

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

Copolimerización aniónica de injerto

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Francisco José Quesada Lucas

Madrid, 2015

Copolimerización aniónica de injerto

MEMORIA

que presenta

D. FRANCISCO JOSE QUESADA LUCAS

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

El presente trabajo fue realizado en la Sección de Química Macromolecular del Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato "Juan de la Cierva", bajo la dirección del Dr. D. Santiago González-Babé Ozores y en colaboración con el "Deutsches Kunststoff-Institut" de Darmstadt (Alemania) bajo la dirección del Doctor Werner Neumann, a quienes deseo expresar mi agradecimiento por su dirección y constante ayuda.

También deseo expresar mi agradecimiento al Dr. D. José Fontán Yanes, Director del Instituto de Plásticos y Caucho por sus consejos durante el desarrollo del trabajo y por la revisión de esta Memoria, así como al Prof. Dr. Dietrich Braun, Director de la Sección de Química Macromolecular del DKI por su acogida y las facilidades prestadas durante mi estancia en Darmstadt.

En último lugar, mi agradecimiento al PIO y a la Sociedad Max-Planck por la ayuda económica recibida.

Madrid, Febrero de 1.969

a mi esposa

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

Las directrices actuales de la Química Macromolecular se orientan, en general, mas que a la obtención de nuevos monómeros y al estudio de los polímeros que de ellos resultarían, a la modificación de los polímeros hoy ya conocidos. La copolimerización de dos o más monómeros adquiere cada día más importancia, puesto que las propiedades de los copolímeros obtenidos difieren, a veces sorprendentemente, de las propiedades de los homopolímeros correspondientes, o de mezclas homogéneas de estos. Junto a los copolímeros lineales con distribución estadística de las unidades estructurales, los copolímeros de injerto han adquirido una gran importancia en los últimos años. Los copolímeros de injerto están constituidos por macromoléculas ramificadas y se originan, en general, por injerto de ramificaciones laterales a polímeros lineales. Tanto los polímeros lineales de partida como los polímeros que constituyen las ramificaciones laterales, pueden ser bien homopolímeros, o bien copolímeros de dos o más comonómeros.

Para la obtención de copolímeros de injerto se conocen un gran número de procedimientos, pero hasta hoy día no existen suficientes conocimientos sobre las relaciones entre las propiedades de dichos copolímeros y las condiciones de su preparación, como son, por ejemplo, el grado de ramificación la longitud media de las cadenas injertadas o la distribución de estas a lo largo de la cadena principal. Estos problemas se han de tener presentes en la elección de los procedimientos de obtención de copolímeros de injerto.

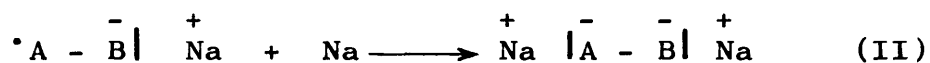
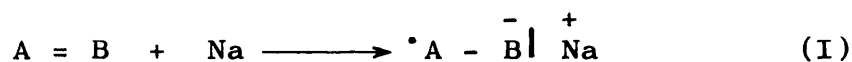
Entre las reacciones de polimerización más apropiadas para la obtención de copolímeros de injerto, unas transcurren por vía radical y otras por vía iónica. Así por ejemplo, si sometemos un polímero lineal a la acción de radiaciones energéticas como luz ultravioleta, rayos X, radiaciones alfa, beta o gamma, se produce la formación de radicales que, en presencia de un determinado monómero pueden originar su polimerización y, por lo tanto, copolímeros de injerto. Reacciones de transferencia de cadena en polímeros se pueden emplear también para la obtención de copolímeros de injerto.

En las copolimerizaciones de injerto que transcurren por vía radical no se produce únicamente copolímeros de injerto, sino que también se obtiene, en mayor o menor proporción, homopolímero del monómero que debe injertarse. Por ello ofrecen un interés especial las copolimerizaciones de

injerto iónicas, en las que la reacción de polimerización se inicia solamente en determinados puntos de la cadena y no se produce ningún homopolímero. Las copolimerizaciones de injerto aniónicas poseen, además, la ventaja de que permiten obtener, en algunos casos, copolímeros de injerto de un grado de polimerización determinado, por elección adecuada de la relación entre la cantidad de monómero y de iniciador. El grado de uniformidad de los copolímeros de injerto así obtenidos es muy grande y, en general, por medio de la copolimerización de injerto aniónica se pueden conseguir copolímeros de injerto con ramificaciones uniformes y de gran longitud así como una distribución homogénea de estas a lo largo de la cadena principal.

Desde hace más de 50 años se sabe que algunas cetonas que no poseen hidrógenos en alfa con respecto al grupo carbonilo, como por ejemplo la benzofenona, reaccionan en disolventes polares (éter, dioxano, tetrahidrofurano) con metales alcalinos, dando lugar a compuestos radicales y disoluciones intensamente coloreadas (1). Estos compuestos radicales, denominados metalcetonas por W. Schlenk (2), reaccionan con un exceso de metal alcalino dando lugar a disoluciones diamagnéticas también intensamente coloreadas, del compuesto dimetálico correspondiente (3).

Schlenk y colaboradores estudiaron, en relación con los trabajos sobre las metalcetonas, un gran número de aductos de metales alcalinos de compuestos con dobles enlaces C=C, C=N- y N=N- (3, 4, 5). El doble enlace capta, en primer lugar, un átomo del metal alcalino, con lo que se origina un radical anión (I), y adiciona después otro átomo del metal formándose un dianión (II):



A partir del comportamiento químico de las metalcetonas había supuesto Schlenk, que estos aductos monometálicos de las cetonas debían ser radicales libres y estables. Sin embargo, fue necesario que transcurrieran 30 años después de los trabajos de Schlenk para que se demostrara, sin lugar a dudas, que las metalcetonas eran radicales libres y estables, poniendo así punto final a aquellas teorías que suponían una dimerización de la metalcetona, dando lugar al pinacolato correspondiente. Mediante la espectrografía de resonancia de spin se demostró que en disolventes polares, como el tetrahidrofurano o 1,2 dimetoxietano, el equilibrio pinacolato-metalcetona está desplazado completamente a la derecha (6).

Desde hace unos años se sabe que los mono- y diaductos de metales alcalinos de cetonas que no poseen hidrógenos en

alfa con respecto al grupo carbonilo, como la benzofenona, pueden iniciar la polimerización aniónica de monómeros como acrilonitrilo, metacrilato de metilo, estireno, etc. (7-12).

H. Ringsdorf (13) estudió la polimerización aniónica de los monómeros acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno utilizando los aductos de metales alcalinos de algunas bases de Schiff, como la bencilidenanilina, como iniciadores de la polimerización aniónica.

D. Braun y W. Neumann (14) han estudiado la polimerización aniónica de acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno, utilizando como iniciadores derivados mono- y dimetálicos de un gran número de compuestos que poseen dobles enlaces C=O (fenil-bifenil-cetona, di-bifenil-cetona), C=N (benzofenona-anilo), C=C (1,1,4,4-tetrafenil-butano, transestilbeno, tetrafeniletileno), N=N (azobenceno, p-dimetilaminoazobenceno), N=NO (azoxibenceno) y N=O (nitrosobenceno).

Uno de los procedimientos generales para la obtención de copolímeros de injerto por vía aniónica, consiste en la preparación de homopolímeros o copolímeros lineales que contengan grupos capaces de iniciar la polimerización aniónica de determinados monómeros. El empleo de polímeros lineales de partida con grupos que inician la polimerización aniónica se encuentra descrito en la literatura (15-17). Sin embargo, en la mayoría de los trabajos citados, el estudio de la copolimerización de injerto aniónica se limita a comprobar si ésta tiene

lugar o no, sin caracterizar los copolímeros de injerto obtenidos y los copolímeros lineales de partida, así como tampoco comparar los mecanismos de la polimerización aniónica empleando radicales-aniones y di-aniones de compuestos orgánicos sencillos o empleando poliradicales-aniones o poli-dianiones.

D. Braun y colaboradores (14-18), han estudiado ampliamente, en los últimos años, la copolimerización de injerto aniónica. La obtención de los polímeros lineales de partida se realiza por copolimerización con estireno de nuevos monómeros vinílicos (19, 20, 21) que contienen en sus moléculas, además del grupo vinilo, otro doble enlace susceptible de adicionar metales alcalinos, dando lugar, con ello, a los radicales-aniones y dianiones que inician la polimerización aniónica de determinados monómeros. Análogamente a como sucedía en el caso de los compuestos orgánicos sencillos que contienen dobles enlaces C=O, C=C, N=N, etc., se obtienen también los poli-radicales-aniones y poli-dianiones correspondientes, por adición de metales alcalinos. La obtención de los copolímeros de injerto se realiza por adición de determinados monómeros a las disoluciones que contienen los poliradicales-aniones y poli-dianiones.

Los iniciadores para la polimerización de injerto aniónica han sido obtenidos por D. Braun y colaboradores utilizando copolímeros de composición perfectamente conocida, de estireno con p-vinil-benzofenona, p-vinil-benzofenona-anilo y

p-vinil-p'-dimetilaminoazobenceno, a los que se le adiciona sodio en disolución de tetrahidrofurano.

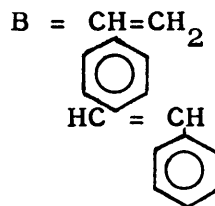
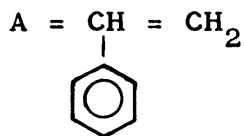
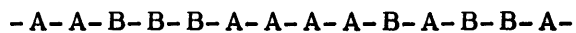
Estos trabajos sobre la copolimerización de injerto aniónica demuestran que los poli-radicales-aniones y poli-dianiones inician también la polimerización de determinados monómeros como acrilonitrilo, metacrilato de metilo, estireno, 4-vinil-piridina, etc., susceptibles de polimerizar por vía aniónica, dando lugar, en determinados casos, a copolímeros de injerto.

Teniendo en cuenta los trabajos citados anteriormente se ha pensado en la obtención de un nuevo monómero, el p-vinil-trans-estilbena, que además del grupo vinilo que contiene en su molécula otro doble enlace, correspondiente al estilbena, capaz de adicionar metales alcalinos, originando así radicales-aniones y dianiones.

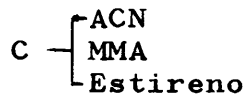
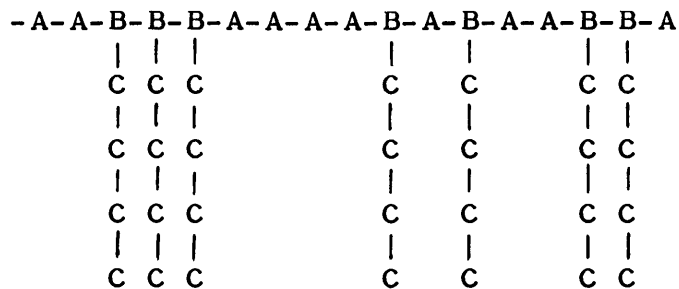
La copolimerización del p-vinil-trans-estilbena con otros monómeros vinílicos nos conduciría a copolímeros lineales que contienen dobles enlaces en sus unidades estructurales, si la polimerización tuviera lugar, tan solo, a través del grupo vinilo. La adición de sodio a los dobles enlaces contenidos en estos copolímeros lineales originaría poli-radicales-aniones y polidianiones que podrían emplearse como iniciadores de la copolimerización aniónica de injerto con diferentes monómeros.

El objeto de este trabajo es pues la obtención y caracterización del monómero p-vinil-trans-estilbena, el estudio de

su homopolimerización y copolimerización, por vía radical, con diferentes monómeros vinílicos para obtener copolímeros lineales con la estructura:



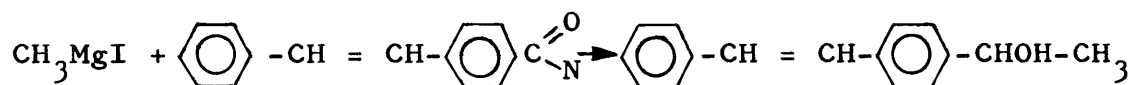
con los que, posteriormente, se obtendrían copolímeros de injerto con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno, mediante una copolimerización aniónica de injerto según el método propuesto anteriormente:



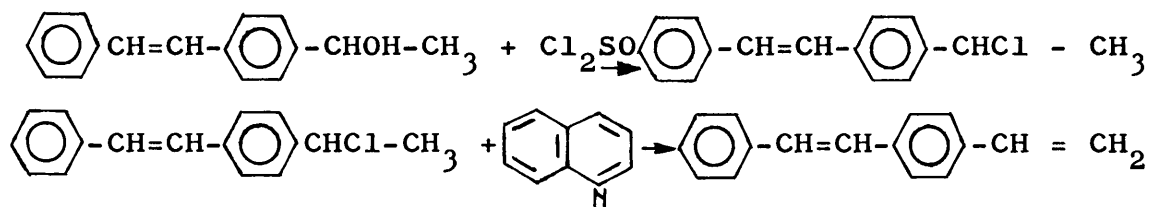
C A P I T U L O I

SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL P-VINIL-TRANS-ESTILBENO.

El monómero p-vinil-trans-estilbena no ha sido, hasta ahora, muy estudiado y en la bibliografía se encuentran solamente dos métodos de obtención propuestos por Guenther Dre-fahl (22) y colaboradores, que han estudiado ampliamente la química del estilbena y sus derivados. Uno de los métodos desarrollado por estos autores consiste en una síntesis de Grignard entre el p-estilben-aldehído, que ha sido obtenido previamente (23, 24, 25) y el ioduro de metilmagnesio, según la reacción:



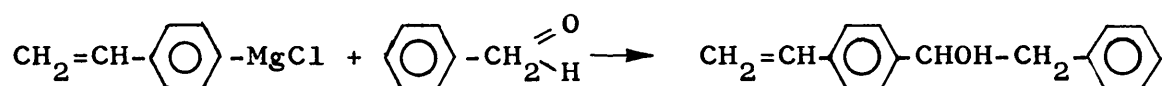
Por cloración y deshidrohalogenación del carbinol llegan a la obtención del p-vinil-trans-estilbena:



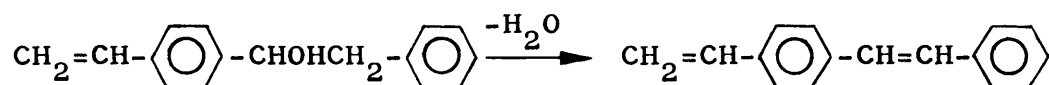
Debido a los numerosos pasos que este método precisa,

que hacen la obtención del p-vinil-trans-estilbena muy laboriosa y compleja, se proponen una serie de métodos no descritos en la bibliografía, los cuales, en síntesis, consisten en lo siguiente:

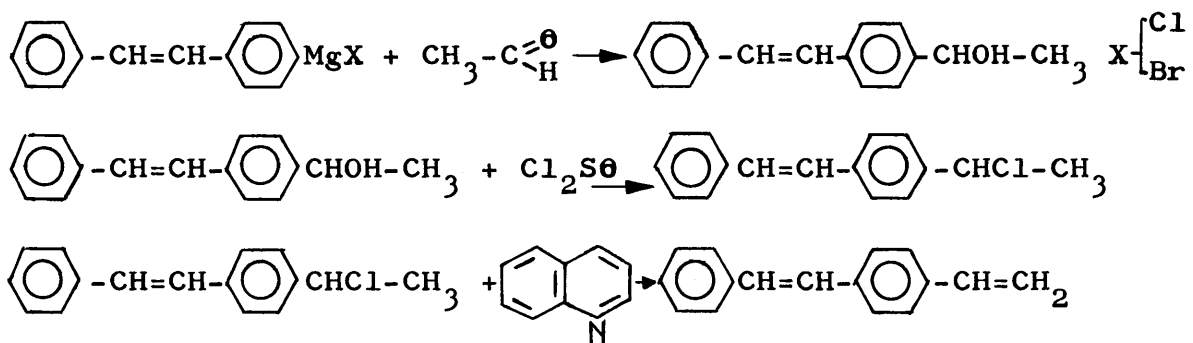
En el primer método se trata de preparar, en primer lugar, el p-vinil-fenil-bencil-carbinol, mediante una síntesis de Grignard entre el p-cloro-estireno, obtenido previamente como se indica en la bibliografía (28, 29, 30, 31) y el fenilacetaldehído:



Por deshidratación del carbinol se obtendría el p-vinil-trans-estilbena:



En el segundo método se pretende la formación, en primer lugar, del doble enlace correspondiente al estilbena y después la creación del grupo vinilo en posición para. Se proponen para ello las síntesis de derivados halogenados en posición para del trans-estilbena y a partir de ellos, mediante una síntesis de Grignard con acetaldehído que daría lugar al carbinol correspondiente, se llegaría al p-vinil-trans-estilbena por cloración y deshidrohalogenación de dichos carbinoles:



Con los métodos propuestos para la síntesis del p-vinil-trans-estilbeno se pretende la simplificación y mejora de los descritos en la literatura para el monómero. La caracterización de los productos sintetizados se realizará por los procedimientos usuales, como punto de fusión, análisis elemental, espectrografía de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del p-cloro-fenil-metil-carbinol

Productos utilizados:

Ioduro de metilo (Merck, p.e. 42-43°C)

Limaduras de magnesio (Merck, para síntesis de Grignard)

p-clorobenzaldehido (Fluka, p.f. 45-47°C)

Eter etílico absoluto (p.e. 32-33°C)

Aparato utilizado

Se utiliza un matraz redondo de 2 l. y tres bocas, al que van acoplados un agitador mecánico con paletas de media luna, un refrigerante de reflujo, colocando en su extremo superior una torre de desecación de cloruro cálcico, y un tubo de gotas. Antes de comenzar la reacción se elimina la humedad calentando suavemente con llama de un mechero Bunsen y se hace atmósfera inerte pasando una corriente de nitrógeno purificado.

Procedimiento

Se introducen en el matraz 24,3 g. (1 átomo-gramo) de limaduras de magnesio. En el tubo de gotas se coloca una disolución de 142 g. (1 mol) de ioduro de metilo en un litro de eter absoluto y se comienza la adición lenta, bajo agitación, de

la disolución al matraz de reacción. La reacción comienza inmediatamente y la mezcla de la reacción entra en ebullición. Una vez finalizada la adición del ioduro de metilo se mantiene la mezcla de la reacción a ebullición suave durante una media hora con ayuda de un baño de agua.

Se disuelven 140 g. (1 mol) de p-cloro-benzaldehído en 700 ml de éter absoluto y la disolución se coloca en el tubo de gotas. Se adiciona a continuación lentamente, bajo agitación, a la mezcla de reacción. Finalizada la adición del p-cloro-benzaldehído se mantiene la mezcla de reacción a reflujo suave durante una media hora y después se deja enfriar a la temperatura ambiente.

La hidrólisis del aducto de Grignard se realiza con una mezcla de hielo y ácido sulfúrico concentrado, sobre la que se vierte, lentamente y bajo agitación vigorosa, la mezcla de la reacción. La fase acuosa se separa de la orgánica en un embudo de decantación y la fase etérea se lava como se indica a continuación:

una vez con agua destilada

una vez con disolución de carbonato sódico al 10%

una vez con agua destilada

una vez con disolución saturada de bisulfito sódico

tres veces con agua destilada

Después se deja secar sobre sulfato sódico anhidro. A continuación se elimina el éter en el rotavapor quedando un aceite

viscoso de color amarillento. El p-cloro-fenil-metil-carbinol así obtenido se destila a la trompa de agua (p.e. 125-7°C a 14 mm de Hg). Rendimiento 80%.

Obtención del p-cloro-estireno

Productos utilizados

Bisulfato potásico (Merck, p.f. 210°C)

p-eter-butyl-catecol (Schuchardt, p.f. 56°C)

Aparato utilizado (Véase figura 1)

Matraz redondo de 500 ml y dos bocas, al que van acoplados un tubo de gotas y una columna rellena de anillos raschig envuelta en hilo de amianto. A esta columna va acoplado un aparato normal de destilación a vacío. El matraz colector se enfría con una mezcla frigorífica hielo-sal. El matraz de la reacción se calienta con un baño de aceite, realizándose el control de la temperatura con un termómetro de contacto y un relé de gas.

Procedimiento (28, 29, 30, 31)

Se introduce en el matraz de reacción la cantidad equivalente necesaria de bisulfato potásico y en el tubo de gotas el p-cloro-fenil-metil-carbinol, al que se le han añadido previamente unos 100 mg de p-terbutilcatecol como inhibidor de la polimerización. Se calienta a continuación el matraz de la

reacción con el baño de aceite hasta unos 220-230°C y al mismo tiempo se hace vacío con la trompa de agua, regulándose a unos 120-130 mm de Hg de presión. Una vez conseguidas la temperatura y presión indicadas se comienza la adición gota a gota del carbinol al matraz. El p-cloro-estireno destila acompañado de agua y se recoge en el matraz colector enfriado con una mezcla hielo-sal. Terminada la adición del carbinol al matraz de reacción, se mantiene el vacío hasta que no destila más y después se aumenta el vacío hasta el máximo que nos permita la trompa de agua, manteniéndolo hasta que termine la destilación.

El p-cloro-estireno recogido en el matraz colector se extrae con éter y se separa el agua en un embudo de decantación. A continuación se lava varias veces con agua destilada y se deja secar sobre sulfato sódico anhidro. Después se elimina el éter en el rotavapor y el p-cloro-estireno se destila a vacío con la trompa de agua, utilizando una columna de unos 20 cm de longitud rellena de anillos raschig. Punto de ebullición: 74°C a 12 mm de Hg, 81°C a 21 mm de Hg. Rendimiento: 60-65%.

Obtención del p-vinil-fenil-bencil-carbinol
Productos utilizados

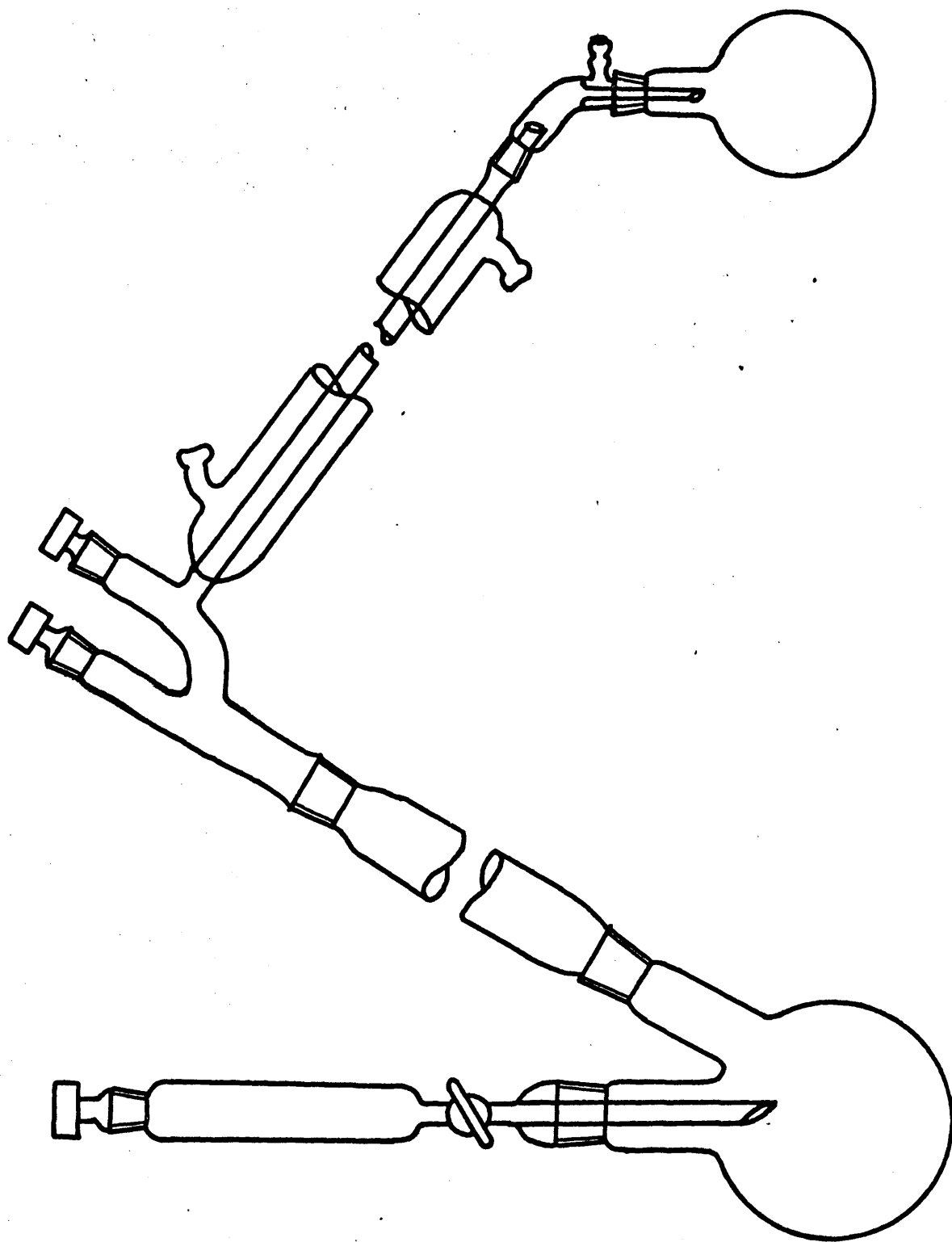
p-cloro-estireno (p.e. 189,2°C)

limaduras de magnesio

Fenil-acetaldehído (p.e. 193-4°C; Schuchardt, solución al 50%
en ftalato de dimetilo, p.e. 282°C)

Tetrahidrofurano absoluto

Fig. 1.- Aparato para la obtención del p-cloroestireno



Aparato utilizado

Matraz de un litro, de tres bocas, al que van acopladas un agitador mecánico con paletas de media luna, un refrigerante de reflujo, terminado en una torre de desecación de cloruro cálcico, y un tubo de gotas. Antes de comenzar la reacción se elimina la humedad del aparato calentando suavemente con la llama de un mechero Bunsen y se hace atmósfera inerte pasando una corriente de nitrógeno purificado.

Procedimiento

Se pesan 8 g. (0,33 átomo-gramo) de virutas de magnesio y se introducen en el matraz de reacción. En el tubo de gotas se coloca una disolución de 46 g. (0,33 moles) de p-cloro-estireno en 350 ml de tetrahidrofurano absoluto. La reacción de Grignard se inicia con ioduro de metilo. Se comienza ahora el goteo de la disolución de p-cloro-estireno al matraz y se observa que la reacción de Grignard se inicia. Se continua la adición del p-cloro-estireno y en el caso de que la reacción muera se debe calentar el matraz de la reacción con un baño de agua. Finalizada la adición del p-cloro-estireno se mantiene la mezcla de la reacción a reflujo suave durante una media hora. Después se deja enfriar a la temperatura ambiente.

Se adiciona ahora una disolución de 42 g. (0,33 moles) de fenilacetaldehído recién destilado en 150 ml de tetrahidrofurano absoluto. Comenzada la adición del aldehído la mezcla de

la reacción toma una coloración rojiza al mismo tiempo que se calienta. Durante la adición, la mezcla de la reacción se vuelve de color rojo intenso, y una vez finalizada se debilita dicha coloración hasta desaparecer casi completamente. Después que ha sido adicionado todo el fenilacetaldehído, se calienta la mezcla de la reacción a reflujo suave durante una media hora y después se deja enfriar a la temperatura ambiente.

La hidrólisis del aducto de Grignard se realiza con una mezcla de hielo y ácido sulfúrico al 30%. A esta mezcla se le añade un litro de éter etílico que nos servirá como fase orgánica, ya que el tetrahidrofurano es miscible con el agua. Se vierte ahora, lentamente y bajo agitación vigorosa, la mezcla de la reacción. La fase orgánica toma un color amarillento con fluorescencia verde muy intensa. En un embudo de decantación se separan ambas fases, levándose a continuación la fase orgánica como sigue:

una vez con agua destilada

una vez con disolución de carbonato sódico al 10%

una vez con agua destilada

una vez con disolución saturada de bisulfito sódico

tres veces con agua destilada

Después se deja secar sobre sulfato sódico anhidro y se elimina el éter en el rotavapor, quedando un aceite viscoso amarillento con fluorescencia verde muy intensa. Rendimiento: 70%.

Purificación del p-vinil-fenil-bencil-carbinol

El p-vinil-fenil-bencil-carbinol obtenido como se acaba de indicar, está impurificado, principalmente por polímero originado durante la reacción y por otras sustancias producidas por reacciones secundarias de la síntesis de Grignard. La purificación del p-vinil-fenil-bencil-carbinol se ha realizado de la siguiente manera: Se disuelve el carbinol en benceno y la disolución se deja gotear en metanol, con lo que el polímero precipita. El polímero se separa por filtración a vacío utilizando una placa filtrante G-4, y de la disolución metanólica se eliminan los disolventes en el rotavapor quedando ahora un aceite que posee menor viscosidad que antes de la separación del polímero. El carbinol se disuelve otra vez en benceno y la disolución se hace pasar por una columna rellena de óxido de aluminio neutro. Del eluido se elimina el benceno en el rotavapor. Los restos de disolventes que ocasionalmente pudieran quedar ocluidos en el aceite viscoso se eliminaron por alto vacío. El p-vinil-fenil-bencil-carbinol así purificado es un líquido viscoso, amarillento con fluorescencia verde y punto de ebullición de unos 250°C.

Obtención del p-vinil-trans-estilbena

Productos utilizados

p-vinil-fenil-bencil-carbinol

bisulfato potásico

p-ter-butilcatecol

Aparato utilizado (Véase fig. 2)

Matraz de dos bocas de 500 ml, al que se le acoplan un tubo de gotas y un tubo de corta longitud doblado en U. A este tubo va acoplado un matraz colector de 250 ml y dos bocas, una de las cuales se utiliza para efectuar la toma de vacío. El tubo doblado en U (invertido y de ramas abiertas, ver fig. 2) se envuelve en papel de estaño o aluminio sobre el que se arrolla hilo de amianto.

Procedimiento

Se coloca en el matraz de reacción la cantidad equivalente necesaria de bisulfato potásico finamente dividida, y se añaden unos 100 mg de p-terbutilcatecol como inhibidor de la polimerización. En el tubo de gotas se coloca el carbinol, al que se le han añadido previamente una pequeña cantidad de benceno para disminuir su viscosidad, así como 100 mg de p-terbutilcatecol. El matraz de reacción se calienta a 220-230°C con un baño de aceite, regulándose la temperatura con un termómetro de contacto y un relé de gas. Al mismo tiempo se hace vacío con una buena bomba de aceite (0,1 mm de Hg). Cuando se ha alcanzado la temperatura indicada y el máximo vacío que nos permita la bomba, se deja gotear lentamente el carbinol al matraz de reacción. En el matraz colector, enfriado con una mezcla frigorífica hielo-sal, y en el tubo en U se deposita una sustancia sólida amarillenta. Una vez terminado el goteo se mantiene el vacío y la

temperatura durante unos 15-30 minutos. La sustancia sólida amarillenta recogida en el matraz colector y adherida a las paredes del tubo en U, se extrae con metanol en caliente y después se recristaliza varias veces en este disolvente. Laminillas incoloras y brillantes de punto de fusión 160°C. Rendimiento: 25-30%.

Otros métodos de deshidratación del p-vinil-fenil-bencil-carbinol para la obtención del p-vinil-trans-estilbeno

Los métodos ensayados han sido los dos siguientes que a continuación describimos.

Deshidratación del p-vinil-fenil-bencil-carbinol con ácido p-toluensulfónico como catalizador en disolución de tolueno por destilación azeotrópica

Productos utilizados

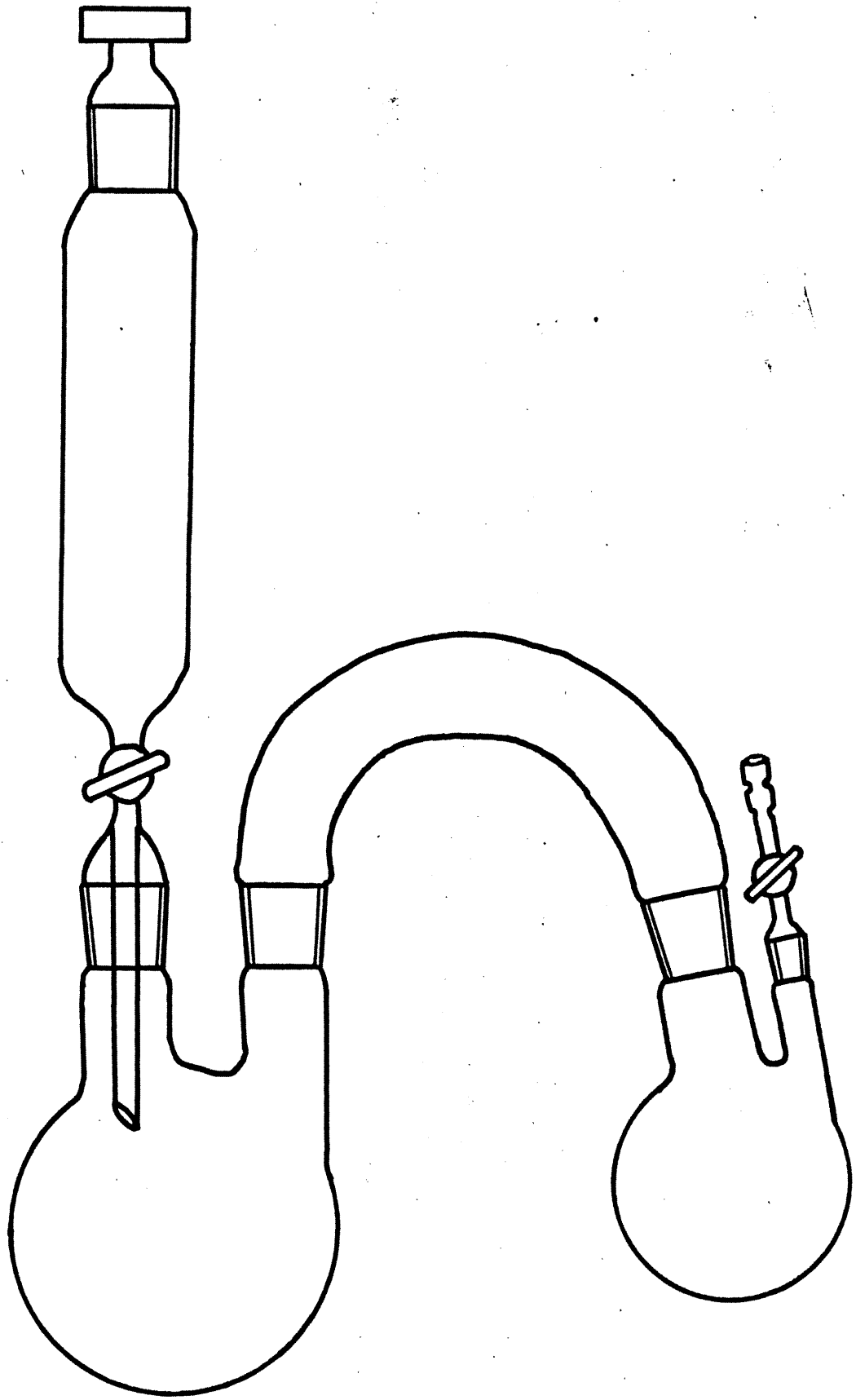
Acido p-toluensulfónico (Merck: $C_7H_8O_3S \cdot H_2O$)

Tolueno absoluto

Purificación del tolueno

El tolueno comercial se agita en un embudo de decantación con ácido sulfúrico concentrado. Después se decanta la capa de ácido, se lava varias veces con agua destilada, hasta que las aguas de lavado sean neutras. A continuación se deja secar sobre sulfato sódico anhidro y después se rectifica en una columna de destilación. La fracción principal se recoge y se conserva sobre sodio hilado.

Fig. 2.- Aparato para la obtención del p-vinil-trans-estilbena



Aparato utilizado (Véase fig. 3)

Matraz redondo de un litro y una boca al que va acoplado una columna de separación de agua y a ésta un refrigerante de reflujo.

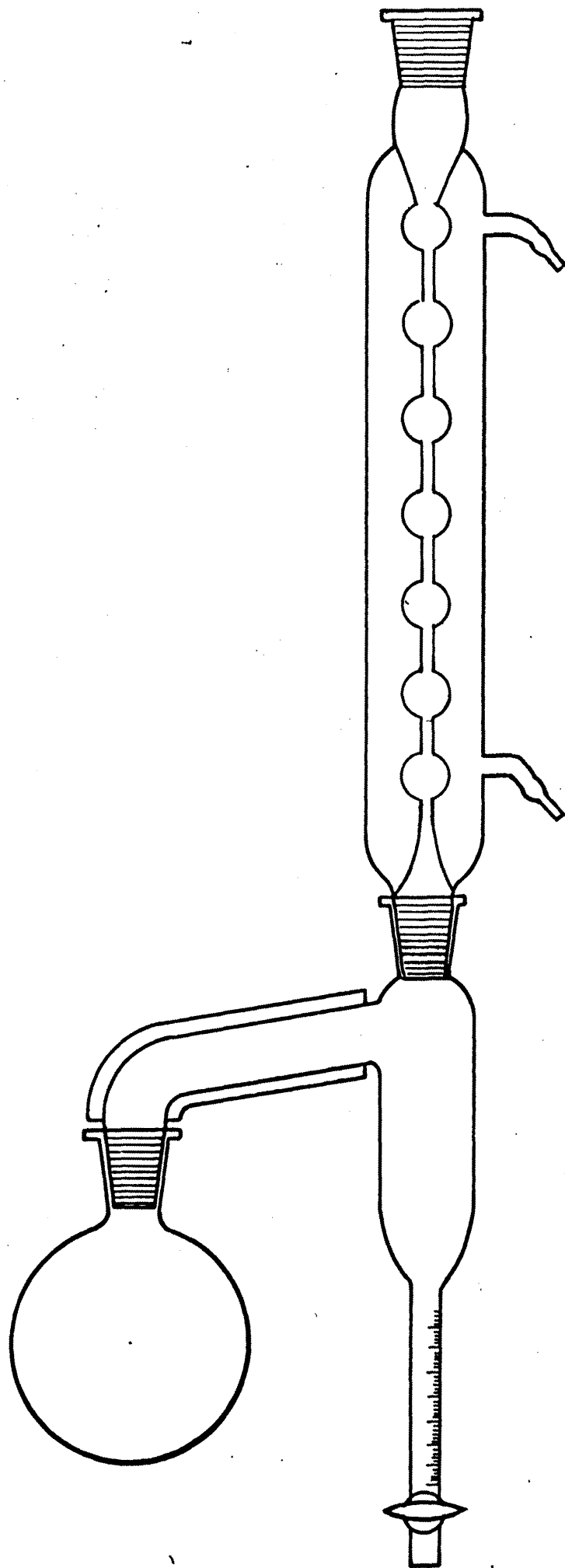
Procedimiento

Se introducen en el matraz diez g de carbinol, 0,100 g. de ácido p-toluensulfónico, 500 ml de tolueno absoluto y 100 mg de p-terbutilcatecol. La mezcla de la reacción se hierve a reflujo y se observa inmediatamente la aparición de gotitas de agua en la columna de separación. El reflujo se mantiene durante 4-6 horas. Transcurrido este tiempo se ha separado aproximadamente del 60-70% del agua que teóricamente debería desprenderse en la reacción de deshidratación.

