

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SÍNTESIS DE POLIÉTERES TERMOESTABLES POR INTRODUCCIÓN DE CADENAS LATERALES ENTRECRUZABLES

Jose Antonio Reina Lozano

165p., 34cm.

0082-13260

C 1038-42060

ISBN: 978-84-691-1873-3/DL: T-335-2008

---

---

**SÍNTESIS DE POLIÉTERES TERMOESTABLES**  
**POR INTRODUCCIÓN DE**  
**CADENAS LATERALES ENTRECRUZABLES**

---

---



Memoria presentada por  
José Antonio Reina Lozano  
para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas.

Tarragona, Septiembre de 1995.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
BIBLIOTECA



1700122610

Plaça Imperial Tàrraco, 1  
43005 Tarragona  
Tel. (977) 55 95 63  
Fax (977) 55 95 63

Virginia CÁDIZ DELEITO, Catedrática de Universidad, y Àngels SERRA i ALBET, Profesora Titular de Universidad, del Departamento de Química de la Facultad de Química de Tarragona, Universidad Rovira i Virgili

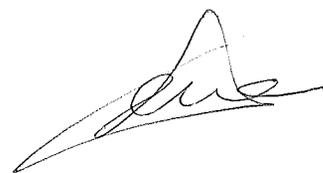
CERTIFICAN:

Que el trabajo "SÍNTESIS DE POLIÉTERES TERMOESTABLES POR INTRODUCCIÓN DE CADENAS LATERALES ENTRECruzABLES" que presenta José Antonio Reina Lozano para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado bajo nuestra dirección en los laboratorios de este Departamento, y que todos los resultados obtenidos son fruto de las experiencias realizadas por el mencionado doctorando.

Tarragona, Septiembre de 1995



Virginia Cádiz



Àngels Serra

*Muchas han sido las personas que han contribuido, de una manera o de otra, a que el presente trabajo pudiera llegar a su fin. A todas ellas quiero expresar mi más sincero agradecimiento.*

*En primer lugar, a las Doctoras Virginia Cádiz y Àngels Serra, directoras de esta tesis, no sólo por su constante apoyo, disponibilidad y dedicación, sin los cuales la realización de este trabajo hubiera sido imposible, sino también por haber ido más allá de sus funciones de directoras, animándome en los momentos difíciles, valorando mis iniciativas e indicándome, con suave diplomacia, cuándo el desarrollo del trabajo requería de un mayor esfuerzo por mi parte.*

*A los Doctores Ana Mantecón y Sergio Castellón, por sus numerosos consejos y sincero apoyo, pero sobre todo por esas sugerencias puntuales que, muchas veces, constituyen la solución de los grandes problemas.*

*A mis primeros compañeros de laboratorio Anas, Joan Carles, Maribel, Marina, Raouf y Yolanda, por haber contribuido a crear un magnífico ambiente de trabajo, basado en la colaboración y el apoyo mutuo, que ha hecho que durante todos estos años el venir a trabajar no haya sido nunca un esfuerzo.*

*Al resto de miembros del área Maribel, Mario, Vicky, Arantxa, Cèlia, Dàmaso, Damián, Raül, Sonia, Mohammed, Anna y Ngelia, por los buenos momentos pasados dentro y fuera del laboratorio, pero sobre todo por haberme concedido en los últimos meses, sin malas caras, una cierta prioridad en el uso de instrumentos y ordenadores.*

*A Guadalupe, Lucio y Tere, que con su trabajo hacen más fácil el nuestro, y a Ramón Guerrero, por su constante disponibilidad.*

*A los Doctores José González de la Campa y Gerardo Martínez del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) de Madrid, por su ayuda en la realización de las medidas osmométricas, y al Doctor Xavier Alcover de los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, por las discusiones mantenidas, sin las cuales la interpretación de los difractogramas de rayos X no hubiera sido posible.*

*Por último, a mi familia y a mis amigos, por haber sabido disculpar la escasa atención que les he dispensado en los últimos meses.*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
SINTESIS DE POLIÉTERES TERMOESTABLES POR INTRODUCCIÓN DE CADENAS LATERALES ENTRECruzABLES  
Jose Antonio Reina Lozano

ISBN:978-84-691-1873-3/DL:T-335-2008

*A mi madre*

*"Estudiar no para contradecir y refutar,  
ni para creer y dar por supuesto, sino  
para sopesar y considerar "*

Francis Bacon

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
SINTESIS DE POLIÉTERES TERMOESTABLES POR INTRODUCCIÓN DE CADENAS LATERALES ENTRECruzABLES  
Jose Antonio Reina Lozano

ISBN:978-84-691-1873-3/DL:T-335-2008

## ÍNDICE

<b>1.- Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2.- Síntesis y caracterización de los polímeros</b>	
2.1.- Modificación química de la poliepiclorhidrina	15
Caracterización espectroscópica	37
Caracterización térmica	48
2.2.- Modificación del copolímero epiclorhidrina-óxido de etileno	61
Caracterización espectroscópica	67
Caracterización térmica	72
<b>3.- Estudio de la reacción de entrecruzamiento</b>	
3.1.- Polímeros derivados de la PECH	81
Determinación de los parámetros cinéticos	107
3.2.- Polímeros derivados del PECH-PEO	114
<b>4.- Parte experimental</b>	
4.1.- Reactivos y disolventes	125
4.2.- Productos de partida	126
4.3.- Reacciones de modificación	132
4.4.- Técnicas de caracterización	141
<b>5.- Conclusiones</b>	<b>147</b>
<b>6.- Anexo</b>	<b>153</b>

## **1.- INTRODUCCIÓN**

La introducción de grupos funcionales reactivos en la cadena polimérica principal o en las cadenas laterales, para conferir propiedades específicas a los polímeros, es un campo abierto dentro de la química polimérica que se está desarrollando ampliamente en los últimos años.

Tradicionalmente, dos han sido las vías de síntesis para la obtención de estos polímeros, según que el grupo reactivo se incorpore antes o después de la polimerización<sup>1,2</sup>:

a) Polimerización o copolimerización de monómeros que contengan el grupo funcional deseado.

b) Modificación de grupos funcionales presentes en un polímero preformado.

Ambos métodos presentan ventajas e inconvenientes, resultando ser de hecho complementarios. Por un lado, la síntesis y copolimerización de monómeros funcionalizados permite, en algunos casos, el control de la cantidad y distribución de unidades reactivas a lo largo de la cadena. Sin embargo, determinados polímeros, como es el caso del alcohol polivinílico, no pueden ser obtenidos por este método. Además, la presencia de más de un grupo funcional polimerizable en la unidad

<sup>1</sup> J.C. Soutif, J.C. Brosse, *React. Polym.* **12** (1990) 3.

<sup>2</sup> J.M.J. Fréchet, *Tetrahedron* **37** (1981) 663.

ISBN: 978-84-691-1079-3 / 978-84-691-1080-0  
monomérica puede ser un inconveniente cuando se persigue la polimerización selectiva de uno solo de ellos.

Por su parte, la modificación química de polímeros resulta atractiva por su aparente simplicidad, además de que la adecuada elección del peso molecular y de la polidispersidad del polímero a modificar, permitiría, en principio, la predicción del peso molecular del producto final. La principal limitación de este método es que, cuando las reacciones no son cuantitativas, necesariamente quedan unidas a la matriz polimérica cantidades variables de impurezas, las cuales tienen su origen en grupos que no han reaccionado, o bien en reacciones laterales que hayan podido tener lugar.

En el presente trabajo, cuyo objetivo final es la síntesis de polímeros termoestables por entrecruzamiento de dobles enlaces, la necesaria presencia de estos grupos, de elevada reactividad, en los monómeros de partida, dificultaría sin duda las reacciones de polimerización, por lo que pareció más adecuado abordar dicha síntesis por modificación química de un polímero comercial.

La modificación química es una vía de síntesis de nuevos polímeros aparentemente sencilla, que se fundamenta en la aplicación de reacciones análogas a las utilizadas en la síntesis orgánica de moléculas de bajo peso molecular. Sin embargo, estas reacciones suelen mostrar un comportamiento ligeramente diferente al tener lugar sobre sustratos poliméricos, lo cual es consecuencia, en la mayoría de los casos, de la menor accesibilidad que en el polímero presentan los centros reactivos, debido a las diferentes conformaciones que éste puede adoptar. Esta menor reactividad, que se hace más aguda cuando la reacción se lleva a cabo en estado gel, es la causa de que en general sean necesarias condiciones de reacción más energéticas.

