²	2,0	3,7	6,1	8,1	3,2	5,0	7,4	9,6	1,8	2,9	5,6	8,4	5,5	7,0	8,9	11,3	-
Carga de rotura, Kg/cm ²	8,8	19,4	24,0	26,1	15,2	22,9	30,4	30,9	12,8	17,3	30,9	30,7	22,8	24,8	30,4	32,5	-
Alargamiento a rotura, %	616	550	478	440	638	562	518	448	756	672	612	514	544	492	466	440	-
Dureza Shore A	13	20	24	25	19	26	28	29	14	17	25	28	23	26	29	31	-
Concentración de NAFCO, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(*) No se pudo desgasificar.

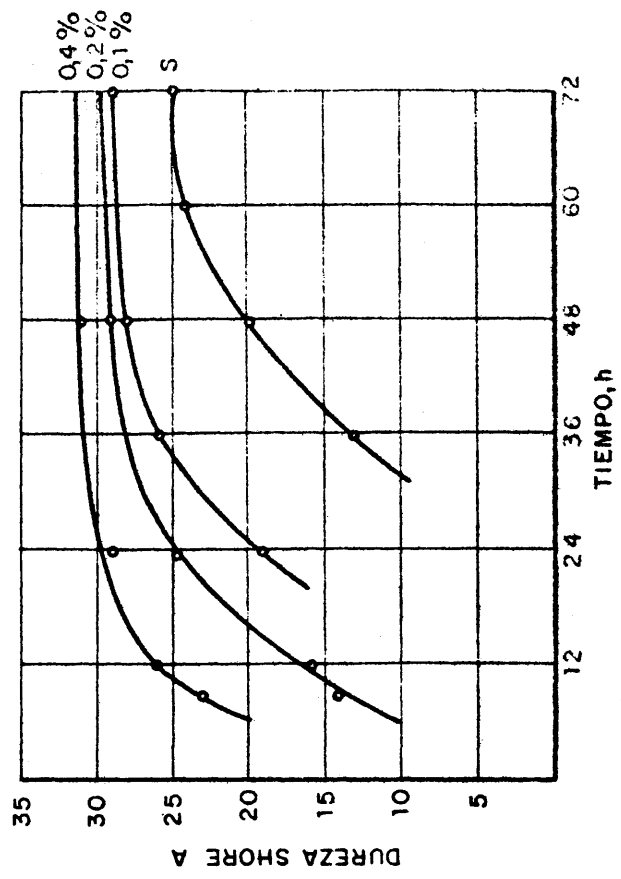
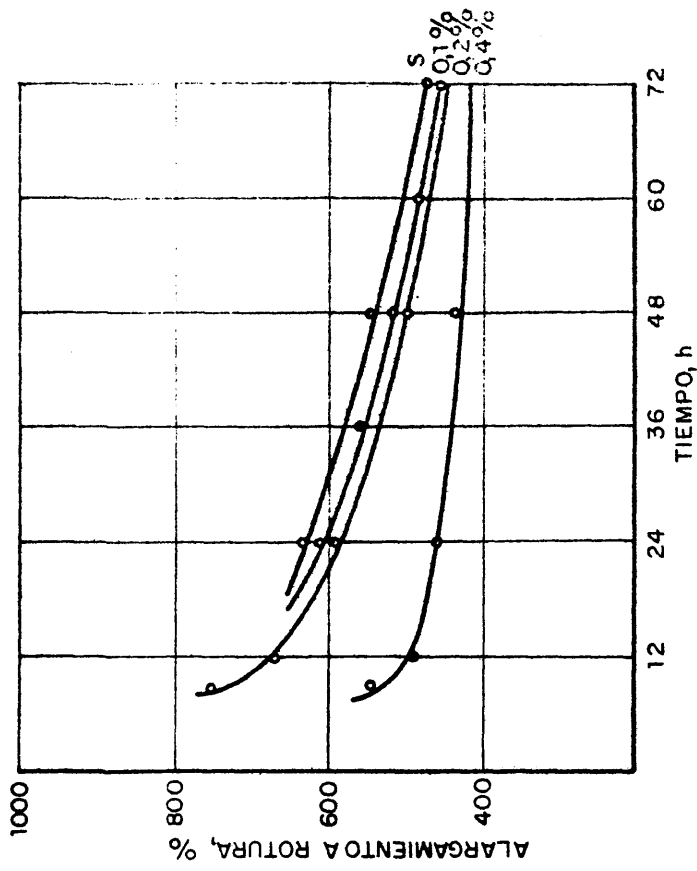
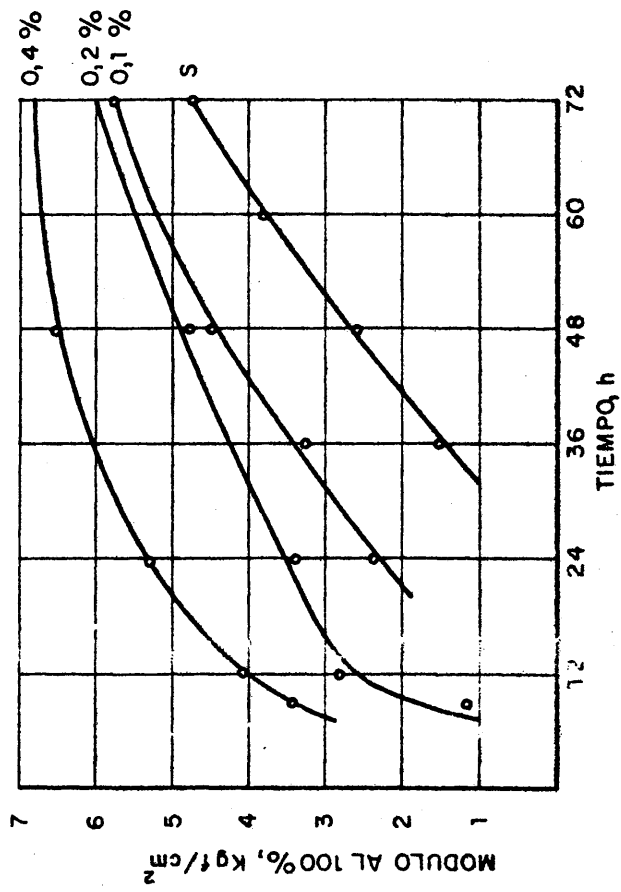
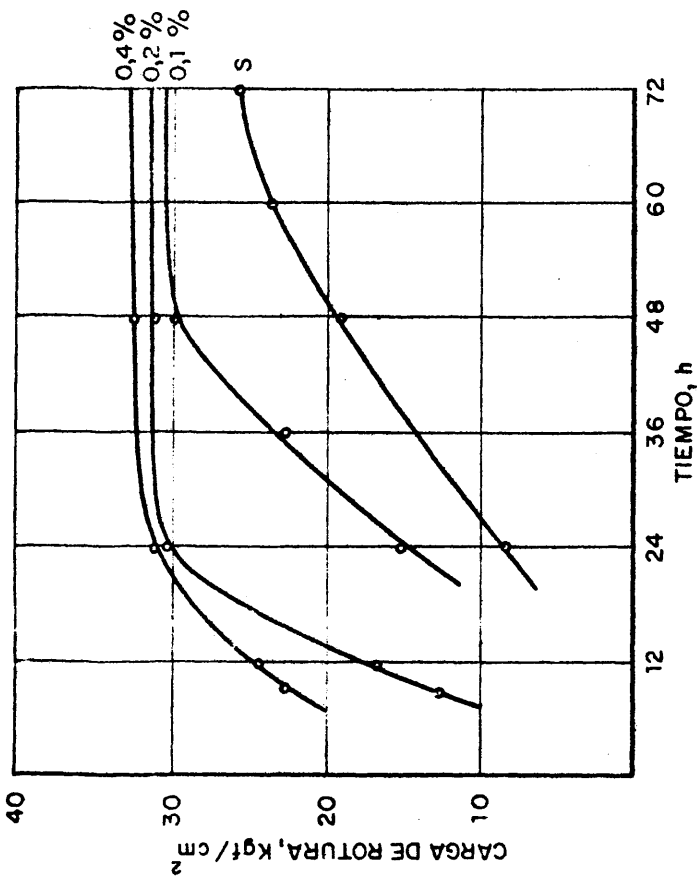


FIG. 25.- CONCENTRACION DE CATALIZADOR

laciones a base de difenilmetanodiisocianato (MDI) no representan necesariamente el óptimo de cada caucho individual, sino - que se han elegido formulaciones estequiométricamente equivalentes, para conocer la influencia de la estructura del isocianato, si la hay, sobre las propiedades mecánicas. Estas, para todas y cada una de las fórmulas estudiadas se dan en la tabla XXXI. La representación gráfica del cambio de propiedades mecánicas en función del peso molecular, para cada sistema considerado se indica en la figura 26. Los módulos, carga de rotura y dureza disminuyen, en todos los sistemas, al aumentar - el peso molecular, en tanto que los alargamientos a la rotura aumentan con el incremento del parámetro molecular considerado. El comportamiento observado puede ser consecuencia del hecho de que al aumentar el peso molecular disminuye el número de grupos uretanos, que dan rigidez al sistema entrecruzado. Por otra - parte, el incremento de propiedades obtenido con el difenilmetanodiisocianato (MDI) se debe a su estructura, ya que al ser un isocianato de mayor volumen y simetría, da lugar a polímeros más duros, con módulos y carga de rotura más altos y alargamientos menores. El empleo de catalizadores con toluendiisocianato mejora las características mecánicas del producto obtenido. Los productos preparados con difenilmetanodiisocianato y naftenato de cobalto no se han podido ensayar, al no lograrse la desgasificación de la masa reaccionante, posiblemente de bido a la mayor reactividad del difenilmetanodiisocianato.

Influencia del isocianato y del peso molecular del caucho de partida

	14	15	16	17*	18	19	20	21*	22	23	24	25*
Tiempo de reacción a 120°C., h.	48	48	48	-	48	48	48	-	48	48	48	-
Módulo al 100%, Kg/cm ²	2,6	6,6	4,1	-	2,0	4,0	3,0	-	1,8	1,8	2,7	-
Módulo al 200%, Kg/cm ²	3,7	11,3	7,6	-	2,4	5,3	4,1	-	2,3	2,7	5,7	-
Carga de rotura, Kg/cm ²	19,4	32,5	35,5	-	13,2	21,9	27,6	-	7,7	8,0	19,6	-
Alargamiento a rotura, %	550	440	510	-	1000	900	1020	-	1225	1150	1200	-
Dureza Shore A	20	31	28	-	14	26	24	-	9	19	18	-

Caucho líquido B-325 B-268 B-101

(*) No se pudo desgasificar.