Después de enfriada la mezcla de la reacción a la temperatura ambiente, se coloca en un embudo de decantación, en el que se lava primeramente con agua destilada y después con una disolución al 2% de hidróxido sódico y. por último, tantas veces con agua destilada hasta que las aguas de lavado presenten reacción neutra. Se deja secar sobre sulfato sódico anhidro y el tolueno se elimina en el rotavapor hasta sequedad. De la disolución amarillenta parduzca nos queda un residuo sólido de la misma tonalidad pero aún más oscuro.

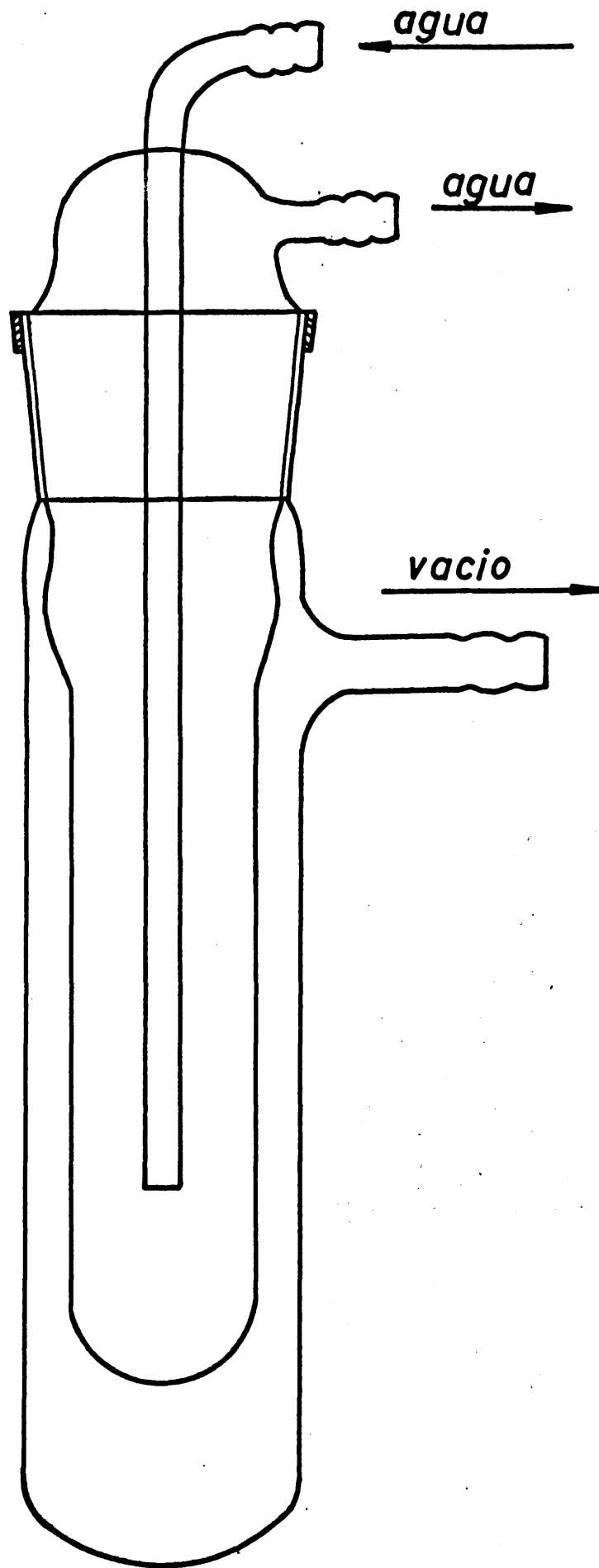
Para aislar del producto bruto de la reacción el monómero p-vinil-trans-estilbeno es necesario separar en primer lugar,

Fig. 3.- Deshidratación azeotrópica del p-vinil-fenil-fenil-bencil-carbinol



el polímero que se ha formado. Para ello se disuelve el residuo sólido, obtenido después de eliminar el tolueno hasta sequedad, en la mínima cantidad necesaria de benceno, y esta disolución se deja gotear sobre metanol, con lo que el polímero precipita. Este se separa por filtración a vacío, utilizando una placa filtrante G-4, y del filtrado se eliminan los disolventes en el rotavapor hasta sequedad. El residuo sólido así obtenido se extrae con metanol en caliente, depositándose, de la disolución metanólica, al enfriar, una sustancia sólida amorfa de color amarillento (p.f. 130-135°C). Para su purificación se disuelve en benceno, una vez filtrada y seca, y la disolución bencénica se hace pasar por una columna rellena de óxido de aluminio neutro. Del eluato recogido, se elimina el benceno hasta sequedad en el rotavapor y el residuo sólido se extrae con metanol en caliente. Al enfriar la disolución metanólica se deposita una sustancia amorfa amarillenta de p. de f. 140-145°C. Repitiendo el proceso sucesivas veces se podría quizás conseguir lenta y laboriosamente la purificación del p-vinil-trans-estilbeno, Esto se puede evitar si empleamos la sublimación, mediante la cual se obtiene un compuesto de gran pureza. La sublimación se realizó en el aparato representado en la figura 4, a 120-30°C y 0,1 mm de Hg, obteniéndose de la sustancia amorfa amarillenta (p. de f. 130-45°C) un polvo blanco microcristalino de p. de f. 158°C. Este se puede cristalizar muy fácilmente en metanol, disolviendo en caliente y enfriando. Así se obtienen laminillas incoloras

Fig. 4.- Aparato para la sublimación del p-vinil-trans-estilbena



brillantes de p. de f. 160°C. Rendimiento de la reacción de deshidratación: 20-25%; rendimiento de la sublimación: 30-35%.
Rendimiento global: 5-6%.

Deshidratación del p-vinil-fenil-bencil-carbinol con ácido acético glacial/ácido clorhídrico concentrado

Productos utilizados

Acido acético glacial (98%)

Acido clorhídrico concentrado

p-terbutilcatecol

Aparato utilizado

Matraz redondo de 250 ml, de una boca y refrigerante de reflujo.

Procedimiento

Se prepara una mezcla de ácido acético glacial y ácido clorhídrico concentrado en la relación de volúmenes 9:1. Se introducen en el matraz 5 g. de carbinol, 150 ml de la mezcla acético glacial/clorhídrico concentrado y 50 mg de p-terbutilcatecol. La mezcla de la reacción se hierve a reflujo de 30 minutos a una hora y después se deja enfriar a la temperatura ambiente. En el matraz de reacción se observa la aparición de un residuo insoluble abundante y la disolución presenta color oscuro. Se extrae con benceno en un embudo de decantación y, una vez separada la capa de ácido, se lava la capa orgánica varias veces

con agua destilada en primer lugar, después con una disolución de carbonato sódico al 10% y finalmente con agua destilada. Se deja secar sobre sulfato sódico anhidro y de la disolución amarillenta oscura se elimina el benceno en el rotavapor hasta que el volumen de la disolución sea de unos 50 ml. Esta disolución se gotea sobre 500-600 ml de metanol, con lo que precipita abundantemente el polímero. Este se separa por filtración, utilizando una placa filtrante G-4, y de la disolución metanólica se eliminan los disolventes hasta sequedad en el rotavapor, quedando un residuo amarillento oscuro del que solamente fue posible aislar el monómero pero utilizando la sublimación. Rendimiento: 1-2%.

Obtención del p-cloro-trans-estilbeno

Productos utilizados

Cloruro de bencilo (Doesder, p.e. 179,3°C)

limaduras de magnesio

p-clorobenzaldehido

éter etílico absoluto

Aparato utilizado

Análogo a los indicados en las síntesis de Grignard anteriormente realizadas.

Procedimiento

Se introducen en el matraz 24,3 g. (1 átomo-gramo) de virutas de magnesio y en el tubo de gotas se coloca una disolución de 126,5 g (1 mol) de cloruro de bencilo en un litro de éter absoluto. La reacción de Grignard comienza nada más añadidas al matraz las primeras gotas de la disolución del derivado halogenado. Se continua la adición, bajo agitación suave, de tal manera que la mezcla de la reacción se mantenga en ebullición. Terminada la adición del cloruro de bencilo se mantiene el reflujo durante una media hora. Después se deja enfriar la mezcla de la reacción a la temperatura ambiente.

Se coloca ahora en el tubo de gotas una disolución de 140,5 g (1 mol) de p-cloro-benzaldehido en 700 ml de éter absoluto. Al adicionar, goteando lentamente, esta disolución al matraz, la mezcla de reacción entra en ebullición. Finalizada la adición del p-clorobenzaldehido se mantiene la mezcla de la reacción a reflujo suave durante una media hora y después se deja enfriar a la temperatura ambiente.

La hidrólisis del aducto de Grignard se realiza con una mezcla de hielo y ácido clorhídrico concentrado. Sobre ella se vierte, en pequeñas porciones y agitando vigorosamente, la mezcla de la reacción. En un embudo de decantación, se separa la fase acuosa y la fase orgánica se lava como ya hemos indicado en las anteriores síntesis de Grignard. Después se seca sobre sulfato sódico anhidro, se elimina el éter en el rotavapor, quedando un aceite amarillento. Rendimiento: 95%.

Deshidratación del p-cloro-fenil-bencil-carbinol

Productos utilizados

Acido acético glacial

Acido clorhídrico concentrado

Aparato utilizado

Matraz redondo de 500 ml de una boca, refrigerante de reflujo.

Procedimiento

Se introducen en el matraz 50 g. del p-cloro-fenil-bencil-carbinol y 300 ml de una mezcla de ácido acético glacial y ácido clorhídrico concentrado en la relación de volúmenes 4:1. La mezcla de la reacción se hierve a reflujo durante varias horas y después se deja enfriar a la temperatura ambiente. En un tubo de decantación se extrae con 500 ml de benceno y se separa la capa de ácido. Después se lava la capa orgánica tres veces con agua destilada, una vez con disolución de carbonato sódico al 10% y por último tantas veces con agua destilada hasta que las aguas de lavado presentan reacción neutra. Se deja secar sobre sulfato sódico anhidro y el benceno se elimina hasta sequedad en el rotavapor quedando un residuo sólido amarillento. El producto bruto así obtenido se extrae con etanol en caliente recristalizándose varias veces en este disolvente. Laminillas incoloras brillantes de punto de fusión 127-8°C. Rendimiento: 80%.

Síntesis de Grignard con p-cloro-trans-estilbena

Productos utilizados

p-cloro-trans-estilbena

limaduras de magnesio

tetrahidrofurano absoluto

Aparato utilizado

Análogo a los ya descritos en las anteriores síntesis de Grignard. Matraz de 500 ml de capacidad.

Procedimiento

Se introducen en el matraz 2,43 g. (0,1 átomo-gramo) de limaduras de magnesio y en el tubo de gotas una disolución de 22,4 g. (0,1 mol) de p-cloro-trans-estilbena en 200 ml de tetrahidrofurano absoluto. Para iniciar la reacción de Grignard se utilizó ioduro de metilo. En un tubo de ensayo se introducen unas virutas de magnesio, 2-3 ml de la disolución del derivado halogenado y 0,5-1 ml de ioduro de metilo. El contenido del tubo de ensayo se calienta suavemente en un baño de agua y cuando la reacción entre las virutas de magnesio y el derivado halogenado se hace violenta, se vierte rápidamente el matraz de reacción procurando que las virutas de magnesio sean también arrastradas al interior. Bajo agitación se adiciona la disolución de p-cloro-trans-estilbena observándose que la reacción de Grignard no se inicia. Se hierve a reflujo la mezcla de la reacción varias horas, no teniendo lugar ninguna reacción entre el magnesio y el p-cloro-trans-estilbena.

Para realizar la síntesis de Grignard se utilizaron también otros iniciadores o activadores, como iodo metálico y bromuro de etilo, así como otros disolventes de punto de ebullición superior al tetrahidrofurano, como por ejemplo dioxano (p. de e. 101,4°C) manteniendo el reflujo durante 8-10 horas sin conseguir que la reacción entre el magnesio y el p-cloro-trans-estilbena tuviera lugar.

Otras reacciones para la sustitución del átomo de cloro del p-cloro-trans-estilbena

Como la reacción entre el p-cloro-trans-estilbena y el magnesio no tuvo lugar, se utilizaron metales más activos, como el litio, para sustituir el átomo de cloro y además se realizó una síntesis de Grignard combinada con una síntesis de Wurtz-Fittig.

Reacción del p-cloro-trans-estilbena con litio metálico

Productos utilizados

litio metálico (Merck)

tetrahidrofurano absoluto

Aparato utilizado

Análogo a los empleados en las síntesis de Grignard. Matraz de 250 ml de capacidad. La ausencia de humedad y oxígeno del aire debe ser aún más extrema que para la síntesis de Grignard.

Para comprobar si el litio además de adicionarse al doble enlace del p-cloro-trans-estilbeno sustituye también el átomo de cloro, se continuó la reacción manteniendo el reflujo hasta que prácticamente todo el litio de había consumido. Se enfría ahora la mezcla de la reacción con una mezcla de hielo-agua y se apaga el litio que no ha reaccionado adicionando cuidadosamente agua, gota a gota. El color de la disolución desaparece instantáneamente y cuando todo el litio ha sido apagado se vierte la mezcla de la reacción en un embudo de decantación. Para extraer los productos de la reacción se añaden 300 ml de éter, ya que el tetrahidrofurano es miscible con el agua. Se lava con agua destilada, observándose que las aguas de lavado presentan reacción alcalina, debido a la hidrólisis de los aductores metálicos y del litio. Por ello se lava a continuación con disolución diluida de ácido clorhídrico y después varias veces con agua destilada hasta que las aguas de lavado presentan reacción neutra. Después se deja secar sobre sulfato sódico anhidro, y los disolventes se eliminan hasta sequedad en el rotavapor, quedando un residuo sólido amarillento. Mediante sucesivas extracciones en caliente con metanol y etanol se consigue cristalizar el producto de la reacción en forma de laminillas incoloras. Se observó que a estas acompañaban, en muy pequeña proporción, agujas cristalinas incoloras. Separadas estas cuidadosamente, se identificaron, mediante el punto de fusión y espectro de infrarrojo, coincidiendo ambos con los correspondientes al tras-estilbeno (p. de f. 124°C). Las laminillas obtenidas funden a 127-8°C

que corresponde al p. de f. del p-cloro-trans-estilbeno, siendo los espectros de infrarrojos idénticos.

Reacción de Grignard combinada con una síntesis de Wurtz-Fittig. (34, 35, 36)

Se realizó en primer lugar una reacción de Grignard con el cloruro de vinilo, adicionando después el p-cloro-trans-estilbeno en presencia de sales de Co (II) como catalizador de la síntesis de Wurtz-Fittig.

Reacción de Grignard con cloruro de vinilo. (32, 33)

Productos utilizados

cloruro de vinilo (p. de e. $-13,9^{\circ}\text{C}$) purificado

limaduras de magnesio

tetrahidrofurano absoluto

Aparato utilizado

Análogo a los empleados en las síntesis de Grignard descritos. Debido a la baja temperatura de ebullición del cloruro de vinilo ($-13,9^{\circ}\text{C}$), se hace pasar por el refrigerante de reflujo, en lugar de agua, metanol enfriado a -30°C en un criostato (Ultra-Kyromat TK-30 D). Se utiliza un matraz de 250 ml. de capacidad.

Procedimiento

Se introducen en el matraz 2,4 g (0,1 átomo-gramo) de virutas de magnesio y en el tubo de gotas una disolución de

6,2 g (0,1 moles) de cloruro de vinilo en 50 ml. de tetrahidrofurano absoluto. La disolución se enfría previamente a -30°C en el criostato. Para iniciar la reacción de Grignard se utilizó bromuro de etilo, añadiendo unas gotas al matraz de reacción y a continuación se gotea la disolución de cloruro de vinilo, bajo agitación, calentando al mismo tiempo con un baño de agua a $65-70^{\circ}\text{C}$. La reacción se inicia pero transcurre muy lentamente por lo que se mantiene el reflujo de la mezcla de reacción con el baño de agua. Transcurridas de 8-10 horas, se han consumido prácticamente las virutas de magnesio, terminándose la reacción y dejándose enfriar a la temperatura ambiente antes de comenzar la adición de p-cloro-trans-estilbeno.

En el tubo de gotas se coloca una disolución de 22,4 g. (0,1 mol) de p-cloro-trans-estilbeno en 100 ml. de tetrahidrofurano. El refrigerante de reflujo enfriado con metanol a -30°C se sustituye por otro enfriado con agua. Antes de comenzar la adición del p-cloro-trans-estilbeno se introducen en el matraz de reacción 100 mg de cloruro de cobalto (II) ($\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). El cloruro de cobalto es fácilmente soluble en tetrahidrofurano dando una disolución de color azul intenso. Se comienza ahora la adición del p-cloro-trans-estilbeno, bajo agitación, observándose que no se produce ninguna reacción. Se calienta por ello la mezcla de la reacción a reflujo y se continúa la adición. Finalizada ésta se mantuvo el reflujo durante 2-3 horas.

Del producto de la reacción, después de extraído con benceno, lavada varias veces la disolución bencénica con agua destilada secada sobre sulfato sódico anhidro y eliminado el disolvente a sequedad en el rotavapor, se aisló solamente p-cloro-trans-estilbena que se identificó mediante el punto de fusión y espectrografía infrarroja.

Obtención del p-bromo-trans-estilbena

La obtención del p-bromo-trans-estilbena se realizó mediante una síntesis de Grignard entre el 1,4 dibromo-benceno y el fenilacetaldehído.

Productos utilizados

1,4 dibromo-benceno (Schuchardt, p.f. 87,3°C)

limaduras de magnesio

fenilacetaldehído

éter y benceno absolutos

Aparato utilizado

Análogo a los indicados en las anteriores síntesis de Grignard. Matraz de 500 ml de capacidad.

Obtención del p-bromo-fenil-bencil-carbinol

Se introducen en el matraz 2,4 g (0,1 átomo-gramo) de virutas de magnesio y en el tubo de gotas una disolución de 23,6 g. (0,1 mol) de 1,4 dibromo-benceno en 200 ml de éter absoluto.

Para iniciar la reacción de Grignard se adicionaron unos cristallitos de iodo. Al adicionar la disolución, bajo agitación, del derivado dihalogenado al matraz comienza inmediatamente la reacción y el éter entra en ebullición. Se continúa el goteo de la disolución al matraz de tal manera que se mantenga en ebullición suave la mezcla de la reacción. Finalizada la adición se deja enfriar a la temperatura ambiente.

En el tubo de gotas se coloca ahora una disolución de 12 g. (0,1 mol) de fenil-acetaldehído recién destilado en 100 ml. de benceno absoluto. Al comenzar la adición del aldehído a la mezcla de la reacción aparece una coloración rojiza al mismo tiempo que se eleva la temperatura. A medida que transcurre la adición del aldehído el color rojo de la mezcla de reacción se intensifica, debilitándose después hasta desaparecer prácticamente, una vez que todo el aldehído se ha goteado en el matraz. Antes de realizar la hidrólisis del aducto de Grignard se deja enfriar la mezcla de la reacción a la temperatura ambiente. La hidrólisis se realiza con una disolución de cloruro amónico al 25% enfriada con hielo, agitando en un embudo de decantación. Separada la fase acuosa se lava la capa orgánica con agua destilada, con una disolución de carbonato sódico al 10%, con una disolución saturada de bisulfito sódico y finalmente varias veces con agua destilada. Después se deja secar sobre sulfato sódico anhidro y se eliminan los disolventes en el rotavapor quedando un aceite amarillento con fluorescencia verde. Rendimiento: 70%.

Deshidratación del p-bromo-fenil-bencil-carbinol

Productos utilizados

ácido acético glacial

ácido clorhídrico concentrado

Aparato utilizado

Matraz redondo de 500 ml, refrigerante de reflujo.

Procedimiento

Se introducen en el matraz 30 g del carbinol y 300 ml de una mezcla de ácido acético glacial y ácido clorhídrico concentrado en la relación de volúmenes 4:1. Se hierve la mezcla de la reacción a reflujo durante varias horas y después se deja enfriar a la temperatura ambiente. Se extrae a continuación con benceno y en un embudo de decantación se separa la fase orgánica de la capa de ácidos. Se lava la capa orgánica con agua destilada, con una disolución de carbonato sódico al 10% y por último varias veces con agua destilada. Después se deja secar sobre sulfato sódico anhidro y el benceno se elimina en el rotavapor hasta sequedad quedando un residuo sólido amarillento. Este se extrae con iso-propanol en caliente, obteniéndose, tras sucesivas recristalizaciones en este disolvente (42), laminillas incoloras de p. de f. 136-37°C. Rendimiento: 60%.

En la reacción de Grignard con el 1,4 dibromo-benceno se obtiene también el derivado dimetálico correspondiente (39),

que origina, después de la adición del fenil-acetaldehído y de la deshidratación del carbinol, 1,4 di-estiril-benceno, el cual se puede separar fácilmente, debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos (40, 41), del p-bromo-trans-estilbena.

Reacción de Grignard con el p-bromo-trans-estilbena

Productos utilizados

p-bromo-trans-estilbena

limaduras de magnesio

tetrahidrofurano absoluto

Aparato utilizado

Análogo a los ya descritos para las síntesis de Grignard.
Matraz de 500 ml de capacidad.

Procedimiento

Se introducen en el matraz 2,4 g (0,1 átomo-gramo) de limaduras de magnesio y en el tubo de gotas una disolución de 25,9 g (0,1 mol) de p-bromo-trans-estilbena en 200 ml de tetrahidrofurano absoluto. Para iniciar la reacción de Grignard se utilizó ioduro de metilo, adicionándose la disolución de p-bromo-trans-estilbena al matraz de reacción lentamente y bajo agitación. No se observa reacción alguna entre el magnesio y el derivado halogenado, por lo que se calienta la mezcla de la reacción a 65-70°C con un baño de agua. Una vez que se ha

adicionado toda la disolución al matraz se hierve a reflujo la mezcla de la reacción durante varias horas no teniendo lugar la reacción. La utilización de otros iniciadores o activadores de la reacción de Grignard, como iodo metálico y bromuro de etilo, o de dioxano, que posee un punto de ebullición superior (101,4°C) al tetrahidrofurano, no dieron resultado.

La reacción del p-bromo-trans-estilbeno con metales más activos que el magnesio, como el litio o sodio, para sustituir al átomo de bromo, no se realizó debido a la facilidad con que estos metales alcalinos se adicionan al doble enlace.

RESULTADOS

Los productos obtenidos se han caracterizado por los métodos usuales y los resultados conseguidos se indican a continuación.

Caracterización del p-cloro-trans-estilbeno

Se ha realizado mediante el punto de fusión (43, 44, 45) análisis elemental y espectrografía infrarroja (46).

Análisis elemental

Teórico: C: 78,35%; H: 5,13%; Cl: 16,51%

Hallado: C: 78,36%; H: 4,86%; Cl: 16,51%

Espectrografía infrarroja

El espectro infrarrojo del p-cloro-trans-estilbena se encuentra representado en la pág. 43 . Las bandas más características son las siguientes:

3000-3050	cm ⁻¹	CH de los anillos aromáticos
1590	"	
1495	"	vibraciones -C=C- del esqueleto de los anillos
1445	"	
1180	"	
1155	"	
1090	"	-CH- de las sustituciones mono y 1,4 de los anillos
1010	"	
1320	"	
965-70	"	R ₁ -CH=CH-R ₂ configuración trans
865	"	
820	"	1,4 disustitución
750	"	monosustitución
690	"	
705	"	banda de absorción del enlace C-Cl

Caracterización del p-bromo-trans-estilbena

La caracterización del p-bromo-trans-estilbena se realizó mediante el punto de fusión, análisis elemental y espectrografía infrarroja.

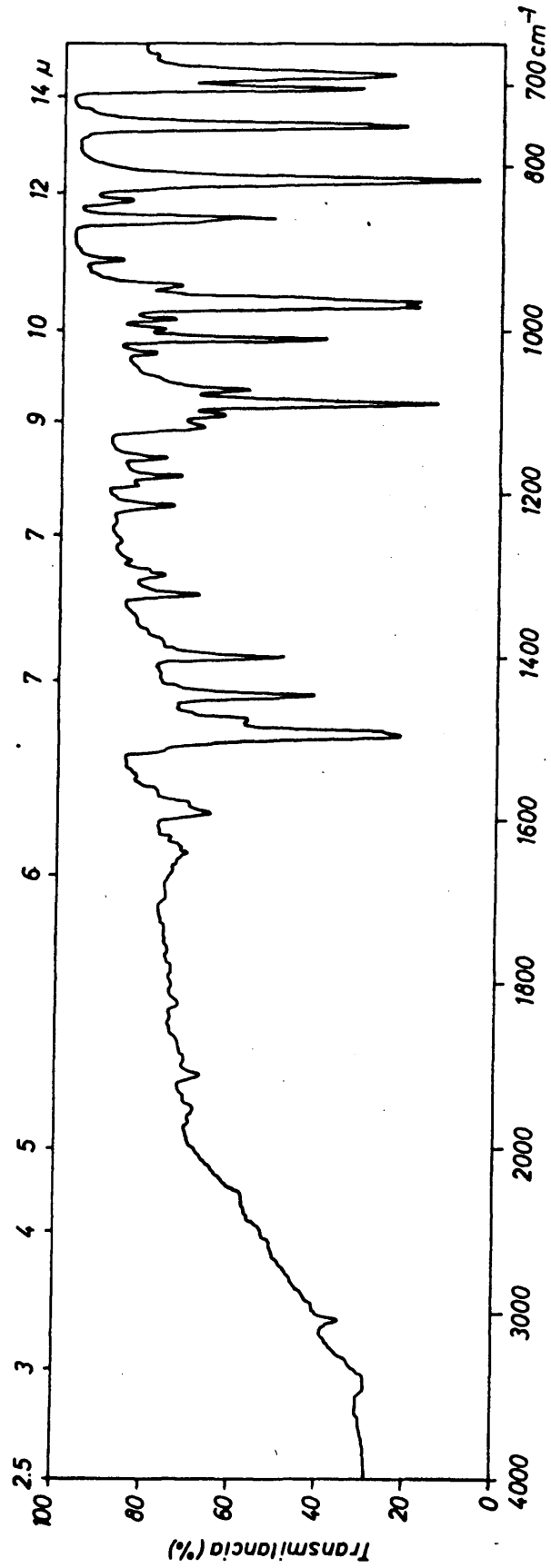


Fig.5.- IR del p-cloro-trans-estilbeno

Punto de fusión (42, 45)

136-137°C

Análisis elemental

Teórico: C: 65,0%; H: 4,28%; Br: 30,82%

Hallado: C: 64,73%; H: 4,01%; Br: 30,51%

Espectrografía infrarroja

El espectro infrarrojo correspondiente al p-bromo-trans-estilbeno se encuentra representado en la pág.45 , siendo las bandas más características:

3000-3050	cm ⁻¹	CH de los anillos aromáticos
1590	"	
1495	"	Vibraciones de los -C=C- del esqueleto aromático
1445	"	
1180	"	
1155	"	
1090	"	CH de las sustituciones 1,4 di y mono
1010	"	
1320	"	
965-970	"	R ₁ -CH=CH-R ₂ configuración trans
865	"	
820	"	Sustitución 1,4
750	"	
690	"	Monosustitución
705	"	Banda de absorción del enlace C-Br

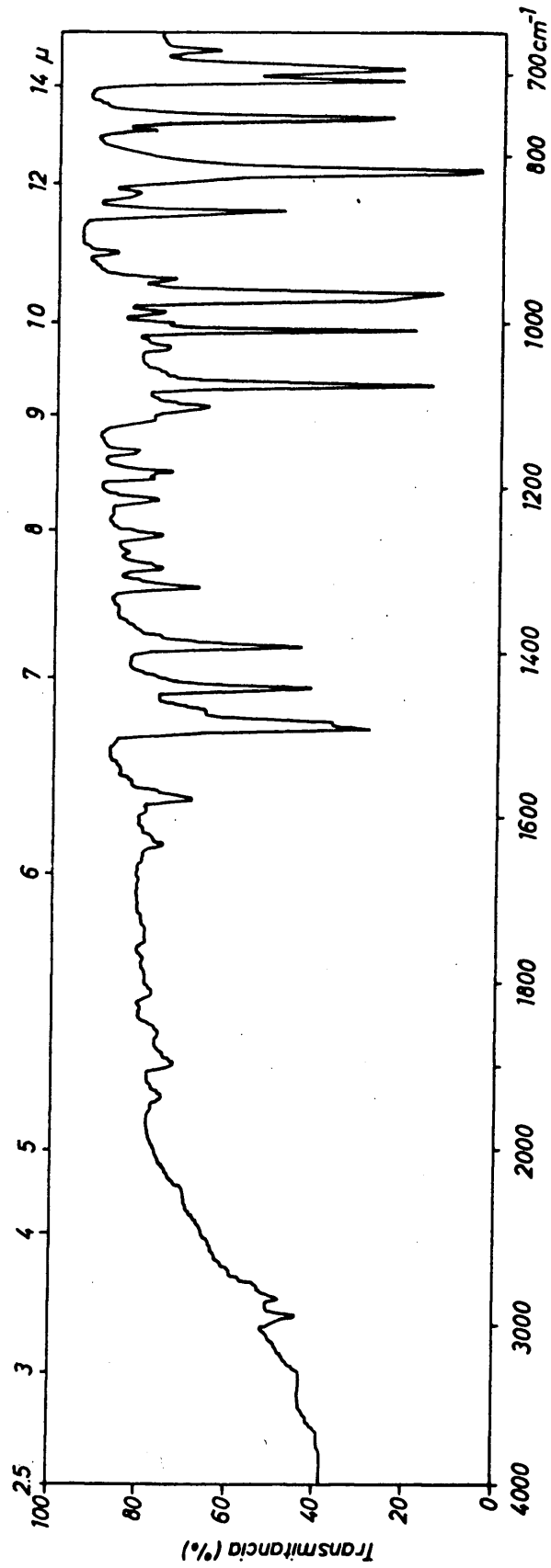


Fig. 6.- IR del p-bromo-trans-estilbena

Caracterización del p-vinil-trans-estilbena

La caracterización del p-vinil-trans-estilbena se ha realizado mediante el punto de fusión, análisis elemental, espectrografía infrarroja y de resonancia magnética nuclear. Los resultados se exponen a continuación.

Punto de fusión (22)

Se realizó en un aparato Kofler: 160°C.

Análisis elemental

Teórico: C: 93,13%; H: 6,87%

Hallado: C: 92,75%; H: 7,06%

Espectrografía infrarroja

El espectro infrarrojo correspondiente al p-vinil-trans-estilbena viene representado en la pág. 47. Las bandas más características del espectro son las siguientes:

3000-3100	cm ⁻¹	CH aromático
1630	"	-C=C- del esqueleto de los anillos aromáticos
1515	"	
1400	"	
1120	"	Bandas características del grupo vinilo
995	"	
905	"	
1450	"	Flexión del grupo CH ₂
1325	"	
965-970	"	R ₁ -CH=CH-R ₂ configuración trans

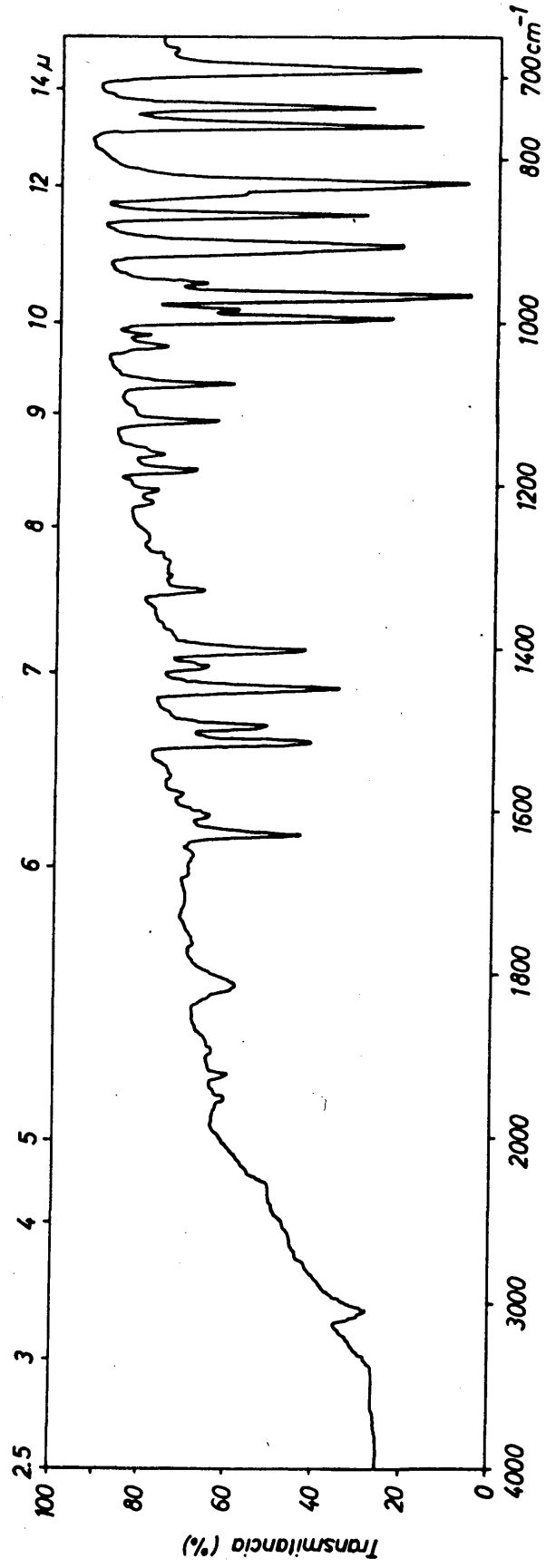
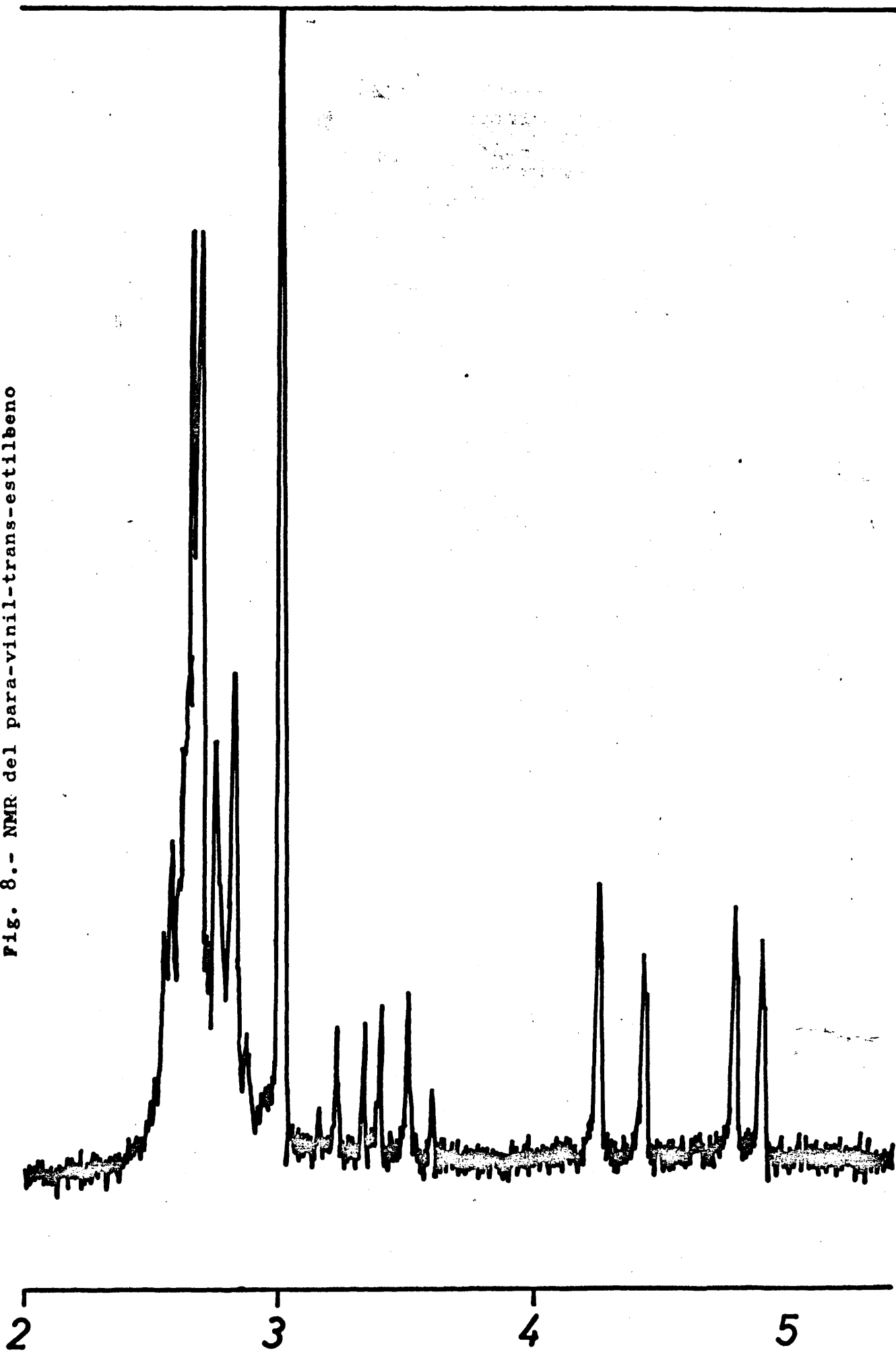


Fig. 7.- IR del p-vinil-trans-estilbeno

Fig. 8.- NMR del para-vinil-trans-estilbeno



1180	cm ⁻¹	
1160	"	
1075	"	-CH- de las sustituciones de los anillos bencénicos
1030	"	
870	"	1,4 disustitución
820	"	
760	"	monosustitución
690	"	

Espectrografía de resonancia magnética nuclear

El espectro de resonancia magnética nuclear correspondiente al p-vinil-trans-estilbeno se encuentra representado en la pág. 48. Las bandas características son las siguientes:

2,5 - 2,9		anillo aromático
3,0	"	R ₁ -CH=CH-R ₂ configuración trans
3,0 - 5,0	"	Bandas características del grupo vinilo -CH=CH ₂ .

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los métodos descrito hasta ahora en la bibliografía para el monómero p-vinil-trans-estilbeno son largos y engorrosos de llevar a la práctica. Sin embargo, el método que hemos empleado para la obtención del monómero es de rápida y fácil realización, puesto que consiste tan solo en dos síntesis de Grignard y la deshidratación posterior de los carbinoles correspondientes. La primera síntesis de Grignard entre el ioduro de metilo y p-clorobenzaldehído para obtener el p-cloroestireno se realizó, como está descrita en la literatura, con buenos rendimientos. La segunda síntesis de Grignard entre el p-cloro-estireno y el fenilacetaldehído, que origina el p-vinil-fenil-bencil-carbinol, también nos ofrece buenos rendimientos. Para la deshidratación del carbinol se han empleado diferentes métodos y agentes deshidratantes, siendo el más adecuado con bisulfato potásico a elevadas temperaturas.

También se ensayaron otros métodos para la obtención del p-vinil-trans-estilbeno, basados en la formación, en primer lugar, del doble enlace correspondiente al estilbeno y después en la creación del grupo vinilo en posición para. Para ello se sintetizaron, mediante dos síntesis de Grignard, aún no descritas en la bibliografía, los derivados halogenados en posición para del trans-estilbeno.