Cabe mencionar que la modificación química, la cual ha sido ampliamente estudiada<sup>3,4,5,6,7</sup>, se puede utilizar con diferentes propósitos:

a) Transformación de polímeros conocidos o fácilmente asequibles en otros nuevos con diferentes propiedades.

b) Elucidación de la estructura y composición de polímeros desconocidos mediante, por ejemplo, rupturas selectivas, transformación en derivados solubles, etc.

<sup>3</sup> R.C. Schulz, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 33 (1990) 1.

<sup>4</sup> M. Lazar, T. Bleha, J. Rychly, *Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers*, Ellis Horwood Lim., John Wiley and Sons (1989).

<sup>5</sup> C.E. Carraher, M. Tsuda, *Modification of Polymers*, ACS Symposium Series 121 (1980).

<sup>6</sup> J.A. Moore (Ed.), *Reactions on Polymers*, D. Dreidel Publishing Co., Boston (1973).

<sup>7</sup> E.M. Fettes (Ed.), *Chemical Reactions of Polymers*, Interscience Publ., New York (1964).

c) Realización de reacciones reversibles sobre una matriz polimérica, la cual es utilizada como reactivo, catalizador o grupo protector<sup>8,9</sup>.

d) Preparación de fases estacionarias para cromatografía líquida<sup>10,11</sup>.

Como respuesta a nuevas demandas, dentro del primer apartado se han sintetizado numerosos polímeros con aplicaciones específicas, tales como materiales con elevada resistencia al fuego<sup>12,13</sup>, al ataque ambiental<sup>14</sup>, o con buenas propiedades adherentes<sup>15</sup>.

En el esfuerzo desarrollado en estas últimas décadas por encontrar nuevos materiales con propiedades mejoradas, ha habido un especial interés por aquellos de resistencia térmica más alta<sup>16,17</sup>. No hay que olvidar que la mayoría de los polímeros industriales de gran consumo reblandecen por debajo de 200 °C, y muchos de ellos descomponen a temperaturas sólo ligeramente superiores a ésta. Es por ello que los polímeros térmicamente estables han sido objeto de una especial atención, la cual ha continuado hasta la actualidad, debido fundamentalmente no sólo a su elevada resistencia térmica, sino también a su buena estabilidad dimensional, características por las cuales se ha acentuado la demanda que de estos nuevos materiales, de altas prestaciones, hacen permanentemente las tecnologías más avanzadas, especialmente las industrias eléctrica, electrónica y aeroespacial.

La estabilidad térmica de un polímero viene condicionada no sólo por las características intrínsecas del material, como son la estructura química de la unidad monomérica, el peso molecular, los grupos finales, la existencia de enlaces débiles o la estero y regiorregularidad, sino también por la presencia de impurezas, restos de catalizador, aditivos u otros componentes poliméricos (en el caso de mezclas).

---

<sup>8</sup> P. Hodge and D.C. Sherrington (Ed.), *Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis*, John Wiley, Chichester (1980).

<sup>9</sup> N.K. Mathur, D.C. Norang, R.E. Williams, *Polymer as Aids in Organic Synthesis*, Academic Press (1980).

<sup>10</sup> D.C. Sherrington and P. Hodge (Ed.), *Synthesis and Separation Using Functional Polymers*, John Wiley, Chichester (1988).

<sup>11</sup> V.A. Davankov, J.D. Navratil and H.F. Walton (Ed.), *Ligand Exchange Chromatography*, CRC, Florida (1988).

<sup>12</sup> D. Derouet, J.C. Brosse, *Eur. Polym. J.* **17** (1981) 763.

<sup>13</sup> J.R. Fried, F.E. Karasz, W.J. Macknight, *J. Appl. Polym. Sci.* **19** (1975) 3381.

<sup>14</sup> J. Pospisil, *Angew. Makromol. Chem.* **158/159** (1988) 221.

<sup>15</sup> M.L. Chen, S. Ueta, M. Takayagani, *Polymer* **20** (1988) 673.

<sup>16</sup> J.P. Critchley, G.J. Knight, W.W. Wright, *Heat-Resistant Polymers*, Plenum, New York (1983).

<sup>17</sup> P.E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers. Synthesis and Properties*, Marcel Dekker, New York (1980).

La obtención de polímeros de elevada estabilidad térmica supone el cumplimiento de dos requerimientos fundamentales:

a) En primer lugar, es necesaria la retención de propiedades mecánicas a alta temperatura, lo cual depende de la temperatura de fusión en los polímeros cristalinos, y de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en los polímeros amorfos. En consecuencia, estos valores son los que de hecho determinan la máxima temperatura de uso de estos materiales.

b) En segundo lugar, estos polímeros deben poseer asimismo una buena estabilidad química, la cual ha de hacerlos altamente resistentes no sólo al calor, sino también a la oxidación, a los disolventes, etc. Para ello, se requiere que los enlaces entre los átomos de la cadena principal sean de elevada energía, siendo también deseable la posibilidad de estabilización por resonancia, así como la ausencia de estructuras susceptibles de formar radicales libres o que puedan favorecer pequeñas fragmentaciones.

En un primer momento, se dedicó especial atención a la síntesis de nuevos polímeros térmicamente estables por incorporación a la estructura de unidades aromáticas y/o heterocíclicas capaces de cumplir estas condiciones. Así, se han descrito gran número de polímeros de alta estabilidad, tales como polifenilenos, polipirronas, poliquinolinas, polibenzoimidazoles, poliimididas, etc. Todos estos polímeros poseen estructuras muy rígidas, cuyo principal inconveniente radica en la gran dificultad que presenta su procesado. Es de destacar que las poliimididas, a pesar de no ser el poliheterociclo con mayor resistencia al calor, han alcanzado un elevado nivel de producción y consumo, como consecuencia de que el balance entre prestaciones, precio y facilidad de síntesis resulta ser, en estos polímeros, claramente favorable<sup>18</sup>.

Aunque pronto se alcanzó lo que se considera el límite de resistencia térmica que puede proporcionar una estructura orgánica, en general la mayor estabilidad térmica de un material suele venir acompañada de una menor solubilidad y de una mayor dificultad de procesado, razones por las cuales, en los últimos años, la investigación se ha dirigido hacia la obtención de polímeros térmicamente estables con una procesabilidad mejorada. Las dos vías generales que se han venido utilizando para conseguir este objetivo son las siguientes:

---

<sup>18</sup> K.H. Mittal (Ed.), *Polyimides. Synthesis, Characterization and Application*, Plenum, New York (1985).

a) Introducción de grupos flexibilizadores en la cadena principal o de grupos laterales voluminosos, para, de este modo, rebajar las temperaturas de fusión y/o de transición vítrea del material<sup>19,20,21,22</sup>.

b) Desarrollo de polímeros u oligómeros capaces de entrecruzar térmica o fotoquímicamente a través de reacciones de adición, siendo muchos los ejemplos que pueden hallarse en la literatura de unidades estructurales que han sido incorporadas a los polímeros con este propósito: epóxidos<sup>23</sup>, triples enlaces terminales<sup>24</sup>, maleimidadas<sup>25,26,27,28</sup>, nadimidadas<sup>29,30,31,32</sup>, dobles enlaces acrílicos<sup>33,34,35</sup>, así como otros dobles enlaces C-C<sup>36,37,38</sup>.

Es en este último apartado donde se enmarca el trabajo que se presenta, cuyo objetivo es la preparación de polímeros lineales con dobles enlaces laterales susceptibles de entrecruzar térmicamente, para de este modo dar lugar a sistemas reticulados, lo que en general comporta una mejora de las propiedades químicas y mecánicas del material.

Un aspecto importante a considerar es la concentración de puntos reactivos en la cadena polimérica, ya que un exceso de los mismos puede afectar negativamente a las propiedades mecánicas del material curado, particularmente a la flexibilidad y a la resistencia a la fractura. Por esta razón, es indispensable una separación adecuada entre grupos reactivos para conseguir la densidad de reticulación apropiada.

