

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
inéditas



TESIS DOCTORAL

**Estudio cinético de las polimerizaciones aniónicas de
isopreno y metacrilato de metilo iniciadas con compuestos
organo-alcalinos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María Alvariño Herrero

Madrid, 2015



5310318537

5411
ALV

X-53-319478-1

ESTUDIO CINETICO DE LAS POLIMERIZACIONES ANIO-
NICAS DE ISOPRENO Y METACRILATO DE METILO INI-
CIADAS CON COMPUESTOS ORGANO-ALCALINOS

M E M O R I A

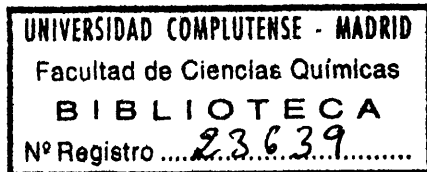
que presenta

JOSE M^a ALVARIÑO HERRERO

para aspirar al grado

de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO

del

PATRONATO "JUAN DE LA CIERVA" DE INVESTIGACION TECNICA

a mis padres...

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

De una manera global, el transcurso de una polimerización se caracteriza por un aumento constante de tamaño de las macromoléculas, originado por reacciones sucesivas de moléculas de monómero con el extremo final activo de aquéllas. En polimerización por adición, la naturaleza del átomo de carbono que, normalmente, soporta dicho extremo activo, se suele tomar como criterio para distinguir entre los diversos tipos de polimerización, a saber: a) polimerización radical, en que el carbono final lleva un electrón desapareado; b) polimerización catiónica, si está positivamente cargado; c) polimerización aniónica, si lleva una carga negativa, y d) polimerización por coordinación, cuando el extremo final de la cadena polimérica está unido a un complejo de coordinación.

Mientras que la distinción entre polimerización radical e iónica (en general) es nítida, aunque la primera etapa de la polimerización (iniciación) puede producir especies que correspondan a ambas definiciones, es poco precisa, en cambio, la separación entre mecanismos iónicos y de coordinación. En efecto, la carga positiva o negativa del extremo final de la cadena en polimerización iónica, está compensada -- por la de signo contrario que soporta el llamado "contra-ión".

Si éste no está alejado del extremo de la cadena, se constituye un par iónico, el cual se puede confundir con la especie que polimeriza en el mecanismo de coordinación, si dicho par iónico está muy asociado. Inversamente, un complejo de coordinación muy polar no se distingue de un par iónico.

Un criterio mejor para diferenciar el par iónico de la especie extremo de cadena-complejo de coordinación, puede ser la naturaleza del enlace que une el C final de la cadena con el átomo o grupo con que está asociado: un enlace fundamentalmente iónico se asimilaría a una polimerización iónica, mientras que si en tal enlace predomina el carácter covalente se dice que el mecanismo es de coordinación.

Dentro de las polimerizaciones iónicas, el extremo-final se denomina "ión carbonio" en un proceso catiónico, es decir si la cadena se puede representar por $-----C^+$, X^+ , y "carbanión" si el mecanismo es aniónico, en cuyo caso el final de cadena será $---C^-$, M^+ . X^- y M^+ son los respectivos contra-iones.

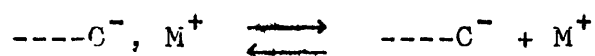
Tres son las etapas fundamentales en polimerización por adición. En la primera etapa o iniciación se forman los centros activos para la polimerización. Sigue la propagación, o adición sucesiva de moléculas de monómero a los centros activos formados en la etapa anterior. Y, finalmente, la terminación consiste en la pérdida de actividad de crecimiento de las macromoléculas.

Aunque una cadena que está creciendo en un momento dado es, por supuesto, activa en tal sentido, se reserva la denominación de "polímeros vivos" a aquellos que mantienen su actividad, por lo menos, mientras exista monómero sin consumir en el sistema en cuestión. Los polímeros a los que se reserva este nombre suelen ser frecuentemente estables durante un tiempo considerablemente mayor del necesario para llevar la polimerización a conversión total. Una vez perdida la actividad, el polímero vivo se transforma en "polímero muerto". Desde este punto de vista podemos distinguir todavía otro tipo de especie polimérica, frecuentemente en equilibrio con el polímero vivo, y capaz de crecer con su propia velocidad, la cual, sin embargo, es considerablemente menor que la de la especie viva, por lo cual no suele contar a efectos cinéticos. El correspondiente polímero se denomina "dormido" y es importante no confundirlo con la especie muerta.

La existencia de estos tres tipos de especies está comprobada sobre todo en la polimerización por vía aniónica. Aunque ya hacia 1930 se habían publicado trabajos sobre algunos sistemas a los cuales se podría aplicar la denominación de vivos, fué Szwarc en 1956 quién redescubrió este tipo de polimerización sin terminación, describiendo un polí-estireno vivo, obtenido en tetrahidrofurano con naftaleno-sodio como iniciador. Posteriormente se ha demostrado la existencia de otros polímeros vivos en diversos sistemas.

Desde un punto de vista amplio, se pueden considerar también como especies vivas a los sistemas de iniciación de polimerización aniónica con suficiente estabilidad, asignándoles un grado de polimerización unidad.

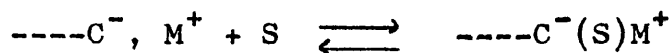
Dependiendo de la naturaleza del contra-ión, así como de la polaridad del disolvente, las especies vivas pueden, a su vez, ser de varios tipos, que pueden coexistir en algunos casos. Un disolvente suficientemente polar, puede ser capaz de disociar el par iónico en iones libres



es decir, el equilibrio estaría desplazado a la derecha en tales disolventes. Dada la mayor reactividad, generalmente, de los iones libres respecto a los pares iónicos, incluso una pequeña proporción de aquéllos puede hacer que éstos últimos se comporten prácticamente como especies dormidas a todos los efectos. La propagación exclusivamente por iones libres no parece depender del disolvente en cuanto a su velocidad, y conduce a esquemas sencillos de reacción.

Por otro lado, en disolventes poco polares, el equilibrio antes considerado, puede estar desplazado a la izquierda, no existiendo virtualmente iones libres. En estas condiciones, el estudio cinético puede complicarse por la presencia de dos tipos de especies en equilibrio: pares iónicos de contacto y pares iónicos separados por el disolvente. Es de-

cir:



cada uno de los cuales puede crecer con su propia velocidad. La naturaleza del disolvente, S, del contra-ión, M^+ , y la temperatura ejercen su influencia sobre el equilibrio anterior, de forma que no se pueden adelantar consideraciones de tipo general, tanto más cuanto que el estudio de estos sistemas está todavía en sus comienzos.

Estos polímeros llevan, pues, una carga negativa en su carbono final más o menos fuertemente asociado al contra-ión, que suele corresponder a un metal de bajo potencial de ionización. Desgraciadamente, la reactividad del carbono final de cadena puede manifestarse frente a otra sustancia distinta del monómero, proceso que suele acarrear su destrucción (polímero muerto). Una serie estricta de condiciones ha de cumplir el sistema en el que se pretende obtener un polímero vivo si se quiere evitar su desactivación. Estas condiciones se refieren, por supuesto, a la ausencia de sustancias que puedan reaccionar con los grupos finales, tales como donadores de protones (agua, alcoholes, ácidos), oxígeno, anhídrido carbónico, etc., y también a evitar la posibilidad de isomerizaciones u otros procesos que puedan transformar la especie viva en otra menos estable. Si la polimerización se efectúa en solución, parece innecesario decir que el disolvente debe ser inerte frente a los carbaniones, lo cual delimita, por su

puesto, la posibilidad de elección del mismo a un corto número de ejemplos (ciertos hidrocarburos líquidos, un limitado número de éteres).

Una primera consecuencia de lo anterior es que todo este tipo de polimerizaciones se debe realizar fuera del contacto del aire, bien en sistemas convenientes de vacío, o en "atmósfera" de gases inertes convenientemente purificados (nitrógeno, gases "nobles"). La segunda consecuencia es que todos los reactivos con que se trabaja así como el material (generalmente vidrio) en que se llevan a cabo las polimerizaciones, deben estar exentos de las impurezas arriba citadas.

Sin embargo, no existen productos absolutamente puros, no se puede purificar totalmente un gas inerte y es inalcanzable el vacío absoluto. Sí es posible, en cambio, alcanzar unas condiciones "suficientes" de purificación y un vacío "adecuado" o "suficiente" significan que no se descarta la posibilidad de destrucción del polímero vivo, pero tal destrucción se ha reducido a sus límites más bajos, alcanzando solo una proporción muy pequeña del total de especies vivas.

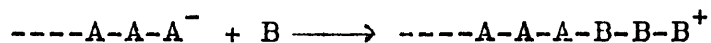
Las precauciones a tomar se han de extremar, hasta límites asombrosos, en estudios cinéticos en los cuales la reproducibilidad de los datos solo es posible con rigurosísimos métodos de purificación de reactivos, cuidadosa elección de las condiciones de polimerización y exclusión drástica del sistema de trazas de humedad, aire, etc., trabajando a una

presión total de gases no condensables del orden de 10^{-5} a 10^{-6} mm Hg. Ni siquiera después de varias horas de bombeo a esta presión y calentamiento de las paredes exteriores de los complicados aparatos utilizados con la llama del soplete de oxígeno, se consideran éstos preparados para recibir con garantías las soluciones de polímero vivo. Todavía es preciso un lavado de las paredes interiores del aparato con una solución de "purga" del propio iniciador o de otro carbanión análogo, para reducir a límites muy bajos las impurezas aún existentes y que se harán inertes al destruir los carbaniones de esta solución de purga. En las páginas que siguen a esta introducción se podrá apreciar hasta qué extremos se han llevado a cabo tales precauciones.

La monodispersidad de tamaños es condición que deben cumplir los sistemas poliméricos si se pretenden aplicar a ellos algunas consideraciones teóricas. Precisamente, este tipo de sistemas sin terminación son sumamente adecuados para obtener polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares. Aún admitiendo que el sistema responde a las especificaciones propias de un polímero vivo, se deben cumplir otras condiciones. Suponiendo que la velocidad de propagación sea independiente del tamaño, como es normalmente el caso, una primera condición es que la velocidad de iniciación sea lo bastante más rápida que la propagación como para que el número de cadenas se mantenga invariable desde el principio de la

polimerización. En segundo lugar, si el sistema consta de especies dormidas y vivas en equilibrio, debe ser la velocidad de intercambio suficientemente grande comparada con la de propagación, a pesar de lo cual este tipo de equilibrios conduce, invariablemente, a un ensanchamiento de la distribución. Otra condición se refiere a la uniformidad de concentración y temperatura en cada momento, y, por último, no debe haber despropagación, o si la hay debe ser despreciable frente a la propagación normal.

Otra posibilidad que ofrecen los polímeros vivos es la obtención de copolímeros de bloque, según el esquema



cuya consecución depende específicamente de la naturaleza del extremo final A^- y del monómero que va a entrar en el segundo bloque, B. También nosotros hemos hecho uso de esta posibilidad en la obtención de un copolímero de bloque isopreno-metacrilato de metilo.

La obtención de polímeros altamente estereoespecíficos se atribuyó exclusivamente durante mucho tiempo a ciertos sistemas de polimerización coordinada en fase heterogénea, es decir aquellos en que o bien el polímero que se forma o bien el propio sistema iniciador, son insolubles en el medio en -- que se encuentra el monómero. En los últimos años, sin embargo, se han obtenido por vía aniónica en determinadas condicio

nes poli-metacrilato de metilo prácticamente 100% sindiotáctico, y polidienos con elevadas proporciones de una de las posibles formas estructurales. Concretamente la obtención de un - poli-isopreno sintético con porcentajes de forma cis-1,4 próximos a los del caucho natural, se ha conseguido utilizando - alkil-litios como sistemas iniciadores e hidrocarburos como - disolventes. El problema de la estereoespecificidad en poli-- metacrilato de metilo y poli-isopreno ha sido asimismo objeto de nuestra atención.

El trabajo que se describe en las páginas de esta - Memoria ha sido realizado en el transcurso de tres años. Se - recogen en él los resultados correspondientes a investigacio- nes cinéticas de la polimerización de isopreno y metacrilato- de metilo, utilizando diversas técnicas experimentales muy finas de polimerización aniónica, que constituyen un apreciable avance en la metodología de estas reacciones. Se incluyen, -- asimismo, estudios estructurales de ambos polímeros, equili-- brios de asociación-disociación de poli-isoprenil-litio y dispersidad de tamaños en poli-isopreno y poli-metacrilato de metilo.

A fin de facilitar su exposición, dividimos esta Memoria en las siguientes partes:

III. ESTRUCTURAS DE LOS POLIMEROS

49

A. Isopreno

1. Asociación del poli-isoprenil-litio

a. Viscosidades en vacío

b. Resultados y discusión

2. Microestructura del poli-isopreno

a. Análisis por resonancia magnética nuclear.

b. Factores que influyen en la microestructura

i. Concentración de iniciador

ii. Temperatura

B. Metacrilato de metilo

1. Microestructura

a. Análisis por resonancia magnética nuclear

IV. DISPERSIDAD DE TAMAÑO MOLECULAR EN POLIMERIZACIONANIONICA

88

1. Fraccionamiento de poli-isopreno

2. Fraccionamiento de poli-metacrilato de metilo

V. ANALISIS CINETICO

103

1. Isopreno

a. Resultados en n-hexano y benceno

b. Discusión

Páginas

2. Metacrilato de metilo	
a. Resultados en tolueno/tetrahidrofurano	
b. Discusión	
VI. <u>RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES</u>	166
<u>Bibliografía</u>	171

I. TECNICAS GENERALES DE POLIMERIZACION ANIONICA

I. TECNICAS GENERALES DE POLIMERIZACION ANIONICA

1. Instalación de alto vacío

Todas las operaciones finales de purificación, ~~trans~~ferencia de líquidos, etc., precisan de la ausencia total de todo tipo de sustancias que puedan destruir las especies que inician y propagan la reacción, es decir, se precisa llevar a cabo tales procesos en atmósfera exenta en alto grado de dichos compuestos. Se puede utilizar una atmósfera de gas inerte altamente purificado, tales como nitrógeno, o un gas noble tal como argón, o se puede trabajar en alto vacío, entendiendo por tal aquél en el que la presión máxima debida a los gases "no condensables", en nitrógeno líquido, sea del orden de 10^{-5} mm. Hg. Se eligió esto último por sus mayores posibilidades.

Se requiere un dispositivo experimental con el que sea posible eliminar todo aquello que pueda destruir bien al iniciador ó al polímero vivo en crecimiento. Algunas impurezas, como agua, peróxidos, etc., pueden eliminarse en principio por métodos convencionales. No obstante, para las experiencias llevadas a cabo en este trabajo, aún trazas de dióxido de carbono, agua y oxígeno del aire deben ser excluidas. Una línea de alto vacío permite llevar a cabo tan rigurosas condi

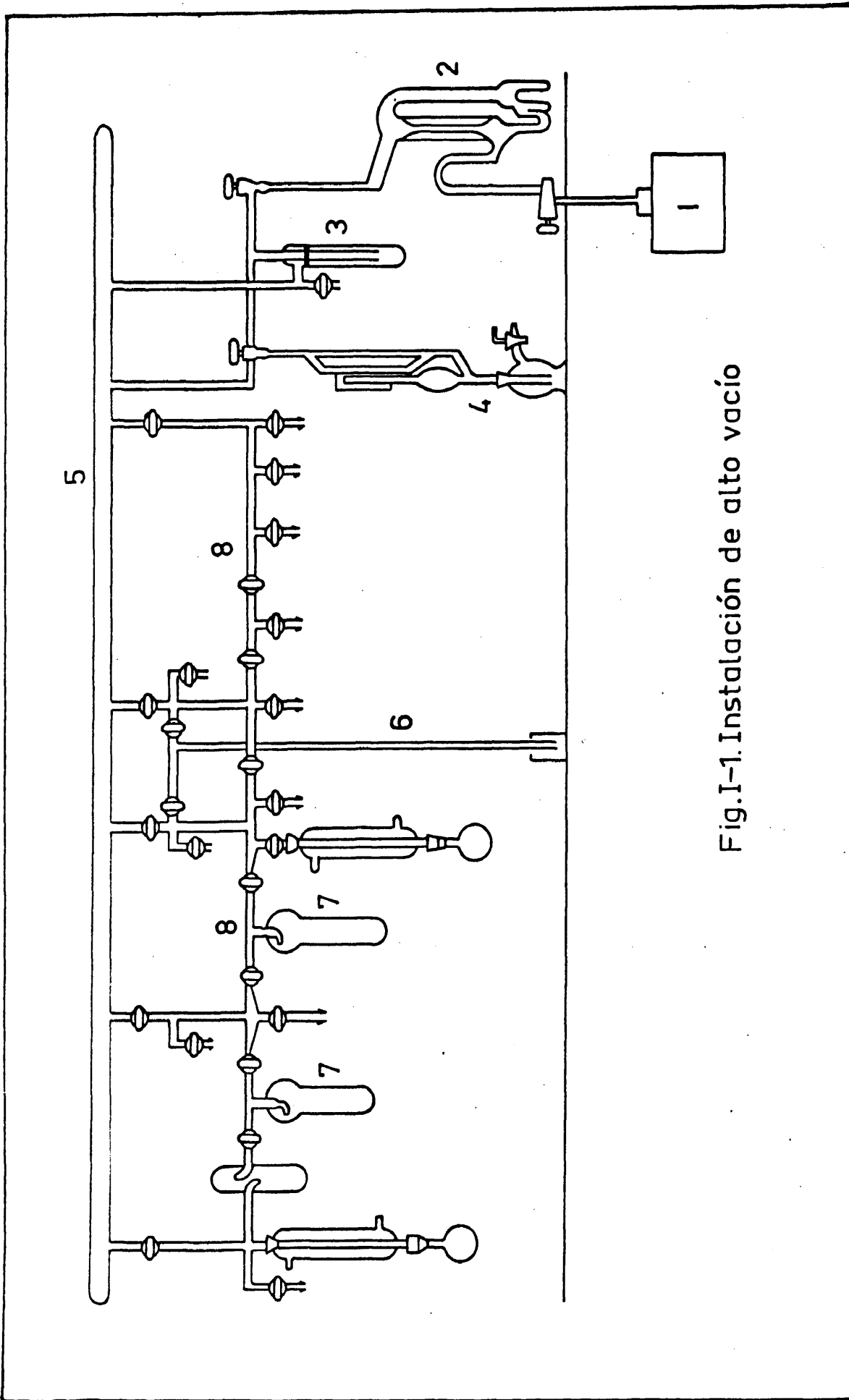
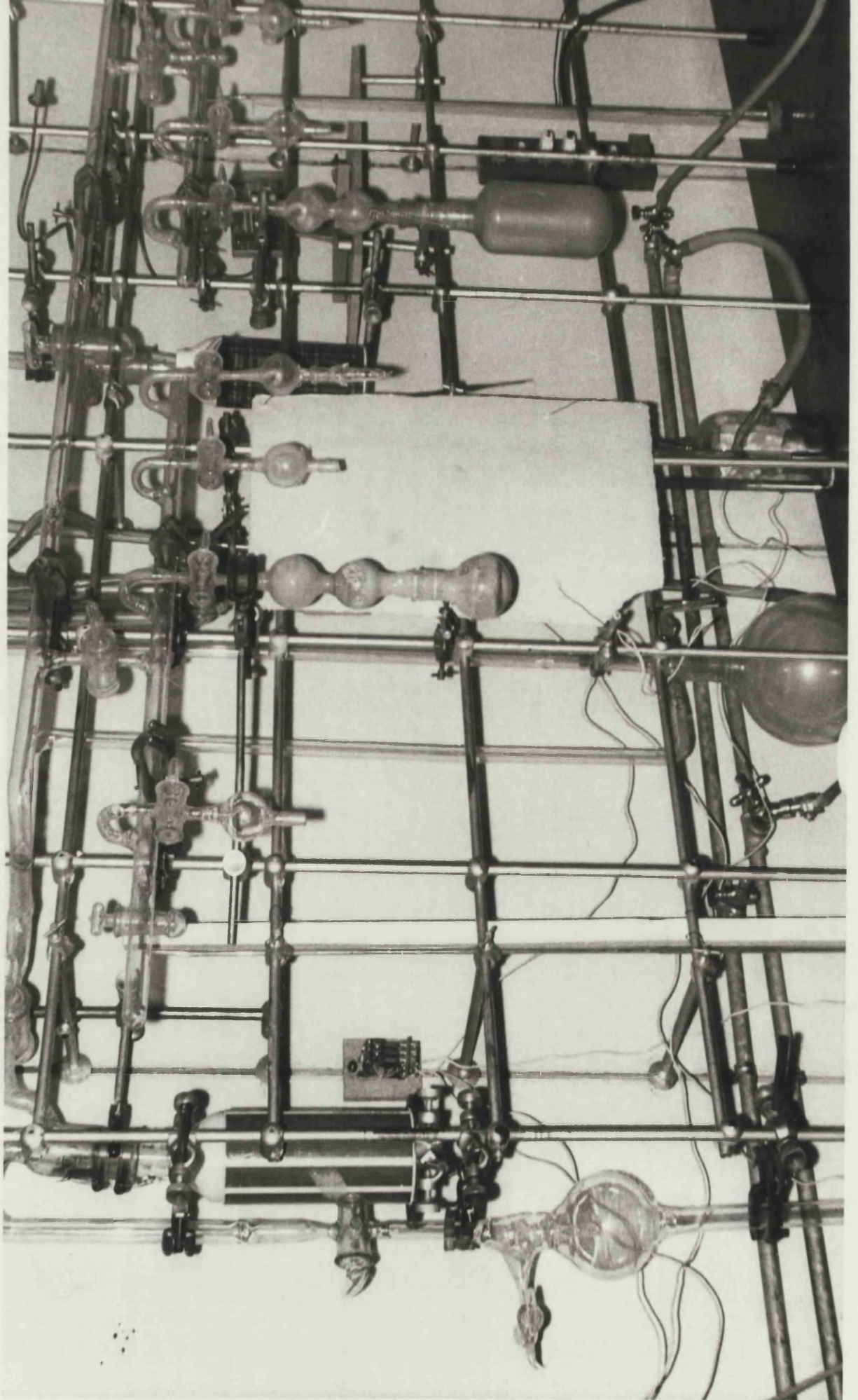


Fig.I-1. Instalación de alto vacío



ciones experimentales. Los números indicados entre paréntesis en la descripción que sigue se refieren a la figura I.1, que representa esquemáticamente dicho sistema. (v. también fotografía)

La línea de alto vacío (L.A.V.), primariamente consta de una bomba rotatoria de aceite (1) capaz de producir un vacío del orden de 10^{-1} a 10^{-2} mm. Hg. El vacío previo causado por esta bomba sirve para poner en marcha una bomba difusora de mercurio (2) que permite reducir la presión en el sistema a 10^{-5} - 10^{-6} mm. Hg. Se utilizan dos "traps" con nitrógeno-líquido, uno de ellos situado entre las bombas difusora y rotatoria (es decir, entre 1 y 2 no representado en la figura I.1) para eliminar cualquier sustancia que pueda alterar el aceite de esta última, y otro, (3), colocado entre la difusora y el manómetro McLeod, (4), con objeto de eliminar los gases condensables, de tal manera que la presión medida por dicho manómetro corresponda únicamente a oxígeno, nitrógeno y gases "nobles". Un segundo propósito de este último "trap" es evitar que los vapores de mercurio procedentes de la difusora se pongan en contacto con monómero, disolventes, etc.

El "aliviador" o escape de presión, (6), es un tubo de unos 80 cm. de altura con un extremo conectado a la L.A.V. y el otro sumergido en un pequeño recipiente con mercurio. Cuando se trabaja con gases o líquidos de bajo punto de ebullición (p. ej. butadieno, óxido de etileno, etc.) existe la posibilidad de que la presión a ellos debida llegue a produ--

cir roturas en las partes soldadas de la L.A.V. o a despedir violentamente algún aparato unido a la línea por un cono esmerilado. Gracias al aliviador de presión es posible permitir la expansión de tales gases manteniendo, sin embargo, un sistema estanco. Este dispositivo es, por otro lado, imprescindible para saber cuando un ciclo de desgasificaciones (ver más adelante) de un líquido se ha completado: la presencia de gases no condensables en nitrógeno líquido (sobre todo, hidrógeno) provoca la caída del nivel de mercurio en el aliviador de presión, cuando se abre la llave que comunica el líquido congelado que se pretende desgasificar con uno de los tubos secundarios, donde van colocados los aliviadores, manteniendo incomunicada esta parte del resto de la L.A.V. Así pues, el hecho de que el nivel de mercurio no descienda, ni siquiera se aplane el menisco, indica que la desgasificación es perfecta, lo cual se puede comprobar ahora con ayuda del McLeod.

La línea de alto vacío se ha construido en tubo de vidrio Pyrex soldado. El tubo principal, (5), se encuentra sólidamente unido mediante pinzas y nueces metálicas a una armazón igualmente metálica. En cuanto a las dimensiones del dispositivo, se puede demostrar que cuando el vacío se aproxima a 1×10^{-6} mm. Hg, el diámetro del tubo de vidrio debe ser de 35 mm., para permitir una evacuación eficiente de un dilatómetro, por ejemplo. En el aparato usado por nosotros, únicamente determinadas partes tienen ese diámetro, a saber el tubo principal, (5), y los secundarios (9). El resto del tubo -

es de 15 mm. de diámetro, puesto que este es el tubo de mayor diámetro que permite una cómoda construcción de un aparato - que es rígido y grande, y al que darle un templado adecuado - es prácticamente imposible. A lo largo de la L.A.V. están solldadas unas veintecinco llaves de alto vacío que permiten aislar zonas de ella, o bien, mediante conos esmerilados, hacer tomas de vacío.

Para el engrasado de dichas llaves de alto vacío, - se ha utilizado grasa de silicona (Edwards High Vacuum Co.), - que es altamente resistente al paso de vapores de éteres, hidrocarburos y otros disolventes orgánicos. Después de la aplilcación de grasa a una llave, se debe hacer vacío durante varias horas para eliminar las trazas de humedad de la grasa.

Con el número (7) se han esquematizado en la figura I.1, los tubos graduados que se han utilizado para la medida de volúmenes de disolventes, monómeros, etc. Estos tubos pueden estar soldados directamente a (9), por intermedio de una llave, o conectados mediante un cono esmerilado y una llave.- Esto último facilita su limpieza, pues es prácticamente imposible evitar los "saltos" bruscos del líquido contenido en su interior, al efectuar una destilación, lo cual da lugar al - arrastre de partículas de grasa del cono esmerilado y llave.

Técnica general del alto vacío

Tratamiento del vidrio

Todo el material de vidrio utilizado se lavó concienl

zudamente. Para ello se emplearon alternativamente, disoluciones de permanganato potásico en agua destilada, mezclas crómica o nitrocrómica, disolución de sosa en agua oxigenada (con producción de oxígeno "naciente"), ácidos nítrico, clorhídrico o sulfúrico concentrados, diversos disolventes orgánicos, y, finalmente, agua destilada, tras lo cual se seca durante veinticuatro horas en estufa a 140°C.

Para el propósito del trabajo realizado en la presente investigación, una vez sacados de la estufa de secado, se conectaron los aparatos de vidrio a la L.A.V. y se evacuaron. Cuando se obtuvo una lectura de presión de 10^{-3} mm. Hg - indicada en el manómetro McLeod, se calentaron con un soplete de mano hasta que la llama en la superficie del vidrio toma color amarillo. Esto corresponde a una temperatura de 300°C - aproximadamente. El calentamiento se continúa durante unos 15-30 minutos, dependiendo del tamaño del aparato, el cual se evacuó de una manera continua durante este calentamiento. Cuando se alcanza una presión de 10^{-5} mm. Hg, durante el ciclo de calentamiento, se retira la llama y el aparato se deja enfriar a temperatura ambiente, continuándose la evacuación. El propósito de este tratamiento es eliminar de la superficie del vidrio, el gas adsorbido y la película de agua, que aquélla retiene siempre tenazmente.

Los tubos graduados no se calentaron, por razones obvias, sino que únicamente se evacuaron durante unas seis horas a una presión de 10^{-5} mm. Hg.

Eliminación del aire absorbido por líquidos

Todos los materiales empleados en este trabajo, se desgasificaron antes de cualquier operación subsiguiente, tal como secado o destilación. El procedimiento de desgasificación de líquidos se realizó como sigue. El balón con el líquido - que se va a desgasificar, se conectó a la L.A.V., enfriándose lentamente y de abajo arriba, hasta congelación. Para ello se usaron baños de nitrógeno líquido contenidos en un vaso Dewar. Una vez alcanzada la congelación, se evacuó el balón por apertura de la llave existente entre él y la L.A.V. Después de unos minutos se cerró la llave y mediante un baño de alcohol, se descongeló. Este ciclo de congelación y descongelación se repitió hasta alcanzar un vacío de 10^{-5} mm. Hg con el líquido congelado. Se consideró entonces que el líquido estaba desgasificado y en condiciones de subsiguiente uso.

Destilación en línea de alto vacío de líquidos

La técnica de manejo de productos volátiles en un sistema de alto vacío se basa en el hecho de que los gases se difunden rápidamente en vacío. Esto hace posible transferir materiales volátiles a cualquier parte deseada del sistema, simplemente por enfriamiento de ésta a una temperatura en la que los materiales tengan una baja presión de vapor.

En ausencia de cantidades apreciables de gases no condensables, esta transferencia de materiales volátiles a una zona fría tiene lugar rápidamente. No obstante, en presencia

cia de aún pequeñas cantidades de dichos gases, la difusión - de moléculas condensables disminuye notablemente. Es preciso - mantener la presión parcial de gases no condensables por deba - jo de 10^{-3} mm. Hg, a fin de efectuar una transferencia cuanti - tativa de productos condensables a una velocidad adecuada. - Por tanto, es muy importante una adecuada desgasificación de los líquidos antes de su destilación. Un segundo factor que - afecta a la velocidad de destilación es, por supuesto, la tem - peratura del baño de enfriamiento en relación con el punto de congelación del producto condensado.

Material

En la figura I.2 se han esquematizado algunos de - los tipos de ampollas y otros dispositivos de uso frecuente - en alto vacío. Con los números 1 y 2 se han designado los ti - pos más frecuentes de ampollas para conservar disolventes o - monómeros en alto vacío o para efectuar reacciones relativa - mente sencillas también en vacío (p. ej. para obtener solucio - nes de "purga" de iniciador para lavado). En ambos casos, 1 y 2, B es un bulbo frágil de vidrio obtenido por soplado cui - dadoso, C es un cono esmerilado para conectar a la L.A.V. y E es un estrangulamiento para separar la ampolla de la L.A.V. cortando con la llama de un soplete de oxígeno. La operación - generalmente consiste en conectar por C a la L.A.V. durante varias horas, destilar al interior de la ampolla el líquido - de que se trate y separar por E.

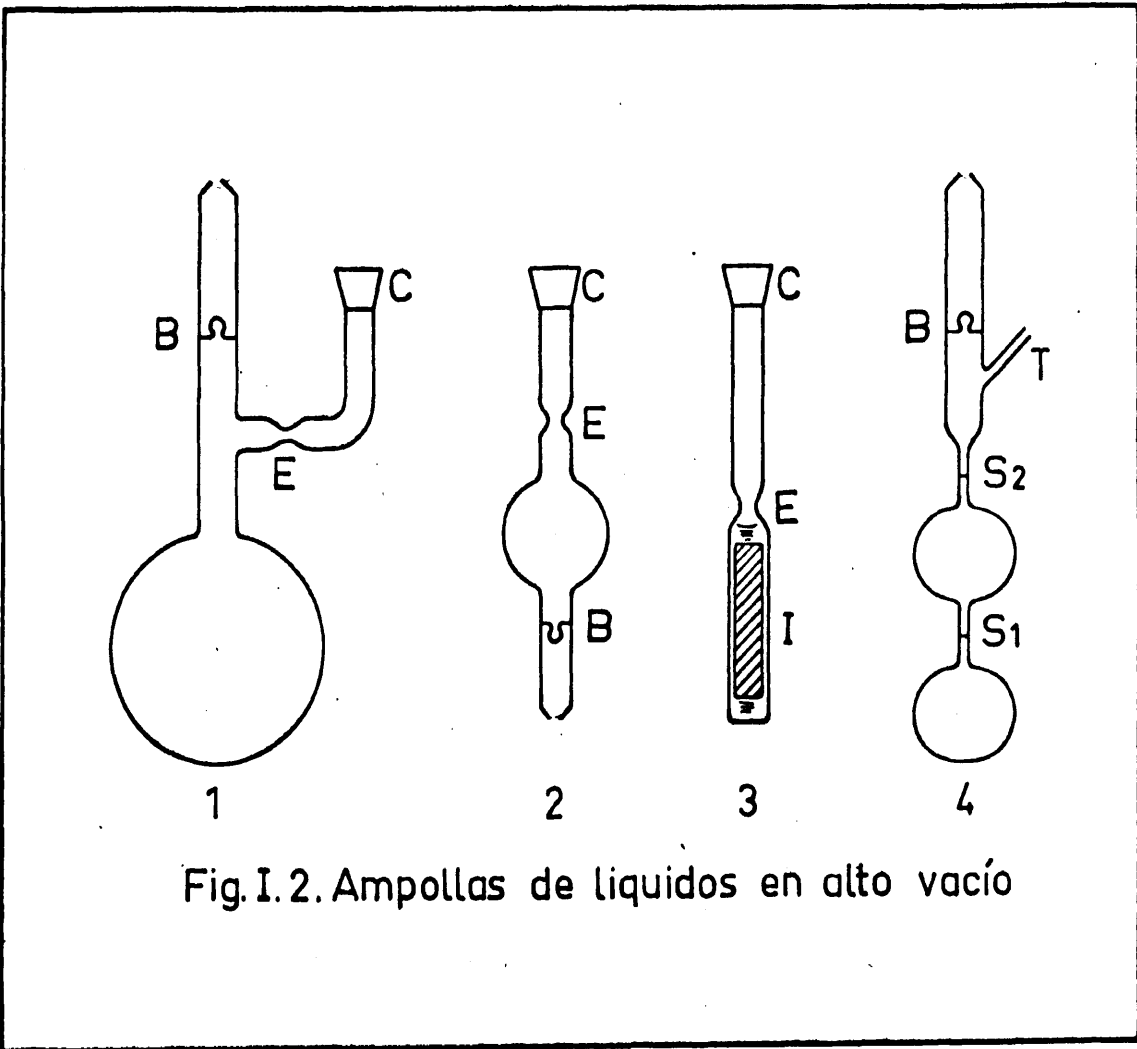


Fig.I.2. Ampollas de liquidos en alto vació

4 es también, básicamente, una ampolla pero su volumen hasta las marcas S_1 y S_2 , practicadas en las conexiones - de unos 4 mm. de diámetro interno, es conocido por calibrado- previo. T es un trocito de tubo también fino, por el cual se une al resto del aparato y por donde se puede separar de éste por calentamiento cuidadoso con el soplete. Este tipo de ampolla se usó en los aparatos de subdivisión de soluciones de inciador, que se describirán en esta misma parte I.

Finalmente, en la misma fig. I.2, 3 es un simple -- trozo de vidrio de unos 16 mm. de diámetro interno en el cual se encierra un cilindro de acero magnético I separado del estrechamiento E y del fondo por lana de vidrio o amianto. La misión de esta pieza 3 es romper los bulbos B en el momento oportuno, para lo cual se lo acciona desde el exterior del tubo que rodea a B, con un imán de herradura. Para su prepara-- ción, se conecta por C a la L.A.V., se hace vacío durante varias horas en su interior y se corta por E. Esta pieza 3 será convencionalmente designada por "imán", en adelante.

2. Purificación de productos

Para fines de sistemática lo dividiremos en purificación de disolventes y purificación de monómeros.

A. Disolventes

a. Hidrocarburos

El procedimiento de purificación es esencialmente -

el mismo para n-hexano, benceno y tolueno. Se partió en cualquier caso de un producto Merck R.A., el cual se mantuvo en contacto con ácido sulfúrico concentrado durante una semana, con agitación constante. El Erlenmeyer en que se efectuaba este proceso se rodeó con un baño exterior de hielo y sal para que la temperatura de la mezcla no se elevase de 30°C. Al cabo de ese tiempo se eliminó la capa inorgánica y se repitió la operación con sulfúrico fresco durante unas horas. El objeto de este tratamiento es eliminar al máximo los hidrocarburos aromáticos y el tiofeno que puedan acompañar al disolvente. Seguidamente, se lavó éste dos veces con agua destilada y una vez con solución de NaOH al 10%. Tras un nuevo lavado con agua destilada, se decantó, separándose la capa acuosa y se dejó durante un día, por lo menos, sobre Cl_2Ca que elimina la mayor parte del agua. Seguidamente se destiló con columna de relleno sobre hidruro cálcico recogiendo, también sobre H_2Ca , la fracción entre 108-109 (tolueno), 66-67 (n-hexano) y 78.5-79°C (benceno).

El disolvente así tratado se introdujo sobre H_2Ca en un balón o recipiente cilíndrico de 500 a 1,000 cc. de capacidad, en la L.A.V. Después del ciclo de desgasificaciones consecutivas, se destiló sucesivamente sobre dos balones conteniendo n-butil litio y se conservó en un tercero también sobre n-butil litio o sobre poli-estiril litio vivo. Para obtener el n-butil litio (n-BuLi) se dejaba pasar durante unos diez minutos nitrógeno purísimo por un balón del cual desalo-

a todo el aire. Con una jeringa provista de una aguja hipodérmica de unos 15 cm. de largo, se pinchaba el "serum cap" de que va provisto el frasco que contiene la solución de n-BuLi en hexano al 20% (Fluka A.G.), extrayéndose unos 3 cc. de solución, que se pasaban al balón, que contenía ya una "atmósfera" de nitrógeno purísimo. Rápidamente se conecta el balón a la L.A.V. evaporándose el hexano por bombeo durante seis horas, por lo menos. Si sobre este n-BuLi se destila en este momento estireno monómero se desarrollará enseguida un color rojo cereza del poli-estiril litio vivo. Así se hizo cuando fué preciso. El estireno (Fluka A.G.) se mantuvo dos días en la línea sobre H_2Ca , desde donde se destiló sobre el n-BuLi. Aunque no es de esperar que, después de este tratamiento quede nada de monómero sin polimerizar, el balón con el polímero vivo se evacuaba durante unas horas al objeto de eliminar cualquier traza de estireno.

El hidrocarburo en estas condiciones, se puede conservar durante dos o tres semanas con una buena llave de vacío. No es prudente mantenerlo más tiempo, porque la llave se va "endureciendo", existe el peligro de formación de "rayas" en el cono esmerilado de unión del balón a la L.A.V., y, finalmente, la grasa de llave y cono va destruyendo lentamente los carbaniones de la solución.

b. Tetrahidrofurano

Por su carácter más reactivo respecto a los disol--

ventes hidrocarburos, la purificación de este éter en su forma definitiva supuso una serie de tanteos previos, en cada uno de los cuales se pretendía mejorar el proceso anterior. Teníamos desde luego una experiencia previa importante (1), pero el trabajo en experiencias cinéticas de polimerización aniónica exige unas condiciones de pureza de reactivos todavía más estrictas que en investigación preparativa. Seguidamente se describe el método de purificación de tetrahidrofurano (THF) finalmente utilizado.

Se partió de un producto alternativamente Fluka o BDH, calidad R.A., el cual se puso a reflujo sobre H_2Ca finamente molido durante varias horas, antes de destilarlo fraccionadamente. Se recogió la fracción de $64.5^\circ C$ que se pasó por alúmina activada (Merck, grado I) recogiénose sobre H_2Ca en otro balón de 250 c.c. que se conectó a la línea. Una vez completado el ciclo de desgasificaciones sucesivas, para la siguiente etapa de la purificación, se puede aprovechar el hecho de que el THF purísimo adquiere un color azul característico en contacto con un espejo de potasio, lo cual se atribuye a la ionización del metal y subsiguiente solvatación por el éter de los electrones liberados en aquel proceso. El espejo de potasio se obtiene introduciendo una pequeña cantidad del metal en el fondo de un balón que se conecta a la línea, y calentando suavemente, se deposita el metal en capas sucesivas en las partes más frías del balón, llegando a constituir un espejo si se prosigue algunos minutos.

De todas formas, y esto vale como norma general en la purificación de cualquier disolvente o monómero en polimerización aniónica, y aun suponiendo que se haya formado el color azul con el espejo de potasio, la última etapa de la purificación, inmediatamente antes de su uso, debe consistir en el contacto, durante el máximo tiempo posible, del THF con algún compuesto carbaniónico soluble en el éter y que sea coloreado. A tal efecto se han usado alternativamente poli-estiril litio vivo de intenso color rojo cereza y el complejo bifenilo-litio de color verde brillante. Ya se ha hablado de la preparación del primero al hablar de los hidrocarburos en el apartado anterior.

El complejo bifenilo-litio se forma en presencia -- del THF. En un balón se introducen aproximadamente la misma cantidad en peso de litio metálico, o en dispersión en parafina, y bifenilo, recristalizado, con objeto de que la relación molar Li/bifenilo sea mucho mayor de la unidad, para evitar la sublimación del exceso de compuesto orgánico. Se conecta el balón a la línea, se bombea varias horas y se destila el éter a su interior.

En ambos casos, la persistencia del color de la solución en THF del complejo organometálico, durante varios días, es señal inequívoca de un adecuado proceso de purificación.

La facilidad de formación de peróxidos, sobre todo-

por acción de la luz, dificulta la conservación del THF durante largo tiempo. El balón que lo contiene se ha de recubrir - siempre con un papel negro, hoja de aluminio, etc., que evite el paso de la luz.

B. Monómeros

a. Isopreno

Se partió de un producto Fluka, calidad "purum", el cual se lavó, en una primera etapa, con una solución acuosa - de NaOH al 5%, y seguidamente tres veces con agua destilada, - tras lo cual se secó, en primer lugar con Cl_2Ca para eliminar la mayor parte del agua, y después con H_2Ca . El objeto del lavado con la solución de sosa es la eliminación del inhibidor, que se añade siempre al monómero para evitar su polimerización por vía radical (luz, calor). Aprovechando el hecho de que el punto de ebullición normal del isopreno es muy bajo, se lo - destiló dos veces a presión normal, recogándose la fracción - de 33°C . No es de esperar, en efecto, que a esta temperatura - tenga lugar una apreciable polimerización del isopreno por acción del calor.