La obtención del p-cloro-trans-estilbeno se realizó mediante una síntesis de Grignard con cloruro de bencilo y p-clorobenzaldehído y deshidratación posterior del carbinol resultante de la hidrólisis del aducto de Grignard, con un rendimiento muy bueno. También mediante una síntesis de Grignard, entre el 1,4-dibromobenceno y fenilacetaldehído, se obtuvo el p-bromo-trans-estilbeno con rendimiento aceptable. En esta síntesis tiene lugar la formación de productos secundarios, debido a que el derivado dihalogenado puede adicionar dos átomos de magnesio.

Los derivados halogenados en posición para del trans-estilbeno deberían participar en otra síntesis de Grignard con acetaldehído, para originar, después de la deshidratación del carbinol correspondiente, el monómero p-vinil-trans-estilbeno. Sin embargo, la reacción entre el p-cloro-trans-estilbeno o el p-bromo-trans-estilbeno y el magnesio no tuvo lugar ni con el empleo de catalizadores o activadores de la reacción de Grignard ni tampoco utilizando disolventes de punto de ebullición más elevado.

Con objeto de conseguir la sustitución del átomo de halógeno del p-cloro-trans-estilbeno y p-bromo-trans-estilbeno, para realizar la reacción posterior con acetaldehído, se emplearon metales más activos que el magnesio, como el sodio o litio, encontrándose que es preferente la adición del metal alcalino al doble enlace correspondiente al estilbeno a la sustitución

del átomo de halógeno, originándose radicales-aniones y dianiones que producen coloraciones intensas a la mezcla de la reacción.

Un último intento de sustitución directa del átomo de halógeno por el grupo vinilo se realizó mediante una síntesis de Grignard con cloruro de vinilo combinada con una síntesis de Wurtz-Fittig, sin resultado.

La caracterización de los productos sintetizados se realizó con los métodos usuales como punto de fusión, análisis elemental, espectrografía de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear. Los resultados obtenidos están en perfecta consonancia con las estructuras atribuidas al p-cloro-trans-estilbeno y p-bromo-trans-estilbeno. En el caso del monómero p-vinil-trans-estilbeno, las espectrografías de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear nos permiten asegurar que el monómero es el isómero trans. En el espectro de infrarrojos, representado en la pág. 47, podemos observar las bandas características del grupo vinilo a 1515, 1400, 1120, 995 y 905 cm^{-1} , de las sustituciones de los anillos bencénicos a 870 y 820 cm^{-1} correspondiente a la sustitución 1,4, a 760 y 690 cm^{-1} correspondiente a la monosustitución y del doble enlace estilbeno, configuración trans, a 1320 y a 965 cm^{-1} . La espectrografía de resonancia magnética nuclear nos confirma los resultados del análisis elemental y de la espectrografía de infrarrojos, pues en el

espectro representado en la figura 8 , podemos observar las bandas características al anillo aromático entre 2,5 y 2,9 , la banda característica del doble enlace estilbeno a 3,0 y las bandas características del grupo vinilo entre 3,0 y 5,0 .

Resumiendo, podemos decir que el procedimiento empleado para la síntesis del monómero es mucho más adecuado que los hasta ahora descritos en la bibliografía, que era el objeto que se perseguía, y su caracterización nos demuestra la obtención del p-vinil-trans-estilbeno.

C A P I T U L O I I

POLIMERIZACION POR VIA RADICAL DEL P-VINIL-TRANS-ESTILBENO. COPOLIMERIZACION CON ESTIRENO. DIAGRAMAS Y PARAMETROS DE CO- POLIMERIZACION

Fundamentos teóricos

El p-vinil-trans-estilbeno es un monómero al que se puede considerar como tetrafuncional en reacciones de polimerización pues además del grupo vinilo contiene en su molécula otro doble enlace correspondiente al estilbeno. Se sabe que el estilbeno no polimeriza consigo mismo y hasta ahora sólo se conoce un caso en el que el estilbeno copolimeriza por vía radical con anhídrido maleico (48). Sin embargo, no se puede predecir, en la polimerización del p-vinil-trans-estilbeno, que el doble enlace correspondiente al estilbeno no tomará parte en la reacción de polimerización. Si ésta transcurre únicamente a través del grupo vinilo obtendremos polímeros lineales cuyas unidades estructurales poseen aún enlaces dobles capaces de reaccionar posteriormente. Si en la polimerización del p-vinil-trans-estilbeno interviene además del grupo vinilo el doble enlace correspondiente al estilbeno se obtendrán entonces productos entrecruzados.

Según las características del monómero y basándonos en datos bibliográficos, la polimerización por vía radical del p-vinil-trans-estilbeno podría realizarse en fusión y en disolución empleando como iniciadores los típicos para la polimerización por vía radical, como peróxidos y azocompuestos. Pero debido al elevado punto de fusión (160°C) del monómero, la realización de la polimerización en estado fundido no tiene ningún sentido, pues a tan elevadas temperaturas los compuestos vinílicos polimerizan con enorme rapidez, incluso sin necesidad de iniciador, pudiendo originar en nuestro caso polímeros entrecruzados debido a la presencia del doble enlace correspondiente al estilbeno. Por ello, el mejor procedimiento para la obtención del homopolímero será la utilización de la polimerización en disolución. De los muchos disolventes para el monómero se ha elegido benceno como el más adecuado, debido no sólo a ser un buen disolvente del monómero y probablemente también del polímero, con lo que la polimerización transcurrirá en un medio homogéneo, sino también a que el benceno posee una constante de transferencia bastante reducida ($C_T = 0,018 \cdot 10^{-4}$) (48).

Dentro del gran número de iniciadores que se conocen para la polimerización por vía radical, se encuentra como más aceptable para nuestro caso el azoisobutironitrilo (AIBN) debido a que no suele originar reacciones secundarias y posee una zona de temperaturas de descomposición bastante baja, siendo la temperatura óptima de descomposición de 60°C.

En el caso de la copolimerización del p-vinil-trans-estilbeno por vía radical con otros monómeros vinílicos, tampoco podemos predecir, debido a la tetrafuncionabilidad del monómero p-vinil-trans-estilbeno, si la copolimerización tendrá lugar tan solo a través de los grupos vinilo de ambos comonómeros o si durante la polimerización intervendrá además el doble enlace correspondiente al estilbeno. Como nuestro interés es la preparación de copolímeros lineales deberemos elegir las condiciones de la copolimerización de tal manera que se pueda evitar la participación real durante la polimerización del doble enlace estilbeno. Por ello, la copolimerización no se realizará en masa, sino en disolución, eligiendo disolvente, iniciador y condiciones análogas, por las mismas razones indicadas, en el caso de la homopolimerización.

Para el estudio de la cinética de copolimerización se pretende determinar los parámetros de copolimerización. Para ello es necesario la realización de una serie de ensayos de copolimerización en los que se varían las concentraciones de los comonómeros y después la determinación de la composición de los copolímeros. Esta se realizará por determinación cuantitativa de los espectros infrarrojos de los copolímeros, según la ley de Lambert-Beer.

PARTE EXPERIMENTAL

Homopolimerización por vía radical del p-vinil-trans-estilbena

La homopolimerización se ha realizado en disolución de benceno a $60^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ utilizando azoisobutironitrilo como iniciador.

Productos utilizados

Monómero purificado por recristalización en metanol, utilizando como control de pureza el punto de fusión: 160°C (Kofler)

Azoisobutironitrilo (Merck, p. de f. : $102-105^{\circ}\text{C}$)

Benceno purificado

Nitrógeno purificado.

Purificación del azoisobutironitrilo

La purificación del azoisobutironitrilo se realiza por recristalización en metanol. Para su solubilización en este disolvente se agita con un agitador magnético y se calienta suavemente, procurando que la temperatura no sobrepase los $30-40^{\circ}\text{C}$. Después se filtra y del filtrado se obtienen, al enfriar, agujas incoloras de punto de fusión $105-106^{\circ}\text{C}$. El azoisobutironitrilo debe conservarse en frascos de color topacio, en la nevera.

Purificación del nitrógeno comercial

Para las reacciones de polimerización por vía radical es esencial la ausencia total del oxígeno atmosférico y de la

humedad del ambiente. Por ello se debe trabajar siempre en atmósfera inerte y generalmente se realiza la polimerización en atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, el nitrógeno comercial no reúne las condiciones necesarias para su empleo directo como formador de atmósferas inertes en la polimerización por vía radical. Para su purificación se hace pasar el nitrógeno procedente de la bala, en primer lugar por un catalizador de contacto (51) (BTS-Kontakt fabricado por la Fa. Badische Anilin & Soda Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, Alemania) para liberarle del oxígeno que contiene, y después por un agente desecante (silicagel, pentóxido de fósforo) según el esquema (52) indicado en la figura 9 de la página 59.

Recipientes de polimerización

Para la realización de la polimerización se han utilizado tubos de reacción de paredes gruesas (15-20 cm de longitud, 1,5-2 cm de diámetro) provistos de bocas esmeriladas (N 14,5); al cierre esmerilado va soldada una llave esmerilada de vacío por la que se realiza la evacuación y llenado con nitrógeno de los tubos de polimerización.

Procedimiento

En un tubo de polimerización se pesan 0,594 g (2,88 moles) de p-vinil-trans-estilbeno y 2,4 mg (0,5 moles %) de azoisobutironitrilo (AIBN). Después se añaden 5 ml de benceno y el tubo

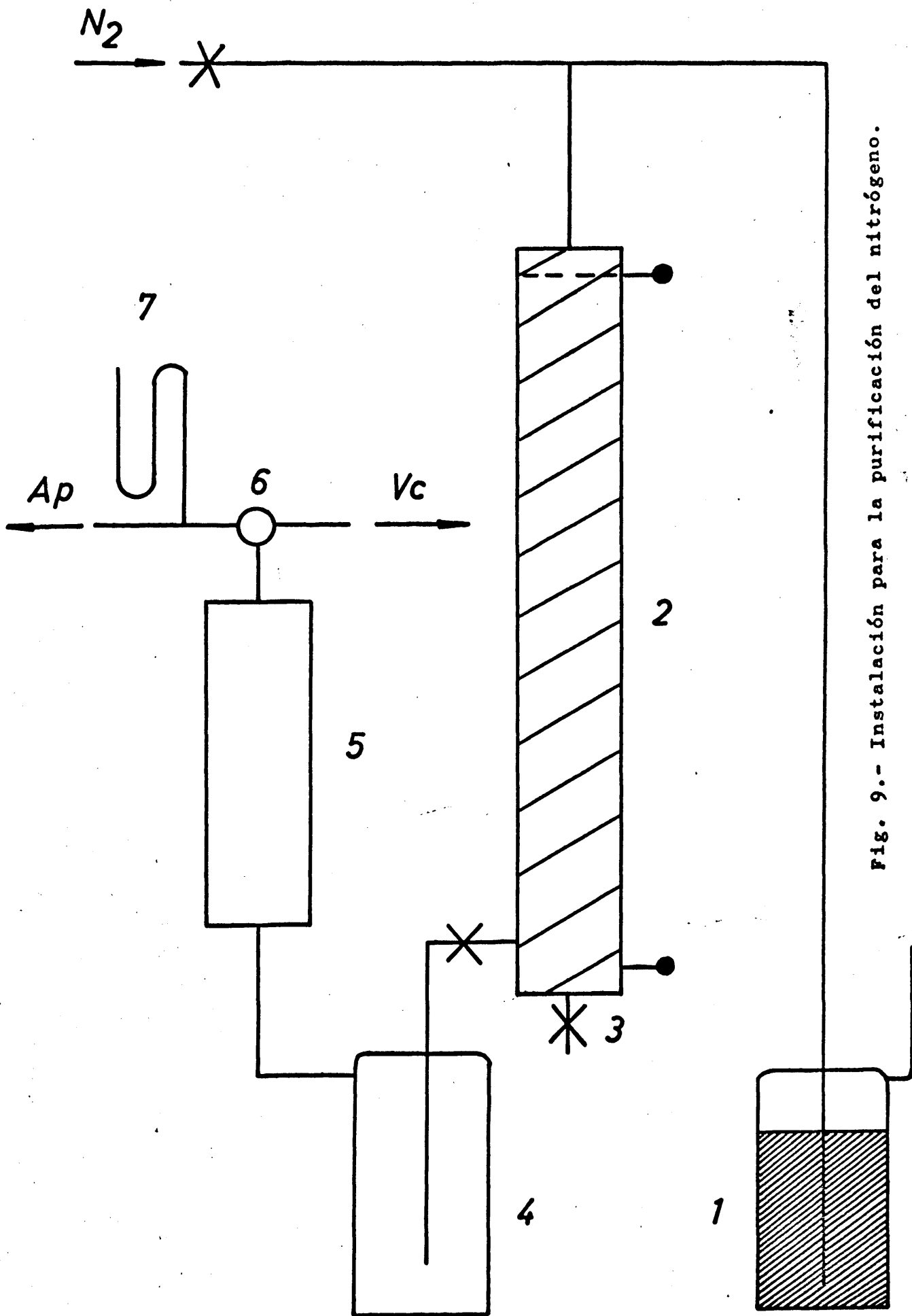


Fig. 9.- Instalación para la purificación del nitrógeno.

se cierra. La evacuación y llenado con nitrógeno del tubo de polimerización se puede realizar fácilmente utilizando el dispositivo representado esquemáticamente en la fig. 9 de la pág. 59. Se enfría el tubo de polimerización, introduciéndolo en una mezcla frigorífica metanol-nieve carbónica, a -76°C . Después evacuamos el tubo de polimerización; una vez alcanzado el máximo vacío se cierra la llave del tubo de polimerización y se extrae éste del baño frigorífico. Cuando el tubo de polimerización se encuentra de nuevo a la temperatura ambiente, se llena con nitrógeno. Una vez llenado con nitrógeno se vuelve a congelar el tubo de polimerización por introducción en la mezcla frigorífica metanol-nieve carbónica, se evacua, se descongela, se llena de nuevo con nitrógeno, etc., repitiéndose la misma operación tres veces como mínimo.

Después que el tubo de polimerización ha sido llenado por última vez con nitrógeno se introduce en un baño termostatizado a $60^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ y se mantiene a esta temperatura durante 24 horas exactamente. Transcurrido este tiempo se interrumpe bruscamente la polimerización introduciendo el tubo de reacción en una mezcla de hielo-agua y después se abre. Se añaden 10 ml de benceno y el polímero se precipita en 200 ml de metanol destilado, vertiendo el contenido del tubo de polimerización bajo agitación. El polímero se filtra con una placa filtrante G-4 pesada previamente y después se seca a vacío y a 50°C hasta peso constante.

Ensayos de solubilidades del poli(p-vinil-trans-estilbeno)

Los ensayos de solubilidades se han realizado con una serie de disolventes orgánicos, comprobándose si ha habido disolución por precipitación en metanol. En la tabla I de la pág. 74 se han reunido los ensayos de solubilidades con el poli(p-vinil-trans-estilbeno).

Determinación de la viscosidad intrínseca

Las medidas de viscosidades se han realizado en un viscosímetro del tipo Ostwald de 0,3 mm de diámetro capilar a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ en disolución de benceno. La viscosidad intrínseca se ha obtenido gráficamente por extrapolación a concentración cero de los valores de la viscosidad específica/concentración (véase fig. 11).

Copolimerización por vía radical del p-vinil-trans-estilbeno con estireno

Los ensayos de copolimerización se han realizado en disolución de benceno a $60^{\circ}\text{C} \pm 0,1$, utilizando 0,5 moles % de AIBN como iniciador.

Productos empleados

Estireno purificado

p-vinil-trans-estilbeno (p. de f. : 160°C)

Azoisobutironitrilo (véase pág. 57)

Benceno purificado

Desestabilización y purificación del estireno

El estireno comercial viene acompañado por pequeñas cantidades de inhibidores de polimerización (generalmente de 0,1 al 1% de hidroquinona). Para separar el inhibidor se agita el estireno en un embudo de decantación con una disolución de hidróxido sódico al 10% y después se lava varias veces con agua destilada, dejándose secar a continuación sobre sulfato sódico anhidro. Después se destila, bajo corriente de nitrógeno purificado, utilizando una columna de 15-20 cm de longitud rellena de anillos raschig. Punto de ebullición (53): 145,2°C a 760 mm de Hg, 82,0°C a 100 mm de Hg, 46°C a 20 mm de Hg. Hasta su empleo debe conservarse en la nevera.

Determinación de los tiempos de copolimerización

Como la extensión de la copolimerización no debe sobrepasar el 10% de rendimiento en polímero, es necesario el cálculo del tiempo que es preciso utilizar para cada una de las mezclas de los comonómeros. El problema no presenta ninguna dificultad si se conocen previamente las velocidades de homopolimerización de ambos comonómeros, determinadas bajo las mismas condiciones de polimerización. En la homopolimerización del p-vinil-trans-estilbeno hemos encontrado el valor de 1,49% hora (pág. 63), pero nos falta conocer la velocidad de polimerización del estireno bajo las mismas condiciones a las que efectuamos la polimerización del p-vinil-trans-estilbeno.

Polimerización por vía radical de estireno en disolución de benceno

En un matraz aforado de 50 ml de capacidad, se pesan 3,000 g (2,88 m Moles) de estireno desestabilizado y recién destilado y 23,5 mg (0,5 moles %) de AIBN. El matraz aforado se enrasa con benceno a 20°C y una vez disuelto el iniciador se vierte su contenido en un matraz redondo de 100 ml provisto de cierre esmerilado. Por evacuación y llenado con nitrógeno, operación que debe realizarse tres veces como mínimo, se elimina el oxígeno del matraz de reacción y después se introduce en un baño termotatizado a 60°C \pm 0,1 durante 24 horas. Transcurrido exactamente este tiempo se interrumpe bruscamente la polimerización, introduciendo el matraz en una mezcla de agua-hielo a 0°C, abriéndose a continuación. El contenido del matraz de polimerización se gotea en 500-600 ml de metanol, con lo que el polímero precipita. Se filtra a vacío con una placa filtrante G-4, pesada previamente y después se seca en una estufa de vacío a 50°C hasta peso constante. Peso de polímero obtenido: 0,5410 g. Rendimiento en polímero: 18,03. Velocidad de polimerización: 22,6 mg/h 0,75%h.

Determinación gráfica de los tiempos de copolimerización

Conocidas las velocidades de homopolimerización de ambos comonómeros, bajo las mismas condiciones de reacción, se construye un diagrama representando en ordenadas los tiempos de

reacción en horas, y en abcisas los moles % de comonómeros en la mezcla de polimerización. La extensión de la copolimerización no debe llevarse más allá del 10% de rendimiento en polímero, necesitándose para obtener este rendimiento en poliestireno y poli(p-vinil-trans-estilbeno) 13 y 7 horas, respectivamente. Se traza una recta que una estos valores del tiempo de polimerización, representando en ordenadas a izquierda y derecha del diagrama. El tiempo de copolimerización de una mezcla determinada de comonómeros se calcula gráficamente trazando una paralela al eje de ordenadas, cuyo punto de corte con la recta nos indica el tiempo de copolimerización a emplear para que el rendimiento en copolímero sea aproximadamente igual al 10%, como se ha representado en la fig. 12 de la pág. 76.

Realización de la copolimerización del p-vinil-trans-estilbeno con estireno

Los ensayos de copolimerización se han realizado en matraces redondos de 100 ml con cierres esmerilado (N 29). Al cierre esmerilado va soldada una llave por la que se realiza la evacuación y llenado con nitrógeno. Para realizar todos los ensayos bajo las mismas condiciones se han introducido los comonómeros y el iniciador en matraces aforados de 50 ml, enrasándose después con benceno a 20°C. La evacuación y llenado con nitrógeno se ha realizado como indicamos en la pág. 60.

Transcurridos los tiempos de copolimerización correspondientes a cada mezcla de comonómeros, se interrumpe bruscamente la reacción de polimerización introduciendo los matraces en una mezcla de hielo-agua a 0°C. El polímero obtenido se precipita en 500-600 ml de metanol, se filtra con placa filtrante G-4 y se seca a vacío, hasta peso constante, a 50°C. Los resultados de los ensayos de copolimerización realizados se han reunido en la Tabla II .

Determinación de la composición de los copolímeros de pVE/E por espectrografía infrarroja

El primer paso para la caracterización de los copolímeros fue la realización de los espectros infrarrojos y su comparación con los de los homopolímeros correspondientes. En las páginas 76, 78 y 79 están representados los espectros de infrarrojos del poliestireno, copolímeros 2 y 6, respectivamente realizados en pastillas de BrK. El estudio cualitativo de estos espectros y su comparación con los espectros del poli(p-vinil-trans-estilbena) (pág. 71) y del monómero (pág. 42) nos permite observar la presencia de dos bandas características del p-vinil-trans-estilbena, a 965 cm^{-1} correspondiente a $R_1\text{-CH=CH-R}_2$ configuración trans, y a 820 cm^{-1} correspondiente a la sustitución 1,4 de uno de los anillos bencénicos, en los espectros de los copolímeros, cuya intensidad crece a medida que aumenta el porcentaje de p-vinil-trans-estilbena en la

mezcla de comonómeros. Este hecho nos hizo pensar en la posibilidad de determinar la composición de los copolímeros de pVE/E mediante la determinación cuantitativa de las bandas indicadas que aparecen en los espectros infrarrojos de los copolímeros, por aplicación de la ley de Lambert-Beer.

Determinación de la curva de contrastación

Para la aplicación práctica de la ley de Lambert-Beer necesitamos mantener un espesor de capa constante para todas las determinaciones. Esto no es posible de conseguir utilizando pastillas de BrK, por lo que es necesario realizar los espectros de infrarrojos en disolución utilizando una cubeta especial de placas de ClNa entre las que el espesor de la capa de disolución se mantiene constante. La elección del disolvente se realizó comparando los espectros de infrarrojos de una serie de buenos disolventes para los copolímeros, eligiéndose como más apropiado el sulfuro de carbono. En este disolvente se realizaron, en primer lugar, los espectros infrarrojos de los homopolímeros, en la zona de absorción comprendida entre 1100 y 750 cm^{-1} , representados en la pág. 80. El espectro a) corresponde al poliestireno y el b) al poli(p-vinil-trans-estilbeno), observándose en él perfectamente las bandas a 965 cm^{-1} y 820 cm^{-1} . La banda ancha, contenida en ambos espectros a unos 870 cm^{-1} corresponde al disolvente sulfuro de carbono.

Pero la aplicación directa de la ley de Lambert-Beer no se puede realizar si no se conoce, para cada muestra, el coeficiente de extinción molar. Sin embargo, si realizamos una serie de medidas con muestras cuya composición en el componente que origina la banda de absorción es perfectamente conocida, la ley de Lambert-Beer se simplifica a $E = \log I_0/I = \text{prop. } c$. Representando gráficamente $\log I_0/I$ en función de la concentración, obtenemos una recta de contrastación para las muestras de composición conocida.

La recta de contrastación se ha obtenido por determinación cuantitativa de los espectros infrarrojos de muestras de composición conocida de los homopolímeros y sus mezclas, realizados en disolución de S_2C . Las disoluciones se han preparado pesando aproximadamente 50 mg de cada muestra en matraces aforados y contrastados de 5 ml, enrasando con el disolvente, una vez disuelto el polímero, a $20^\circ C$. En la Tabla III (pág. 82) se han reunido los resultados obtenidos para la recta de contrastación. Para la banda a 820 cm^{-1} los resultados no son reproducibles, debido a la presencia próxima de la banda de absorción a 870 cm^{-1} del disolvente, por lo que para la obtención de la curva de contrastación se han empleado exclusivamente los resultados correspondientes a la banda 965 cm^{-1} . En la pág. 81 viene indicada la recta de contrastación obtenida representando gráficamente los valores de $\log I_0/I$ en función de la concentración de p-vinil-trans-estilbeno en m Moles/5 ml.

Determinación de la composición de los polímeros

En matraces aforados y contrastados de 5 ml, se pesan aproximadamente 50 mg de cada copolímero y se enrasan, una vez disueltos, con sulfuro de carbono a 20°C. Una vez realizados los espectros, algunos de los cuales se representan en la fig. de la pág.78 , se determinan gráficamente los valores de I_0 e I . Para conocer la concentración en pVE se llevan los valores de $\log I_0/I$ a la recta de contrastación, leyéndose en abcisas la concentración correspondiente. En la Tabla IV de la pág. 85 se han reunido los resultados obtenidos en la determinación de la composición de los copolímeros, en moles % de unidades estructurales de pVE (m_1). Para el cálculo de m_1 se han seguido los siguientes pasos: Conocida la concentración de pVE en m Moles/5 ml se transforma en mg/5 ml (columna 4). Este valor se resta a la pesada de copolímero (columna 5), obteniendo así la concentración de estireno en el copolímero en 5 ml (columna 6), que se transforma en mMoles/5 ml (columna 7). Los moles % de pVE en cada copolímero (m_1) es ahora fácil de calcular mediante la relación:

$$m_1 = \text{moles \% de pVE} = \frac{\text{mMoles pVE/5 ml (columna 3)}}{\text{mMoles pVE/5 ml + mMoles E/5 ml (columna 8)}} \cdot 100$$

Determinación de los parámetros de copolimerización por el método gráfico de Fineman y Ross

Mediante la determinación cuantitativa de los espectros infrarrojos de los copolímeros de pVE/E hemos calculado su composición y por tanto podemos aplicar el método de Fineman y Ross (50) para lo que se necesitan los datos indicados en la Tabla V de la pág. 86 .

Representando gráficamente $F/f \cdot (f-1)$ en ordenadas y F^2/f en abscisas se obtiene una recta, representada en la fig. 19 de la pág. 84 , cuya ordenada en el origen es $r_2 = 0,34$ y a cuya pendiente corresponde el valor $r_1 = 5,0$. Representando ahora gráficamente los valores de $f-1/F$ en ordenadas y los de f/F^2 en abscisas, se obtiene una recta, representada en la fig. 20 de la pág. 87 , cuya ordenada en el origen tiene el valor $r_1 = 6,0$ y cuya pendiente es $r_2 = 0,36$. Para ambas determinaciones se ha calculado el error cuadrático medio, siendo los valores finales para los parámetros de copolimerización del sistema p-vinil-trans-estilbeno (r_1)-estireno (r_2) en disolución de benceno a 60°C:

$$r_1 = 5,5 \pm 0,5 ; \quad r_2 = 0,36 \pm 0,02$$

Diagrama de copolimerización

Conocidas la composición de los copolímeros en moles % de cada uno de los componentes, m_1 y m_2 , y las concentraciones también en moles % de cada uno de los monómeros en la mezcla de comonómeros, M_1 y M_2 , podemos construir el diagrama de copoli-

merización representando gráficamente en abcisas la fracción molar de uno de los comonómeros en la mezcla de monómeros $M_1/M_1 + M_2$ y en ordenadas la fracción molar del mismo componente en los copolímeros $m_1/m_1 + m_2$. El diagrama de copolimerización así obtenido está representado en la figura 21 (página 88).

RESULTADOS

Resultado de la polimerización del p-vinil-estilbeno

Peso de polímero obtenido

0,2170 g

Rendimiento en polímero

36,6%

Velocidad de polimerización

9,0 mg/h 1,49% h

Caracterización del poli(p-vinil-trans-estilbeno)

La caracterización se ha realizado por espectrografía infrarroja, ensayos de solubilidades y determinación de la viscosidad intrínseca.

Espectrografía infrarroja

Las bandas más características del espectro infrarrojo del poli(p-vinil-trans-estilbeno), representado en la figura 10 de la pág. 73, son las siguientes:

3050	cm ⁻¹	CH aromático
2990	"	grupo -CH ₂ -
1605	"	
1515	"	-C=C- del esqueleto aromático
1500	"	
1450	"	flexión del grupo -CH ₂ -
1180	"	
1075	"	CH de las sustituciones de los anillos bencénicos
1030	"	
965	"	R ₁ -CH=CH-R ₂ configuración trans
870	"	
820	"	Sustitución 1,4
755	"	
690	"	Monosustitución

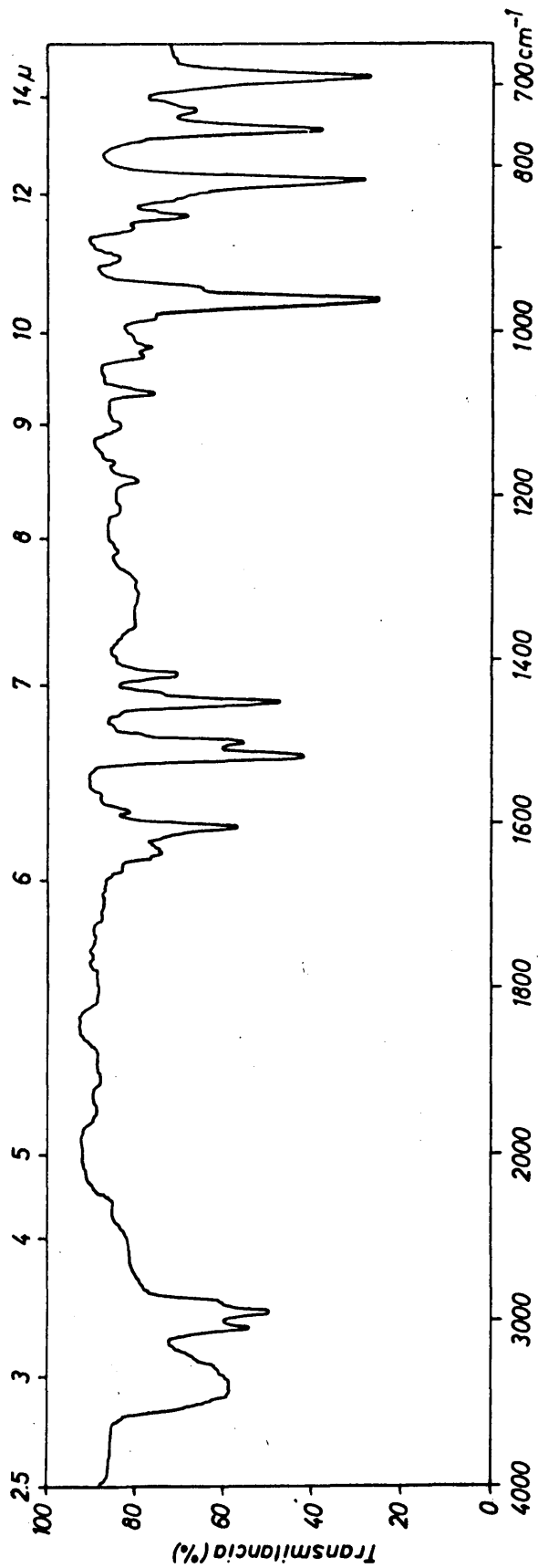


Fig. 10.- IR del poli(p-vinil-trans-estilbeno)

T A B L A I

Solubilidad del poli(p-vinil-trans-estilbeno)

Disolvente	En frio	En caliente	Observaciones
Benceno	+		Quedan particulas insolubles
Tolueno	+		" " "
Clorobenceno	+		" " "
Acetona	+	algo	
Metil-etil-cetona	-	hincha	
Acetato de etilo	-	+	
Dioxano	-	poco	
THF	+		Quedan particulas insolubles
DMF	-	poco	
DMSO	-	"	
CH ₂ Cl ₂	+		Quedan particulas insolubles
CHCl ₃	+		" " "
CCl ₄	+		" " "
CHCl ₂ -CH ₂ Cl	+		" " "
S ₂ C	+		" " "

THF = tetrahidrofurano; DMF = dimetilformamida; DMSO = dimetil-sulfóxido; + = soluble; - = insoluble.

Fig. 11.- Determinación gráfica de la viscosidad intrínseca del poli(p-vinil-trans-estilbeno)

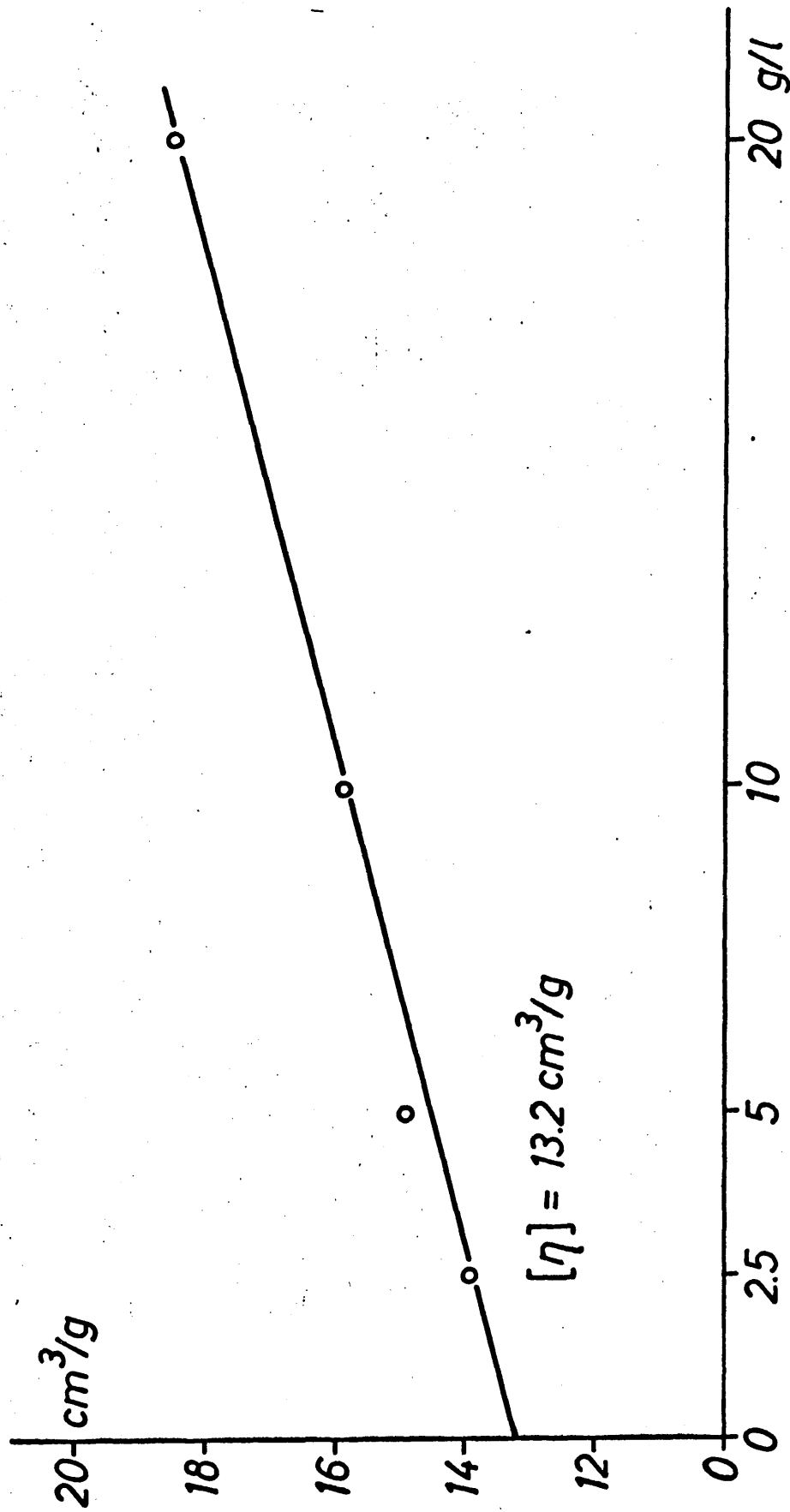
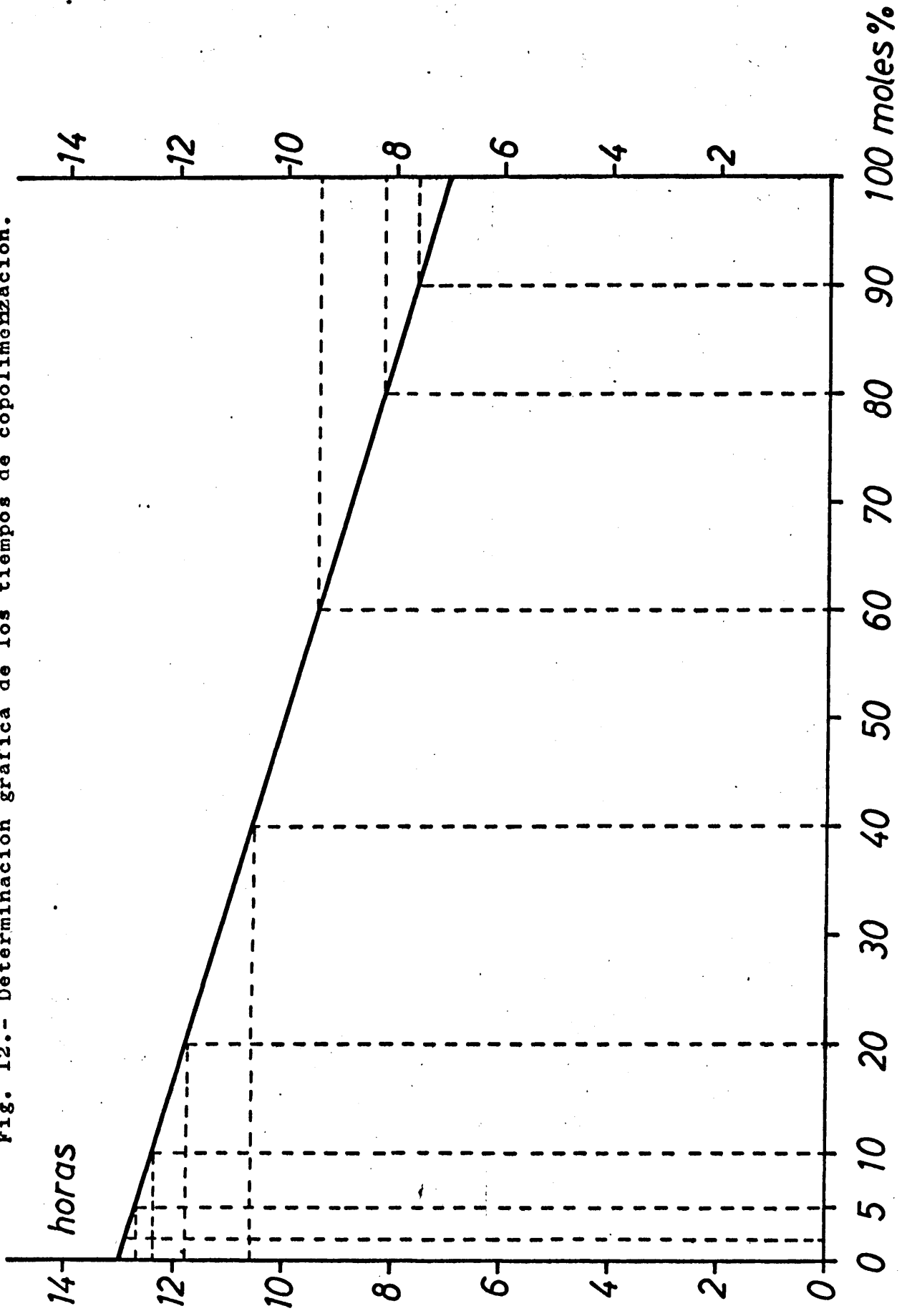


Fig. 12.- Determinación gráfica de los tiempos de copolimerización.



T A B L A II

Copolimerización por vía radical del p-vinil-estilbena (pVE) con estireno (E) en disolución de benceno a 60°C utilizando 0,5 moles % de AIBN como iniciador.