- 
- <sup>19</sup> T. Matsumoto, T. Kurosaki, *Macromolecules* **28** (1995) 5684.  
<sup>20</sup> J.A. Mikroyannidis, *Macromolecules* **28** (1995) 5177.  
<sup>21</sup> G.C. Eastmond, J. Paprotny, *Macromolecules* **28** (1995) 2140.  
<sup>22</sup> M. Kusama, T. Matsumoto, T. Kurosaki, *Macromolecules* **27** (1994) 1117.  
<sup>23</sup> M. Tomoi, H. Oda, H. Kakiuchi, *Makromol. Chem.* **189** (1988) 277.  
<sup>24</sup> A. Mantecón, M. Bartholin, J. Gaparon, B. Sillion, *Makromol. Chem.* **191** (1990) 749.  
<sup>25</sup> K.F. Lin, J.S. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (1993) 1601.  
<sup>26</sup> J.A. Mikroyannidis, *Eur. Polym. J.* **27** (1991) 1069.  
<sup>27</sup> A. Nagai, A. Takahashi, M. Wajima, K. Tsukanishi, *Polym. J.* **20** (1988) 125.  
<sup>28</sup> V. Choudhary, E. Fitzer, M. Heine, *Angew. Makromol. Chem.* **160** (1988) 17.  
<sup>29</sup> M. Galià, A. Mantecón, V. Cádiz, A. Serra, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **32** (1994) 829.  
<sup>30</sup> M. Galià, V. Cádiz, A. Mantecón, A. Serra, *Eur. Polym. J.* **29** (1993) 1351.  
<sup>31</sup> M. Galià, V. Cádiz, A. Mantecón, A. Serra, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30** (1992) 2379.  
<sup>32</sup> M. Acevedo, J. de Abajo, J.G. de la Campa, *Polymer* **31** (1990) 1955.  
<sup>33</sup> B. Boutevin, J.P. Parisi, J.J. Robin, C. Roume, *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (1993) 2065.  
<sup>34</sup> O. Nuyken, S. Spiegel, K. Budde, F. Quella, *Angew. Makromol. Chem.* **199** (1992) 149.  
<sup>35</sup> D. Couvret, J.C. Brosse, S. Chevalier, J.P. Senet, *Eur. Polym. J.* **27** (1991) 193.  
<sup>36</sup> O. Nuyken, R. Weidner, R.H. Schuster, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 459.  
<sup>37</sup> S.J. Barton, J.S. Ghortra, A.E. Matthews, G. Pritchard, *Polymer* **30** (1989) 1546.  
<sup>38</sup> T. Ikeda, H. Itakura, C. Lee, F.M. Winnik, S. Tazuke, *Macromolecules* **21** (1988) 3536.

Los polímeros halogenados constituyen uno de los tipos de sustrato polimérico que más ampliamente se han venido utilizando en modificación química, debido sin duda a la elevada tendencia que muestran los átomos de halógeno a experimentar reacciones de sustitución nucleófila<sup>39,40,41,42</sup>. Ahora bien, la eficacia de dichas reacciones, que han sido ampliamente estudiadas en el policloruro de vinilo (PVC)<sup>43,44,45,46</sup>, aumenta considerablemente cuando el átomo de halógeno no está directamente unido a la cadena polimérica, eliminándose además, en este caso, el efecto que la estereoregularidad y la conformación del polímero pueden tener sobre la reacción, tal como ha sido descrito en el PVC<sup>47,48</sup>.

Por todo esto, en el presente trabajo, pareció adecuada la elección de la poliepiclorhidrina (PECH) y de su copolímero con óxido de etileno (PECH-PEO) como productos de partida, considerando además la ventaja que podía suponer la elevada flexibilidad e inercia química que los enlaces C-O confieren a la cadena principal.

Una de las técnicas más utilizadas en la modificación química de polímeros ha sido la catálisis de transferencia de fase, la cual ha sido extensamente aplicada a la modificación del poliestireno clorometilado. Roovers<sup>49</sup> fue el primero en aplicar dicha técnica a la modificación de este polímero, haciéndolo reaccionar con sales potásicas de ácidos carboxílicos, en mezclas de benceno y acetonitrilo a 75°C y en presencia de éteres corona como catalizadores, lo que le permitió alcanzar grados de modificación prácticamente cuantitativos. De manera similar se han descrito reacciones de la resina de Merrifield con sales potásicas de aminoácidos en presencia de 18-corona-6<sup>50</sup>, así como con muchos otros agentes nucleófilos (tiocianato potásico,

39 D.A. Wicks, D.A. Tirrell, *ACS Symp. Ser.* **496** (1992) 136.

40 D.A. Wicks, D.A. Tirrell, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 2019.

41 J.M.J. Fréchet, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **15** (1981) 877.

42 H.L. Cohen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **13** (1975) 1993.

43 G. Rovila, E.C. Buriana, A. Caraculacu, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **32** (1995) 301.

44 G. Martínez, N. Guarrotxena, J.M. Gómez-Elvira, J.L. Millán, *Polym. Bull.* **28** (1992) 443.

45 C. Mijangos, J.M. Gómez-Elvira, G. Martínez, J.L. Millán, *J. Appl. Polym. Sci.* **38** (1989) 1685.

46 M.K. Naqvi, *J. Macromol. Sci., Part C: Rev. Macromol. Chem. Phys.* **27** (1987) 559.

47 J.L. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, J.M. Gómez-Elvira, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **29** (1989) 185.

48 J.L. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, A. Méndez, J.M. Gómez-Elvira, M. Gómez-Daza, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **20/21** (1988) 49.

49 J.E.L. Roovers, *Polymer* **17** (1976) 1107.

50 R.W. Roeske, P.D. Gesellchen, *Tetrahedron Lett.* (1976) 3369.

bisulfuro potásico, cianuro sódico, tioles, fenoles, malononitrilo, malonato de dietilo, etc.) en presencia de catalizadores de transferencia de fase diversos<sup>51,52,53,54,55</sup>.

A pesar de que la mayoría de trabajos de modificación de polímeros halogenados mediante catálisis de transferencia de fase han sido realizados con poliestireno clorometilado parcialmente reticulado, en la literatura también se hallan descritas modificaciones de otros polímeros halogenados, como por ejemplo la del poli(2-cloroetil)viniléter con azida sódica y nucleófilos de azufre y oxígeno<sup>56</sup>, la del polibromuro de vinilo con nucleófilos de azufre<sup>41</sup>, o las de la poliepiclorhidrina con acetatos<sup>41</sup>, tiolatos y yoduros<sup>57</sup>, aminas<sup>58</sup>, o bien con tiocianato potásico y sulfinatos<sup>59</sup>.

De las posibilidades ofrecidas por la catálisis de transferencia de fase, la reacción de los halogenuros de alquilo con compuestos con hidrógenos lábiles o sus correspondientes sales, constituye uno de los ejemplos de mayor aplicación en la química de polímeros, tanto en la síntesis como en la modificación de éstos.

En consecuencia, el primer objetivo que se planteó en el presente trabajo, que fue la sustitución de los átomos de cloro de la poliepiclorhidrina o su copolímero con óxido de etileno por grupos ácido carboxílico insaturados, podría conseguirse simplemente utilizando el correspondiente carboxilato como agente nucleófilo y trabajando en condiciones de catálisis de transferencia de fase. De hecho, en la literatura se hallan descritos numerosos trabajos que aplican dicha técnica a la modificación química con carboxilatos de diferentes polímeros halogenados:

- 
- 51 T. Nishikubo, T. Iizawa, K. Kobayashi, M. Okawara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2** (1981) 387.  
52 A.S. Gozdz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2** (1981) 595.  
53 J.M.J. Fréchet, M. de Smet, M.J. Farrall, *Tetrahedron Lett.* (1979) 137.  
54 J.M.J. Fréchet, M. de Smet, M.J. Farrall, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1774.  
55 M.J. Farrall, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7998.  
56 T. Iizawa, T. Nishikubo, M. Ichikawa, M. Okawara, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **4** (1983) 93.  
41 J.M.J. Fréchet, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **15** (1981) 877.  
57 J.M.J. Fréchet, *Org. Coatings and Plastics Chem. Prep.* **42** (1980) 268.  
58 T. D. N'Guyen, A. Deffieux, S. Boileau, *Polymer* **19** (1978) 423.  
59 O. Nuyken, G. Lattermann, W. Dannhorn, R. Vogel, *Makromol. Chem.* **193** (1992) 1057.

poliestireno clorometilado<sup>60,61,62,63</sup>, policloruro de vinilo<sup>64</sup>, poliepiclorhidrina y copolímeros de ésta con óxido de etileno<sup>65,66,67</sup>.