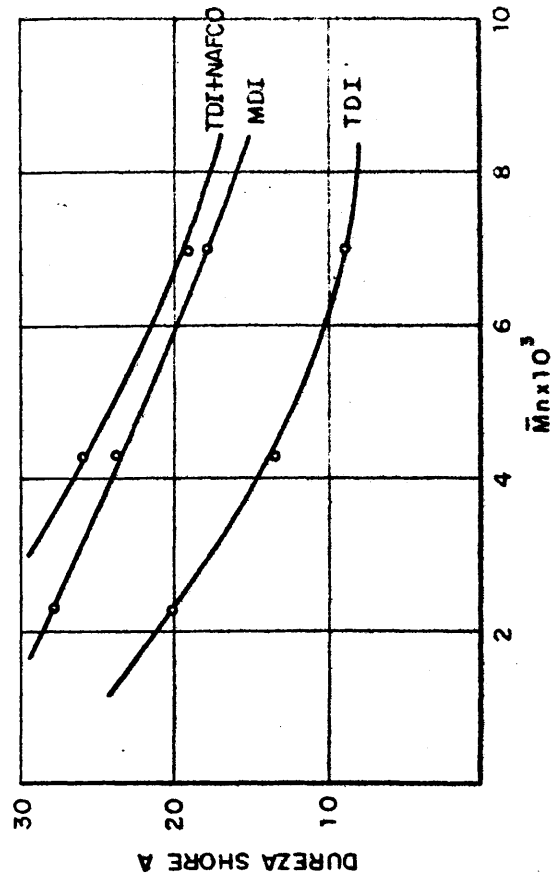
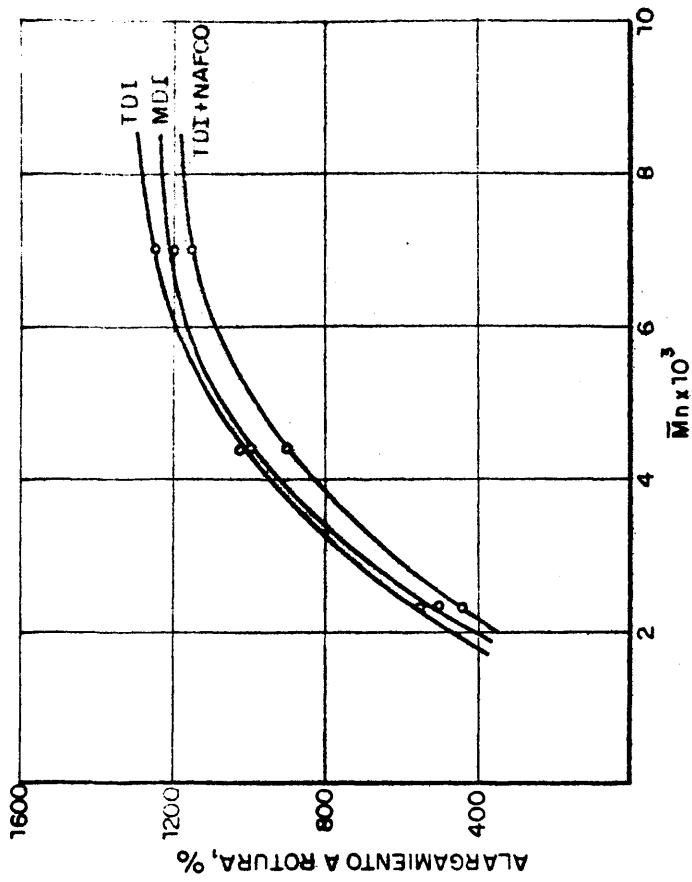
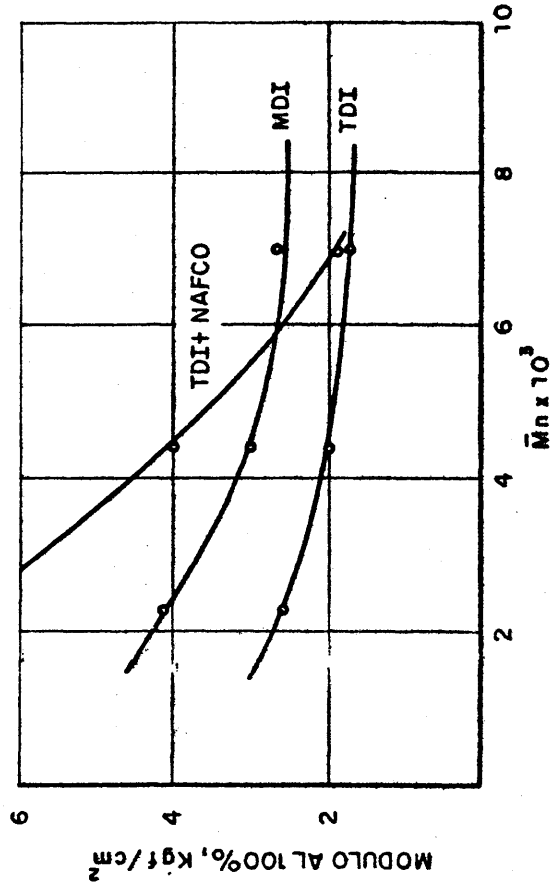
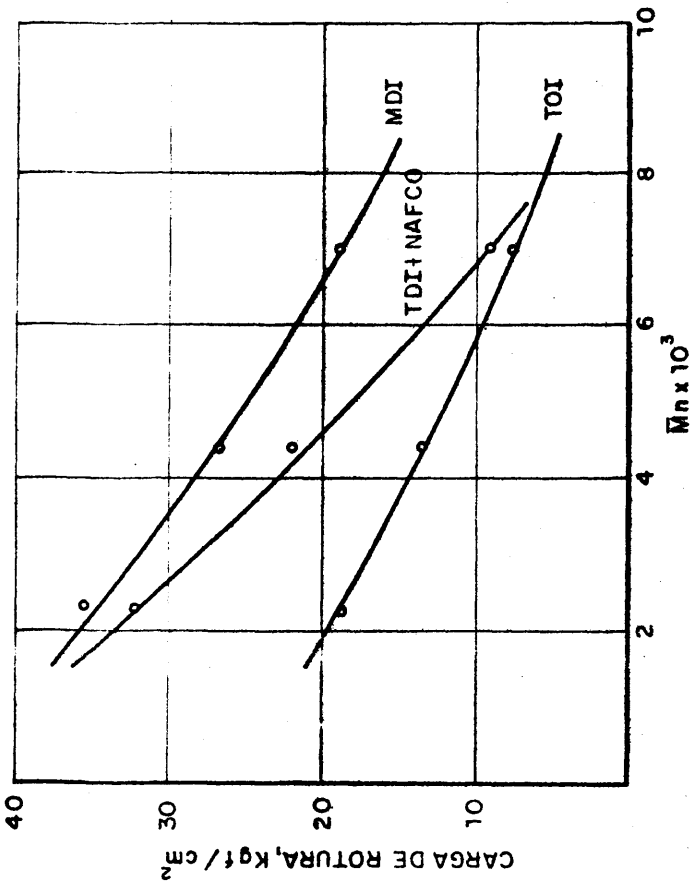


FIG. 26.- INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR

5.2. Poliuretanos en dos etapas

Esta técnica es más versátil y permite el control de las reacciones de forma sistemática, con lo que se ha podido lograr la optimización de las fórmulas de cada caucho líquido preparado, al ampliarse las posibilidades de desgasificación de las mezclas a base de C.L.B-268 y C.L. B-101, cuyo mayor peso molecular dificulta o hace imposible la desgasificación de los sistemas empleados en una etapa.

5.3. Optimización de fórmulas

En la tabla XXXII se indican las características mecánicas de las fórmulas descritas en la tabla XXIII. En cada una de dichas fórmulas se ha determinado el tiempo óptimo de entrecruzamiento a 120°C. La comparación simultánea entre las formulaciones estudiadas permiten determinar el intervalo óptimo de la relación NCO/OH del sistema reaccionante, para el C.L. B-325.

En la figura 27 se representa el cambio de características de tracción y dureza frente al tiempo de reacción. Las fórmulas 26, 27 y 28 presentan un comportamiento anómalo respecto a la teoría general de la elasticidad de los elastómeros convencionales, ya que el alargamiento a la rotura tiende a aumentar con el tiempo de reacción. Además, cuando los alarga

T A B L A XXXII

Influencia de la relación NCO/OH total del sistema para el C.L. B-325

	<u>26</u>				<u>27</u>			
	8	12	24	48	8	12	24	48
Tiempo de reacción a 120°C, h.								
Módulo al 100%, Kg/cm ²	47,8	46,4	46,3	45,7	43,3	51,3	50,0	51,4
Módulo al 200%, Kg/cm ²	53,0	52,3	53,1	48,3	-	-	61,5	69,7
Carga de rotura, Kg/cm ²	52,8	49,3	51,5	46,6	49,4	57,8	63,0	69,9
Alargamiento a rotura, %	232	208	240	226	166	164	246	240
Dureza Shore A	66	67	69	68	60	64	69	68
<hr/>								
NCO/OH total	0'87				0'93			

T A B L A XXXII

(Continuación)

Influencia de la relación NCO/OH total del sistema para el C.L. B-325

	28			29			30					
Tiempo de reacción a 120°C, h.	8	12	24	48	8	12	24	48	8	12	24	48
Módulo al 100%, Kg/cm ²	-	-	55,2	69,8	-	42,8	60,3	77,3	12,3	18,2	30,5	48,7
Módulo al 200%, Kg/cm ²	-	-	-	95,8	-	58,2	87,1	112,4	-	-	-	-
Carga de rotura, Kg/cm ²	12,0	16,2	53,4	95,3	48,1	62,2	109,8	128,8	19,8	23,1	36,5	56,2
Alargamiento a rotura, %	55	53	86	200	238	223	210	200	160	146	142	120
Dureza Shore A	54	59	72	77	50	57	65	64	39	48	51	59