Copolímero Nr.	pVE moles %	pVE gramos	E Moles %	E gramos	AIBN mg	Tiempo horas	Rendimiento %	V de polimeri- zación (% h)
2	2	0,117	98	2,883	23,0	13	10,2	0,78
3	5	0,284	95	2,716	22,5	13	10,3	0,79
4	10	0,542	90	2,458	2,15	12,5	10,5	0,84
5	20	0,994	80	2,006	20,0	12	6,9	0,58
6	40	1,708	60	1,292	17,0	10,5	9,0	0,86
7	60	2,244	40	0,756	15,0	9,5	11,5	1,21
8	80	2,664	20	0,336	13,0	8,5	11,0	1,29

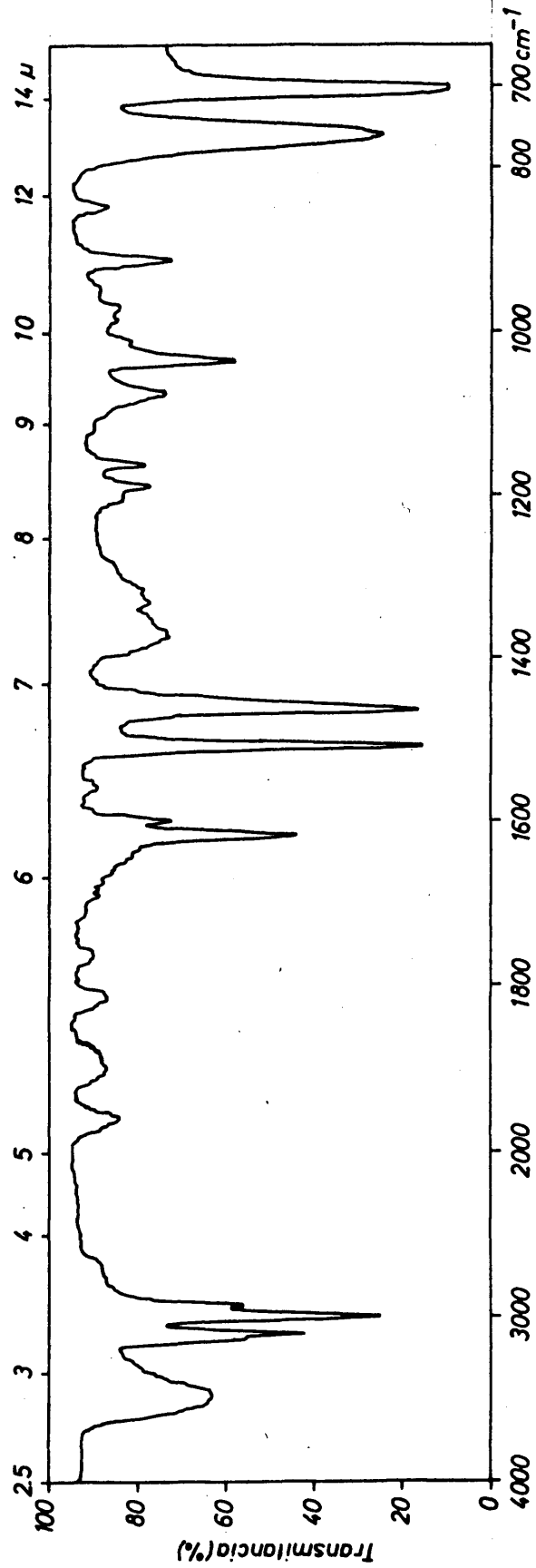


Fig. 13.- IR del poliestireno

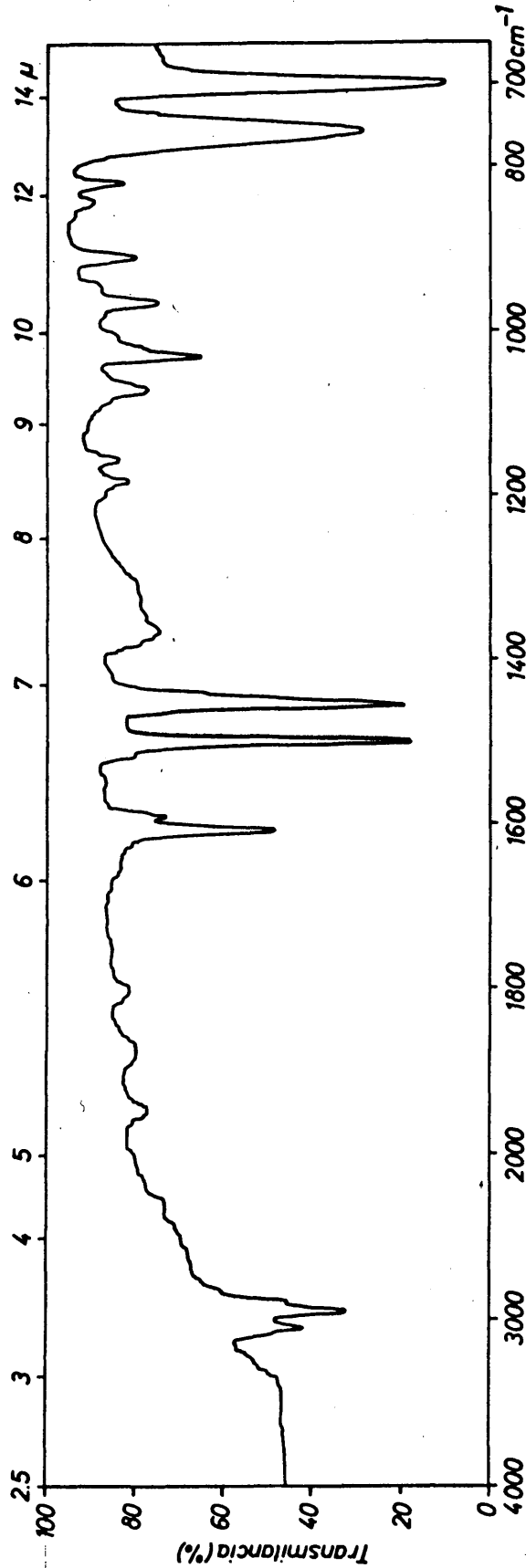


Fig. 14.- IR del copolímero de pVE/E nº2

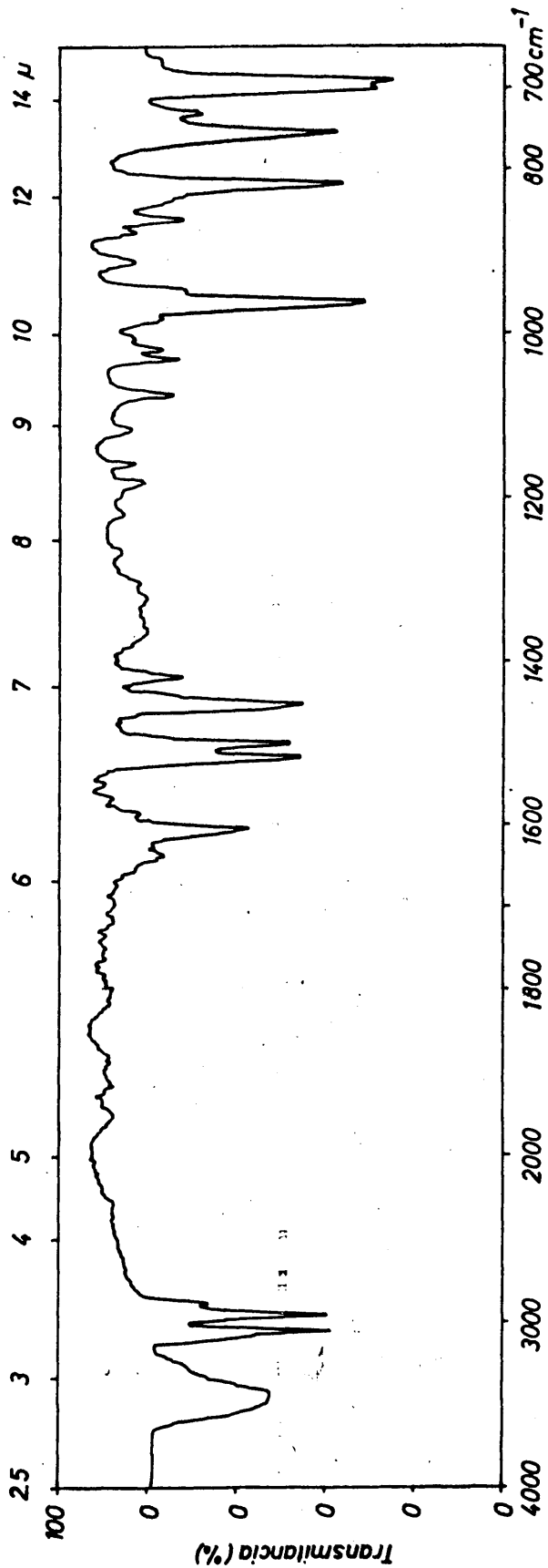


Fig. 15.- IR del copolímero de pVE/E nº 6

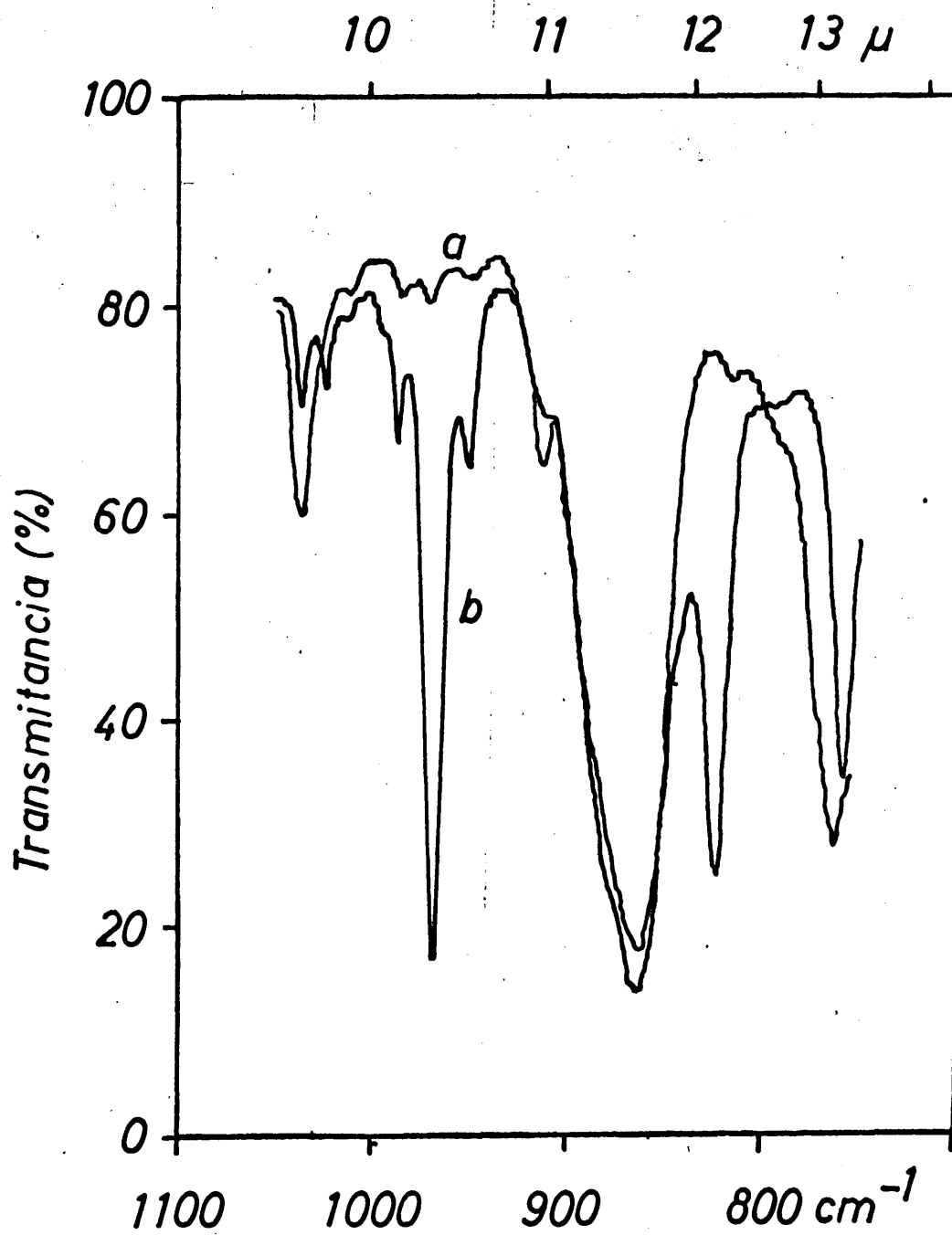


Fig. 16.- IR en disolución de S₂C

a) Poliestireno

b) Poli(p-vinil-trans-estilbeno)

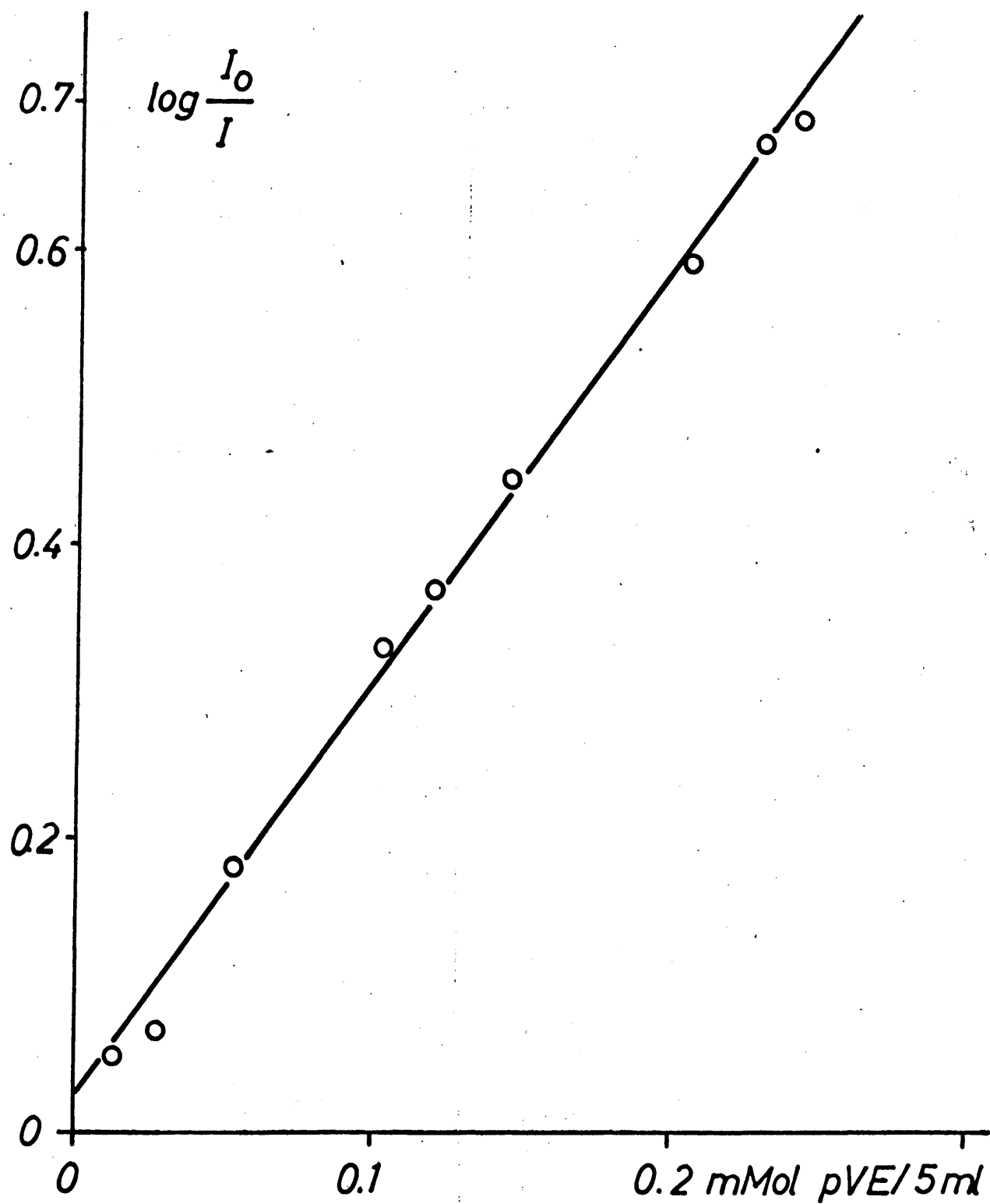


Fig. 17.- Recta de contrastación para la determinación cuantitativa de la composición de los copolímeros de pVE/E por espectrografía de infrarrojos.

T A B L A III

Determinación cuantitativa de los espectros infrarrojos de mezclas de homopolímeros de p-vinil-estilbena y estireno. (Curva de contrastación, bandas a 965 y 820^x cm⁻¹)

Nr.	Muestra p(pVE) mg	poli(E) mg	Peso total mg	pVE mMol/5ml	Banda a 965 cm ⁻¹ Log I _o /I	Banda a 820 cm ⁻¹ Log I _o /I
1	0	50,3	50,3	0	0,0237	0
2	2,5	48,0	50,5	0,0121	0,0518	0,0116
3	5,5	46,5	52,0	0,0266	0,0693	0,0237
4	11,0	40,5	51,5	0,0533	0,1800	0,1004
5	21,1	30,0	51,1	0,1023	0,3289	0,1565
6	24,5	26,5	51,0	0,1188	0,3680	0,1821
7	29,8	22,7	52,5	0,1445	0,4447	0,2450
8	42,3	16,7	59,0	0,2051	0,5921	0,3259
9	44,5	7,3	51,8	0,2157	0,6310	0,3543
10	47,2	2,7	49,9	0,2288	0,6737	0,3822
11	50,1	0	50,1	0,2429	0,6895	0,4120

^xLos resultados correspondientes a la banda a 820 cm⁻¹ no son reproducibles debido a que el disolvente (S₂C) presenta una absorvancia intensa en las proximidades.

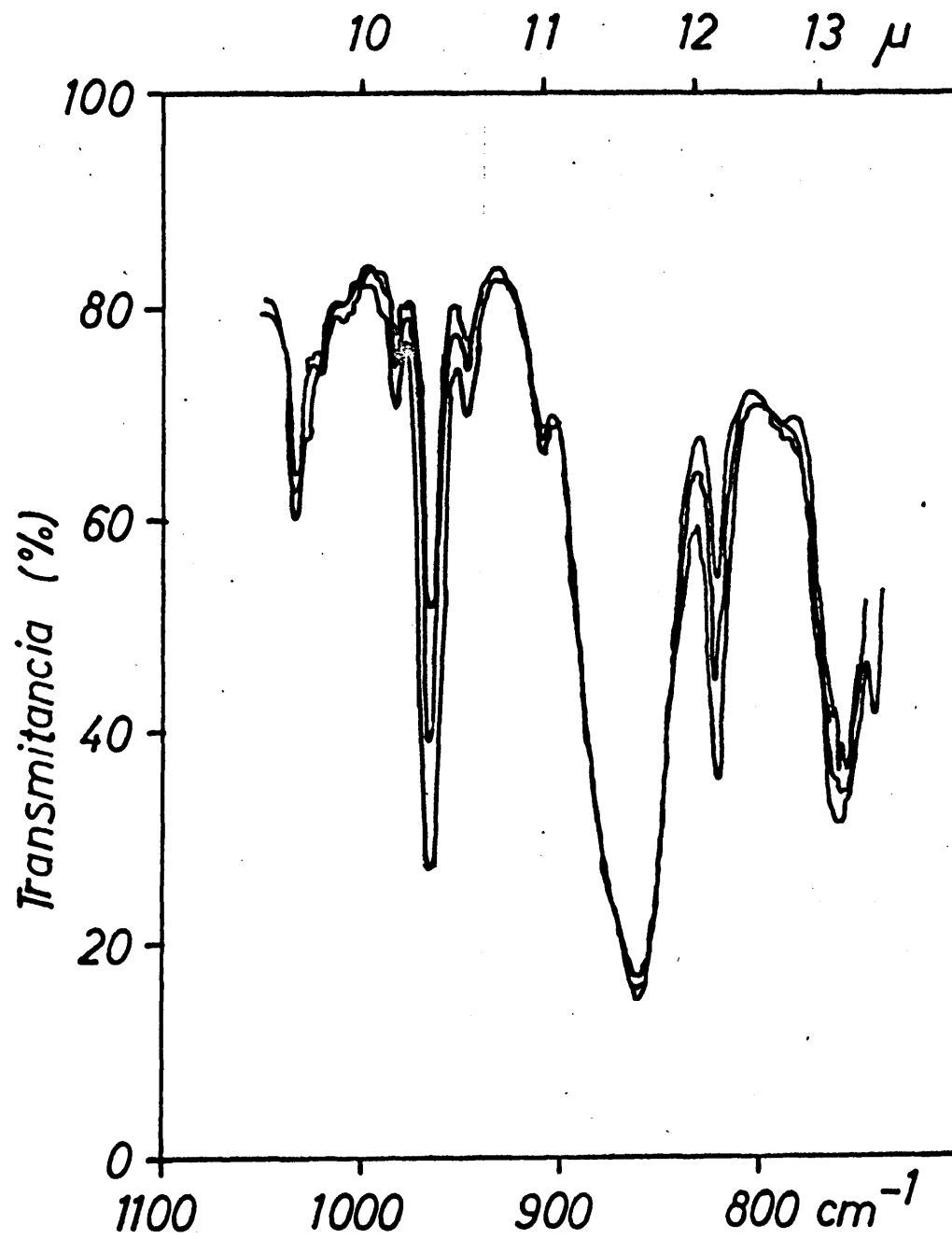


Fig. 18.- IR de algunos copolímeros de pVE/E tomados en disolución de sulfuro de carbono.

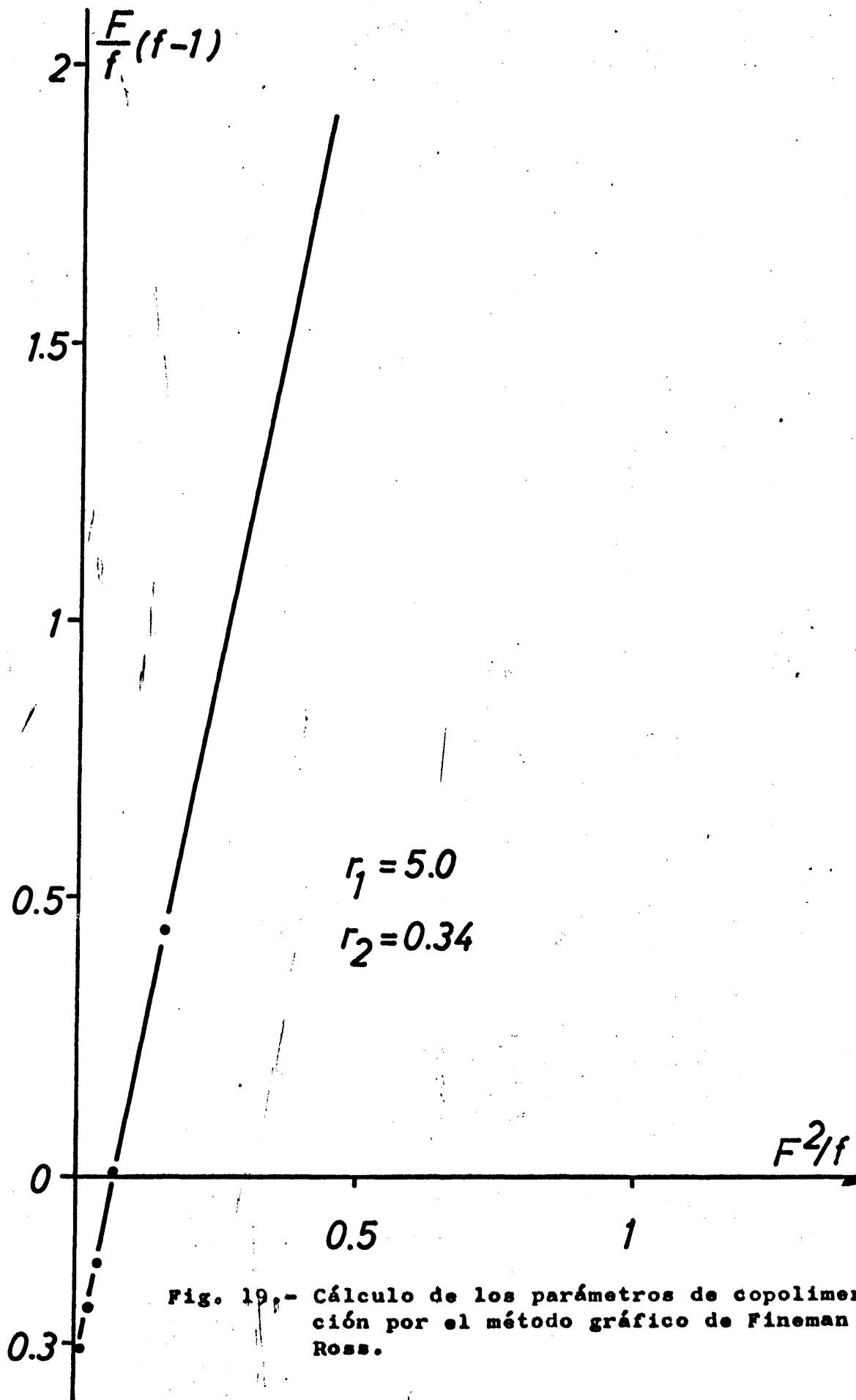


Fig. 19.- Cálculo de los parámetros de copolimerización por el método gráfico de Fineman y Ross.

T A B L A IV

Determinación cuantitativa de los espectros infrarrojos de los copolímeros de pVS/E
(banda a 965 cm^{-1})

cop. Nr.	$\log I_0/I$	mMoles pVS en 5 ml	mg pVS en 5 ml	Cop. mg/5ml	E mg/5ml	mMoles E en 5 ml	pVS + E mMol/5ml	pVS moles % (m_1)
2	0,092	0,024	5,0	48,2	43,2	0,415	0,439	5,5
3	0,210	0,066	13,6	51,0	37,4	0,359	0,425	15,5
4	0,334	0,110	22,7	50,2	27,5	0,264	0,374	29,4
5	0,483	0,163	33,6	50,1	16,5	0,158	0,321	50,8
6	0,606	0,207	42,7	50,0	7,3	0,070	0,277	74,7
7 ^x	0,602	0,205	42,3	49,7	7,4	0,071	0,276	74,3
8	0,656	0,224	46,2	49,8	3,6	0,0346	0,259	86,5

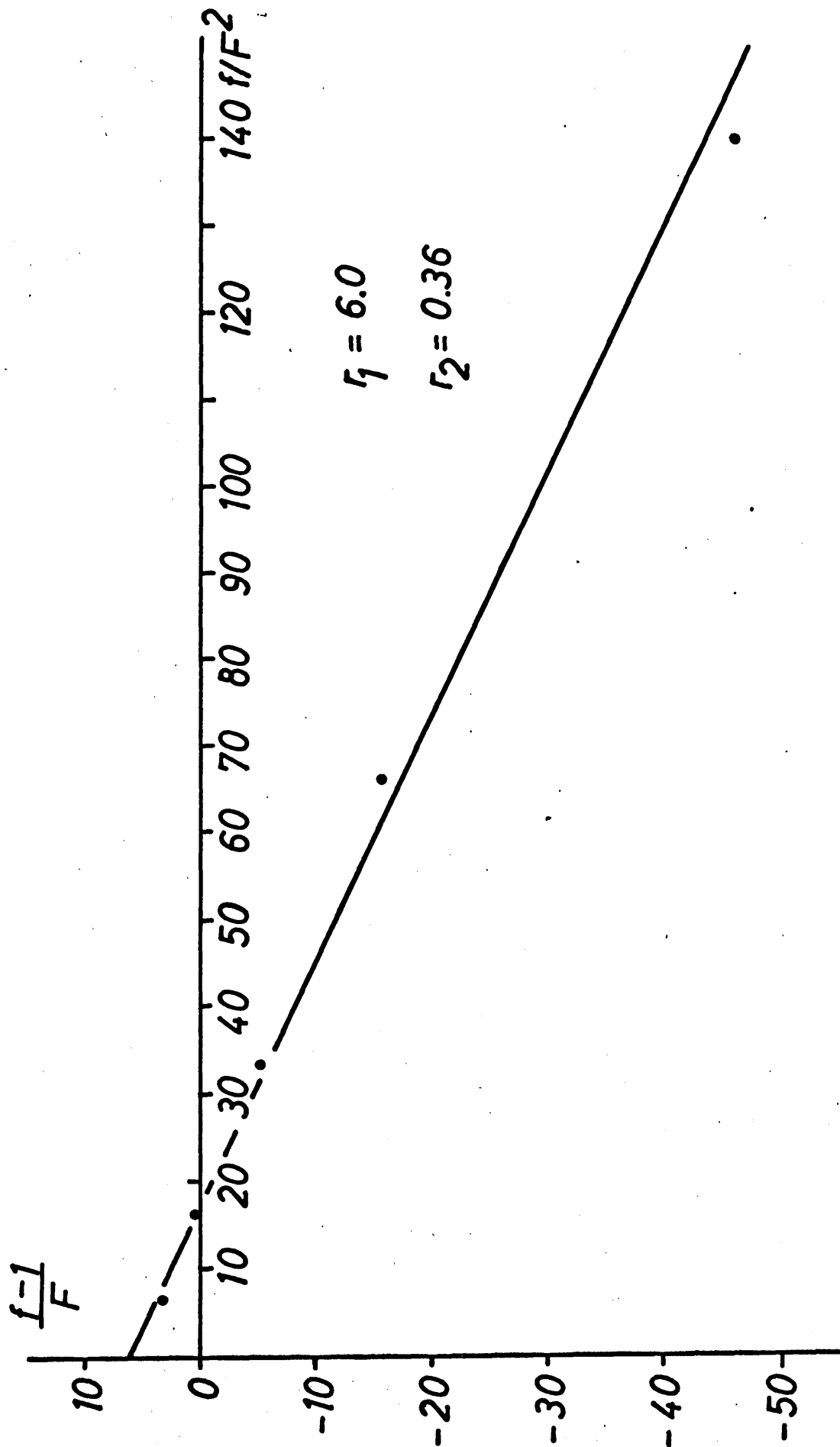
^xLos datos correspondientes al copolímero 7 no son reproducibles, debido probablemente a errores experimentales.

T A B L A V

Datos para la determinación de los parámetros de copolimerización por el método gráfico de Fineman y Ross.

Cop. Nr.	2	3	4	5	6	8
M_1	2,0	5,0	10,0	20,0	30,0	80,0
M_2	98,0	95,0	90,0	80,0	60,0	20,0
$F=M_1/M_2$	0,0204	0,0527	0,1111	0,250	0,667	4,0
m_1	5,5	15,5	29,4	50,8	74,7	86,5
m_2	94,5	84,5	70,6	49,2	25,3	13,5
$f=m_1/m_2$	0,0582	0,1835	0,4165	1,031	2,955	6,41
$f - 1$	-0,9418	-0,8165	-0,5835	+0,031	1,955	5,41
F/f	0,351	0,287	0,267	0,2425	0,226	0,624
$F/f \cdot (f-1)$	-0,331	-0,235	-0,156	+0,0075	0,441	3,47
F^2	0,000415	0,00277	0,0123	0,0622	0,445	16,0
F^2/f	0,00713	0,0151	0,0295	0,0603	0,151	2,50
f/F^2	140,0	66,4	33,9	16,6	6,63	0,4
$f-1/F$	-46,2	-15,5	-5,25	0,124	2,94	1,35

Fig. 20.- Cálculo de los parámetros de copolimerización por el método gráfico de Fineman y Ross.



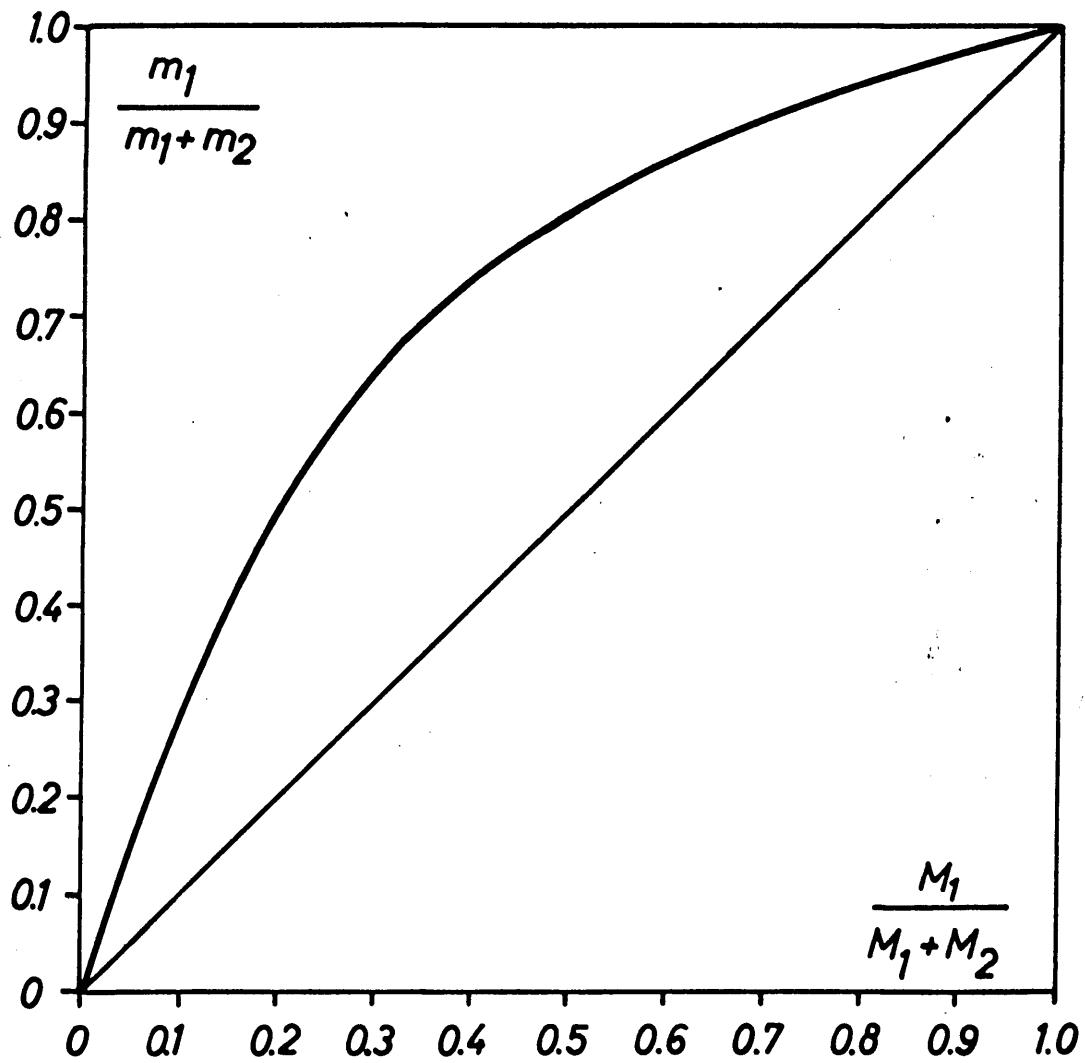
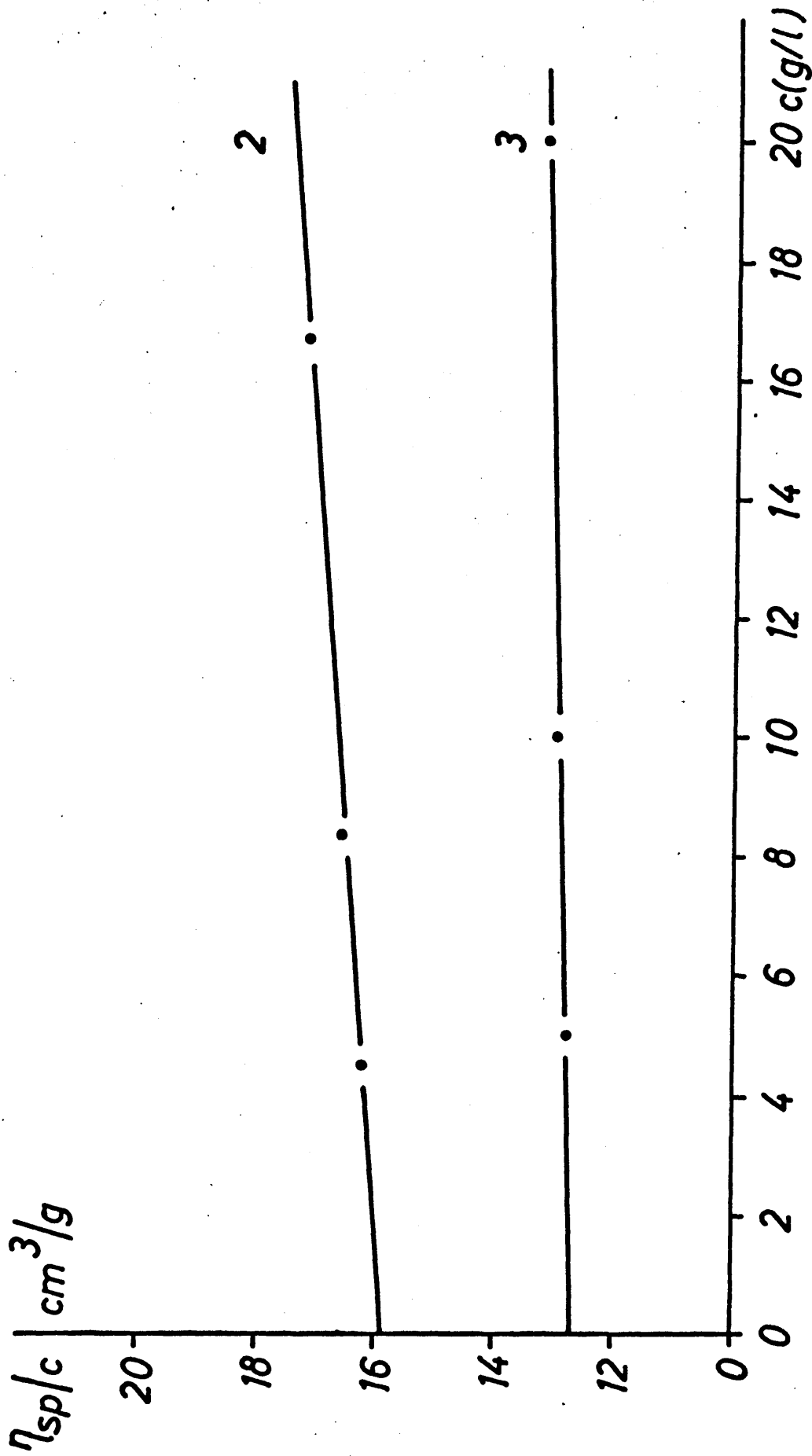


Fig. 21.-
 Diagrama de copolimerización del sistema
 p-vinil-estilbeno (M_1) / estireno (M_2)

Fig. 22.- Viscosidad intrínseca de los copolímeros de pVE/E núms. 2 y 3



Caracterización de los copolímeros de pVE/E

La caracterización de los copolímeros se ha realizado mediante espectrografía infrarroja, ensayos de solubilidades y determinación de las viscosidades intrínsecas.