Un método alternativo, que podría asimismo permitir la modificación de estos polímeros con los ácidos carboxílicos insaturados, sería la utilización del propio ácido carboxílico, como agente nucleófilo, y de una base voluminosa como el DBU, cuya finalidad es aumentar la nucleofilia de aquel. Este método ha sido aplicado con éxito en la síntesis de polimetacrilatos de nitrobenzilo por tratamiento del ácido polimetacrílico con el correspondiente bromuro benílico<sup>68</sup>, así como en la modificación de la poliepiclorhidrina con ácidos que contenían unidades de nadimida<sup>29</sup>.

Por todo ello, en este trabajo se han utilizado ambas vías de modificación, resultando mucho más efectiva la primera de ellas.

El trabajo que se presenta se halla estructurado en dos capítulos:

En el primero de ellos, se describe la síntesis de los polímeros lineales, la cual se llevó a cabo por modificación de la PECH y del PECH-PEO con diferentes ácidos carboxílicos, alifáticos y aromáticos, conteniendo todos ellos grupos olefínicos. Para ello, previamente hubieron de determinarse las mejores condiciones de reacción, por lo que se realizó un amplio estudio de la reacción de modificación de la PECH con uno de los ácidos insaturados. En este apartado, se describe asimismo la caracterización de todos los polímeros obtenidos, la cual se llevó a cabo utilizando las técnicas espectroscópicas habituales, métodos térmicos de análisis (calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría), así como la difracción de rayos X en aquellos materiales que presentaban una cierta cristalinidad. La organización del capítulo es tal que trata, en primer lugar, la síntesis y caracterización de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH, para posteriormente abordar la de los derivados de su correspondiente copolímero con óxido de etileno.

- 
- 60 T. Nishikubo, A. Kameyama, K. Kishi, C. Hijikata, *React. Polym.* **24** (1994) 65.  
61 T. Iizawa, T. Nishikubo, Y. Masuda, M. Okawara, *Macromolecules* **17** (1984) 992.  
62 T. Nishikubo, T. Iizawa, K. Kobayashi, Y. Masuda, M. Okawara, *Macromolecules* **16** (1983) 722.  
63 T. Iizawa, T. Nishikubo, E. Takahashi, M. Hasegawa, *Makromol. Chem.* **184** (1983) 2297.  
64 J. Lewis, M. K. Naqvi, G.S. Park, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1** (1980) 119.  
65 C. Pugh, V. Percec, *ACS Symp. Ser.* **364** (1988) 97.  
66 C. Pugh, V. Percec, *Macromolecules* **19** (1986) 65.  
67 T. Nishikubo, T. Iizawa, Y. Mizutani, M. Okawara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3** (1982) 617.  
68 T. Nishikubo, T. Iizawa, A. Takahashi, T. Shimokawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **28** (1990) 105.  
29 M. Galià, A. Mantecón, V. Cádiz, A. Serra, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **32** (1994) 829.

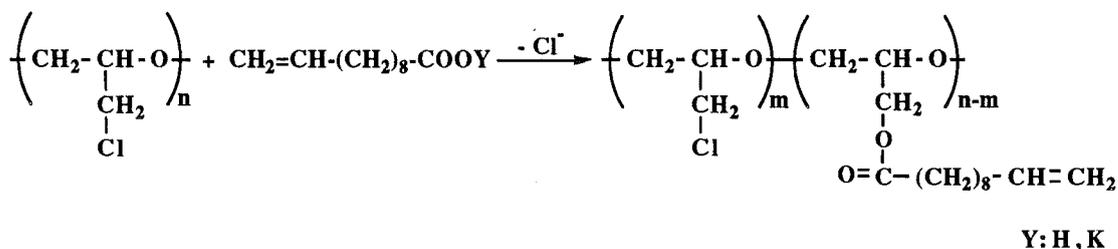
El segundo capítulo está dedicado al estudio de la reacción de entrecruzamiento de los polímeros a través de los dobles enlaces laterales, la cual puede tener lugar iniciándola térmicamente o bien haciendo uso de catalizadores radicalarios. Este estudio, que fue llevado a cabo por calorimetría diferencial de barrido, permitió además la determinación de los parámetros cinéticos de las reacciones de curado catalíticamente iniciadas. Finalmente, la estabilidad térmica de los materiales entrecruzados así obtenidos fue evaluada mediante estudios termogravimétricos.

## **2.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS**

## 2.1.- MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA POLIEPICLORHIDRINA

Como ya se ha indicado, el primer objetivo que se planteó en el presente trabajo fue la modificación química de la PECH con diferentes ácidos carboxílicos insaturados. Para ello, en primer lugar, pareció razonable el establecimiento de las condiciones de reacción que permitieran alcanzar el más alto grado de modificación, ya que, de este modo, el simple control de la cantidad de nucleófilo a utilizar debería, en principio, permitir la elección del grado de sustitución deseado.

Así, se procedió a la realización de un estudio comparativo de los dos métodos de modificación anteriormente indicados (catálisis de transferencia de fase, o utilización conjunta del correspondiente ácido carboxílico y el DBU), ensayando diferentes condiciones de reacción (disolvente, tiempo de reacción, temperatura de reacción y agente de transferencia de fase). En este estudio se utilizó como agente nucleófilo el ácido 10-undecenoico o su correspondiente carboxilato (esquema 1) y en todos los casos se añadió un 1% (mol/mol) de yoduro potásico con el fin de aumentar la velocidad de la sustitución. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 1.



Esquema 1

Como se puede observar en dicha tabla, las experiencias realizadas utilizando el propio ácido 10-undecenoico como agente nucleófilo, en THF y en presencia de DBU (exp. 1-3), condujeron en todos los casos a polímeros poco modificados, si bien el grado de modificación alcanzado aumentaba ligeramente al elevar la temperatura y para tiempos de reacción largos.

Los grados de modificación obtenidos fueron mayores cuando se trabajó en el mismo disolvente con el carboxilato potásico como nucleófilo y el 18-corona-6 como agente de transferencia de fase (exp. 4-6). Nuevamente se observó que los tiempos de reacción largos y las temperaturas elevadas contribuían a incrementar la extensión de la reacción.

**Tabla 1.-** Reacciones de sustitución de la PECH con el ácido 10-undecenoico y su correspondiente sal potásica<sup>a</sup>.

Exp. nº	Relación molar nucleófilo/PECH	Disolvente	Agente de transferencia de fase(ATF)	Relación molar ATF/PECH	Temp. (°C)	Tiempo (días)	Grado de modificación (% en moles) <sup>b</sup>		
							A	B	C
1	1	THF	-	-	amb.	1	3	3	0
2	1	THF	-	-	amb.	7	11	10	9
3	1	THF	-	-	60	1	20	17	18
4	1	THF	18-corona-6	1	amb.	1	6	6	5
5	1	THF	18-corona-6	1	amb.	7	28	28	31
6	1	THF	18-corona-6	1	60	1	50	49	52
7	1	NMP	18-corona-6	1	amb.	1	11	11	11
8	1	NMP	18-corona-6	1	amb.	7	49	50	50
9	1	NMP	18-corona-6	1	60	1	82	83	86
10	1	THF	TBAB	1	amb.	1	2	2	1
11	1	THF	TBAB	1	amb.	7	11	10	10
12	1	THF	TBAB	1	60	1	84	89	87
13	1	NMP	18-corona-6	0.1	60	1	43	42	44
14	1	THF	TBAB	0.1	60	1	71	72	73
15	1	THF	TBAB	0.01	60	1	1	1	0
16	1	THF	TBAB	1	60	4	88	86	91
17	2	THF	TBAB	1	60	1	90	87	92
18	0.5	THF	TBAB	0.5	60	1	50	50	52

<sup>a</sup> En las exp. 1-3 el agente nucleófilo utilizado fue el ácido 10-undecenoico en presencia de DBU. En el resto de experiencias se trabajó siempre con 10-undecenoato potásico.

<sup>b</sup> Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (A), análisis elemental de carbono (B) y RMN de <sup>13</sup>C (C).