NCO/OH total

1'0

1'1

1'2

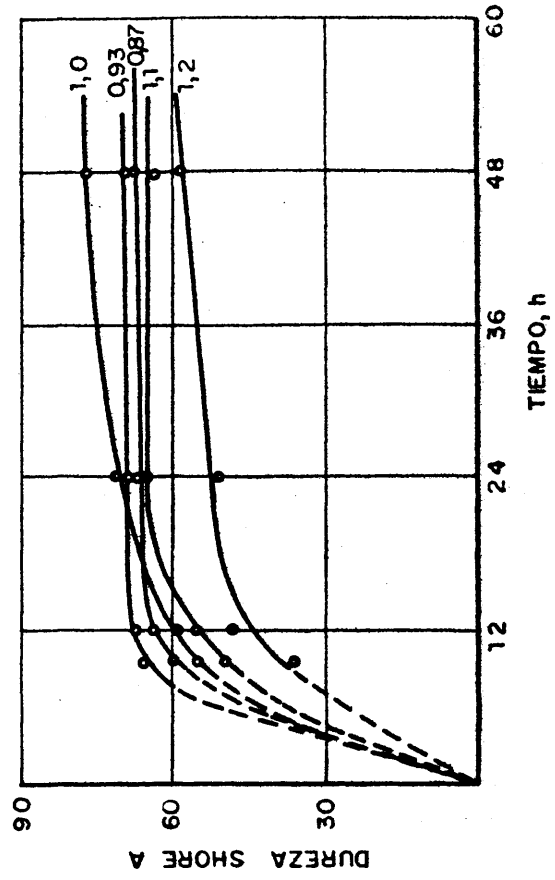
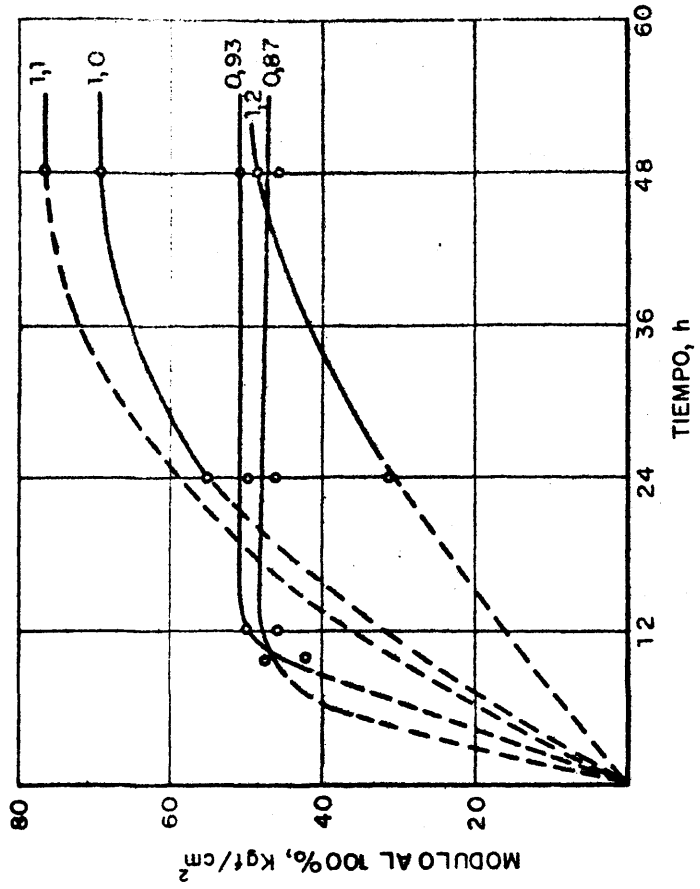
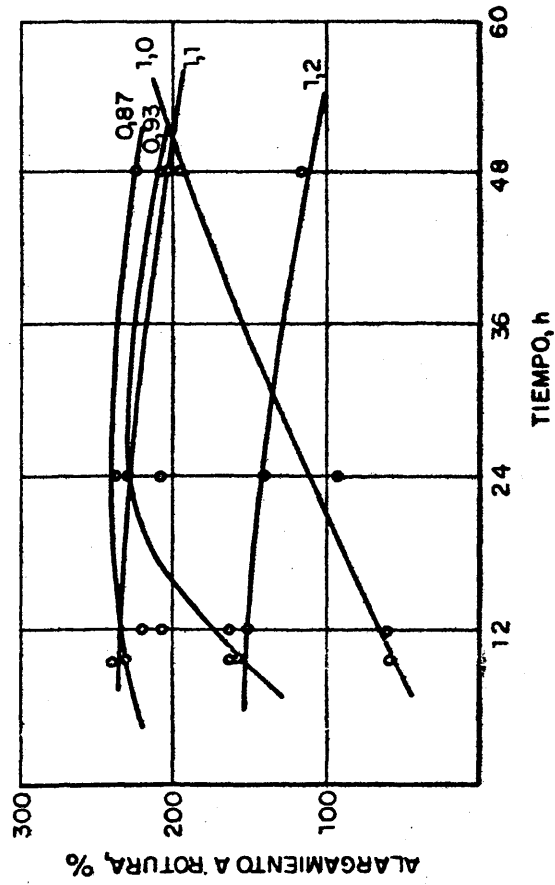
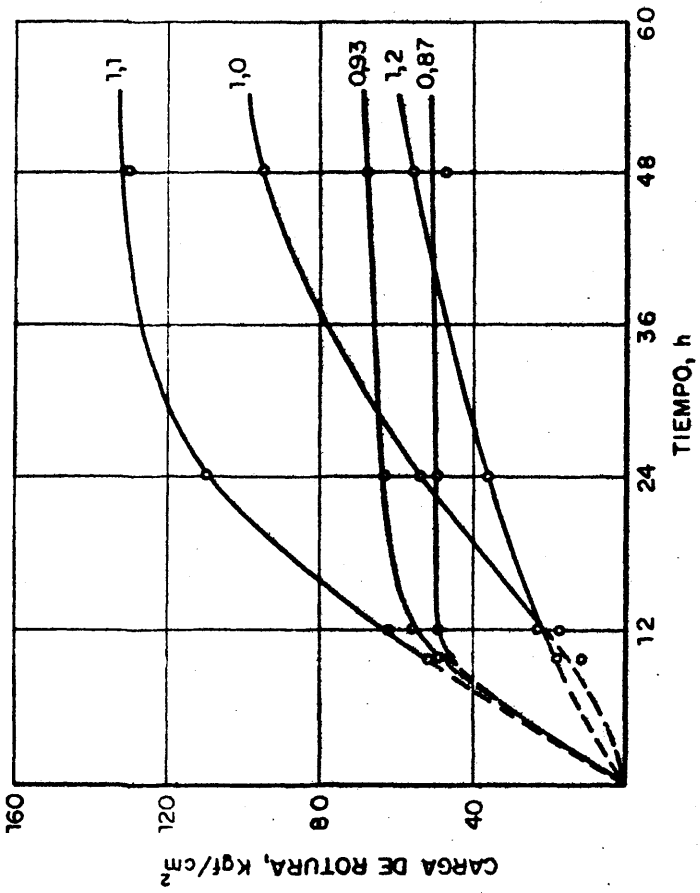


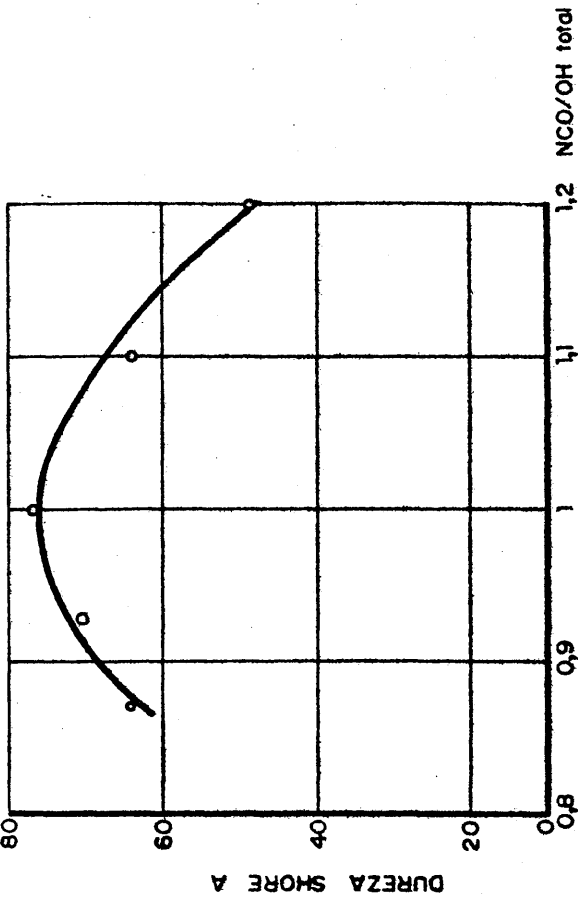
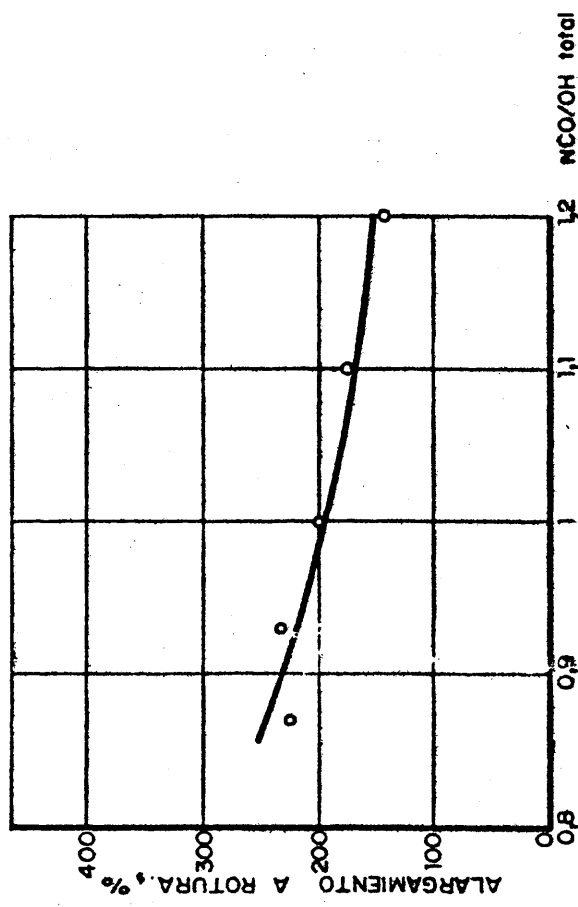
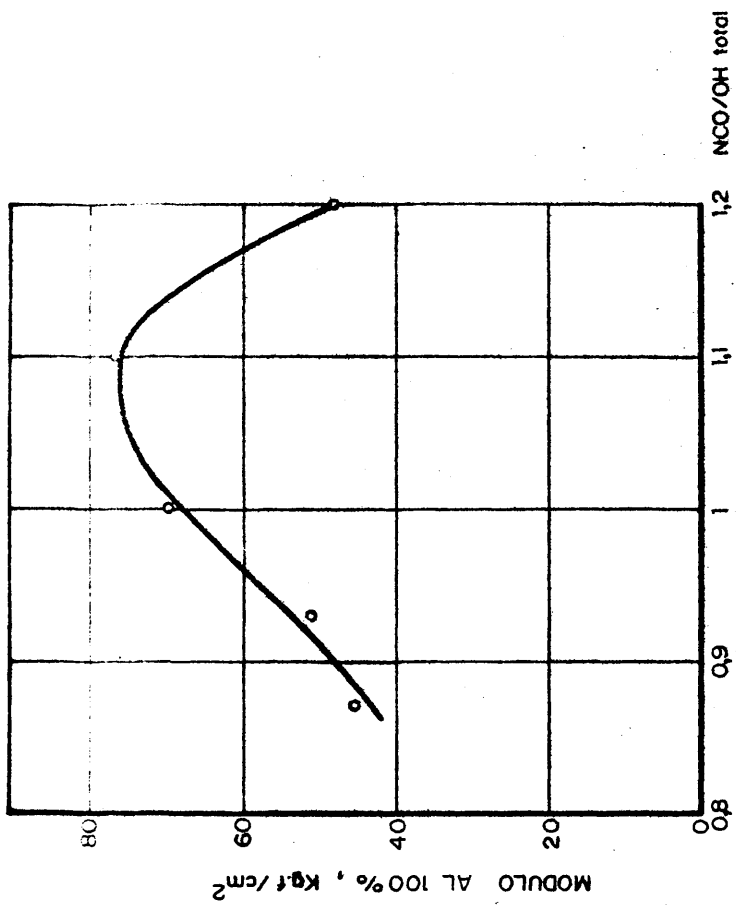
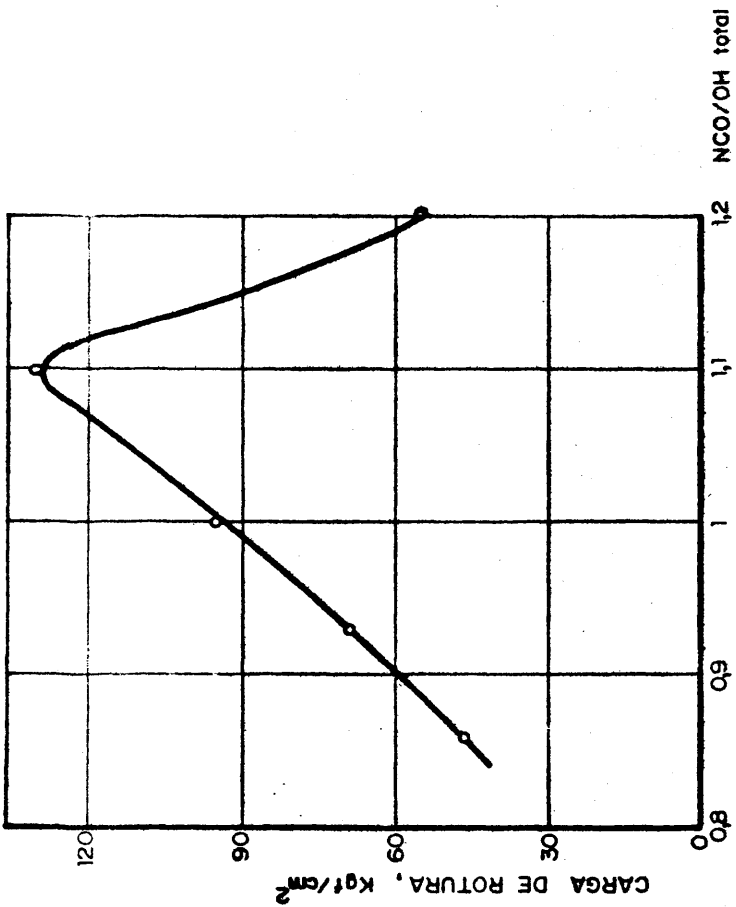
FIG.27.- PROGRESIVAS DE REACCION PARA EL C.L.B-325

mientos a la rotura son ligeramente superiores al módulo medido, los valores del módulo a dicho alargamiento son ligeramente superiores a la carga de rotura correspondiente. Este comportamiento puede interpretarse como una consecuencia de la estequiometría de la reacción, ya que para relaciones NCO/OH del sistema inferiores a la unidad, la reacción dominante será la de extensión con entrecruzamiento prácticamente nulo, puesto que se necesita un ligero exceso de diisocianato para que tenga lugar la reticulación mediante la formación de enlaces alofanato. Los productos obtenidos en las condiciones actuales se comportan como materiales termoplásticos, según se ha podido confirmar en los diagramas esfuerzo-deformación obtenidos en el ensayo de tracción, en los que se observa una caída del esfuerzo próximo a la rotura, característica de los materiales termoplásticos. La fórmula 29 presenta un incremento de módulos, carga de rotura y dureza para tiempos más largos de reacción, en tanto que el alargamiento a la rotura disminuye, comportamiento equivalente a una progresiva vulcanización de un elastómero convencional. Las propiedades mecánicas de la fórmula 30, son inferiores para cualquier tiempo de reacción. El tiempo óptimo de reacción para alcanzar el entrecruzamiento adecuado es de 48 horas, ya que las experiencias hechas para tiempos más largos, con fines de comprobación, han puesto de manifiesto una ligera disminución en cuanto a carga

de rotura y dureza se refiere, debido a la baja estabilidad -
térmica de los puentes de alofanato y a la debilidad de las -
fuerzas intermoleculares frente al envejecimiento.