Espectrografía infrarroja

En las págs. 77 y 78 se pueden observar los espectros de varios copolímeros de pVE/E. Por comparación con los espectros de ambos homopolímeros (págs. 73) se pueden destacar como bandas más significativas las siguientes:

3050-3100 cm^{-1}	CH de anillo aromático
2950 "	grupo CH_2
2800-2850 "	CH alifático
1600-1610 "	
1500-1510 "	-C=C- del esqueleto del anillo
1450-1460 "	flexión $-\text{CH}_2-$
965 "	$\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2$ configuración trans
820 "	1,4 disustitución
760 "	
700 "	monosustitución

Ensayos de solubilidades de los copolímeros pVE/E

Los copolímeros de pVE/E presentan una solubilidad muy semejante a la de los homopolímeros (véase Tabla I, pág. 74), siendo fácilmente solubles en hidrocarburos aromáticos (benceno,

tolueno, clorobenceno), tetrahidrofurano, cloroformo, sulfuro de carbono; menos solubles en hidrocarburos clorados (tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, tricloroetileno) y disolventes polares (dimetilformamida, dioxano, dimetilsulfóxido) y completamente insolubles en alcoholes y dietiléter. Como en el caso del poli(p-vinil-trans-estilbeno) quedan partículas insolubles cuyo porcentaje aumenta con el % de pVE en el copolímero.

Determinación de las viscosidades intrínsecas

Las medidas de viscosidades se han realizado con un viscosímetro Ostwald de 0,3 mm de diámetro capilar en disolución de benceno y a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1$. La viscosidad intrínseca se ha determinado gráficamente representando los valores de la viscosidad específica dividida por la concentración (η_{sp}/c) en función de la concentración y extrapolando a concentración cero. Los valores así obtenidos para los distintos copolímeros son los siguientes:

<u>Copolímero</u>	<u>Viscosidad intrínseca (cm^3/g)</u>
2	15,8
3	12,7
4	12,5
5	12,0
6	12,1
8	10,6

Las representaciones gráficas de las medidas de viscosidades correspondientes se encuentran en las páginas 89, 93 y 94.

Los valores tan reducidos de las viscosidades intrínsecas nos hace suponer que los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos son bastante bajos. Para tener una idea del orden de magnitud se ha determinado el peso molecular del poliestireno obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización (véase pág.97). Para ello se calculó la viscosidad intrínseca del poliestireno en benceno a 20°C, cuya determinación gráfica viene representada en la página 96, obteniéndose el valor:

$$[\eta] = 14,2 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Conocido el valor de la viscosidad intrínseca se puede determinar el peso molecular utilizando la ecuación de Staudinger modificada por W. Kuhn (54):

$$[\eta] = K_m \cdot M^\alpha \quad (1)$$

Los valores de dichas constantes determinadas para el poliestireno en benceno y a 20°C se han tomado de la bibliografía (55):

$$K_m = 1,23 \cdot 10^{-2} \quad \alpha = 0,72$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (1) así como el de la viscosidad intrínseca encontrada para el poliestireno:

$$14,2 = 1,23 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,72}$$

Fig. 23.- Viscosidad intrínseca de los copolímeros de pVE/E núms. 4 y 5.

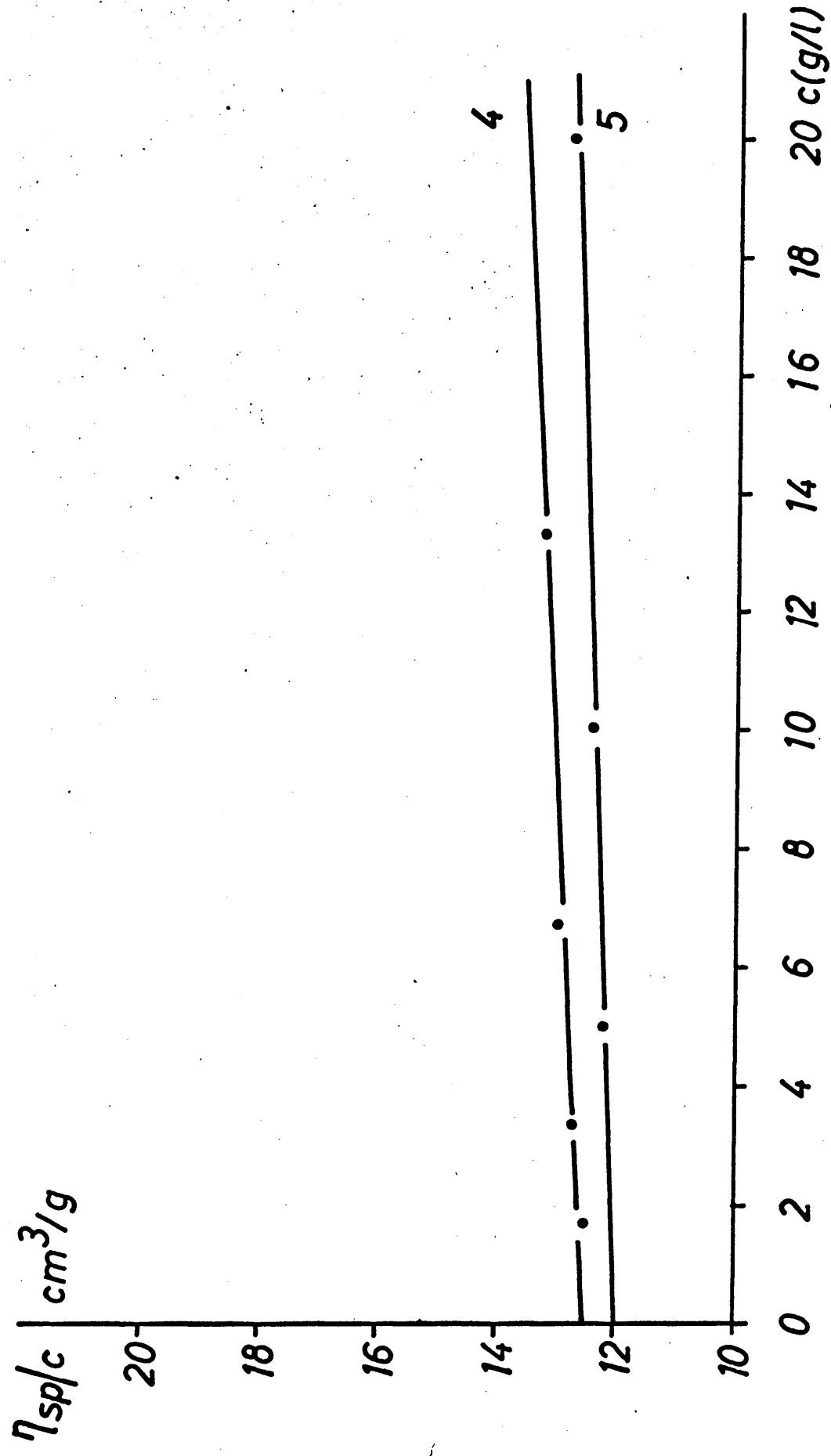


Fig. 24.- Viscosidad intrínseca de los copolímeros de pVE/E núms. 6 y 8.

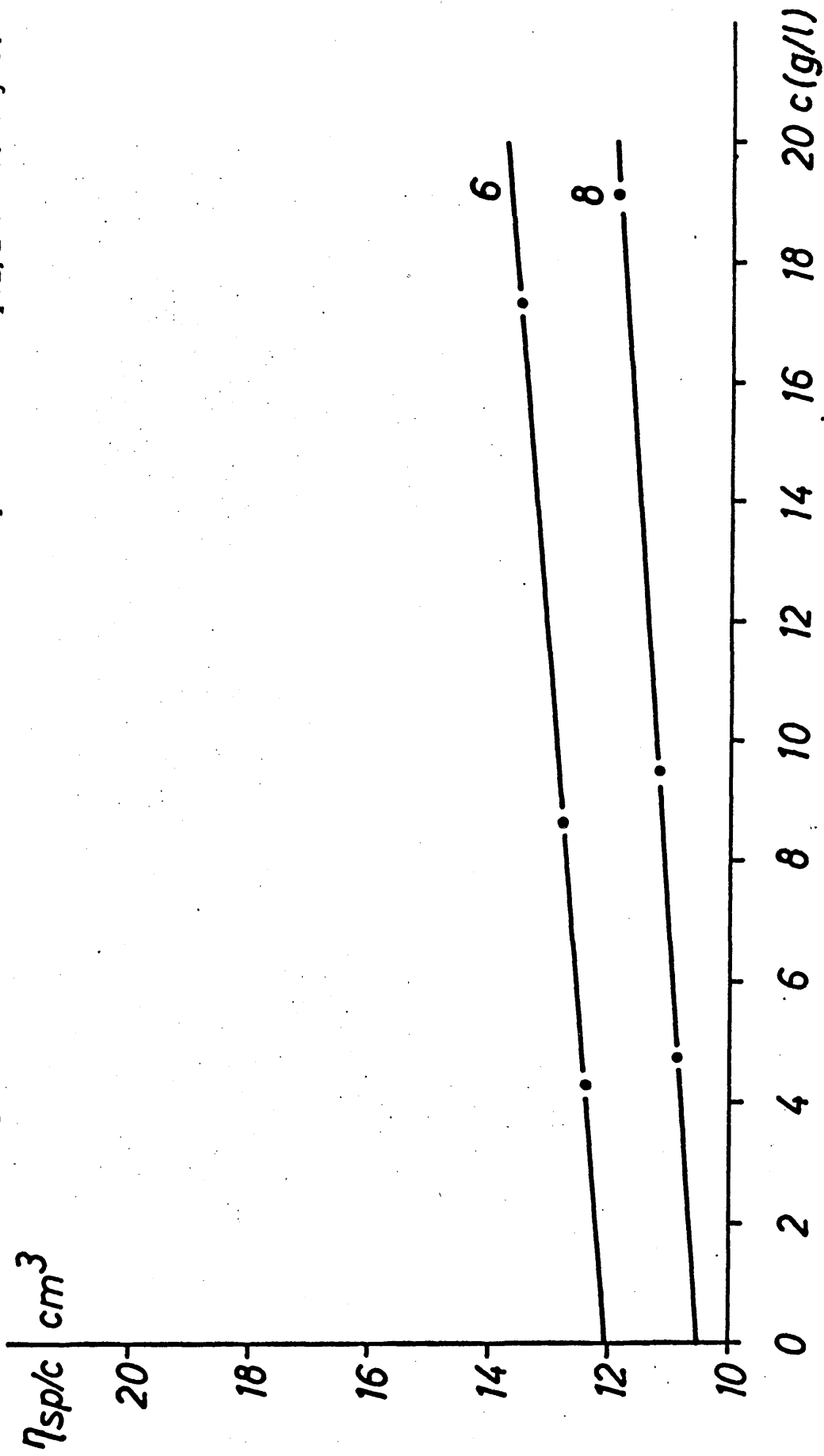
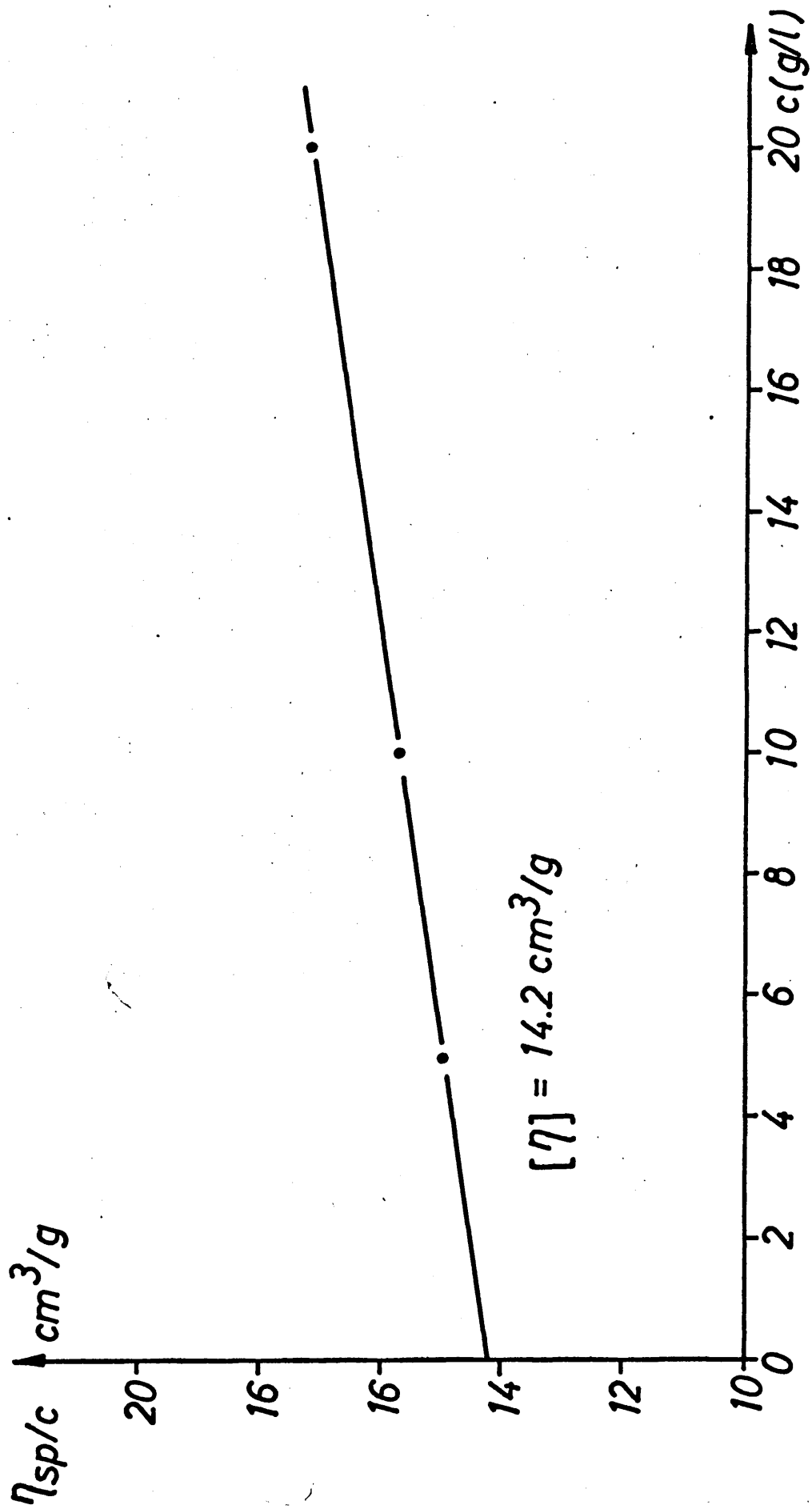


Fig. 25.- Viscosidad intrínseca del poliestireno



Despejando el valor del peso molecular y tomando logaritmos se obtiene:

$$\bar{M} = 17.800$$

Aunque para la determinación de los pesos moleculares de los copolímeros de pVE/E no podemos utilizar los mismos valores de K_m y alfa en la ecuación (1), sin embargo, los valores de las viscosidades intrínsecas encontrados para los copolímeros nos hace suponer que sus pesos moleculares deberán estar comprendidos entre 15 y 30.000.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la polimerización por vía radical del p-vinil-trans-estilbena habíamos apuntado la posibilidad, debido a la tetrafuncionabilidad del monómero, de que el doble enlace correspondiente al estilbena tomara también parte activa durante la reacción de polimerización. Una vez realizada la polimerización se pudo comprobar que ésta transcurre exclusivamente por el grupo vinilo. Los espectros infrarrojos de los homopolímeros obtenidos presentan una banda a 965 cm^{-1} característica del doble enlace estilbena, configuración trans, y de ellos han desaparecido las bandas características del grupo vinilo, como fácilmente podemos comprobar si examinamos comparativamente los espectros de infrarrojos del monómero (pág. 46) y del homopolímero (pág. 72). Otro hecho que nos demuestra que la homopolimerización tiene lugar tan solo a través del grupo vinilo es la buena solubilidad de los polímeros en disolventes orgánicos (véase pág. 74), es decir, que los homopolímeros obtenidos son lineales. Sin embargo, los ensayos de solubilidades, nos permitieron poner de manifiesto la existencia de una pequeña fracción prácticamente despreciable, de polímero insoluble y, por tanto, entrecruzado. La formación de polímero entrecruzado durante la reacción de polimerización suponemos será debida, más que a una

participación real del doble enlace del estilbena en la reacción de polimerización, a reacciones de transferencia de cadena.

Comparando las velocidades de polimerización, determinadas bajo las mismas condiciones de reacción, para el p-vinil-trans-estilbena y para el estireno se pone de manifiesto que el p-vinil-trans-estilbena polimeriza, aproximadamente, dos veces más rápidamente que el estireno, lo cual es debido a la influencia del sistema resonante anillo bencénico-doble enlace del estilbena-anillo benceno sobre el grupo vinilo en posición para.

El monómero p-vinil-trans-estilbena se puede recuperar, una vez realizada la polimerización, por recristalización en metanol. Una vez separado el polímero queda disuelto en el medio de precipitación y de él se aísla eliminando el disolvente hasta sequedad.

Debido a la tetrafuncionabilidad del monómero p-vinil-trans-estilbena, su copolimerización con otros monómeros vinílicos podría originar productos entrecruzados si el doble enlace estilbena tomaba parte en la reacción de polimerización. En la copolimerización del p-vinil-trans-estilbena por vía radical en disolución de benceno se han obtenido copolímeros lineales, es decir, la polimerización sólo ha tenido lugar por los grupos vinilo de ambos comonómeros. Los ensayos de solubilidad (pág. 90) nos demuestran que los copolímeros son lineales, al ser solubles en diversos disolventes orgánicos. Sin embargo, el mejor

argumento para demostrar que la copolimerización sólo tiene lugar por el grupo vinilo nos lo ofrece los estudios de espectrografía de infrarrojos. En los espectros de infrarrojos de los copolímeros de p-vinil-trans-estilbeno con estireno (véase páginas 77 y 78) podemos observar perfectamente la banda a 965 cm^{-1} que corresponde a la configuración trans de doble enlace estilbeno. La aparición de partículas insolubles en los ensayos de solubilidades realizados con los copolímeros, que corresponden a polímero entrecruzado, suponemos será debido a reacciones de transferencia de cadena mas que a una participación real del doble enlace estilbeno durante la copolimerización.

Los espectros de infrarrojos de los copolímeros de p-vinil-trans-estilbeno con estireno muestran dos bandas características a 965 cm^{-1} del doble enlace estilbeno configuración trans, y a 820 cm^{-1} de la sustitución 1,4 de uno de los anillos bencénicos del p-vinil-trans-estilbeno. La determinación cuantitativa de estas bandas nos permitió por aplicación de la ley de Lambert-Beer, calcular la composición de los copolímeros. Debido a que la velocidad de polimerización del p-vinil-trans-estilbeno es mayor que la del estireno en la formación de la cadena del copolímero tomará parte más a menudo la unidad estructural del monómero más reactivo. Así en la Tabla IV de la pág. 85 , podemos ver cómo una determinada mezcla de comonómero origina un copolímero en el que la proporción de unidades estructurales de p-vinil-trans-estilbeno aumenta considerablemente.

Conocida la composición de los copolímeros hemos realizado el diagrama de copolimerización, representado en la pág. 88 . Debido a la forma de la curva podemos afirmar que los parámetros de copolimerización son ambos positivos y el correspondiente al p-vinil-trans-estilbena mucho mayor que el del estireno. Además como no existen ningún punto de corte de la curva con la diagonal del diagrama la copolimerización no presenta ningún azeotropo.

Los parámetros de copolimerización se han determinado por el método gráfico de Fineman y Ross. Para ello se han calculado los datos necesarios representados en la Tabla V y a partir de estos los parámetros de copolimerización se han obtenido como ordenadas en el origen y pendientes de las rectas representadas en las figuras 19 y 20. Los valores encontrados para la copolimerización del p-vinil-trans-estilbena con estireno en disolución de benceno a 60°C utilizando AIBN como iniciador han sido los siguientes:

$$r_1 = 5,5 \pm 0,5 \quad \text{para el p-vinil-trans-estilbena}$$

$$r_2 = 0,36 \pm 0,02 \quad \text{para el estireno}$$

Como la copolimerización se lleva tan solo hasta un 10%, aproximadamente, de rendimiento en polímero, una vez realizada la polimerización permanecen sin reaccionar la mayor parte de los comonómeros empleados. Como en el caso de la homopolimerización del p-vinil-trans-estilbena es también posible en la

copolimerización del monómero con estireno, la recuperación del p-vinil-trans-estilbena, por recristalización, una vez separado el copolímero por filtración.

La caracterización de los homopolímeros del p-vinil-trans-estilbena y de sus copolímeros con estireno se realizó, además de los ensayos de solubilidades y de los estudios de espectrografía de infrarrojos ya citados, mediante la determinación gráfica (véanse págs. 89, 93 y 94) de las viscosidades intrínsecas. Los valores encontrados, relativamente bajos, nos hacen prever que los polímeros obtenidos tendrán un peso molecular bajo. Como no conocemos la ecuación viscosimétrica para cada uno de los copolímeros obtenidos se ha determinado el peso molecular del poliestireno, obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización, a partir de su ecuación viscosimétrica (véase pág. 92.

$$14,2 = 1,23 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}^{0,72}$$

(los valores de las constantes han sido tomados de la bibliografía); encontrándose un valor para el peso molecular promedio en peso:

$$\bar{M} = 17.800$$

Como los valores de las viscosidades intrínsecas de los homopolímeros y copolímeros están comprendidos entre 10,6 y 15,8 cm³/g (véase pág. 93), suponemos que los pesos moleculares deberán oscilar entre 15 y 30.000.

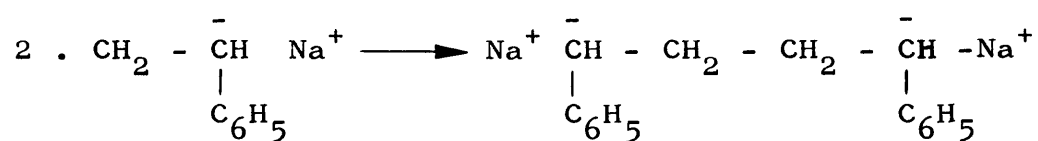
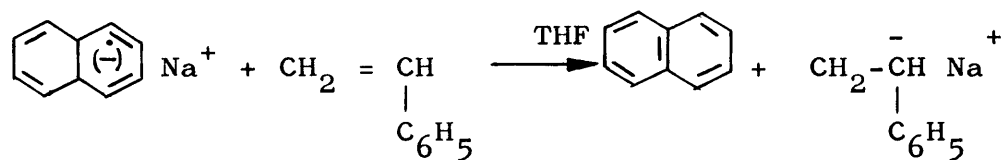
C A P I T U L O I I I

COPOLIMERIZACION ANIONICA DE INJERTO

Desde los trabajos de D. Braun y W. Neumann (14) se conoce que los aductos monometálicos y dimetálicos del trans-estilbena inician la polimerización aniónica de los monómeros acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno, por un mecanismo en el que el iniciador transfiere un electrón a una molécula de monómero, adicionándose a ésta, sucesivamente, otras moléculas de monómero, para dar lugar a la cadena polimérica, a cuyos extremos no se encuentra unido el resto del iniciador. El mecanismo de esta polimerización aniónica por transferencia electrónica es análogo al que tiene lugar en la polimerización aniónica utilizando sodio naftaleno como iniciador.

El sodio-naftaleno se puede considerar como un radical-anión (56, 57) el cual contiene en su orbital π libre el electrón que le ha comunicado el sodio. En la polimerización aniónica de estireno con sodio-naftaleno (58), el iniciador transfiere a una molécula de estireno el electrón que ha recibido del sodio, originándose un radical anión, el cual es inestable

y se dimeriza con facilidad para dar el correspondiente dianión:



A ambos extremos del dianión se adicionan ahora, sucesivamente, moléculas de estireno originándose así la cadena polimérica. Por adición de monómero estireno a una disolución de sodio-naftaleno en tetrahidrofurano, de color verde intenso, se origina inmediatamente un cambio de coloración pasando el color verde intenso a rojo oscuro originado por los extremos aniónicos de las cadenas de polímero en crecimiento. Esta coloración se mantiene hasta que los extremos activos de las cadenas se destruyen por la adición de alcohol, agua o por la acción del oxígeno atmosférico. La polimerización aniónica transcurre hasta que todo el monómero se ha consumido, permaneciendo en el seno de la disolución los extremos aniónicos de las cadenas poliméricas, cuya actividad queda demostrada no sólo por la permanencia de la coloración roja, sino también por que la adición de una nueva cantidad de monómero, hace que

la reacción de polimerización aniónica prosiga, creciendo las cadenas indefinidamente. Por este motivo se habla de polímeros vivos y de polimerización estequiométrica, ya que la polimerización viva nos permite obtener, con una mezcla ideal de iniciador y monómero, polímeros que poseen una uniformidad molecular muy grande y cuyo grado de polimerización se puede determinar por la relación sencilla:

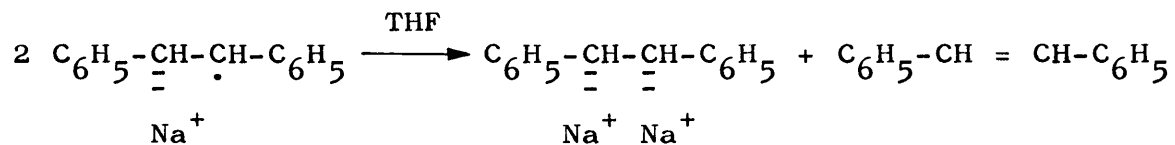
$$\bar{P} = 2 \frac{\text{Moles de monómero}}{\text{Moles de iniciador}}$$

El sodio-naftaleno inicia la polimerización aniónica, por el mismo mecanismo indicado para el estireno, de los monómeros acrilonitrilo y metacrilato de metilo. En estos casos, sin embargo, no se originan polímeros vivos, desapareciendo la coloración verde de la disolución del iniciador instantes después de adicionado el monómero, debido a que los grupos nitrilo y ester destruyen el radical-anión del iniciador, no pudiéndose conseguir rendimientos de polimerización del 100%, como sucede en el caso del estireno.

El conocimiento detallado del mecanismo de iniciación de la polimerización aniónica utilizando sodio-naftaleno como iniciador, nos es de un gran interés para dilucidar los mecanismos de la copolimerización de injerto aniónica, empleando como iniciadores aductos mono- y dimetálicos de copolímeros de

pVE/E, con los monómeros acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno, ya que los aductos mono y dimetálico del trans-estilbeno inician la polimerización aniónica de los citados monómeros por el mismo mecanismo.

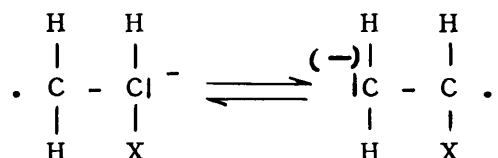
Por adición al trans-estilbeno, en disolución de tetrahidrofurano, de la cantidad equivalente de sodio, se obtiene una disolución verde del radical-anión. Según Zabolotny y Garst (59) el siguiente equilibrio de desproporcionación, en THF, está desplazado casi completamente a la izquierda (K de equilibrio 10^{-3}):



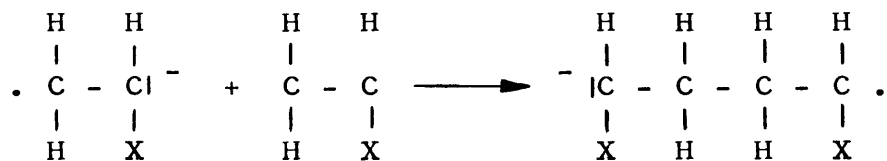
En presencia de un exceso de sodio el monoadducto del trans-estilbeno se transforma cuantitativamente en el di-anión correspondiente. La polimerización aniónica de los monómeros, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno utilizando como inciador los aductos mono y dimetálicos del trans-estilbeno tiene lugar por transferencia electrónica, según el mecanismo indicado para el sodio naftaleno.

En ambos mecanismo pueden tener lugar además otras reacciones. Así, cuando una molécula de monómero ha recibido por transferencia un electrón del iniciador se origina un radical-anión que podría reaccionar por un extremo como carbanión,

iniciando la polimerización aniónica, y por el otro extremo como un radical, iniciando la polimerización radical. Sin embargo este radical-anión debido a la resonancia



es menos reactivo que un radical libre o un carbanión. Pero si se produce la adición de otra molécula de monómero a uno de los extremos del radical-anión, se origina un dímero en el que no hay ninguna posibilidad de resonancia y sus extremos son ahora auténticos radical libre y carbanión:



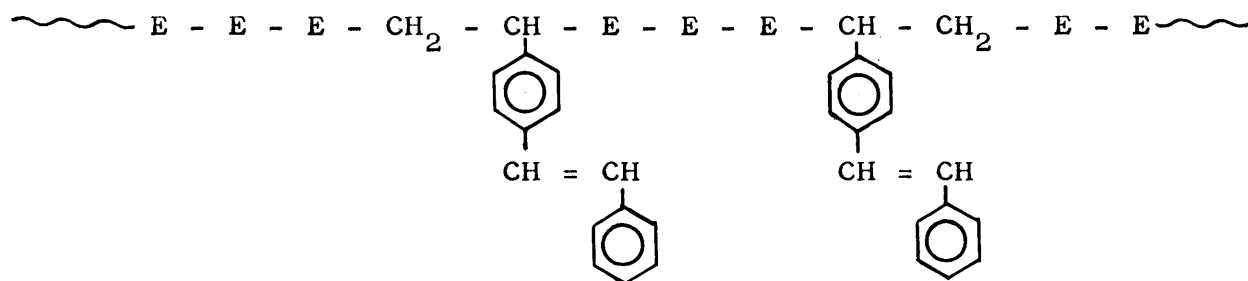
Este radical-anión presenta pues la suficiente reactividad como para adicionar sucesiva y rápidamente moléculas de monómero por dos mecanismos, adiónico y radical, completamente diferentes.

En el sistema iniciador-monómero-cadena en crecimiento existe además la posibilidad de que se produzcan reacciones de terminación por adición de una molécula de iniciador, que todavía no ha tomado parte en la iniciación de una molécula de monómero, al extremo activo de la cadena en crecimiento.

Sin embargo, en la polimerización aniónica de acrilonitrilo y metacrilato de metilo utilizando como iniciadores los aductos mono y dimetálicos del trans-estilbeno, comprobaron experimentalmente D. Braun y W. Neuman (60), mediante espectrografía ultravioleta, que las cadenas de polímero no contienen restos aromáticos del iniciador.

En el presente trabajo se realizará la polimerización aniónica de los monómeros acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno, utilizando como iniciadores poli-radicales-aniones y poli-dianiones, obtenidos mediante la adición de sodio al doble enlace del estilbeno en copolímeros lineales de pVE/E, de composición perfectamente conocida, en disolución de tetrahidrofurano.

En primer lugar, mediante el conocimiento de los parámetros y diagrama de copolimerización del sistema pVE/E, se obtendrán copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de unidades estructurales de pVE. La cadena lineal del copolímero se puede representar esquemáticamente:



en la que las unidades estructurales de pVE están repartidas espaciadamente entre unidades estructurales de estireno (E) de acuerdo con el % de pVE en el copolímero y las relaciones de reactividad de ambos comonómeros.

El segundo paso consiste en la obtención de los poli-radicales-aniones y poli-dianiones por adición de una dispersión de sodio-óxido de aluminio a los copolímeros pVE/E en disolución de tetrahidrofurano. Debido a la extraordinaria inestabilidad de los radicales-aniones y dianiones se debe trabajar en ausencia absoluta de humedad y oxígeno atmosféricos. Esto requiere unos métodos de trabajo especiales y una purificación extrema de todos los productos necesarios.

La reactividad de los dobles enlaces frente al sodio será mucho menor en los copolímeros que en el caso del trans-estilbeno, debido al tamaño molecular, por lo que es necesario añadir un exceso de sodio para conseguir la formación de los aductos metálicos en un tiempo razonable. La utilización de la dispersión de sodio-óxido de aluminio nos ofrece una dosificación cómoda, así como una alta reactividad del sodio.

Una vez obtenidos los poliradicales-aniones y polidianiones, en disolución de tetrahidrofurano, se realizan los ensayos de copolimerización aniónica con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno, adicionando el monómero en el tubo de polimerización que contiene la disolución del iniciador correspondiente.

La caracterización de los productos obtenidos en la polimerización nos permitirá aclarar el mecanismo por el que, en cada caso, ha tenido lugar la polimerización. Si los poli-radicales-aniones y polidianiones, obtenidos por la adición de sodio al doble enlace de los copolímeros de pVE/E, inician la polimerización de los monómeros indicados, por un mecanismo de transferencia de electrones, análogo al indicado para los aductos metálicos del trans-estilbeno en el que no se produce la formación de enlace covalente entre iniciador-monomero, obtendríamos una vez realizada la polimerización, mezclas del homopolímero, correspondiente al monómero adicionado y del copolímero lineal de pVE/E. Si además tiene lugar la formación de enlace covalente entre el iniciador y el monómero, obtendremos una mezcla de homopolímero, copolímero de pVE/E y copolímero de injerto. Existe además la posibilidad, aunque más remota, de que se produzcan reacciones de transferencia de cadena mediante las que se obtendrían productos entrecruzados.

Con objeto de separar los productos resultantes de la polimerización se realizarán, en primer lugar, ensayos de solubilidades que nos permitan la elección del disolvente, o de la mezcla de estos, más adecuado para, mediante extracción, separar los distintos componentes de las mezclas de polímeros. La espectrografía infrarroja puede ser un auxiliar muy valioso para la caracterización de los distintos polímeros obtenidos,

una vez resueltas sus mezclas y, por tanto, para sentar las bases de los mecanismos de iniciación que en cada caso han tenido lugar. La determinación de las viscosidades intrínsecas de los polímeros aporta un argumento más para la interpretación de la polimerización aniónica realizada.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles% de unidades estructurales de pVE

La copolimerización se ha realizado, como ya hemos descrito en el Capítulo II, por vía radical, en disolución de benceno y a $60^{\circ}\text{C} \pm 0,1$, utilizando AIBN como iniciador.

Determinación de la composición de la mezcla de comonómeros

Conocidos los parámetros y el diagrama de copolimerización para el sistema pVE/E en disolución de benceno a 60°C , es muy fácil calcular, analítica o gráficamente según empleemos la ecuación de copolimerización o el diagrama de copolimerización, las cantidades de comonómeros necesarias para obtener un copolímero de composición perfectamente conocida. Para la obtención de dos copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de unidades estructurales de pVE, tenemos que partir de mezclas de 1,75 moles % de p-vinil-trans-estilbeno y 98,25 moles % de estireno y 8,5 moles % de pVE y 91,5 moles % de estireno, respectivamente.

Realización de la copolimerización

Análogamente a como se ha descrito en el Capítulo II se han realizado los ensayos de copolimerización. Como recipientes de polimerización se han utilizado matraces redondos de 500 ml (5), un litro (1,3,4) y 2 litros (2), provistos de cierrres esmerilados

La evacuación de los matraces de polimerización se realiza a la temperatura ambiente, manteniéndose el vacío hasta que el disolvente comienza a ebulir, llenándose a continuación con nitrógeno purificado. Esta operación ha sido repetida tres veces.

Una vez realizada la polimerización como tenemos grandes volúmenes de disolvente, se elimina el benceno en el rotavapor, hasta que el volumen de disolución sea de unos 100-150 ml, precipitándose el polímero en 1-2 litros de metanol. El polímero se filtra en un embudo de placa filtrante G-3 y se seca a vacío a 50°C hasta peso constante.

Los copolímeros con 5 moles % de pVE, obtenidos en los ensayos (1), (2) y (3), se mezclaron y disolvieron en benceno, reprecipitándose en metanol varias veces. Igualmente se hizo con los copolímeros con 25 moles % de pVE obtenido en (4) y (5). Una vez filtrados y bien secos se conservaron en un desecador con atmósfera de nitrógeno.

Determinación de la composición exacta de los copolímeros obtenidos

La composición de los copolímeros de pVE/E debe ser de 5 y 25 moles %, respectivamente, de unidades estructurales de pVE. Pero como los errores experimentales son inevitables, se ha determinado exactamente la composición de los copolímeros por espectrografía infrarroja, como se ha expuesto en el Capítulo II

(véanse págs. 85 y sig.). Para la obtención de la recta de contrastación se han utilizado tres copolímeros de pVE/E cuya composición fue determinada en el Capítulo II. Los copolímeros elegidos han sido el 2, 3 y 4, debido a que los moles % de pVE que contienen oscilan entre 5,5 y 29,4, valores muy próximos a los que deben tener los copolímeros cuya composición queremos determinar.

Los resultados de las determinaciones cuantitativas de los espectros infrarrojos, realizados en sulfuro de carbono (concentración 50 mg/5 ml) entre placas de ClNa , para las muestras de composición conocida y desconocida, se encuentran reunidos en la Tabla VII.

Los valores de la concentración de pVE/5 ml en los copolímeros 2, 3 y 4 (columna 4) se han obtenido llevando los valores de $\log I_0/I$ a la recta de contrastación obtenida en el Capítulo II (véase pág. 81), y con estos valores se ha construido una nueva recta de contrastación representando gráficamente $\log I_0/I$ en función de la concentración en mMol de pVE/5 ml (pág. 131), de la que se deducen los valores de la concentración para los copolímeros C-5 y C-25 conociendo $\log I_0/I$ para dichos copolímeros. La transformación de mMoles de pVE/5 ml en moles % de pVE en el copolímero se realiza como ya se indicó en el Capítulo II (véase pág. 68). Los pasos de dicha transformación están representados en las columnas 5-9 de la tabla expuesta.

Obtención de los aductos metálicos de los copolímeros de pVE/E
(poliradicales-aniones y polidianiones)

Productos utilizados

Copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de unidades estructurales de pVE

Dispersión de sodio-óxido de aluminio

Tetrahidrofurano purificado

Copolímeros de pVE/E

Para poder pesar y dosificar mejor los copolímeros, se han prensado en pastillas, utilizando una forma de 5 cm de diámetro que fue sometida a una presión de 100 kg/cm^2 durante varios minutos. Las pastillas así obtenidas se han dividido convenientemente en pequeños trozos y se han conservado en un desecador con atmósfera de nitrógeno hasta el momento de su utilización.

Dispersión de sodio-óxido de aluminio

Una dispersión de sodio-óxido de aluminio presenta las ventajas de su fácil manejo y dosificación así como una gran reactividad del sodio que se encuentra finamente dividido. Para su preparación (61) se utiliza un matraz de 100 ml y tres bocas, en el que se introducen 50 g de óxido de aluminio neutro (Merck). Bajo agitación vigorosa (agitador mecánico) se calienta el matraz con un baño de aceite, a $150-170^\circ\text{C}$, bajo corriente de nitrógeno purificado; transcurrida una hora aproximadamente, se

adicionan, en pequeños trozos y poco a poco, 5 g. de sodio metálico. Cuando todo el sodio ha sido añadido se mantienen la temperatura, agitación y corriente de nitrógeno hasta que ambos componentes se han mezclado bien; después se deja enfriar a la temperatura ambiente. Se obtiene así un polvo gris que se dosifica en los tubos de reacción mediante una bureta.

Purificación del tetrahidrofurano

Se hierve, en primer lugar, durante varios días a reflujo con el 0,2% de ácido sulfúrico concentrado. Después se destila y la fracción principal se hierve a reflujo durante 24 horas sobre lentejas de hidróxido sódico. Una vez destilado se consigue un secado posterior por ebullición a reflujo sobre hidruro cálcico. El matraz está unido a otros dos matraces, de tal manera que se puede hervir a reflujo en cada uno de ellos y destilar el tetrahidrofurano al matraz siguiente. El último matraz está unido a un recipiente graduado donde se recoge el tetrahidrofurano para dosificarlo a los tubos de reacción. Todo el sistema está sometido a una corriente suave de nitrógeno purificado. El tetrahidrofurano se destila en el matraz primero sobre hidruro cálcico, pasando al matraz segundo, que contiene potasio metálico. En este se hierve a reflujo el THF hasta que aparece una coloración azul por adición de una pequeña cantidad de benzofenona. Una vez que la coloración azul es permanente, se destila el THF del matraz segundo al tercero. Este último

matraz contiene una disolución de fenil-bifenil-acetona-disodio en THF, que comunica un color púrpura a la disolución. De este tercer y último matraz se destila, poco antes de su utilización, al recipiente graduado, del que se pasa a los tubos de reacción mediante una sobrepresión de nitrógeno.