Dos días antes de su uso previsto se introduce en - un balón sobre H_2Ca , cuyo balón se conecta a la L.A.V., procediéndose a efectuar el ciclo de desgasificaciones en la forma acostumbrada. El mismo día de la primera experiencia se destiló sucesivamente sobre tres espejos de potasio, en los cuales se mantuvo unas dos horas en cada uno. Se destiló a continua-

ción sobre tres balones con n-BuLi manteniéndose aproximadamente media hora en cada uno, a baja temperatura. Desde aquí se destiló al tubo graduado en que se medía su volumen y a continuación, finalmente, al aparato de polimerización.

El isopreno no utilizado en cada experiencia y purificado según el esquema anterior, se destilaba a una ampolla con bulbo frágil (v. fig. I.2), que se cerraba a vacío y cuyo bulbo se rompía en la siguiente experiencia, pasándose entonces el isopreno simplemente por dos balones con n-BuLi, teniendo en cuenta las precauciones arriba indicadas.

b. Metacrilato de metilo

Se partió de un producto Schuchardt, el cual se agitó varias veces con soluciones "frescas" de NaOH al 10% para eliminar el inhibidor. Seguidamente se lavó también sucesivas veces con agua destilada, se mantuvo veinticuatro horas sobre Cl_2Ca para eliminar la mayor parte del agua y a continuación se introdujo en un balón de 250 c.c. sobre H_2Ca en la línea. En estas condiciones se mantuvo al menos cinco días con los acostumbrados ciclos de degasificaciones sucesivas, destilándose a continuación sobre el complejo bencilo-sodio, con el cual forma un color caramelo característico, siempre y cuando el monómero esté suficientemente purificado.

Esta última etapa se llevó a cabo en un balón de 250 c.c. provisto de una buena llave de vacío y un cono esmerilado, para su conexión a la línea. Lateralmente, salía un

tubo provisto de estrechamiento y placa de vidrio poroso (nº 3), que separaba parte del tubo del resto del balón. En esta parte, se colocaba una pequeña cantidad de sodio metálico, y bencilo recristalizado, en cantidades aproximadamente equimolares (el exceso de sodio polimerizaría rápidamente al monómero). Se cerraba el tubo con el soplete por la parte opuesta - al balón, de forma que la mezcla sodio/bencilo quedaba situada entre la placa y el fondo cerrado del tubo. Se conectaba - el balón a la línea, se hacía vacío durante varias horas, y - se destilaba THF purificado a su interior. Se cerraba la llave, se sacaba el aparato de la línea, y después de descongelar el THF se pasaba a través de la placa, con lo cual, al ponerse en contacto con la mezcla sodio/bencilo se formaba el correspondiente complejo. Se repite varias veces la operación, para aumentar la concentración del complejo en el éter. A continuación, se destilaba al tubo la mayor parte del THF y se separaba esta parte, junto con la placa, del resto del aparato, cortando con el soplete por el estrechamiento. Se volvía a conectar a la línea, evacuando durante varias horas para -- eliminar los restos del THF, tras lo cual se destilaba sobre el complejo formado, la cantidad de metacrilato de metilo (MM) necesaria. La velocidad de polimerización con este complejo - es pequeña y así se puede conseguir que la mayor parte del monómero se mantenga como tal, aún en presencia de poli-metacrilato de metilo sodio vivo.

3. Preparación de disoluciones de iniciador

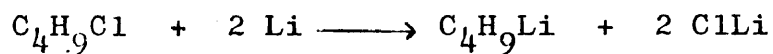
A. 1,1' difenil-n-hexil litio

Se puede dividir a su vez en tres partes, lo que fa
cilita su descriptiva.

a. Obtención del n-butil litio

Utilizamos, en principio, el resultado de la evapo-
ración a sequedad de una solución del alquil litio en hexano -
al 20%, de la casa Fluka. Esta solución era amarillenta y con
tenía productos insolubles en hexano, por lo cual fué descar-
tada para este objeto. Sin embargo, el hecho de que no sea ex
clusivamente n-BuLi lo que contiene, no quiere decir que no -
sea adecuada en purificación de disolventes, monómeros, etc.,
como se ha descrito más atrás.

En su lugar se hizo uso de la reacción



Para ello, se introducen en una ampolla (v. fig. I.2) unos --
trozos de litio metálico, se conecta la ampolla a la línea,
se hace vacío durante unas seis horas y se destilan a su inte
rior el volumen preciso de cloruro de n-butilo (producto Merck,
R.A., varios días en la línea sobre H₂Ca) y unos 10 a 20 c.c.
de n-hexano purificado. Se corta la ampolla y se mantiene va-
rios días en el frigorífico a temperatura inferior a 0°C. Se
calcula el rendimiento de la reacción anterior sobre el n-BuCl.

b. Purificación del 1,1' difenil-etileno (2)(3)

Este compuesto, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, es un aceite incoloro de punto de ebullición elevado, con probable descomposición a presión normal, y que se oxida con facilidad al aire, por lo que se debe conservar siempre en vacío. Nosotros partimos de un producto Fluka que purificamos por destilación a vacío sobre sodio en un aparatito sencillo construido en vidrio Pyrex. La purificación se llevaba a cabo en el curso de pocas horas, y al final, se destilaba el producto purificado a un fino tubo graduado, provisto de un bulbo frágil en posición lateral, el cual se separaba del resto del aparatito cortando con el soplete por un estrechamiento. El volumen de 1,1' difenil-etileno se calculó respecto al n-BuLi, con el que va a reaccionar, en ligero exceso con relación a la estequiometría.

c. Preparación del 1,1' difenil-n-hexil litio (4)

El aparato finalmente diseñado para preparación y subdivisión de la solución de iniciador, corresponde a la figura I.3, y se diferencia del utilizado la primera vez (v. fotografía) en la ausencia de la llave, sustituida por los conos C1 y C2, y en que la solución de n-BuLi ya estaba filtrada por lo cual no era precisa la placa P4.

En la fig. I.3, A1 representa la ampolla de n-BuLi en n-hexano, obtenida según se indicó en a., separada del tubo central por una placa de vidrio poroso del nº 4, P4, para-

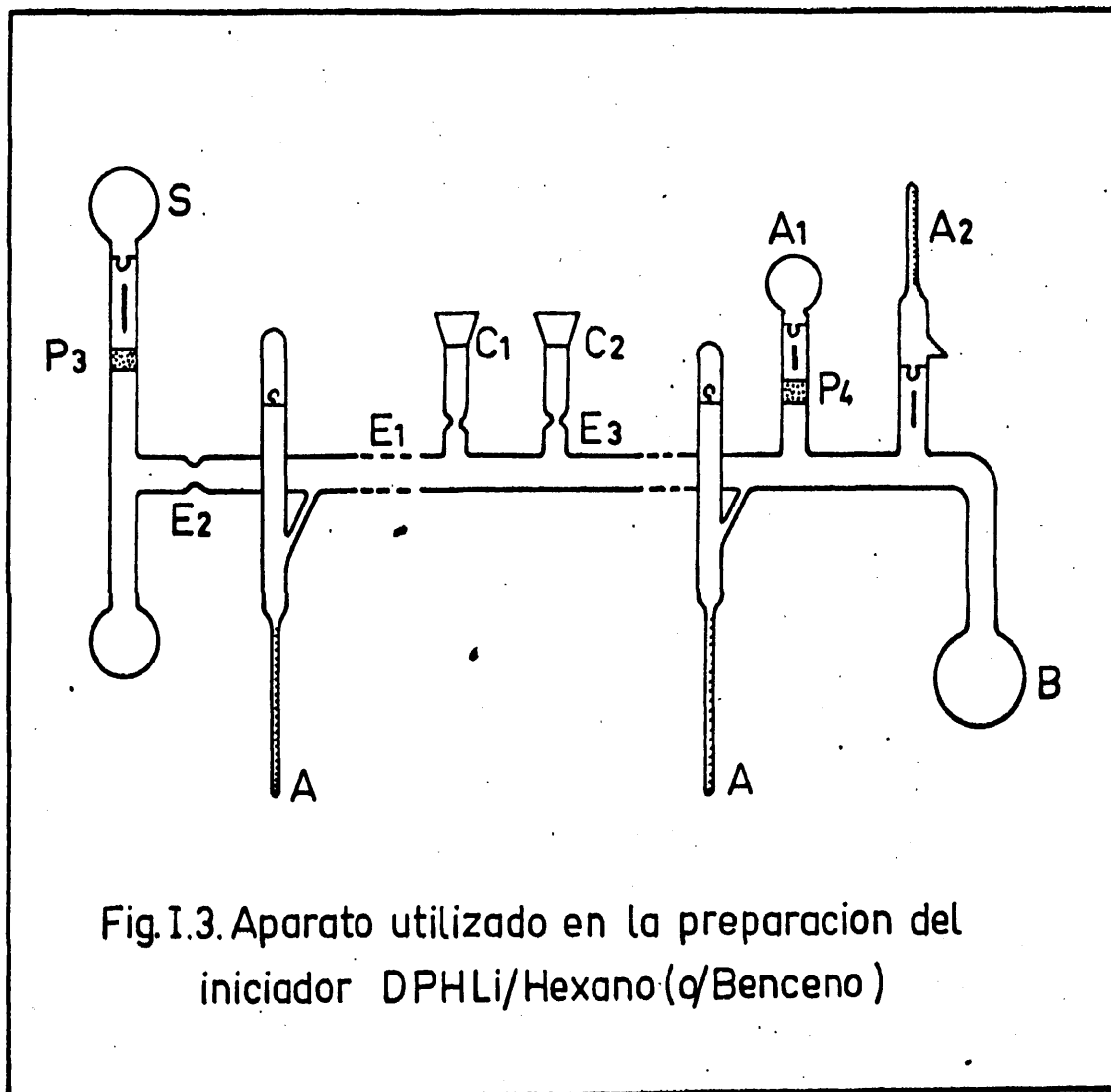
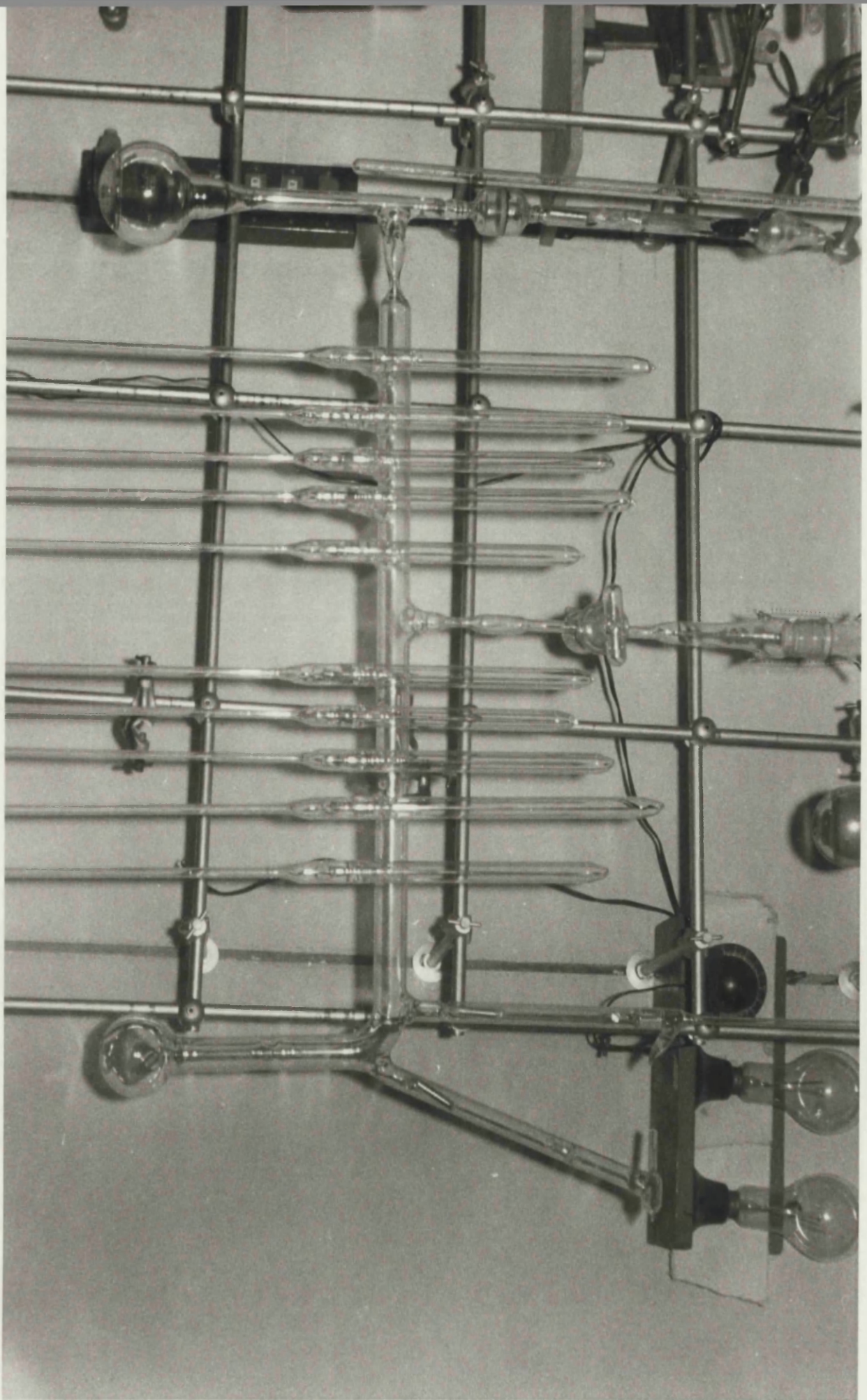
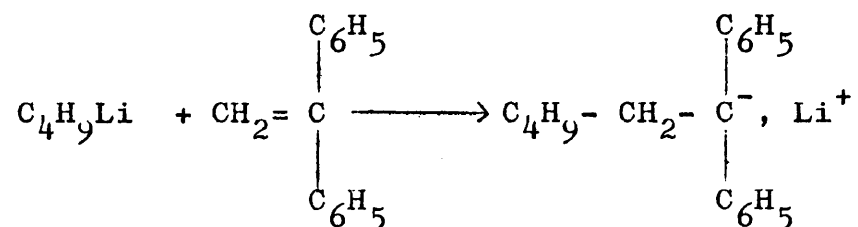


Fig.I.3. Aparato utilizado en la preparacion del iniciador DPHLi/Hexano(α /Benceno)



evitar el paso del exceso de litio coloidal no consumido y de la mayor parte del ClLi insoluble en n-hexano (naturalmente, - que si hay una pequeña fracción soluble, ésta atravesará la - placa). A2 es la ampolla de 1,1' difenil-etileno. S representa otra ampolla de solución de n-BuLi de "purga", para limpiado del aparato.

La operación se comienza haciendo vacío por C1. - - Cuando se ha logrado un buen vacío, se separa por E1. Se rompe S y se hace un lavado total del aparato, analogamente a como se describirá en II.2, tras lo cual se separa por E2,. Se conecta por C2 a la línea, se rompe el bulbo frágil con ayuda de un "imán", se rompe también el de A1 y se evapora a sequedad el disolvente allí contenido, que puede tener aún n-BuCl que no haya reaccionado con el litio. A continuación se destila a B el volumen de n-hexano o benceno purificados que se -- desee y se corta por E3. Se rompe el bulbo frágil de A2, con lo cual se ponen en contacto el alquil-litio y la olefina, y - da comienzo la reacción



El color de la solución fué variando en la escala amarillo, - naranja, rojo cereza, de acuerdo con Evans (5) que ha estudiado esta reacción en benceno. La reacción se completa en unas

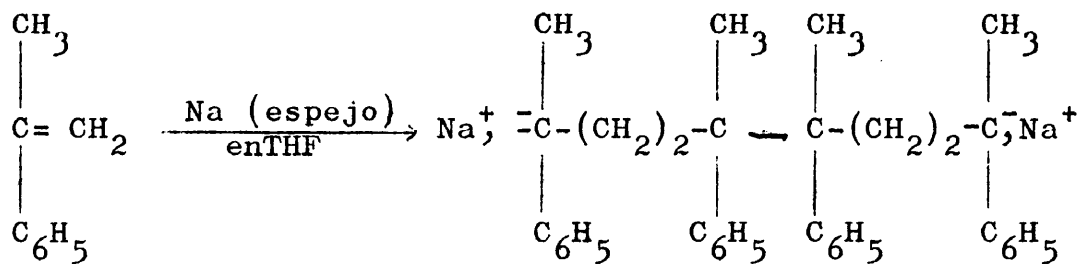
cuatro semanas, en concordancia con los trabajos de Ziegler - (6).

B. sec-butil litio

La preparación de este iniciador se llevó a cabo en un aparato formalmente análogo al descrito en el apartado anterior (v. fig. I.3) excepto por la ampolla A2 que aquí no era precisa. El sec-BuLi se preparó de acuerdo con la misma reacción que el n-BuLi, es decir por acción de litio metálico sobre el correspondiente cloruro de sec-butilo, en n-hexano.- Por lo demás, vale todo lo dicho en la preparación del 1,1'di fenil-n-hexil litio (DPHLi). La solución de sec-BuLi en hexano es totalmente incolora.

C. Sal disódica del tetrámero de α - metil estireno.

La reacción de la cual se hace uso ha sido descrita por Szwarc (7)(8). Una solución 0.05 a 0.5 molar de α - metil estireno (α -MS) en THF reacciona a temperatura ambiente con sodio, en forma de espejo, originando dianiones disódicos del tetrámero del α -MS (T- α MS) en unas seis horas. Es decir:



El α -MS (Fluka) se purificó directamente en la línea. Se mantuvo, en principio, varios días sobre H_2Ca , con --

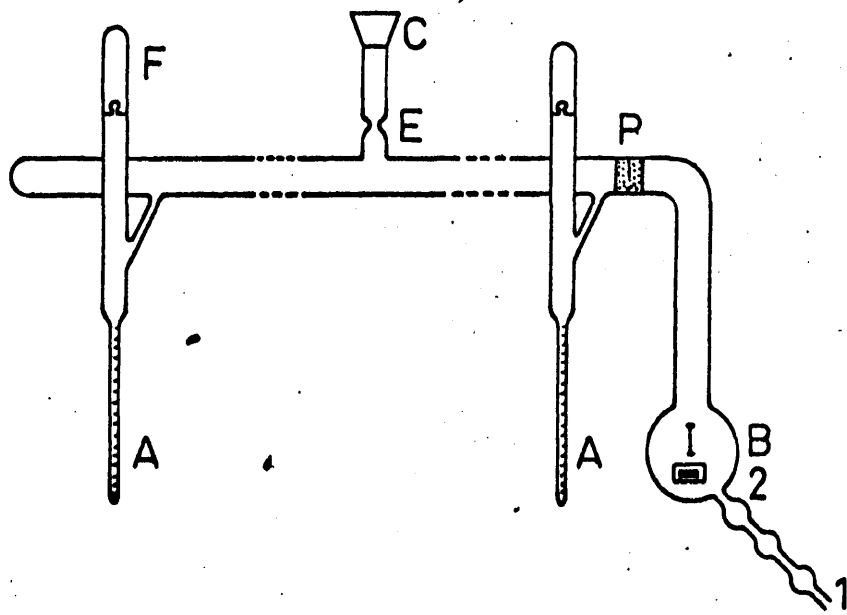


Fig.I.4. Aparato utilizado en la preparación del iniciador T- α MS

agitación y desgasificaciones sucesivas, y de aquí se destiló a un sencillo aparato, que constaba de dos balones de 250 c.c. unidos por un tubo ancho de vidrio, para permitir el rápido - vertido de un balón al otro. El aparato se completaba con una buena llave de vacío y un cono esmerilado para unir a la lí--nea. Previamente, se desalojaba el aire del interior del apa--rato, sustituyéndolo por nitrógeno purísimo, y mediante una - larga aguja y una jeringa se inyectaban en uno de los balones unos 3 c.c. de la solución de n-BuLi en hexano, de acuerdo - con el procedimiento repetidas veces descrito. Se conectaba - el sistema a la línea y se evaporaba totalmente el disolvente. A continuación se destilaba al otro balón el α -MS procedente- de H_2Ca y se cerraba la llave, separándose el aparato de la - línea. Una vez descongelado el α -MS, se vertía sobre el n-BuLi contenido en el otro balón. De esta forma tenemos otro ejem--plo de purificación de un monómero en presencia de sus propios carbaniones, pues en estas condiciones, a temperatura ambien--te, el monómero polimeriza muy lentamente.

El aparato de preparación y subdivisión del inicia--dor viene esquematizado en la figura I.4.

Por 1 se introdujeron unos trocitos de sodio metáli--co. Se cerró el tubito con el soplete, conectándose el apar--to por C a la línea. Se bombea durante varias horas. Se ca--lienta el tubito y las bolas suavemente para evitar que "sal--te" el sodio. Así se puede conseguir en el balón B un hermoso espejo del metal. A continuación se corta por 2 con el sople--

te y se destilan a B el α -MS y el THF en los volúmenes requeridos. Se separa el aparato de la línea cortando por E con el soplete y se deja con agitación durante la noche. Para ello, va dentro del balón B un pequeño "imán". La solución resultante es de color rojo intenso. Se pasa varias veces a través de la placa P (del nº 3) en ambos sentidos, y de las ampollas, con objeto de uniformar la concentración.

Las ampollas A (en la figura solo se representan dos, pero en la realidad eran unas doce) llevan un tubo de unos 5 mm. de diámetro interno, el cual va graduado en 0.1 c.c. y están unidas al tubo central por otro tubo fino que permite su separación de aquél con el soplete. Así se hace a medida que se van necesitando, tomándose el volumen que se desee.

4. Valoración cuantitativa de las soluciones de iniciador

La valoración del iniciador, antes de realizar la polimerización, o bien de los carbaniones del polímero vivo al final de ésta, se puede realizar por los siguientes métodos:

- a) Por volumetría ácido-base.
- b) Por reacción de carbaniones con halogenuro de alcohol, que da con el compuesto organo-metálico, que constituye el iniciador, un halogenuro alcalino, que se valorará.
- c) Por valoración espectrofotométrica de los carbaniones.

- d) Por reacción de los carbaniones con un compuesto "marcado", por ejemplo $^{14}\text{CO}_2$.
- e) Por fijación sobre los centros activos, de un compuesto que absorba fuertemente en el visible o en el UV.
- f) Un procedimiento válido sólo para polímeros monodispersos (v. IV) se basa en que en este caso coinciden todos los promedios del peso molecular. Por tanto, como un caso particular, serán iguales los promedios cinético y viscoso, es decir $\bar{M}_{nk} = \bar{M}_v$. A su vez, $\bar{M}_{nk} = M \text{ pol} \frac{[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0}$, y si se dispone de una ecuación viscosimétrica, se puede conocer \bar{M}_v , con lo cual $[\text{I}]_0$ será la única incógnita. También se podría hacer uso de algún procedimiento que nos diera \bar{M}_n o \bar{M}_w (v. IV - para el significado de estos símbolos).

El método indicado en primer lugar tiene sobre los demás la desventaja de que al valorar el hidróxido formado en la hidrólisis del iniciador, si éste no ha sido perfectamente preparado, se obtiene un valor para la concentración del iniciador más alto que el verdadero. La razón es que en tal caso consideramos como procedente del iniciador el hidróxido debido a impurezas, etc. Por otro lado, tiene a su favor que es el método más sencillo de realizar experimentalmente.

A. Alkil litios

La valoración de estas soluciones se llevó a cabo - por los métodos a), modificado (método de Gilman) y b). Se in

tentó igualmente el método c), pero, al carecer de separadores para nuestras células ópticas, se encontró que era prácticamente imposible llenar las células con la solución de carbonaciones de tal concentración, que la correspondiente absorbancia conduzca a un error pequeño en la determinación de aquella.

El método de Gilman (9)(10), se llevó a cabo valorando la disolución del butil litio (n- o sec-BuLi) obtenida según se ha indicado más atrás. Este método no es aplicable al DPHLi, por lo cual supusimos que la conversión era total y realizamos la valoración de la solución de n-BuLi, antes de romper la ampolla que contenía el 1,1'difenil etileno. Este método consta de dos partes. En la primera se valoran hidróxidos totales, es decir el LiOH procedente no solo del butil litio, sino también de cualquier otra sustancia presente en la solución o en el aparato (p. ej. Li, LiOH, etc.). Para ello se procede separando una de las ampollas del aparato de subdivisión, abriéndola al aire, hidrolizando su contenido y valorando con HCl de normalidad conocida.

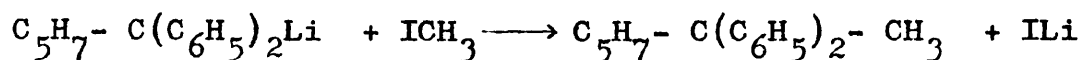
En la segunda fase se transforma cuantitativamente el butil litio en una mezcla compleja de hidrocarburos que, naturalmente, no dan la reacción anterior. Esto se lleva a cabo por acción sobre el butil litio del cloruro de bencilo (9) o de bromuro de alilo (10), en éter etílico, que se secan sobre H_2Ca en la línea. La reacción, en el caso del cloruro de

bencilo y n-BuLi, parece conducir a una mezcla de n-octano, - n-butil fenil metano, 1,2 difenil etano y cloruro de litio. - Para ello, se suelda a una de las ampollas conteniendo la solución de butil litio, un cono esmerilado, por el cual se conecta a la línea. Se bombea varias horas, tras lo cual se rompe con un "imán" el bulbo y se destilan a su interior cloruro de bencilo (o bromuro de alilo) y éter, en relación 1/10 en volumen, aproximadamente. Se deja estar media hora. Aparece un precipitado blanco (probablemente de ClLi o BrLi). Se saca al aire y se valora el LiOH formado con HCl normalizado (o mejor, por retroceso con NaOH recientemente valorada). En resumen, tenemos que:

miliequivalentes BuLi = mequivs. 1ª fase - mequivs. 2ª fase

Generalmente el sustraendo suele representar en concentración del 0 al 5% del minuendo.

El método b) no es normalmente utilizado para alquil litios, aparentemente sin razón, pues hemos encontrado en él un procedimiento más sencillo que el de Gilman, aunque lo utilizamos siempre en conexión con éste, para más seguridad. Lo llevamos a cabo en la solución de iniciador que queda en el balón B (v. fig. II.2), una vez llenados y separados ambos dilatómetros. Se destila a B un pequeño volumen de yoduro de metilo, con lo cual se observa una progresiva desaparición del color amarillo o naranja de la solución de DP_HLi, debida a la reacción



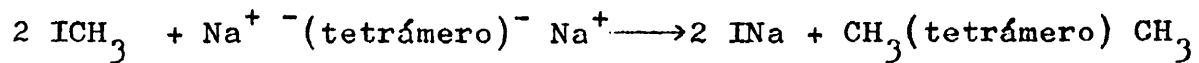
Al cabo de unas seis horas, se evapora a sequedad para eliminar el ioduro de metilo en exceso, y se valora el ILi según Fajans con Ag^+/SCN^- , y Fe^{3+} como indicador. Se obtuvo un punto final muy neto.

B. Sal disódica del tetrámero del α - metil estireno

La valoración de la correspondiente solución se llevó a cabo por los métodos a) y b).

El método a) se llevó a cabo simplemente por apertura al aire de una de las ampollas que contienen la solución de T- α MS, o bien a partir de la solución sobrante en el balón B, cuando se han separado todas las ampollas. El Na^+ de los extremos activos del tetrámero se transforma cuantitativamente en NaOH, que se valora con HCl de normalidad conocida. Utilizamos como indicador de punto final, rojo de metilo o fenolftaleína.

El método b) es más exacto. Se llevó a cabo con ICH_3 (M.B.) que se rectificó fuera de la línea, sobre H_2Ca , y se introdujo después en la L.A.V. donde se mantuvo varios días, con sucesivas desgasificaciones. Un pequeño volumen se destiló sobre una ampolla de iniciador, a la cual se había soldado un cono esmerilado para conectarla a la línea. Se rompió el bulbo frágil de la ampolla mediante un "imán", y la reacción



tuvo lugar. Se dejó una media hora para completarla, se evaporó el ioduro de metilo en exceso, totalmente y se valoró por retroceso el I^- presente con Ag^+/SCN^- según Fajans.

Comparando ambos métodos, se ve que el b) es, sin duda, más laborioso, pero también más exacto. El resultado de $[\text{I}]_0$ es siempre menor del calculado teóricamente a partir del volumen utilizado de α -MS, indicando que la conversión no es total.

II. TECNICAS CINETICAS DE POLIMERIZACION ANIONICA

II. TECNICAS CINETICAS DE POLIMERIZACION ANIONICA

Como toda reacción química, una polimerización se caracteriza globalmente por la desaparición de una sustancia, a expensas de la cual se forma una nueva. Sin perjuicio de volver sobre el tema con más detenimiento (v. V), es preciso adelantar aquí que la polimerización por adición, en general, es una reacción que procede por pasos sucesivos de los cuales nos interesan ahora: la iniciación, es decir, la adición al doble enlace del monómero de una sustancia con características especiales, conocida como iniciador, y la propagación ó adición a los centros activos creados en la etapa anterior de unidades sucesivas de monómeros. Considerando iniciación y propagación por separado, (v. V), la sustancia que desaparece puede ser el iniciador en la primera etapa y el monómero en la segunda. En ambos casos se forma polímero a sus expensas, y la medida de la velocidad con que el iniciador ó el monómero desaparecen, ó el polímero se forma, es una primera tarea de la cinética química.

Se puede decir, de una forma general, que el resultado de una reacción química que está sucediendo en un momento dado, es la variación cuantitativa de la presencia de una sustancia que se forma ó desaparece, con el tiempo. Si se co-

noce alguna propiedad directamente ligada con la presencia de esa sustancia, y si esa propiedad se puede medir, se podría - conocer su variación con el tiempo, es decir, la velocidad - con que la sustancia causante de esa propiedad, se forme ó se consuma. Veremos seguidamente qué propiedades se han usado pa - ra medir velocidades de iniciación y propagación en polimeri - zación aniónica.

La iniciación se suele estudiar determinando alguna propiedad ligada con el iniciador. Los iniciadores organo-me - tálicos utilizados en polimerización aniónica en fase homogé - nea presentan absorción en la zona visible (en cuyo caso son - coloreados a simple vista) ó UV del espectro electromagnético. La espectrofotometría en estas regiones constituye por tanto - una herramienta utilísima en estudios cinéticos que solo pre - cisa para su utilización de una comprobación de la relación - directa entre absorbancia A y concentración C , es decir, de - la ley de Lambert - Beer (11) y del coeficiente de proporcio - nalidad, ó extinción molar \mathcal{E} . Tal relación es pues $A_{\lambda} = \mathcal{E}_{\lambda} \cdot c \cdot l$, donde c es la concentración molar, l la longitud de la trayectoria del rayo luminoso, y A_{λ} y \mathcal{E}_{λ} son la absorbancia - y el coeficiente de extinción molar para la luz de longitud - de onda λ . Como es natural, se suele elegir la banda que pro - duzca la máxima absorbancia, y se sigue su variación con el - tiempo. Como un ejemplo de aplicación práctica ver, por ejem - plo, el trabajo de Evans y George sobre adición de $n\text{-BuLi}$ a - 1,1 difeniletieno (5).

La tabla II-1 recoge algunos de los datos publicados de absorción de especies R-Li en hidrocarburos.

TABLA II-1

Máximos de absorción y coeficientes de extinción de R-Li en disolventes hidrocarbureados.

Espece	Disolvente	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Ref.
DPhLi	Tolueno	419	2.0	(12)
DPhLi	Benceno	428	1.6 ± 0.2 (20°C)	(5)
---Isp,Li	Ciclohexano	270	0.69 (30°C)	(13)

Por supuesto que estos datos se pueden utilizar también para la valoración cuantitativa de las correspondientes soluciones de iniciador.

Esta misma técnica se puede utilizar para estudiar la velocidad de desaparición del monómero en propagación, y así se ha hecho con el isopreno que presenta absorción en la región UV del espectro. Se han de tener en cuenta las mismas consideraciones que se explicaron respecto a los alquil-litios: cumplimiento de la ley de Beer, elección cuidadosa de la banda, que no debe venir perturbada por absorciones debidas a otras sustancias presentes en el sistema, etc. (13) (14).

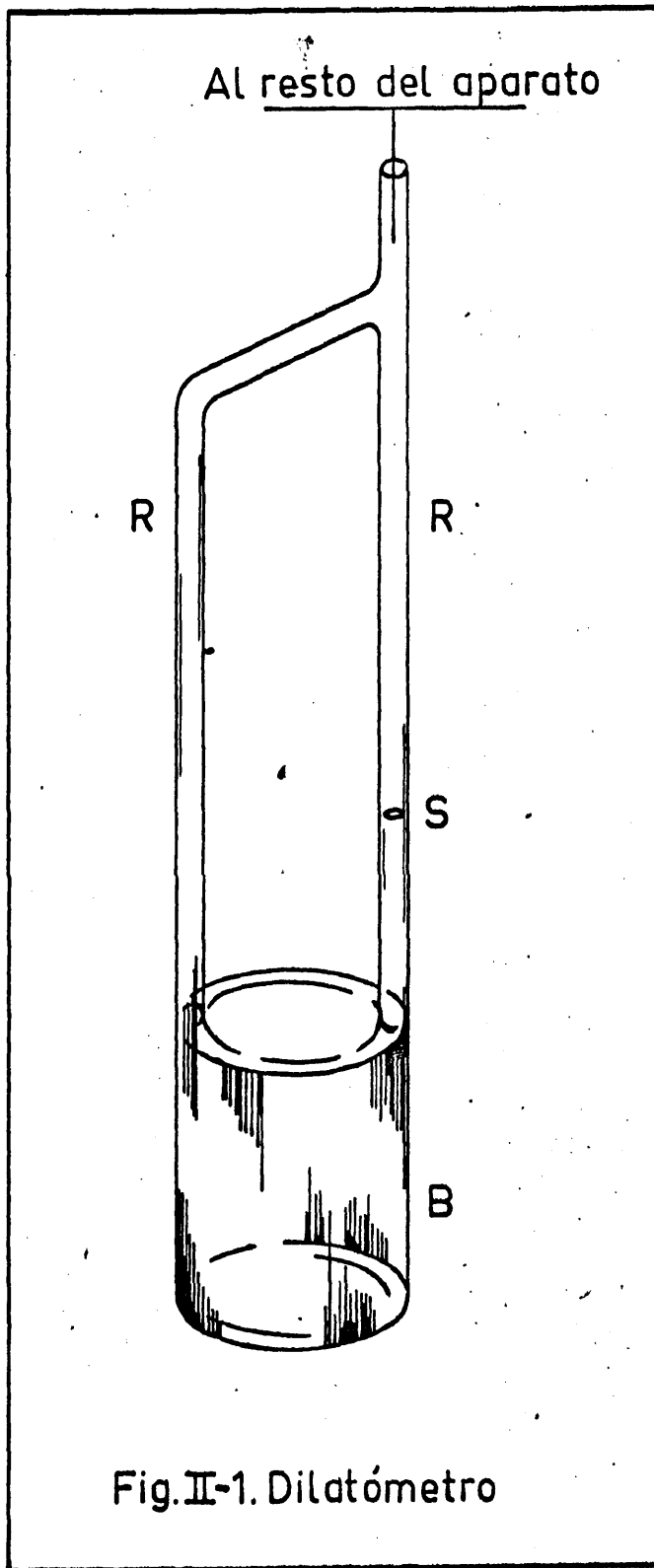
También se han estudiado iniciación y propagación por cromatografía gas - líquido en sistemas isopreno/alkil-li

tios/hidrocarburos. (15) (16) (17).

1. Dilatometría

Para el estudio cinético de la propagación exclusivamente, existe todavía otra técnica, la dilatometría, basada en la contracción de volumen que acompaña, inevitablemente, a toda polimerización. En el curso de ésta, se pasa, efectivamente, de una sustancia generalmente líquida ó gaseosa, el mo número, a un producto sólido aunque en los casos de aplicación de la dilatometría es decir, en polimerizaciones en solución-dicho sólido se encuentra disuelto. El resultado global de la correspondiente variación de volumen específico molar, es una contracción de volumen, la cual es directamente proporcional a la conversión según demostraron Starkweather y Taylor, pioneros de la aplicación de esta técnica a medidas de velocidad de propagación. (18). Esta proporcionalidad es la clave de la dilatometría, por lo cual se insiste siempre en la conveniencia de comprobarla mediante una técnica absoluta (gravimetría) que se debe efectuar paralelamente a la dilatometría, y en ca da nuevo sistema polímero/disolvente que se investigue.

Así pues, la propiedad física que se mide en una di latometría es una altura que varía con el tiempo. La contracción se observa en un tubo capilar de diámetro perfectamente-conocido y constante a lo largo de toda su longitud. Dicho ca pilar puede venir ya graduado, en cuyo caso la altura se lee directamente, ó no, haciéndose entonces uso generalmente de -



un catetómetro. Dado el pequeño diámetro del tubo en cuestión el dilatómetro se comporta como un termómetro acusando pequeñas variaciones de temperatura, por lo cual debe ir totalmente inmerso en un sistema termostático con un ajuste mejor de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

El tipo de dilatómetro utilizado finalmente por nosotros está representado en la figura II.1, basándose en un modelo descrito por Pepper (19).

Como se ve, es en esencia un vaso Dewar B abierto por ambos extremos, de uno de los cuales salen dos ramas R del mismo diámetro ($2,00 \pm 0,01$ mm) en una de las cuales se ha grabado una señal S. Este diseño asegura una rápida termostatación de la solución en el interior de B, y un llenado y vaciado fácil, gracias a las dos ramas.

Es preciso conocer el volumen V_B correspondiente al bulbo B hasta S, y esto se efectúa previamente mediante un calibrado que se llevó a cabo en principio con Hg. tridestilado y más tarde con benceno ó tolueno destilados (conviene que el líquido de calibrado sea un disolvente orgánico apolar y poco volátil). El calibrado se lleva a cabo de la siguiente forma. Se llena primero el dilatómetro, por lo menos hasta la señal S, con el líquido de calibrado, se pesa (P_1), se introduce en el termostato aproximadamente a la temperatura ambiente ó inferior y se leen las alturas del menisco (h_m) y de señal (h_s). Se vacía y se vuelve a pesar (P_v). Se conoce la densidad del

líquido de calibrado a la temperatura del termostato (d), así como el diámetro interno del capilar (D). El volumen del dilatómetro hasta la señal será, pues:

$$V_B = \frac{P_1 - P_v}{d} - \left(\pi/4 \right) D^2 (h_m - h_s)$$

Este valor es prácticamente válido a cualquier temperatura, - dado el pequeñísimo coeficiente de expansión cúbica del vidrio Pyrex. Nosotros hemos encontrado diferencias experimentales - del orden de 0.03% en 20°C de intervalo. Conocidos V_B , las - densidades del monómero (d_m) y del polímero (d_p) a la temperatura de polimerización, la sección, del capilar ($a = \pi/4 D^2$) y el volumen inicial del monómero a la temperatura de polimerización (V_{m_0}), la transformación de contracciones en % de polimerización, se efectúa a través de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ pol.} = 100 \frac{d_p}{d_p - d_m} \times \frac{a}{V_{m_0}} \Delta h_t$$

o sea, $\% \text{ pol.} = \text{cte.} \Delta h_t$, en cada caso concreto. En la fórmula anterior $\Delta h_t = h_0 - h_t$, siendo h_0 la altura del menisco - al comienzo de la reacción, y h_t la altura al tiempo t , ambas referidas a una base arbitraria. El valor de h_0 se deduce gráficamente por extrapolación a tiempo cero de la curva h_t vs. t . Esta fórmula se obtiene de un modo sencillo.

Sean, en efecto, V_0 y V_t los volúmenes totales inicial y a tiempo t , y sean h_0 y h_t las correspondientes altu--

ras. Evidentemente

$$\left. \begin{aligned} V_o &= V_B + a h_o \\ V_t &= V_B + a h_t \end{aligned} \right\} V_o - V_t = a (h_o - h_t)$$

Puesto que el volumen del disolvente no varía, se debe cumplir:

$$V_o - V_t = \text{volumen inicial monómero} - (\text{volumen polímero formado a tiempo } t + \text{volumen monómero residual a tiempo } t)$$

o sea,

$$V_o - V_t = V_{m_o} - \left(\frac{V_{m_o} d_m \text{ pol.}}{d_p} + \frac{V_{m_o} d_m (1 - \text{pol.})}{d_m} \right)$$

donde pol. = tanto por uno de polimerización.

Por tanto

$$\begin{aligned} a (h_o - h_t) &= V_{m_o} - \text{pol.} V_{m_o} \frac{d_m}{d_p} - V_{m_o} + \text{pol.} V_{m_o} = \\ &= \text{pol.} V_{m_o} \left(1 - \frac{d_m}{d_p} \right) \end{aligned}$$

de donde se deduce inmediatamente la fórmula deseada.

Dicha fórmula exige conocer d_p . Aunque East et al. (20) han demostrado que "en la contracción volumétrica final solo interviene la densidad del polímero de alto peso molecular incluso en el caso de que solo se produzca material de bajo peso molecular", lo cual es muy notable, nosotros creemos que la contracción no es una medida directa de la diferencia de densidades, sino de la diferencia de volúmenes específicos

parciales molares en la mezcla de reacción. Ahora bien, los datos bibliográficos así como los experimentales obtenidos por nosotros, en algún caso, utilizando un "sinkers" ó una columna de densidades, se refieren siempre a la densidad del sólido. A pesar de esto nos hemos visto obligados en la cinética del metacrilato de metilo a utilizar este método. Continuando con él, es evidente que

$$\frac{[M]_0}{[M]} = \frac{1}{1 - \text{pol.}}$$

siendo $[M]_0$ y $[M]$ las concentraciones inicial y a tiempo t , respectivamente, del monómero.

Y si la velocidad de polimerización, que varia con el tiempo, lo hace con la potencia unidad de $[M]$, es decir matemáticamente, si

$$- \frac{d [M]}{d t} = k' [M]$$

es fácil demostrar, integrando la ecuación anterior, que

$$\log \frac{[M]_0}{[M]} = k t$$

es decir que la gráfica $\log [M]_0 / [M]$ vs. t debe ser una línea recta de pendiente k y pasando por el origen de coordenadas. Se dice que la reacción es de primer orden respecto al monómero.

Volviendo al problema de la transformación de concentraciones en conversiones, existe la posibilidad de eludir

la utilización del % de pol. y por tanto de d_p que constituye la mayor dificultad en aquella fórmula. Se puede demostrar - que

$$\frac{[M]_0}{[M]} = \frac{\Delta h_\infty}{\Delta h_\infty - \Delta h_t}$$

siendo $\Delta h_\infty = h_0 - h_\infty$, $\Delta h_t = h_0 - h_t$ y h_∞ representa la altura del menisco correspondiente a conversión total.