Fijado el tiempo óptimo de entrecruzamiento a 120°C. en
48 horas, se ha representado la variación de las propiedades
mecánicas frente a la relación NCO/OH del sistema para cada -
fórmula de las indicadas en la tabla XXIII. Dicha representa
ción gráfica aparece en la figura 28. Los módulos, carga de -
rotura y dureza aumentan al aumentar la relación NCO/OH del -
sistema, en tanto los alargamientos disminuyen ligeramente. -
Dicha tendencia es más pronunciada en las fórmulas 28 y 29, -
alcanzándose el máximo de propiedades en esta última, al favo
recerse el entrecruzamiento de la masa reaccionante a través
de puentes alofanatos y potenciar la efectividad de fuerzas -
intermoleculares. Aunque el máximo de características mecáni
cas se alcanza para la relación total del sistema NCO/OH 1,1,
se ha elegido el intervalo 1 - 1,1 como posible criterio de -
comparación entre los tres cauchos líquidos preparados, acep
tando la posibilidad de comparación entre fórmulas equivalen
tes aunque no respondan al óptimo particular de característi
cas mecánicas.

El estudio de la influencia de la relación NCO/OH del -
prepolímero se ha hecho tomando como base las fórmulas descri
tas en la tabla XXIV. Los resultados experimentales de las -



características mecánicas determinadas sobre cada fórmula se indican en la tabla XXXIII, y su representación gráfica en la figura 29. Para cada valor de la relación NCO/OH total del sistema se observa primero un incremento de los módulos, carga de rotura y dureza a medida que aumenta dicha relación en el prepolímero, hasta alcanzar un máximo entre 4 y 5,4, observándose una disminución de carga de rotura para relaciones NCO/OH del prepolímero superior a 5,4, y un incremento de dureza con la relación NCO/OH del prepolímero. Los alargamientos disminuyen de forma constante al aumentar esta relación. A medida que la relación NCO/OH es mayor, aumenta la densidad de entrecruzamiento, lo que supone un incremento de la dureza, aumento de los módulos y una disminución del alargamiento. La carga de rotura alcanza un máximo al aumentar la densidad de entrecruzamiento, debido a la contribución del número de cadenas entrecruzadas que se forman. A medida que el entrecruzamiento crece, los segmentos de cadena entre enlaces se hacen más cortos y menos extensibles y ésta pérdida de extensibilidad va acompañada de una pérdida de carga de rotura. Este comportamiento se debe probablemente a una reducción en la orientación de las cadenas, lo que disminuye la probabilidad de formación de enlaces por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Wals, es decir, con el incremento de entrecruzamiento químico se reducen las atracciones intermoleculares, lo que -

T A B L A XXXIII

Influencia de la relación NCO/OH del prepolímero para el C.L. B-325

	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35*</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40*</u>
Tiempo de reacción a 120°C., h.	48	48	48	48	-	48	48	48	48	-
Módulo al 100%, Kg/cm ²	35,0	69,8	98,5	-	-	38,9	77,3	120,3	-	-
Módulo al 200% Kg/cm ²	52,5	95,7	-	-	-	-	112,4	-	-	-
Carga de rotura, Kg/cm ²	52,7	95,3	105,7	82,8	-	62,1	128,8	123,0	98,1	-
Alargamiento a rotura, %	210	200	140	64	-	193	200	102	90	-
Dureza Shore A	60	77	84	89	-	50	64	66	78	-

NCO/OH del prepolímero 2,9 4,0 5,4 6,4 7,4 2,9 4,0 5,4 6,4 7,4

(*) No se pudo desgasificar

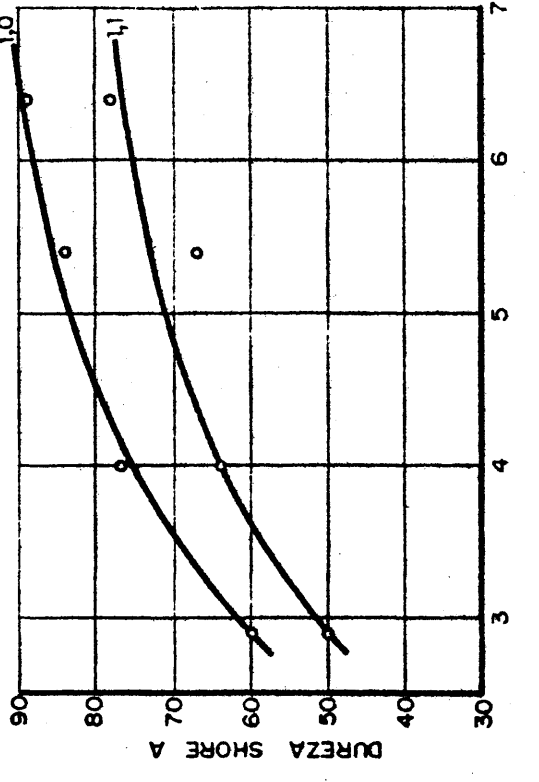
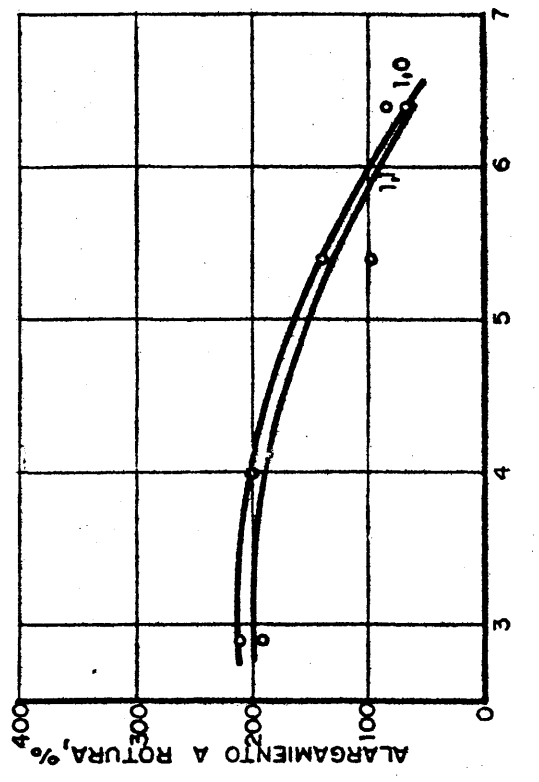
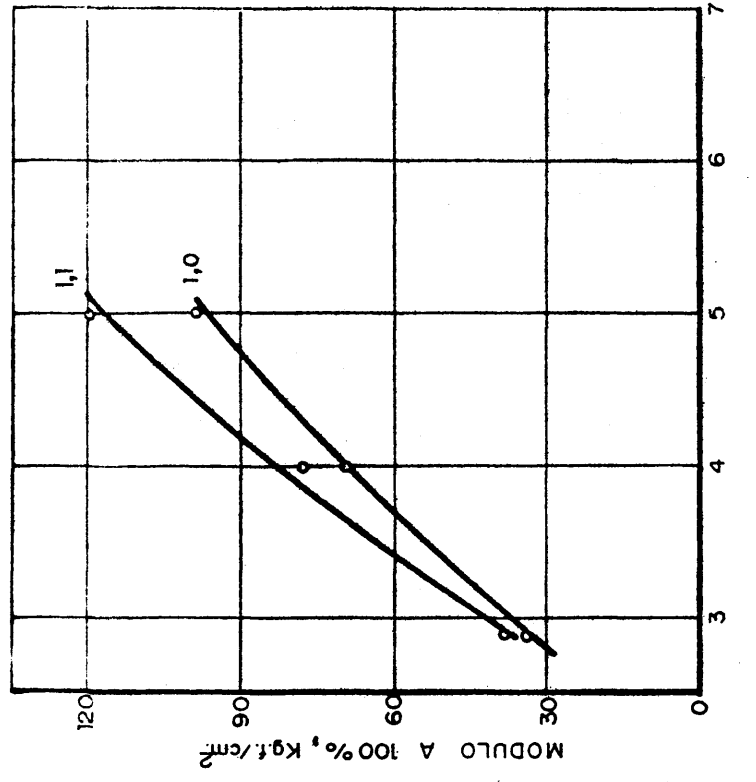
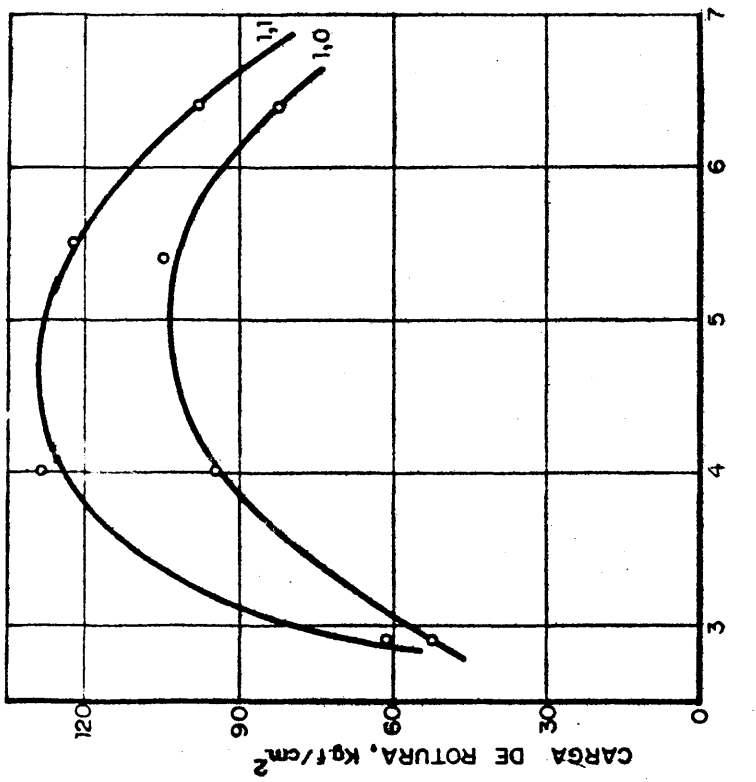


FIG. 9-INFLUENCIA DE LA RELACION NCO/OH DEL PREPOLIMERO PARA EL C.L.B-325

confirma la creencia de que la resistencia de los elastómeros de poliuretano se debe en una elevada proporción a la contribución de enlaces distintos a los enlaces químicos primarios (52).

Paralelamente se ha determinado la influencia de la relación NCO/OH total del sistema para los cauchos líquidos - C.L. B-268 y C.L. B-101, así como la influencia de la relación NCO/OH de los distintos prepolímeros estudiados en cada caso.