El nitrógeno utilizado está purificado como indicamos en el Capítulo II (véase pág. 57), haciéndole pasar, en último lugar, por el matraz conteniendo la disolución de fenil-bifenil-acetona-disodio, que no debe decolorarla.

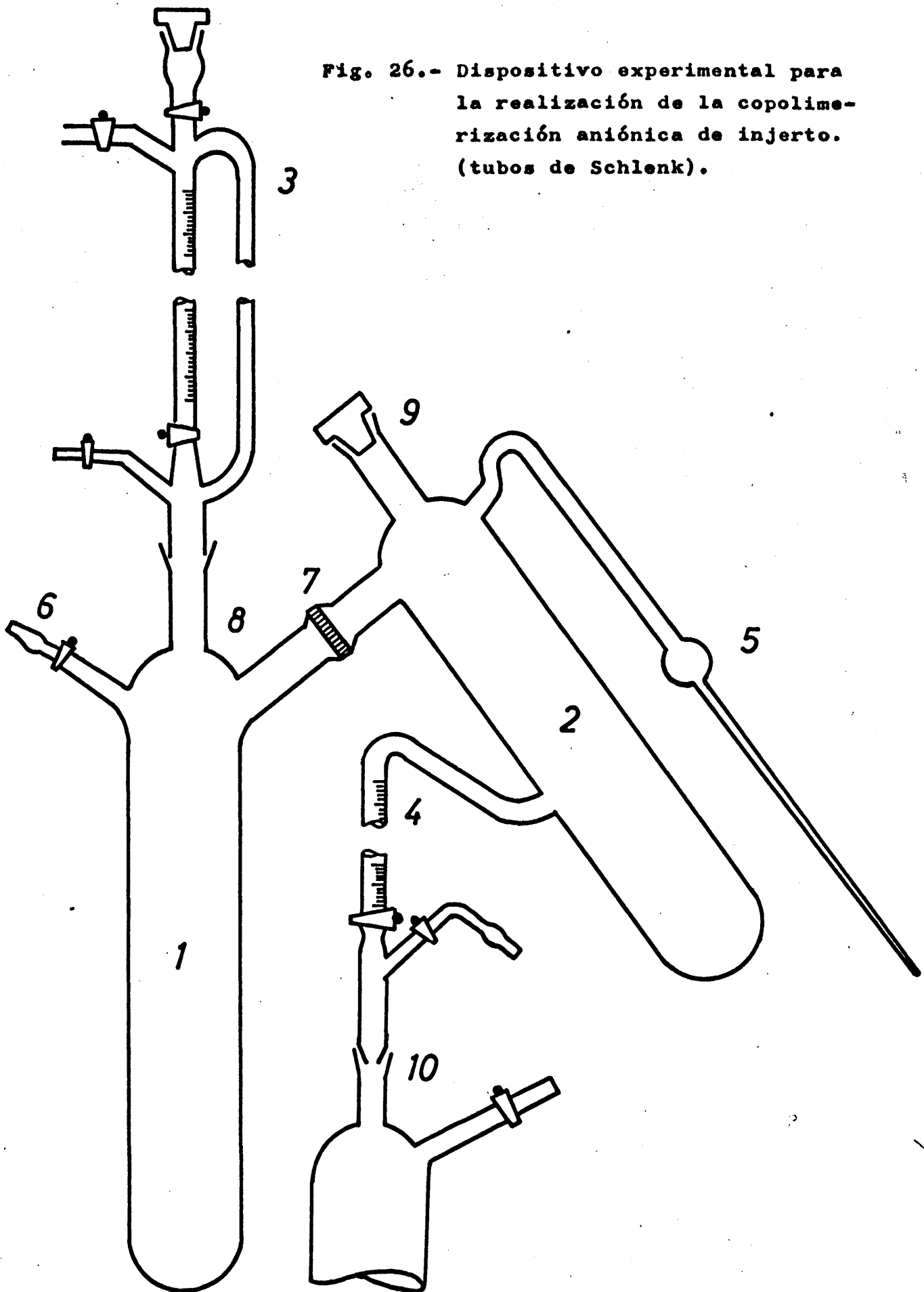
Aparato utilizado

Para la obtención de los aductos metálicos de los copolímeros de pVE/E se han utilizado tubos dobles de Schlenk. En la página 118 se representa esquemáticamente el dispositivo experimental empleado.

Operaciones preliminares

Debido a la extraordinaria inestabilidad de los radicales-aniones y dianiones frente a la humedad y oxígeno atmosféricos es necesario trabajar en condiciones extremas de ausencia de ambos. Los tubos de Schlenk se limpian varias veces, secándose en una estufa a 125°C. Todas las llaves y cierres esmerilados se fijan perfectamente, una vez engrasados, con muellecitos metálicos. Después se calientan, primero suavemente, con la llama de un mechero Bunsen, al mismo tiempo que se evacuan con una

Fig. 26.- Dispositivo experimental para la realización de la copolimerización aniónica de injerto. (tubos de Schlenk).



bomba de aceite (0,1 mm de Hg). Una vez evacuados y enfriados a la temperatura ambiente se llenan con nitrógeno purificado (véase pág. 58).

Procedimiento

Se introducen bajo corriente de nitrógeno (por la llave 6) un agitador magnético y el copolímero, pesado previamente, en el tubo (1)(véase figura pág. 26) por la boca esmerilada (8). A continuación, también bajo nitrógeno, se añaden al tubo (1) 150 ml de tetrahidrofurano. Mediante agitación se disuelve el polímero y cuando está disuelto, se añade al tubo de reacción la dispersión de sodio-óxido de aluminio, uniendo la bureta (3) a la boca esmerilada (8), bajo corriente de nitrógeno que circula no sólo a través de la llave (6) sino también por la bureta.

Una vez adicionada la dispersión de sodio se agita la mezcla de la reacción con el agitador magnético, a la temperatura ambiente, el tiempo necesario para conseguir el mayor porcentaje posible de adición de sodio al doble enlace en cada caso. Finalizada la reacción, se filtra la disolución, inclinando el tubo doble de Schlenk y con sobrepresión de nitrógeno, a través de la placa filtrante G-1 (7). La disolución de los aductos metálicos pasa así al tubo (2), de donde se puede dosificar, mediante la bureta (4) a los tubos sencillos de Schlenk, a través de la boca esmerilada (10), en donde se realiza la polimerización

aniónica con los monómeros acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno. Con la disolución de los aductos metálicos contenida en el tubo (2) se llena también el tubo capilar (5) para realizar medidas de espectrografía de resonancia de spin, separándose el capilar por fusión a la llama, utilizando un baño frigorífico de cloruro de metileno-nieve carbónica (no inflamable) enfriado a -76°C .

Siguiendo rigurosamente las operaciones indicadas anteriormente, se han obtenido los aductos metálicos de los copolímeros de pVE/E por adición de un exceso de dispersión de sodio-óxido de aluminio a disoluciones de los copolímeros en THF. Los aductos monometálicos (poliradicales-aniones) comunican una coloración pardo oscura a la disolución, mientras que los aductos dimetálicos (polidianiones) originan una coloración rojo oscura. De las disoluciones de los aductos metálicos se ha determinado el porcentaje de sodio adicionado al doble enlace por valoración cuantitativa con ácido clorhídrico 0,1 N, utilizando como indicador rojo de metilo-azul de metileno. Se han realizado también medidas de espectrografía de resonancia de spin y los iniciadores obtenidos se han caracterizado, después de su hidrólisis, mediante espectrografía infrarroja y determinación de viscosidades intrínsecas.

Los resultados obtenidos se han reunido en la Tabla VIII.

Los resultados obtenidos mediante la espectrografía de resonancia de spin (ESR) son sensiblemente más bajos que los obtenidos mediante valoración con ClH 0,1 N debido a que los espectros de ESR se realizaron unos días después de la obtención de los poliradicales-ániones.

Medidas de espectrografía de resonancia de spin

La espectrografía de resonancia de spin nos permite no sólo la detectación de radicales libres estables, sino también la determinación cuantitativa de las disoluciones que los contienen.

En las páginas 136 y 137 se han representado los espectros de resonancia de spin correspondientes al poliradical-anión obtenido con un copolímero de pVE/E con 5 moles % de unidades estructurales y al polidianión obtenido con un copolímero de pVE/E con 25 moles % de pVE, respectivamente. Las curvas de absorción obtenidas nos permiten confirmar la presencia de radicales libres estables en el primer caso y la ausencia, prácticamente, en el segundo caso.

Para determinar cuantitativamente el porcentaje de sodio adicionado al doble enlace tenemos que calcular la concentración de radicales en la disolución. La superficie de la curva de absorción es proporcional a la concentración de radicales. Para calcular la superficie de la curva de absorción tendríamos que integrar gráficamente la curva diferencial de absorción.

El procedimiento gráfico, muy complicado matemáticamente, se puede sustituir por un procedimiento analítico suponiendo que la curva diferencial de absorción es una curva de distribución del tipo de Gauss. Una vez obtenida la superficie de absorción, para deducir de ella la concentración de radicales correspondiente, necesitamos conocer la superficie de absorción que origina una concentración de radicales dada.

Copolimerización aniónica de injerto

Para realizar la copolimerización aniónica de injerto se han empleado como iniciadores, los aductos metálicos de los copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de unidades estructurales de pVE y como monómeros a injertar acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno.

Purificación de los monómeros

Estireno.- Para desestabilizarlo, se agita con una disolución de hidróxido sódico al 10%, en un embudo de decantación, lavándose a continuación tres veces con agua destilada. Después se deja secar sobre sulfato sódico anhidro, durante 24 horas, destilándose después de seco a presión reducida.

Una purificación posterior se consigue manteniendo el monómero sobre hidruro cálcico durante 24 horas, agitando de vez en cuando. Después se destila, bajo corriente de nitrógeno purificado, sobre hidruro cálcico. El aparato de destilación posee una

columna de unos 15-20 cm de longitud rellena de anillos Raschig y antes de realizar la destilación ha sido evacuado, calentando suavemente al mismo tiempo con la llama de un mechero Bunsen, y llenado posteriormente con nitrógeno purificado. El matraz colector, en el que se recoge la fracción principal, debe ser de dos bocas, para poder destilar de nuevo el estireno con solo transformar el matraz colector en matraz de destilación. El monómero se debe destilar, siempre bajo corriente de nitrógeno, un mínimo de tres veces. Para la última destilación se emplea como colector un tubo sencillo de Schlenk, que ha sido previamente evacuado y llenado con nitrógeno purificado. El estireno así purificado se conserva a -20°C . Antes de su empleo se deja calentar el tubo a la temperatura ambiente y se abre, siempre bajo corriente de nitrógeno, el tiempo más corto necesario para extraer el monómero con una jeringuilla.

Acrilonitrilo.- Como el acrilonitrilo forma azeotropo con el agua, se realiza antes de la destilación un secado previo con cloruro cálcico o sulfato sódico anhidro, durante 24 horas. Para desestabilizarlo se destila a vacío (p. de e. $77,3^{\circ}\text{C}$ a 760 mm de Hg) utilizando una columna corta rellena de anillos Raschig. La fracción principal se seca sobre hidruro cálcico durante 24 horas y después se destila sobre este agente desecante, bajo corriente de nitrógeno, análogamente a como se ha indicado para el estireno. En la última destilación se recoge en un tubo sencillo de Schlenk y se conserva a -20°C .

Metacrilato de metilo.- Análogo al indicado para el acrilonitrilo.

Realización de la copolimerización aniónica de injerto

La copolimerización aniónica de injerto se ha realizado en tubos sencillos de Schlenk, en los que se ha adicionado a las disoluciones de los poliradicales-aniones y poli-dianiones correspondientes, obtenidos por la adición de sodio a copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de unidades estructurales de pVE, los monómeros acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno. Los productos de la reacción se han aislado por precipitación en metanol y su caracterización se ha realizado mediante ensayos de solubilidades, de extracciones con distintos disolventes, espectrografía infrarroja y determinación de viscosidades intrínsecas.

Procedimiento

Los tubos de polimerización se evacúan, calentándoles al mismo tiempo con la llama de un mechero Bunsen, y se llenan con nitrógeno purificado. La disolución del aducto metálico correspondiente se dosifica mediante la bureta (4) (véase pág. 118) en el tubo de reacción a través de (10). Para cada ensayo se han tomado 30 ml de la disolución del iniciador en THF. Antes de adicionar el monómero se introduce el tubo de polimerización en una mezcla de hielo-agua a 0°C, a cuya temperatura se realiza

la polimerización. Se abre el tubo de polimerización, bajo corriente de nitrógeno, y se introducen 1,5 ml de monómero con una jeringuilla. La mezcla de la reacción se agita y se observa si hay desaparición o cambio de la coloración del iniciador. Después se mantiene el tubo de polimerización a 0°C en el baño de agua-hielo durante una hora y transcurrido este tiempo se abre el tubo de polimerización y el polímero se aísla por precipitación en metanol. Los polímeros floculan mejor si añadimos al metanol unas gotas de ácido clorhídrico 2N. Después se filtra con placa filtrante G-4 y se secan en una estufa de vacío a 50°C hasta peso constante. Se determina la cantidad de monómero injertado o polimerizado en %.

En la Tabla IX se han reunido los resultados de las distintas experiencias realizadas.

Al adicionar a las disoluciones de los iniciadores los monómeros acrilonitrilo y metacrilato de metilo desaparece casi instantáneamente la coloración intensa de la disolución, debido a que los grupos nitrilo y ester destruyen los radicales-aniones y di-aniones, por lo que en estos casos obtenemos porcentajes relativamente bajos de monómero injertado o polimerizado. La adición de estireno no produce, por el contrario, la desaparición del color, sino que la coloración se mantiene hasta que se precipita el polímero en metanol. Este hecho nos demuestra la presencia de polímeros vivos y, por lo tanto, la polimerización aniónica prosigue hasta que todo el monómero adicionado se

ha convertido en polímero, de ahí que obtengamos siempre rendimientos del 100% en todos los ensayos.

Los resultados de los ensayos de polimerización aniónica realizados con metacrilato de metilo no nos satisfacen, por lo que fueron repetidos.

Repetición de los ensayos de copolimerización aniónica de injerto con MMA.

Los porcentajes de metacrilato de metilo obtenidos son muy bajos debido probablemente a que en el momento de la adición del monómero mueren, por la acción del grupo ester o por impureza, la mayoría de los radicales-aniones y di-aniones que debían iniciar la polimerización del metacrilato de metilo. Aunque efectivamente el grupo ester destruye los centros activos de los iniciadores, los resultados anormales obtenidos nos hacen suponer que el metacrilato de metilo no estaba suficientemente purificado. Antes de la repetición de los ensayos se ha realizado una nueva purificación del MMA utilizado anteriormente, manteniéndolo 24 horas sobre hidruro cálcico y después se ha destilado tres veces bajo corriente de nitrógeno.

Los poli-radicales-aniones y poli-dianiones fueron obtenidos de nuevo, como se ha descrito en la pág. 119, y los resultados se han reunido en la Tabla X.

La metalización ha sido esta vez más intensa (compárense los resultados de la Tabla VIII).

Con las disoluciones de poliradicales-aniones y dianiones recién obtenidas se repitieron los ensayos de polimerización aniónica con MMA, tomando 30 ml de cada una y adicionándole 1,5 ml del monómero. Los tubos de polimerización se mantuvieron durante una hora a 0°C, precipitándose después el polímero en metanol. Después de filtrados se secaron en una estufa de vacío a 50°C hasta peso constante. Los resultados de las nuevas experiencias se han reunido en la Tabla XI.

Los resultados de estas experiencias nos muestran que los polidianiones polimerizan mucha mayor cantidad de MMA que los poli-radicales-aniones, debido probablemente a que estos últimos son menos estables frente al grupo ester del MMA. Para comprobar que efectivamente el MMA destruye los radicales-aniones y los dianiones, lo que se pone de manifiesto por la desaparición de la coloración de la disolución del iniciador al adicionar el MMA, se realizó la siguiente experiencia: a 20 ml de disolución del iniciador D-5, que había polimerizado el 77,5% del MMA adicionado, se añadió un exceso, 2 ml, de MMA. Una vez realizada la polimerización, aislado y pesado el polímero se obtuvo que solamente el 20% del MMA adicionado había polimerizado.

Caracterización de los copolímeros obtenidos con ACN, MMA y estireno

Para la caracterización de los copolímeros, o de las mezclas de polímeros, obtenidos se han realizado ensayos de solubilidades, extracciones con distintos disolventes con objeto

T A B L A VI

Obtención de copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de unidades estructurales de pVE

n.º	pVE		E		pVE	E	AIBN	Benceno hasta (ml)	Tiempo h.	Peso g	Rend. %	V de pol. %/h
	mol %	mol %	mol %	mol %								
1	5	1,75	98,25	1,020	28,984	228,1	500	13	3,0142	10,04	0,77	
2	5	"	"	2,040	57,960	455,8	1000	"	6,7694	11,3	0,82	
3	5	"	"	1,020	28,980	227,9	500	"	3,0819	10,3	0,79	
4	25	8,5	91,5	4,618	25,111	210,9	500	"	3,0152	10,13	0,78	
5	25	"	"	2,330	12,670	106,4	250	"	1,4749	9,85	0,76	

T A B L A VII

Determinación de la composición exacta de los copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de pVE.

Cop. Nr.	Peso mg	log I _o /I	pVE mMol/5ml	pVE mg	E mg	E mMol/5ml	pVE + E mMol/5ml	pVE moles %
2	50,1	0,0890	0,023	4,74	45,36	0,435	0,548	5,02
3	49,9	0,2039	0,064	13,20	36,70	0,352	0,416	15,4
4	49,9	0,3095	0,102	21,00	28,90	0,277	0,379	26,91
C-5	50,0	0,0838	0,215	4,44	45,56	0,437	0,558	4,70
C-25	49,9	0,2772	0,090	18,56	31,34	0,301	0,391	23,0

de resolver las mezclas de polímeros, caracterizándose los componentes de las mezclas, una vez separados, por espectrografía infrarroja. Además se han determinado las viscosidades intrínsecas y a partir de estas, en algunos casos, los grados de polimerización y pesos moleculares. La caracterización de los productos obtenidos es de una gran importancia para la interpretación teórica de los mecanismos de polimerización aniónica que en cada caso ha tenido lugar.

Caracterización de los copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de pVE

Se ha realizado mediante espectrografía infrarroja y determinación de las viscosidades intrínsecas.

Espectrografía infrarroja

Los espectros de infrarrojos correspondientes a los copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de pVE ~~están~~ representados en las páginas 132 y 133 respectivamente y coinciden exactamente con los obtenidos para los copolímeros de pVE/E en el Capítulo II (páginas 78, y 79). Los espectros infrarrojos nos servirán para compararlos posteriormente con los de los productos de las polimerizaciones aniónicas.

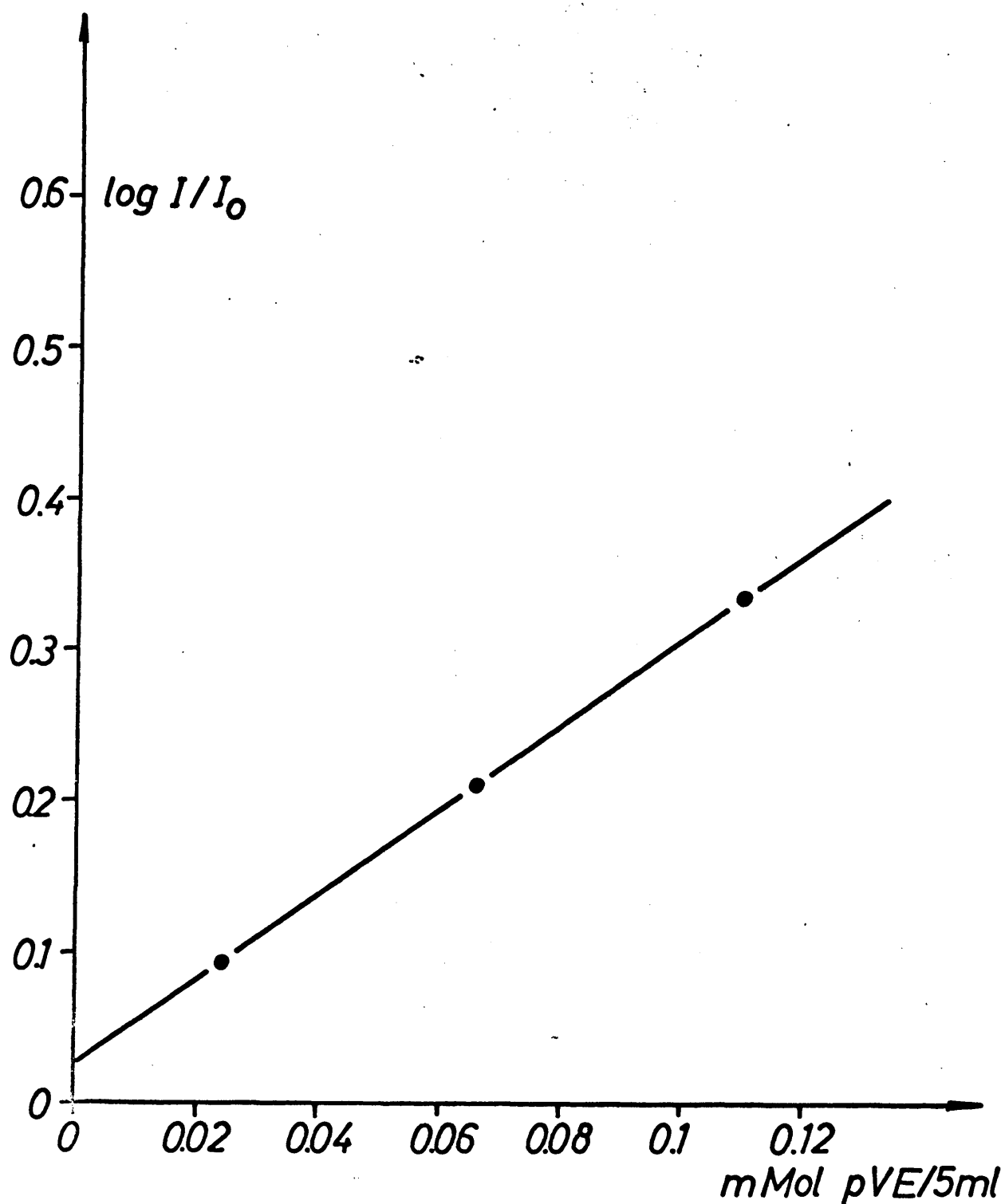


Fig. 27.- Recta de contrastación para la determinación cuantitativa de la composición de los copolímeros C-25 y C-5 por espectrografía infrarroja.

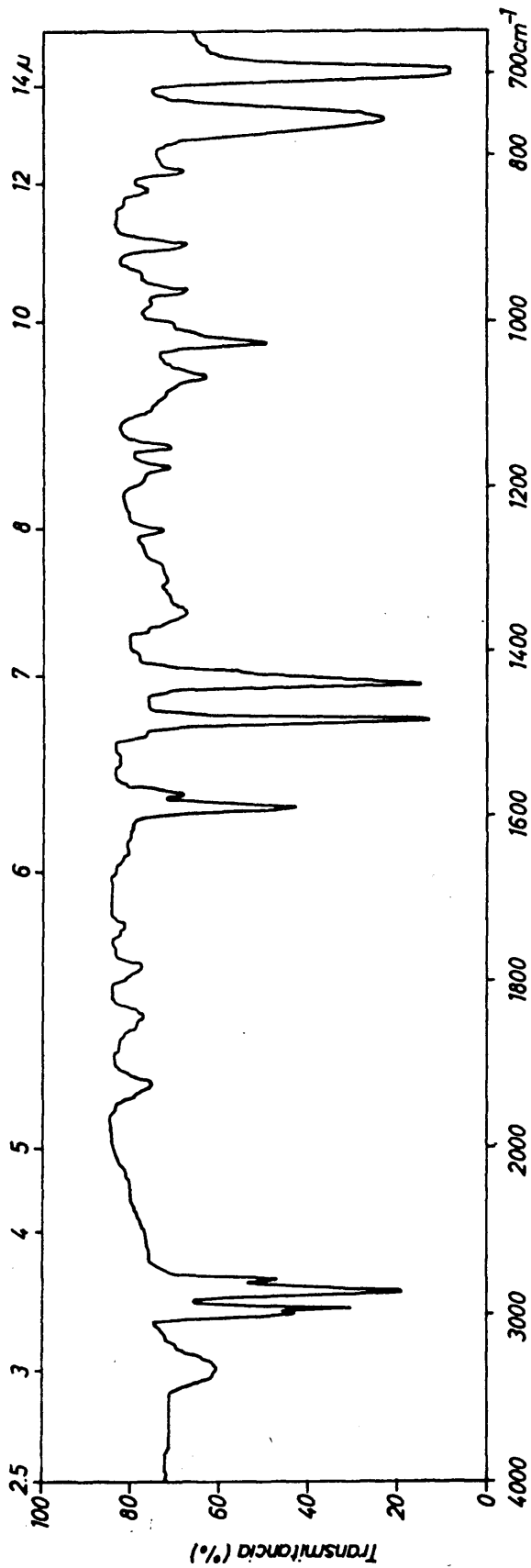


Fig. 28.- IR del copolímero C-5

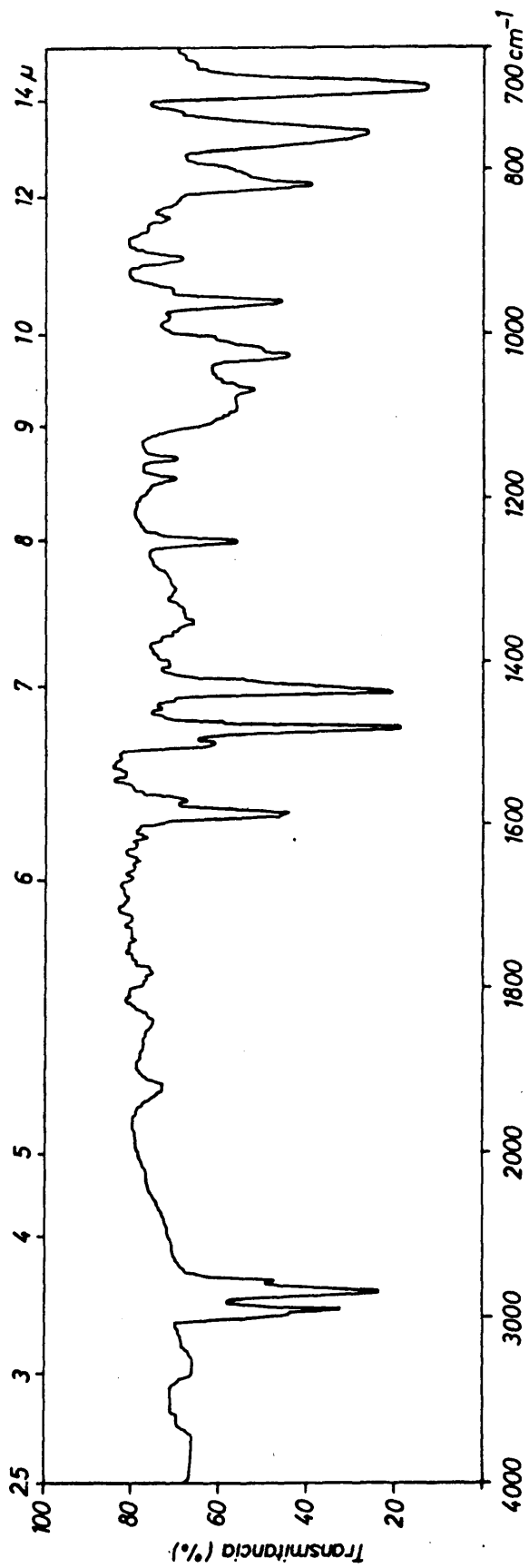


Fig. 29.- IR del copolímero C-25

Determinación de las viscosidades intrínsecas

Las medidas de viscosidades se han realizado en benceno a 20°C ± 0,1, y las viscosidades intrínsecas se han determinado gráficamente (véase pág. 135) representando la viscosidad específica dividida por la concentración en función de ésta y extrapolando a concentración cero:

$$[\eta]_{C-25} = 9,8 \text{ cm}^3/\text{g}$$

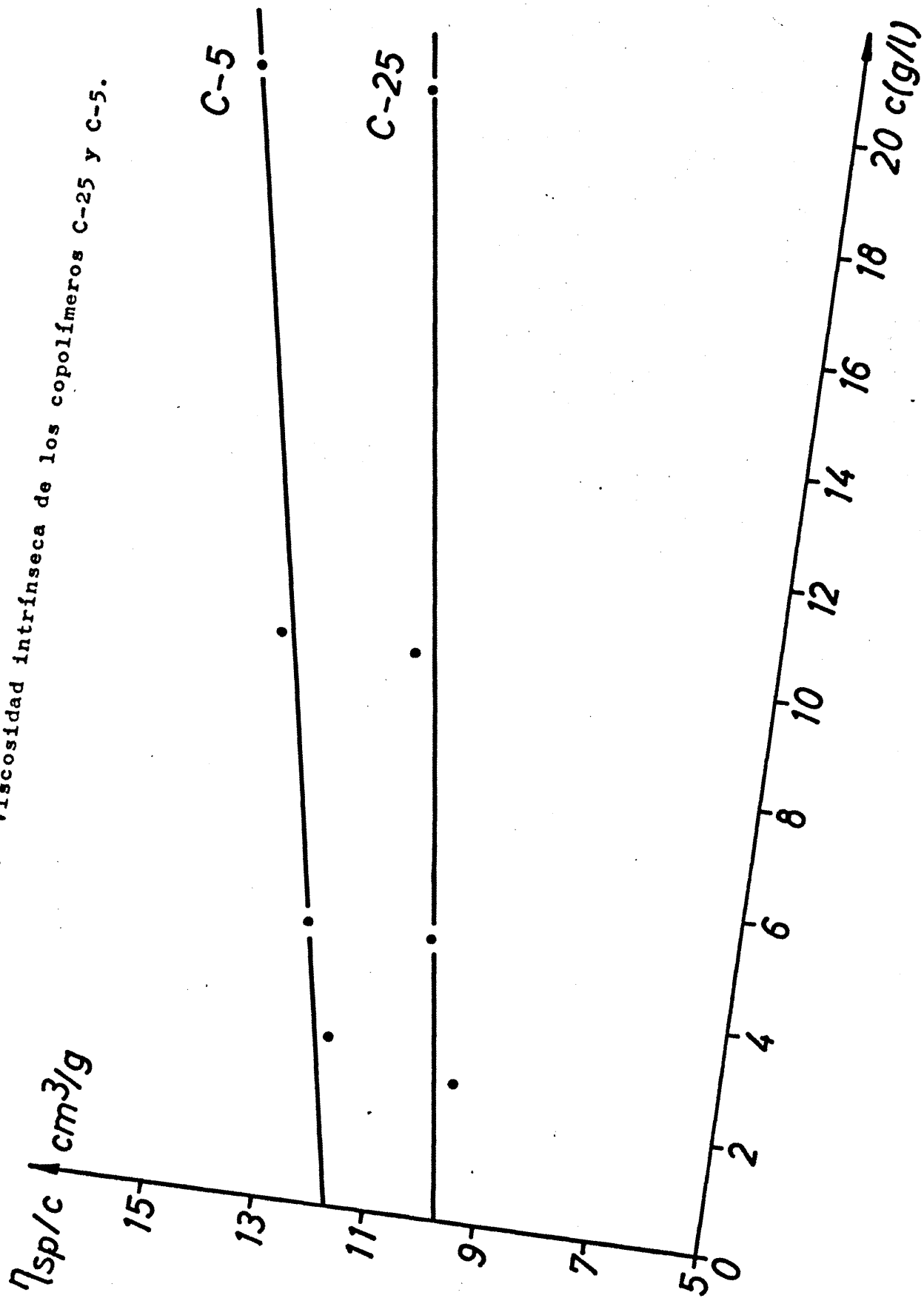
$$[\eta]_{C-5} = 11,7 \text{ cm}^3/\text{g}$$

T A B L A VIII

Obtención de los poliradicales-aniones y dianiones de los copolímeros de pVE/E

	pVE Mol %	Peso cop. (g)	pVE mMol	THF ml	Tiempo horas	% de sodio adicionado al doble enlace Valoración con ClH 0,1N	ESR
D-25	23	1,109	2	150	5,5	77,5	
M-25	23	1,109	2	150	1,5	66,3	44,1
D-5	4,7	4,633	2	150	5,5	82,8	
M-5	4,7	4,633	2	150	1,5	70,1	62,1

Fig. 30.- Viscosidad intrínseca de los copolímeros C-25 y C-5.



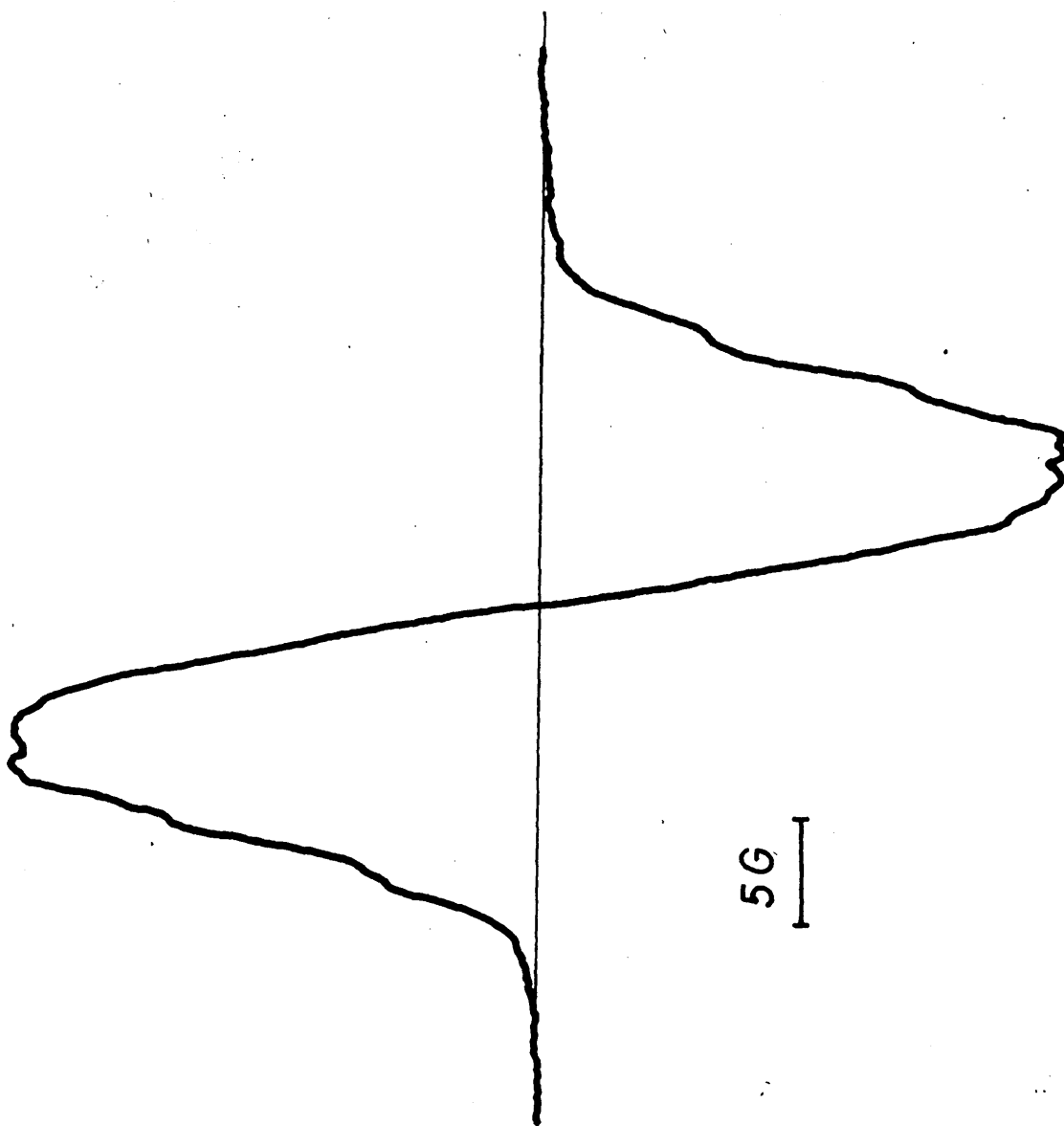


Fig. 31.- ESR del polirradical-anión obtenido por adición de sodio al copolímero de pVE/E C-5.

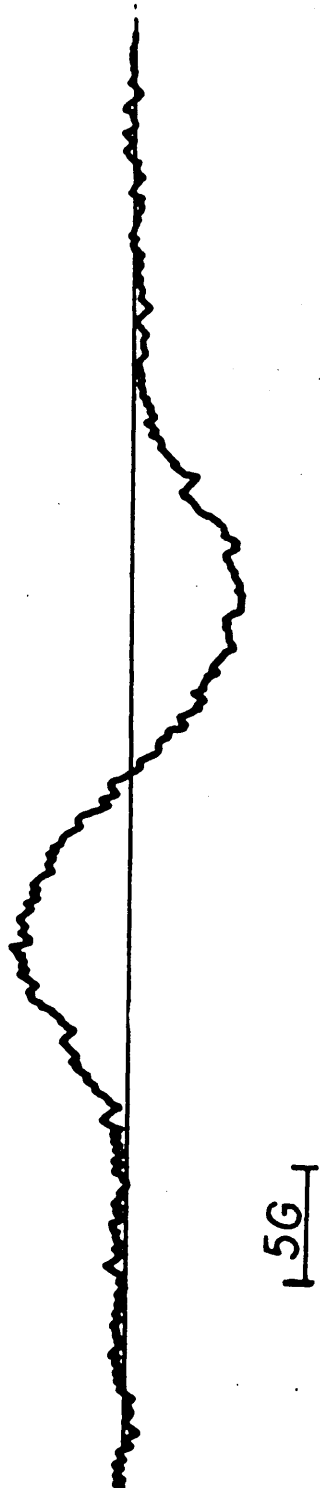


Fig. 32.- ESR del poli-dianión obtenido por adición de sodio al copolímero de pVE/E C-25.

Medidas de resonancia de spin

En el caso de la curva la absorción de la fig. se determina su superficie de la siguiente manera:

$$c = \text{prop.} \cdot \Delta H^2 \cdot l = (12,8)^2 \cdot 19,3 = 3170 \text{ G}^2 \cdot \text{cm}$$

c = concentración de radicales = propor. superficie de absorción

H = intensidad del campo magnético aplicado en Gauss

l = longitud del máximo de la curva de absorción en cm

La superficie de la curva de absorción, si consideramos que es del tipo de Gauss, viene dada por:

$$S_A = 0,5166 \cdot \Delta H^2 \cdot l = 1630 \text{ G}^2 \cdot \text{cm}$$

en la que 0,5166 es un factor matemático de proporcionalidad para curvas del tipo de Gauss.