Por otro lado, esta reacción se vio claramente favorecida cuando se realizó en NMP en lugar de en THF (exp. 7-9). Este último resultado se halla en perfecta concordancia con los obtenidos por Nuyken<sup>59</sup> en la modificación de la PECH con tiocianatos, donde se observó que el grado de modificación alcanzado aumentaba al aumentar la polaridad del disolvente utilizado. Este hecho podría ser racionalizado teniendo en cuenta que, dada la elevada polaridad de los poliéteres, el ovillo estadístico debe hallarse más expandido en los disolventes más polares, lo cual

<sup>59</sup> O. Nuyken, G. Lattermann, W. Dannhorn, R. Vogel, *Makromol. Chem.* **193** (1992) 1057.

favorece el ataque nucleófilo al ser más accesibles las posiciones reactivas. Esta suposición pudo ser corroborada al determinar los valores de viscosidad inherente de la PECH en varios disolventes de diferente polaridad: 2.34 dl/g (NMP), 2.03 dl/g (THF) y 1.86 dl/g (1,4-dioxano). Es decir, al aumentar la polaridad del disolvente se observó que aumentaba la viscosidad inherente, lo cual ha de implicar necesariamente que el ovillo estadístico adopte una conformación más extendida.

De la misma forma, la accesibilidad de las posiciones reactivas debe aumentar con la temperatura, dada la mayor movilidad de las moléculas, hecho que contribuye a explicar los mayores grados de modificación obtenidos a altas temperaturas.

La reacción de modificación se llevó a cabo asimismo con el carboxilato potásico utilizando TBAB como agente de transferencia de fase en THF. En este caso las experiencias realizadas a temperatura ambiente condujeron a grados de modificación muy bajos. Sin embargo, el aumento de la temperatura supuso una drástica mejora en la extensión de la reacción. Esta última experiencia (exp. 12), que dio lugar a resultados bastante similares a los alcanzados en la experiencia 9, presentaba sin embargo la ventaja de una mayor facilidad de purificación del producto, dada la dificultad de eliminar completamente la NMP de los polímeros polares.

Se decidió a continuación estudiar el efecto que la cantidad de agente de transferencia de fase utilizada, tenía sobre la reacción. Para ello, basándose en los resultados anteriores, se reprodujeron los ensayos que habían conducido a los mejores resultados (exp. 9 y 12) pero utilizando únicamente un 10% (mol/mol) de agente de transferencia de fase.

Así en la experiencia 13, en la cual se trabajó con el 18-corona-6, se observó que la reducción de la cantidad utilizada de éste suponía una caída importante del grado de modificación alcanzado, mientras que en la experiencia 14, en la cual se trabajó con el TBAB, el descenso en el grado de modificación fue mucho menos acusado. Por otro lado, tal como mostró la experiencia 15, el grado de modificación alcanzado resultó ser prácticamente despreciable cuando la cantidad de TBAB utilizada fue 1% (mol/mol). Por tanto, se puede concluir que la cantidad de TBAB a utilizar puede ser reducida de manera importante, pero nunca debe llegarse a valores propiamente catalíticos.

En las experiencias 16, en la cual se utilizó un tiempo de reacción mayor (4 días), y 17, que se llevó a cabo con un exceso de nucleófilo, tuvo lugar únicamente

un ligero aumento en el grado de modificación, hecho que parece indicar que la reacción de sustitución tiende a alcanzar un *plateau*, cuyo grado de modificación debe depender básicamente de la accesibilidad de las posiciones reactivas, no pudiendo en principio ser rebasado en las condiciones estudiadas.

Finalmente, en la experiencia 18, utilizando un 50% (mol/mol) de nucleófilo la sustitución tuvo lugar de manera cuantitativa, confirmándose así que las condiciones de reacción escogidas fueron las óptimas.

Los rendimientos de todas las reacciones fueron en general buenos, si bien en ocasiones se vieron disminuidos debido a la dificultad de purificación que presentaban algunos de los polímeros. Es por ello, que dichos rendimientos no aparecen recogidos en la tabla 1, ya que su valor no es indicativo de la bondad de la reacción (la cual viene perfectamente indicada por el grado de modificación) sino de la facilidad de purificación del producto.

En la literatura se hallan descritos diferentes estudios de modificación de la PECH con agentes nucleófilos que muestran que, simultáneamente a la sustitución, tiene lugar una reacción competitiva de degradación de la cadena polimérica. N'Guyen<sup>58</sup> había observado dicha degradación al realizar la modificación con carbazol en condiciones de transferencia de fase líquido-líquido en presencia de hidróxido sódico acuoso. Fréchet<sup>41</sup> la observó al llevar a cabo, en condiciones análogas a las anteriores, la modificación con acetato. Pugh<sup>65</sup>, por su parte, ha descrito que dicha degradación tenía lugar, en una gran extensión, cuando el nucleófilo utilizado era un fenóxido. Asimismo, Nishikubo<sup>67</sup> la ha observado en la modificación con tiofenolatos.

Cabe decir que estos resultados corresponden siempre a ensayos puntuales, observándose incluso, en algunos casos, contradicciones entre ellos. Esto hace que sea difícil establecer alguna hipótesis concluyente sobre el posible mecanismo de degradación.

Recientemente, Nuyken<sup>59</sup> observó que durante la modificación de la PECH con fenilsulfonatos también tenía lugar la mencionada reacción de degradación de la cadena polimérica. Sin embargo, cuando el nucleófilo utilizado era el tiocianato,

<sup>58</sup> T. D. N'Guyen, A. Deffieux, S. Boileau, *Polymer* **19** (1978) 423.

<sup>41</sup> J.M.J. Fréchet, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **15** (1981) 877.

<sup>65</sup> C. Pugh, V. Percec, *ACS Symp. Ser.* **364** (1988) 97.

<sup>67</sup> T. Nishikubo, T. Iizawa, Y. Mizutani, M. Okawara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3** (1982) 617.

<sup>59</sup> O. Nuyken, G. Lattermann, W. Dannhorn, R. Vogel, *Makromol. Chem.* **193** (1992) 1057.

además de esta reacción competitiva, se producía una reacción paralela de entrecruzamiento o ramificación. En principio, la coexistencia de ambas reacciones competitivas (degradación y entrecruzamiento) podría explicar la aparente falta de consistencia de los resultados observada en la literatura, ya que ambos procesos deben ser altamente dependientes de las condiciones de reacción.

Asimismo, cabe mencionar que en nuestro grupo de trabajo se ha venido desarrollando recientemente un estudio de modificación de la PECH con diferentes fenolatos<sup>69</sup>, en el cual se ha podido observar que la reacción de degradación de la cadena polimérica tenía lugar en gran extensión en todos los casos, excepto cuando el nucleófilo utilizado era el 4-nitrofenolato. En este último caso, la reacción competitiva de entrecruzamiento parecía participar de manera importante, compensando en consecuencia la caída del peso molecular provocada por la reacción de degradación.

Tal como muestra la tabla 2, en nuestro caso se observó un marcado descenso en el valor de la viscosidad inherente de los polímeros modificados con respecto a la PECH de partida, descenso que parecía ser mayor para grados de modificación elevados.

Esta caída en los valores de viscosidad inherente podría ser indicativa de la ya mencionada reacción competitiva de degradación, siempre que se suponga un volumen hidrodinámico similar para todos los polímeros modificados y para la PECH.

Por otro lado, cabe destacar que en la experiencia 16 se obtuvo un polímero cuya viscosidad inherente era mayor que la del polímero obtenido en la experiencia 12, a pesar de que en ambas experiencias se utilizaron las mismas condiciones, a excepción del tiempo de reacción (4 días en la exp. 16). Si se tiene en cuenta además que en ambos casos los grados de modificación alcanzados fueron comparables, este resultado sería indicativo de que algún proceso de entrecruzamiento o ramificación tiene lugar durante la reacción de modificación.

La coexistencia, en nuestro caso, de los dos procesos competitivos anteriormente señalados (degradación y entrecruzamiento) se confirmó al determinar los pesos moleculares promedio en número de algunos de los polímeros mediante medidas osmométricas, así como los pesos moleculares promedio en peso mediante cromatografía de exclusión (tabla 2). Sin embargo, el análisis directo de estos datos

---

<sup>69</sup> Tesis doctoral en preparación. Mario Pérez.

ISBN: 978-84-9919-099-9 no proporciona una idea precisa de en qué medida ha tenido lugar cada uno de los procesos competitivos, ya que cada polímero posee un diferente grado de modificación.

**Tabla 2.-** Relación entre el grado de modificación, la viscosidad y el peso molecular promedio en los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con ácido 10-undecenoico.