En la tabla XXXIV se recogen los valores de las características de tracción y dureza correspondientes a las formulaciones de la tabla XXV, para un tiempo de reacción de 48 horas. La variación de propiedades frente a la relación NCO/OH total del sistema, para cada caucho, se representa en la figura 30. El comportamiento observado es análogo en los dos cauchos considerados, con ligeras diferencias entre ambos, que luego comentaremos. La carga de rotura aumenta a medida que lo hace la relación NCO/OH del sistema hasta el valor 1,1 en el que aparece un máximo, para relaciones NCO/OH superiores hay una disminución de carga de rotura. Los módulos y la dureza Shore A cambian de una forma similar a como lo hace la carga de rotura, aunque las variaciones observadas son menos acusadas en estas propiedades. Los alargamientos a la rotura disminuyen al aumentar la relación NCO/OH del sistema, con tendencia a estabilizarse para valores de dicha relación superiores a la

Influencia de la relación NCO/OH total para el C.L B-268 y C.L. B-101

	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Tiempo de reacción a 120°C., h.	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
Módulo al 100%, Kg/cm ²	7,2	12,2	17,9	20,4	12,0	6,8	7,1	8,9	11,5	10,7
Módulo al 200%, Kg/cm ²	9,1	16,2	27,5	37,2	23,1	13,5	13,1	16,5	23,6	18,8
Carga de rotura, Kg/cm ²	10,3	16,7	37,1	64,3	48,4	22,4	26,2	33,3	58,5	48,9
Alargamiento a rotura, %	556	495	440	386	400	662	668	570	445	430
Dureza Shore A	40	47	53	50	42	33	40	41	43	42
NCO/OH total	0,87	0,93	1,0	1,1	1,2	0,87	0,93	1,0	1,1	1,2

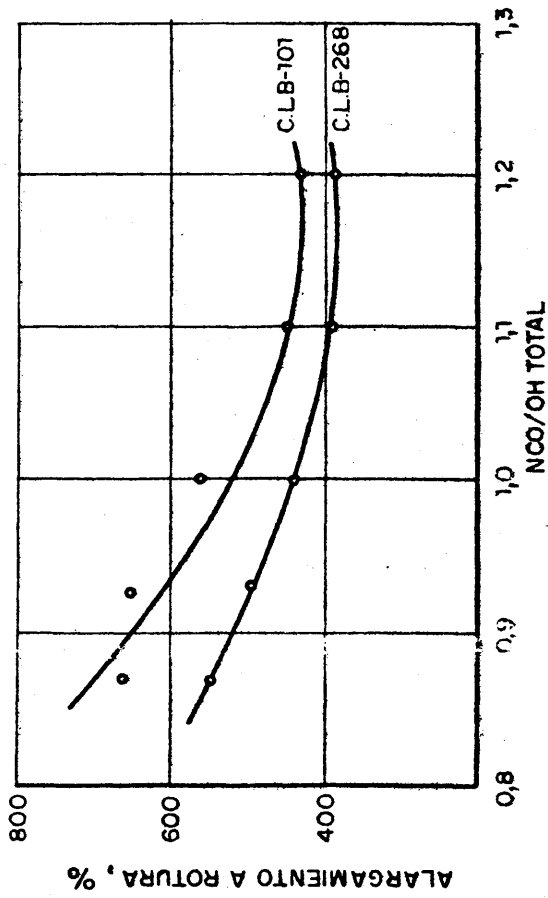
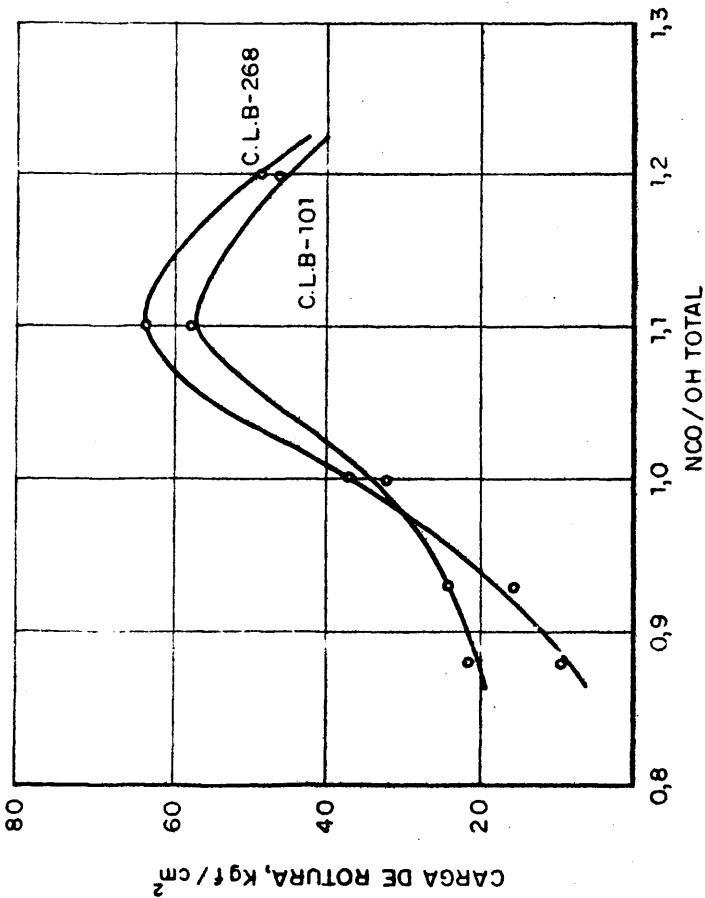
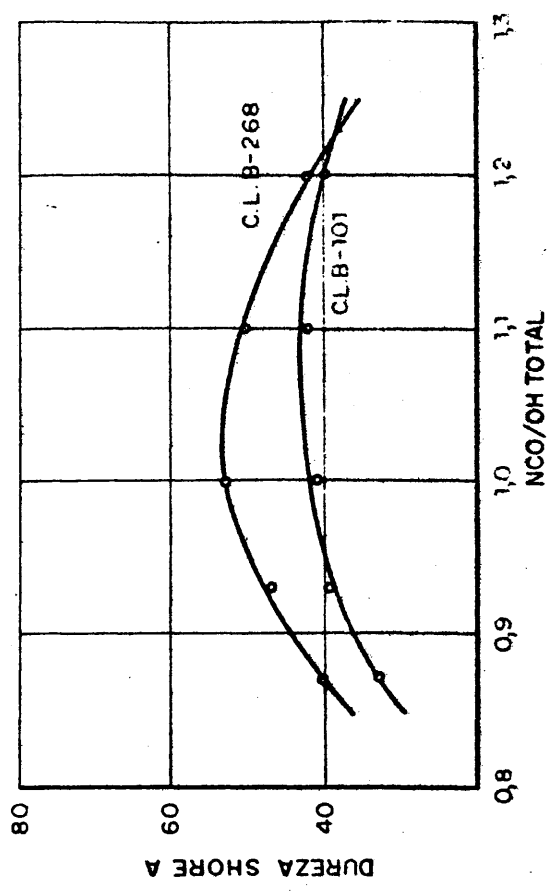
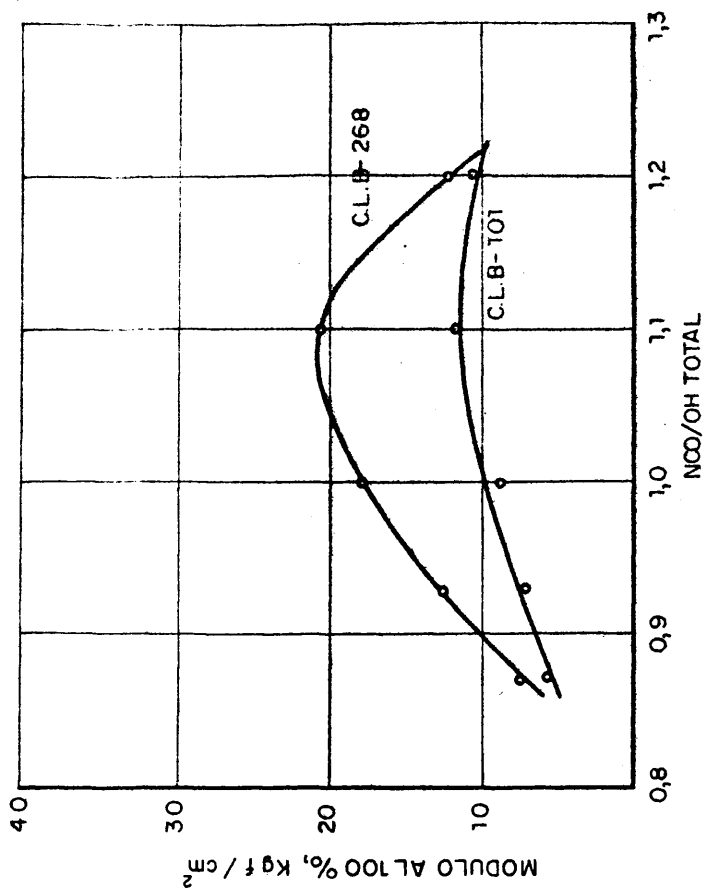


FIG. 30.- INFLUENCIA DE LA RELACION NCO/OH TOTAL PARA EL C.L.B-268 Y C.L.B-101

unidad. El óptimo de propiedades se alcanza para una relación NCO/OH total del sistema próximo a 1,1, que concuerda con el valor obtenido al estudiar dicha relación en el C.L. B-325. - La caída en cuanto a características de tracción observadas - para la relación NCO/OH = 1,2 puede ser debido a que al aumentar la proporción de puentes de entrecruzamiento se reduce la orientación de las cadenas y se limita la contribución de las fuerzas intermoleculares.

La influencia de la relación NCO/OH de los prepolímeros correspondientes al C.L. B-268 y C.L. B-101 se ha estudiado - tomando como formulaciones base las indicadas en las tablas - XXVI y XXVII respectivamente. El estudio realizado es equivalente al descrito para el C.L. B-325, es decir, la relación NCO/OH del prepolímero se ha variado en el mismo intervalo - 2,9 - 7,4 para cada relación total del sistema de 1 y 1,1.