En efecto, sea V_∞ el volumen total de solución correspondiente a h_∞ . Se cumplirá que:

$$\left. \begin{aligned} V_\infty &= V_B + a h_\infty \\ V_0 &= V_B + a h_0 \end{aligned} \right\} V_0 - V_\infty = a (h_0 - h_\infty)$$

pero, $V_0 - V_\infty =$ volumen inicial monómero - volumen polímero a conversión total $= V_{m_0} - V_{m_0} d_m/d_p$

igualando los segundos miembros de estas dos ecuaciones, resulta

$$\Delta h_\infty = \frac{V_{m_0}}{a} \left(1 - \frac{d_m}{d_p} \right)$$

que comparada con

$$\Delta h_t = \text{pol.} \cdot \frac{V_{m_0}}{a} \left(1 - \frac{d_m}{d_p} \right)$$

permite escribir

$$\Delta h_\infty - \Delta h_t = \frac{V_{m_0}}{a} \left(1 - \frac{d_m}{d_p} \right) (1 - \text{pol.})$$

de donde

$$\frac{\Delta h_{\infty}}{\Delta h_{\infty} - \Delta h_t} = \frac{1}{1 - \text{pol.}} = \frac{[M]_0}{[M]}$$

es decir, que si la reacción es de primer orden respecto al monómero se puede obtener el valor de la constante k , representando $\log \alpha$ vs. t que debe dar una línea recta de pendiente igual a dicha constante. α es el cociente de incrementos de altura que figura en la ecuación de arriba.

La ventaja de esta alternativa, es que se basa en datos experimentales, alturas y tiempos, y no hay que hacer suposición alguna, excepto que la altura medida al cabo de mucho tiempo, a partir del momento en que la velocidad de contracción es ya prácticamente despreciable, es h_{∞} . Nosotros hemos determinado gravimétricamente la conversión final en cada caso y encontramos siempre valores superiores al 95%.

Este segundo procedimiento es el que hemos utilizado siempre en las cinéticas del isopreno que se describirán más tarde.

Vamos a valorar brevemente los errores cometidos en la determinación experimental de h_t y sobre todo la variación de aquellas a medida que la reacción progresa.

Para conversiones elevadas $h_t \rightarrow h_{\infty}$ y veremos que los errores relativos cometidos en α son progresivamente de mayor importancia. Hemos definido $\alpha = \frac{\Delta h_{\infty}}{\Delta h_{\infty} - \Delta h_t} = \frac{h_0 - h_{\infty}}{h_t - h_{\infty}}$.

El error relativo de α será:

$$\mathcal{E}_\alpha = \mathcal{E}(h_0 - h_\infty) + \mathcal{E}(h_t - h_\infty)$$

Las características técnicas de nuestro catetómetro nos imponen un error absoluto en cada determinación de una altura de ± 0.01 cm. Por tanto

$$\mathcal{E}_\alpha = \frac{0.02}{h_0 - h_\infty} + \frac{0.02}{h_t - h_\infty}$$

pero, a medida que la reacción progresa, h_t se acerca a h_∞ y por tanto para conversiones elevadas, el primer sumando de \mathcal{E}_α puede ser despreciable frente al segundo, por lo cual

$$\mathcal{E}_\alpha \approx \frac{0.02}{h_t - h_\infty}$$

siempre que $h_0 - h_t$ sea suficientemente mayor que $h_t - h_\infty$. En tal caso, por ejemplo, los errores relativos de α cuando $h_t - h_\infty$ vale 0.50, 0.20 y 0.10 cm., son del ± 4 , ± 10 y $\pm 20\%$, respectivamente. Estos dos últimos valores son de gran consideración, por lo cual se puede decir que, excepto para la determinación de h_∞ , no tiene objeto medir cuando $h_t - h_\infty < 0.50$ cm. Ahora bien, en una gráfica $\log \alpha$ vs. t , es preciso llegar hasta una conversión del 90% por lo menos, si se quiere tener seguridad en que la linealidad es verdaderamente representativa de una reacción de primer orden. Un 90% de conversión significa $\alpha = 10$, lo cual en conexión con lo dicho acerca de los errores relativos, quiere decir que $\frac{h_0 - h_\infty}{0.50}$

ha de ser ≥ 10 , y por tanto $h_0 - h_\infty \geq 5$ cm. Una contracción máxima de este orden, por lo menos, es necesaria. En el caso del isopreno nuestros valores de Δh_∞ eran, típicamente, del orden de 6 cm., excepto algunos pocos casos en que fué preciso reducirlo a menos de 4 cm.

Un método que no precisa del valor de h_0 ni de h_∞ ha sido descrito por Guggenheim (21) y se ha utilizado como comprobación en alguna ocasión. Exige efectuar mediciones separadas entre sí por el mismo intervalo de tiempo, que ha de ser de dos a tres veces el periodo de vida media del monómero (tiempo que tarda en alcanzarse el 50% de conversión).

2. Técnicas experimentales

A. Isopreno

El aparato utilizado en las experiencias cinéticas está ilustrado en la figura II.2. Está todo él construido en vidrio Pyrex y consta de un recipiente central B de unos 250 cc. de capacidad al cual van unidos una serie de tubos que -- llevan dos dilatómetros D, la ampolla de lavado S, un volumen medido de solución de indicador contenido en I y los conos esmerilados C1 y C2 para conectar a la línea de alto vacío. Por E1, E2, etc., se designan una serie de estrechamientos que fa facilitan la separación de ciertas partes del aparato una vez - cumplida su misión. Esta separación se lleva a cabo mediante un soplete de oxígeno, por calentamiento cuidadoso que exige - práctica y habilidad.

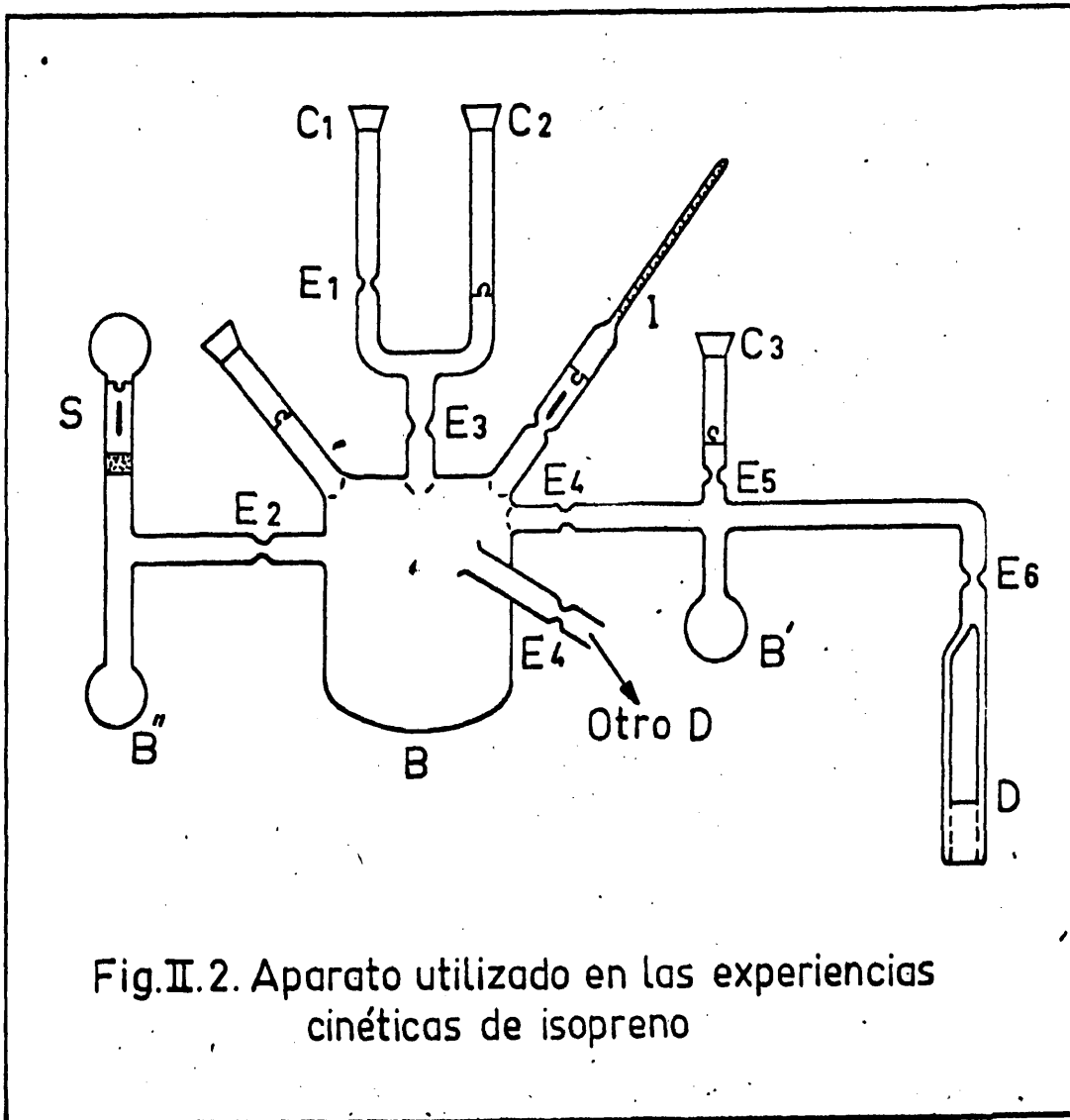


Fig.II.2. Aparato utilizado en las experiencias cinéticas de isopreno

La experiencia se comienza conectando el aparato - por C1 a la línea de alto vacío a través de la bomba rotato-- ria. Una vez comprobada la ausencia de poros, ó cerrados es-- tos si los hubiera, se comienza a hacer vacío por la difusora de mercurio dejandose así generalmente durante toda la noche, unas doce horas, ó si no, al menos seis horas, con comproba-- ción periódica del vacío. Circunstancialmente se puede calen-- tar con la llama del soplete aquellas partes del aparato como B ó B' cuyo volumen no sea imprescindible no alterar (como se ría el caso de los dilatómetros). Una vez finalizado este pe-- riodo se separa por E1 de la línea. Se dá la vuelta al aparato y se rompe el bulbo frágil de la ampolla S mediante un - "imán". La ampolla S contiene una solución concentrada de - n-BuLi o DPHLi, generalmente en n-hexano, y su misión es, co-- mo ya se ha dicho en la parte I, descender el nivel de impure zas hasta límites tan bajos que permitan la reproductibilidad de los datos cinéticos. Se pasa pues su contenido a todo el - aparato dejandose estar durante algún tiempo, terminado el -- cual se vuelve esta solución (que contendrá ya los productos-- de la destrucción parcial del alquil-litio de lavado) a B'', y se destila disolvente puro a todas las partes del aparato en-- friando las paredes exteriores con un algodón empapado en ni-- trógeno líquido. Esta operación, que se repite 5 o 6 veces, - tiene por objeto disolver y llevar a B" cualquier resto de al-- kil-litio, óxidos, sales, etc., que puede haber quedado en - las paredes. Una vez terminado este ciclo se congela la solu--

ción resultante en B" y se corta por E2.

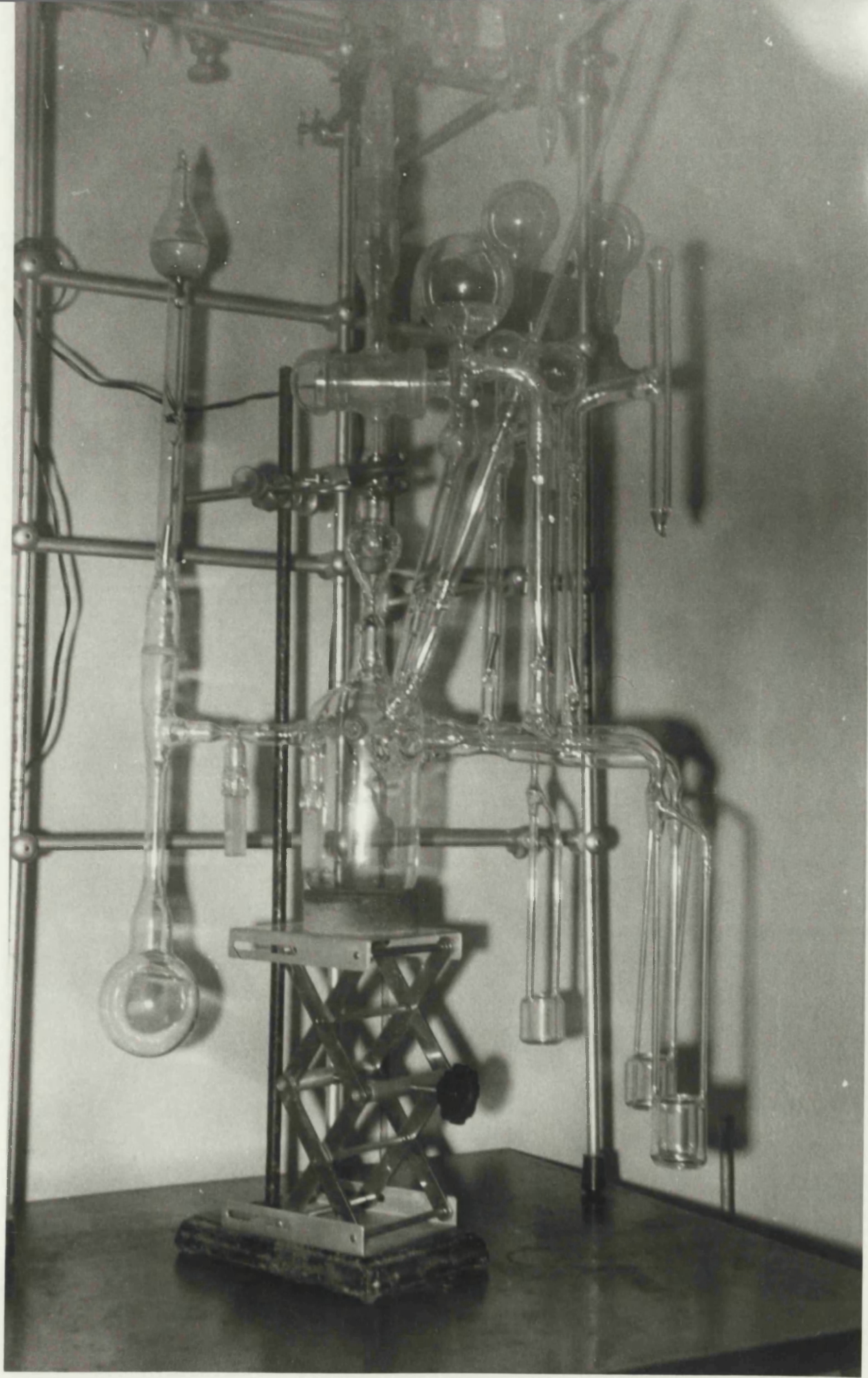
Seguidamente se conecta el aparato por C2 a la línea y tras haber hecho el vacío con las mismas precauciones - descritas al principio, se rompe el bulbo frágil situado bajo C2, con un "imán" como se ha explicado para la ampolla S, y - se destila el volumen previamente calculado de disolvente. Es te volumen se mide en un tubo graduado, conectado a otra parte de la línea, a temperatura lo más próxima posible a la que luego se vaya a efectuar las experiencias, lo que se consigue mediante un simple tubo lleno de agua que rodea al tubo graduado por encima del nivel del disolvente. Entonces, una vez destilado éste a B, se separa el aparato por E3, se descongela aquél mediante un vaso con metanol, y se rompe el bulbo de I, con lo que se obtiene una solución diluida de iniciador - que se reparte bien por todo el aparato al objeto de uniformar la concentración. A continuación se pasa a uno de los dilatómetros un volumen de dicha solución, se separa por E4 y - se determina el volumen con precisión introduciendo el dilatómetro en el termostato a la temperatura de polimerización y - leyendo con el catetómetro la altura del menisco sobre la señal S marcada en una de las ramas del dilatómetro.

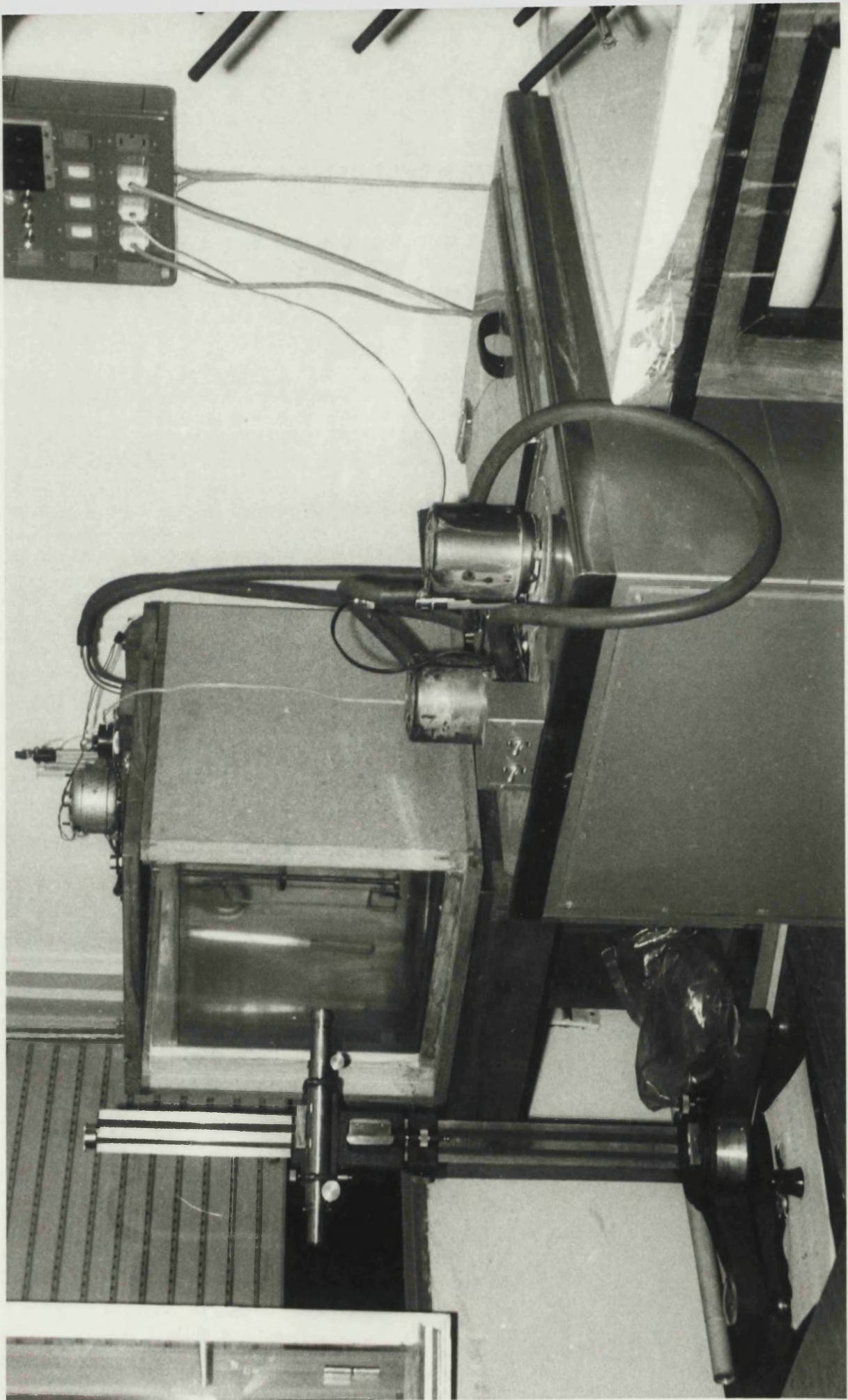
La siguiente etapa consiste en conectar esta parte - ya separada de B, a la línea por C3, romper el correspondiente bulbo frágil y destilar el volumen previamente calculado - del monómero a B', donde ya estaba el disolvente procedente - de la evaporación de la solución de iniciador antes contenida

en D. Esto último es importante pues así se puede conseguir, - en la etapa final, que la mezcla monómero-disolvente sólo se encuentre con el iniciador cuando se ha descongelado y termostatizado a la temperatura de reacción.

Después de separar por E5, la mezcla de monómero y disolvente se mantiene congelada en B', mediante nitrógeno líquido hasta el momento de comenzar la experiencia cinética. - Entonces se descongela y se calienta en el termostato a la - temperatura deseada aproximadamente, en cuyo momento ya la - mezcla se pasa por todo el aparato hasta disolver totalmente el iniciador sólido contenido en D. Cuando se ha conseguido - una buena homogeneización, se pasa a D un volumen de solución tal que el menisco esté todavía dentro de la longitud de la - rama R al finalizar totalmente la polimerización. En una palabra se procura que el menisco se sitúe lo más alto posible - dentro de la rama R. Conseguido esto, se corta por E6, y el - dilatómetro se coloca dentro del termostato en un soporte en posición vertical. Menos de un minuto después de su inmersión total y sujección en el termostato, se puede empezar a leer - h_t a diferentes tiempos t . Con suficiente práctica transcurren en conjunto unos 7 a 8 minutos desde el momento de cortar con el soplete por E6, hasta poder sumergir completamente el dilatómetro dentro del termostato.

En una de las dilatometrías realizadas en n-hexano, se determinó paralelamente la conversión a tiempos variables, por apertura al aire de tubos graduados que contenían volúme-





nes conocidos de la misma solución de polímero en crecimiento que el dilatómetro. Ya se ha hablado de la importancia de comprobar la proporcionalidad directa entre contracción y conver-sión, en dilatometría.

La primera fotografía ilustra el complejo aparato - utilizado en las primeras experiencias cinéticas, que llevaba ya incorporados en ampollas el monómero y disolvente, y se diferenciaba por otro lado del esquematizado en la figura II.2, en que llevaba una llave de alto vacío en lugar de los conos C1 y C2. Se observa también la presencia de una célula espectofotométrica con la que se intentó determinar la concentra- ción de la solución de iniciador por absorción en la región - visible del espectro electromagnético.

En la segunda fotografía se aprecia el sistema termostático con el dilatómetro en su interior, el catetómetro y, en primer plano, un termostato de baja temperatura utilizado cuando la polimerización se realizaba a temperaturas inferiores a 20°C.

B. Metacrilato de metilo

i. Iniciación con T- α MS

El aparato utilizado en las experiencias cinéticas con $\text{Na}^+ \text{-(}\alpha\text{-MS)}_4^- \text{Na}^+$ como iniciador, está ilustrado en la figura II.3, de la cual se deduce su analogía formal con el yá descrito para isopreno. Se diferencia de éste en la presencia de una llave de alto vacío L que sustituye al cono es-

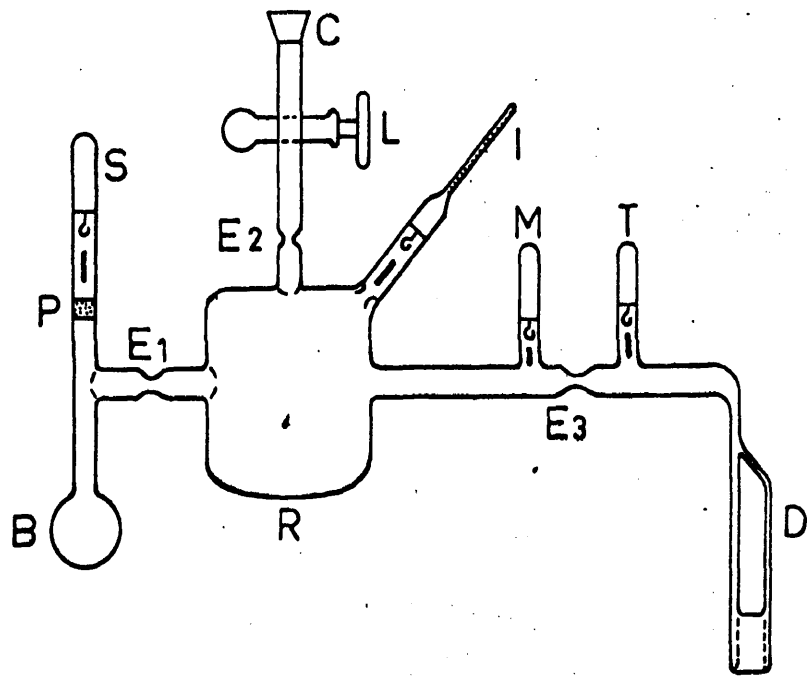


Fig.II.3. Aparato utilizado en las experiencias cinéticas de metacrilato de metilo

merilado C2 y al bulbo frágil situado en ese tubo. Por otro lado las ampollas M y T no existían en aquel aparato. M contiene una mezcla de MM, THF y tolueno, y T encierra unas gotas de metanol (ó ácido acético), utilizado como terminador.

Por lo demás se reproducen las operaciones previas de hacer vacío por C, un limpiado total de las paredes interiores del aparato con la solución concentrada de iniciador contenido en S, cortar por E1 y separar la solución S parcialmente destruida despues del lavado, volver a conectar por C a la línea, abriendo L para destilar tolueno y THF si fuera necesario, separar por E2, romper I, uniformar la correspondiente solución más diluida de iniciador, comper M, volver a uniformar, pasar al dilatómetro, cortar por E3, colocar el dilatómetro en el termostato y empezar a medir. Al final, romper T con lo cual se termina la polimerización. En algunos casos se soldaron dos dilatómetros al mismo aparato, siendo entonces necesario un estrangulamiento para cortar entre la correspondiente ampolla M y R.

ii. Ensayos de copolimerización

En las experiencias de copolimerización, es decir - en aquellas que se inició la polimerización del MM con un - poli-isoprenil-litio "vivo", se utilizó un aparato análogo al ilustrado en la figura II.2, con la diferencia de llevar en lugar de un dilatómetro un baloncito de volumen conocido por calibrado previo, y en vez del cono esmerilado C3, con un bul

bo frágil y estrechamiento E5, una ampolla conteniendo una -
mezcla de MM y THF. Después de hacer vacío, lavar interiormente
etc., se rompe la ampolla I que contiene una solución de -
sec-BuLi en ciclo-hexano, se evapora éste a sequedad y se destilan
sobre el butil-litio los volúmenes previamente calcula--
dos de tolueno e isopreno, se descongela la mezcla y se pasa--
a los baloncitos calibrados, que, junto con la ampolla conte--
niendo la mezcla MM/THF, se separan del resto del aparato. Se
obtiene el poli-isoprenil-litio "vivo" a temperatura ambiente
y se rompe, tras veinticuatro horas del comienzo de la reac--
ción, la ampolla que contiene la mezcla de MM/THF, introduciéndo
se el conjunto en un termostato a 25°C. Se espera, pruden--
cialmente, veinticuatro horas, se corta el baloncito por su -
fino cuello y se dejan caer a su interior unas gotas de ácido
acético. La estrechez de la entrada del balón impide la termina
ción por el aire que se difunde con dificultad al interior--
de la viscosa solución obtenida.

iii. Análisis de los productos de la polimerización por -
cromatografía gas-líquido

Esta técnica de análisis se ha utilizado en experiencia
s cinéticas de polimerización aniónica por diversos auto--
res (15), (16), (17), para determinar, por ejemplo, a diver--
sos tiempos la proporción de butil-litio no consumido por isop
reno en disolventes hidrocarbурados. Wiles y Bywater (22) -
(23) han determinado así el metanol producido al terminar con
ácido acético la polimerización del MM iniciada con n-BuLi, -

como se ha indicado previamente.

Como se sabe la aplicación cuantitativa de este método de análisis exige un calibrado previo con respecto algún componente de la mezcla, cuya concentración se conozca con certeza, ya que las áreas comprendidas bajo los picos correspondientes a cada sustancia no dan valores absolutos. Hemos tomado el THF como patrón interno.

El calibrado previo se realizó a partir de muestras 1:1 en volumen, MM:THF y metanol:THF, con objeto de obtener cuantitativamente $[\text{CH}_3\text{OH}]$ y $[\text{M}]$ residual. En los cromatogramas correspondientes se median las áreas de los picos y se de terminaban

$$\left(\frac{A_{\text{THF}}}{A_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{(1:1)_{\text{vol.}}} \quad \text{y} \quad \left(\frac{A_{\text{THF}}}{A_{\text{MM}}} \right)_{(1:1)_{\text{vol.}}}$$

A continuación se inyectaron muestras de las mezclas de reacción terminadas con ácido acético. Se identificaron los puntos correspondientes por su distancia al punto de inyección, que debe ser la misma que para las mezclas de composición conocida utilizadas como patrones, ya que las características térmicas de la columna son las mismas en todos los casos. Midiendo ahora las áreas de los picos correspondientes se pueden conocer $[\text{CH}_3\text{OH}]$ y $[\text{M}]$ residual, aplicando una sencilla fórmula fácilmente deducible. Por ejemplo la $[\text{CH}_3\text{OH}]$ viene dada por :

$$[\text{MeOH}] = \left(\frac{A_{\text{MeOH}}}{A_{\text{THF}}} \right) \left(\frac{A_{\text{THF}}}{A_{\text{MeOH}}} \right) (1:1)_{\text{vol.}} \times V_{\text{THF}} \frac{d_{\text{MeOH}}}{M_{\text{MeOH}} V_{\text{total}}} \text{ mol/l}$$

siendo V_{THF} = volumen, en cc., de THF al comienzo

V_{total} = volumen, en l., de la mezcla inicial

d_{MeOH} = densidad del metanol, en gr/cc.

M_{MeOH} = peso molecular del metanol, en gr/mol.

Analogamente se obtiene la correspondiente fórmula para $[M]$ residual. En estas experiencias se utilizó un detector de llama de hidrógeno.

III. ESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS

III. ESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS

A. Isopreno

1. Asociación del poli-isoprenil-litio

La existencia de los compuestos organo-litios en forma de agregados tanto en estado sólido como en solución de hidrocarburos es un hecho perfectamente conocido y universalmente admitido. Indicaremos algunos de los hechos experimentales en apoyo de los aglomerados organo-litios. Las propiedades coligativas de n-BuLi en hidrocarburos demuestran su existencia en forma de hexámeros en tales disolventes. Estudios cinéticos de adición de n-BuLi a 1,1'-difenil-etileno en benceno (5) y a otras olefinas en diversos disolventes como iniciación a la correspondiente polimerización (24), suministraron pruebas adicionales. Por otro lado, en estado sólido la baja presión de vapor y los elevados calores de vaporización de estos compuestos (25), junto con estudios de algunos compuestos organo-litio cristalinos (11), confirman sin lugar a dudas la asociación, también en estas condiciones. Aquellos compuestos en los que la parte orgánica consta de grupos estabilizados por resonancia, generalmente grupos bencénicos, muestran un comportamiento semejante, aunque la asociación suele ser menos fuerte y el compuesto es comunmente coloreado (ambos he--

chos parecen darse por ejemplo en nuestro DPHLi).

Todo esto se refiere a compuestos R-Li en los que R es un resto orgánico de pequeño tamaño, con los cuales se pueden utilizar una serie de términos como los descritos para determinar mediante un procedimiento físico absoluto, el grado de asociación, entendiéndose por tal el número de unidades del monómero que forman parte de "un" agregado n-merico. Cuando se ha estudiado la adición de alguno de estos alquil-litios a olefinas (5) (24), se ha encontrado que el orden de reacción con respecto a R-Li coincide con el inverso del grado de asociación. Este hecho se ha interpretado generalmente, como derivado de un equilibrio entre formas asociadas y monoméricas del alquil-litio, siendo estos últimos los únicos activos cinéticamente. Según veremos en la parte V de esta tesis, nosotros hemos encontrado un orden de reacción $\simeq 1/4$ respecto a $[RLi]_0$ para la propagación en los disolventes estudiados, y pretendemos ver si ese resultado se puede atribuir al hecho de que el poli-isoprenil-litio esté asociado en forma de tetrámeros en n-hexano y benceno. Intentaremos, asimismo, llegar al conocimiento de la verdadera constante de propagación k_p .

Necesitamos, pues, de un método físico que nos diga ante todo, si tal asociación existe y nos conduzca, después, al conocimiento cuantitativo de tal asociación.

En definitiva, entre otras peculiaridades, la posibilidad y magnitud de la asociación permite distinguir los -

compuestos organo-litios de los demás compuestos organo-alcalinos, organo-metálicos en general, y es por supuesto a la -- parte inorgánica del compuesto, es decir, al Li, a quién se -- deben dichas particularidades. Admitiendo entonces que la asociación es debida a interacciones entre los grupos ---CLi fi-- nales, la sustitución de este grupo por otro destruirá tal -- asociación y con ella, las propiedades derivadas. Por ejemplo la adición de una cantidad estequiométrica de un compuesto donador de protones (alcohol, agua, ácido, etc.) transformará -- los grupos ---CLi, activos para la asociación, en ----CH inactivos. (Esto equivale también por supuesto a destruir la actividad del polímero "vivo", es decir a "matarlo"). Hemos pasa-- do, por otro lado, de moléculas compactas (asociadas) a molé-- culas lineales, lo cual debe traer consigo, necesariamente, -- un cambio drástico en las propiedades de flujo, es decir, en la viscosidad de la solución de polímero "vivo" (activo) a polímero "muerto" (inactivo).

a. Viscosidades en vacío

La aplicación de estas ideas al conocimiento cuantitativo de la magnitud de la asociación fué llevada a efecto -- por Morton y sus discípulos (26) (27) que la estudiaron en -- los sistemas poli-esteril-, poli-isoprenil-, y poli-butadie-- nil-litio, en benceno y n-hexano, en soluciones bastante concentradas (10 - 40%) para poder admitir la validez de la relación

$$\eta = K (\bar{M}_w)^{3.4}$$

donde η es la viscosidad absoluta, K es una constante y \bar{M}_w es el promedio en peso del peso molecular del polímero.

Definen así el llamado "número de asociación", N según

$$N = \frac{\bar{M}_w(\text{polímero "vivo"})}{\bar{M}_w(\text{polímero "muerto"})}$$

que debe ser tal que

$$N^{3.4} = \frac{t_v}{t_m}$$

donde t_v y t_m son los tiempos de flujo en un viscosímetro de las soluciones de polímero "vivo" y "muerto".

Estas ideas tan sencillas son aplicables a sistemas en los cuales la asociación sea lineal, es decir el agregado se puede representar por $(RLi)_2$, pero no son válidas para - - otros tipos de asociación. En un caso general $(RLi)_n$, el n -mero se debe comportar hidrodinámicamente como una molécula ramificada, como una estrella de n ramas de igual longitud. Este tipo de moléculas son más compactas que las lineales del mismo peso molecular, lo cual quiere decir que el llamado "parámetro de ramificación" g definido por la ecuación

$$g = \frac{\bar{S}_{\text{ramificado}}^2}{\bar{S}_{\text{lineal}}^2}$$

como el cociente entre los radios de giro de las moléculas ramificadas y lineales, es igual a 1 en $(RLi)_2$ y menor que 1 en

$(RLi)_n$ decreciendo rápidamente al aumentar n . Este parámetro-relaciona también las viscosidades intrínsecas de ambos polímeros:

$$\frac{[\eta]_{\text{ramificado}}}{[\eta]_{\text{lineal}}} = g^b \quad (28)$$

Pero desgraciadamente no hay concordancia en el valor de b , - habiéndose propuesto los valores $\frac{1}{2}$ (29), 1 (36) y $3/2$ (30). - Sin embargo parece existir evidencia experimental de que para moléculas en estrella con 3 o 4 ramas iguales en disolventes Θ , $b = \frac{1}{2}$ (31) (32). (En disolventes no ideales $\frac{1}{2} < b < 3/2$ -- (33)). Además para este tipo de moléculas, $g^{\frac{1}{2}}$ viene dado por (29)

$$g^{\frac{1}{2}} = (3/N - 2/N^2)^{\frac{1}{2}}$$

donde N es el número de ramas (42). Admitiendo la definición de N de Morton, vamos a aplicar las ideas anteriores al cálculo del "número de asociación", en sistemas diluidos (concentración de polímero $< 1\%$) y pesos moleculares menores de 10^4 , como es nuestro caso.

Supongamos que existe una ecuación viscosimétrica - para el polímero "muerto"

$$[\eta]_m = K \bar{M}_m^\alpha \quad \text{puesto que} \quad g^b = \frac{[\eta]_v}{[\eta]_m} \quad [\eta]_v = K g^b \bar{M}_v^\alpha$$

es decir

$$\frac{[\eta]_v}{[\eta]_m} = g^b \left(\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_m} \right)^\alpha = g^b N^\alpha$$

ya que admitimos también que el polímero es monodisperso y, -
por tanto coinciden todos los promedios del peso molecular.

Por otro lado

$$\frac{[\eta]_v}{[\eta]_m} = \frac{\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)_v}{\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)_m} \approx \frac{(t_v - t_o)/t_o c}{(t_m - t_o)/t_o c} = \frac{t_v - t_o}{t_m - t_o}$$

siendo

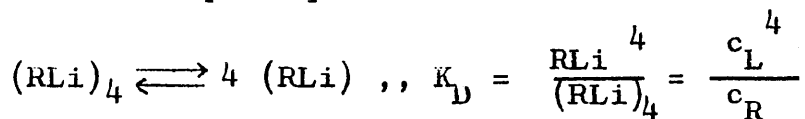
t_v = tiempo de flujo de la solución de polímero "vivo"
 t_m = " " " " " " " " " " "muerto"
 t_o = " " " del disolvente

es decir

$$g^b N^\alpha = \frac{t_v - t_o}{t_m - t_o} \quad \text{de donde} \quad N = \left(\frac{t_v - t_o}{t_m - t_o} g^{-b} \right)^{1/\alpha}$$

y el problema se puede resolver si se dispone de una ecuación viscosimétrica y si se conoce g^b lo cual exige en principio - hacer una suposición sobre el número de ramas y estar en condiciones θ de disolvente y temperatura, pues en otras condiciones no se conoce con certeza el valor de b según se explicó más atrás (33).

Conocido el valor de N y suponiendo que esté de acuerdo con el orden cinético encontrado en la parte V de esta tesis, estaríamos en condiciones, según se ha dicho previamente, de postular un simple equilibrio



entre formas tetraméricas y monoméricas, siendo estas las activas cinéticamente. Sean, $[\eta]_R$ y w_R la viscosidad intrínseca y fracción en peso del polímero ramificado y $[\eta]_L$ y w_L los correspondientes valores del polímero lineal. La viscosidad intrínseca del polímero "vivo" (que no se ha de confundir con el polímero exclusivamente ramificado) vendrá dada por

$$[\eta]_v = w_R [\eta]_R + w_L [\eta]_L$$

Cambiando de fracciones en peso a concentraciones molares

$$w_R = \frac{(4) c_R}{(4) c_R + c_L} \quad \text{y} \quad w_L = \frac{c_L}{4 c_R + c_L}$$

resulta

$$\frac{[\eta]_v}{[\eta]_L} = \frac{w_R [\eta]_R + w_L [\eta]_L}{[\eta]_L} = \frac{(4 c_R K g^b \bar{M}_R^\alpha + c_L K \bar{M}_L^\alpha)}{(4 c_R K \bar{M}_L^\alpha + c_L K \bar{M}_L^\alpha)}$$

y admitiendo que estamos en condiciones θ y para cuatro ramas, se cumple

$$g^b = g^{\frac{1}{2}} = 0.790 \quad \text{y} \quad \bar{M}_R = 4 \bar{M}_L$$

con lo cual finalmente (34)

$$\frac{[\eta]_v}{[\eta]_L} = \frac{0.790 \times 4^{1+\alpha} c_R + c_L}{4 c_R + c_L} = \frac{t_v - t_o}{t_m - t_o}$$

que junto con

$$[RLi]_o = 4 c_R + c_L$$

permite conocer c_R y c_L , y con ello $K_D = \frac{c_L}{c_R}$ lo cual nos puede dar la verdadera constante de propagación k_p según se ha mostrado en la parte II de esta tesis. Por otra parte como

$$-\Delta G_D^0 = R T \ln K_D = T \Delta S_D^0 - \Delta H_D^0$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S_D^0}{R} - \frac{\Delta H_D^0}{RT}$$

y representando gráficamente los valores obtenidos de diversas temperaturas de $\ln K_D$ vs. $1/T$ se podrían deducir ΔS_D^0 de la ordenada del origen y ΔH_D^0 de la pendiente lo cual nos facilitaría el conocimiento de la verdadera energía de activación de propagación E_p , según se ha mostrado también en la parte II.