Exp. n <sup>o</sup>	Grado de modificación <sup>a</sup> (% en moles)	Viscosidad inherente <sup>b</sup> (dl/g)	Peso molecular		Peso molecular estimado <sup>e</sup>	Relación $\bar{M}_w / \bar{M}_w$ estimado
			( $\bar{M}_n$ ) <sup>c</sup>	( $\bar{M}_w$ ) <sup>d</sup>		
PECH	0	2.34	319000	852000	-	-
4	6	1.50	-	496000	934000	0.53
5	28	0.52	-	234000	1230000	0.19
6	50	0.23	-	96000	1530000	0.06
8	49	0.53	-	-	-	-
9	82	0.14	65000	-	-	-
12	84	0.19	57000	117000	2000000	0.06
14	71	0.45	-	324000	1820000	0.18
16	88	0.57	115000	200000	2050000	0.10
17	90	0.76	-	244000	2080000	0.12
18	50	0.84	-	360000	1530000	0.23

<sup>a</sup> Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

<sup>b</sup> Determinada en soluciones de concentración 2 g/l en NMP a 30 °C.

<sup>c</sup> Calculado a partir de medidas osmométricas.

<sup>d</sup> Determinado mediante cromatografía de exclusión.

<sup>e</sup> Calculado a partir del peso molecular promedio en peso de la PECH, teniendo en cuenta el grado de modificación y suponiendo que no existen reacciones de degradación ni de entrecruzamiento.

Un parámetro que nos puede indicar de manera mucho más clara hasta qué punto ha tenido lugar la degradación o el entrecruzamiento del polímero es la relación entre  $\bar{M}_w$  (determinado mediante cromatografía de exclusión) y  $\bar{M}_w$  estimado. El peso molecular estimado puede calcularse a partir del peso molecular promedio en peso de la PECH de partida, teniendo en cuenta el grado de modificación alcanzado en cada caso, y por supuesto suponiendo que las reacciones competitivas de entrecruzamiento y degradación no tienen lugar.

De este modo, un valor de  $\bar{M}_w / \bar{M}_w$  estimado menor que la unidad indicaría que la reacción competitiva predominante es la degradación, mientras que un valor mayor que la unidad sería indicativo de que el proceso de entrecruzamiento es la

reacción competitiva principal. En consecuencia, en ausencia total de reacciones competitivas el valor de este parámetro debería ser la unidad.

Del análisis de las relaciones  $\bar{M}_w/\bar{M}_w$  estimado obtenidas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) Las modificaciones realizadas con TBAB como agente de transferencia de fase (exp. 12-18) conducen a polímeros de mayor peso molecular, para un mismo grado de modificación, que las que utilizan 18-corona-6 (exp. 4-9). Este hecho sería indicativo de que las reacciones con TBAB van acompañadas de una menor extensión del proceso de degradación, o bien de un mayor grado de entrecruzamiento.

b) De manera general, se puede observar que a medida que aumenta el grado de modificación se produce una caída importante en los valores de  $\bar{M}_w/\bar{M}_w$  estimado. Podemos, por tanto, concluir que la progresión de la reacción de modificación parece ir acompañada de la degradación de la cadena polimérica.

c) La comparación entre las experiencias 12 y 16, cuya única diferencia radica en el tiempo de reacción utilizado (1 y 4 días respectivamente), permite concluir que tiempos de reacción largos comportan que la reacción lateral de entrecruzamiento se dé en una mayor extensión.

d) Finalmente, comparando las experiencias 12 y 17, que se diferencian entre sí en la relación molar nucleófilo/PECH utilizada (1 y 2 respectivamente), se puede observar que el uso de cantidades superiores de nucleófilo parece ir acompañado de una mayor participación de la reacción competitiva de entrecruzamiento, o bien de una menor extensión de la reacción de degradación.

Ninguno de los autores, anteriormente mencionados, que han señalado la existencia de la reacción lateral de degradación de la cadena polimérica han sugerido un posible mecanismo para esta reacción. Existe, sin embargo, un trabajo desarrollado por Vandenberg<sup>70</sup> en el cual se describe que dicha ruptura tiene lugar en gran extensión cuando se trata la PECH con bases fuertes (compuestos organolíticos, metóxido sódico e hidróxido sódico). En este trabajo se proponen diversos mecanismos de ruptura de la cadena polimérica, sin embargo, ninguno de ellos parece poder explicar la degradación del polímero observada en nuestro caso, ya que todos ellos requieren la presencia de bases fuertes en el medio de reacción.

<sup>70</sup> E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **10** (1972) 2903.

ISBN: 978-84-691-1873-5 En un estudio de modificación de la PECH con diferentes agentes nucleófilos, Nishikubo<sup>67</sup> había observado la presencia, en el espectro IR de algunos de los polímeros, de una banda de escasa intensidad asignable a la vibración de tensión C=C de éter vinílico ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual parecía indicar que la reacción de deshidrocloración competía en una pequeña extensión con la reacción de sustitución. Por otro lado, en un trabajo que se está desarrollando actualmente en nuestro grupo<sup>69</sup>, se ha podido observar también esta misma señal en los espectros IR de polímeros obtenidos por modificación de la PECH con diferentes fenolatos potásicos, pudiéndose confirmar, en algunos casos, la presencia en el polímero de grupos éter vinílico por RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Dada la elevada tendencia a la hidrólisis que presentan los éteres vinílicos, una posible explicación de la reacción de degradación observada en la modificación de la PECH con agentes nucleófilos sería la deshidrocloración y posterior hidrólisis del éter vinílico formado. En consecuencia, la ruptura de la cadena polimérica habría de conducir a grupos alcohol y metilcetona final de cadena. Cabe mencionar que basta con la presencia de trazas de humedad para que la reacción de hidrólisis de los éteres vinílicos tenga lugar a una velocidad razonable<sup>71</sup>.

Como ya se ha mencionado, la reacción competitiva de entrecruzamiento ya había sido observada por Nuyken<sup>59</sup> en la modificación química de la PECH con grupos tiocianato. La explicación propuesta por este autor para dicho proceso fue la formación de puentes sulfuro y/o disulfuro entre las unidades modificadas.

En nuestro caso, esta reacción de entrecruzamiento podría ser racionalizada si se tiene en cuenta la presencia en las unidades modificadas de dobles enlaces, grupos altamente susceptibles de experimentar reacciones de polimerización.

Sin embargo, dado que ninguna de las anteriores justificaciones para el proceso de entrecruzamiento ha sido experimentalmente demostrada, no parece descabellado presuponer la existencia de un mecanismo general de entrecruzamiento independiente de la estructura del nucleófilo.

Dado que los éteres vinílicos son grupos fácilmente polimerizables<sup>71</sup>, una explicación general para el proceso de entrecruzamiento observado en la modificación

<sup>67</sup> T. Nishikubo, T. Iizawa, Y. Mizutani, M. Okawara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3** (1982) 617.

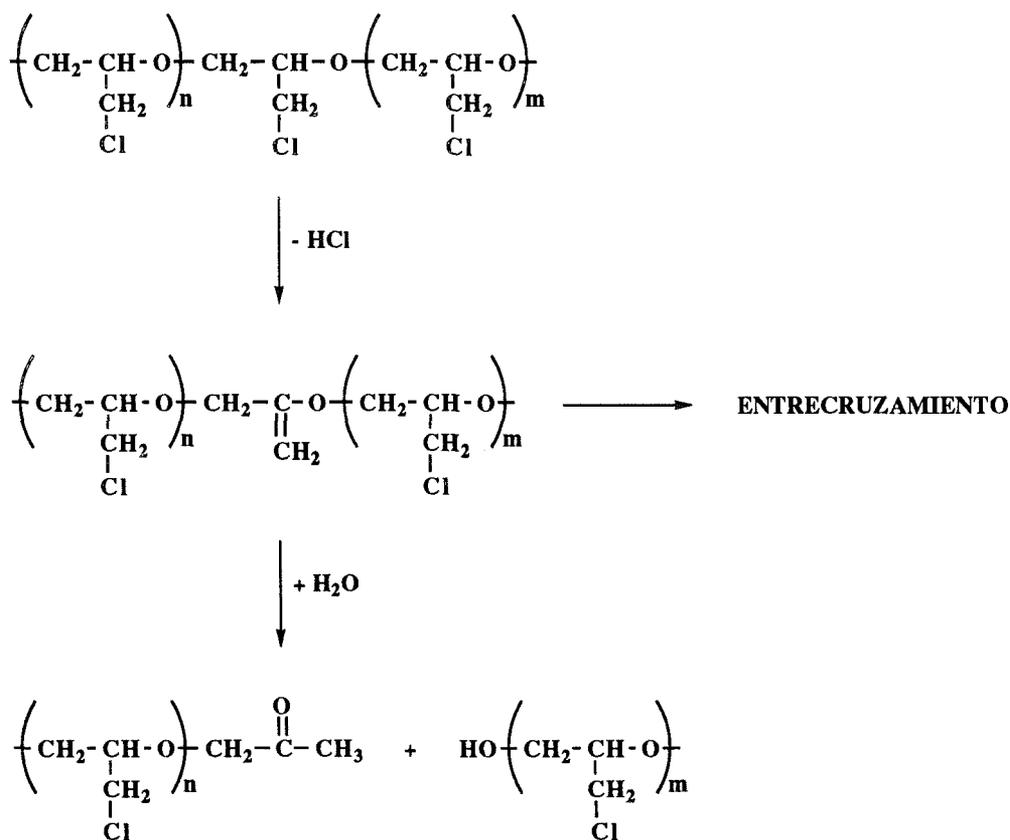
<sup>69</sup> Tesis doctoral en preparación. Mario Pérez.