Este valor se transforma, de acuerdo con las condiciones a las que se midió la prueba y a las que se midió la muestra de concentración conocida de radicales, que nos sirve de referencia en:

$$S_A = \frac{1000}{32} \cdot 1630 \text{ G}^2 \cdot \text{cm} = 51.000 \text{ G}^2 \cdot \text{cm}$$

El volumen de la prueba sometida a la acción de los campos electromagnético y magnético se calcula:

$$V = r^2 \cdot h = 3,14 \cdot (1,25)^2 \cdot 21 = 100 \text{ m}^2$$

r = radio del capilar en mm

h = altura del capilar sometida a la acción de ambos campos.

La muestra que nos sirve de referencia posee una superficie de absorción de $15.300 \text{ G}^2 \cdot \text{mm}$ y un volumen de disolución sometido a la acción de los campos de $0,119 \text{ cm}^3$, que corresponde a una concentración de radicales de $6,71 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$, es decir:

$$1 \text{ G}^2 \cdot \text{cm} = \frac{6,71 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \cdot 0,119 \text{ cm}^3}{1530}$$

Como la superficie de absorción de la prueba cuya concentración de radicales queremos determinar es de $51.000 \text{ G}^2 \cdot \text{cm}$ y el volumen sometido a la acción de ambos campos es de $0,100 \text{ cm}^3$, la concentración de radicales será:

$$c = \frac{51.000 \text{ G}^2 \cdot \text{cm} \times 6,71 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \times 0,119 \text{ cm}^3}{1530 \text{ G}^2 \cdot \text{cm} \times 0,100 \text{ cm}^3} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

Conocida la concentración de radicales es bien fácil determinar el porcentaje de sodio adicionado al doble enlace conociendo la concentración de unidades estructurales de pVE que el copolímero de pVE/E contiene.

Caracterización de los aductos metálicos obtenidos con copolímeros de pVE/E

Por la acción del sodio sobre los copolímeros de pVE/E podría tener lugar, además de la adición al doble enlace, una sustitución del átomo de hidrógeno de los carbonos terciarios

que existen en la cadena lineal del copolímero, o bien una ruptura de la cadena, con lo que se originaría entrecruzamiento o una disminución del tamaño molecular.

Mediante espectrografía infrarroja y determinación de las viscosidades intrínsecas de los aductos metálicos hidrolizados, se comprobó que ninguna de estas reacciones indeseadas tenía lugar.

Espectrografía infrarroja

En la página 141 se ha representado el espectro infrarrojo correspondiente al producto de la hidrólisis del aducto monometálico (M-25 I) obtenido con un copolímero de pVE/E con 25 moles % de pVE. Este coincide exactamente con el realizado para el copolímero C-25 (véase pág. 133) antes de la adición del sodio.

Determinación de las viscosidades intrínsecas

Las medidas de viscosidades se han realizado en disolución de benceno a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ y las viscosidades intrínsecas se han determinado gráficamente (véase pág. 142). Los valores obtenidos coinciden prácticamente con el valor de la viscosidad intrínseca del copolímero C-25 antes de la adición de sodio:

$$\begin{aligned} [\eta]_{\text{C-25}} &= 9,8 \text{ cm}^3/\text{g} \\ [\eta]_{\text{D-25 I}} &= 7,5 \text{ cm}^3/\text{g} \\ [\eta]_{\text{M-25 I}} &= 9,8 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

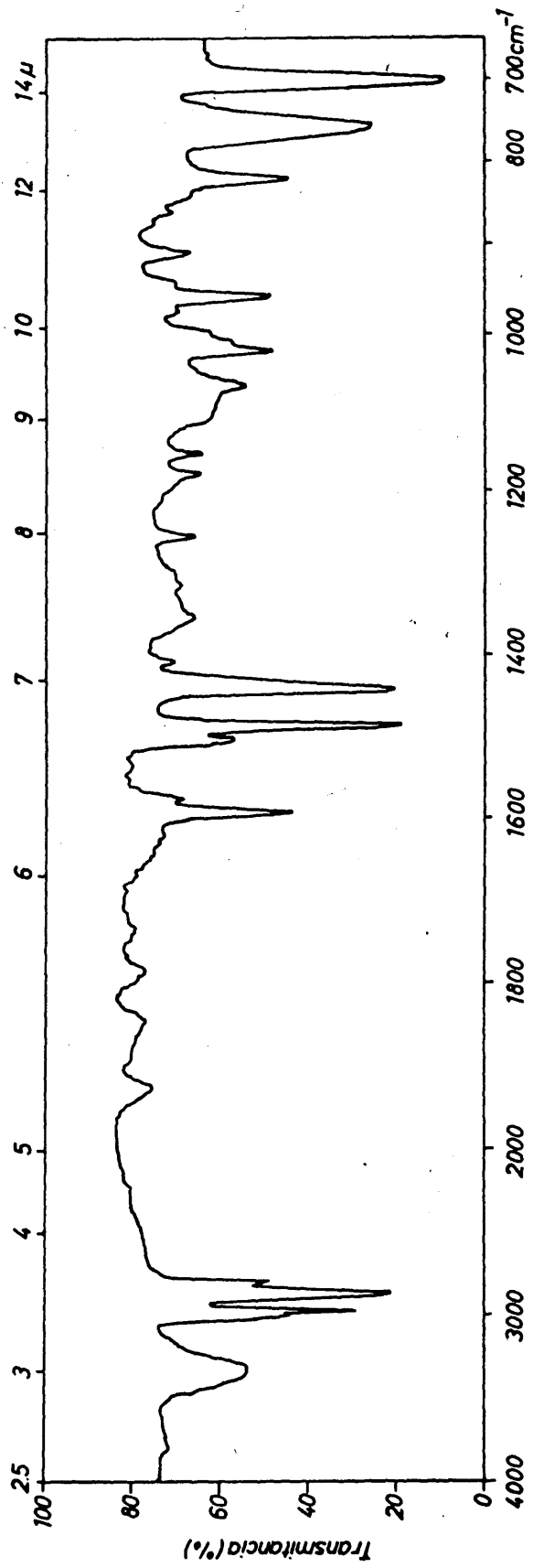
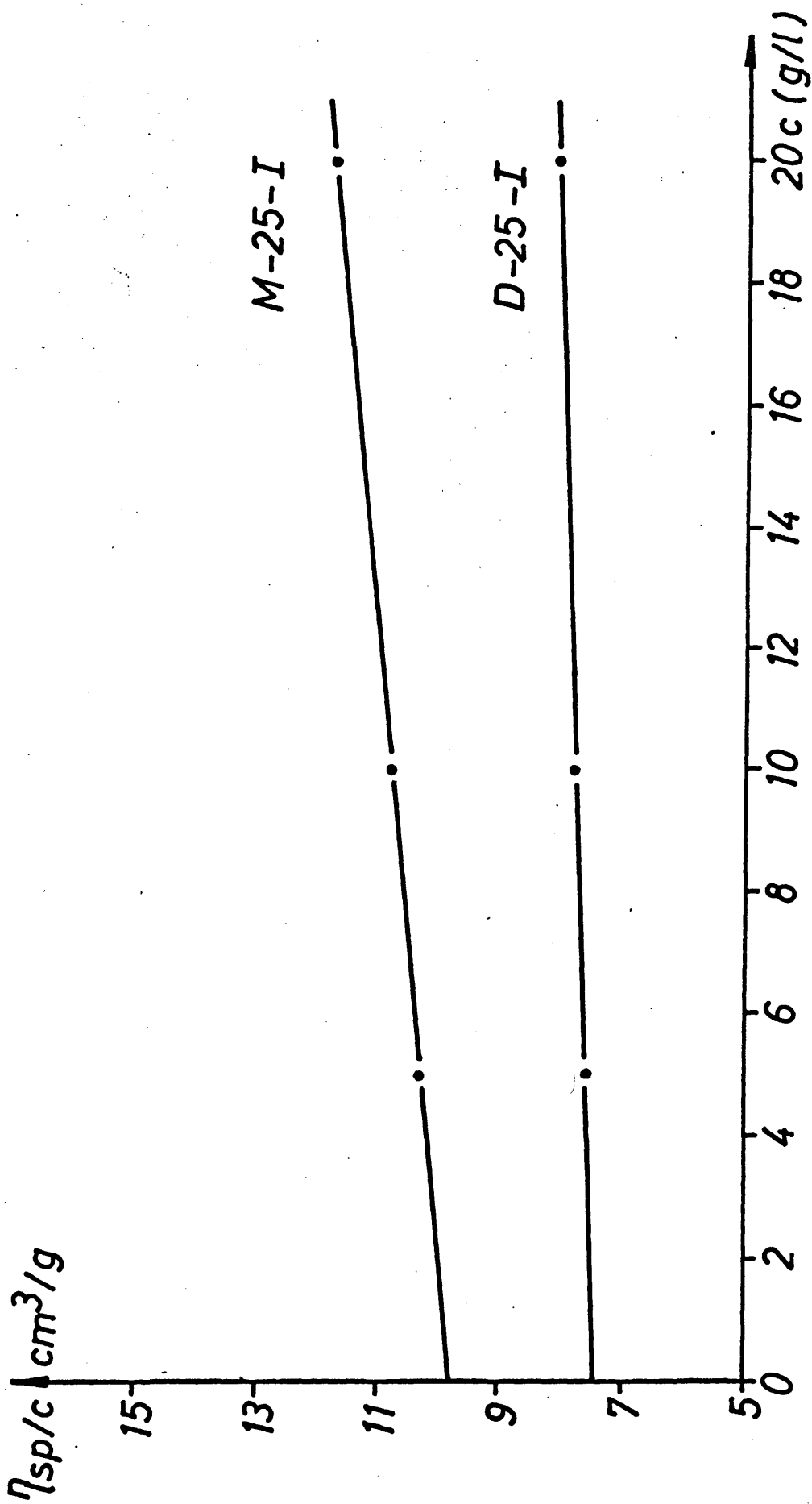


Fig. 33.- IR del M-25 I (después de la hidrólisis)

Fig. 34.- Viscosidad intrínseca de los productos de la hidrólisis de los iniciadores D-25 I y M-25 I.



T A B L A IX

Resultados de la copolimerización aniónica de injerto con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno.

	Peso Cop. (g)	ACN injer. o polimerizado g	%	MMA injert. o polimerizado g	%	Estireno injert. o polimerizado g	%
D-25	0,224	0,4917	40,5	0,1662	11,8	1,3760	100
M-25	0,244	0,3182	26,2	--	--	1,4212	100
D-5	0,9226	0,2944	24,2	0,1842	13,1	1,3540	100
M-5	0,9226	0,3528	29,4	0,1659	11,7	1,4351	100

T A B L A X

Obtención de los poliradicales-aniones y poli-dianiones de los copolímeros de pVE/E.

	pVE Mol	Peso Cop. (g)	pVE mMol	THF ml	Na-Al ₂ O ₃ ml	Tiempo horas	% de sodio adicionado (valoración con ClH 0,1 N)
D-25	23	0,554	1	75	4	5	93,0
M-25	23	0,554	1	75	4	1,5	68,0
D-5	4,7	2,316	1	75	4	5	96,0
M-5	4,7	2,316	1	75	4	1,5	97,5

T A B L A X I

Resultados de la copolimerización aniónica de injerto con metacrilato de metilo.

	Peso iniciador por ensayo (g)	MMA injertado o polimerizado g	%
D-25	0,222	1,0741	76,5
M-25	0,222	0,0802	5,7
D-5	0,925	1,0844	77,5
M-5	0,925	0,2984	21,2

Caracterización de los copolímeros obtenidos con acrilonitrilo

Se ha realizado mediante extracción con cloroformo, en el que son solubles los copolímeros de partida pVE/E e insolubles los copolímeros de injerto con ACN y el poliacrilonitrilo. Los productos de la extracción se han identificado por espectrografía infrarroja. La viscosidad intrínseca de los copolímeros de injerto con acrilonitrilo se ha determinado en dimetilformamida a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$.

Extracciones con cloroformo

Los copolímeros obtenidos con acrilonitrilo se introducen, previamente pesados, en aparatos de extracción Soxhlet, realizándose la extracción durante 8 horas. El resto insoluble que permaneció en el cartucho se pesa, una vez secado, y de la

disolución de cloroformo se aislaron los polímeros disueltos, eliminando primero el disolvente hasta unos 50 ml en el rotavapor, por precipitación en metanol. Los resultados cuantitativos de la extracción con cloroformo se han reunido en la Tabla XII.

T A B L A XII

Copolímero de injerto	% soluble en CHCl_3	% cop.pVE/E extraído
D-25 ACN	4,3	13,5
M-25 ACN	14,5	33,9
D-5 ACN	19,7	22,0
M-5 ACN	--	--

Los datos cuantitativos correspondientes al copolímero M-5 ACN no se indican debido a que el copolímero hincha y disgrega en cloroformo y como además posee una densidad menor que la del disolvente, ha pasado del cartucho de extracción al matraz donde hierve a reflujo el disolvente.

Para comprobar la efectividad de la extracción se tomó una muestra del copolímero M-25 ACN y se extrajo durante 36 horas en cloroformo, no apreciándose diferencias de peso ni tampoco polímero disuelto en el cloroformo.

Espectrografía infrarroja

Una vez extraídos los copolímeros de ACN se han identificado los productos de la extracción por espectrografía infrarroja, comparando sus espectros infrarrojos con los de los copolímeros de partida de pVE/E y poliacrilonitrilo. En las páginas 147, 149, 150 se han representado los espectros infrarrojos de poliacrilonitrilo, fracción insoluble en cloroformo de uno de los copolímeros obtenidos con ACN, y fracción soluble en cloroformo, respectivamente. Comparando el espectro infrarrojo de la fracción soluble en cloroformo con el espectro infrarrojo del copolímero de partida de pVE/E C-25 (véase pág. 133) podemos apreciar que ambos son idénticos; en el espectro infrarrojo de la fracción insoluble en cloroformo podemos observar bandas correspondientes al copolímero de partida de pVE/E (CH aromático a unos 3000 cm^{-1} , -C=C- del esqueleto del anillo a 1600 y 1500 cm^{-1} , $\text{R}_1\text{-CH=CH-R}_2$ configuración trans a 965 cm^{-1} , 1,4 disustitución a 820 cm^{-1} y dos bandas de monosustitución a 760 y 700 cm^{-1}) y al poliacrilonitrilo (grupo nitrilo a 2170 cm^{-1} , grupo CH_2 a 2850 cm^{-1} y flexión del CH_2 a 1440 cm^{-1}), lo que nos demuestra la obtención de copolímeros de injerto con cadena lineal de copolímeros de pVE/E y ramificaciones de poliacrilonitrilo.

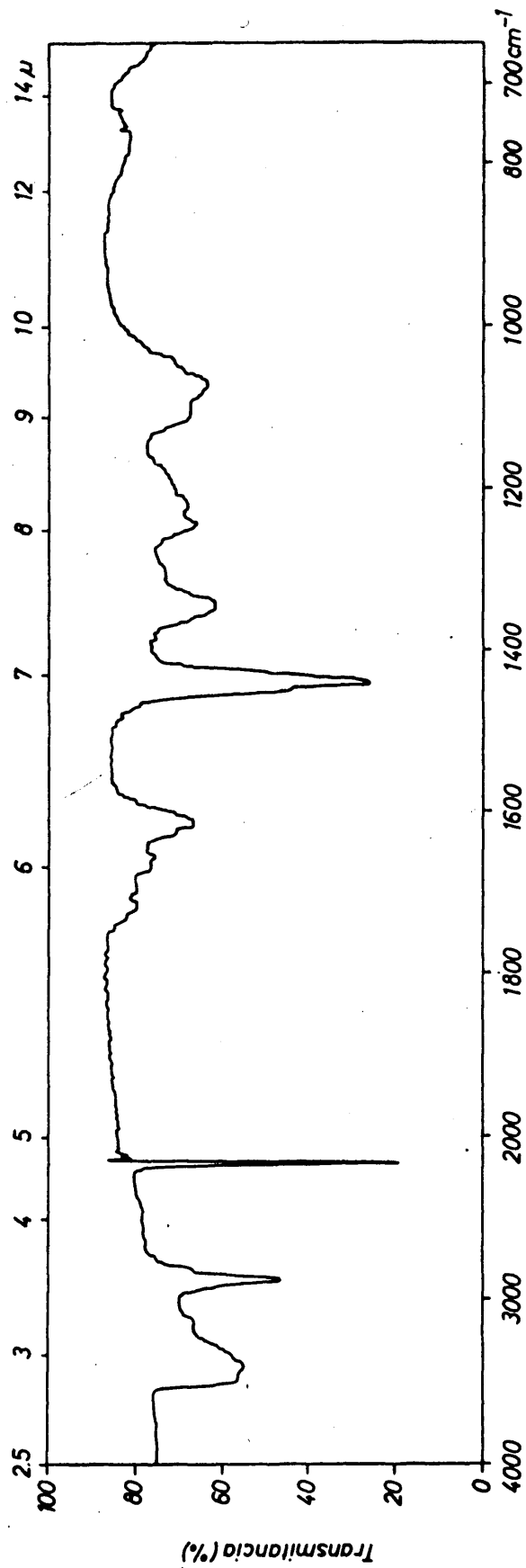


Fig. 35.- IR del poliacrilonitrilo

Ensayos de solubilidades de los copolímeros de injerto con ACN

Con las fracciones insolubles en cloroformo, que hemos identificado por espectrografía infrarroja como copolímeros de injerto entre los copolímeros de pVE y ACN, se han realizado ensayos de solubilidades utilizando buenos disolventes de ambos componente, es decir, de los copolímeros de pVE/E y de poliacrilonitrilo. Los resultados de los ensayos de solubilidades vienen indicados en la Tabla XIII.

T A B L A XIII

	D-25 ACN		M-25 ACN		D-5 ACN		M-5 ACN	
	en frio	en caliente	en frio	en caliente	en frio	en caliente	en frio	en caliente
Benceno	-	-	-	-	-	hincha	-	hincha
Tolueno	-	-	-	-	-	hincha	-	hincha
THF	-	-	-	-	-	hincha	-	hincha
DMF	+		+		+		+	
DMSO	+		+		+		+	
SO ₄ H ₂	algo	+	algo	+	algo	+	algo	+

Los copolímeros de injerto con ACN son insolubles en los disolventes de los copolímeros lineales de partida de pVE/E, observándose tan solo hinchamiento en los copolímeros D-5 ACN y M-5 ACN, en caliente, en los que las ramificaciones de poliacrilonitrilo injertadas están más espaciadas a lo largo de la cadena lineal. Por el contrario, los copolímeros de injerto con ACN son solubles en los disolventes de poliacrilonitrilo,

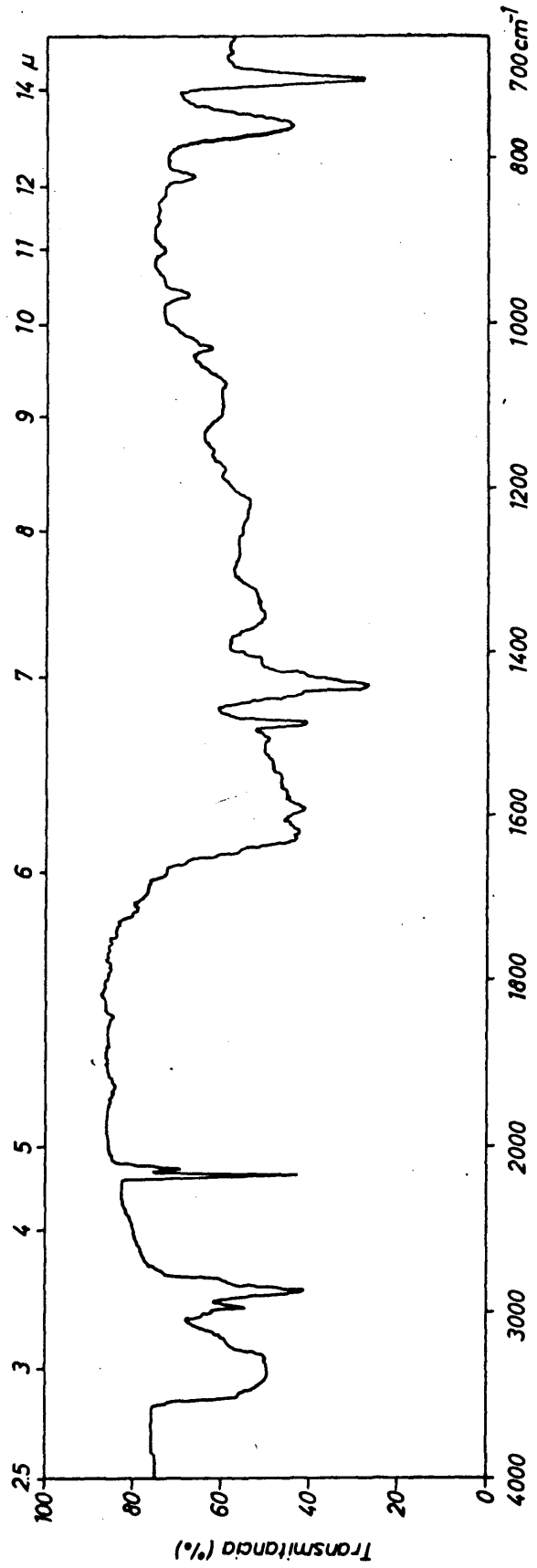


Fig. 36.- IR del copolímero de injerto con ACN (fracción insoluble en cloroformo).

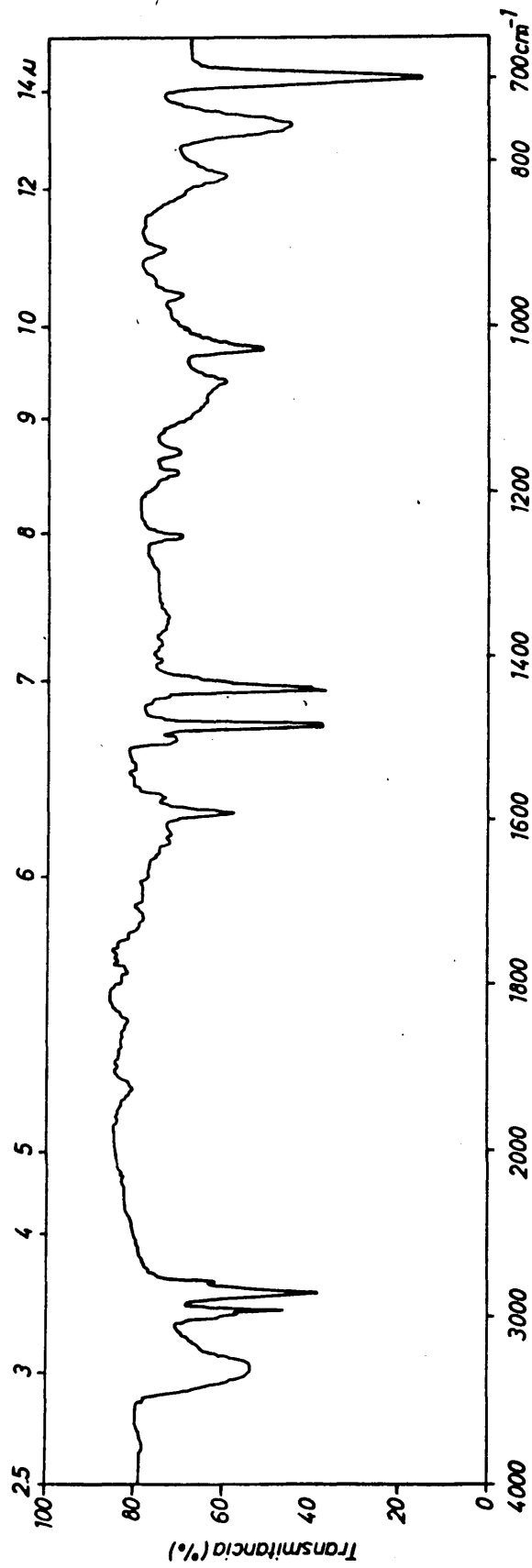


Fig. 37.- IR del copolímero de partida (fracción soluble en cloroformo).

dimetilformamida, dimetilsulfóxido y ácido sulfúrico concentrado. La dimetilformamida es mejor disolvente que el dimetilsulfóxido y en ácido sulfúrico concentrado son poco solubles, debido probablemente a la ~~cadena~~ lineal de los copolímeros de pVE/E.

Determinación de las viscosidades intrínsecas de los copolímeros de injerto con ACN

Las medidas de viscosidades se han realizado a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ utilizando un viscosímetro Ostwald de 0,3 mm de diámetro capilar en dimetilformamida como disolvente. Los valores de las viscosidades intrínsecas se han determinado gráficamente por extrapolación a cero de los valores de η_{sp}/c representados en función de la concentración. Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

D-25 ACN	:	$[\eta]$	=	17,1 cm ³ /g
M-25 ACN	:	$[\eta]$	=	16,0 cm ³ /g
D-5 ACN	:	$[\eta]$	=	18,2 cm ³ /g
M-5 ACN	:	$[\eta]$	=	18,1 cm ³ /g

La semejanza de los valores obtenidos de las viscosidades intrínsecas para todos los copolímeros de injerto con ACN nos hace suponer una distribución regular de las ramificaciones in jertadas de poliacrilonitrilo, así como una longitud de estas bastante uniforme en todos los casos.

Caracterización de los copolímeros obtenidos con MMA

Se ha realizado mediante ensayos de solubilidades y extracciones con distintos disolventes y mezclas de disolventes, identificando los componentes de las mezclas por espectrografía infrarroja. Se han determinado además las viscosidades intrínsecas de los homopolímeros de MMA aislados, utilizando la ecuación de Schulz y Blaschke (62), en disolución de tolueno a 30°C. De los valores de las viscosidades intrínsecas se han calculado los grados de polimerización y pesos moleculares de los homopolímeros de MMA obtenidos en cada caso.

Ensayos de solubilidades de los copolímeros de MMA

Se han realizado con acetonitrilo, acetona-metanol (1:1) y ciclohexano-benceno (4:1). Los copolímeros lineales de partida de pVE/E son insolubles en acetonitrilo y acetona-metanol, pero solubles en ciclohexano-benceno. Por el contrario, el polimetacrilato de metilo es soluble en acetonitrilo y en acetona-metanol, pero insoluble en ciclohexano-benceno. Los resultados de los ensayos de solubilidades se han reunido en la Tabla XIV.

T A B L A XIV

	Acetonitrilo		Acetona-metanol(1:1)		Ciclohexano-benceno (4:1)	
	en frio	en caliente	en frio	en caliente	en frio	en caliente
D-25 MMA	+ disg.	+ resto ins.	muy hinch.	+ resto ins.	+	hinch
M-25 MMA	-	- hinch	-	- hinch	+ muy hinch.	+ resto ins.
D-5 MMA	+ muy disg.	+ resto ins.	+ muy hinch.	+ muy disg.	+ hinchado	+ resto ins.
M-5 MMA	+ muy hinch.	+ muy disg.	+ poco hinch.	+ poco disg.	+ muy hinch.	+ resto ins.

En los ensayos de solubilidades se han presentado hinchamiento, disgregación y solubilidad. Para poner de manifiesto en qué caso ha tenido, aunque sólo haya sido parcialmente, solubilidad, se han dejado reposar las pruebas hasta que los restos insolubles se habían depositado y el disolvente se ha decantado añadiéndose a otro tubo de ensayo conteniendo metanol. La obtención de una turbidez nos demuestra que ha habido solubilidad (signo + en la tabla de solubilidades).

Ensayos de extracciones con los copolímeros obtenidos con MMA

La presencia de restos insolubles observados en los ensayos de solubilidades para algunos casos nos hizo pensar en la posibilidad de separación de los componentes mediante extracción. En primer lugar se extrajeron todos los copolímeros obtenidos con MMA con ciclohexano-benceno (4:1) durante 8 horas. Sin embargo, sólo se consiguió una separación adecuada en el caso de los copolímeros D-25 MMA y M-25 MMA. Los copolímeros D-5 MMA y M-5 MMA hincharon y disgregaron de tal forma que fue ron arrastrados a los matraces de extracción.

Los copolímeros M-5 MMA y D-5 MMA fueron extraídos con acetonitrilo en frío durante varios días y agitando mecánicamente, ya que la extracción en caliente origina las mismas dificultades de separación de los componentes de las mezclas in- dicadas en la extracción con ciclohexano-benceno. Las fracciones extraídas se identificaron mediante espectrografía de infrarrojos.

Espectrografía infrarroja

Para identificar los polímeros separados en las distintas experiencias de extracción realizadas se han tomado los espectros de infrarrojos de las fracciones solubles e insolubles en ciclohexano-benceno y acetonitrilo. En las páginas 155, 156, 157, 158, 159 y 160 vienen representados los espectros infrarrojos de polimetacrilato de metilo, D-25 MMA antes de la extracción

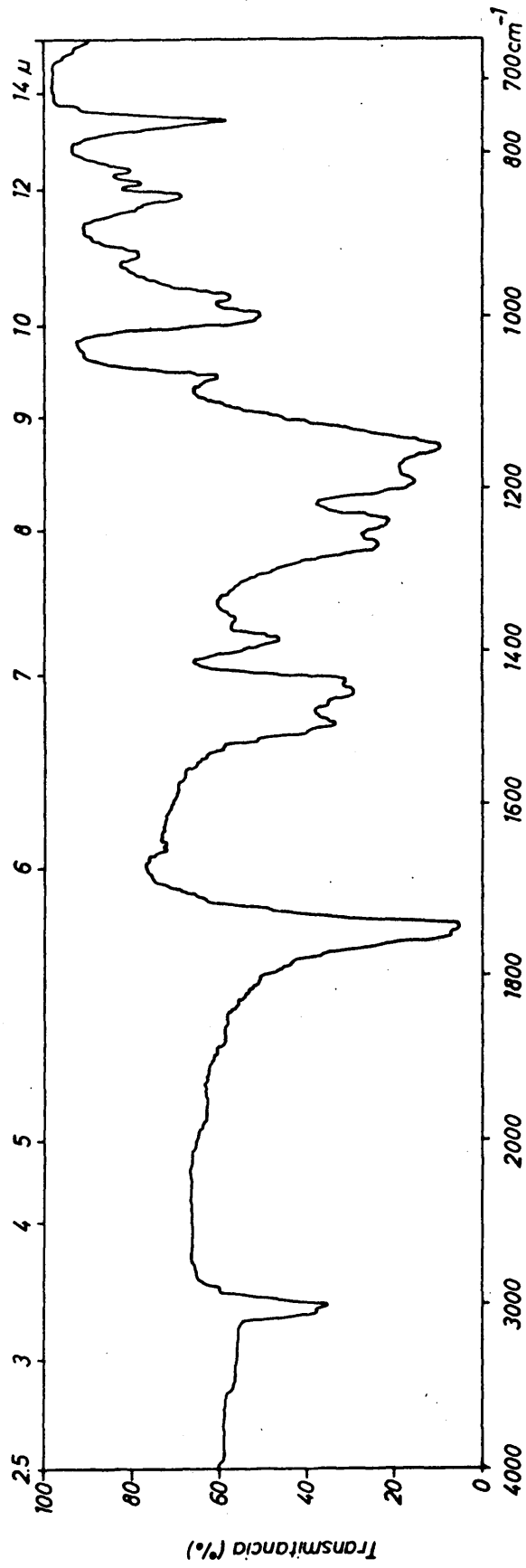


Fig. 38.- IR del polimetacrilato de metilo

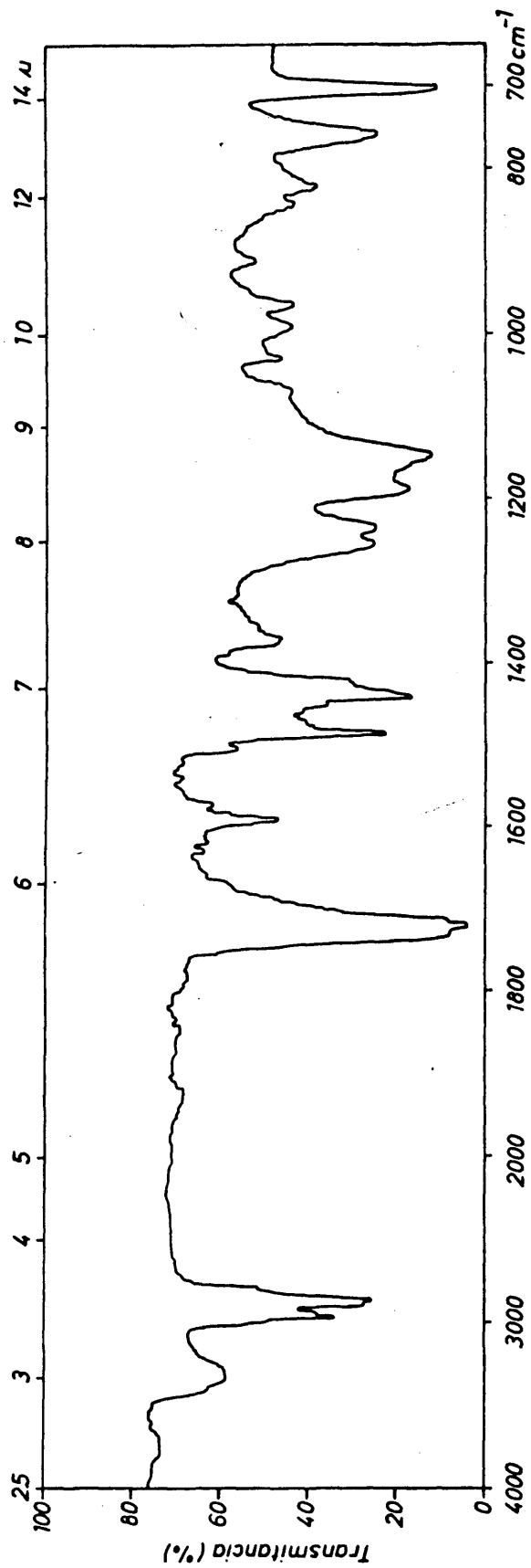


Fig. 39.- IR del producto de la copolimerización aniónica de injerto con MMA antes de la extracción.

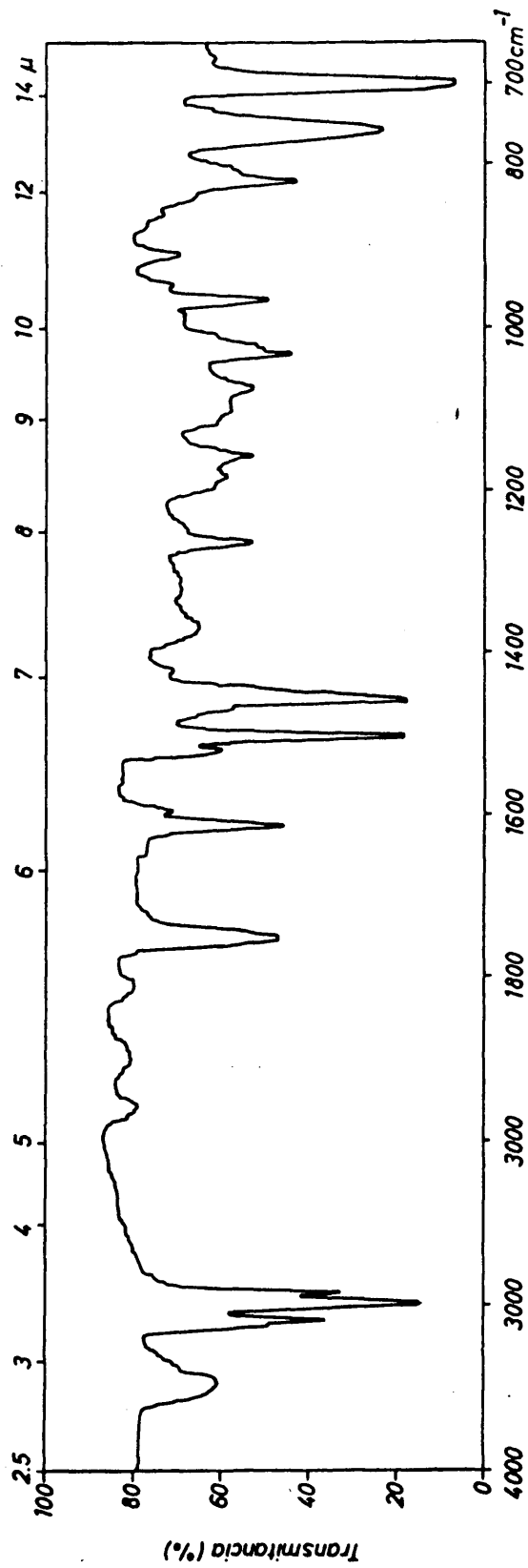


Fig. 40.- IR de la fracción soluble en ciclohexano-benceno (4:1)

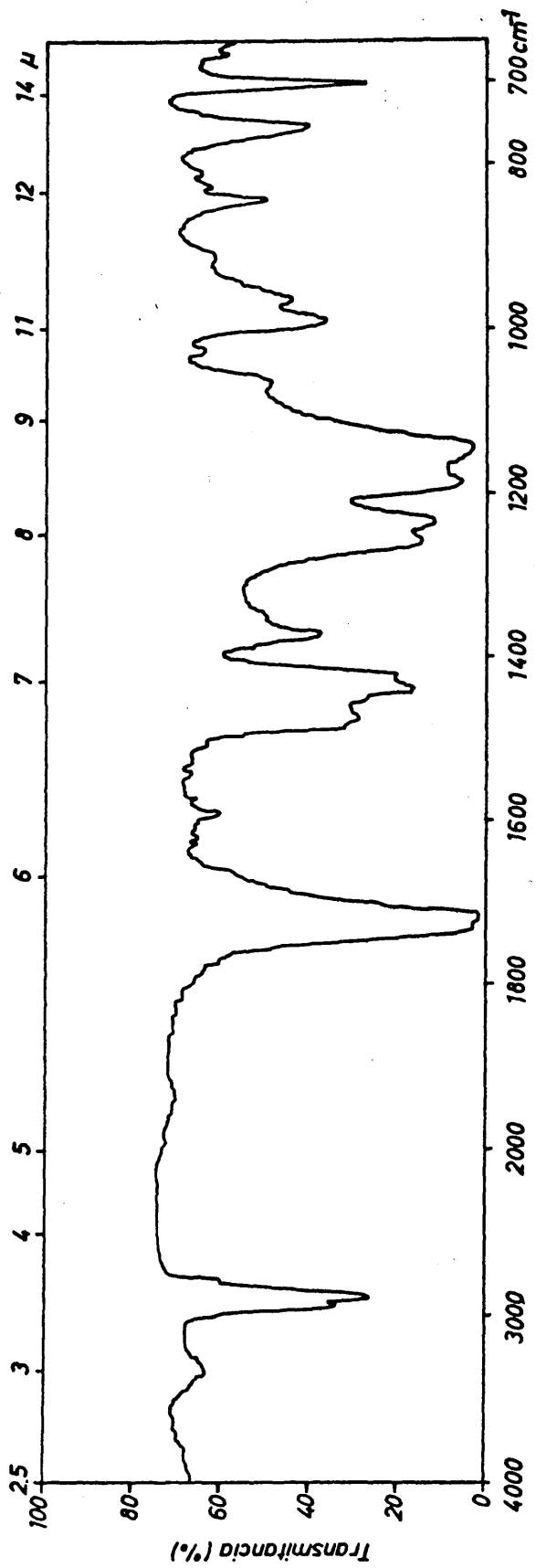


Fig. 41.- IR de la fracción insoluble en ciclohexano-benceno (4:1)

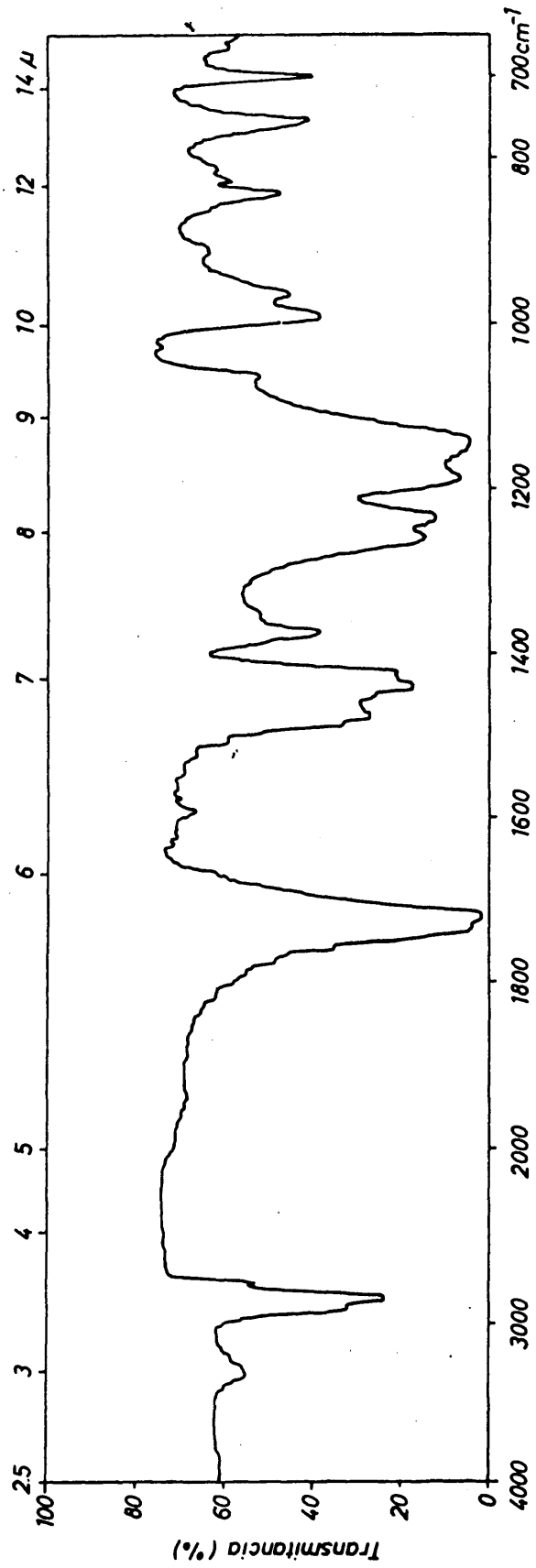


Fig. 42.- IR de la fracción soluble en acetonitrilo.