En la tabla XXXV se reflejan los resultados experimentales correspondientes al C.L. B-268, cuya representación gráfica se indica en la figura 31. Las características mecánicas del C.L. B-101 se dan en la tabla XXXVI y su representación gráfica en la figura 32. El comportamiento es equivalente en ambos cauchos, aunque se observan variaciones cuantitativas, que se comentarán al hacer el estudio comparativo entre ellos. En general, la carga de rotura aumenta a medida que - aumenta la relación NCO/OH del prepolímero, alcanzándose un -

Influencia de la relación NCO/OH del prepolímero para el C.L. B-268

	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	
Tiempo de reacción a 120°C., h.	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	
Módulo al 100%, Kg/cm ²	15,1	17,9	34,5	39,7	40,6	17,5	20,4	28,5	42,8	23,6	
Módulo al 200%, Kg/cm ²	34,1	27,5	48,2	-	49,7	28,9	37,3	47,2	73,7	46,5	
Carga de rotura, Kg/cm ²	34,1	37,1	49,9	53,1	49,8	48,7	76,6	86,9	81,4	56,1	
Alargamiento a rotura, %	466	440	325	260	240	533	386	270	240	240	
Dureza Shore A	51	53	58	61	67	48	50	51	56	59	
<hr/>											
NCO/OH del prepolím.	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4	
<hr/>											
NCO/OH total	←		1		→		←		1,1		→
<hr/>											

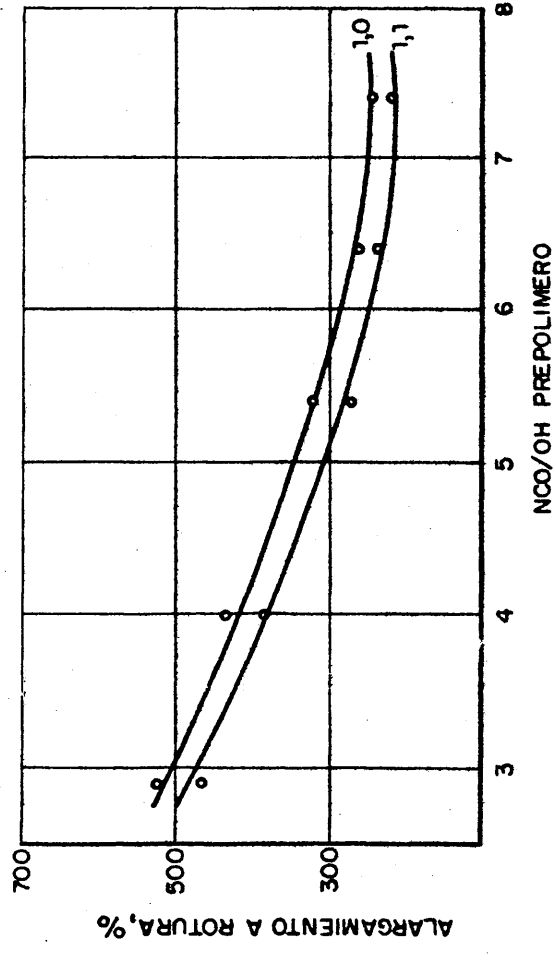
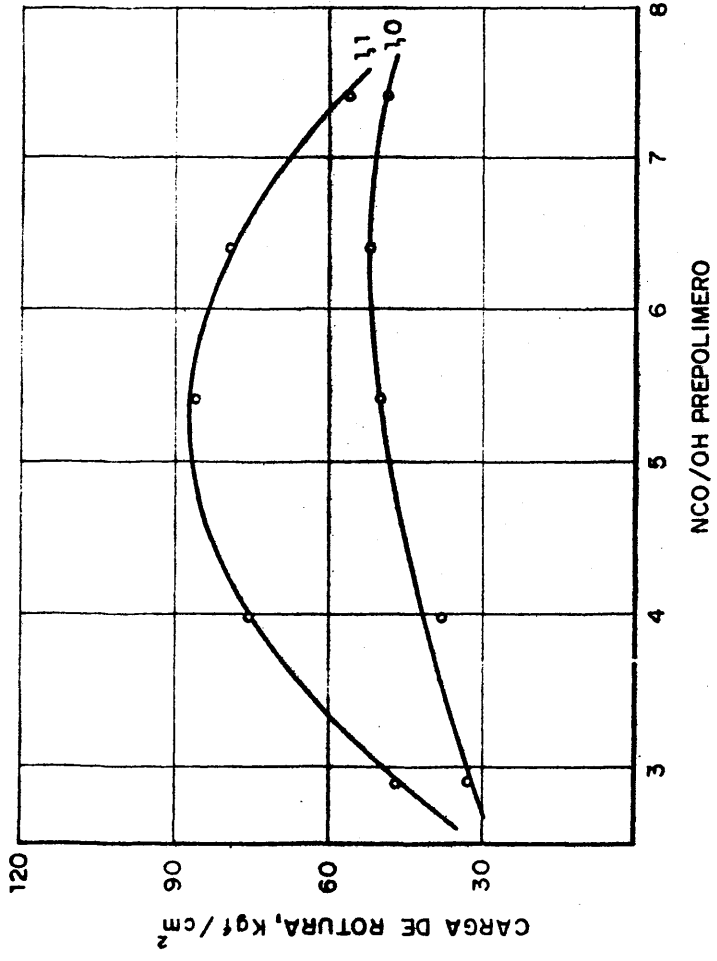
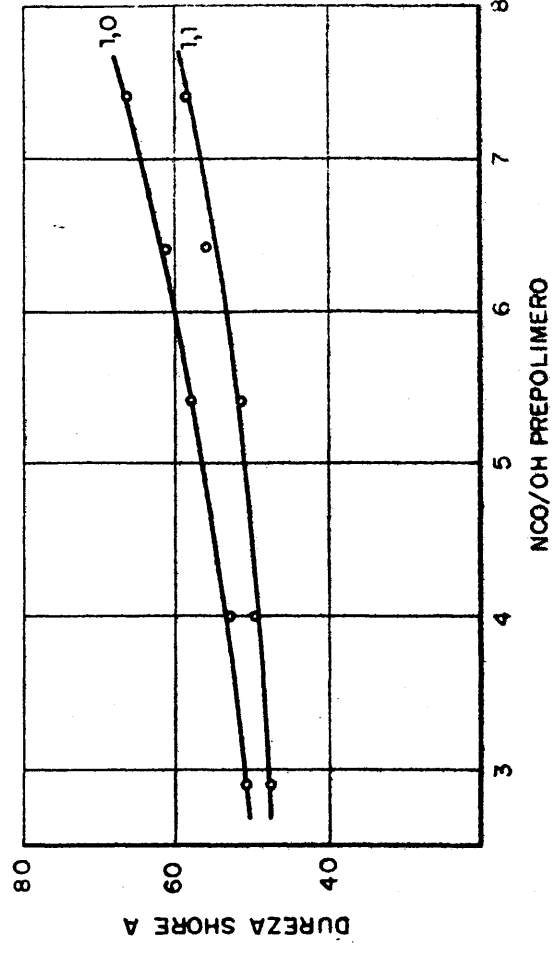
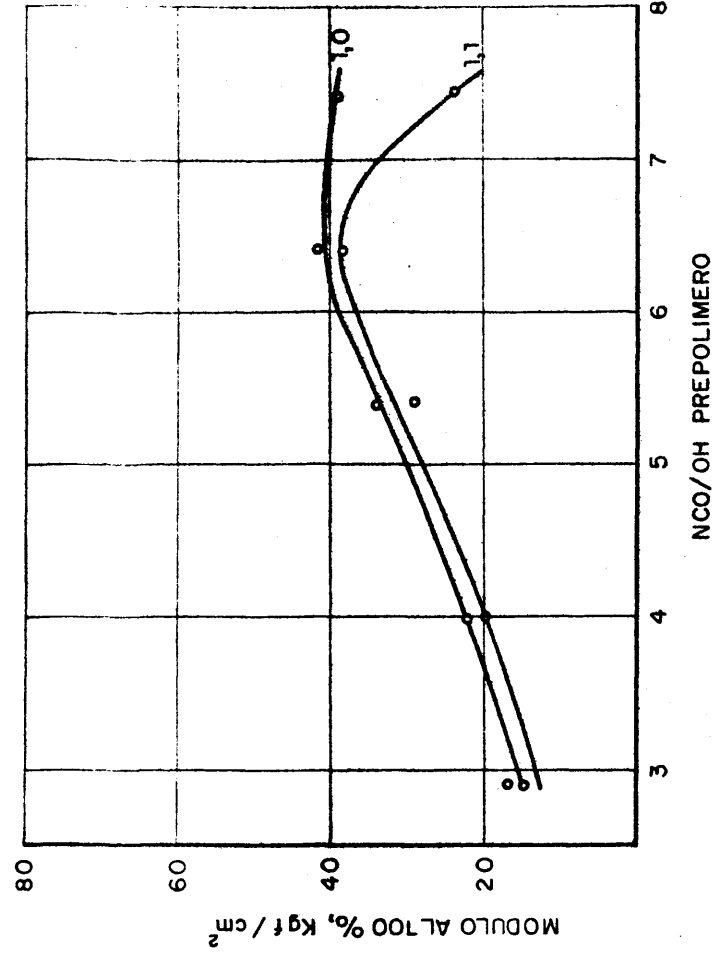


FIG. 31.- INFLUENCIA DE LA RELACION NCO/OH DEL PREPOLIMERO PARA EL C.L.B- 268

Influencia de la relación NCO/OH del prepolímero para el C.L. B-101

	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Tiempo de reacción a 120°C., h.	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
Módulo al 100%, Kg/cm ²	8,4	8,9	16,2	14,0	10,2	8,0	11,5	13,8	13,8	18,2
Módulo al 200%, Kg/cm ²	14,4	16,5	26,8	24,3	12,9	13,8	23,6	30,4	28,1	34,2
Carga de rotura, Kg/cm ²	31,2	33,3	47,6	38,2	14,7	32,2	58,5	54,9	42,4	49,1
Alargamiento a rotura, %	600	570	530	490	425	675	445	410	450	370
Dureza Shore A	36	41	47	47	47	35	43	41	44	46
NCO/OH prepolímero	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4	2,9	4,0	5,4	6,4	7,4
NCO/OH total										