<sup>71</sup> W. Kern, V. Jaacks, en *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4ª ed., Vol. XIV/1 (1961) p. 921.

<sup>59</sup> O. Nuyken, G. Lattermann, W. Dannhorn, R. Vogel, *Makromol. Chem.* **193** (1992) 1057.

de la PECH con agentes nucleófilos podría ser la deshidrocloración y la posterior polimerización del éter vinílico formado.

En resumen, tal como muestra el esquema 2, la presencia en los polímeros de grupos éter vinílico formados como consecuencia de la reacción competitiva de deshidrocloración justificaría, en principio, tanto la reacción de ruptura del polímero (por hidrólisis del éter vinílico) como la de entrecruzamiento (por polimerización de estos grupos).



Esquema 2

En nuestro caso, la espectroscopía IR no permitía la detección de las bandas de tensión debidas al doble enlace del éter vinílico, ya que de existir, éstas aparecerían solapadas con las originadas por los dobles enlaces terminales de los grupos 10-undecenoato. Por otro lado, los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de nuestros polímeros no mostraron, en ningún caso, la presencia de señales que pudieran haber sido asignadas a este tipo de agrupaciones.

ISBN: 978-84-691-1873-3 Por ello, para comprobar si la reacción competitiva de deshidrocloración tenía realmente lugar en una pequeña extensión en nuestras condiciones, fue necesario diseñar dos nuevas experiencias.

En la primera de ellas se trabajó en las condiciones de la exp. 12 (60 °C, 1 día, TBAB y THF), pero se sustituyó el 10-undecenoato potásico por hidróxido potásico con el objetivo de impedir la aparición en el espectro IR de bandas de doble enlace adicionales, que pudieran solapar con las debidas al doble enlace del éter vinílico. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del polímero obtenido mostró que durante la reacción había tenido lugar la sustitución parcial del cloro de la PECH por el bromuro procedente del TBAB, no incorporándose sin embargo ningún grupo hidroxilo a la cadena polimérica. Por otro lado, aunque en el espectro IR no fue posible detectar la presencia de bandas asignables a la tensión C=C del éter vinílico, se observó sin embargo, una banda de escasa intensidad a  $1729\text{ cm}^{-1}$  no visible en el espectro de la PECH de partida. Este pico podía ser debido a la vibración de tensión de un grupo carbonilo, originado, bien por hidrólisis del éter vinílico, bien por transposición de dicho éter a cetona<sup>72</sup>.

En la segunda experiencia no se utilizó ningún agente nucleófilo; es decir, la PECH se trató únicamente con TBAB y 1% (mol/mol) de yoduro potásico en las mismas condiciones citadas anteriormente (exp. 12). El resultado de esta reacción fue similar al obtenido en la experiencia anterior. Por un lado, se observó la sustitución parcial del cloro de la PECH por el bromuro del TBAB, y por otro lado, el espectro IR mostró la presencia de la banda débil de carbonilo señalada anteriormente.

De todo lo anterior, parece posible concluir que incluso una base tan débil como el bromuro es capaz de producir la deshidrocloración de la PECH en una pequeña extensión. De este modo, el éter vinílico así formado podría evolucionar de varias maneras: a) polimerizando, explicando así el entrecruzamiento observado; b) experimentando una transposición a cetona; o bien c) hidrolizándose, justificando de este modo la reacción de degradación del polímero.

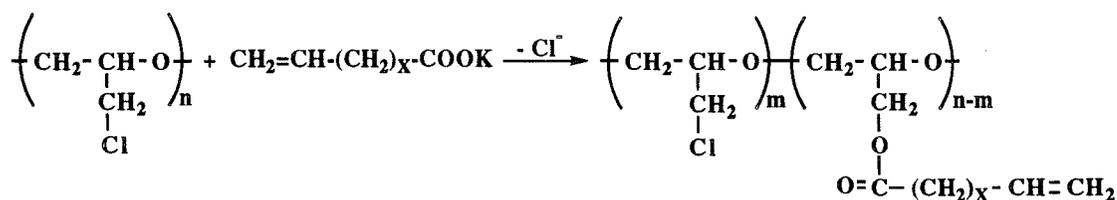
Una vez establecidas las condiciones óptimas de reacción para la modificación química de la PECH con undecenoato potásico, se planteó la síntesis de otros polímeros que también tuvieran dobles enlaces terminales en las cadenas laterales, pero que incorporaran unidades diferentes, de manera que las propiedades del polímero final pudieran venir controladas por la estructura de dichas unidades. Se

<sup>72</sup> D.L. Dalrymple, T.L. Kruger, W.N. White, en *The chemistry of functional groups. The chemistry of ether linkage*. S. Patai (Ed.), Interscience Publ., New York (1967) p. 617.

decidió pues, modificar la PECH con ácidos que incorporaran separadores alifáticos de cadena corta (ácidos 4-pentenoico y 3-butenoico) y separadores aromáticos de diferente estructura y longitud.

En la modificación de la PECH con los ácidos 4-pentenoico y 3-butenoico (esquema 3) se trabajó en las mismas condiciones que en las experiencias 12 y 18, cuya única diferencia radica en la relación nucleófilo/PECH utilizada, 1 y 0.5 respectivamente, siendo necesaria por tanto la síntesis previa del correspondiente carboxilato potásico a partir del ácido comercial.

La elección de estas condiciones de reacción se debió a que, por un lado, en la exp. 12 ya se había alcanzado el *plateau*, y por otro, la exp. 18 conducía a una sustitución cuantitativa de la mitad de las unidades monoméricas. Se trabajó por tanto con cantidades diferentes de agente nucleófilo, lo cual había de llevar necesariamente a la obtención de polímeros con distintos grados de modificación. De este modo, más adelante, podríamos estudiar el efecto del grado de modificación sobre las reacciones de entrecruzamiento.



X: 1, 2

Esquema 3

En la reacción de modificación de la PECH con 4-pentenoato potásico los grados de sustitución alcanzados fueron muy similares a los obtenidos en la modificación en condiciones análogas con 10-undecenoato potásico (tabla 3). Sin embargo, al utilizar el 3-butenoato potásico como nucleófilo, los grados de modificación obtenidos fueron ligeramente menores. Cabe mencionar además que los polímeros modificados con 3-butenoato resultaron ser insolubles en los disolventes habituales, aunque se hinchaban muy bien en disolventes apropiados, hecho indicativo de que en este caso la reacción competitiva de entrecruzamiento había tenido lugar en una extensión considerable.

Por otro lado, los espectros de RMN en estado gel de los polímeros modificados con 3-butenoato mostraron que, simultáneamente al proceso de modificación, había tenido lugar de manera casi cuantitativa la isomerización del

dobles enlaces terminal del 3-butenolato a la posición conjugada (crotonato). La elevada tendencia a polimerizar que poseen este tipo de dobles enlaces justificaría el alto grado de entrecruzamiento observado. Asimismo, el menor grado de modificación alcanzado en este caso podría ser debido al alto porcentaje de entrecruzamiento, ya que el aumento de éste ha de conllevar necesariamente una disminución en el número de posiciones reactivas accesibles al nucleófilo.