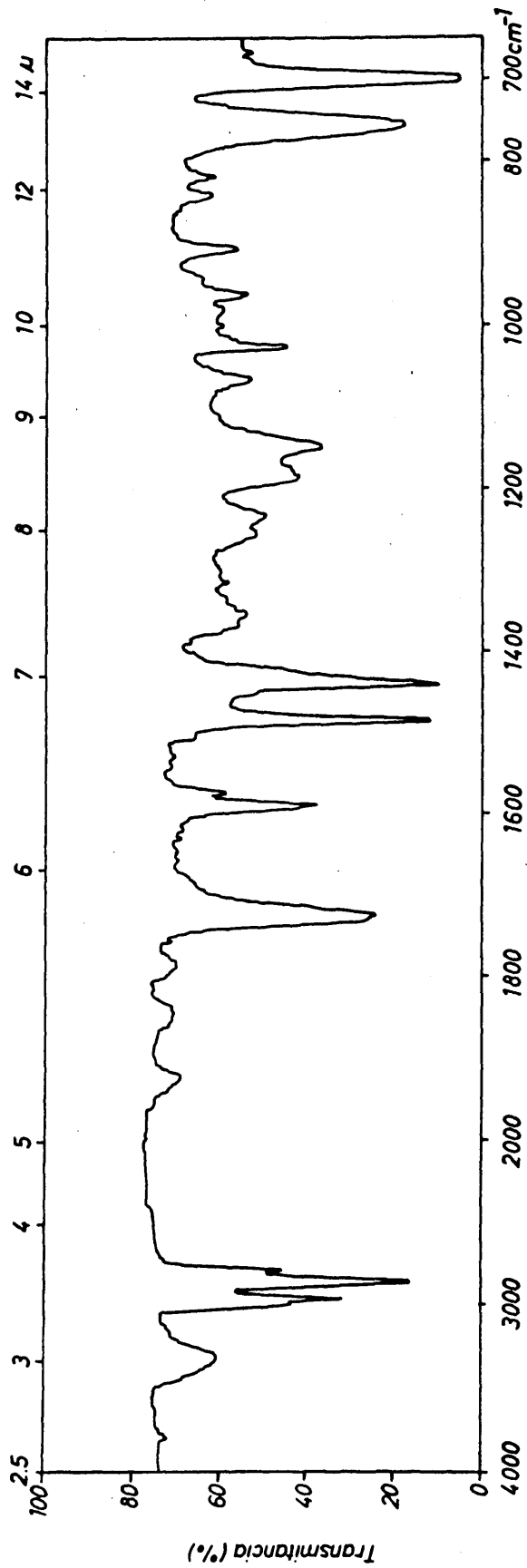


Fig. 43.- IR de la fracción insoluble en acetonitrilo.

con ciclohexano-benceno (4:1), fracción soluble en ciclohexano-benceno del copolímero D-25 MMA, fracción insoluble en ciclohexano-benceno del copolímero D-25 MMA, fracción soluble en acetonitrilo del copolímero M-5 MMA y fracción insoluble en acetonitrilo del copolímero M-~~5~~ MMA, respectivamente. Comparando los espectros infrarrojos del polimetacrilato de metilo (pág. 155) con los espectros de las fracciones del copolímero D-25 MMA insoluble en ciclohexano-benceno (4:1) (pág. 158) y del copolímero M-5 MMA soluble en acetonitrilo (pág. 159) se observa que son idénticos, es decir, en la polimerización aniónica de metacrilato de metilo utilizando como iniciadores los aductos metálicos de los copolímeros de pVE/E se ha originado homopolímero del MMA. Si comparamos los espectros infrarrojos de los copolímeros de partida de pVE/E, C-25 y C-5 (véanse págs. 132 y 133) con los espectros infrarrojos de las fracciones del copolímero D-25 MMA soluble en ciclohexano-benceno (4:1) y del copolímero M-5 MMA insoluble en acetonitrilo (véanse págs. 157 y 160) respectivamente), encontramos que los espectros són idénticos prácticamente. Las únicas diferencias existentes son la presencia de bandas, bastante debilitadas, correspondientes al grupo carbonilo y grupo ester del MMA a 1725 cm^{-1} y $1150-1185\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. La presencia de estas bandas puede ser debida a que las extracciones no han sido totalmente efectivas, o bien a la presencia de copolímeros de injerto con MMA.

Determinación de las viscosidades intrínsecas de los homopolí-
meros de MMA

Para la determinación de las viscosidades intrínsecas de los homopolímeros de MMA se ha utilizado la ecuación de Schulz y Blaschlke (62):

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_{\eta} \cdot \eta_{sp}}$$

K = 0,28 para concentraciones bajas en polímero.

debido a que, después de las extracciones, no poseíamos las cantidades necesarias de polímero para efectuar las medidas de viscosidades con concentraciones distintas y extrapolar después a concentración cero. Las medidas de viscosidad se han realizado, pues, para una sola concentración, de 50 mg/10 ml equivalente a 5 g/l, en disolución de tolueno a 30°C ± 0,1. Los resultados obtenidos para las viscosidades intrínsecas de los distintos homopolímeros de MMA empleando la igualdad indicada han sido:

D-25 MMA	: $[\eta] = 15,5 \text{ cm}^3/\text{g}$
M-25 MMA	: $[\eta] = 16,0 \text{ cm}^3/\text{g}$
D-5 MMA	: $[\eta] = 15,6 \text{ cm}^3/\text{g}$
M-5 MMA	: $[\eta] = 15,8 \text{ cm}^3/\text{g}$

Estos valores encontrados para las viscosidades intrínsecas nos permiten afirmar que los pesos moleculares de los homopolímeros de MMA, obtenidos por polimerización aniónica empleando como iniciadores los aductos metálicos de copolímeros lineales de pVE/E, serán bastante análogos, independientemente del iniciador utilizado en cada caso.

Determinación de los pesos moleculares y grados de polimerización de los homopolímeros de MMA

Conocidos los valores de las viscosidades intrínsecas nos es posible la determinación de los pesos moleculares y del grado de polimerización de los homopolímeros de MMA mediante el empleo de la fórmula de Staudinger modificada por Kuhn (véase pág.

Los valores de las constantes han sido tomadas de la bibliografía (63), siendo para el metacrilato de metilo en disolución de tolueno y a 30°C, los siguientes:

$$K_m = 0,687 \cdot 10^{-5} \quad \alpha = 0,71$$

Sustituyendo los valores de las constantes y de las viscosidades intrínsecas en la ecuación de Staudinger se determinan los pesos moleculares promedios en peso de los homopolímeros de MMA. Dividiendo sus valores por el peso molecular de la unidad estructural de metacrilato de metilo, 100,11, se obtienen los

grados de polimerización correspondientes. Los resultados se indican a continuación:

	\bar{M}	\bar{P}
D-25 MMA	52.800	527
M-25 MMA	55.200	551
D-5 MMA	53.300	532
M-5 MMA	54.300	542

Caracterización de los copolímeros obtenidos con estireno

La caracterización de los copolímeros obtenidos con estireno se ha realizado mediante ensayos de solubilidades y determinación de las viscosidades intrínsecas.

Ensayos de solubilidades

Para los ensayos de solubilidades se han utilizado una serie de buenos disolventes del poliestireno, como benceno, tolueno, cloroformo, sulfuro de carbono, etc., observándose que todos los copolímeros obtenidos con estireno son perfectamente solubles en los disolventes citados, sin presentar restos insolubles.

Determinación de las viscosidades intrínsecas

Las medidas de viscosidades se han realizado con un viscosímetro del tipo Ostwald de 0,3 mm de diámetro capilar en disolución de benceno y a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1$. Las viscosidades intrínsecas se han determinado gráficamente (véanse las pág. 166 y 167).

por extrapolación a cero de los valores de la viscosidad específica divididos por la concentración. Los resultados obtenidos se han reunido en la Tabla XV.

T A B L A XV

Viscosidades intrínsecas de los copolímeros obtenidos con estimación

<u>Copolímero</u>	<u>Viscosidad intrínseca (cm³/g)</u>
D-25 E	12,3
M-25 E	48,3
D-5 E	19,2
M-5 E	50,0

Fig. 44.- Viscosidad intrínseca del D-25-E y D-5-E.

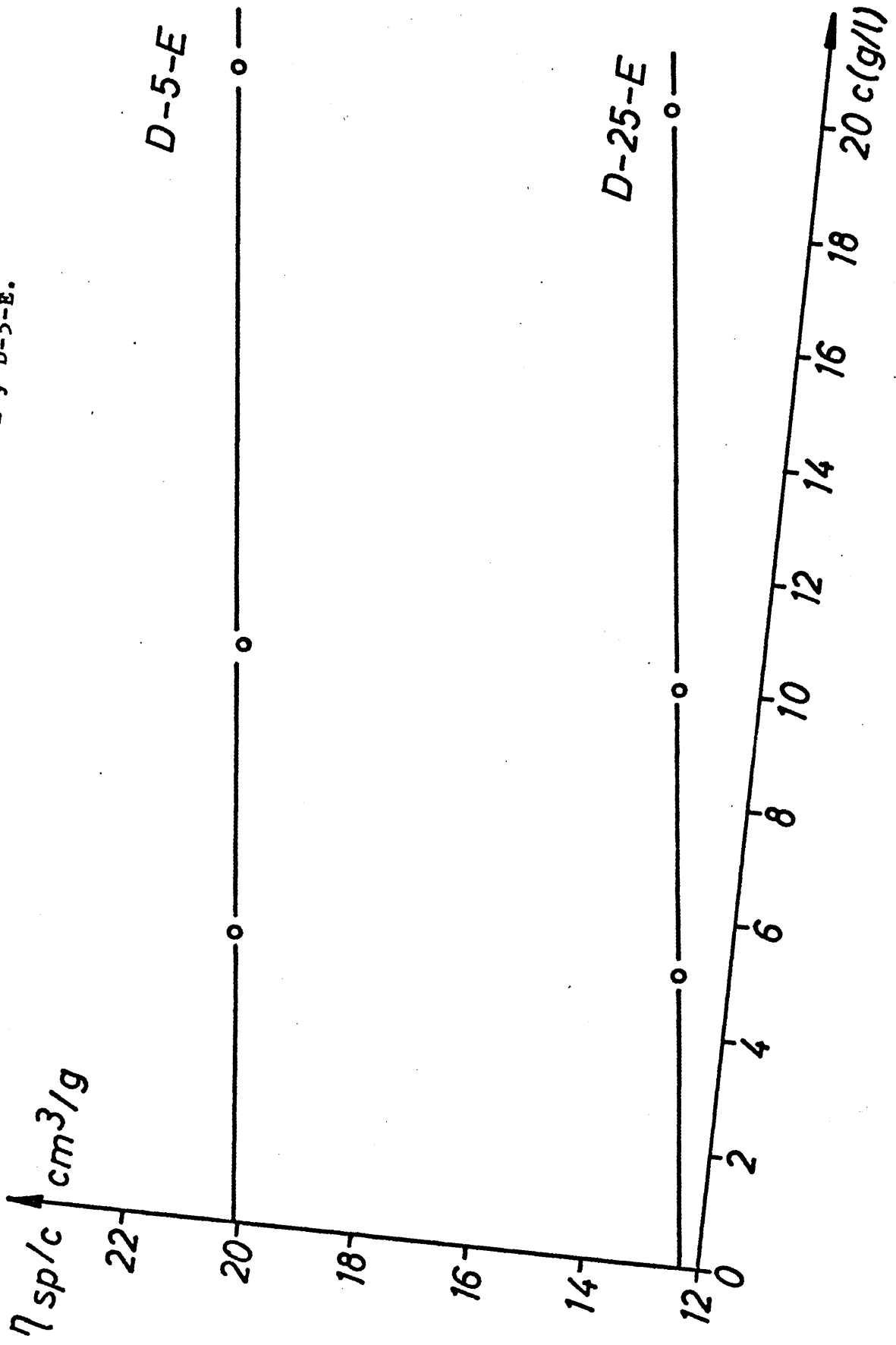
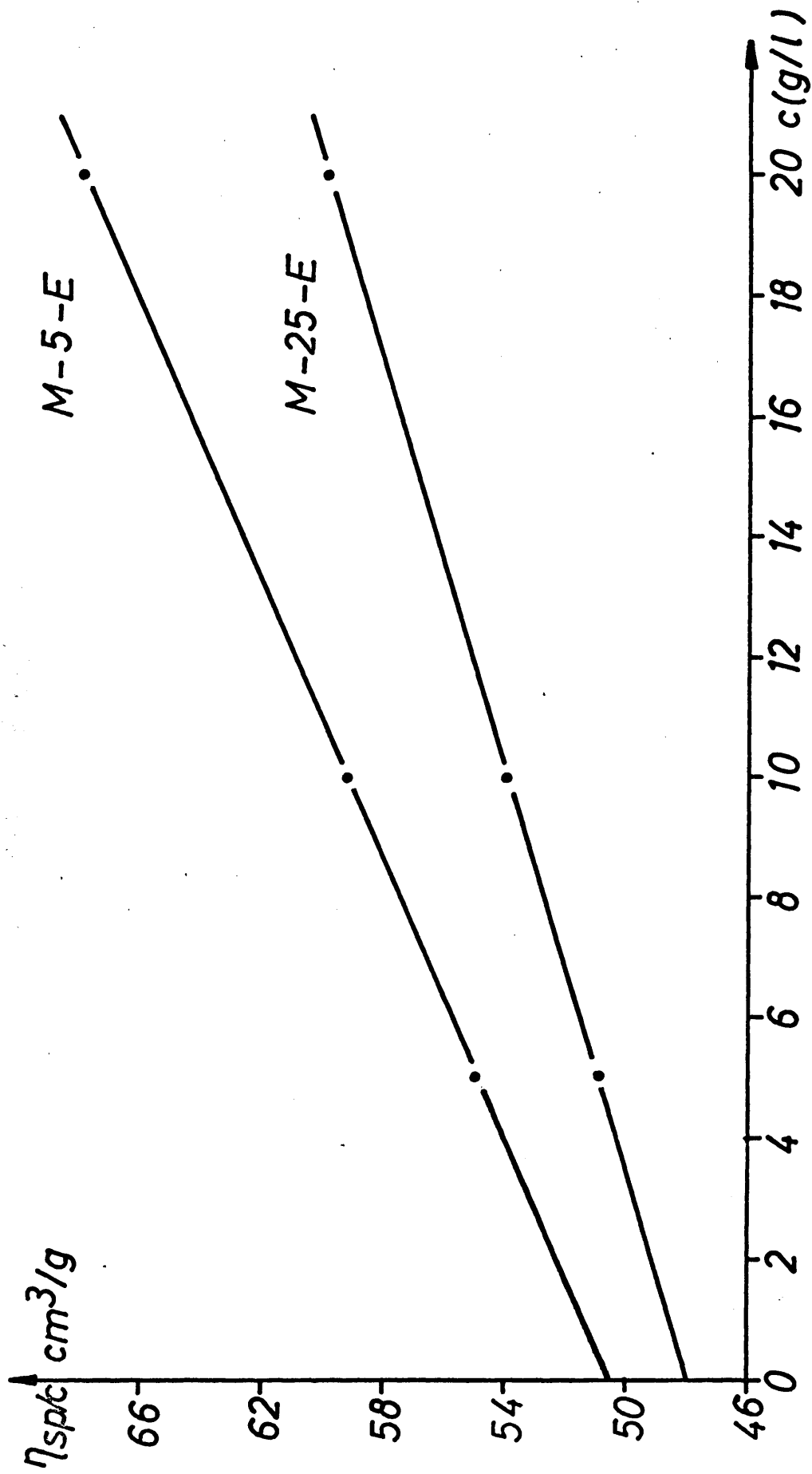


Fig. 45.- Viscosidad intrínseca del M-25-E y M-5-E.



DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la síntesis de los copolímeros de pVE/E de composición conocida, con 5 y 25 moles % de unidades estructurales de p-vinil-trans-estilbeno, se han obtenido (véase Tabla VII) copolímeros cuya composición exacta es de 4,7 y 23,0 moles % de unidades estructurales de pVE.

La obtención de disoluciones coloreadas al añadir sodio a las disoluciones de los copolímeros de pVE en tetrahidrofurano, nos demuestra la adición del sodio al doble enlace de las unidades estructurales de pVE contenidas en los copolímeros y, por consiguiente, la formación de poliradicales-aniones y polidianiones. La espectrografía de resonancia de spin (véanse págs. 136 y 137) nos permite asegurar la presencia y ausencia de radicales libres así como su determinación cuantitativa. Como se indica en la Tabla VIII, los % de sodio adicionado al doble enlace, determinados mediante valoración cuantitativa y mediante espectrografía de resonancia de spin, discrepan algo debido a que las medidas de ESR se hicieron varios días después de realizadas las experiencias.

Los resultados de la copolimerización aniónica de injerto con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno utilizando

como iniciadores los poliradicales-aniones y polidianiones obtenidos con los copolímeros de pVE/E (véase Tabla X) nos demuestran que en el caso del ACN y del MMA la polimerización tiene lugar hasta conversiones bajas debido a la destrucción de los centros activos de los iniciadores (desaparición casi instantánea de la coloración de la disolución del iniciador) por los grupos nitrilo y ester de los monómeros, mientras que en el caso del estireno se consiguen, para todos los iniciadores empleados, conversiones del 100%, lo que nos demuestra, además de la permanencia de la coloración de la disolución durante la polimerización, la formación de polímeros vivos.

En el caso del MMA las conversiones fueron tan bajas que se repitieron los ensayos de copolimerización aniónica de injerto con este monómero. La obtención de los poliradicales-aniones y polidianiones nos llevó esta vez a una adición mayor del sodio al doble enlace estilbeno, como se demuestra comparando los resultados de las Tablas VIII y X. Los resultados de la copolimerización aniónica de injerto con MMA nos muestra (véase Tabla XI) que los poliradicales-aniones polimerizan por centajes de MMA mucho más pequeños que los polidianiones, lo cual es debido a que los radicales-aniones son bastante más inestables frente al grupo ester del monómero que los dianiones.

La caracterización de los polímeros obtenidos nos permite, asegurar si se ha formado copolímero de injerto así como indicar

el mecanismo de polimerización que ha tenido lugar. Así, en el caso de la copolimerización con ACN, los ensayos de extracción con cloroformo (véase Tabla XII) nos demuestran que ha tenido lugar la formación de copolímero de injerto, debido a las pequeñas fracciones solubles en el disolvente que corresponden a los copolímeros de partida de pVE/E. La formación de copolímeros de injerto se demuestra además porque los espectros infrarrojos de las fracciones insolubles en cloroformo (véase pág. 149) presentan bandas correspondientes al poliacrilonitrilo (véase pág. 147), grupo nitrilo a 2170 cm^{-1} , grupo CH_2 a 2850 cm^{-1} y flexión de este grupo a 1440 cm^{-1} ; así como bandas correspondientes a los copolímeros de partida de pVE/E (véase pág. 132), CH aromático a 3000 cm^{-1} , $-\text{C}=\text{C}-$ del esqueleto del anillo aromático a 1600 y 1500 cm^{-1} y bandas de sustitución a 760 y 700 cm^{-1} . Los ensayos de solubilidades realizados con los copolímeros de injerto con ACN (véase Tabla XIII) nos muestran que los copolímeros de injerto son solamente solubles en los disolventes del poliacrilonitrilo. La solubilidad más reducida en ácido sulfúrico concentrado se debe a la presencia de las cadenas lineales de los copolímeros de pVE/E en los copolímeros de injerto formados. Los valores de las viscosidades intrínsecas (véase pág. 151) nos demuestra, dada su semejanza para todos los copolímeros de injerto obtenidos, una distribución regular de las ramificaciones injertadas de ACN así como una longitud de estas bastante uniforme.

Los resultados de los ensayos de solubilidades de los polímeros obtenidos con MMA (véase Tabla XIV) nos demuestra la presencia de homopolímero del MMA y están en consonancia con los porcentajes de MMA polimerizados en cada caso (véase Tabla IX). La extracción de los polímeros obtenidos con MMA con ciclohexano-benceno (4:1) y acetonitrilo nos demuestra también la formación de polimetacrilato de metilo, ya que los espectros infrarrojos de las fracciones insolubles en ciclohexano-benceno (pág. 157) y de las fracciones solubles en acetonitrilo (pág. 158) son idénticos al espectro infrarrojo del polimetacrilato de metilo (véase pág. 155). Los espectros infrarrojos de las fracciones solubles en ciclohexano-benceno (véase pág. 157) y de las fracciones insolubles en acetonitrilo (véase pág. 159) son casi idénticos a los espectros infrarrojos de los copolímeros de partida (véanse págs. 132 y 133), a excepción de las bandas, bastante debilitadas, correspondientes al grupo carbonilo a 1725 cm^{-1} y al grupo éster a $1185\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ del MMA. La presencia de estas bandas se debe a la insuficiente efectividad de las extracciones realizadas. Los valores de las viscosidades intrínsecas y, por tanto, de los pesos moleculares y grados de polimerización, de los homopolímeros de MMA obtenidos son casi iguales (véase pág. 162) debido a que se ha mantenido constante para todos los ensayos las relaciones entre iniciador y cantidad de monómero añadido.

Todos los polímeros obtenidos con estireno son perfectamente solubles en los disolventes del poliestireno lo que nos demuestra que en ningún caso ha tenido lugar la formación de productos entrecruzados. Comparando los valores de las viscosidades intrínsecas (pág. 164) de las mezclas físicas del iniciador y del estireno polimerizado, con los valores de las viscosidades intrínsecas de los copolímeros de partida (véase pág. 140), observamos un aumento relativamente pequeño de la viscosidad intrínseca de los polímeros obtenidos utilizando como iniciadores los polidianiones, mientras que el aumento de la viscosidad intrínseca de los polímeros obtenidos utilizando como iniciadores los poliradicales-aniones es mucho mayor. Estos resultados nos permiten asegurar que no ha tenido lugar la formación de copolímeros de injerto, pues entonces las viscosidades intrínsecas deberían ser mucho mayores. Que las viscosidades intrínsecas de los polímeros obtenidos utilizando como iniciadores los poliradicales-aniones resulten más elevados es perfectamente lógico, ya que para todos los ensayos se ha mantenido constante la cantidad de monómero estireno adicionado, pero en el caso del radical-anión el número de centros activos es mucho menor, primero porque la polimerización aniónica tiene lugar tan solo por el carbanión y segundo, como podemos ver en la Tabla X porque la metalación en el caso de los poliradicales-aniones ha sido menor que en el caso

de los dianiones. Al tener menos centros activos y la misma cantidad de monómero, que como sabemos, por tratarse de una polimerización viva, polimeriza cuantitativamente, es decir, al 100%, se originarán en el caso de la iniciación con poliradicales-aniones un menor número de cadenas de poliestireno pero más largas que en el caso de la iniciación con polidianiones, de ahí la elevación que se produce en la viscosidad intrínseca.

Resumiendo, podemos afirmar que en la polimerización aniónica de los monómeros acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno utilizando como iniciadores los aductos mono y dimetálicos de copolímeros de pVE/E de composición perfectamente conocida, se producen copolímeros de injerto solamente en el caso del acrilonitrilo, debido a la enorme facilidad que este monómero presenta para la polimerización aniónica por la polaridad del grupo nitrilo. El grupo vinilo del monómero se encuentra tan activado que frente a los puntos activos del iniciador es preferente la formación de enlace covalente a la transferencia de un electrón del iniciador a la molécula del monómero. Sin embargo, en el caso del metacrilato de metilo, la reactividad del grupo vinilo influenciado por el grupo ester no es suficiente como para dar lugar a una unión covalente entre el iniciador y el monómero, teniendo lugar la polimerización por transferencia de electrones, aislándose pues poli(metacrilato de metilo) en

todos los casos. Para el estireno, cuyo grupo vinilo presenta menor reactividad frente al carbanión, se puede afirmar que sería prácticamente imposible la formación de un enlace covalente entre el centro activo del iniciador aniónico y una molécula de estireno. Así pues, la polimerización de estireno tiene lugar por transferencia de electrones, originando polímeros vivos, como es perfectamente conocido en la polimerización de estireno con sodio-naftaleno como iniciador.

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

1a). Se ha obtenido el p-vinil-trans estilbena por un procedimiento nuevo consistente en la obtención a partir del p-cloro-estireno, del p-vinil-fenil-bencil-carbinol, a través de una síntesis de Grignard y posterior deshidratación de este producto. El monómero obtenido es el trans.

2a). Al polimerizar el p-vinil-trans-estilbena con azoisobutironitrilo en disolución de benceno, se demuestra por la caracterización de los homopolímeros obtenidos que la homopolimerización tiene lugar realmente por el grupo vinilo, sin que el doble enlace del estilbena participe en esta reacción de homopolimerización.

La velocidad de polimerización es aproximadamente el doble de la velocidad de polimerización del estireno, determinadas ambas bajo las mismas condiciones de polimerización.

3a). Por copolimerización del p-vinil-trans-estilbena con estireno, por vía radical, disolución de benceno y utilizando el azobisisobutironitrilo como iniciador, se obtiene un copolímero a través de los grupos vinilos de los comonómeros sin que el doble enlace estilbena intervenga en la reacción de copolimerización.

4a). Se ha determinado la composición de los copolímeros obtenidos y se ha encontrado que las relaciones de reactividad del p-vinil-trans-estilbena y del estireno son las siguientes:

$$r_1 = 5,5 \pm 0,5 \text{ (p-vinil-trans-estilbena)}$$

$$r_2 = 0,36 \pm 0,02 \text{ (estireno)}$$

Estos valores se han determinado por el método gráfico de Fineman y Ross a partir de la composición de los copolímeros.

5a). Basándonos en las relaciones de reactividad expuestas en la conclusión anterior, ha sido posible preparar copolímeros de p-vinil-trans-estilbena con estireno, con composiciones conocidas y con un contenido de p-vinil-trans-estilbena del 5 y 25%, en la estructura del copolímero.

6a). Por adición de sodio al doble enlace del estilbena en estos copolímeros y en solución de tetrahidrofurano, se obtienen poli-radicales-aniones y poli-dianiones. Han sido detectados y determinados cuantitativamente por espectrografía de resonancia de spin. Estos poli-radicales aniones y poli-dianiones los hemos utilizado como iniciadores de la copolimerización aniónica de injerto con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno.

7a). La copolimerización aniónica de injerto con acrilonitrilo da lugar a copolímeros de injerto por un mecanismo en el

que se crea un enlace covalente entre el centro activo del iniciador y la cadena en crecimiento.

8a). La copolimerización aniónica de injerto con metacrilato de metilo no da lugar a copolímero de injerto, sino que los iniciadores, por un mecanismo de transferencia de electrones, originan homopolímero del metacrilato de metilo.

Los homopolímeros de metacrilato de metilo obtenidos, tienen un grado de polimerización que oscila entre 527 y 551 y los pesos moleculares promedios en peso entre 52.800 y 55.200.

9a). La copolimerización aniónica de injerto con estireno no produce copolímeros de injerto sino polímeros vivos por un mecanismo de transferencia de electrones, creciendo las cadenas de poliestireno indefinidamente hasta que se consume todo el monómero añadido.

10a). Se ha establecido una sistemática para la caracterización de los copolímeros de injerto obtenidos, que nos ha permitido aislarlos y definir su estructura y mecanismo de formación.

11a). Los resultados expuestos en esta Memoria ponen de manifiesto la posibilidad de sintetizar poli-aniones y poli-radicales-aniones en la espina dorsal del polímero, capaces de iniciar la copolimerización iónica por injerto de monómeros vinílicos con sustituyentes electronegativos fuertes en posición α , con respecto al grupo vinilo.

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

- (1). W. Schlenk y T. Weickel, Ber. Dtsch. chem. Ges., 44 (1911)
1182
- (2). W. Schlenk y A. Thal, Ber. dtsch. chem. Ges., 46 (1913) 2840
- (3). W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael y A. Thal, Ber. dtsch.
chem. Ges., 47 (1914) 473
- (4). W. Schlenk y E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem., 463 (1928) 1
- (5). W. Schlenk y E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem., 464 (1928) 1
- (6). N. Hirota y S.I. Weissmann, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964)
2538
- (7). A. Zilkha, P. Neta y M. Frankel, Proc. Chem. Soc. (London)
1959, 364
- (8). S. Smith, J. Polymer Sci., 38 (1959) 259
- (9). S. Inoue, T. Tsuruta y J. Furukawa, Makromolekulare Chem.
36 (1960) 77
- (10). S. Inoue, T. Tsuruta y J. Furukawa, Makromolekulare Chem.
42 (1960) 12
- (11). A. Zilkha, P. Neta y M. Frankel, J. Chem. Soc. (London)
1960, 3357
- (12). A. Zilkha, P. Neta y M. Frankel, Bull. Res. Council Israel
9 A (1960) 185
- (13). H. Ringsdorf, J. Polymer Sci., C 4 (1963) 987
- (14). D. Braun y W. Neumann, Makromolekulare Chem., 92 (1966) 180

- (15). G. Greber y G. Egle, Makromolekulare Chem. 54 (1962) 136
- (16). G. Goutiere y J. Colé, Bull. Soc. Chim. France (1965) 163
- (17). G. Greber, Makromolekulare Chim., 101 (1967) 104 (Véase también literatura allí indicada)
- (18). D. Braun, W. Neumann y G. Arcache, Makromolekulare Chem., 112 (1968) 97
- (19). D. Braun y I. Loeflund, Makromolekulare Chem. 53 (1962) 219
- (20). D. Braun, W. Neumann y J. Faust, Makromolekulare Chem., 85 (1965) 143
- (21). D. Braun, G. Arcache, J. Faust y W. Neumann, Makromolekulare Chem., 114 (1968) 51
- (22). G. Drefahl, G. Ploetner y F. Rudolf, Ber. dtsh. chem. Ges. 93 (1960) 1002
- (23). W. Mann, Ber. dtsh. chem. Ges., 14 (1881) 1646
- (24). G. Drefahl y G. Ploetner, Ber. dtsh. chem. Ges., 91 (1958) 1276
- (25). G. Drefahl y W. Hartrod~~f~~, J. prakt. Chem. (4), 3 (1956) 124
- (26). G.A.R. Kon, J. chem. Soc. (London) 1948, 224
- (27). G. Drefahl, H. Lueckert y W. Koehler, J. prakt. Chem. (4), 11 (1960) 344
- (28). H. Staudinger y Suter, Ber. dtsh. chem. Ges., 53 (1920) 1099
- (29). Marvel y Schertz, Am. Soc., 65 (1943) 2054
- (30). Brooks, Am. Soc., 66 (1944) 1295
- (31). Overberger y Saunders, Org. Synth. Coll., Vol. III (1955) 204
- (32). H. Normant, Advances in Organic Chemistry, Vol. 2 (1960); Interscience Publishers, New-York, London

- (33). S.D. Rosenberg, A.J. Gibbons Jr. y H.E. Ramsden, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 2137
- (34). Bygden, Ber. dtsh. chem. Ges., 45 (1912) 3479
- (35). Spaeth, Monatsh. 34 (1913) 1965
- (36). Vavon y colaboradores, Compt. rend., 208 (1939) 203
- (37). Kharasch y Klinman, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 491
- (38). Wilds y McCormack, J. Org. Chem., 14 (1949) 45
- (39). Quelet, Bull. Soc. Chim., (4) 41 (1927) 933
- (40). Kaufmann, Ber. dtsh. Chem. Ges., 50 (1917) 524
- (41). L'Ecuyer y Turcotte, Canad. J. Res., (B) 25 (1947) 575
- (42). Bergmann, Weizmann y Schapiro, J. Org. Chem. 9 (1944) 408
- (43). Meerwein, Buechner y von Emster, J. Prak. Chem., (2) 152 (1939) 237
- (44). Walther y Wetlich, J. prak. Chem. (2) 61, 196
- (45). Anschuetz, Ber. dtsh. chem. Ges., 60 (1927) 1322
- (46). P.E. Reininger, P.D. Ritchie y D. Ferguson, J. Chem. Soc., (1963) 2688
- (47). F.M. Lewis y F.R. Mayo, Am. Soc., 70 (1948) 1533
- (48). Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 14/1 (1961) 55
- (49). B. Volimert, "Grundriss der makromolekularen Chemie" (1962) 73 y sig. Springer Verlag, Berlin-Goettingen-Heidelberg
- (50). M. Fineman y S.D. Ross, J. Polymer Sci., 5 (1950) 259
- (51). M. Schuetze, Angew. Chem. 70 (1958) 697

- (52). D. Braun, H. Cherdron y W. Kern, "Prácticas de Química Macromolecular", pág. 40 (traducción española de la obra "Praktikum der makromolekularen organischen Chemie") Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato "Juan de la Cierva" (C.S.I.C.) Madrid
- (53). Houben-Weyl, 14/1 (1961) 754
- (54). D. Braun, H. Cherdron y W. Kern, "Prácticas de Química Macromolecular" pág. 78
- (55). G. Meyerhoff, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) 4 (1955) 335
- (56). R.L. Ward y S.I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 3612
- (57). R.L. Ward y S.I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 2087
- (58). M. Szwarc, M. Levy y R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 2656
- (59). E.R. Zabolotny y J.F. Garst, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 1645
- (60). D. Braun y W. Naumann, Makromolekulare Chemie, 92 (1966) 194
- (61). Houben-Weyl, 14/1 (1961) 635
- (62). G.V. Schulz y F. Blaschke, J. Prakt. Chem., 158 (1941) 130
- (63). E.H. Riddle, "Monomeric Acrylic Esters", Reinhold, New-York (1954) pág. 64.

I N D I C E

Página

INTRODUCCION

<u>CAPITULO I.- Síntesis y caracterización del p-vinil-trans-estilbeno</u>	9
PARTE EXPERIMENTAL.- Obtención del p-cloro-fenil-metil-carbinol	12
Obtención del p-cloro-estireno	14
Obtención del p-vinil-fenil-bencil-carbinol	15
Obtención del p-vinil-trans-estilbeno	19
Métodos de deshidratación del p-vinil-fenil-bencil-carbinol	21
Obtención del p-cloro-trans-estilbeno	28
Deshidratación del p-cloro-fenil-bencil-carbinol ...	30
Síntesis de Grignard con p-cloro-trans-estilbeno ...	31
Reacciones para la sustitución del átomo de cloro del p-cloro-trans-estilbeno	32
Obtención del p-bromo-trans-estilbeno	37
Obtención del p-bromo-fenil-bencil-carbinol	37
Deshidratación del p-bromo-fenil-bencil-carbinol ...	39
Reacción de Grignard con el p-bromo-trans-estilbeno.	39
RESULTADOS.- Caracterización del p-cloro-trans-estilb <u>e</u> no	41
Caracterización del p-bromo-trans-estilbeno	42
Caracterización del p-vinil-trans-estilbeno	46
Discusión de los resultados	50

CAPITULO II.- Polimerización por vía radical del p-vinil-trans-estilbeno. Copolimerización con estireno. Diagramas y parámetros de copolimerización.	
Fundamentos teóricos	54
PARTE EXPERIMENTAL.- Homopolimerización por vía radical del p-vinil-trans-estilbeno	57
Copolimerización por vía radical del p-vinil-trans-estilbeno con estireno	61
Determinación de los tiempos de copolimerización	62
Determinación de la composición de los copolímeros de pVE/E por espectrografía infrarroja	65
Determinación de la curva de contrastación	66
Determinación de la composición de los polímeros	68
Determinación de los parámetros de copolimerización por el método gráfico Fineman y Ross	69
Diagrama de copolimerización	69
RESULTADOS.- Resultado de la polimerización del p-vinil-trans-estilbeno	71
Caracterización de los copolímeros de pVE/E	90
Ensayos de solubilidades de los copolímeros de pVE/E. Determinación de las viscosidades intrínsecas.- Espectrografía infrarroja -----.....	90
Discusión de los resultados	98
CAPITULO III.- Copolimerización aniónica de injerto .	103
PARTE EXPERIMENTAL.- Obtención de copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de unidades estructurales de pVE	112
Obtención de los aductos metálicos de los copolímeros de pVE/E (poliradicales-aniones y polidianiones)	115
Medidas de espectrografía de resonancia de spin	121

	<u>Página</u>
Copolimerización aniónica de injerto	122
Caracterización de los copolímeros obtenidos con ACN, MMA y estireno	127
Caracterización de los copolímeros de pVE/E con 5 y 25 moles % de pVE	130
Medidas de resonancia de spin	138
Caracterización de los aductos metálicos obtenidos con copolímeros de pVE/E	139
Caracterización de los copolímeros obtenidos con acrilonitrilo	144
Caracterización de los copolímeros obtenidos con MMA	152
Caracterización de los copolímeros obtenidos con estireno	164
Discusión de los resultados	168
CONCLUSIONES	175
BIBLIOGRAFIA	
INDICE	