Para estudiar cuantitativamente la asociación utilizamos un viscosímetro de vacío adaptado para nuestras necesidades, en cuyo interior se podría realizar la polimerización y medir los tiempos de flujo de las soluciones de polímero "vivo" y "muerto". El aparato está esquematizado en la figura III.1. Generalmente dos viscosímetros como el de la figura se unian por E4 a un balón central, en forma análoga a los dilatómetros de la figura II.2 respecto a B, operándose en principio tal como se ha descrito en la parte II respecto al citado aparato de los dilatómetros, es decir haciendo vacío por C1, separado por E1, lavando con la ampolla S todo el aparato y separado finalmente ambos viscosímetros por sus correspondien

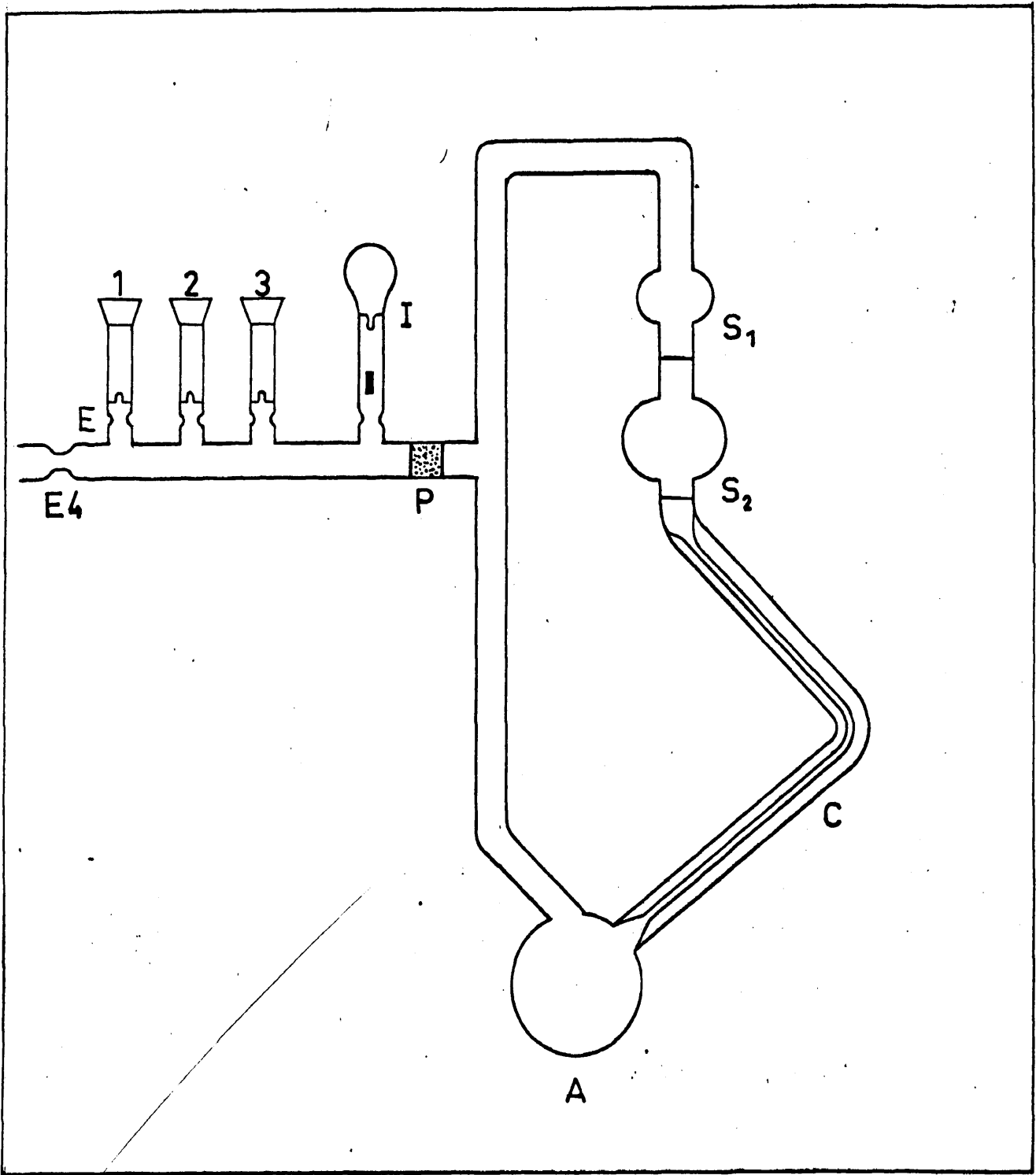


Fig. III-1. Viscosimetro de vacío

tes estrechamientos E⁴. A continuación se conectaba a la línea de alto vacío por 1, se rompe la ampolla, se destilaba el disolvente a A y se separaba por el correspondiente estrechamiento, determinándose el tiempo de flujo del disolvente, t_o , entre S₁ y S₂. Seguidamente se vuelve a conectar a la línea por 2, se destilaba isopreno, se cortaba, se rompía la ampolla I que contiene la solución iniciador y se llevaba a cabo la polimerización, midiéndose luego el tiempo de flujo del polímero "vivo", t_v . Finalmente se destruía la actividad de las cadenas, destilando por 3 bromuro de alilo y se medía t_m , el tiempo de flujo del polímero "muerto". La placa P es imprescindible para evitar que pasen al capilar C pequeños fragmentos de vidrio producidos al romper las ampollas.

b. Resultados y discusión

La tabla III.1 incluye las experiencias en n-hexano y benceno destinadas al cálculo del número de asociación, N, según se ha definido más atrás. Los exponentes se han tomado de las ecuaciones viscosimétricas siguientes:

$$\left[\eta \right]_{\text{n-hexano}}^{20 \text{ } ^\circ\text{C}} = 68.4 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{0.58} \quad (35)$$

$$\left[\eta \right]_{\text{benceno}}^{30 \text{ } ^\circ\text{C}} = 18.5 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.74} \quad (36)$$

Es decir, $\alpha = 0.58$ (n-hexano, 20°C); $\alpha = 0.74$ (benceno, 30°C).

TABLA III.1. Número de asociación del poli-isoprenil-litio -
en n-hexano y benceno.

Exp.	Disolvente	Temp ^a (°C)	$[RLi]_0 \times 10^4$ M.	Tiempos de flujo (seg)			
				t_0	t_v	t_m	N
1	n-hexano	20	5.61	107.5	136.0	131.4	2.04 [✱]
2	"	"	14.6	110.2	156.7	142.1	2.86 [✱]
3	"	"	11.7	118.1	149.2	138.7	3.17 [✱]
4	"	30	5.41	194.4	235.2	215.6	4.65 ^{✱✱}
5	benceno	"	4.02	242.3	284.4	265.0	3.22 ^{✱✱}
6	"	"	13.2	241.9	326.5	287.8	3.20 ^{✱✱}

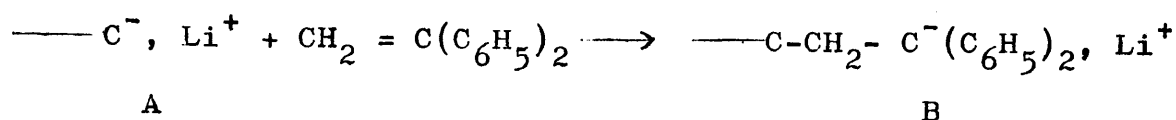
✱ Iniciador : DPHLi

✱✱ " : sec-BuLi

De la tabla se deduce una excelente concordancia en tre los valores obtenidos para el benceno. El resultado de la experiencia n^o 3 en n-hexano también está de acuerdo con los valores en benceno.

Las experiencias 1,2 y 4 se apartan de las otras -- tres en su resultado. El valor correspondiente a las dos primeras, 2.04 y 2.86, es probablemente debido a una asociación-cruzada con una pequeñísima proporción de 1,1'-difenil etileno resultante de que la reacción de obtención del DPHLi no se ha completado todavía (comparar con un par de experiencias cinéticas en n-hexano, parte V, realizadas casi simultáneamente). Entonces, puesto que la experiencia 3 se ha llevado a cabo ca

si al mismo tiempo que la 2, también se puede pensar que el - valor obtenido, 3.17, es un sub-estimado del real, que sería- debido a la asociación exclusivamente de poli-isoprenil-litio. En efecto, es de esperar que si existe 1,1'-difeniletileno li- bre, y tiene lugar la reacción



la nueva especie formada B tenga un número de asociación me nor que el poli-isoprenil litio, A, ya que el carácter del en lace C-Li sería entonces muy diferente. En efecto, los dos gru pos fenilo, por su sistema de dobles enlaces conjugados, po- drían estabilizar por resonancia un enlace más iónico, pues - la carga negativa en el C final se deslocaliza, lo cual haría la asociación menos imprescindible para la estabilidad del -- compuesto B en solución. El hecho de que la solución de polí- mero vivo sea coloreada está de acuerdo asimismo con la reac- ción anterior. La intensidad del color observado decreció al pasar de la experiencia 1 a las 2 y 3, en concordancia con el hecho de que la reacción $n\text{-BuLi} + \text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \longrightarrow \text{DPHLi}$, de- be estar más completada cuando se realizaron las experiencias 2 y 3, unos diez días después que la 1, y también con el va- lor de N, que pasa de 2 a 3 aproximadamente.

Por otro lado está comprobado que la viscosidad de una disolución de poli-isoprenil litio decae bruscamente cuando se adiciona butil litio, por formación de agregados mixtos, en los que el polímero vivo está menos fuertemente asociado.- Este pudiera ser también nuestro caso, si la reacción de formación del DPHLi no se hubiera completado, pues habría entonces n-BuLi libre. En resumen, se puede decir que las experiencias 1,2 y 3 tienen un importante valor informativo, pero no son de utilidad para lo que aquí pretendemos.

En vista de tal inconveniente, se utilizó en las experiencias 4,5 y 6, sec-BuLi como iniciador. El valor obtenido de $N = 4.65$, en la experiencia 4 es muy diferente del correspondiente a las tres primeras, pero haría pensar más que en tetrámeros, en pentámeros o hexámeros de poli-isoprenil litio en n-hexano, en vista de lo que vamos a explicar a continuación. Se podría argüir que $\alpha = 0.58$ está dado para 20°C y no para 30 , como se hizo la experiencia, pero no es de esperar que el exponente varíe mucho por 10°C de incremento de temperatura. (Considerando, p. ej., como límites extremos dentro de los cuales se podría mover el valor de α , 0.65 y 0.50 los correspondientes valores de N serían, respectivamente, 3.93 y 5.94).

Las experiencias 5 y 6 en benceno dan un valor medio de $N = 3.21$ con una concordancia excelente. Vamos a interpretar el significado de N . Es evidente que, análogamente, a

como, según

$$[\eta]_v = w_R [\eta]_R + w_L [\eta]_L$$

la viscosidad intrínseca del polímero vivo incluye las contribuciones de las cadenas ramificadas y de las lineales, también debe ocurrir algo similar con el peso molecular. Es decir, el numerador de $N = \bar{M}_v / \bar{M}_m$ debe incluir en alguna forma las contribuciones de \bar{M}_R y \bar{M}_L , por lo cual debe ser $\bar{M}_R / \bar{M}_L > N$, y por supuesto si las ramas del polímero ramificado son iguales dicho cociente ha de ser un n.º entero. Por otro lado, en vista de que el equilibrio $(RLi)_n \rightleftharpoons n(RLi)$, debe estar muy desplazado a la izquierda es de esperar que esa relación no sea mucho mayor que N . Todos estos hechos nos permiten afirmar con cierta seguridad que $\bar{M}_R / \bar{M}_L = 4$, por tanto la existencia del equilibrio de asociación-disociación $(RLi)_4 \rightleftharpoons 4(RLi)$ para poli-isoprenil-litio en benceno, de acuerdo con los estudios cinéticos explicados en la parte V.

Por otra parte realizamos una serie de experiencias a diferentes temperaturas entre -9 y 40°C , en n-hexano, con los cuales pretendíamos determinar la variación de K_D con la temperatura, lo que nos permitiría, en teoría, calcular ΔH_D° y ΔS_D° . Para ello, como se ha dicho más atrás, se calculan primero c_R y c_L resolviendo el sistema

$$\frac{0.790 \times 4^{1+\alpha} c_R + c_L}{4 c_R + c_L} = \frac{t_v - t_o}{t_m - t_o}$$

$$4 c_R + c_L = [\text{RLi}]_o$$

donde $\alpha = 0.58$. Seguidamente se determina $K_D = c_L^4 / c_R$. Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.2, donde $z = (t_v - t_o) / (t_m - t_o)$ y los otros símbolos tienen el significado habitual. Las concentraciones iniciales en alquil-litio son

Exp.	$[\text{RLi}]_o \times 10^4 \text{ M};$
1	14.6 *
2	11.7 *
3	5.61 *
4	5.41 **

* Iniciador: DPHLi

** " : sec-BuLi

TABLA III.2. Variación de K_D con la temperatura en n-hexano

Temp.ª (°C)	Exp.	z	$c_R \times 10^4$	$c_L \times 10^4$	$K_D \times 10^{10}$
-9	1	1.45	2.16	5.99	6.02
	2	1.54	2.07	3.40	0.65
0	1	1.46	2.20	5.84	5.30
	2	1.55	2.10	3.28	0.55
10	1	1.46	2.20	5.84	5.30
	2	1.50	1.92	4.10	1.47
	3	1.18	0.33	4.26	9.97
20	1	1.46	2.20	5.84	5.30
	2	1.51	1.95	3.86	1.14
	3	1.19	0.35	4.20	8.90
30	3	1.22	0.40	3.98	6.25
	4	1.92	1.63	0	----
40	3	1.37	0.68	2.92	1.07

De estos resultados no se deduce ni una variación - uniforme de K_D con la temperatura, ni una constancia de K_D -- a la misma temperatura. Es decir que los resultados no son re- producibles.

En la tabla anterior, por otro lado, se observa que $c_L > c_R$, mientras que las experiencias cinéticas exigen que

$$c_L \ll c_R. \text{ (v. V)}$$

Las razones de estas anomalías pudieran ser las mismas que se explicaron más atrás a propósito de N: asociaciones cruzadas, que falsean los resultados. Nuevamente la experiencia 4 (iniciador sec-BuLi) apunta más a la realidad que todas las demás. En efecto, el hecho de que $c_L < 0$ pudiera ser debido a un error experimental que hiciera el valor de c_L virtualmente imposible de distinguir de 0. Esta es de todas formas, la única experiencia para la que $c_L < c_R$.

Con objeto de ilustrar el procedimiento que se seguiría para calcular la verdadera constante de propagación k_p (v. parte V), vamos a suponer un valor para la constante de disociación. Sea $K_D = 4 \times 10^{-10} \text{ M}^3$. Resolviendo la ecuación

$$[\text{RLi}]^4 + 1/4 K_D [\text{RLi}] - 1/4 K_D [\text{RLi}]_0 = 0$$

que se deducirá en la parte V, para $[\text{RLi}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, resultaría $[\text{RLi}] = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$; veremos, también en V, que a 30°C, en n-hexano, aproximadamente $k_a = 3.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-1/4}$, con lo cual (v. V)

$$k_p = k_a \frac{[\text{RLi}]_0^{1/4}}{\text{RLi}} = 12 \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-1} = 0.20 \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

comparado con $4.7 \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$ obtenido por Morton (27) (cuyo tratamiento, como veremos más adelante en detalle, se basa en un equilibrio dímeros \leftrightarrow monómeros de poli-isoprenil litio, -

en desacuerdo con la mayoría de los investigadores en este campo).

El valor de $[RLi]$ arriba deducido, representa el 48% de $[RLi]_0$, lo cual no cumple, evidentemente, la condición $[RLi] \ll [RLi]_0$, que se deduce de las experiencias cinéticas (v. V). Dicha condición exige, por tanto, un valor de K_D inferior al supuesto. A continuación se recogen los resultados de otros tanteos, siempre para $[RLi]_0 = 10^{-3}M$

TABLA III.3 Valores de k_p para diferentes K_D supuestos

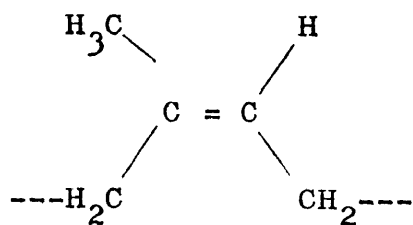
K_D	$[RLi] / [RLi]_0$	k_p (seg ⁻¹ M ⁻¹)
4×10^{-10}	48%	0.20
4×10^{-12}	17%	0.60
4×10^{-14}	5.6%	1.8
4×10^{-16}	1.8%	5.7

Otros valores de k_p han sido recientemente recogidos por Bywater (37). En la tabla III.3, se observa que el porcentaje de cadenas de poli-isoprenil litio no asociadas se reduce aproximadamente a la tercera parte cuando K_D disminuye cien veces, y por otro lado esta $[RLi]$ cumple la condición $[RLi] \ll [RLi]_0$, ya para un valor de K_D del orden de 10^{-14} lo que nos podría dar un indicio de por donde anda el valor más probable de la constante de disociación.

Como conclusión, se puede decir que la técnica viscosimétrica aplicada al estudio de la asociación de polímeros vivos, se ha de aplicar con cuidado. La experimentación es relativamente fácil, dentro de las dificultades propias de la polimerización aniónica. Su utilización adecuada puede dar -- una idea a groso modo de la magnitud del número de asociación, pero las aproximaciones implicadas en su cálculo, así como la importancia crítica del conocimiento riguroso de $[\text{RLi}]_0$ solo permite con mucha menos precisión dar un valor de la constante de disociación. Particularmente drásticas pueden ser las alteraciones producidas por la presencia de pequeñas concentraciones de sales, alcoholatos, y otras impurezas procedentes de la destrucción parcial del iniciador, o de otras fuentes.

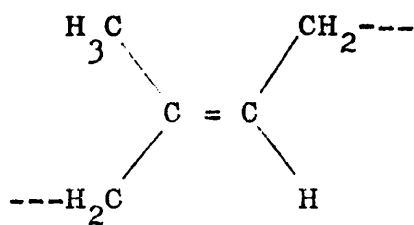
2. Microestructura del poli-isopreno

Cuando la molécula de isopreno $\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ - entra a formar parte de una cadena polimérica, es decir, como unidad estructural en dicha cadena, mantiene todavía un doble enlace como tal. Dependiendo de que sea uno de los dos dobles enlaces conjugados del monómero el que se mantiene en la unidad estructural o de que ocurra una transposición con formación de un nuevo enlace etilénico a expensas de los dos primitivos, pueden presentarse cuatro posibles tipos de unidades estructurales (I)-(IV)



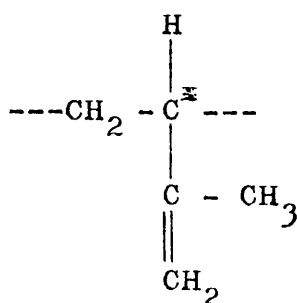
cis - 1,4

(I)



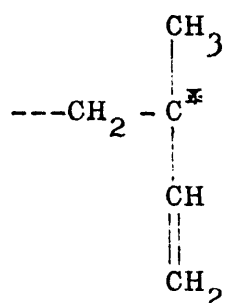
trans - 1,4

(II)



3,4

(III)



1,2

(IV)

Las dos estructuras 1,4 derivan de la imposibilidad de libre rotación alrededor del doble enlace. A su vez los átomos marcados C^X en III y IV son asimétricos, y su repetición en secuencias a lo largo de la cadena puede originar configuraciones iso-,sindio- y hetero- tácticas de cada una de ambas formas. Todavía podría pensarse en que cada una de las estructuras mencionadas se pudiera presentar a su vez en orientación cabeza- cola o cabeza-cabeza, pero no se conoce para el poli-isopreno sintético ningún proceso que dé lugar a la orientación cabeza-cabeza (48).

Los dos tipos de análisis estructural frecuentemente usados para el poli-isopreno solamente permitendededucir proporciones relativas de unidades estructurales de los tipos I a IV, sin tener en cuenta la estructura de las unidades vecinas por lo cual nos referiremos solamente a esas cuatro formas en lo sucesivo (como inciso se puede citar el hecho de -- que en el poli-butadieno solamente existen estructuras de los tipos cis-1,4, trans-1,4 y 1,2 debido a la simetria de la molécula del monómero).

La determinación experimental de la microestructura del poli-isopreno se ha llevado a cabo por dos diferentes técnicas de espectroscopía de absorción: absorción en el infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN). Todas las técnicas de espectroscopía de absorción se basan, como se sabe, en posibilidad de un cambio energético desde el estado fundamental a algún estado activado. Dependiendo de la energía de la radiación electromagnética que se precisa para ese cambio, se pueden originar transiciones en los niveles energéticos nucleares (RMN), niveles de rotación (IR), de vibración o de estados electrónicos (UV y visible). La fuente de energía debe ser capaz de emitir una radiación continua en un intervalo de frecuencias determinado, pero solo un haz monocromático debe "iluminar" la muestra en cada instante. Este haz contiene por tanto, radiación en un estrecho margen energético, la cual solo es absorbida si corresponde a la diferencia de energía entre el estado fundamental y algún posible estado

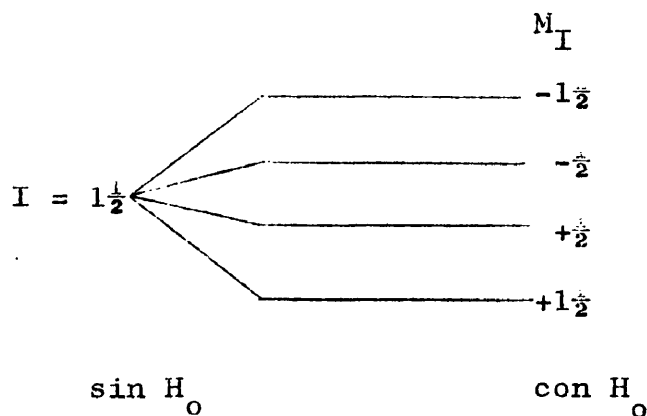
activado. La "luz" no absorbida es detectada en un sistema -- adecuado, pudiéndose registrar en forma gráfica sobre papel -- como una curva continua que indica la proporción de luz absorbida por la muestra frente a la frecuencia o longitud de onda de dicha radiación. Si la energía de ésta no corresponde a ninguna de las posibles transiciones estado fundamental -estado-activado, de la molécula, no hay absorción. En caso contrario sí la hay, y la magnitud de dicha absorción, o absorbancia, -- depende (en ciertas condiciones directamente, ley de Lambert-Beer) del número de moléculas que absorban en estas condiciones y de una característica intrínseca de la transición en -- cuestión (coeficiente de extinción).

La espectroscopía IR era, hasta hace pocos años, el único método utilizado para la determinación de la microestructura del poli-isopreno (39)(40)(41)(42). Para su aplicación -- era preciso asignar ciertas bandas en el espectro a las cuatro posibles estructuras citadas, lo cual se hacía mediante un calibrado previo con polímeros naturales o artificiales de es--tructura conocida, cuya suposición constituye un primer inconveniente del método. Otras fuentes de error son los bajos coeficientes de extinción de las bandas usadas para la determinación de las unidades cis- y trans-1,4. Este método ha sido -- criticado en conjunto por Corish (48) y Tobolsky y Rogers (43)

a. Análisis por RMN

La absorción de RMN se deriva de los momentos magnéti

ticos de los núcleos en la muestra. Cuando un núcleo con un momento angular de spin $I \hbar/2\pi$, donde I es el número cuántico de spin, se coloca en campo magnético externo H_0 , el resultado de la interacción entre el momento magnético asociado del núcleo y el campo H_0 es que el nivel energético del núcleo en ausencia de H_0 , se desdobra en $2I + 1$ posibles estados -- energéticos, siendo $\Delta E = \mu H_0 / I$ la diferencia de energía entre dos niveles adyacentes, donde μ es el momento magnético de spin nuclear. Para un núcleo dado se pasa, por tanto, de un valor único de I , a $2I + 1$ valores de M_I , número cuántico magnético, tales que $-I \leq M_I \leq I$, como se ilustra en el diagrama para $I = 1\frac{1}{2}$



Para los protones H^1 y el núcleo de F^{19} es $I = \frac{1}{2}$, y solo hay dos posibles estados energéticos, $M_I = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

La condición de absorción de energía, procedente de una fuente que emite en la región de las ondas de radio, o condición de resonancia es que

$$h\nu = \mu / I H_0 = \gamma H_0$$

donde $\gamma \equiv \mu/I$, se denomina relación giromagnética y es una característica de cada núcleo. La ecuación anterior se puede reagrupar en $\nu = \gamma/h H_0$, lo cual significa, por ejemplo, que todos los protones, en una molécula dada deberían absorber a la misma frecuencia. Sin embargo, los electrones que rodean a los núcleos tienen también momentos magnéticos, cuya interacción con H_0 origina un campo magnético proporcional a H_0 , $-\delta H_0$, que se opone a H_0 , lo que da lugar a un campo resultante

$$H = H_0 (1 - \delta)$$

donde δ es la constante de apantallamiento y $H_0 \delta$ se conoce por desplazamiento químico. δ es función, por lo tanto, de la distribución electrónica alrededor del núcleo y es así una medida del entorno químico que rodea al núcleo, lo cual constituye el fundamento de la aplicación de la RMN a la identificación de los diferentes grupos químicos en una molécula.

En la práctica la resonancia se consigue manteniendo ν constante mientras que el campo magnético aplicado, H_0 , se varía linealmente con el tiempo. Los desplazamientos químicos se suelen referir a una sustancia que dé una señal única y que sea químicamente inerte. Se suele usar como patrón interno de referencia la señal debida a los protones del tetrametilsilano, $(CH_3)_4Si$ (abreviado TMS), a los cuales se asigna el valor 10.00 ppm. en una escala τ . A veces se utiliza una escala $10 - \tau$ en la cual el desplazamiento químico correspon-

diente al TMS es 0. Están tabulados los valores de los desplazamientos químicos para diferentes grupos de protones, que se pueden encontrar en cualquiera de las monografías publicadas sobre este tema y que sería prolijo detallar. Dos revisiones referidas concretamente a polímeros han aparecido recientemente (44) (45).

En aplicaciones cuantitativas de la RMN se ha de tener en cuenta que el área bajo un pico es directamente proporcional a la concentración de protones que a él contribuyen, siempre que

$$(\gamma H_1)^2 T_1 T_2 \ll 1$$

siendo H_1 el campo de radio-frecuencia y T_1 y T_2 las constantes de relajación spin-red y spin-spin. Esta condición se puede alcanzar y en ella se basa todo lo que se ha hecho desde el punto de vista cuantitativo para la determinación de la microestructura de polímeros.

Nosotros nos hemos basado en estudios previos de Chen (46) realizadas con copolímeros butadieno-isopreno y homopolímeros de isopreno. La asignación de los diferentes picos a los diversos tipos de protones se realizó comparando los desplazamientos químicos observados con otros de compuestos de referencia de estructura conocida. En la tabla III.4 se indican estas asignaciones comparadas con las utilizadas por nosotros procedentes de nuestros espectros

TABLA III.4 Asignaciones de los picos observados de poli-isopreno en benceno.

Pico n°	τ (ppm)		Tipo de protones	Estructura
	Nosotros	Chen		
1	--	4.70 [*]	-CH = CH ₂	1,2
2	4.66	4.97 [*]	-CH = CH ₂	1,2
3	5.10	5.35 [*]	-CH = C (CH ₃)-	cis-, trans- 1,4
			CH ₂ = C (CH ₃)-	3,4
4	7.84	7.80	-CH ₂ - C (CH ₃)=	cis-1,4
			-CH ₂ - CH=	trans-1,4
			-CH- C (CH ₃)=	3,4
5	8.24	8.21	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \\ \\ \text{CH}_2 - \end{array}$	cis-1,4
5'	8.35	8.35	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \\ \\ \text{CH}_2 - \end{array}$	trans-1,4
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \end{array}$	3,4

Los picos de Chen marcados con ^{*} significa que proceden de un espectro obtenido con el polímero disuelto en CCl₄.

Nuestro pico a τ = 4.66 está ciertamente más próximo al designado por Chen como número 1 que el dos con el cual nosotros le hemos identificado, pero nos ha parecido más conveniente hacerlo así dado que nuestros polímeros deben poseer una estructura carente prácticamente de unidades 1,2 en vista de la experiencia previa de otros autores en este campo (47)

(48). Por otra parte, se ha supuesto para el análisis que el pico 1 está totalmente solapado por el 2.

Basándose en la tabla anterior y en el hecho, ya reseñado, de que el área bajo cada pico es proporcional a las concentraciones de los protones que a él contribuye, se pueden conocer las proporciones relativas de las cuatro posibles unidades estructurales, resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\% \text{ área pico 1} = [1,2]$$

$$\% \text{ área pico 2} = 2 [1,2] + [\text{cis-1,4}] + [\text{trans-1,4}]$$

$$\% \text{ área pico 3} = 2 [3,4]$$

$$\% \text{ área pico 4} = 4 [\text{cis-1,4}] + 4 [\text{trans-1,4}] + [3,4]$$

$$\% \text{ área pico 5} = 3 [\text{cis-1,4}]$$

$$\% \text{ área pico 5}' = 3 [\text{trans-1,4}] + 3 [3,4]$$

donde $[1,2]$, $[3,4]$, etc; son las respectivas concentraciones en moles por cien de las formas estructurales indicadas.

Como ya se ha indicado, las dos primeras ecuaciones se suman por lo cual se trata de resolver un sistema de cinco ecuaciones con cuatro incógnitas. Debido a errores experimentales en el cálculo de las áreas, este es un sistema generalmente incompatible. La solución que conduce a las menores diferencias entre ambos miembros de cada una de las ecuaciones se obtiene resolviendolo por mínimos cuadrados y así se ha hecho en todos los casos utilizando un calculador electrónico para evitar tan tedioso trabajo, ya que no para conseguir una preci-

Intensidad

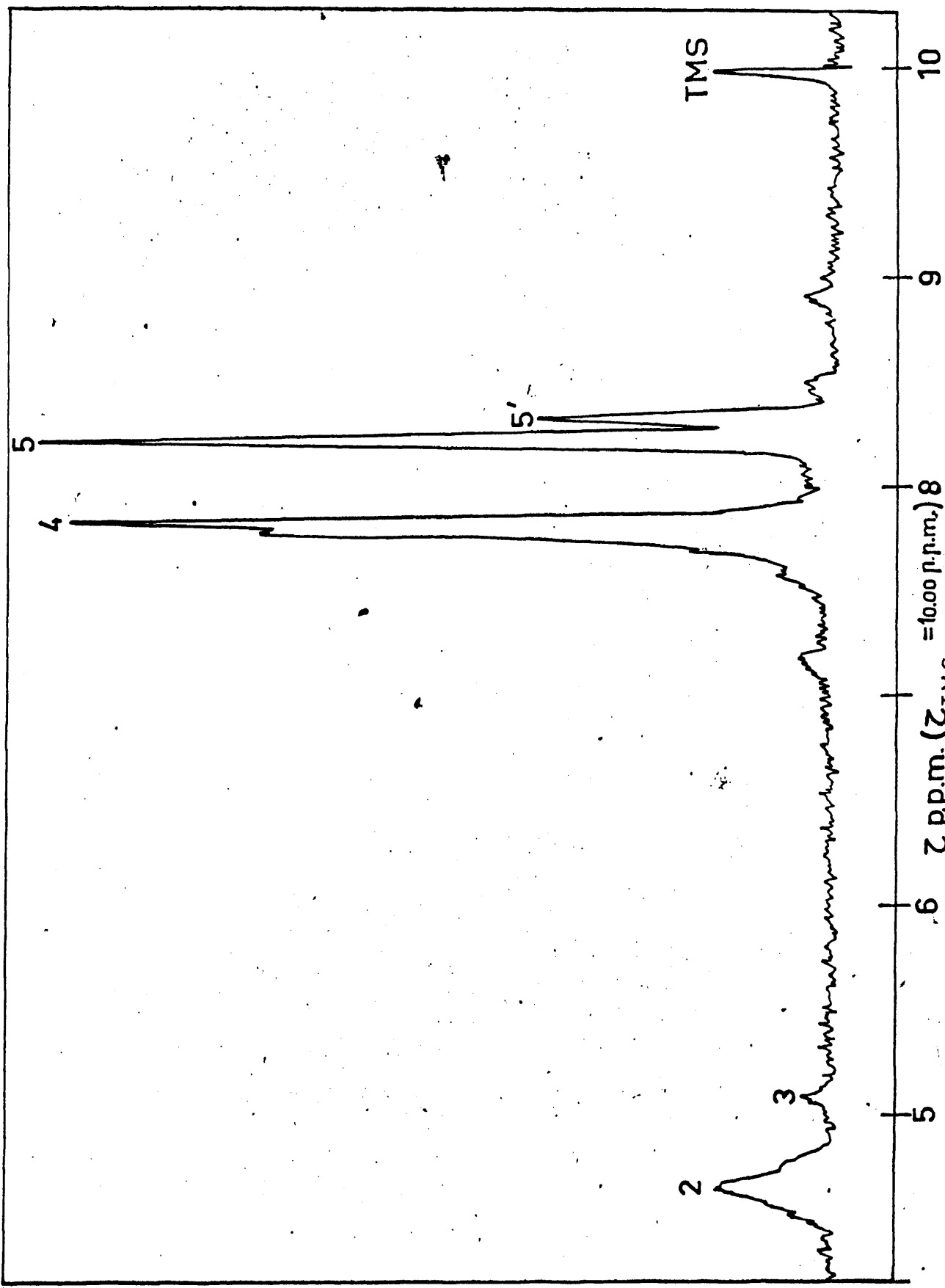


Fig. III-2. Espectro de R.M.N. de Poli-isopreno
 τ p.p.m. ($\tau_{TMS} = 10.00$ p.p.m.) 8

sión en los resultados que no tendría objeto dadas las diversas fuentes de error que afectan al método y que se verán seguidamente.

Las muestras utilizadas provienen de las correspondientes dilatometrías (v. parte V).

Una vez terminada cada una de éstas, el polímero -- procedente del dilatómetro se secó en una estufa de vacío durante doce horas. En estas condiciones se disolvió en benceno (Merck, R.A.) alrededor del 5% en peso del polímero, poco antes de registrar el espectro en un aparato Perkin-Elmer de -- magneto permanente a 60 Mc/seg., con la muestra a 30°C y utilizando TMS como patrón interno de referencia. Las regiones -- entre, aproximadamente, 4-6 y 7.5-8.5 ppm. se ampliaron lo su ficiente como para permitir una mejor medida de las áreas. Di cha medida se llevó a cabo calcando los picos a un papel de -- densidad uniforme comprobada. En el caso de los picos 5 y 5' -- fué siempre preciso separarlos, siguiendo criterios de sime-- tría, ya que se solapan ampliamente.

La figura III.2 muestra uno de los espectros, obtenido en n-hexano, en el intervalo $\tau = 4-10$ ppm. de TMS.

b. Factores que influncian la microestructura

Aunque la polimerización del isopreno con iniciadores alquil-litios se ha estudiado mucho, no se ha profundizado demasiado, sin embargo, en la influencia sobre la microestructura de dicho polímero de las variables que la pudieran afec-

tar, tales como disolvente, temperatura, $[\text{RLi}]_0$ etc.,.

Por ejemplo y en cuanto al disolvente, no hay duda alguna acerca de la diferencia de microestructura que se deriva de llevar a cabo la reacción en un hidrocarburo o en éteres. En el primer caso se obtiene un polímero con una elevada proporción de unidades cis-1,4 (47)(49)(50), mientras que con éteres se observa un cambio en el sentido de aumentar las proporciones de las otras tres formas (51)(52).

i. Concentración de iniciador

En las tablas III.5 y III.6 se indica la microestructura de las muestras cinéticas de poli-isopreno preparadas respectivamente en n-hexano y benceno a 30°C. Las primeras se obtuvieron a distinta concentración inicial de monómero, pero admitimos que la microestructura no depende de $[\text{M}]_0$ (47).

TABLA III.5 Efecto de $[\text{RLi}]_0$ sobre la microestructura del poli-isopreno prepara en n-hexano a 30°C

$[\text{RLi}]_0 \times 10^4$ M.	Configuración %			
	cis-1,4	trans-1,4	3,4	1,2
47.6	62	32	6	0
31.6	61	28	2	3
31.0	77	17	6	0
20.1	72	14	6	8
11.7	62	32	6	0
8.00	71	24	3	2

TABLA III.6 Efecto de $[\text{RLi}]_0$ sobre la microestructura del po
li-isopreno preparado en benceno a 30°C

$[\text{RLi}]_0 \times 10^4 \text{ M.}$	Configuración %			
	cis-1,4	trans-1,4	3,4	1,2
49.5	62	29	5	4
44.0	67	27	6	0
28.7	63	22	10	5
20.2	71	20	9	0
15.2	61	31	8	0
10.9	58	18	16	8
7.10	62	21	9	8
5.36	62	20	14	4

En las figuras III.3 y III.4 se han representado - los % de las formas cis- y trans-1,4 frente a $\log [\text{RLi}]_0$ en ambos disolventes. De dichas figuras no parece deducirse una tendencia definida a aumentar o disminuir la proporción de - las unidades indicadas al variar $[\text{RLi}]_0$. Puesto que la microestructura no depende de $[\text{M}]_0$, es evidente que la dependencia con $[\text{RLi}]_0$ se puede asignar a una dependencia con el peso molecular a conversión total. Entonces nuestros resultados se pueden comparar con los de Hsieh (55), que da en forma gráfica y tabular % "configuración" vs. viscosidad intrínseca a 25°C en tolueno. De sus figuras se deduce que para -- las muestras por él utilizadas, $0.2 \leq [\eta] \leq 6$, y haciendo uso de la ecuación (53)

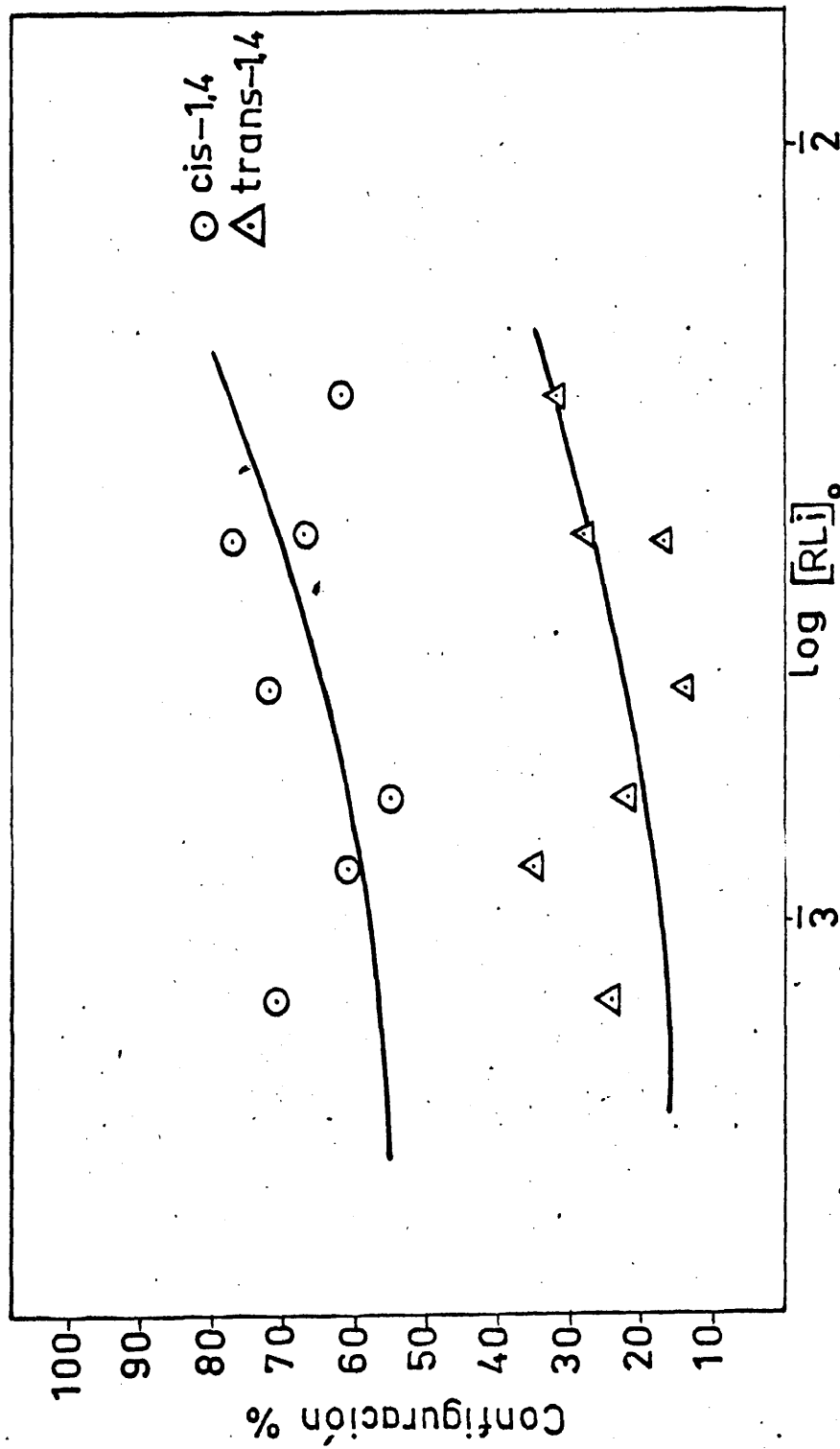


Fig.III-3. Microestructura de Poli-isopreno preparado en n-Hexano a 30°C

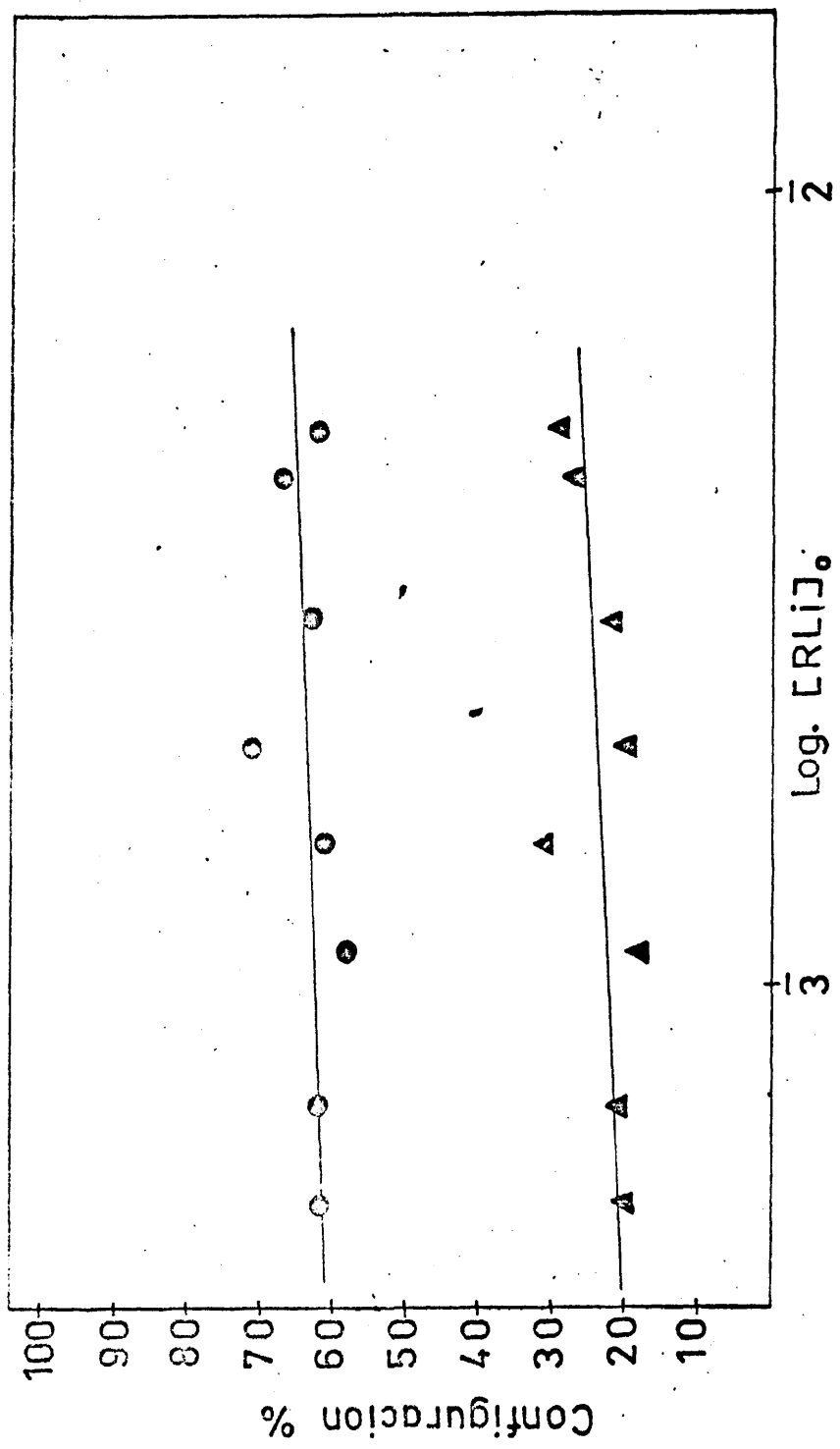


Fig. III-4. Microestructura del poli-isopreno preparado en benceno a 30°C

$$[\eta]_{\text{tolueno}}^{25^{\circ}\text{C}} = 50.2 \times 10^{-5} \bar{M}^{0.67}$$

se deduce que sus polímeros cubrían el intervalo de 8×10^3 a 1.3×10^6 de peso molecular (promedio viscoso) frente a 7×10^3 - 5.2×10^4 , en n-hexano, y 1.4×10^4 - 1.2×10^5 , en benceno, (promedios cinéticos) utilizados por nosotros. Aunque no se cita explícitamente en el trabajo de Hsieh, es de suponer que las condiciones de polimerización son tales que obtiene polímeros suficientemente monodispersos, como para admitir que la $[\eta]$ tenga auténtica significación. La monodispersidad de nuestros polímeros se ha probado en una muestra, como se indica en la parte IV de esta Tesis.