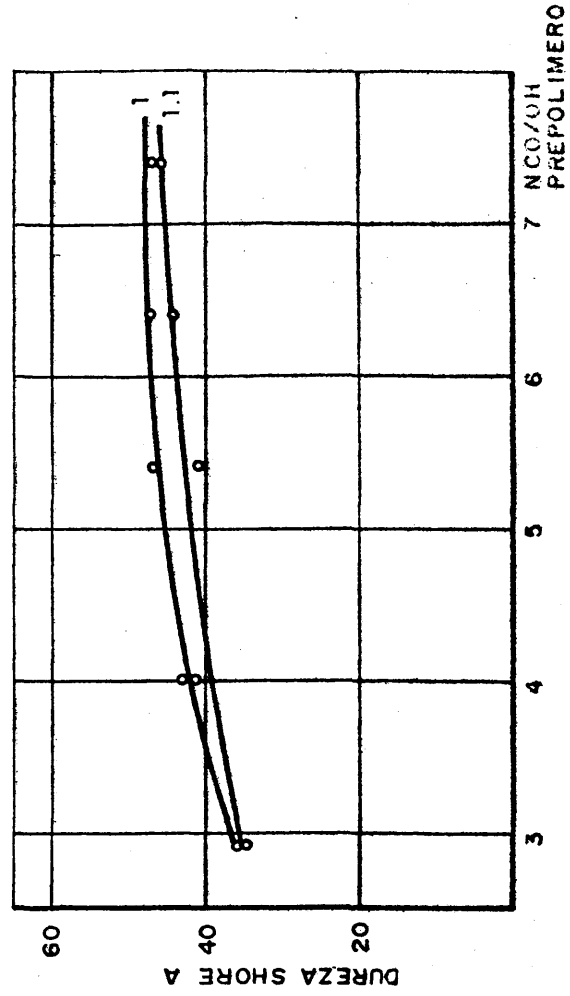
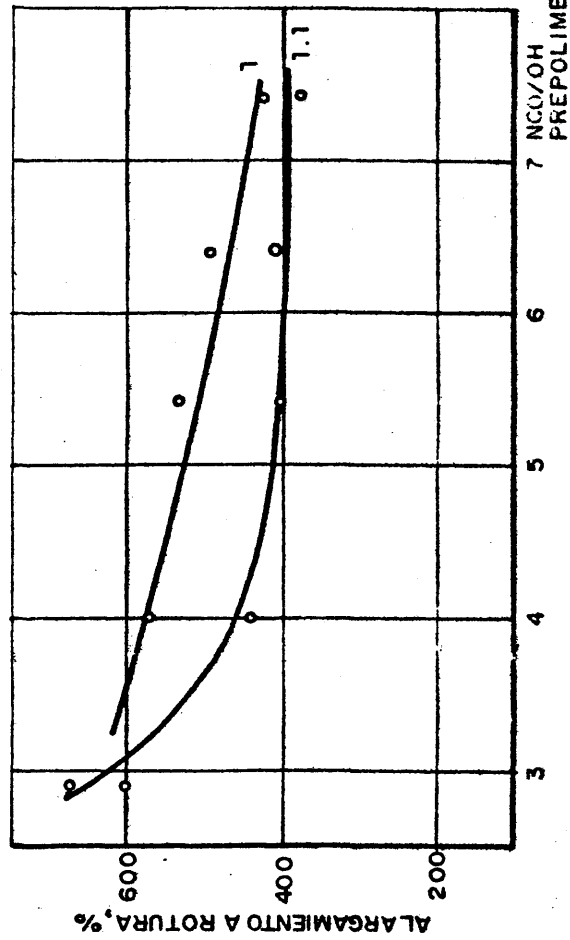
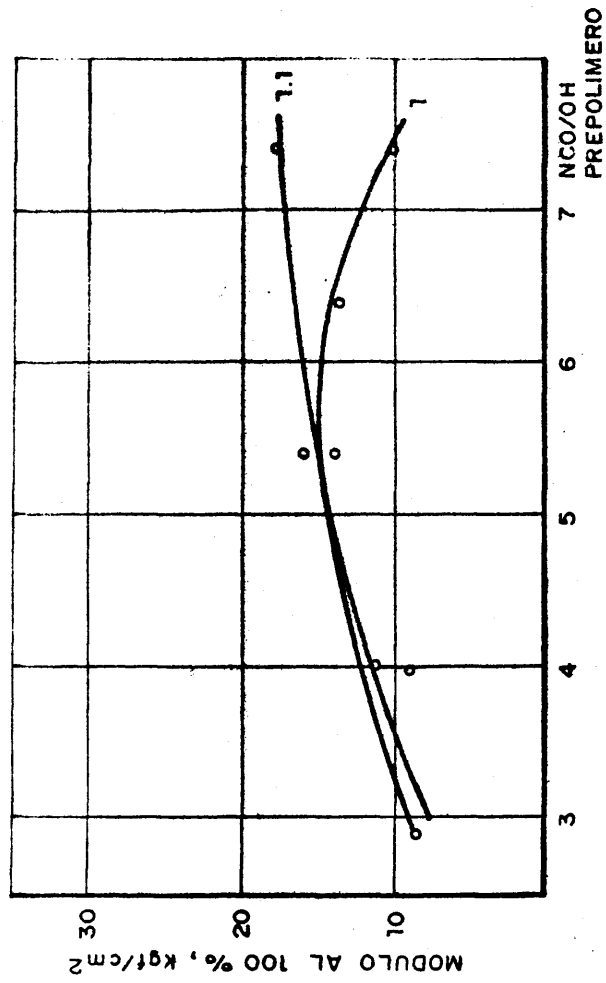
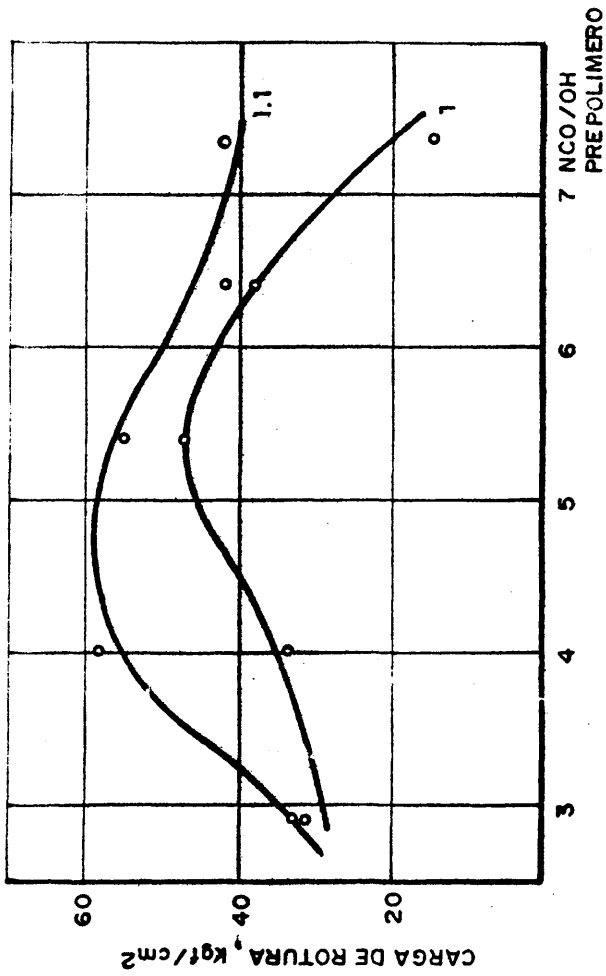


FIG. 32.- INFLUENCIA DE LA RELACION NCO/OH DEL PREPOLIMERO PARA EL C.L.B.-101

máximo para dicho valor entre 4 y 5,4, estando desplazado hacia éste valor en el caso del C.L. B-268, en tanto que en el C.L. B-101 dicho máximo de carga de rotura se encuentra en el valor 4. Para valores superiores se observa una caída de la carga de rotura. Este hecho es repetitivo respecto al C. L. B-325, por lo que se puede interpretar según se ha descrito anteriormente. El producto entrecruzado no puede considerarse como una estructura geométrica uniforme. Puesto que las cadenas se entrecruzan al azar, posiblemente muchas de ellas puedan experimentar cierta extensión al entrecruzarse y unos segmentos serán más cortos que otros. El número de cadenas deformadas aumenta a medida que el grado de entrecruzamiento aumenta. Es por tanto razonable suponer que una rotura puede propagarse a través de la probeta cuando las condiciones son tales que la rotura de una cadena puede provocar la de una segunda, y ésta la de una tercera y así sucesivamente. Al romperse una cadena, la carga que actuaba sobre ella ha de ser compartida por las cadenas adyacentes. Si se da el hecho de que una de estas está ya deformada suficientemente, se romperá, y por tanto, a medida que el número de cadenas deformadas aumenta, la rotura se propagará más rápidamente. Este mecanismo propuesto por F. Bueche (55), para explicar el comportamiento en cuanto a tracción-deformación de los elastómeros convencionales, es aplicable al hecho experimental que comentamos. Los

alargamientos tienden a disminuir al incrementarse la relación NCO/OH, en tanto que la dureza y los módulos aumentan al hacer lo esta relación. Al aumentar la relación NCO/OH en el prepolímero, se incrementa el número de grupos uretanos, dando lugar a mayor número de fragmentos rígidos, a la vez que se reduce la longitud y movilidad de dichos fragmentos lo que conduce a una mayor dureza y a una disminución de alargamientos.

5.4. Influencia del peso molecular

Los resultados experimentales que se acaban de describir permiten optimizar las formulaciones de cada caucho líquido estudiado, al cuantificar las variables que inciden de forma directa sobre las propiedades mecánicas de los poliuretanos resultantes de cada formulación. La elección de la combinación de formulaciones estudiadas se hizo sobre la base de equivalencia entre las mismas, para poder determinar simultáneamente con la optimización individual la influencia del peso molecular del polímero base sobre las características mecánicas finales, al poder comparar fórmulas cuya única diferencia radica en el tipo de caucho líquido empleado como polímero base, cuyo parámetro molecular característico diferencial es precisamente el peso molecular del mismo.

En la figura 33 se representa el cambio de características de tracción y de dureza Shore A, frente al peso molecular,

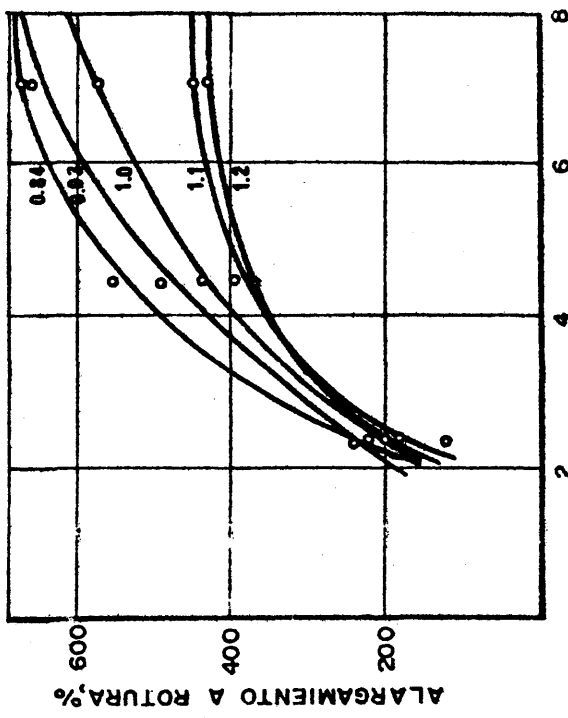
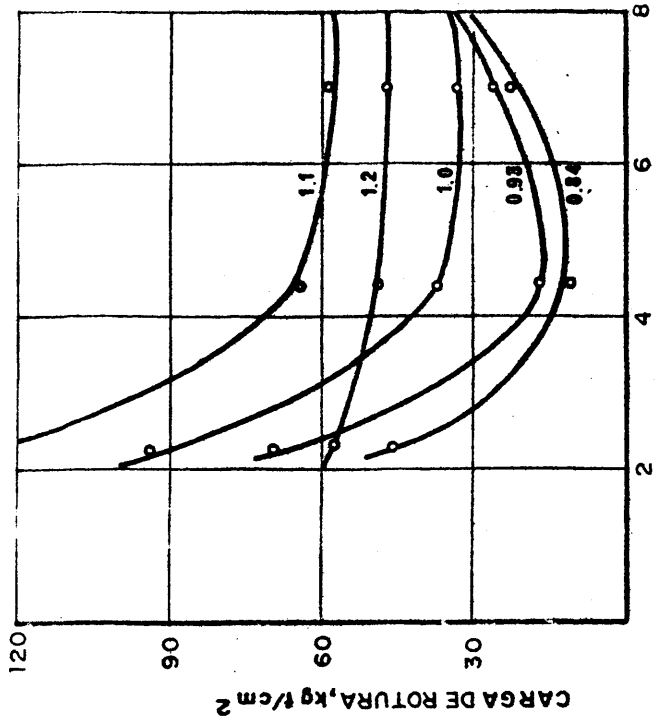
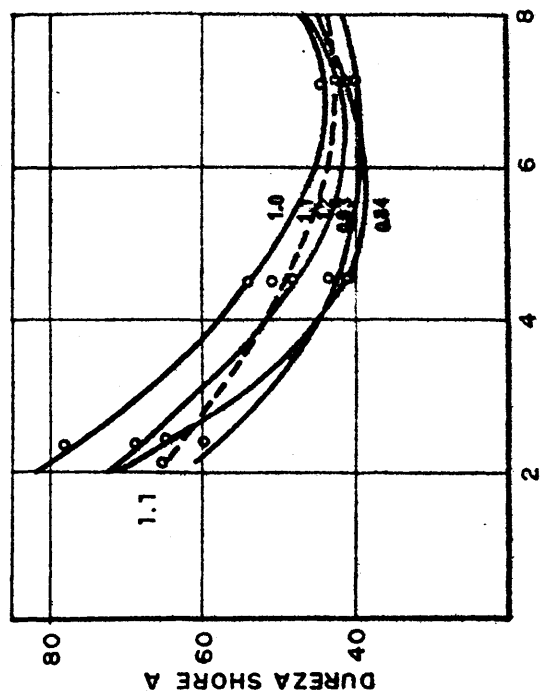
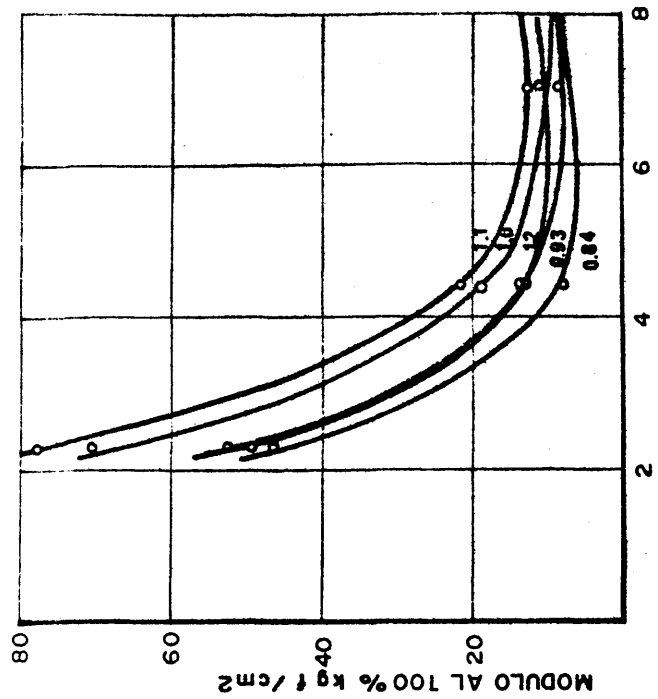


FIG. 33 INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR

para una relación NCO/OH del prepolímero constante e igual a 4. Cada curva corresponde a una relación NCO/OH del sistema.