Parece, en resumen, que el intervalo de $[\text{RLi}]_0$ cubierto por nosotros es demasiado pequeño como para poder deducirse conclusiones acerca de la influencia que aquí se discute. Las proporciones de formas cis-1,4 y trans-1,4 oscilan, en ambos disolventes, entre 60-70 y 20-30% respectivamente, en concordancia con los resultados de Hsieh en ciclohexano y tolueno. Las proporciones de unidades 3,4 y 1,2 son muy pequeñas, estando generalmente comprendidas entre 5-10 y 0-5%, respectivamente.

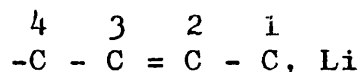
Aunque por las razones aducidas no se pueden sacar conclusiones de nuestros datos, debemos anotar con extrañeza el hecho de que Hsieh encuentra que la microestructura no de-

pende del peso molecular alcanzado (conversión) a lo largo de un mismo experimento, pero sí depende de $[RLi]_0$ (básicamente el peso molecular a conversión total) en experimentos aislados. Esto querría decir que un mismo "suceso" (p. ej. el suceso $----(cis)^-, Li^+ + Isop. \longrightarrow ----(cis)(cis)^-, Li^+$) es en el primer caso independiente de la microestructura de la cadena en crecimiento antes de ocurrir dicho suceso, y en el segundo caso no lo es. Parece como si en este último, la cadena tuviera "memoria" y en el primer caso no, lo cual no parece lógico.

En cuanto a las razones por las cuales se obtiene esta elevada estereoespecificidad, se ha sugerido (50) que la razón podría ser la existencia ya en el monómero isopreno de una elevada proporción de la forma cis (85% a 50°C) y la diferencia de energía calculada entre los isómeros cis y trans, que es de 900 cal/mol (47). Por tanto sería muy frecuente la coordinación en forma cis de una unidad del isómero cis del monómero por el enlace C-Li terminal del polímero en crecimiento. Sin embargo, esto no explica el caso del poli-butadieno.

Szwarc (54) y Stearns y Forman (50) han sugerido la formación de un complejo activado en el cual las unidades penúltima y última (es decir, la procedente de la molécula de monómero que acaba justamente de "entrar") formarían un ciclo exagonal, con ambas unidades en la forma cis. Si designamos -

por números los átomos de C en la última unidad



la formación de tal complejo activado exige que el doble enlace residual C(2) - C(3), en dicha unidad de isopreno se establezca de forma definitiva, lo cual solo se cumple si el enlace C(1)-Li es totalmente covalente. Esto es discutible, incluso en disolventes hidrocarburos, dada precisamente la presencia del doble enlace C(2)-C(3), que debe contribuir a la deslocalización de carga por lo cual es mucho más plausible que se formen pares iónicos en tales condiciones (v. V).

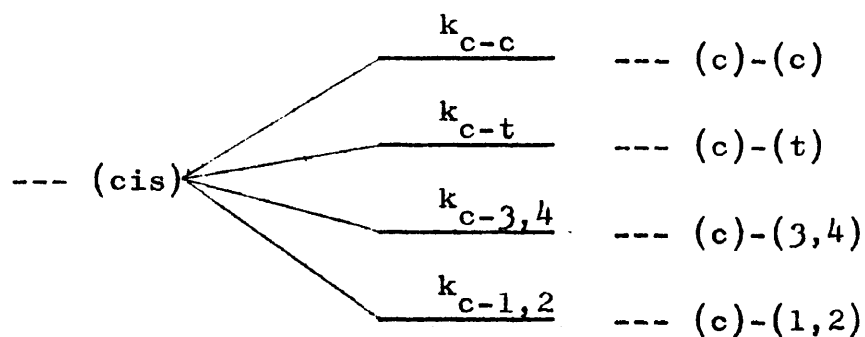
El hecho de que un estado de transición semejante, sea igualmente posible para el butadieno y que, en cambio, el polímero correspondiente no dé lugar a estructuras exclusivamente cis-1,4, sino a mezclas cis-trans en proporciones semejantes, se podría explicar por un efecto estérico debido al grupo - CH₃ del isopreno que dificulta más la forma trans.

En resumen aunque no se ha dado todavía una explicación totalmente satisfactoria, parece ser que se produce una orientación de la unidad monomérica que se aproxima a ---C⁻, Li⁺ con formación de un complejo de transición dentro del cual tiene lugar una reordenación electrónica con admisión de la molécula de isopreno.

Aunque en la práctica sería complicado, podría en teoría calcularse estadísticamente en base, por ejemplo a una

distribución tetranomial, funciones tales como la distribución de secuencias de unidades del mismo tipo, es decir, la proporción de dichas secuencias a lo largo de una cadena en función del nº de unidades de que conste, o la longitud media de dichas secuencias. Estudios de este tipo se han llevado a cabo en poli-metacrilato de metilo (55)-(60), pero no en poliisopreno, al menos hasta donde nosotros conocemos. La razón de esto podría ser la inseguridad del método de análisis.

Todo esto se refiere al polímero totalmente crecido. Considerando una cadena que crece existen 16 alternativas según las cuales el fenómeno: cadena terminada en unidad tipo $i + M \rightarrow$ cadena terminada en unidad tipo j , puede suceder. Suponiendo, por ejemplo, una cadena en crecimiento cuya última unidad es cis-1,4, la entrada de una nueva unidad puede dar lugar a las siguientes alternativas



y análogamente si la cadena terminara en trans-1,4, 3,4 o 1,2. Cada una de las constantes indicadas en el esquema, es una velocidad específica de propagación que se puede suponer independiente de la longitud de la cadena para grados de polimeri

zación no muy bajos ($GP = 1$, para el iniciador) e identificar la por tanto con la probabilidad del suceso correspondiente - que se supone independiente del anterior. Esta identificación entre constante de velocidad y probabilidad, nos introduce inmediatamente en siguiente apartado.

ii. Temperatura

Efectivamente, en vista de lo antedicho y dado que la temperatura influencia la constante de velocidad de las -- reacciones químicas es de esperar que microestructura venga -- también afectada por dicha variable. La dependencia de una -- constante de velocidad con la temperatura para reacciones sencillas viene dada por la ecuación de Arrhenius que, por ejemplo, en el primer caso del esquema más atrás citado se escribiría

$$k_{c-c} = A_{c-c} \exp(-E_{c-c}/RT)$$

donde los símbolos tienen el significado usual en cinética. - Análogamente, se podrían escribir ecuaciones semejantes para las otras tres posibilidades con lo cual la suma adquiriría - también una forma del mismo tipo, y la proporción relativa de cada estructura tendría una dependencia con la temperatura expresada por una ecuación tal como

$$\log x_i = c_1 + c_2 / T$$

donde c_2 podría ser ≤ 0 , lo cual determinaría que la proporción de la forma correspondiente aumentase o disminuyese con

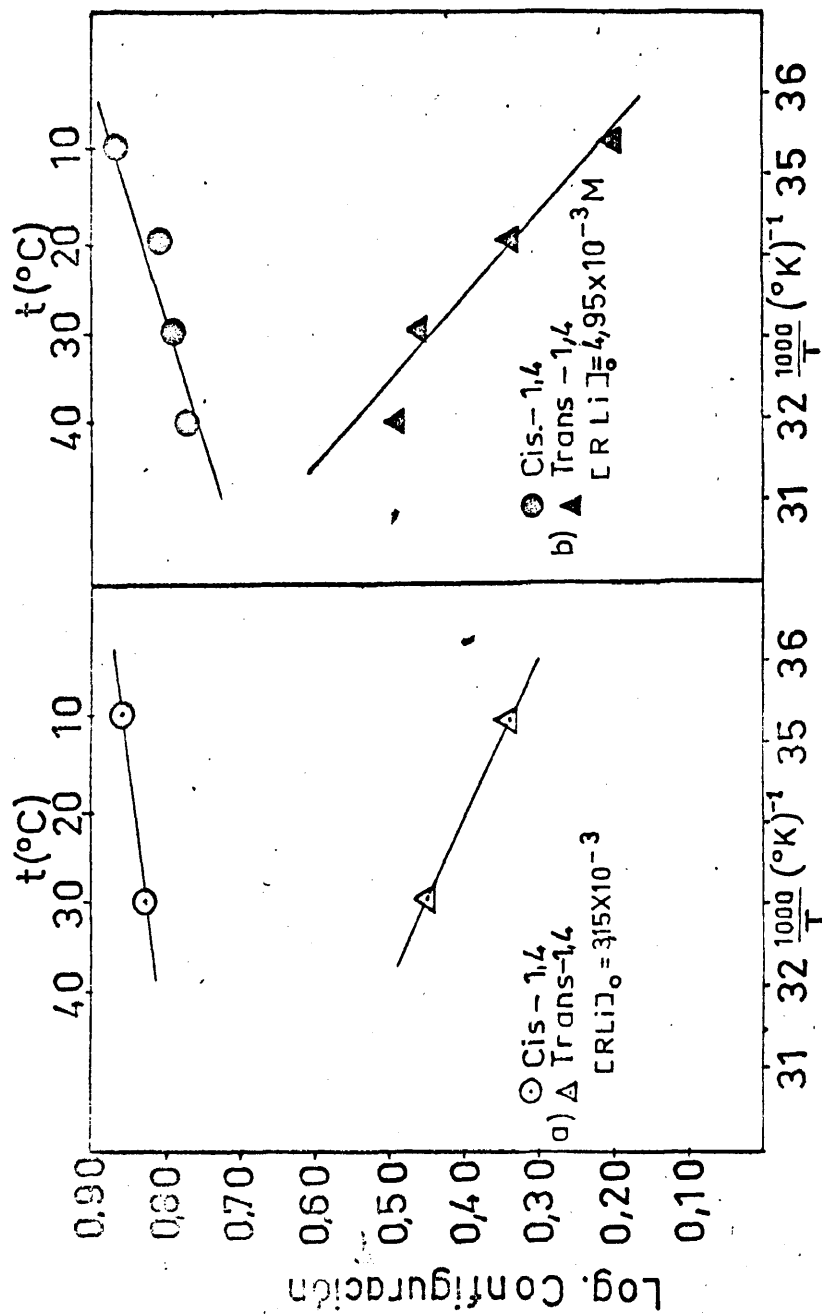


Fig. III-5. Microestructura de Poli-isopreno preparado
 En: a) n-Hexano; b) benceno

la temperatura, o incluso que fuera independiente de ella.

La figura III.5 muestra las gráficas correspondientes a la ecuación anterior en los dos disolventes estudiados y los datos experimentales se indican a continuación

TABLA III.7 Efecto de la temperatura sobre la microestructura de poli-isopreno preparado en n-hexano y benceno a $[\text{RLi}]_0$ * constante.

Disolvente	Temp ^a (°C)	Configuración, %			
		cis-1,4	trans-1,4	3,4	1,2
n-hexano	10	73	22	1	4
"	30	67	28	2	3
benceno	9.8	75	16	9	0
"	20	65	22	11	2
"	30	62	29	5	4
"	40	59	31	10	0

* $[\text{RLi}]_0 = 3.15 \times 10^{-3}$ M (n-hexano), 4.95×10^{-3} (benceno)

Nuevamente nuestros resultados cubren un intervalo de temperaturas demasiado pequeño (compárese con más de 200°C del trabajo citado de Hsieh (47)), para poder sacar conclusiones significativas, aunque en ambos disolventes parece observarse la misma tendencia a disminuir el contenido en cis-1,4 y aumentarlo en trans-1,4 al crecer la temperatura, en analogía con los resultados de Hsieh (47) para poli-butadieno preparado en ciclohexano.

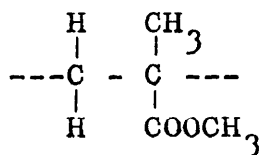
B. Metacrilato de metilo

1. Microestructura

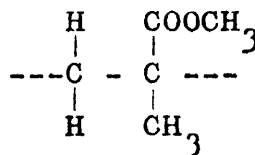
Analogamente a lo que dijimos respecto al poli-isopreno, también en el estudio estructural del poli-metacrilato de metilo se han utilizado espectroscopía de absorción en el IR, y TMN. Aunque la espectroscopía IR se ha usado de forma exhaustiva (61)(62), la RMN se utiliza ahora casi exclusivamente.

Las consideraciones de tipo general acerca del origen del espectro de RMN, aplicaciones cuantitativas del método, etc., expuestas más atrás, son válidas también aquí. Justamente el poli-metacrilato de metilo fué el primer polímero cuya estructura fué investigada por RMN, abriendo así para estas técnicas un nuevo y dilatado campo de trabajo. Bovey y Tiers (55), en efecto, encontraron que, dependiendo de su tacticidad, los picos debidos a los grupos α -metilo y β -metile no aparecían con intensidad variable en el espectro de RMN.

Desde el punto de vista configuracional, la unidad estructural de una cadena de este polímero puede afectar dos disposiciones



(I)



(II)

Cualquiera de las estructuras (I) o (II) se puede designar in diferentemente d o l, pues es la configuración relativa entre unidades consecutivas lo que determina la tacticidad de la ca dena. Así en el poli-metacrilato de metilo, las cadenas pue-- den pertenecer a uno de los siguientes grupos, de acuerdo con la disposición espacial relativa de unas unidades respecto a las inmediatas:

---ddddddddd---	}	Cadena isotáctica
---llllllllll---		
---dlldldldi---	"	sindiotáctica
---dlldldld---	"	atáctica

Para simplificar el estudio, se hace referencia a - la secuencia más corta que permite diferenciar unas de otras: la triada. Las diferencias en la posición en el espectro del pico debido a los protones del metilo, se atribuyen, en consecuencia, a la existencia de tres posibles tipos de triadas:

ddd	}	Triada isotáctica
lll		
dld	}	" sindiotáctica
ldl		
dll	}	" heterotáctica
lld		
ddl		
ldd		

a. Análisis por RMN

Los tres picos del α -metilo que aparecen en el espectro de RMN del poli-metacrilato de metilo a 8.78, 8.95 y 9.09 ppm. (TMS: 10.00 ppm.) fueron atribuidos por Bovey y Tiers (55), respectivamente, a los grupos metilo centrales en triadas iso, hetero- y sindio-tácticas.

Un análisis semejante se puede hacer respecto a los grupos metileno (v., p. ej., (44)).

Los espectros se registraron en el mismo aparato -- usado para el poli-isopreno. El polímero se disolvió en cloroformo, exento de metanol, al 10% p/v aproximadamente. Se determinó la microestructura en tres muestras procedentes del estudio cinético descrito en V (v. tabla V.7). Los resultados se indican a continuación.

TABLA III.8 Microestructura poli-metacrilato de metilo

Muestra	Temp ^a (°C)	$[\text{THF}] / [\text{I}]_0 \times 10^{-2}$	Configuración		
			%I	%H	%S
A-1	25	12.8	34	49	17
A-2	25	4.64	40	42	18
B-3	10	2.80	50	34	16

La discusión e interpretación de estos resultados - se hará mejor en la parte V, al hablar del estudio cinético - del cual proceden las muestras.

IV. DISPERSIDAD DE TAMANO MOLECULAR EN POLIMERIZACION
ANIONICA

IV. DISPERSIDAD DE TAMAÑO MOLECULAR EN POLIMERIZACION ANIONICA

El hecho de que un polímero sea el resultado de un gran nº de reacciones químicas consecutivas y el carácter estadístico de aquéllas, llevan consigo que las macromoléculas resultantes ofrezcan en general una heterogeneidad de tamaños, característica ésta la más llamativa de tales compuestos y - que los separa de modo tajante de la idea clásica de "especie química" como sustancia de peso molecular definido.

Para las macromoléculas es preciso, por tanto, utilizar promedios estadísticos si se ha de hablar de su peso o tamaño molecular. Los diferentes promedios corresponden a la fórmula general

$$\bar{M} = \frac{\sum n_i M_i^a}{\sum n_i M_i}$$

donde n_i es el nº de macromoléculas y M_i es el peso molecular, de la especie i (por supuesto, cada macromolécula de una muestra dada de polímero, sí tiene un peso molecular definido y es en este sentido una especie química). Dependiendo del valor de a obtenemos los siguientes promedios: $a = 1$, promedio en número, \bar{M}_n ; $a = 2$, promedio en peso, \bar{M}_w ; $a = 3$, promedio en z , \bar{M}_z , y $a = 4$, promedio en $z + 1$, \bar{M}_{z+1} . El método usado-

en la determinación del peso molecular, es lo que condiciona el tipo de media que se obtiene (ver p. ej., (63)).

Con objeto de tener una información acerca de la heterogeneidad de la muestra de polímero que se estudia, se han propuesto algunas relaciones sencillas. Se acostumbra a utilizar la relación: \bar{M}_w/\bar{M}_n como una medida de la dispersidad de tamaño de un polímero. De acuerdo con su definición $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$, valiendo la igualdad solo en el caso de que todas las macromoléculas sean del mismo tamaño, siendo entonces el polímero -- perfectamente monodisperso. Este es el caso límite. En general, se dice que cuanto más próximo a la unidad es el cociente entre ambos promedios, más homogéneas en cuanto a su tamaño son las macromoléculas que componen el polímero investigado.

Otras relaciones propuestas son las de Schulz (64), $\left[(\bar{M}_w/\bar{M}_n) - 1 \right]$, o factor de dishomogeneidad, y Zimm

$$\left(\frac{\bar{M}_z - \bar{M}_w}{\bar{M}_w} \right)^2$$

o factor de dispersión relativa (65).

Sin embargo, el pretender describir totalmente la distribución de pesos moleculares por alguna de las relaciones anteriores exclusivamente, podría llevar a resultados -- inesperados. Szwarc (11) ha revisado recientemente una serie de posibilidades alternativas. En general, es preciso el conocimiento de algún tipo de función de distribución que indique

de algún modo la frecuencia con que, en una muestra dada, se presenta cada tipo de macromolécula, de acuerdo con su tamaño. A partir de esta distribución se puede calcular, por supuesto, todos los tipos de media de que se ha hablado y la relaciones de esas medias entre sí, pero es preciso insistir en que el conocimiento exclusivo de cualquier relación entre dos promedios diferentes del peso molecular, no solo no es suficiente para describir la distribución, sino que su utilización indebida puede falsear la verdadera imagen de aquélla.

El mejor procedimiento para conocer una distribución de pesos moleculares en polímeros consiste en llevar a cabo un fraccionamiento cuidadoso de la muestra en cuestión, seguido de caracterización, en cuanto a tamaño molecular, de las fracciones obtenidas. Naturalmente el fraccionamiento ideal consistiría en separar todas las macromoléculas de tamaño i agrupándolas entre sí, es decir en diferenciarlas de las de tamaño $i-1$ e $i+1$ (i es el grado de polimerización, es decir el nº de unidades estructurales por macromolécula). Si en una muestra dada la macromolécula más grande tiene un tamaño i_{\max} , son posibles teóricamente todas las macromoléculas con tamaños comprendidos entre 1 e i_{\max} , es decir puede haber hasta i_{\max} diferentes tipos, en cuanto a su tamaño, de macromoléculas. Esto solo en teoría es factible.

En efecto, independientemente del hecho de que tal separación sería un trabajo tedioso, que se prolongaría duran

te mucho tiempo, es que en el estado actual de conocimientos no existe ningún procedimiento físico ni químico que pueda -- distinguir entre dos macromoléculas de tamaños i e $i+1$. Afortunadamente el cálculo de la distribución es un problema estadístico, y como tal ignora las características (tamaño) de las macromoléculas individuales y aplica consideraciones probabilísticas al enorme n° de tales entes que constituyen cualquier muestra de polímero.

Se comprende que, como método estadístico que es, - la información que deduzcamos de un fraccionamiento es tanto más cierta, representa tanto mejor la realidad de la distribución, cuanto mayor sea el n° de fracciones que separemos y caractericemos. También se comprende, en virtud de lo dicho que renunciamos a conseguir la separación $i - i+1$, y, en consecuencia, que dentro de cada fracción existe a su vez una gama de tamaños moleculares, pero que el intervalo original $1 - i_{\max}$ se ha reducido, y tanto más cuanto mayor es el número de fracciones.

Un polímero con una distribución estrecha de pesos moleculares ofrece una serie de ventajas en cuanto a sus aplicaciones tecnológicas y facilita su estudio químico-físico. - Szwarc ha señalado que "la polimerización aniónica de algunos monómeros vinílicos, que conduce a la formación de polímeros "vivos", es particularmente adaptable a la síntesis de polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares" (11).

En efecto, en ciertos casos tal tipo de polimerización cumple las condiciones precisas para alcanzar la distribución de Poisson: a) ausencia total de reacciones de terminación o transferencia; b) uniformidad de condiciones de reacción respecto a concentración de reactivos y temperatura; c) velocidad de iniciación no menor de la propagación, y d) irreversibilidad de la etapa de propagación.

1. Fraccionamiento de poli-isopreno

Utilizando un poli-isoprenil-litio "vivo" de bajo peso molecular como iniciador (técnica de seeding o "siembra") en disolventes hidrocarbурados, existen unas pocas referencias en la literatura, de poli-isoprenos supuestamente monodispersos. Así Morton et al. (66) y Calderon y Scott (67) en n-hexano, y Beattie y Booth (68) en n-heptano dan valores de \bar{M}_w/\bar{M}_n comprendidos entre 1.05 y 1.18 para poli-isopreno obtenido en tales condiciones.

En vista de las precauciones tomadas en nuestro trabajo y del cumplimiento aparente de las demás condiciones especificadas anteriormente, es de esperar que nuestro poli-isopreno, adopte también una distribución estrecha de pesos moleculares, lo cual, por otra parte, es imprescindible para la aplicación estricta de los conceptos y teorías involucrados en las partes III y V de esta Tesis.

El método de fraccionamiento de precipitación selectiva seguido por nosotros, aunque ofrece la ventaja de no pre

cisar otro tipo de aparatos que los convencionales de laboratorio de química orgánica, es, en cambio, un procedimiento te dioso y lento. Cada fracción suele precisar veinticuatro ho--
ras para su separación. Esto puede constituir un serio incon-
veniente en el caso del poli-isopreno, pues de su peculiar es
tructura con un doble enlace residual por cada unidad estruc-
tural, se puede esperar una mayor facilidad de oxidación al -
aire respecto a otros polímeros, junto a una posibilidad de -
entrecruzamiento a través de dichos dobles enlaces por acción
de la luz, calor, etc.

Se tomaron, en consecuencia, una serie de precaucion
es. Tanto el disolvente (benceno) como el precipitante (metan
ol) contenían aproximadamente un 0.1% p/v de fenil- β -naftii
lamina como antioxidante (la utilidad de este compuesto, pro-
puesto por Wagner y Flory (36), ha sido puesta en duda recienn
temente, usándose en su lugar, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil
-p-cresol (67)). Se procuró no calentar excesivamente la soluu
ción y se mantuvo, en lo posible, en la oscuridad. Finalmente
antes de dejarla decantar, tras haber retirado una fracción,-
se desalojó el aire del Erlenmeyer donde se operaba sustitui-
yéndolo por nitrógeno purísimo (1). A tal fin, el Erlenmeyer-
estaba provisto de boca esmerilada con entrada y salida para
nitrógeno, el cual desplazaba el aire del interior en unos --
diez minutos.

Aparte de estas precauciones especiales, el resto -

de las operaciones no difería de las usuales en este tipo de fraccionamientos. Una cantidad pesada de polímero, se disolvió en un volumen de benceno estabilizado, de forma que la concentración inicial era, aproximadamente, de 0.2% p/v. Se dejó estar durante doce horas bajo nitrógeno, agitando esporádicamente. Una vez perfectamente disuelto, se dejó caer desde una bureta, lentamente y con agitación, metanol estabilizado, hasta observar una ligera turbidez. Se calienta el Erlenmeyer en un baño de agua a unos 40°C, con lo cual debe desaparecer, pero no demasiado fácilmente. Se introduce, a continuación, el recipiente en un termostato a unos 40°C asimismo, y se va bajando muy lentamente la temperatura a un ritmo de unos 5°C por hora. Cuando suficiente turbidez (de acuerdo con la experiencia) se haya vuelto a desarrollar, se suspende el enfriamiento y se mantiene a esa temperatura durante unas veinte horas, que debe ser tiempo suficiente para observar perfectamente la separación de fases. Se decanta entonces, con cuidado, la solución sobrenadante y del líquido gelatinoso que queda en el fondo, se evapora a sequedad el disolvente primero en un rotavapor y luego, durante unas doce horas, en estufa de vacío hasta peso constante. Así se van separando todas las fracciones de las que a continuación, se determina su viscosidad intrínseca si se dispone, como es nuestro caso, de una ecuación viscosimétrica apropiada. Si no es así será preciso acudir a un método absoluto de medida del peso molecular.

A la solución sobrenadante de separar cada fracción,

se puede adicionar un pequeño volumen de disolvente, para reponer el que se ha ido con la fracción anterior, y reproducir así las condiciones iniciales lo cual puede ser útil para futuros fraccionamientos con el mismo sistema. Se añada o no el pequeño volumen de disolvente de que se ha hablado, la siguiente operación es añadir el precipitante lentamente, y seguir - como ya se ha descrito.

La última fracción se separó por evaporación del disolvente. En todos los casos, hay que tener en cuenta el peso de antioxidante que contiene cada fracción, que puede ser importante en relación con aquella.

Las viscosidades intrínsecas se determinaron en un viscosímetro tipo Ubbelohde de caída libre, con el polímero disuelto en tolueno estabilizado, y a 25°C utilizando la ecuación (53)

$$[\eta] = 50.2 \times 10^{-5} \bar{M}^{0.67}$$

Los resultados obtenidos en el fraccionamiento de una muestra de poli-isopreno, obtenido en n-hexano a 30°C con DPHLi como iniciador se indican en la tabla IV.1, en la cual W_i es el peso en gramos de cada fracción, $[\eta]_i$ es la viscosidad intrínseca de cada fracción y \bar{M}_i es el promedio del peso molecular deducido de la ecuación arriba citada.

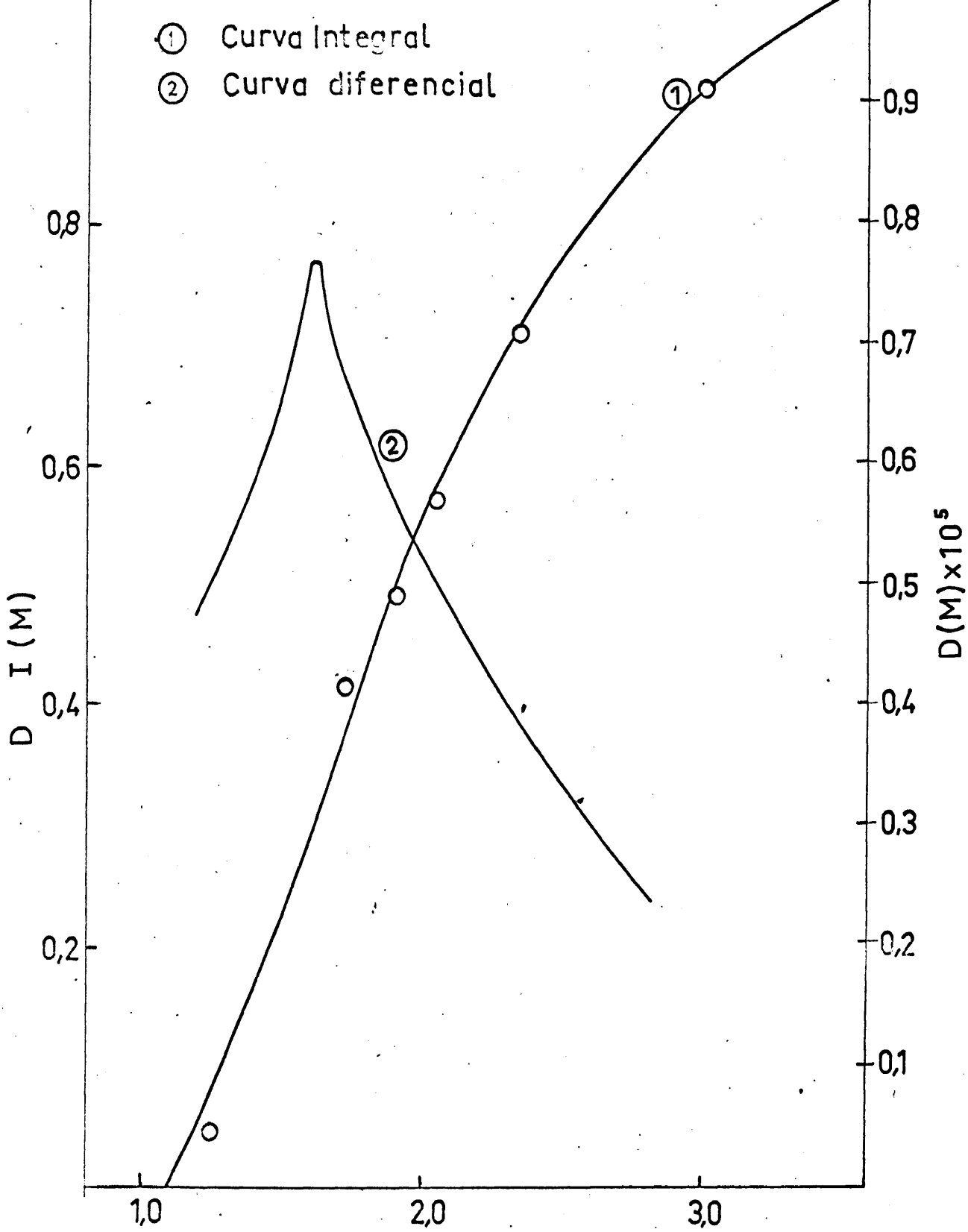


Fig.IV-1. Curvas integral y diferencial de distribución

TABLA IV.1 Precipitación fraccionada de poli-isopreno con el sistema benceno/metanol.

Fracción	W_i	$[\eta]_i$	$M_i \cdot 10^{-5}$	$W_i \bar{M}_i \cdot 10^{-4}$	$\times \frac{W_i}{\bar{M}_i} \cdot 10^6$	$W_i [\eta]_i$
F-1	0.061	2.22	3.29	2.01	0.19	0.135
F-2	0.149	2.20	2.89	4.30	0.52	0.328
F-3	0.096	1.96	2.43	2.34	0.40	0.188
F-4	0.053	1.78	2.10	1.11	0.25	0.094
F-5	0.053	1.66	1.89	1.00	0.28	0.088
F-6	0.262	1.50	1.62	4.25	1.62	0.392
F-7	0.033	1.26	1.26	0.41	0.26	0.042

Los promedios en peso y en número del peso molecular se deducen de las fórmulas que se indican a continuación, derivadas de su definición, las cuales solo son ciertas para un fraccionamiento ideal según se discutió más atrás. Estas fórmulas y sus valores en este caso son:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i W_i \bar{M}_i}{\sum_i W_i} = 2.18 \times 10^5 \quad " \quad " \quad \bar{M}_n = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i (W_i / \bar{M}_i)} = 2.01 \times 10^5$$

En la figura IV.1 están dibujadas las curvas de -- fraccionamiento integral y diferencial. La primera se obtiene al representar en ordenadas los porcentajes acumulativos en -- peso de cada fracción frente a \bar{M}_i en abscisas, y su escala --

viene indicada a la izquierda de la figura por $I(M)$. Determinando en cada punto la pendiente de esta curva experimental, se obtienen la curva diferencial, designada por $D(M)$ a la derecha. Los errores probables al trazar la curva de distribución integral o acumulativa, se magnifican al construir las pendientes para el trazado de la curva diferencial. En realidad solo tienen significado experimental la posición aproximada del máximo y la anchura de la curva (63).

En resumen, de la relación $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.08$ encontrada y, sobre todo, de la forma de la curva integral, se deduce -- una monodispersidad en nuestro polímero que justifica los tratamientos llevados a cabo en las partes III y V de esta tesis, y prueba, por otro lado, que la velocidad de intercambio entre las especies "dormidas", $[RLi]_4$ y "vivas", RLi , es bastante más grande que la velocidad de propagación a través de éstas últimas (v. parte V).

2. Fraccionamiento de poli-metacrilato de metilo

Se siguió formalmente la misma técnica de precipitación fraccionada descrita para el poli-isopreno, pero, dada la mayor estabilidad del poli-metacrilato de metilo, el uso de la atmósfera de nitrógeno fué evitado y no se estabilizaron ni el disolvente (benceno) ni el precipitante (n-hexano). De las fracciones se evaporó a sequedad el disolvente, en estufa de vacío hasta peso constante. La viscosidad intrínseca de cada fracción así como la del polímero sin fraccionar se --

midió en un viscosímetro Ubbelohde de caída libre, haciendo uso de la ecuación (69)

$$\left[\eta \right]_{\text{benceno}}^{20^{\circ}\text{C}} = 5.50 \times 10^{-5} M^{-0.76}$$

Se fraccionaron dos muestras de este polímero, correspondientes a las experiencias A-2 y B-3 (v. parte V). Los resultados se indican en las tablas IV.2 y IV.3, donde los símbolos tienen el mismo significado ya indicado en el fraccionamiento -- del poli-isopreno (v. table IV.1).

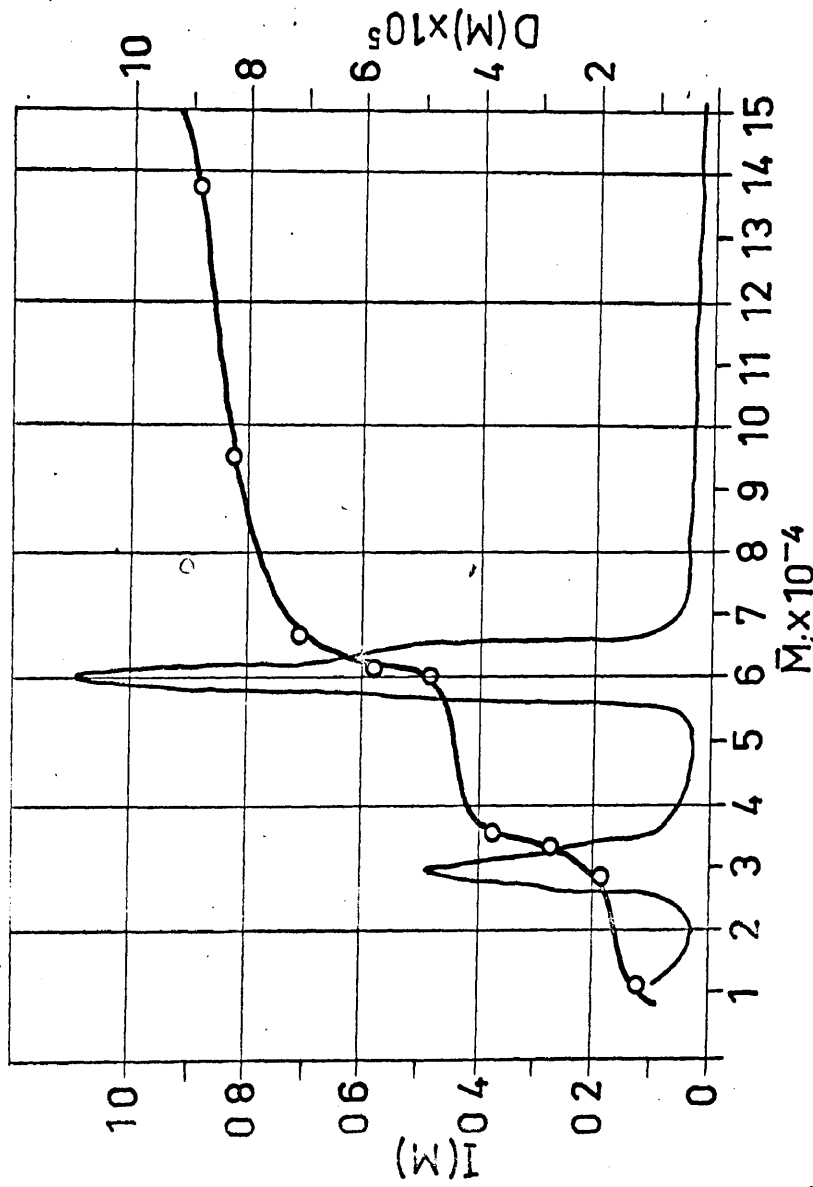


Fig.IV-2. Curvas integral y diferencial de distribución en peso. Muestra A 2

TABLA IV.2 Precipitación fraccionada de poli-metacrilato de metilo A-2 con el sistema benceno/n-hexano.

Fracción	W_i	$[\eta]_i$	$\bar{M}_i \cdot 10^{-4}$	$W_i \bar{M}_i \cdot 10^{-3}$	$\frac{W_i}{\bar{M}_i} 10^7$	$W_i [\eta]_i$
F-1	0.027	0.506	16.4	4.42	1.65	0.0137
F-2	0.107	0.470	14.9	15.9	7.18	0.0503
F-3	0.100	0.366	10.7	10.7	9.33	0.0366
F-4	0.106	0.289	7.86	8.33	13.5	0.0306
F-5	0.125	0.267	7.08	8.85	17.6	0.0334
F-6	0.097	0.266	7.05	6.84	13.8	0.0258
F-7	0.108	0.184	4.34	4.69	24.9	0.0199
F-8	0.113	0.176	4.09	4.62	27.6	0.0199
F-9	0.047	0.169	3.88	1.82	12.1	0.0079
F-10	0.063	0.110	2.20	1.39	28.5	0.0069
F-11	0.107	0.084	1.55	1.66	69.0	0.0090

$$[\eta]_{\text{exp.}} = 0.244 ; [\eta]_{\text{calc.}} = \sum_i W_i [\eta]_i = 0.254 ; \bar{M}_v = 62,900$$

$$\bar{M}_n = 44,400 ; \bar{M}_{nk} = 34,400 ; \bar{M}_w = 69,300 ; \bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.56$$

$$\bar{M}_n / \bar{M}_{nk} = 1.29$$

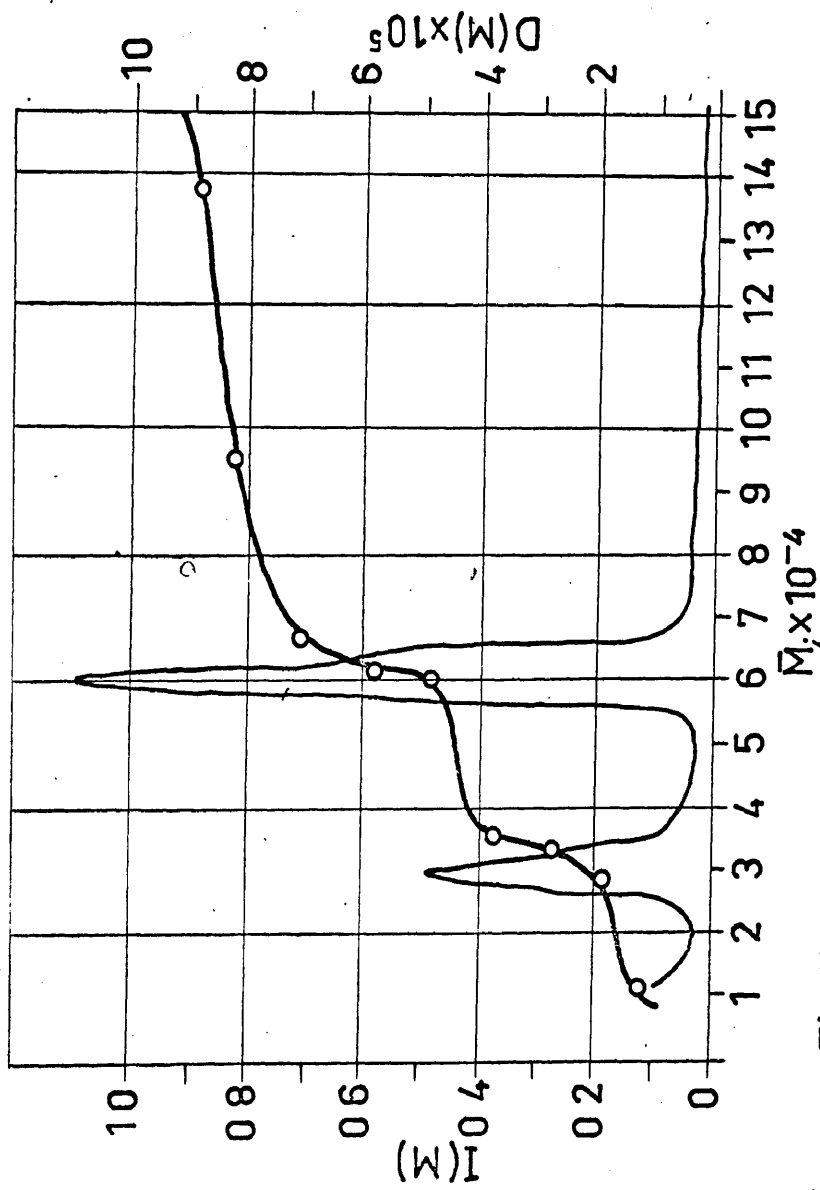


Fig.IV-2. Curvas integral y diferencial de distribución en peso. Muestra A 2

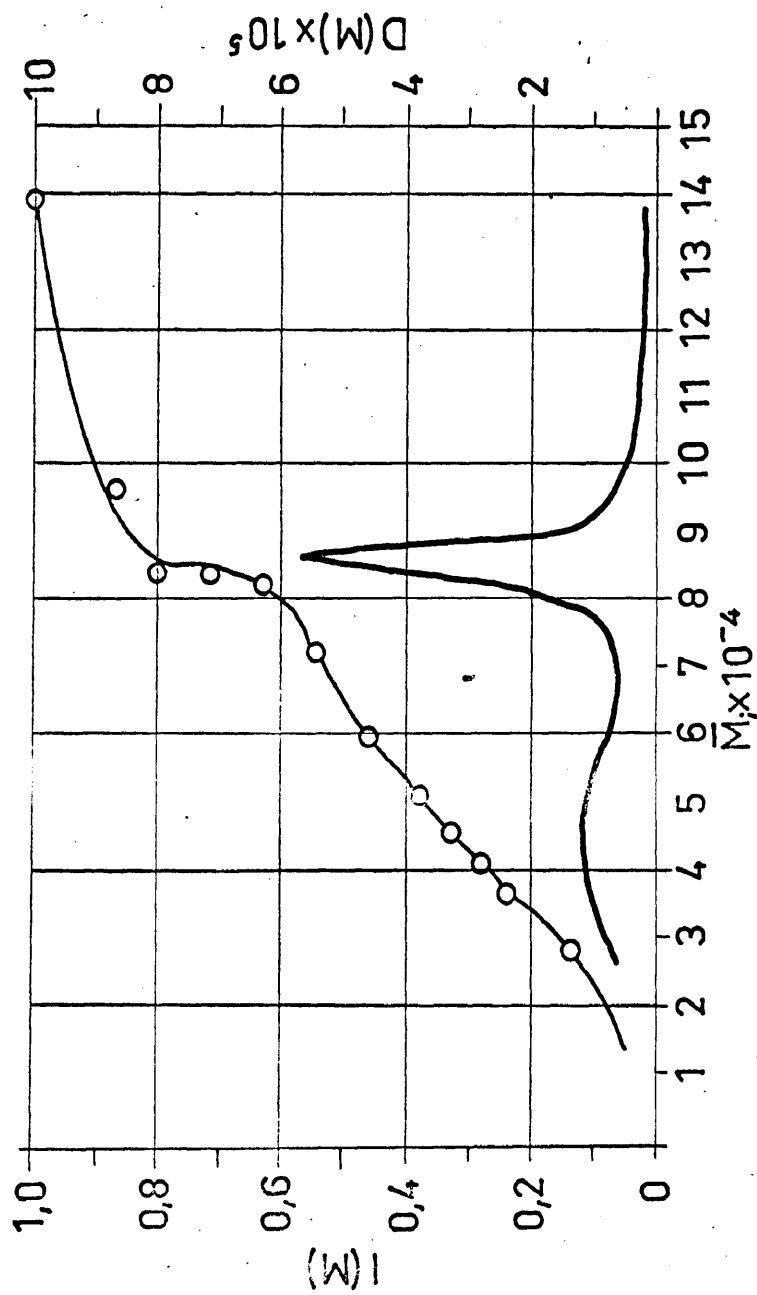


Fig. IV.3- Curvas integral y diferencial de distribución
en peso. Muestra B 3

TABLA IV.4 Precipitación fraccionada de poli-metacrilato de metilo B-3 con el sistema benceno/n-hexano.

Fracción	W_i	$[\eta]_i$	$\bar{M}_i \cdot 10^{-4}$	$\bar{W}_i \bar{M}_i \cdot 10^{-3}$	$\frac{W_i}{\bar{M}_i} 10^7$	$W_i [\eta]_i$
F-1	0.068	0.448	14.0	9.55	4.85	0.0305
F-2	0.076	0.343	9.84	7.48	7.60	0.0261
F-3	0.073	0.308	8.55	6.24	8.55	0.0225
F-4	0.077	0.304	8.40	6.46	9.16	0.0234
F-5	0.082	0.300	8.25	6.77	9.95	0.0246
F-6	0.054	0.278	7.43	4.01	7.27	0.0149
F-7	0.096	0.234	5.99	5.75	16.0	0.0226
F-8	0.054	0.210	5.20	2.81	10.4	0.0114
F-9	0.048	0.194	4.65	2.23	10.3	0.0093
F-10	0.038	0.179	4.18	1.54	9.11	0.0068
F-11	0.054	0.170	3.91	2.11	13.8	0.0092
F-12	0.174	0.135	2.89	5.03	60.2	0.0235

$$[\eta]_{\text{exp.}} = 0.255 ; [\eta]_{\text{calc.}} = 0.224 ; \bar{M}_v = 66,600 ; \bar{M}_n = 53,500 ;$$

$$\bar{M}_{nk} = 28,000 ; \bar{M}_w = 67,200 ; \bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.26 ; \bar{M}_n / \bar{M}_{nk} = 1.91$$

El promedio viscoso, \bar{M}_v , se calculó a partir de la viscosidad intrínseca de la muestra original sin fraccionar, exp. El promedio cinético, \bar{M}_{nk} , se dedujo de la relación

$$\bar{M}_{nk} = 100 \times \text{pol. } [M]_0 / \frac{1}{2} [I]_0$$

donde 100 es el peso molecular del monómero (unidad estructural) y pol. es el tanto por uno de conversión (tomado de la tabla V.7). la expresión $\frac{[M]_0}{[I]_0}$ es el promedio cinético del grado de polimerización, e incluye $\frac{1}{2} [I]_0$ en vez de $[I]_0$, ya que las cadenas crecen por ambos extremos, debido al carácter dianiónico del iniciador T- MS.

Las figuras IV.2 y IV.3 representan las correspondientes curvas integral y diferencial de distribución.

Las distribuciones de pesos moleculares de polímeros vivos que crecen simultáneamente por ambos extremos son, teóricamente, más estrechas que las de los polímeros que solo tienen un extremo activo. Tales distribuciones, en presencia de terminación, han sido analizadas teóricamente por Figini (70) y Orofino y Wenger (71). En una polimerización de este tipo, se originarán polímeros de tres clases: polímero muerto, polímero con un solo extremo activo y polímero con ambos extremos activos.

En nuestras curvas de fraccionamiento se observa la presencia de dos modas., que parecen indicar otras tantas formas de propagación. El problema de esta asignación se discutirá en detalle en la parte V.

V. ANALISIS CINETICOS

V. ANALISIS CINETICOS

1. Isopreno

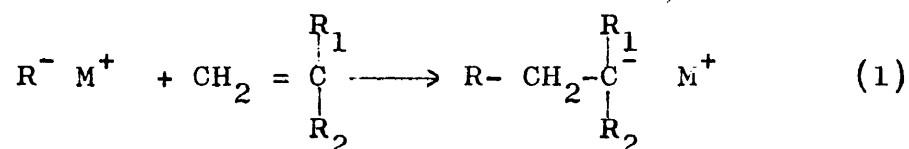
De un modo amplio y general, se distinguen tres etapas fundamentales, dentro del complejo proceso conocido por polimerización de adición. Estas etapas son: a) iniciación, o formación de centros activos, por reacción entre el monómero y una sustancia, iniciador, capaz de transferir una cierta reactividad a aquél, por apertura de su doble enlace; b) propagación, o reacción entre el producto de la etapa de iniciación y nuevas unidades de monómero, siempre por apertura del doble enlace de éste, y c) terminación de la actividad adquirida en la primera etapa, la cual puede tener lugar aún habiendo monómero sin consumir, y por diferentes caminos.

Refiriéndonos concretamente a la polimerización por vía aniónica el iniciador suele responder a la fórmula general R^-M^+ de un compuesto organo-metálico, siendo M, generalmente, un metal alcalino o alcalino-térreo, es decir, los de más bajo potencial de ionización del sistema periódico como era de esperar. La separación de cargas que parece indicar la fórmula general R^-M^+ pudiera llamar un poco a engaño acerca de la estructura del enlace, que depende, en solución, del disolvente utilizado, y, en cualquier caso, de la naturaleza

del "contra-ión" metálico M^+ y del resto orgánico R^- . El caso del Li^+ como contra-ión es particularmente interesante (v. -- parte III).

El hecho de que un cierto monómero $CH_2 = C(R_1)(R_2)$ sea susceptible de polimerizar por vía aniónica depende, en principio, de la naturaleza de los restos R_1 y R_2 , de los -- cuales uno, al menos, debe ser un grupo repulsor de electro-- nes o una función insaturada que estabiliza una carga negativa por resonancia. Así, por ejemplo, $-CN$, $-CO_2R$, $-C_6H_5$, $-CH = CH_2$, etc.

La etapa de iniciación, por tanto, en su estricta -- definición, se puede representar por la reacción general



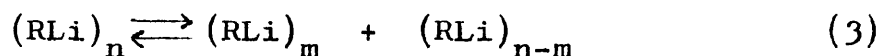
La iniciación con alquil-litios, RLi , presenta una -- serie de complejidades que la apartan, en general, de este ca-- so tan simple. Todas estas dificultades derivan de la natura-- leza del enlace C-Li y de la estructura que el compuesto RLi se ve forzado a adoptar en disolventes con pequeño poder de -- solvatación, es decir, en hidrocarburos. Esto se ha visto en detalle en la parte III, siendo el resultado, que los compues-- tos organo-litios deben agregarse en aglomerados en disolven-- tes hidrocarbureados, es decir, en especies del tipo $(RLi)_n$ -- donde n es un número entero que puede adoptar, incluso, más --

de un valor en el mismo disolvente y a la misma temperatura.

O sea que junto a equilibrios



entre formas n- y mono-méricas, es preciso admitir, en ciertos casos, la posibilidad de otras especies o agregados intermedios, todos ellos en equilibrio, es decir (v., p. ej., (72))

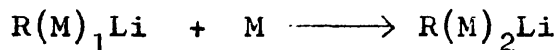


Generalmente se admite, limitándonos ya al equilibrio (2), que de ambas formas del alquil-litio, solo la monomérica es activa como especie iniciadora ("viva"), mientras que el aglomerado n-mérico es una especie solo potencialmente activa ("dormida"), pero inactiva como tal agregado para la iniciación.

Es decir que la etapa de iniciación en sí, representada por la reacción (1), solo puede tener lugar, una vez que los agregados $(\text{RLi})_n$ se hayan disociado parcialmente, según (2), lo cual irá ocurriendo sucesivamente ya que la presencia de monómero por consumir especies RLi desplaza el equilibrio (2) a la derecha.

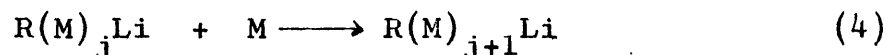
Puesto que las reacciones químicas son sucesos al azar, podríamos preguntarnos si una vez formado el oligómero $(\text{R(M)})_1\text{Li}$ según (1) no podría suceder que fuera esta especie y no la forma monomérica del iniciador RLi procedente de (2), -

la que reaccionase con una nueva molécula de monómero según



en vez de (1). Esto querría decir que la propagación ocurriría simultánea y competitivamente con la iniciación. Tal hecho no solo no es raro, sino que es muy frecuente estando particularmente estudiado en el caso de los butil-litios con diferentes monómeros (estireno, isopreno y butadieno) en disolventes alifáticos (n-hexano, ciclohexano) (24)(73)(74)(75).

La etapa de propagación, que se puede representar, en un caso general, por la reacción

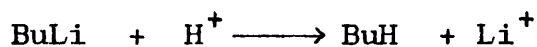


es mucho más simple que la iniciación, pues la reacción no perturba los correspondientes posibles equilibrios análogos a (2) o a (3) entre los agregados y sus fragmentos. (era de esperar, en efecto, que las especies poli-alkil-litio, por las mismas razones que los alkil-litios inferiores, precisasen asociarse para existir en medios de bajo poder de solvatación y así es).

Volviendo al problema de la simultaneidad de iniciación y propagación al algunos sistemas, dado el interés que ofrecen ambas etapas y en vista de las diferencias de todo tipo que es de esperar existan entre ambas, se comprende la necesidad de su estudio por separado. El método más digno de --

confianza está ejemplificado por un trabajo de Worsfold y Bywater (24), que observan espectrofotométricamente, en el sistema estireno/benceno iniciado con n-BuLi, el incremento de absorción de la banda a $334 \text{ m}\mu$ del poli-estiril litio, y la desaparición de la banda a $291 \text{ m}\mu$ atribuida al estireno monómero. En el momento en que las respectivas absorbancias alcanzan un valor constante, se puede afirmar que la iniciación se ha completado si, a pesar de la adición de más monómero, se mantiene constante la absorbancia a $334 \text{ m}\mu$. De esta forma se pueden analizar aisladamente ambas etapas.

Otros dos métodos se han usado con este fin, pero en ambos solo se estudia la propagación. En el primera una vez iniciada con n-BuLi la polimerización, se extraen a diversos tiempos muestras cuya actividad se termina con un donador de protones adecuado, con lo cual tiene lugar la reacción



analizándose por cromatografía gas-líquido, CGL, el butano desprendido. Así se puede determinar el momento en que ya no queda butil litio libre o sea que la iniciación se ha completado. El otro método, conocido por "seeding" o "siembra", ha sido ampliamente utilizado por la escuela de Morton (v., p. ej. (73)), y consiste en suponer que todo el butil litio ha reaccionado como consecuencia de la adición de una pequeña cantidad de monómero para obtener un polímero vivo de bajo peso molecular. Tal suposición, es, en muchos casos, infundada y so-

lo se puede admitir cuando se una en conexión con un método de análisis como la CGL de que se habló más arriba (76).

El problema de separar iniciación y propagación es, por tanto, de tipo experimental. En los casos en que se ha -- llevado a cabo se encuentra que la expresión que dá la velocidad de reacción es formalmente idéntica para ambas etapas. Es decir

$$\begin{aligned} \text{iniciación:} \quad & - \frac{d [\text{RLi}]_o}{dt} = k_1 [\text{RLi}]_o^{1/n} [\text{M}] \\ \text{propagación:} \quad & - \frac{d [\text{M}]}{dt} = k_2 [---\text{Li}]_o^{1/m} [\text{M}] \end{aligned} \quad (5)$$

donde $[\text{RLi}]_o$ y $[---\text{Li}]_o$ representan las concentraciones totales de iniciador y cadenas poliméricas, que deben ser iguales entre sí si no ha habido destrucción, y $[\text{M}]$ es la concentración de monómero en el tiempo t , siendo k_1 y k_2 las constantes "aparentes" de iniciación y propagación. Ambas ecuaciones son el resultado global de la reacción (1) y el equilibrio - (2) (o sus análogos para la propagación).

El hecho de que se haya utilizado el mismo símbolo, n , para designar la asociación del alquil-litio en (2) y el inverso del exponente de $[\text{RLi}]_o$ en la primera de las ecuaciones (5), no es casual. Como se ha visto en la parte III, es posible, mediante ciertos métodos físicos, determinar independientemente el valor de n en (2), y cuando se compara este valor con el orden cinético respecto al mismo alquil-litio en alguna reacción que transcurra "en una sola etapa", se comprue-

ba que uno es inverso del otro. Así se ha observado en la adición de n-BuLi a 1,1'-difenil-etileno (5), en la metalación de fluoreno por butil litio (77), en la iniciación de estireno - por n-BuLi discutida más atrás en (24) y en la adición de - terc-butyl-litio (terc-BuLi) a 1,1'-difenil-etileno (78), ha-- biéndose encontrado por métodos físicos un valor de 6 para - n-BuLi y 4 para terc-BuLi, para su estado de máxima agregación en coincidencia con los exponentes $1/6$ y $1/4$ de $[n\text{-BuLi}]_{\text{total}}$ y $[\text{terc-BuLi}]_{\text{total}}$, respectivamente, en los trabajos indica-- dos.

En la parte III se ha hablado ampliamente del méto-- do viscosimétrico utilizado para estudiar cuantitativamente - la asociación de cadenas poliméricas con las cuales no es po-- sible hacer uso de otros métodos aplicables a los alquil-litios inferiores. También en propagación se comprueba así la misma-- concordancia observada en iniciación, entre el estado supe-- rior de asociación del alquil-litio y el orden cinético respec-- to al mismo.

En definitiva, todos estos casos prueban la existen-- cia de un equilibrio del tipo (2) entre agregados n-méricos y formas monoméricas de RLi, siendo estas últimas las únicas ac-- tivas como iniciadores o como propagadores de la polimeriza-- ción. Esto ha sido últimamente puesto en duda por Brown (25), cuyos argumentos, se basan en el calor y entropía de disocia-- ción de un supuesto poli-isoprenil litio dimérico en su forma

monomérica, en hidrocarburos, y en otras consideraciones de - Morton y Fetters (27) que parecen actualmente poco probables - en vista de los últimos trabajos sobre este tema (74).

La última etapa de una polimerización por adición , es conocida por terminación, un paso considerado tan seguro - como cualquiera de los dos que le preceden, hasta el descubrimiento por Szwarc en 1956 (79) de la ausencia de terminación - en un poli-estireno preparado en THF con naftaleno-sodio como iniciador. Posteriormente, se han descrito muchos otros casos de polímeros que retienen su actividad, su capacidad de crecimiento, a los cuales se designa con el nombre de polímeros - "vivos", preparados generalmente por vía aniónica aunque parece haber algunos casos en catiónica.

Justamente la ausencia de terminación, junto a otras condiciones especificadas con detalle en la parte IV, facilita, entre otras cosas la obtención de un polímero con una distribución estrecha de pesos moleculares, lo cual es por tanto consecuencia y prueba a la vez de un mecanismo aniónico sin - terminación. Sin embargo la existencia de equilibrios de asociación-disociación entre formas agregadas (polímero dormido), monoméricas (polímero vivo) podría originar un ensanchamiento en la distribución, si ambas especies pudieran crecer cada -- una con su velocidad, siempre que la velocidad de intercambio entre unas y otras formas no fueran suficientemente más grande que la velocidad de crecimiento (propagación) de la forma-

más rápida.

Nosotros hemos estudiado la propagación de la polimerización del isopreno en n-hexano y benceno, típicos representantes de los disolventes alifáticos y aromáticos respectivamente, con un iniciador no muy estudiado todavía: el 1,1'-difenil-n-hexil litio (DPHLi) en el cual la presencia de dos -- grupos fenilos en el carbono unido al litio, debe aumentar el carácter iónico del enlace C-Li debido a estabilización por resonancia de la carga negativa en dicho carbono. Esos mismos grupos fenilos deben, por otra parte, ser un obstáculo a una asociación importante de dicho alquil-litio, lo cual facilitaría el estudio cinético.

a. Resultados en n-hexano y benceno

La figura V.1 muestra el resultado típico que se obtiene en una dilatometría, al representar alturas frente a -- tiempos. De la extrapolación a tiempo cero se deduce, en ese caso, $h_0 = 41.65$ cm. h_∞ se obtiene experimentalmente así como los diferentes h_t , con lo cual se halla α y representando $\log \alpha$ vs. t , se debe obtener una línea recta si la propaga- - ción es de primer orden respecto al monómero, de cuya pendiente se deduce la correspondiente constante de velocidad (v. - parte II).

Como ilustración, se especifican seguidamente los - volúmenes de disolvente, monómero y solución de iniciador utilizados, así como los cálculos previos para calcular las res-

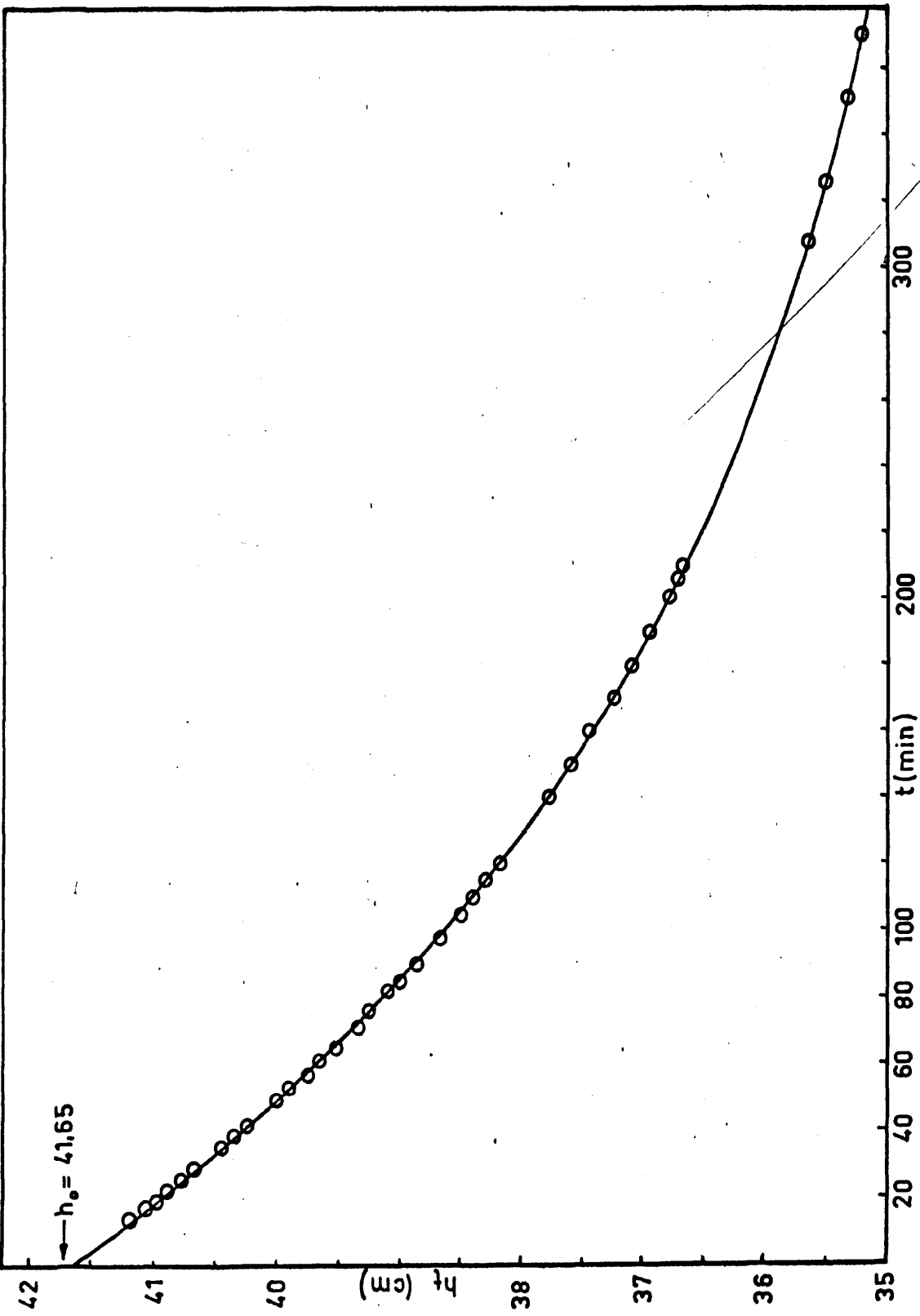


Fig.V.1. Velocidad de contracción en una dilatometría en n-hexano

pectivas concentraciones, en dos experiencias típicas realizadas a 30°C, con benceno como disolvente, en un aparato como el de la figura II.2. Todos los volúmenes están corregidos a 30°C. Las experiencias se designan convencionalmente como D-5 y D-6.

Vol. ampolla I = 2.83 c.c.

vol. destilado a B = 50.6 c.c.

$[RLi]_0$ (en ampolla I) = 14.1×10^{-3} M

" (en balón B) = $14.1 \times 10^{-3} \cdot 2.83/53.4 = 7.47 \times 10^{-4}$ M.

Esta solución de iniciador se divide entre ambos dilatómetros D de volumen V_B y áreas transversales (a) conocidos. La altura en el dilatómetro desde la señal hasta el menisco del disolvente (Δh) se mide una vez sumergido aquél en el termostato (a 30.0°C). Los datos experimentales fueron en el ejemplo comentado:

Exp.	V_B	a	Δh	vol. soln. Inic.	vol. monom.	vol. disolv.
D-5	14.63	0.063	7.0	15.2	0.82	---
D-6	15.35	"	5.5	15.9	1.92	19.1

(Los volúmenes vienen expresados en c.c., las áreas en cm^2 y las alturas en cm.).

Con los datos anteriores, las concentraciones de monómero e iniciador resultaban: 0.51 y 7.10×10^{-4} M. (D5) y 0.51 y 3.22×10^{-4} M. (D-6), respectivamente.

Las alturas inicial, de la señal y a conversión total,

h_0 , h_s y h_∞ eran (en cm.)

Exp.	h_0	h_s	h_∞
D-5	38.44	31.15	35.52
D-6	40.00	26.97	36.58

Por tanto los volúmenes iniciales de solución en ambos dilatómetros, eran:

$$V(D-5) = 14.63 + 0.063 (38.44 - 31.15) = 15.09 \text{ c.c.}$$

$$V(D-6) = 15.35 + 0.063 (40.00 - 26.97) = 16.17 \text{ c.c.}$$

De esta forma los volúmenes iniciales de monómero contenidos en ambas soluciones, necesarios para el cálculo, al final, de la conversión, eran aproximadamente:

$$V_{m_0}(D-5) = 0.82 \cdot 15.1/16.0 = 0.77 \text{ c.c.}$$

$$V_{m_0}(D-6) = 1.92 \cdot 16.2/36.9 = 0.84 \text{ c.c.}$$

Los cálculos necesarios para construir la curva $\log \alpha$ vs. t , se indican en la siguiente tabla

TABLA V.1 Experiencia D-6

t(min.)	h_t (cm.)	$h_9 - h_t$	$\Delta h'_\infty - \Delta h'_t$	α	$\log. \alpha'$
9	39.67	---	3.09	1.00	0
15	39.49	0.18	2.91	1.06	0.0261
20	39.34	0.33	2.76	1.12	0.0492
30	39.05	0.62	2.47	1.25	0.0973
60	38.34	1.33	1.76	1.76	0.244
90	37.83	1.84	1.25	2.47	0.393
120	37.49	2.18	0.91	3.39	0.531
150	37.25	2.42	0.67	4.61	0.664
180	37.07	2.60	0.49	6.31	0.800
24 hrs. (t_∞)	36.58	3.09	----	----	-----

En la construcción de esta tabla se ha tomado como base arbitraria de alturas, no h_0 (como se hizo en las experiencias en n-hexano), sino h_9 , la altura medida a los nueve minutos que fué el tiempo transcurrido esta vez desde el momento de descongelar la mezcla líquida contenida en B' (v. fig. II.2), calentarla hasta unos 30°C en el termostato, mezclarla con el iniciador sólido contenido en B, uniformar las concentraciones, pasar a D el volumen necesario de mezcla, cortar - por E6 con el soplete y esperar a que se enfrie, con la mayor parte del dilatómetro sumergido en el termostato.

La razón de tomar h_9 y no h_0 , como base arbitraria-

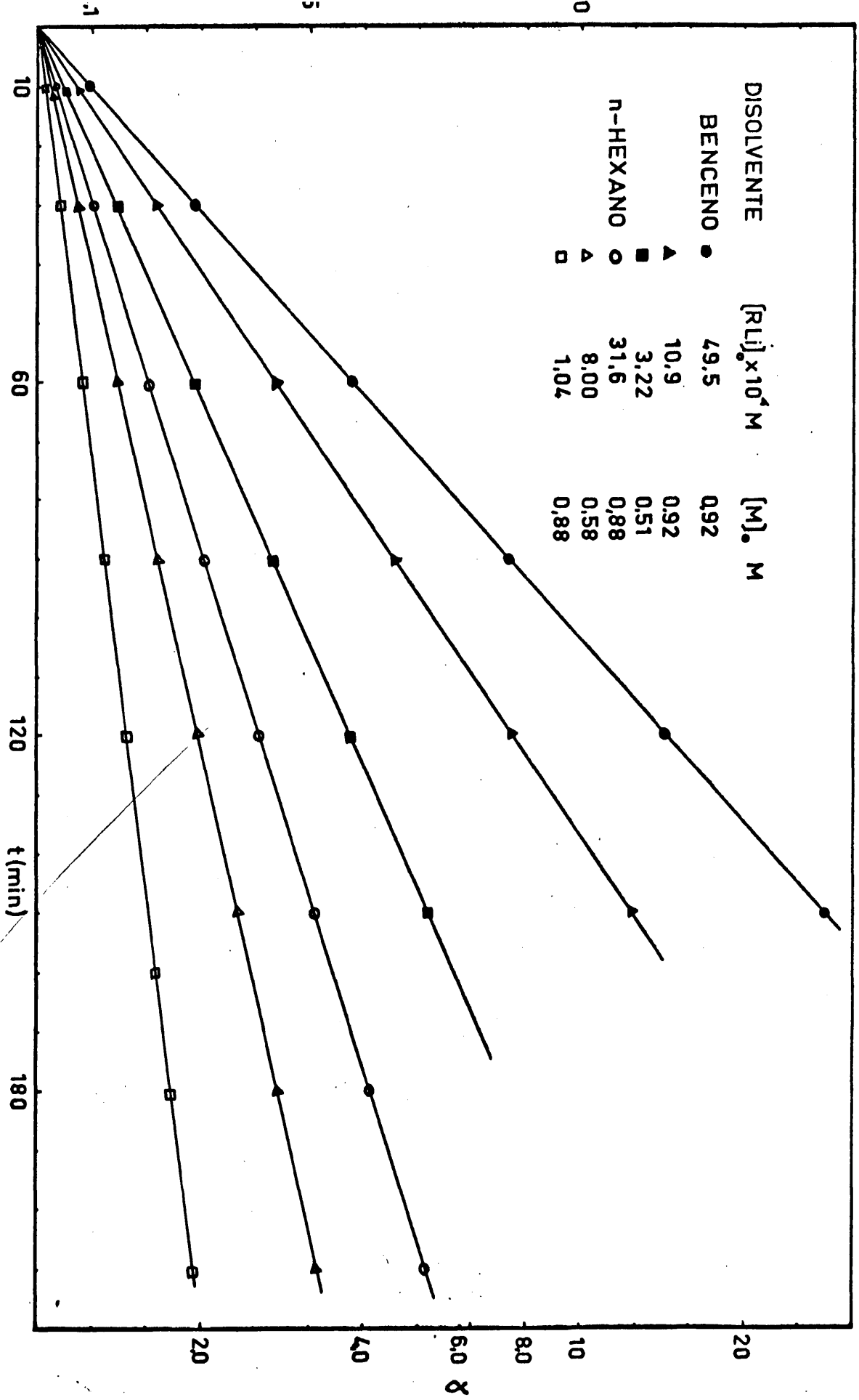


Fig. V. 2. Velocidad de propagacion de Poli-Isoprenil-Litio en Hidrocarburos

de alturas es que, dada la mayor velocidad de polimerización en benceno, la inseguridad que se tiene en h_0 (v. fig. V.1) es mayor en este disolvente que en n-hexano. Por la misma razón $\Delta h'_\infty = h_0 - h_\infty$ sustituye a $\Delta h_\infty = h_0 - h_\infty$, y α' a α . De todas formas, se hicieron ambos tipos de representaciones, con α y con α' , y se obtuvieron los mismos resultados por lo que nos seguiremos refiriendo a α en adelante.

Las gráficas $\log \alpha$ vs. t para tres experiencias en n-hexano y otras tantas en benceno corresponden a la figura V.2 donde con el signo \ominus se identifica la experiencia D-6, antes descrita.

Las experiencias indicadas en la figura V.2, así como todas las demás obtenidas en ambos disolventes y cuyos resultados se indicarán en las tablas V.2 y V.3, dan una línea recta hasta conversiones por lo menos del 90% ($\alpha = 10$). En algunos casos, se observa, aproximadamente a partir de ese punto un pequeño decaimiento en la velocidad, manifestado en una sistemática posición de los puntos por debajo de la recta que hasta entonces satisfacía el proceso, y que se puede atribuir a una pequeña destrucción de especies activas (terminación). No hay que olvidar, sin embargo, que a esas elevadas conversiones h_t se acerca a h_∞ y los errores cometidos en su determinación experimental se acusan mucho más, como se ha discutido ampliamente en la parte II.

La importancia creciente de los errores cometidos -

en α al avanzar la polimerización, podrían explicar una dispersión de los puntos por encima de $\alpha = 10$, pero si éstos - - muestran una sistemática tendencia a ser inferiores al valor correspondiente a la recta, parece más probable que tenga lugar una pequeña disminución de la concentración de "extremos-activos", es decir una destrucción parcial de los mismos. La excelente linealidad observada en todos los casos, hasta, por lo menos, el 90% de conversión, prueba que, hasta entonces, - no ha habido destrucción (signo de una buena purificación de productos y ausencia de todo tipo de impurezas), ni creación de nuevos centros activos lo que indica que la iniciación ya se ha completado al empezar a medir.

A continuación se indican los resultados experimentales obtenidos a 30.0°C en n-hexano y benceno. Con el símbolo k_0 se indica la constante "observada" de propagación deducida de la pendiente de las rectas \log vs. t , es decir, - la constante en:

$$- \frac{d [M]}{dt} = k_0 [M]$$

El significado de k_a (en las tablas V.2 y V.3) se explicará - mas adelante.

TABLA V.2 Constantes de velocidad de propagación de poli-iso
prenil litio en n-hexano a 30°C.

Exp.	$[M]_o$	$[RLi]_o \times 10^4$	$k_o \times 10^3$	$k_a \times 10^2$
1	0.88	31.6	7.93	3.34
2	0.94	31.5	6.95	2.94
3	1.50	20.1	6.85	3.24
4	1.44	14.4	6.72	3.45
5	0.58	8.00	5.80	3.44
6	1.11	2.60	4.88	3.84
7	1.06	2.36	3.80	3.07
8	0.92	1.14	3.42	3.31
9	0.88	1.04	3.13	3.11
10	0.88	0.69	2.97	3.25

TABLA V.3 Constantes de velocidad de propagación de poli-iso
prenil litio en benceno a 30°C.

Exp.	$[M]_o$	$[RLi]_o \times 10^4$	$k_o \times 10^3$	$k_a \times 10^2$
1	0.92	49.5	22.2	8.36
2	0.92	44.0	21.2	8.22
3	0.93	28.7	20.7	8.93
4	0.92	20.2	19.7	9.29
5	0.93	15.2	16.5	8.34
6	0.96	10.9	16.3	8.96
7	0.50	7.10	14.2	8.69
8	0.92	5.36	12.8	8.41
9	0.51	3.22	11.1	8.28

Las unidades físicas de concentraciones, constantes de velocidad, etc., en las tablas anteriores son l, mol, min.

Con las experiencias indicadas en estas tablas se trataba de ver la variación de la velocidad de propagación con la concentración de iniciador, lo cual sería conveniente hacerlo a concentración inicial de monómero constante. Así se hizo en benceno (excepto un par de experiencias, 7 y 9, que por corresponder a $[RLi]_0$ bajas, se creyó conveniente disminuir la $[M]_0$ para minimizar la posibilidad de destrucción parcial del iniciador por las posibles impurezas del monómero). En n-hexano, realmente, la mayoría de las experiencias corresponden a $[M]_0$ comprendidas entre 0.9 y 1.1 aproximadamente, un intervalo bastante estrecho. Aún para las experiencias 3, 4 y 5, que se salen de ese margen, se podría aducir como justificante que $[M]_0$ varía realmente a lo largo de cada experiencia y que, en cada momento, se puede suponer que esa $[M]$ es una $[M]_0$, en una experiencia que, imaginariamente, se comenzase en ese momento. La linealidad de principio a fin observada en cada caso sería una prueba de que la $[M]_0$ no influye en k_0 .

Las experiencias 3 y 4 en n-hexano se realizaron solo una semana después de la preparación del iniciador DPHLi. Como detalles experimentales interesantes observamos: desaparición muy rápida del color rojo del iniciador y reaparición progresiva parcial del color una vez completada la polimeriza

ción. Gráficamente, para estos casos, $\log \alpha$ vs. t dió una curva de pendiente creciente hasta un valor máximo alcanzado aproximadamente para $\alpha = 2$ (50% de conversión), a partir de lo cual se mantuvo recta hasta el final. Todo esto está de acuerdo con que la reacción $n\text{-BuLi} + 1,1'\text{-difenil-etileno} \longrightarrow \text{DPHLi}$ no se ha completado al cabo de una semana. Habría pues, $n\text{-BuLi}$ (curvatura inicial de la gráfica) y $1,1'\text{-difenil-etileno}$ (color naranja al final de la polimerización) sin reaccionar todavía. La siguiente experiencia cronológicamente hablando, fué la 6, realizada 4 semanas después, cuyo resultado confirma lo anteriormente dicho: no se observó curvatura alguna, ni reaparición del color del iniciador al final.

Para expresar analíticamente la dependencia entre velocidad de propagación y concentración de iniciador, suponemos que se cumple la relación

$$k_o = k_a [\text{RLi}]_o^{1/n}$$

Si k_a es una constante independiente de $[\text{RLi}]_o$, es evidente que $\log k_o$ vs. $\log [\text{RLi}]_o$, debe ser una línea recta de pendiente $1/n$ y ordenada en el origen igual a $\log k_a$.

La figura V.3 muestra tal representación en ambos disolventes. Se han incluido, como comparación, los resultados de Cramond et al. (14) y Margerison et al. (76) en benceno, deducidos los primeros de una figura incluida en dicha publicación, y los segundos de la energía de activación y valo-

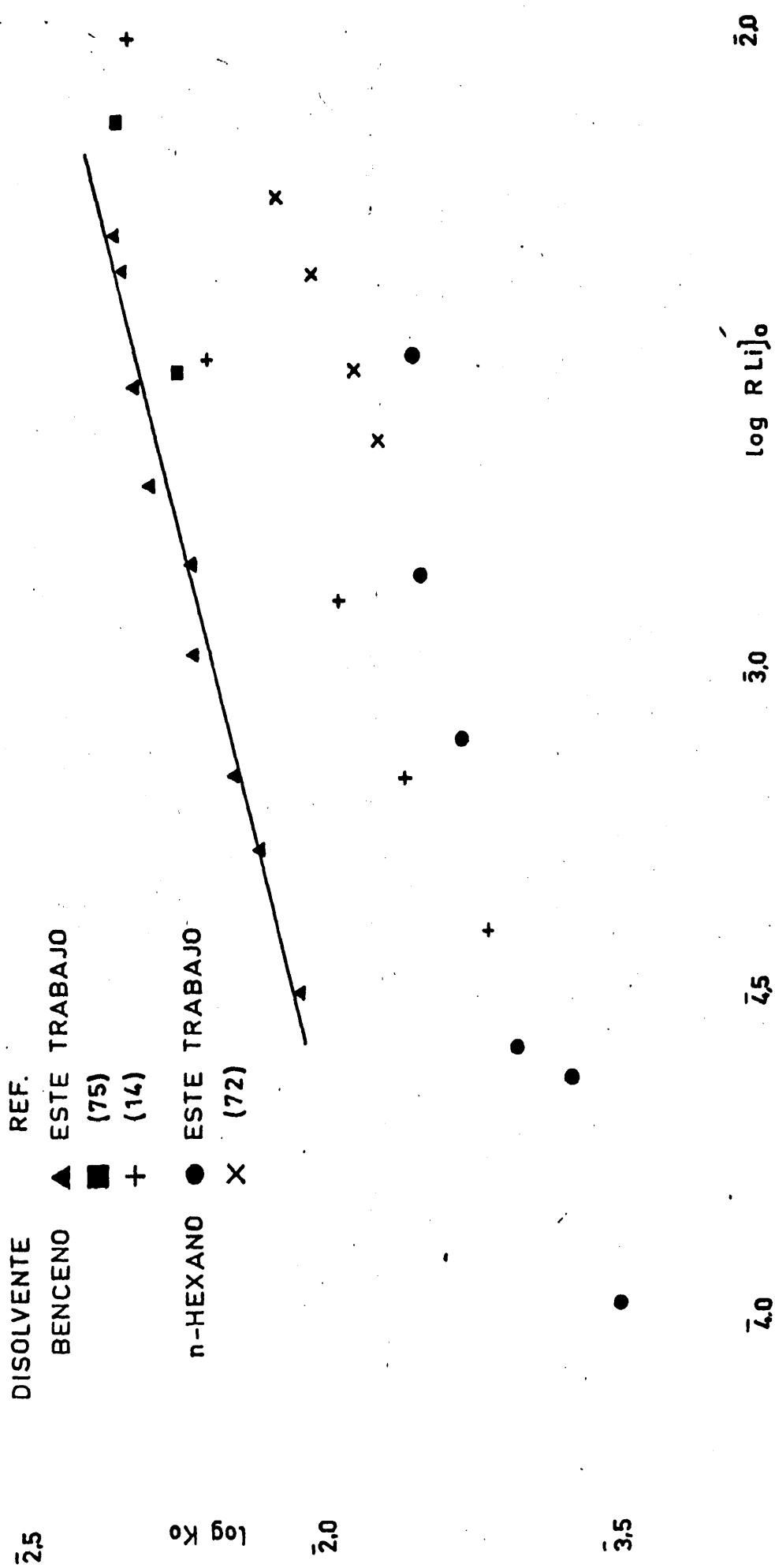


Fig.V.3. Variación de la velocidad de propagación con la concentración total de Poli-Isoprenil-Litio a 30°C

res de k_0 a distintas $[\text{RLi}]_0$ obtenidos por aquellos autores. También se representan los resultados de Morton et al. en n-hexano (73), corregidos a 30°C con su energía de activación.

En vista de la buena correlación lineal observada en la figura V.3, se estudiaron estadísticamente las líneas rectas correspondientes a $\log k_0 = \log k_a + 1/n \log [\text{RLi}]_0$. Mediante el método de mínimos cuadrados se determinaron las líneas de regresión que dan, como se sabe, la mejor línea que ajusta unos datos experimentales. Se calculó el valor del coeficiente de correlación, r , de dichas rectas y los intervalos de confianza del 95% de n , calculando la "t" de Student para 8 (n-hexano) y 7 (benceno) grados de libertad. Seguidamente se indica la manera de calcular todo esto. (v., p. eje. (80)).