Los valores de los módulos, carga de rotura y dureza disminuyen a medida que aumenta el peso molecular del polímero base. Los alargamientos a la rotura aumentan con el peso molecular. Este comportamiento pone de manifiesto la influencia que los enlaces secundarios tienen sobre las propiedades finales de los elastómeros de poliuretano. Al aumentar el peso molecular, la densidad de entrecruzamiento disminuye y en el mismo sentido disminuyen las características mecánicas, no sólo por el hecho de una menor densidad de entrecruzamiento, sino también por el distanciamiento mayor existente entre los grupos polares uretanos. El aumento de alargamiento a la rotura con el incremento del peso molecular se debe al hecho de que la rotura implica una orientación de las cadenas en toda su extensión. Los fragmentos de cadena entre puentes adyacentes son tanto mayores, cuanto mayor sea el peso molecular de partida, por lo que al aumentar éste la rotura tiene lugar para alargamientos mayores.

La aparición de un mínimo en la carga de rotura para relaciones NCO/OH totales inferiores a la unidad, puede ser debido al carácter termoplástico puesto de manifiesto en todas las formulaciones con defecto de isocianato. En tales condiciones de reacción predomina la influencia del peso molecular

del producto de partida, excepto para pesos moleculares bajos, en los cuales la proporción relativa de segmentos de uretano - dan rigidez suficiente para alcanzar valores de carga de rotura anormalmente elevados.

6. Resumen y Conclusiones

El estudio tecnológico realizado sobre la elaboración - de elastómeros de uretano en una y dos etapas, a base de -- α .w- poliisobutilenglicoles y diisocianato puede resumirse - como sigue:

1. Para cada sistema toluendiisocianato/caucho líquido hidroxitelequérico preparado en una etapa, las propiedades mecánicas de los productos finales dependen de la relación NCO/OH, habiéndose fijado el valor óptimo de dicha relación en 1.1.

2. El empleo de catalizadores reduce el tiempo de reacción y mejora las características mecánicas de los productos - obtenidos. El catalizador más eficaz ha resultado ser el nafenato de cobalto, en proporción de 0.4 por 100 sobre el polímero base.

3. El empleo de difenilmetanodiisocianato aumenta las

características mecánicas de los poliuretanos resultantes, aunque reduce la vida útil de la mezcla y dificulta la desgasificación de la misma.

4. Respecto a la influencia del peso molecular del polímero de partida sobre las características mecánicas se ha podido confirmar que el caucho líquido C.L.B-325, de peso molecular 2320 presenta en conjunto las mejores características mecánicas. Al aumentar el peso molecular aumenta el alargamiento a la rotura y disminuyen los módulos y la dureza.

5. La preparación de elastómeros de poliuretano en dos etapas, a base de cauchos líquidos hidroxitelequéricos, toluendiisocianato y butanodiol como agente extendedor da lugar a productos con mejores características mecánicas que los obtenidos en una etapa. Las propiedades finales dependen de la relación NCO/OH total del sistema y de dicha relación para cada prepolímero.

6. Se ha optimizado la relación NCO/OH total del sistema, habiéndose fijado en 1.1, confirmándose la hipótesis expuesta en los fundamentos teóricos, en la que se preveía la necesidad de un ligero exceso de isocianato para lograr el entrecruzamiento por puentes alofanatos. La relación NCO/OH del prepolímero se ha fijado en 4, valor concordante con el en -

contrado en la bibliografía.

7. La influencia del peso molecular sobre las propiedes mecánicas finales sigue la misma tendencia observada en los poliuretanos obtenidos en una etapa. El óptimo de propiedades se logra con el caucho líquido C.L. B-325 de peso molecular 2320.

CONCLUSIONES GENERALES

La investigación realizada para preparar nuevos cauchos líquidos hidroxitelequéricos, y el estudio tecnológico de los mismos, puede resumirse en las siguientes conclusiones:

1) Se ha comprobado que la ozonolisis de los cauchos - butílicos tiene lugar de forma total y selectiva respecto a - los dobles enlaces presentes, dando lugar a productos líquidos, con una función ácido y una función cetona respectivamente, a cada extremo de la cadena. Los pesos moleculares de los pro - ductos de la ozonolisis dependen de la insaturación del caucho original.

2) La reducción de los productos de la ozonolisis no - afecta cuantitativamente al peso molecular ni a la funcionalidad de los mismos, y conduce a polímeros hidroxitelequéricos de funcionalidad dos.

3) Los cauchos líquidos preparados pueden emplearse como polímeros base para la obtención de cauchos de poliuretano, en una o dos etapas, al hacerlos reaccionar con diisocianatos. Los poliuretanos obtenidos en una etapa presentan bajas características mecánicas. Estas pueden mejorarse con el empleo de naftenato de cobalto como catalizador. Las propiedades de los

poliuretanos en dos etapas son superiores y dependen de la relación NCO/OH del sistema y del prepolímero.

4. El peso molecular del caucho líquido utilizado influye sobre las propiedades finales del poliuretano obtenido. La carga de rotura óptima se logra con el caucho líquido de menor peso molecular. Al aumentar éste aumenta el alargamiento a la rotura y disminuyen la carga de rotura, los módulos y la dureza.

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

- 1) E.A. Sheard, Paper nº 5, Boston Meeting, Division of Rubber Chemistry, American Chemistry Society (1972).
- 2) R.T. Humpidge, S.H. Morell, Proceed. Int. Rubber Conference, E-4, Brighton (1972).
- 3) C.A. Ura-neck, H.L. Hsieh, O. G. Buck, J. Polymer Sci., 46, 535 (1960).
- 4) L.R.G. Treolar, The Physics of Rubber Elasticity, Oxford University Press (1967).
- 5) David M. French, Rubber Chem. Techn. 42, 1, 71 (1969).
- 6) J.P. Berry y S.H. Morell, Polymer, 15, 521 (1974).
- 7) Arco Chemical Co. Division of Atlantic Ricchfield, Polybd. Liquid Resins, Product Bulletin BD-1, 32 (1970).
- 8) H.A. Pfisterer, D.C. Edwards, R.H. Wunder, Proc. 4º Intl. Synthetic Rubber Symposium Londres, (1969), pág. 9-14, 98-99.
- 9) T. Dolezal, D.C. Edwards, R.M. Wunder, Rubber World, 158 (1), 46-51.
- 10) T.J. Daniel, Journal of the IRI, lic. 253 (1972).
- 11) C.R. Mc. Intosh y col., Belg. Pat. 636,565 (Dic. 16, (1963); Phillips Petroleum Co., Bri. Pat. 711,512 (Jul. 7, - (1954); J. Blaine y col. Fr. Pat. 1,332,622 (Jul.19, 1963);

E.I. du Pont, Bri. Pat. 963,075 (Jul. 8, 1964); W.W. Crouch
U.S. Pat. 2,631,175 (Marzo 10, 1953).

- 12) UNE 53558/73; ISO TC/45 Proyecto 1246 E, 1967.
- 13) ASTM - D 1149 - 55 T.
- 14) J. Rehner, J. Ind. Engng. Chem. 36, 46 (1944).
- 15) A. Mailler y col., Bull Soc. Chim. Fr., 549 (1963).
- 16) R. Pantrat, Rev. Gen. Caout. Plást. 45(6), 739 (1968)
- 17) S.G. Gallo y col., Ind.Engng.Chem. 29, 951 (1948).
- 18) T.S. Lee y col., Anal. Chem. 22, 955 (1950).
- 19) E. Margorie, J. Appl.Polym.Sci. 14, 827 (1970).
- 20) MacNall, Eby, Anal. Chem. 29, 951 (1957).
- 21) Huggins, M.L., J.Am.Chem.Soc. 64, 2716 (1942).
- 22) Flory, P.J., J. Am. Soc. 65, 372 (1943).
- 23) J. Rehner, P. Gray, Ind. Engng. Chem. 36, 368 (1944).
- 24) J. Rehner Jr, Ind. Engng. Chem. 36, 118 (1944).
- 25) P.W. Allen, Techniques of Polymer Characterization
Londres (1959).
- 26) G.M. Guzmán, Aportación al estudio del peso molecu
lar y de la distribución de tamaños moleculares en altos polí-
meros, P.J.C., Madrid (1956).
- 27) G.V.Schulz, 2. Phycs. Chem. A, 179, 321 (1937);
B, 46, 137 (1940).
- 28) S. Flissar, E. Briner, Helv. Chim. Acta, 44, 1088
(1961).
- 29) Kendall y Mann, J. Polymer Sci., 19, 503 (1956).

- 30) Allyson y Stanley, Anal. Chem., 24, 620 (1952).
- 31) Salomon y Schee, J. Polymer Sci., 14, 161 (1954)
- 32) H.L. Dismore, D.C. Smith, Anal. Chem. 20, 11 (1948)
- 33) Hung Ya Che, J.E. Field, Polymer Letters 5, 501 (1967).
- 34) F.C. Stehling, K.W. Bartz, Anal. Chem. V. 8., - nº 11, 1467 (1966).
- 35) H.R. Roe y J. Mitchell, Anal. Chem. 23, 1758 (1951)
- 36) R.L. Maute y M.L. Owens, Anal. Chem. 28, 1312 (1956)
- 37) J.S. Fritz y N.M. Lisicki, Anal. Chem. 23, 589 (1951)
- 38) A. Macías y B. Rubio, Rev. Plást. Mod. 28, 214, 537-554 (1974).
- 39) F.L. Greenwood, Ind. Engn. Chem., Anal. Ed. 17, 146 (1945); J. Org. Chem. 20, 803 (1955).
- 40) E. B. Jones y C.S. Marvel, J. Polymer Sci., A, 2, 5313 - 5318 (1964).
- 41) C.L. Ogg y col., Ind. Engng. Chem., Anal. Ed., 17, 395 (1945).
- 42) UNE 53180 h. 2.
- 43) J. Fontán. Anuario Rev. Plást. Mod., 42 (1972)
- 44) O. Bayer, Modern Plastics, 27, 149 (1947).
- 45) O. Bayer y col., Rubber Chem. and Techn., 23, 812 (1950).
- 46) E. Muller y col., Rubber Chem. and Techn. 26, 493 (1953).
- 47) U.S. Pat. 2, 266,777, 1941; U.S. Pat. 2, 248,637, 1942; U.S. Pat. 2, 284, 896, 1942; U.S. Pat. 2, 511,544 1950.

48) Br. Pat. 580,524, 1948.

49) J.H. Saunders, K.C. Frisch, Polyurethanes, Chemistry and Technology, Interscience Publishers, Inc., N.Y. 1962-1964.

50) P. Wright, A. P. C. Cumming, Solid Polyurethanes - Elastomers, Maclaren, Londres, 1969.

51) P.F. Bruins, Polyurethane Technology, Interscience Publishers, N.Y., 1969.

52) K.A. Pigott, J. Chem. Engng. Data. V. 5, nº 3, 391 (1960).

53) J.A. Verdol y col., Rubber Age 98, 7, 57-64 (1966); Rubber Age 98, (8) 62-68 (1966).

54) P.J. Flory, Ind. Engng. Chem., 38, 417 (1946).

55) Bueche, Physical Properties of Polymer, cap. X, - Interscience, N.Y., 1962.