Haciendo los cambios $\log [\text{RLi}]_0 = X$, $\log k_0 = Y$, se trata de ajustar unos datos experimentales de dichas magnitudes a la recta $Y = a_0 + a_1 X$. El método de mínimos cuadrados da como mejor recta

$$Y = \frac{(\sum Y)(\sum X^2) - (\sum X)(\sum XY)}{N \sum X^2 - (\sum X)^2} + \frac{N \sum XY - \sum X \sum Y}{N \sum X^2 - (\sum X)^2} X$$

El coeficiente de correlación es:

$$r = \frac{\sum xy}{\sqrt{(\sum x^2)(\sum y^2)}}$$

donde

$$x = X - \bar{X} \quad , , , \quad y = Y - \bar{Y}$$

siendo a su vez

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{N} \quad \bar{Y} = \frac{\sum Y}{N}$$

Por último, la distribución "t" de Student, predice una dispersión de la pendiente de la recta $Y = a_0 + a_1 X$, es decir de a_1 , dada por

$$a_1 \pm \frac{t}{\sqrt{N - 2}} \frac{s_{Y.X}}{s_X}$$

siendo t un valor que se encuentra tabulado y (N - 2) el nº - de grados de libertad. $s_{Y.X}$ es el "error típico estimado de Y respecto a X", y s_X es la desviación típica de X, que vienen dadas por

$$s_{Y.X} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - a_1 \sum xy}{N}} \quad s_X = \sqrt{\frac{\sum x^2}{N}}$$

Los resultados finales de estos engorrosos cálculos se indican en la tabla V.4 donde se comparan con los publicados por Margerison et al. (76) y Kuntz (81).

TABLA V.4 Análisis estadístico para la propagación de poli--
isoprenil litio en hidrocarburos.

Disolvente	log k_a (30°C)	1/n	r	Lims. 95% de n		N-2	Ref.
				Sup.	inf.		
n-hexano	$\bar{2}.504$	0.246	+0.948	5.24	3.32	8	Esta T.
benceno	$\bar{2}.963$	0.260	+0.979	4.24	3.52	7	"
benceno	---	0.306	---	4.7	1.8	2	(76)
n-heptano	---	0.54	---	2.7	1.4	7	(81)

Nuestros valores de $1/n$, en ambos disolventes, se -
aproximan estrechamente al valor $1/4$. Los valores de r , apro-
ximadamente 0.95 y 0.98 en n-hexano y benceno respectivamente
indican una elevada correlación lineal entre $\log k_o$ y \log -
 $[RLi]_o$, es decir, que las rectas de ecuaciones:

$$\log k_o = \bar{2}.504 + 0.246 \log [RLi]_o, \text{ en n-hexano}$$

$$\log k_o = \bar{2}.963 + 0.260 \log [RLi]_o, \text{ en benceno}$$

representa muy significativamente los resultados en ambos di-
solventes.

El n^o de grados de libertad ($N - 2$) utilizado para-
determinar los intervalos de confianza del 95% de $1/n$, es mu-
cho mayor que el de Margerison, aunque sus resultados repre-
sentan la media de varias experiencias a igualdad de $[RLi]_o$,
mientras que los nuestros proceden en cada caso de una sola -
experiencia. Kuntz se basa en 7 grados de libertad, pero sus-

precauciones en cuanto a pureza de reactivos y métodos experimentales no parecen suficientemente rigurosas para este tipo de trabajo lo cual le obliga a mantener $[RLi]_o > 2 \times 10^{-3}$, - una concentración relativamente alta. Por otro lado, cubre un intervalo de concentración de iniciador demasiado estrecho - (comprendido entre 2.4×10^{-2} y 2×10^{-3}), para que sus conclusiones puedan ser significativas.

En resumen, nuestros datos se ajustan a las ecuaciones

$$k_o = 3.19 \times 10^{-2} [RLi]_o^{0.246} \quad , \text{ en n-hexano y}$$

$$k_o = 9.18 \times 10^{-2} [RLi]_o^{0.260} \quad , \text{ en benceno, a } 30^\circ\text{C}$$

De todas formas, se ha hacer notar que, según se observa en la fig. V.3, los resultados en benceno se podrían representar también, en principio por una línea ligeramente curvada. Sería preciso investigar un intervalo de $[RLi]_o$ más amplio para poder afirmar con seguridad, que tal curva corresponde a la realidad. La posibilidad y motivo de tal situación se discutirá más adelante.

La variación de la velocidad de propagación con la temperatura es de esencial importancia en polimerización aniónica, proporcionando, en ocasiones una información decisiva - acerca del mecanismo según el cual dicha etapa de la polimerización procede. Es indispensable, por supuesto, que cualquier otro factor que pueda influir sobre la velocidad de propaga--

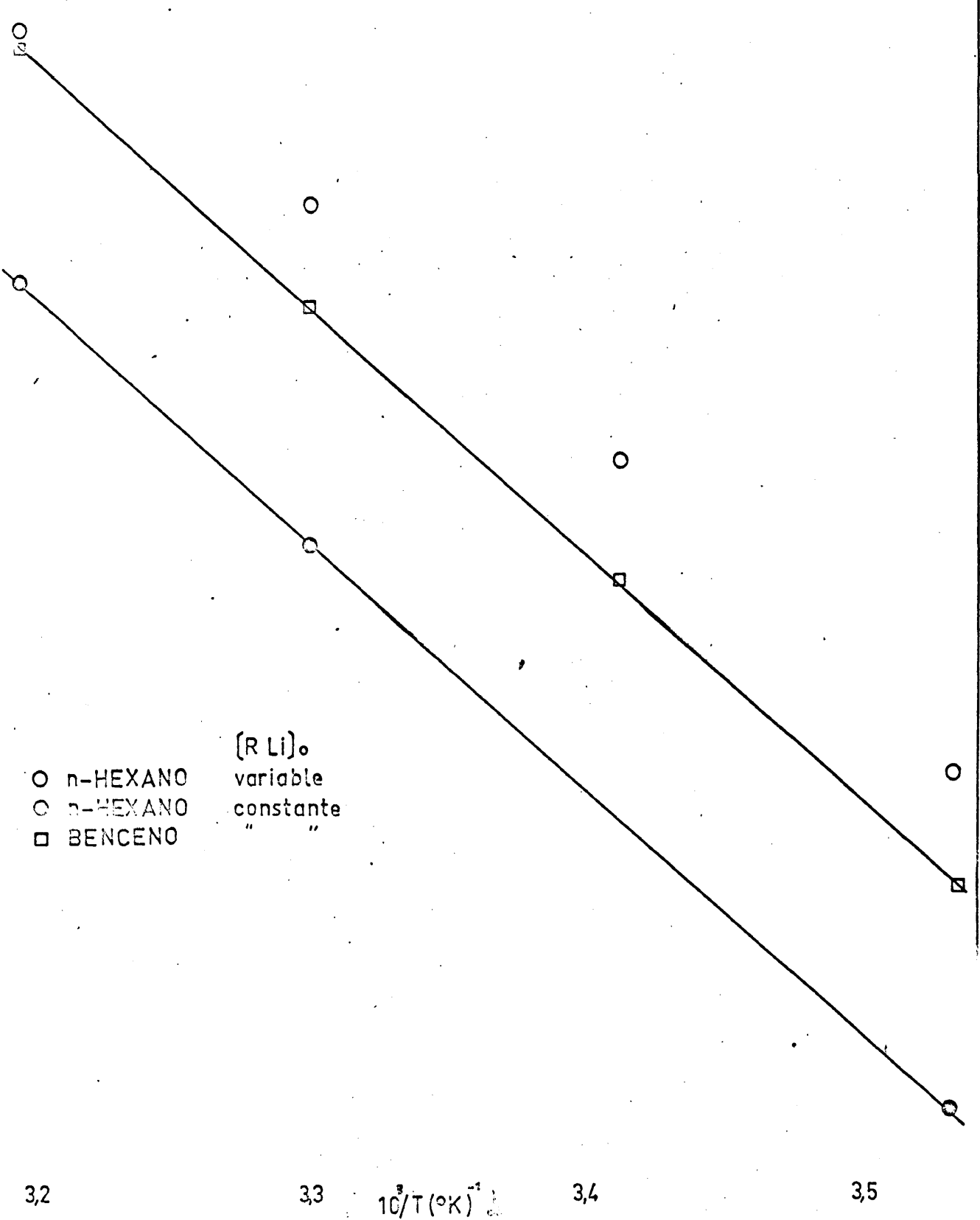


Fig. V.4. Variación de la velocidad de propagación con la temperatura

ción, se mantenga constante a lo largo de las experiencias -- realizadas a diferente temperatura.

De acuerdo con esto, se realizaron una serie de experiencias en n-hexano y benceno a temperaturas comprendidas entre 10 y 40°C, a igualdad de $[RLi]_0$ y, aproximadamente, $[M]_0$. Otra serie de experiencias realizadas en n-hexano a $[M]_0$ aproximadamente constante y $[RLi]_0$ variable, se indica así mismo en la tabla V.5 y figura V.4. En estas experiencias, por realizarse a $[RLi]_0$ variable, es evidente que no se pueden comparar entre sí los valores de k_0 , por lo cual fué preciso suponer que $1/n$ es igual, independientemente de la temperatura, y comparar valores de k_a .

TABLA V.5 Variación de la velocidad de propagación de poliisoprenil litio en hidrocarburos con la temperatura.

Disolvente	Serie	$[M]_0$	$[RLi]_0 \times 10^4$	T (°C)	$k_0 (ka) \times 10^3$
n-hexano	0	0.94	31.5	10	3.74
		0.92	1.14	20	12.3
		0.88	31.6	30	33.4
		0.88	0.69	40	65.0
n-hexano	0	0.94	29.4	10	1.03
		0.93	"	30	8.97
		0.95	"	40	24.8
benceno	□	0.93	49.5	9.8	2.41
		0.92	"	20	7.71
		0.92	"	30	22.2
		0.86	"	40	60.7

Las unidades de las diversas magnitudes implicadas en esta tabla son l, mol, min.

En la figura V.4 se observa una excelente linealidad de los datos obtenidos a igualdad de $[RLi]_0$ en ambos disolventes. No sucede lo mismo en las experiencias realizadas a $[RLi]_0$ variable.

Las rectas de la fig. V.4, se representan por ecua-

ciones del tipo

$$\log k_o = \log A_o - \frac{E_o}{2.30 R T}$$

siendo A_o el factor de frecuencia, y E_o la energía de activación. Sin embargo, más que A_o y E_o nos interesan las constantes correspondientes a k_a , constante "aparente" de propagación, es decir A_a y E_a .

El valor de E_a se puede obtener directamente de la pendiente de la recta $\log k_o$ vs. $1/T$, sin ninguna otra suposición, pero para hallar A_a , de nuestros datos o de los de otros autores, es preciso admitir un valor para $1/n$, el exponente de $[RLi]_o$. En efecto, puesto que

$$k_o = k_a [RLi]_o^{1/n}$$

y, por otro lado, se puede escribir

$$k_o = A_o \exp(-E_o/RT)$$

$$k_a = A_a \exp(-E_a/RT)$$

resulta

$$A_o \exp(-E_o/RT) = A_a [RLi]_o^{1/n} \exp(-E_a/RT)$$

o sea

$$E_a = E_o$$

$$A_a = A_o [RLi]_o^{1/n}$$

lo cual demuestra lo anteriormente dicho.

La tabla V.6 recoge nuestros valores comparados con los publicados por Morton et al. (73), Cramond et. al. (14) y Margerison et. al (76). Nuestros valores de A_a así como el de Margerison, se han calculado suponiendo $1/n = 1/4$. Para el trabajo de Morton se ha supuesto $1/n = 1/2$, de acuerdo con sus datos.

TABLA V.6 Factor de frecuencia y energía de activación "aparentes" para la propagación de poli-isoprenil litio en hidrocarburos.

Disolvente	A_a	E_a (kcal/mol)	Referencia
n-hexano	3.2×10^{15}	22.6	(73)
"	8.9×10^{11}	18.6	esta Tesis
benceno	1.0×10^9	13.3	(14)
"	1.8×10^{12}	18.55 ± 0.26	(76)
"	3.0×10^{12}	18.9	esta Tesis

A_a viene dado en unidades de l, mol, min.

b. Discusión

El hecho de que el iniciador, DPHLi, presente absorción en la zona visible del espectro electromagnético ($\lambda_{\text{máx.}}$ alrededor de 420-430 $m\mu$ según el disolvente), como lo demuestra su color rojo en ambos disolventes, mientras que el poliisoprenil litio absorbe a una longitud de onda mucho más baja

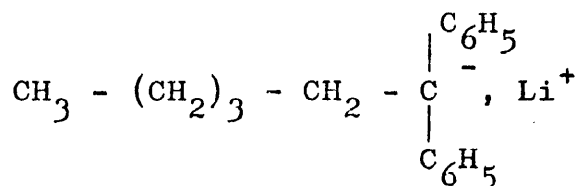
(λ_{max} , alrededor de $270 \text{ m}\mu$), en la región del UV próximo, - podría aprovecharse para estudiar cuantitativamente la velocidad de iniciación con una técnica espectrofotométrica adecuada.

De la simple observación visual se pueden deducir - algunas conclusiones. La mezcla del isopreno con la solución de iniciador produce, desde luego, una disminución brusca de la intensidad del color rojo del iniciador, pero aún es posible apreciar, a simple vista, durante varios minutos un color amarillo el cual parece desaparecer totalmente en n-hexano - (más claramente a $[\text{RLi}]_0 < 10^{-3} \text{ M.}$) , y persistir, en cambio, a lo largo de toda la experiencia, en benceno. Esta observación simplemente cualitativa podría deberse a la mayor polaridad del benceno frente al n-hexano, como lo demuestran sus -- constantes dieléctricas, que son, respectivamente, 2.286 y - 1.890 a 20°C (4). En efecto para transiciones en los estados electrónicos en que el estado excitado es más polar que el - estado normal, los disolventes polares dan bandas a mayores - longitudes de onda. Tal podría ser el caso del poli-isoprenil litio en n-hexano y benceno.

Se podría pensar que la persistencia del color duranante toda la propagación, en los casos citados, es debida a que la iniciación no es completa. En tal caso sería la pequeña proporción de DPHLi no consumido la que origina el color. Sin embargo, el excelente ajuste a una línea recta de los datos $\log \text{ vs. } t$ (v. fig. V.2) prueba que la concentración de

especies activas para la propagación alcanza rápidamente un valor estacionario que ya no varía a lo largo de la experiencia. Esto demuestra, por lo menos, que la iniciación se completa en un tiempo considerablemente menor que la vida media del monómero. Una prueba adicional la proporciona el hecho de que el polímero tenga una distribución estrecha de pesos moleculares, como se ha demostrado en la parte IV; esto está relacionado con la posibilidad de una competencia entre iniciación y propagación.

De acuerdo con la estructura de la molécula de iniciador es de esperar una asociación débil del mismo en hidrocarburos.



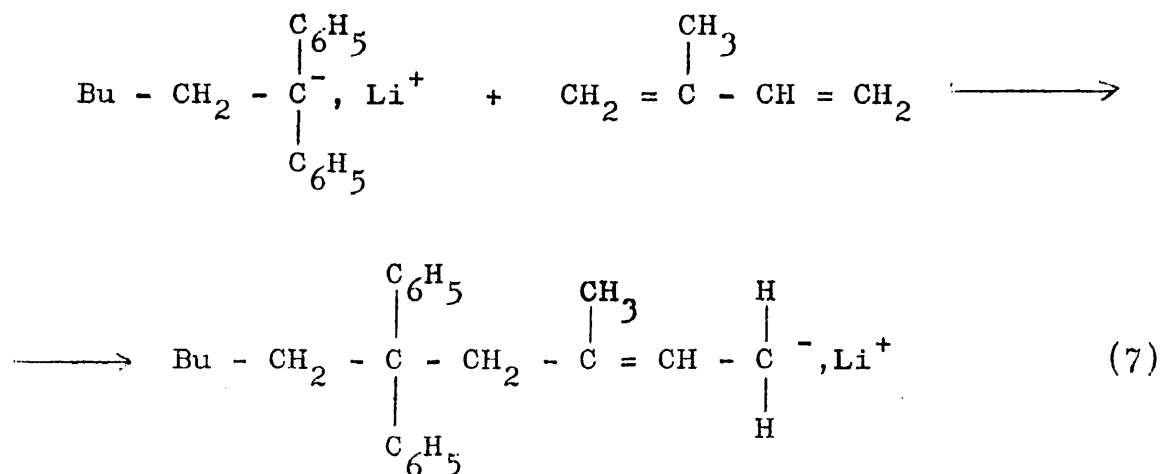
La causa de ello sería, desde luego, el incremento de carácter iónico del enlace C-Li, ya que la presencia de dos grupos fenilo en ese C, facilita la deslocalización de una carga negativa en dicho átomo. Esto haría que la auto-solvatación de este alquil-litio no le fuera tan necesaria como a la mayoría de los compuestos de esta clase, en hidrocarburos. Un factor adicional que se opondría a la aproximación de las moléculas de DPPLi, sería el impedimento estérico debido a los voluminosos grupos fenilo, igualmente.

Ambos factores son de menor importancia en el poliestiril litio, por ejemplo, cuya existencia dimérica en benceno

no está comprobada (24), por lo cual, a falta de una confirmación experimental, es plausible la existencia del siguiente equilibrio



que junto a la verdadera iniciación (representada con la primera unidad estructural en forma 1,4)



conduciría a la ecuación

$$-\frac{d[\text{DPHLi}]}{dt} = k_i [\text{DPHLi}]_0^{\frac{1}{2}} [\text{M}] \quad (8)$$

donde $[\text{DPHLi}]_0$ representa la concentración inicial total, $[\text{DPHLi}]$ la concentración total a tiempo t de iniciador, y k_i es una constante "aparente" de iniciación.

En cuanto a las diferencias entre ambos disolventes en cuanto a la velocidad de desaparición de iniciador, no se observan a simple vista en *n*-hexano los periodos de inducción encontrados por Bywater y Worsfold (74) en ciclohexano con --

isopreno y estireno, como monómeros, y sec-BuLi como iniciador. Tal fenómeno de inducción se manifestaría por una permanencia del color de la solución de iniciador en contacto con el monómero durante ese tiempo, y, en tal sentido, es preciso repetir que la desaparición del color rojo del DPHLi , al mezclarlo con el monómero, es instantánea y casi total, no habiéndose observado, a simple vista, diferencias de comportamiento entre $n\text{-hexano}$ y benceno, Bywater y Worsfold (74) suponen que la disociación $(\text{terc-BuLi})_4 \rightleftharpoons 4(\text{terc-BuLi})$ es mucho menos extensa en hidrocarburos alifáticos que en aromáticos y que la existencia de un par iónico simple, representado por la forma monomérica, $\text{terc-Bu}^- \text{Li}^+$, es discutible en aquellos hidrocarburos, por lo cual explican la no coincidencia del inverso del orden de reacción en $(\text{ter-BuLi})_0$ con el grado de asociación, suponiendo que el esquema representado por nosotros para las ecuaciones (6) y (7) no es válido en hidrocarburos alifáticos, siendo en éstos preferentemente los agregados de las especies activas, lo cual explica también las velocidades globales de iniciación más bajas en ciclohexano que en benceno.

En vista de la aparente similitud de la iniciación con DPHLi en $n\text{-hexano}$ y benceno, admitimos que las ecuaciones (6) y (7) pueden describir formalmente el proceso en ambos disolventes. Es posible que la constante de disociación de (6) sea mayor en benceno que en $n\text{-hexano}$, pero a simple vista no se observan diferencias. Las razones del comportamiento "anómalo" de este iniciador comparado con otros alquil-litios son evidentes de su estructura y se han discutido más atrás.

Como evidencias experimentales se puede resumir que la iniciación se completa, en ambos disolventes, en una fracción pequeña de la vida media del monómero, pudiendose la considerar virtualmente terminada cuando se empieza a medir la velocidad de polimerización, que es, por tanto, solamente debida a la propagación. A simple vista no se observan diferencias de comportamiento entre ambos disolventes, n-hexano y benceno.

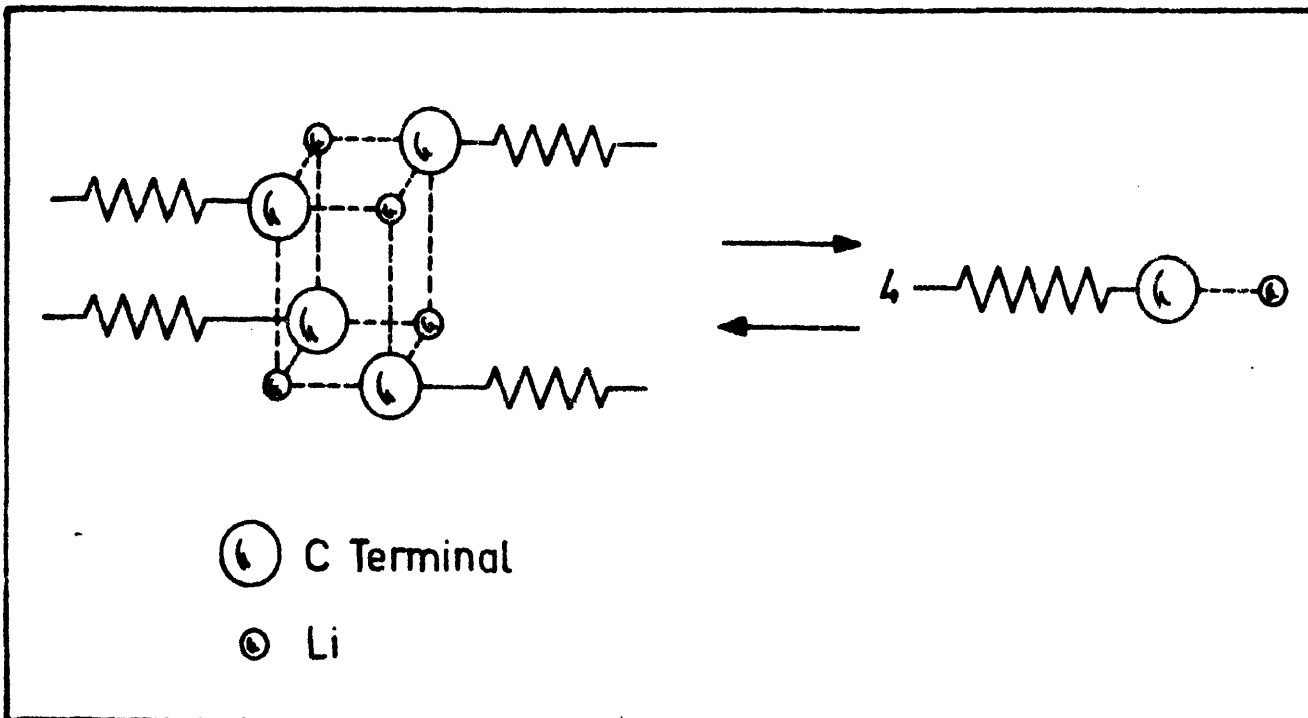
La linearidad de las gráficas $\log \alpha$ vs. t (v. fig. V.2) prueba que la propagación es de primer orden respecto al monómero, es decir

$$- \frac{d [M]}{dt} = k_0 [M]$$

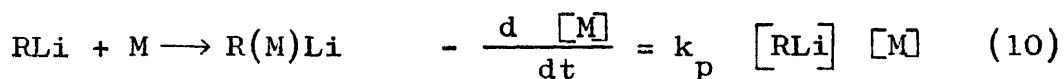
a su vez, en distintas experiencias realizadas a $[RLi]_0$ variable se comprobó en ambos disolventes (v. fig. V.3) que, aproximadamente,

$$k_0 = k_a [RLi]_0^{1/4}$$

es decir que el orden respecto a poli-isoprenil litio total es $1/4$ en ambos disolventes. Esto está de acuerdo con las experiencias viscosimétricas descritas en la parte III, según las cuales el número de asociación está comprendido entre 3 y 4. Esto nos lleva a admitir la existencia de un equilibrio entre tetrámeros (especies dormidas) y monómeros (especies vivas) de poli-isoprenil litio en ambos disolventes. Tal equilibrio lo representamos por el esquema siguiente



y postulamos para la propagación, en consecuencia



donde k_p sería la verdadera constante de propagación, mientras que RLi representa, en este caso, una larga cadena polimérica y M es una unidad de isopreno.

La naturaleza de la especie activa, RLi, merece alguna atención. Todos los estudios realizados en los sistemas-

poli-estiril-, -butadienil- e- isoprenil-litio en disolventes hidrocarburos, tanto alifáticos como aromáticos, coinciden en que el carácter apolar del disolvente S, no permite la formación de un "par iónico separado por el disolvente", $--- C^- (S)Li^+$, ni la existencia de iones libres, $----C^-$, al menos en la proporción mínima necesaria para que su contribución a la velocidad de propagación sea apreciable. La influencia del contra-ión en la microestructura del polímero obtenido, es una prueba adicional de que las especies activas son "pares iónicos de contacto", $--- C^- , Li^+$. Las formas monoméricas del iniciador deben corresponder también a tal denominación.

Volviendo a los cálculos analíticos, como hemos probado que el proceso global de la propagación viene representado por

$$- \frac{d [M]}{dt} = k_a [RLi]_o^{1/4} [M]$$

comparando con la ecuación (10), llegamos a

$$k_a = k_p [RLi]_o^{-1/4} [RLi] \quad (11)$$

donde $[RLi]$, es decir la concentración de especies monoméricas, se pueden encontrar resolviendo el sistema formado por la ecuación (9), y

$$[RLi]_o = 4 [(RLi)_4] + [RLi]$$

que establece que la concentración total de poli- isoprenil - litio se reparte de esa forma entre formas tetraméricas y mo-

nonéricas.

La resolución del sistema anterior conduce a la --
ecuación

$$[\text{RLi}]^4 + 1/4 K_D [\text{RLi}] - 1/4 K_D [\text{RLi}]_0 = 0 \quad (12)$$

que se resuelve por tanteo conocidas K_D y $[\text{RLi}]_0$. El problema de la determinación de K_D se discutió en la parte III.

En las tablas V.2 y V.3 se observa que el valor de k_a se mantiene prácticamente constante en ambos disolventes a pesar de una variación de 40 (n-hexano) y 15 veces (benceno) en el valor de $[\text{RLi}]_0$. Esto prueba el mecanismo propuesto - por nosotros.

De las mismas tablas se deduce que, a 30°C

$$\frac{k_a \text{ (benceno)}}{k_a \text{ (n-hexano)}} \approx 3$$

es decir según (11), para $[\text{RLi}]_0$ igual en ambos disolventes

$$\frac{k_p [\text{RLi}] \text{ (benceno)}}{k'_p [\text{RLi}] \text{ (n-hexano)}} \approx 3$$

lo cual podría explicarse por un aumento simultáneo de k_p y $[\text{RLi}]$ o bien solo de uno de ambos, en benceno respecto a n-hexano. Un problema similar se presentó a Worsfold et al. en el sistema poli-estíril litio en ciclohexano (75) y benceno (24). El tratamiento de estos autores se basa en la hipótesis de --

que solo una pequeña fracción del polímero vivo está en forma activa, monomérica. Admitiendo nosotros lo mismo, tenemos:

$$[\text{RLi}]_o = 4 \quad [(\text{RLi})_4] + [\text{RLi}] \simeq 4 \quad [(\text{RLi})_4] \quad , \text{ de don-}$$

de teniendo en cuenta, también, la ecuación (9)

$$[\text{RLi}] = K_D^{1/4} [(\text{RLi})_4]^{1/4} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} K_D^{1/4} [\text{RLi}]_o^{1/4} \quad (13)$$

con lo cual

$$\frac{k_p [\text{RLi}]}{k'_p [\text{RLi}]'} \simeq \frac{\frac{1}{\sqrt{2}} k_p K_D^{1/4} [\text{RLi}]_o^{1/4}}{\frac{1}{\sqrt{2}} k'_p K_D'^{1/4} [\text{RLi}]_o^{1/4}} = \frac{k_p K_D^{1/4}}{k'_p K_D'^{1/4}} \simeq 3$$

Desde luego, es de esperar que la disociación (9) - esté más favorecida en benceno que en n-hexano, es decir - $K_D > K'_D$, pero también pudiera ser $k_p > k'_p$. Un caso límite - sería $k_p = k'_p$, en cuyas condiciones $K_D/K'_D = 3^4 = 81$, es decir la constante de disociación tendría un valor del orden de cien veces más alto en benceno que en n-hexano.

La suposición $[\text{RLi}] \ll [\text{RLi}]_o$ está probada por el hecho de que $\log k_o$ vs. $\log [\text{RLi}]_o$ sea una línea recta. en - - efecto

$$k_o = k_a [\text{RLi}]_o^{1/4} = k_p [\text{RLi}]$$

y, como hemos demostrado, si $[\text{RLi}] \ll [\text{RLi}]_o$, se cumple

$$k_o = \frac{1}{\sqrt{2}} k_p K_D^{1/4} [\text{RLi}]_o^{1/4} = \text{const.} \times [\text{RLi}]_o^{1/4}$$

Ahora bien, observando la fig. V.3, vemos que la linealidad es excelente para n-hexano, pero en benceno, también una línea ligeramente curva daría cuenta de la variación de $\log k_0$ con $\log [RLi]_0$. Esto podría demostrar que la concentración de especies activas ya no es tan inferior a la de agregados como en n-hexano, en concordancia con el hecho esperado de que la disociación sea más importante en benceno. A propósito de esto, es de notar que también Roovers y Bywater (82) encuentran una curvatura semejante en la propagación del poli-estiril potasio en benceno y dan una explicación similar, a saber, que la concentración relativa de especies activas es mayor a medida que la concentración total de poli-estiril potasio baja, lo cual lleva a órdenes variables respecto al iniciador con tendencia a 1.

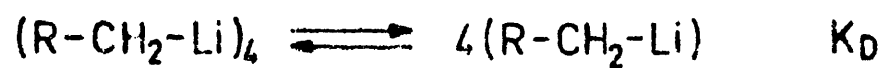
Teóricamente no se debe descartar la posibilidad de que las especies tetraméricas puedan participar en la propagación con su propia velocidad. Sin embargo, impedimento estéricos así como un estado de transición mucho más complicado, hacen tal posibilidad prácticamente inalcanzable, y justifican el calificativo de especies dormidas, con que venimos designando a dichas especies.

Por otro lado, si los tetrámeros propagasen con una velocidad distinta, pero comparable, a la de las especies monoméricas, se produciría, inevitablemente, un ensanchamiento en la distribución de pesos moleculares. Sin embargo, éste no es el caso, como hemos probado en la parte IV de esta Tesis.

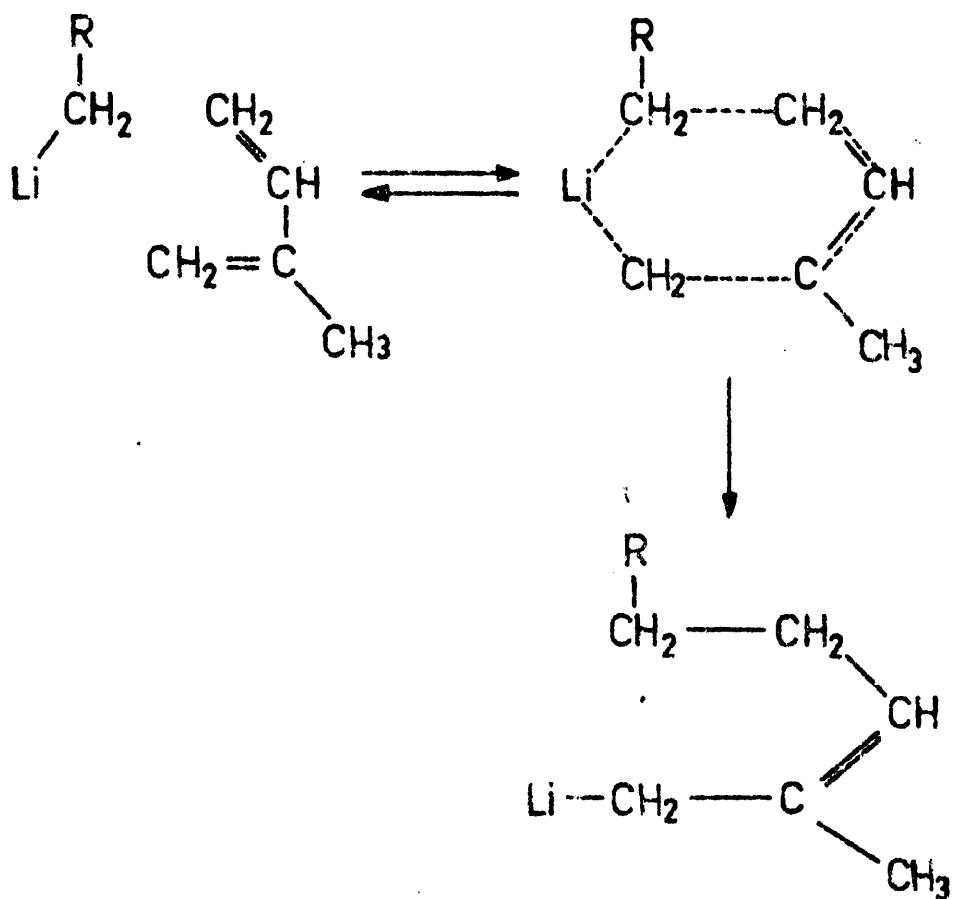
Esto prueba, por otro lado, que la velocidad de intercambio - entre ambos tipos de especies es suficientemente más grande - que la de crecimiento (propagación), pues, de no ser así, se originaría, igualmente, una distribución ancha.

En el siguiente esquema, se indica el mecanismo propuesto por nosotros para la propagación, incluyéndose el equilibrio "previo" de asociación-disociación y la formación del "complejo activado".

I Equilibrio de asociación-disociación



II Activación y propagación



Las tablas V.5 y V.6 recogen los resultados correspondientes a la variación de la velocidad de propagación con la temperatura. Nuestros datos para el benceno concuerdan bastante bien con los de Margerison. Los resultados de Morton en n-hexano y de Cramond en benceno, no son comprobables con los nuestros, por basarse en un orden $\frac{1}{2}$ respecto a poli-isoprenil litio.

Vamos a intentar, ahora, relacionar los valores de A_a y E_a deducidos experimentalmente, con los correspondientes A_p y E_p (valores "verdaderos"), a partir de la ecuación (10), y con K_D , ΔS_D^0 y ΔH_D^0 del equilibrio (9).

Tenemos, respectivamente de (9) y (10)

$$K_D = \exp \left(-\frac{\Delta G_D^0}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta S_D^0}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_D^0}{RT} \right) ,$$

$$k_p = A_p \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right)$$

y, por otro lado, sabemos que

$$k_o = A_o \exp \left(-\frac{E_o}{RT} \right) = A_a \left[\text{RLi} \right]_o^{1/4} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

pero si $\left[\text{RLi} \right] \ll \left[\text{RLi} \right]_o$, tenemos, según (13)

$$k_o = \frac{1}{\sqrt{2}} k_p K_D^{1/4} \left[\text{RLi} \right]_o^{1/4}$$

, es decir, sustituyendo en esta ecuación los valores de k_o , k_p y K_D

$$A_a [\text{RLi}]_o^{1/4} \exp(-E_a/RT) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\text{RLi}]_o^{1/4} A_p \exp(-E_p/RT) \\ \exp(\Delta S_D^0/4R) \exp(-\Delta H_D^0/4RT)$$

y por lo tanto

$$A_a = (\sqrt{2} / 2) A_p \exp(\Delta S_D^0 / 4R) \quad (14)$$

$$E_a = E_p + \Delta H_D^0 / 4 \quad (15)$$

siempre que $[\text{RLi}] \ll [\text{RLi}]_o$.

Vamos a estudiar por separado ambas ecuaciones. Para conocer A_p y E_p , se precisan los valores de ΔS_D^0 y ΔH_D^0 , lo cual se podría lograr en teoría a partir de la variación de K_D con la temperatura ya que

$$\ln K_D = \Delta S_D^0 / R - \Delta H_D^0 / RT$$

Por las razones que se explicaron en la parte III, la investigación experimental en tal sentido no dió resultado positivo, por lo cual es preciso acudir a algunas hipótesis que trataremos de justificar.

Un valor plausible para la variación entrópica, sería del orden de 20-25 u.e. (1 u.e. = 1 cal /mol. °K. Tomemos $\Delta S_D^0 = +20$ u.e. (p. ej., Szwarc (11) supone para el equilibrio dímeros ↔ monómeros de poli-estiril litio en benceno, - un valor de 10-12 u.e.).

Es de esperar, desde luego, que ΔS_D^0 (n-hexano) > > ΔS_D^0 (benceno), porque la asociación debe ser más importante en n-hexano, y porque es probable que el benceno interac-

cione , en cierto modo, con el par iónico del polímero vivo - en crecimiento, disminuyendo así su libertad. A pesar de eso, supondremos el mismo valor de ΔS_D^0 en ambos disolventes, pues el error cometido al tomar para dicha magnitud 20 u.e., podría ser mayor que la diferencia entre n-hexano y benceno. Con esta suposición y sustituyendo en la ecuación (14) los correspondientes valores de A_a (v. tabla V.6), resultan:

$$A_p \simeq 1.0 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (n-hexano)}$$

$$A_p \simeq 3.3 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (benceno)}$$

Nuevamente es precisa una suposición, esta vez del valor de ΔH_D^0 , si se quiere calcular E_p en (15). Hemos encontrado más atrás, con cierta base experimental, que la constante de disociación del equilibrio (9) es, aproximadamente, 100 veces mayor en benceno que en n-hexano. Admitamos, como situación plausible, que

$$K_D \text{ (benceno)} \simeq 10^{-12}$$

$$K_D \text{ (hexano)} \simeq 10^{-14}$$

Esto nos conduce a

$$\Delta G_D^0 \text{ (benceno)} \simeq 16 \text{ Kcal./mol}$$

$$\Delta G_D^0 \text{ (hexano)} \simeq 19 \text{ Kcal./mol}$$

a 300°K (Szwarc (11) encuentra $\Delta G_D^0 = 8.4 \text{ kcal/mol}$, para la disociación de dímeros en monómeros de poli-estiril litio en

benceno).

Entonces, recordando que hemos supuesto $\Delta S_D^0 = 20$ u.e., a 300°K

$$\Delta H_D^0 = \Delta G_D^0 + T \Delta S_D^0 \simeq 22 \text{ kcal/mol (benceno)}$$

$$\Delta H_D^0 \simeq 25 \text{ kcal/mol (n-hexano)}$$

es decir, finalmente, sustituyendo en (14)

$$E_p \text{ (benceno)} \simeq 13-14 \text{ kcal/mol}$$

$$E_p \text{ (n-hexano)} \simeq 13 \text{ kcal/mol}$$

Debido a las dificultades inherentes a la determinación de K_D no existen en la literatura sobre este tema, análisis cinéticos completos como el que estamos haciendo nosotros. Ello dificulta la comparación con otros trabajos, que, no obstante, vamos a intentar.

Morton y Fetters (27), dan un valor de 37 kcal/mol para la entalpia de disociación de dímeros a monómeros de poli-isoprenil litio en hidrocarburos. Aún aceptando la existencia de formas dimeras de este polímero vivo en tales condiciones, un valor de $\Delta H_D^0 = 37 \text{ kcal/mol}$ parece excesivamente alto para el esquema propuesto por ellos que conduce a un polímero monodisperso. Nuestros valores, son desde este punto de vista más aceptables y también lo es el hecho de que ΔH_D^0 (n-hexano) $>$ ΔH_D^0 (benceno).

Los valores de E_p y de A_p deducidos más arriba se pueden utilizar para hallar los "calores" y entropías de activación, haciendo uso de la teoría de las velocidades absolutas, la cual predice que para reacciones en solución

$$\begin{aligned}\Delta H^\ddagger &= E_p - RT \\ \Delta S^\ddagger &= R \ln \frac{A_p}{e \frac{kT}{h}}\end{aligned}$$

El término RT , en la primera ecuación, es del orden de 0.6 kcal/mol, para temperaturas próximas a la ambiente, por lo cual

$$\begin{aligned}\Delta H^\ddagger &\simeq 13 \text{ kcal/mol (benceno)} \\ \Delta H^\ddagger &\simeq 12 \text{ kcal/mol (n-hexano)}\end{aligned}$$

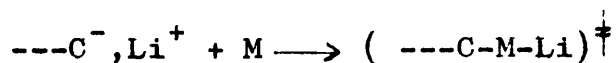
Por otro lado, como se puede ver fácilmente, ΔS^\ddagger depende de las unidades en que se exprese A_p ; se suelen usar como tales l, mol, seg. Si se hace así, resulta

$$\begin{aligned}\Delta S^\ddagger &\simeq -20 \text{ u.e. (benceno)} \\ \Delta S^\ddagger &\simeq -22 \text{ u.e. (n-hexano)}\end{aligned}$$

El hecho de que, en valor absoluto, ΔS^\ddagger sea menor en benceno que n-hexano era de esperar, ya que el primer disolvente puede interactuar más que el segundo con el par iónico $---C^-, Li^+$ de lo cual se deduce un cierto orden en el estado inicial (v. esquema correspondiente).

Morton (27) ha propuesto $A_p = 3.4 \times 10^3$ (expresado-

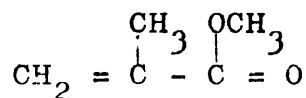
en unidades de l, mol, seg) en n-hexano a 30°C frente a $1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ propuestos como valores plausibles por nosotros. De su valor de A_p se deduce $\Delta S^\ddagger = -53 \text{ u.e.}$, un valor excesivamente alto para un proceso relativamente simple como debe ser



Nuestro valor de $\Delta S^\ddagger = -22 \text{ u.e.}$ parece mucho más plausible.

2. Metacrilato de metilo.

La polimerización aniónica de metacrilato de metilo (MM) en disolventes hidrocarburoados y con compuestos organo-litios como sistemas de iniciación, ha sido estudiada intensamente. De la estructura de este monómero

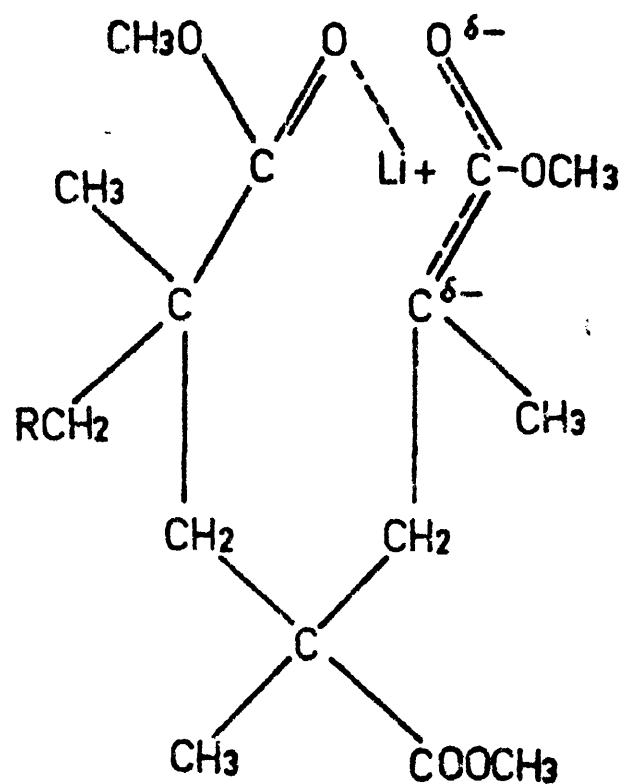


se deduce la presencia de dos grupos funcionales: un doble en lace vinílico que toma parte en la polimerización normal y un grupo metóxido $-\text{OCH}_3$. La reactividad de tales grupos no suele ser grande, pero, probablemente, la presencia del doble en lace en posición inmediata lo hace más atacable y es de esperar, en algunos casos, una competencia entre ambos grupos fun cionales con sustancias susceptibles de reaccionar alternativamente con uno y otro.

Los estudios más profundos realizados hasta el momento se refieren a polimerizaciones efectuadas en tolueno (a

veces acompañado de una pequeña proporción de éter etílico o THF) y utilizando como iniciadores: 9-fluorenil litio (F1Li) (83)-(85), $n\text{-BuLi}$ (22) (23) (86) (87) y DPHLi (12).

Glusker et al. (83)-(85), estudian la polimerización a -60°C en tolueno conteniendo una pequeña proporción (10%) de éter etílico utilizando F1Li como iniciador. Encuentran que la iniciación es prácticamente instantánea, pero aunque la propagación es de orden 1 respecto al monómero, una fracción importante del iniciador no está presente en el polímero final de alto peso molecular. Explican este hecho a través de la formación de una estructura cíclica, que constituye un polímero dormido de bajo peso molecular. Tal ciclo (v. esquema)



se formaría a base de tres unidades estructurales consecuti--vas que deben constituir una triada sindio- o hetero-táctica, pero no isotácticas, lo que estaría estéricamente impedido. Sin embargo, tal hipótesis debe ser abandonada en vista de -- que se ha probado (85), en tolueno que el polímero de bajo pe--so molecular es isotáctico, y que en condiciones en que se de--bía esperar un polímero altamente sindiotáctico (p. ej., en éteres como disolventes) todavía se formaban polímeros de bajo peso molecular.

Wiles y Bywater (87) investigaron el sistema n-BuLi/tolueno a -30°C . La iniciación es muy rápida. Una apreciable fracción de monómero se consume así mismo muy rápidamente y solo al final se alcanza una velocidad constante de primer or--den respecto al monómero, lo cual prueba que se ha alcanzado una concentración estacionaria de especies activas, como se -- demuestra además por el hecho de que una nueva adición de monómero en este punto no altera la velocidad. No se forman, -- tras la segunda adición de monómero, oligómeros de bajo peso molecular. Todo esto demuestra que el poli-metacrilato de metilo litio "vivo", utilizado como iniciador, es esencialmente distinto del n-BuLi de que se hizo uso en la primera parte de la polimerización. De todas formas solo el 10% de la concen--tración inicial de n-BuLi es responsable de esa concentración estacionaria final de --- (MM)-Li y, sobre todo, aun si se in--cluye el BuLi consumido en la formación inicial de los oligó--meros, queda un 60% de iniciador aparentemente perdido. Admi-

polímero vivo es el mismo en ambos casos, y las demás variables también, y que el iniciador desaparece instantáneamente en ambos casos, se deduce que, en efecto, el n-BuLi ataca intensamente al grupo éster del monómero, mientras que el DPHLi no, como era de esperar dada su estructura que hemos visto -- más atrás al hablar de la polimerización del isopreno. En -- cuanto a las proporciones finales de CH_3OLi obtenidas con ambos sistemas de iniciación, se llega a alcanzar un 80% con n-BuLi frente a solo un 20% por DPHLi respecto a la concentración inicial de alquil-litio, a -30°C y en tolueno, en ambos casos.

El fraccionamiento de polímeros obtenidos con los tres tipos de iniciadores citados, muestra una sola moda para los iniciados con DPHLi, y dos modas para los correspondientes con F1Li y n-BuLi. Teniendo en cuenta la elevada proporción de CH_3OLi presente en las polimerizaciones que utilizan estos dos últimos iniciadores, Wiles y Bywater sugieren la existencia de dos diferentes especies en crecimiento: el par iónico normal y el complejo formado por éste y el metóxido de litio. Ambas especies estarían en equilibrio y con una velocidad de intercambio pequeña. En el caso de las polimerizaciones iniciadas con DPHLi, se produce muy poco CH_3OLi , según hemos visto, por lo cual sólo el par iónico normal tiene importancia como especie propagadora y la distribución es unimodal.

En cualquier caso, la presencia de oligómeros, y la

posibilidad, no descartada, de una verdadera terminación, con tribuyen al ensanchamiento de la distribución.

En cuanto a la estructura de los oligómeros se ha - discutido ya la posibilidad del ciclo propuesto por Glusker - (83) (84), que quedó luego descartada (85). También se podría pensar en una simple estructura lineal. En cualquier caso, es importante resaltar que estos oligómeros constituyen un ejemplo de especies dormidas, que pueden también, adicionar monómero, pero con una velocidad tan inferior a la de las especies vivas, que aquéllas pueden considerarse como inactivas en tal sentido (comparar con los equilibrios de asociación-disociación del poli-isoprenil litio en hidrocarburos).

Se ha citado más atrás que, utilizando un polímero-vivo de metacrilato de metilo como iniciador, Wiles y Bywater (22) encuentran que no se produce otro tipo de reacciones que la adición al doble enlace. En esta misma línea, nosotros hemos estudiado la polimerización del metacrilato de metilo iniciada con poli-isoprenil litio "vivo" en tolueno con una pequeña proporción de THF que no debe afectar básicamente la polaridad del medio.

Contrariamente a los órganos-litios, la polimerización de MM en hidrocarburos utilizando como iniciadores compuestos órgano-sódicos es un terreno poco conocido. Allen et al. (88) han estudiado la polimerización del MM a temperatu--ras próximas a la del ambiente en tolueno con una pequeña pro

porción de THF utilizando como iniciador la sal disódica del tetrámero del α -metil estireno, y encuentran que este inicia dor solamente ataca al doble enlace del monómero, es decir -- que no hay reacciones laterales lo cual es sorprendente en -- vista de los resultados obtenidos con todos los alquil-litios. La posibilidad de encontrar, también por este lado, un sistema polimérico vivo, análogo en tal sentido a los polímeros vivos de isopreno descritos en esta misma parte V, nos animó a in-- vestigar en esta dirección.

a. Resultados en tolueno/THF.

La tabla V.7 resume conjuntamente los resultados co rrespondientes a las experiencias cinéticas realizadas con T- α MS como iniciador (series A,B,C), y a aquellas otras en -- que un polímero vivo de isopreno, con Li^+ como contraión, se utilizó para iniciar la polimerización de MM (serie D). El di solvente, en ambos casos, fué una mezcla de tolueno con una -- pequeña proporción de THF.

Las experiencias A-1 y A-2 son las únicas en las -- que fué posible seguir por dilatometría la polimerización. El color rojo de la solución de iniciador desapareció en pocos -- segundos, al mezclarlo con la solución de monómero. La polime rización se terminó al aire en ambos casos, cuando se observó un decaimiento en la velocidad de contracción. Esto significa que no se pudo medir h_{∞} por lo cual fué preciso acudir a la fórmula: % pol. = const. $\times \Delta h_t$ (v. II.1) para deducir gráfica

mente la constante de velocidad. El cálculo del factor de proporcionalidad exige conocer las densidades de polímero y monómero, para las cuales hemos supuesto los valores 1.19 y 0.94 g/cc , respectivamente (89). Resultan, finalmente, % pol. = $11.1 \Delta h_t$ (A-1) y % pol. = $22.8 \Delta h_t$ (A-2). h_0 , por otra parte, se deduce por extrapolación a tiempo cero de la curva h_t vs. t , como se ha descrito más atrás en esta misma parte V.

De esta forma podemos, finalmente, representar gráficamente $\log [M]_0 / [M]$ vs. t , como se he hecho en la fig. V.5, en la cual se observa una buena linearidad hasta la zona indicada con trazos. Hasta tal momento, se puede deducir de la representación, que:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_0 [M]$$

Los valores de k_0 están indicados en la tabla V.7. A su vez, esta k_0 depende de $[I]_0$, la concentración de iniciador, y si suponemos que tal relación es del tipo $k_0 = k_p [I]_0^n$, donde k_p sería la verdadera constante de propagación, se podrían hallar k_p y n , el orden respecto al iniciador, de una representación $\log k_0$ vs. $\log [I]_0$. (Aunque, por supuesto, dos pares de valores de k_0 y $[I]_0$ no son suficientes para afirmar nada con seguridad, hemos encontrado con los resultados de A-1 y A-2 un valor del exponente $n \simeq 0.85$, muy próximo a 1).

Suponiendo que la pérdida de actividad de las especies que propaga la polimerización, es debida a impurezas, se

tomaron una serie de precauciones adicionales con las cuales se creyó mejorar el método. Tales precauciones se refieren a purificación de los productos, procedimientos operacionales - etc. No obstante, el resultado de las experiencias de la serie B fué sorprendente. Existe una rápida formación de polímero en los primeros cinco minutos, en los cuales, por dificultades experimentales de la dilatometria no se puede seguir la reacción, transcurridos los cuales la velocidad se hace tan pequeña que parece dudoso que corresponda a una verdadera polimerización aniónica, tanto más cuanto que $[I]_0$ es mayor - aquí que en A-1 y A-2. Estas experiencias se terminaron con una gota de ácido acético, exento de metanol, a las 12 horas B-1 y B-2, y a las 36 horas B-3. Se investigó por CGL la posible presencia del metanol en la mezcla de reacción. El resultado, positivo, se recoge en la última columna de la tabla V.7.

Ya la experiencia B-3 se hizo a 10°C , y en las C-1, C-2 y C-3 se rebajó aún más la temperatura con objeto de favorecer la persistencia de la actividad de los carbaniones, a pesar de lo cual y de trabajarse nuevamente a una $[I]_0$ mayor que en A-1 y A-2, se obtuvieron resultados parecidos a los de la serie B. Estas experiencias se terminaron a las 21 horas de su comienzo la C-1 y a las 16 horas la C-2.

Finalmente, en las experiencias de copolimerización D-1 y D-2, se obtuvieron, después de 24 horas, conversiones de MM inferiores al 70%, siendo notablemente bajo el 21% ob--

servado en D-1, aunque, en este caso, la rotura de la envuelta de vidrio del "imán" puso en contacto la solución de polímero vivo con la superficie metálica, lo que podría haber originado una destrucción importante de carbaniones. Estas experiencias se terminaron también con una gota de ácido acético, y se analizaron las mezclas por CGL. Los resultados, sin embargo no se han indicado en la tabla V.7, pues aunque el valor para $[M]$ residual concordaba aceptablemente con la conversión deducida por gravimetría, las $[CH_3OH]$ obtenidas a partir de los datos del análisis eran muy superiores a $[I]_0$, lo cual es, aparentemente, inexplicable.

A continuación se indican en forma de tabla los resultados obtenidos siendo

f_{THF} = fracción molar de THF

$[M]_0$ = concentración inicial de monómero

$[I]_0$ = " " " carbaniones

$[MeOH]$ = " final de metanol

TABLA V.7 Resultados de polimerización del metacrilato de metilo

Exp.	T(°C)	[M] _o	[I] _o × 10 ³	f _{THF}	$\frac{[THF]}{[I]_o} \times 10^{-2}$	k _o × 10 ⁴	% conv.	r
A-1	25	0.90	1.36	0.18	12.8	7.5	36 ^b	—
A-2	"	1.52	3.80	"	4.64	18	43 ^b	—
B-1	"	0.49	4.47	0.13	2.93	—	33 ^a	0.39
B-2	"	1.01	6.33	0.18	2.78	—	61 ^a	0.32
B-3	10	0.69	4.62	0.13	2.80	—	94 ^a	0.71
C-1	-10	0.49	7.15	0.16	2.29	—	22 ^b	—
C-2	-8	1.50	7.15	"	"	—	30 ^b	—
C-3	-10	0.52	4.42	0.13	2.92	—	21 ^b	—
D-1	25	1.31	2.87	0.29	10.4	—	21 ^b	—
D-2	"	0.79	3.65	0.16	4.33	—	69 ^b	—

a : conv. por CGL

b : conv. por gravimetría

$$r = \frac{[MeOH]}{[I]_o}$$

Las concentraciones se expresan en mol/l. k_o, en min⁻¹.

b. Discusión

El disolvente en que se han llevado a cabo las experiencias de las series A, B, C y D, es decir tolueno conteniendo un máximo del 15% de THF en volumen (excepto D-1, en que se llegó al 25%), constituye un medio de baja constante dieléctrica, en el cual es improbable la existencia de iones libres en proporción suficiente para afectar a la velocidad -

de propagación. Fowells et al. (90), han encontrado, en efecto, que la constante de disociación par iónico $\leftarrow \rightarrow$ iones libres, del poli-metacrilato de etilo litio a -78°C en THF puro, es del orden de 10^{-8} . Admitiremos por tanto, en principio, -- que las especies activas son pares iónicos.

La desaparición casi instantánea, en todos los casos, del color rojo del iniciador T- α MS en contacto con el monómero, prueba que la iniciación es rapidísima. Un fenómeno análogo se ha observado con los alquil-litios: n-BuLi (23)(86) (87), F1Li (83)(84)(85) y DPHLi (12). La obtención de polímero en todos los casos y la marcha de las experiencias A-1 y A-2 (v. fig. V.5) impide atribuir esta desaparición del color, a destrucción del iniciador, al menos en su totalidad. En las experiencias D-1 y D-2 se observa la aparición instantánea de un color amarillo, el del par iónico poli-metacrilato de metilo-litio, al romper sobre la solución de poli-isoprenil-litio, prácticamente incolora, la ampolla conteniendo MM. Esto prueba que la "iniciación" es, también en este caso, inmediata.

De la fig. V.5 se deduce una propagación de primer-orden respecto al monómero en las experiencias A-1 y A-2 y, - sin otra justificación experimental que esas dos experiencias, probablemente también respecto al iniciador, lo que daría el resultado sencillo:

$$- \frac{d[M]}{dt} = k_p [I]_0 [M]$$

Como ya dijimos, es un poco aventurado con solo dos experien-

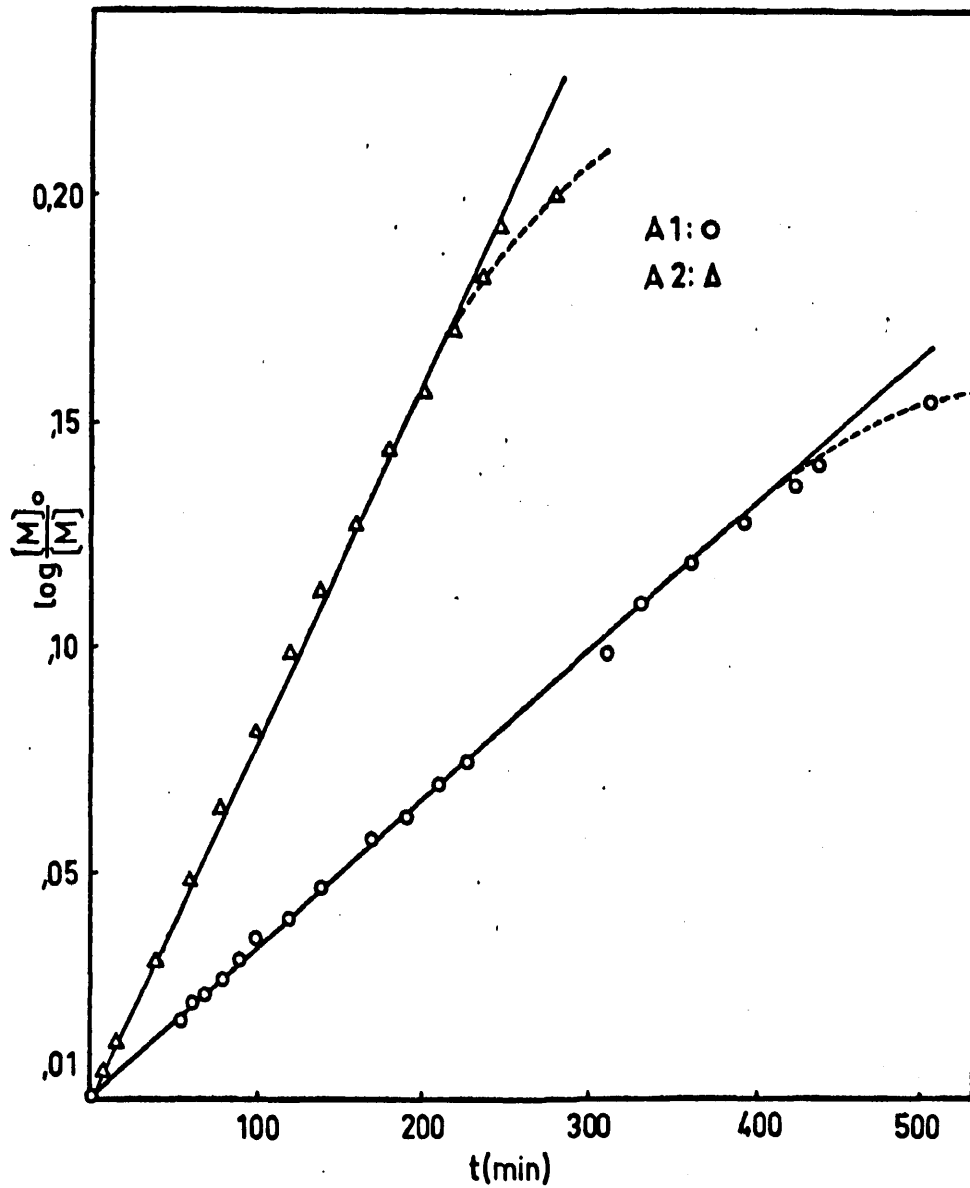


Fig.V.5. Velocidad de propagación de metacrilato de metilo

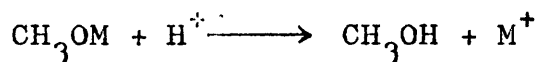
cias llegar a tal conclusión. Lo que sí sabemos con certeza - es que:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_0 [M]$$

donde k_0 no es una verdadera velocidad específica, pues depende también de $[I]_0$.

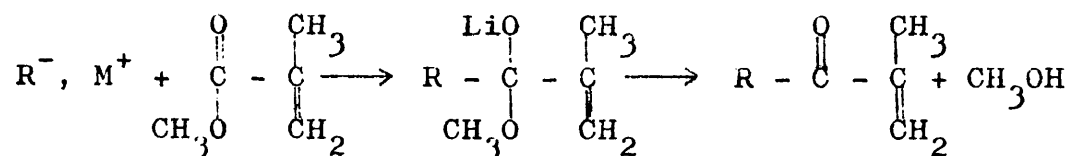
A partir de un 30% de conversión, sin embargo, se - observa una disminución creciente de la velocidad, cuyo ori--gen debe ser, en principio, una destrucción de carbaniones a partir de este momento; esto no está de acuerdo con los resultados de Allen et al. (88).

Las experiencias de otros autores con este monómero, previamente revisadas por nosotros, con Li^+ como contraión, - coinciden en que, por diversos caminos, se llega a la producción de CH_3OLi en proporción que representa, en algunos casos, hasta el 80% del alquil-litio inicialmente presente. Nuestros-análisis por CGL llevados a cabo tras terminación con ácido - acético, prueban sin lugar a dudas la presencia del metanol,- tanto con Na^+ (experiencias B-1, B-2, B-3) como con Li^+ (experiencias D-1 y D-2) como contraión. Admitiendo que este metanol procede de la reacción



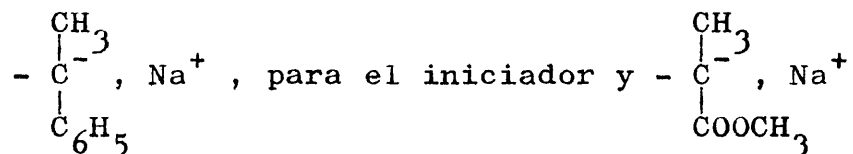
donde M es Na o Li, es evidente que el alcóxido CH_3OM se puede haber formado por reacción con el monómero del iniciador o

de una cadena en crecimiento, es decir, en general,



Tal reacción con cadenas en crecimiento da lugar, por tanto, a su terminación y esto explicaría la caída de velocidad observada en A-1 y A-2. El hecho de que en los dos fraccionamientos realizados (v. tablas IV.2 y IV.3) sea \bar{M}_n bastante más grande que \bar{M}_{nk} indica que ha habido efectivamente una destrucción de centros activos, pero no se sabe si ésta se produjo en la iniciación o durante la propagación.

Es probable que en el caso del T-MS como iniciador sean las cadenas vivas más bien que aquellas que reaccionan en el modo indicado. En efecto, la estructura del par iónico es



para el polímero vivo, ofreciendo la primera un mayor impedimento estérico que la segunda para una reacción cuya energía de activación debe ser probablemente mayor que la correspondiente a la adición normal (12).

Esta última hipótesis explicaría por otro lado la razón por la cual Wiles y Bywater (22) no observan reacciones laterales cuando "inician" la polimerización de MM a $-30^\circ C$ en

tolueno con poli-metacrilato de metilo litio vivo, y en cambio nosotros detectamos metanol en D-1 y D-2 iniciadas con poli-isoprenil-litio vivo a 25°C. Es posible que los 55°C de diferencias de temperaturas entre nuestras experiencias y la de aquellos autores sean la explicación de tal diferencia de comportamiento, sin olvidar que el impedimento estérico del pariónico poli-isoprenil litio es prácticamente inexistente si se lo compara con el debido al poli-metacrilato de metilo litio.

En las experiencias C-1 y C-2 se observaron una serie de anomalías dignas de mención. En primer lugar la aparición de un color amarillo, a las 8 horas en C-1 y desde el principio en C-2, que no desapareció al terminar la reacción con ioduro de metilo, se podría atribuir a la formación de alcóxidos en cantidades elevadas. Tales compuestos suelen ser en efecto, amarillentos. La no desaparición del color en contacto con ICH_3 , impide atribuirlo, al menos totalmente a la presencia de una especie carbaniónica "normal" como el poli-metacrilato de metilo sódico.

Otra característica llamativa de estas mismas experiencias C-1 y C-2 fué un aparente periodo de inducción de unos treinta minutos durante cuyo transcurso no hubo contracción. Sin embargo, a partir de ese momento se observó una contracción apreciable en ambos casos lo cual parece inexplicable. Si admitimos que la propagación es debida a carbaniones, lo cual es dudoso en vista del periodo inicial de inducción,-

dicha lenta contracción solo se puede explicar si ha habido - una destrucción casi total de carbaniones, o bien si la especie que propaga es de naturaleza distinta al par iónico "clásico". Pudiera tratarse de una especie dormida del tipo de -- los ciclos propuestos por Glusker (83 (84) o de tipo lineal - (37).

Discutiremos brevemente la posibilidad de formación de ciclos análogos a los propuestos por Glusker. Las características del Li^+ (o del Li) hacen que sus posibilidades de -- coordinación por hibridación de sus orbitales s y p sean muy - superiores a las de Na^+ (o Na). Tal coordinación es necesaria para la formación del ciclo de Glusker (v. esquema en parte - V.2). Además, en nuestro caso, la presencia del THF proporciona un agente de solvatación adicional del catión Na^+ , lo cual hace que en nuestras condiciones, la existencia de este tipo de ciclos sea dudosa.

Las determinaciones de la microestructura en tres - muestras diferentes obtenidas por precipitación en éter de -- petróleo (lo cual quiere decir que si existe una fracción de bajo peso molecular soluble en éter de petróleo, como se ha - probado en B-3, tal fracción no se ha tenido en cuenta a este efecto) e indicadas en la tabla III.8 muestran que los polímeros obtenidos no son predominantemente isotácticos como se de - duciría de la hipótesis de Glusker.

Lo cierto es que en todos los casos, bien por gravi

metría o por CGL, se deduce la presencia de monómero que no ha reaccionado. Si esto se debe a una verdadera terminación o a la formación de especies dormidas no se ha podido probar. Podría pensarse que si esta segunda posibilidad es la cierta, y tales especies pudiesen propagar aunque fuese con una velocidad inapreciable, el abandono del sistema durante tiempo -- ilimitado debería llevar a la consunción total del monómero, -- lo cual no ocurriría si previamente hubiese tenido lugar una verdadera terminación. Sin embargo, el abandono del sistema -- durante algún tiempo favorecería la posibilidad de elimina -- ción definitiva de la actividad de las especies dormidas, sin olvidar, por otro lado, que el MM polimeriza fácilmente por -- diversos mecanismos, lo que podría llevar a conclusiones falsas.

De todo lo anterior se puede deducir que, en el intervalo de temperaturas entre -10 y 25°C la destrucción de -- carbaniones de T- α MS y, posteriormente de los de la cadena -- polimérica, ocurre en una alta proporción. Szwarc (91) ha encontrado que la constante de velocidad bimolecular de interac -- ción entre el poli-estiril litio, --- S^{-} , Li^{+} , e isobutirato -- de metilo, $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_3$, la molécula de MM saturada, -- en benceno a 30°C es mayor de $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$, consumiéndose -- dos moles de --- S^{-} , Li^{+} por cada mol de éster. Estos datos -- podrían dar cuenta de que a temperaturas próximas a la ambiente la terminación sea muy importante en polimerización aniónica -- del MM, puesto que es de esperar que nuestra k_p sea inferior-

a $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$.

Con objeto de esclarecer en la medida de lo posible los resultados anteriormente indicados, se fraccionaron las muestras A-2 y B-3. Como se recordará, sus características cinéticas, aunque solo sea desde un punto de vista cualitativo, son muy distintas. En A-2 la polimerización es bastante lenta y la velocidad de desaparición de monómero hasta un 30% de conversión es de primer orden. Por el contrario, en C-3 una rápida polimerización ocurre en los primeros cinco minutos, progresando a continuación a una velocidad extraordinariamente pequeña.

Probablemente, ambos fraccionamientos estén afectados de un pequeño error, puesto que si existe algún producto soluble en éter de petróleo ($\bar{M}_n < 1,000$) no se ha tenido en cuenta. Así por ejemplo, en B-3 se ha encontrado que el 8% de polímero corresponde a oligómeros solubles en éter de petróleo, que constituyen un aceite amarillo.

En la fig. IV.2 y IV.3 se observa que las curvas de distribución diferencial muestran dos modas en ambos casos. Esto se puede interpretar como debido a dos especies que propagan la polimerización, con una velocidad de intercambio entre ambas lo bastante baja como para que la contribución de cada una a la distribución sea importante. Una observación atenta de ambas distribuciones nos revela, por otra parte, que las dos especies son responsables de, aproximadamente, la

misma proporción en peso del polímero final. Por otra parte, el peso molecular correspondiente a la moda "superior" es, -- con buena aproximación, doble que el de la primera.

Tales hechos se podrían interpretar en el sentido de que la segunda moda es debida a especies que crecen por am bos extremos, es decir, $\text{Na}^+, \text{C}^{\ominus}\text{---}\text{C}^{\ominus}, \text{Na}^+$ (recuérdese el carácter dianiónico del iniciador), mientras que especies con un solo extremo activo, $\text{---}\text{C}^{\ominus}, \text{Na}^+$ serían responsables de la moda correspondiente al peso molecular más bajo.

Sin embargo, la indudable presencia de CH_3ONa complicaría el problema, al poder asociarse el metóxido con los pares iónicos originando así una nueva especie (23). Otra especie podría surgir de la posibilidad de solvatación de los centros reactivos por el THF. Se puede descartar, en cambio, la presencia de iones libres según se ha discutido más atrás.

De la observación de la table V.7 un hecho se deduce claramente. La relación $[\text{THF}] / [\text{I}]_0$ juega un papel destacado, no solo en cuanto a la velocidad de propagación k_p , sino también en el valor de la constante de terminación k_t , y, por consiguiente, en la reactividad de los carbaniones del -- MM. Para las relaciones más altas investigadas por nosotros de $[\text{THF}] / [\text{I}]_0$ (experiencias A-1 y A-2) sería $k_p \cong k_t$, mientras que a relaciones bajas $k_p < k_t$.

Es de notar, en este sentido, que las experiencias de Allen et al. (88), están realizadas a valores de aquella -

relación que son, por lo menos, del orden del correspondiente a nuestras experiencias A-1 y A-2, y que justamente aquéllas- para las que esa relación es más baja están hecha a temperatu ras inferiores, en cuyas condiciones la terminación debe ser menos importante.

VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Como resumen de los trabajos desarrollados, descritos en la presente Memoria, podemos establecer lo siguiente:

- 1º. Se han desarrollado nuevas técnicas experimentales - muy finas para el estudio cinético de la polimerización - aniónica de isopreno en n-hexano y benceno, y de metacrilato de metilo en tolueno-tetrahidrofurano. La reproducibilidad de los datos experimentales obtenidos, incluso a muy bajas concentraciones de iniciador, controlada rigurosamente, demuestra la eficacia de dichas técnicas.
- 2º. Se ha demostrado que la propagación de isopreno en - los disolventes mencionados, iniciada por 1,1'-difeníl-n--hexil-litio, es de primer orden respecto al monómero y, - aproximadamente, de orden $1/4$ respecto al poli-isoprenil-litio "total".
- 3º. Se ha comprobado la existencia de un equilibrio entre especies tetrámeras y monómeras del poli-isoprenil litio, mediante técnicas viscosimétricas en alto vacío y estudio del comportamiento de flujo de disoluciones de poli isoprenil lito "vivo" y "muerto". Su relación con los datos cinéticos obtenidos, se interpreta en el sentido de -

que solo las formas monoméricas son activas para la propagación, mientras que las asociadas representan especies - "dormidas", de reactividad muy reducida.

4º. Se ha realizado un estudio termodinámico de los equilibrios especies tetrámeras \rightleftharpoons especies monómeras, y especies monómeras + isopreno \rightleftharpoons especies activadas, a partir de la variación de la velocidad de propagación con la temperatura, y de los estudios viscosimétricos.

5º. A partir de los datos deducidos anteriormente, se ha elaborado un mecanismo de reacción, en el cual, esencialmente, existen las etapas de iniciación y propagación pero no de terminación en las condiciones experimentales establecidas. La velocidad de iniciación es considerablemente mayor que la de propagación, debido probablemente a -- una asociación muy pronunciada de las cadenas en crecimiento.

6º. Las distribuciones de tamaño molecular, obtenidas a partir de datos experimentales de fraccionamiento, para el poli-isopreno resultan ser muy estrechas, con relación de promedios \bar{M}_w/\bar{M}_n del peso molecular muy próxima a la -- unidad. Este resultado concuerda con los datos cinéticas.

7º. Se ha estudiado por resonancia magnética nuclear la variación de la microestructura del poli-isopreno con las variables de reacción. Los polímeros obtenidos son, fundamentalmente, "copolímeros" de unidades estructurales cis-

1,4 y trans-1,4, con gran predominio de las primeras. En tal sentido no parece haber diferencias entre n-hexano y benceno. Tampoco depende, de manera importante, la microestructura de la concentración total del iniciador. Por otro lado, al aumentar la temperatura, disminuye la proporción de unidades cis-1,4 y aumenta el contenido en trans-1,4.

8º. Se ha estudiado la polimerización aniónica de metacrilato de metilo en un disolvente mixto tolueno/tetrahidrofurano, utilizando como iniciador la sal disódica del tetrámero del α -metil estireno. La reacción es de primer orden respecto al monómero, cuando la relación $\frac{[\text{THF}]}{[\text{I}]_0}$ es superior a 400, aproximadamente. Para valores inferiores, el sistema muestra un comportamiento anómalo.

9º. Se ha comprobado por cromatografía gas-líquido y cinéticamente que existe una reacción de terminación de la actividad de los carbaniones, entre -10 y 25°C, que se atribuye al ataque al grupo metoxilo del monómero por los extremos activos en crecimiento.

10º. La estructura de los polímeros de metacrilato de metilo obtenidos, responde principalmente a una combinación de unidades isotácticas y heterotácticas.

11º. La distribución de tamaños moleculares en el polimetacrilato de metilo, obtenida a partir de datos de fraccionamiento, es de tipo bimodal, estando los promedios

del peso molecular de las dos modas en una relación de - 2:1, muy aproximadamente. Esto apunta a la existencia de dos tipos de especies en crecimiento, en proporción aproximadamente igual como se deduce de las distribuciones.

En consecuencia de las investigaciones realizadas - por nosotros y descritas en la presente memoria deducimos las siguientes

CONCLUSIONES

- 1ª. Los trabajos incluidos en esta memoria constituyen - una contribución original a la cinética de la polimerización aniónica de monómeros diénicos y vinílicos.
- 2ª. Los resultados, en el caso del isopreno, indican que los métodos utilizados son eficaces para la obtención con trolada de polímeros sintéticos de estructura similar al caucho natural.
- 3ª. Se ha conseguido un esclarecimiento razonable de los principales rasgos cinéticos de las complejas polimerizaciones de estos monómeros.
- 4ª. La ulterior utilización de los sistemas unciadores-- descritos en esta memoria, junto con los métodos y técnicas desarrollados, representan una contribución positiva - que abre un nuevo cauce a los estudios de polimerización - aniónica de monómeros diénicos y vinílicos.

BIBLIOGRAFIA

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

- 1) A. Bello; Tesis doctoral, Universidad de Madrid, 1965
- 2) G. Spach, H. Monteiro, M. Levy, M. Szwarc; Trans. Faraday Soc., 58, 1809 (1962)
- 3) J. Jagur, M. Levy, M. Feld, M. Szwarc; *ibid.*, 58, 2168 (1962)
- 4) R. Waack, M.A. Doran; J. Phys. Chem., 67, 148 (1963)
- 5) A.G. Evans, D.B. George; J. Chem. Soc., 1961, 4653
- 6) K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner, O. Schäfer; Annalen, 473, 1 (1929)
- 7) C.L. Lee, J. Smid, M. Swarc; J. Phys. Chem., 66, 904 (1962)
- 8) A. Vrancken, J. Smid, M. Szwarc; Trans. Faraday. Soc., 58, 2036 (1962)
- 9) H. Gilman, A.H. Haubein; J. Am. Chem. Soc., 66, 1515 (1944)
- 10) H. Gilman, F. K. Cartledge; J. Organometal. Chem., 2, 447 (1964)
- 11) M. Szwarc; "Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes", Interscience, New York, 1968.
- 12) D.M. Wiles, S. Bywater; Trans. Faraday. Soc. 61, 150 (1965)
- 13) D.J. Worsfold, S. Bywater; Can. J. Chem., 42, 2884 (1964)
- 14) D.N. Cramond, P.S. Lawry, R. Urwin; European Polymer J., 2, 107 (1966)
- 15) V.H. Sinn, W. Hoffmann; Makromol. Chem., 56, 234 (1962)
- 16) H.L. Hsieh; J. Polymer Sci., A 3, 153, 163, 173 (1965)
- 17) A. Guyot, J. Vialle; Polymers Letters, 6, 403 (1968)

- 18) H. Starkweather, G.B. Taylor; J. Am. Chem. Soc., 52, 4708 (1930)
- 19) D.C. Pepper; Tans. Faraday Soc., 45, 404 (1948)
- 20) G.C. East, D. Margerison, E. Pulat; *ibid.* 62, 1301 (1966)
- 21) E.A. Guggenheim; Phil. Mag., 2, 538 (1926)
- 22) D.M. Wiles, S. Bywater; Chemistry and Industry, 1963 (1209)
- 23) D.M. Wiles, S. Bywater; J. Phys. Chem., 68, 1983 (1964)
- 24) D.J. Worsfold, S. Bywater; Can. J. Chem., 38, 1891 (1960)
- 25) T.L. Brown; J. Organometal. Chem., 5, 191 (1966)
- 26) M. Morton, E.E. Bostick, R. Livigni; Rubber and Plastics Age, 42, 397 (1961)
- 27) M. Morton, L.J. Fetters; J. Polymer Sci., A 2, 3311 (1964)
- 28) W. H. Stockmayer, M. Fixman; Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, - 334 (1953)
- 29) B.H. Zimm, R.W. Kilb; J. Polymer Sci., 37, 19 (1959)
- 30) C.D. Thurmond, B.H. Zimm; *ibid.*, 8, 477 (1952)
- 31) T.A. Orofino, F. Wenger; J. Phys. Chem., 67, 566 (1963)
- 32) M. Morton, T.E. Helminiak, S.D. Gadkary, F. Bueche; J. Polymer. Sci., 57, 471 (1962)
- 33) F. Wenger; *ibid.*, 57, 481 (1962)
- 34) J.E. Figueruelo, A. Bello; J. Macromol. Sci., A 3, 331 - (1969)
- 35) I.Ya. Poddubnyi, V.A. Grechanovskii, A.V. Podalinskii; Vy sokomolekul Soedin, 5, 1588 (1964)
- 36) H.L. Wagner, P.J. Flory; J. Am. Chem. Soc. 74, 195 (1952)
- 37) S. Bywater; Adv. Polymer Sci., 4, 66 (1965)
- 38) G. Natta; Mod. Plastics, 34, 169, 261 (1956)

- 39) J.L. Binder, H.C. Ransaw; Anal. Chem., 29, 503 (1957)
- 40) P.J. Corish; Rubber Chem. and Technol., 33, 975 (1960)
- 41) J.I. Curneen, G.M.C. Higgins, W.F. Watson; J. Polymer -
Sci., 40, 1, (1959)
- 42) W. S. Richardson, A.J. Sacher; *ibid*, 10, 353 (1953)
- 43) A.V. Tobolsky, C.E. Rogers; Rubber Chem and Technol., 33,
655 (1960)
- 44) H.Y. Chen; *ibid.*, 41, 47 (1968)
- 45) W.D. Slichter; J. Chem. Education, 45, 10 (1968)
- 46) H.Y. Chen; Anal. Chem., 34, 1134, 1793 (1962)
- 47) H.L. Hsieh; J. Polymer Sci., A 3, 181 (1965)
- 48) H.L. Hsieh; Rubber and Plastics Age, 46, 394 (1965)
- 49) H.L. Hsieh, A.V. Tobolsky; J. Polymer Sci., 25, 245 (1957)
- 50) R. S. Stearns, L.E. Forman; *ibid.*, 41, 381 (1959)
- 51) H.L. Hsieh, D.J. Kelley, A.V. Tobolsky; *ibid.*, 26, 240 -
(1957)
- 52) S. Bywater, D.J. Worsfold; Can. J. Chem., 45, 1821 (1967)
- 53) W.C. Carter, R.L. Scott, M. Magat; J. Am. Chem. Soc., 68,
1480 (1946)
- 54) M. Szwarc; J. Polymer Sci., 40, 583 (1959)
- 55) F.A. Bovey, G.V.D. Tiers; *ibid.*, 44, 173 (1960)
- 56) B.D. Coleman; *ibid.*, 31, 155 (1958)
- 57) U. Johnsen; Kolloid. Z., 178, 161 (1961)
- 58) D. Braun, M. Herner, U. Johnsen, W. Kern; Makromol. Chem.,
51, 15 (1962)
- 59) B.D. Coleman, T.G. Fox; J. Chem. Phys., 38, 1065 (1963)
- 60) B.D. Coleman, T.G. Fox; J. Am. Chem. Soc., 85, 1241 (1963)

- 61) W.E. Goode, F.H. Owens, R.P. Fellmann, W.H. Snyder, J.E. Moore; J. Polymer Sci., 46, 317 (1960)
- 62) U. Baumann, H. Schreiber, K. Tessanar; Makromol. Chem., - 36, 81 (1960)
- 63) G.M. Guzmán; "Aportación al estudio del peso molecular y de la distribución de tamaños moleculares en altos polímeros", C.S.I.C., Madrid, 1956
- 64) G.V. Schulz; Z. physik. Chem; , B47, 155 (1940)
- 65) B.H. Zimm; J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)
- 66) M. Morton, E.E. Bostick, R.G. Clarke; J. Polymer Sci., A 1, 475 (1963)
- 67) N. Calderon, K.W. Scott; ibid., A 3, 551 (1965)
- 68) W.H. Beattie, C. Booth; J. Appl. Polymer Sci., 7, 507 - (1963)
- 69) H.J. Cantow, G.V. Schulz; Z. physik. Chem. (Frankfurt), 1, 365 (1954)
- 70) R.V. Figini; Makromol. Chem., 44-46, 497 (1961)
- 71) T.A. Orofini, F. Wenger; J. Chem. Phys., 35, 532 (1961)
- 72) G.E. Hartwell, T.L. Brown; J. Am. Chem. Soc., 88, 4625 - (1966)
- 73) M. Morton, E.E. Bostick, R.A. Livigni, L.J. Fetters; J. - Polymer Sci., A 1, 1735 (1963)
- 74) S. Bywater, D.J. Worsfold; J. Organometal. Chem., 10, 1 - (1967)
- 75) A.F. Johnson, D.J. Worsfold; J. Polymer Sci., A 3, 449 - (1965)
- 76) D. Margerison, D.M. Bishop, G.C. East, P. McBride; Trans. Faraday Soc., 64, 1872 (1968)
- 77) A.G. Evans. N.H. Rees; J. Chem. Soc., 1963, 6039

- 78) R.A.H. Casling, A.G. Evans, N.H. Rees; *ibid.*(B), 1966, -
519
- 79) M. Szwarc; *Nature*, 178, 1168 (1956)
- 80) M.R. Spiegel; "Theory and Problems of Statistics", McGraw-
Hill, New York, 1961
- 81) I. Kuntz; *J. Polymer Sci.*, A 2, 2827 (1964)
- 82) J.E.L. Roovers, S. Bywater; *Trans. Faraday Soc.*, 62, 701
(1963)
- 83) D.L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie; *J. Polymer Sci.*, -
49, 297 (1961)
- 84) D.L. Glusker, L. Lysloff, E. Stiles; *ibid.*, 49, 315 (1961)
- 85) D.L. Glusker, R.A. Galluccio, R.A. Evans; *J. Am. Chem. -*
Soc., 86, 187 (1964)
- 86) A.A. Korotkov, S.P. Mitsengendler, V.N. Krasulina; *J. Poly*
mer Sci., 53, 217 (1961)
- 87) D.M. Wiles, S. Bywater; *Polymer*, 3, 175 (1962)
- 88) P.E.M. Allen, D.O. Jordan, M.A. Naim; *Trans. Faraday Soc.*,
63, 234 (1967)
- 89) P.E.M. Allen, A.G. Moody; *Makromol. Chem.*, 81, 234 (1965)
83, 220 (1965)
- 90) W. Fowells, C. Schuerch, F.A. Bovey, F.P. Hood; *J. Am. -*
Chem. Soc., 89, 1396 (1967)
- 91) Z. Laita, M. Szwarc; *J. Polymer Sci. B*, 6, 197 (1968)