**Tabla 3.-** Reacciones de modificación de la PECH con las sales potásicas de los ácidos 4-pentenoico y 3-butenoiico.

Exp. nº	Agente nucleófilo	Relación molar Sal/PECH	Grado de modificación <sup>a</sup>		Viscosidad inherente <sup>b</sup> (dl/g)	Peso molecular ( $\bar{M}_n$ ) <sup>c</sup>	Peso molecular ( $\bar{M}_w$ ) <sup>d</sup>	Peso molecular estimado <sup>e</sup>	Relación $\bar{M}_w / \bar{M}_w$ est.
			A	B					
19	4-pentenoato	1	85	87	1.44	101000	174000	1350000	0.13
20	4-pentenoato	0.5	44	49	1.93	-	886000	1110000	0.80
21	3-butenoiato	1	74	74	-	-	-	-	-
22	3-butenoiato	0.5	42	43	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (A) y RMN de <sup>13</sup>C (B).

<sup>b</sup> Determinada en soluciones de concentración 2 g/l en NMP a 30 °C.

<sup>c</sup> Calculado a partir de medidas osmométricas.

<sup>d</sup> Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

<sup>e</sup> Calculado a partir del peso molecular promedio en peso de la PECH, teniendo en cuenta el grado de modificación y suponiendo que no existen reacciones de degradación ni de entrecruzamiento.

Cabe mencionar que los valores de viscosidad inherente de los polímeros modificados con 4-pentenoato potásico, aunque menores que el de la PECH de partida, fueron marcadamente superiores a los de los polímeros con unidades laterales 10-undecenoato obtenidos en las mismas condiciones de reacción (exp. 12 y 18, tabla 2). Asimismo, los valores de  $\bar{M}_w / \bar{M}_w$  estimado, aunque menores que la unidad, también resultaron ser mucho mayores que los de sus polímeros análogos con unidades 10-undecenoato. En consecuencia, se puede concluir que la reacción de modificación con 4-pentenoato potásico comporta una menor degradación del polímero, o bien un mayor grado de entrecruzamiento.

Como se ha indicado anteriormente, en la modificación de la PECH con 10-undecenoato potásico a medida que aumenta la cantidad de nucleófilo utilizada, se obtienen polímeros menos degradados (o bien más entrecruzados). En las modificaciones con 4-pentenoato las cantidades de nucleófilo utilizadas son las

ISBN: 978-84-691-1873-3/DL:T-335-2008

mismas que en las experiencias análogas realizadas con 10-undecenoato, por lo cual este factor no podría explicar, en principio, la menor ruptura de la cadena polimérica observada en estos casos. Sin embargo, podría pensarse que dada la mayor polaridad del 4-pentenoato, la transferencia de dicho nucleófilo a la fase líquida debería producirse de forma mucho más efectiva que en el caso del 10-undecenoato, resultando ser, por ello, la concentración de carboxilato en la fase líquida superior en las experiencias realizadas con 4-pentenoato.

Es decir, si se supone que una mayor concentración de nucleófilo en la fase líquida conduce a un mayor porcentaje de entrecruzamiento (o a un menor porcentaje de degradación), podría racionalizarse tanto la tendencia observada en los polímeros modificados con 10-undecenoato (el uso de cantidades elevadas de nucleófilo supone concentraciones mayores de carboxilato en la fase líquida) como el menor porcentaje de ruptura observado en los polímeros modificados con 4-pentenoato.

Por otra parte, de la comparación de las experiencias 19 y 20 se puede concluir que un mayor porcentaje de modificación parece conducir a polímeros más degradados, tendencia que, por otro lado, ya había sido observada en los polímeros derivados del 10-undecenoico.

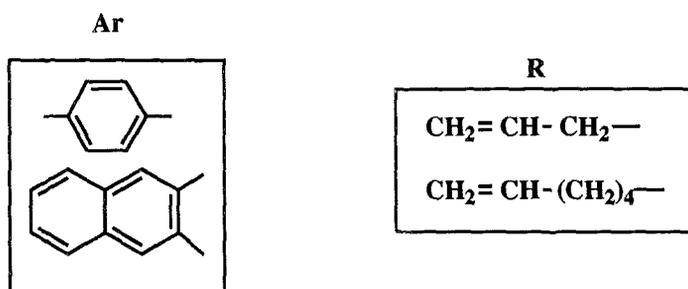
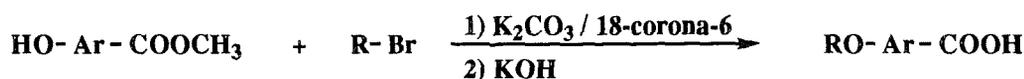
A continuación, se propuso la modificación de la PECH con carboxilatos que poseyeran dobles enlaces terminales, pero que incorporaran en su estructura separadores aromáticos. Así, se planteó la modificación de la PECH con el ácido 2-(tioalil)nicotínico, que es un producto comercial, así como con ácidos derivados de los ácidos benzoico y 2-naftoico, los cuales previamente fue preciso sintetizar. Concretamente se propuso la síntesis de los ácidos 4-(2-propenoxi)benzoico, 4-(5-hexenoxi)benzoico, 3-(2-propenoxi)-2-naftoico y 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico.

Para ello se partió del 4-hidroxibenzoato de metilo o en su caso del 3-hidroxi-2-naftoato de metilo, y se siguió la metódica descrita por Mallon<sup>73</sup> en la síntesis de compuestos análogos a éstos (esquema 4). Previamente, sin embargo, hubo de sintetizarse el 3-hidroxi-2-naftoato de metilo, al cual se llegó por simple esterificación de Fischer del correspondiente ácido en presencia de un gran exceso de metanol.

La síntesis descrita por Mallon, anteriormente mencionada, constaba de dos etapas. La primera de ellas era una sustitución nucleófila realizada en condiciones de catálisis por transferencia de fase, en la cual el nucleófilo era un fenolato formado *in*

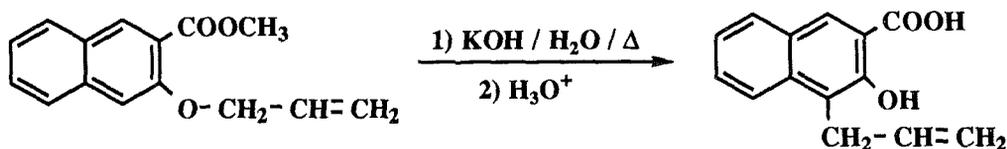
<sup>73</sup> J.J. Mallon, P.M. Adams, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 2249.

*in situ* por tratamiento con una base ( $K_2CO_3$ ) y el sustrato era un bromuro de alqueno. La segunda etapa, una saponificación del éster intermedio con hidróxido potásico, conducía a la obtención del correspondiente ácido carboxílico.



Esquema 4

En un principio se reprodujo de manera exacta dicho método de síntesis, el cual permitió acceder a los derivados del ácido benzoico con rendimientos razonables. Sin embargo, al realizar la saponificación del 3-(2-propenoxi)-2-naftoato de metilo con hidróxido potásico acuoso a reflujo (método de saponificación utilizado por Mallon), el producto resultante fue el ácido 4-alil-3-hidroxi-2-naftoico, lo que indica que en estas condiciones tiene lugar la transposición de Claisen de este producto (esquema 5).



Esquema 5

Por otro lado, la aplicación de este método a la síntesis del ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico condujo, tras un proceso de purificación bastante tedioso, al producto deseado, si bien con un rendimiento muy bajo.

En la literatura se halla descrito que el ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico experimenta transposición de Claisen al ser sometido durante un corto espacio de

tiempo (10 min) a temperaturas ligeramente superiores a su punto de fusión (99 °C)<sup>74</sup>, habiendo sido utilizada esta reacción con propósitos sintéticos. En consecuencia, era necesario modificar las condiciones de la saponificación, al menos en la síntesis de este ácido, ya que el punto de ebullición del agua superaba ligeramente su punto de fusión.

Se ensayó, por tanto, la síntesis de este ácido en las mismas condiciones de Mallon, pero realizando la saponificación a temperatura ambiente con KOH disuelto en etanol, evitando así que tuviera lugar la mencionada transposición de Claisen. De este modo, se pudo obtener el producto deseado con un rendimiento razonable.

Por otro lado, la aplicación de este último método de saponificación a la síntesis de los derivados del ácido benzoico y del ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico condujo a los productos deseados con mayores rendimientos que los obtenidos al realizar la saponificación con KOH acuoso a reflujo, resultando además la purificación del producto, en todos los casos, más sencilla. Por ello, se escogió este método de saponificación como el más adecuado para la síntesis de todos estos productos.

La caracterización de todos los ácidos se realizó mediante las técnicas habituales (espectroscopía IR y de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C), las cuales pusieron de manifiesto que, en todos los casos, se trataba del producto deseado.

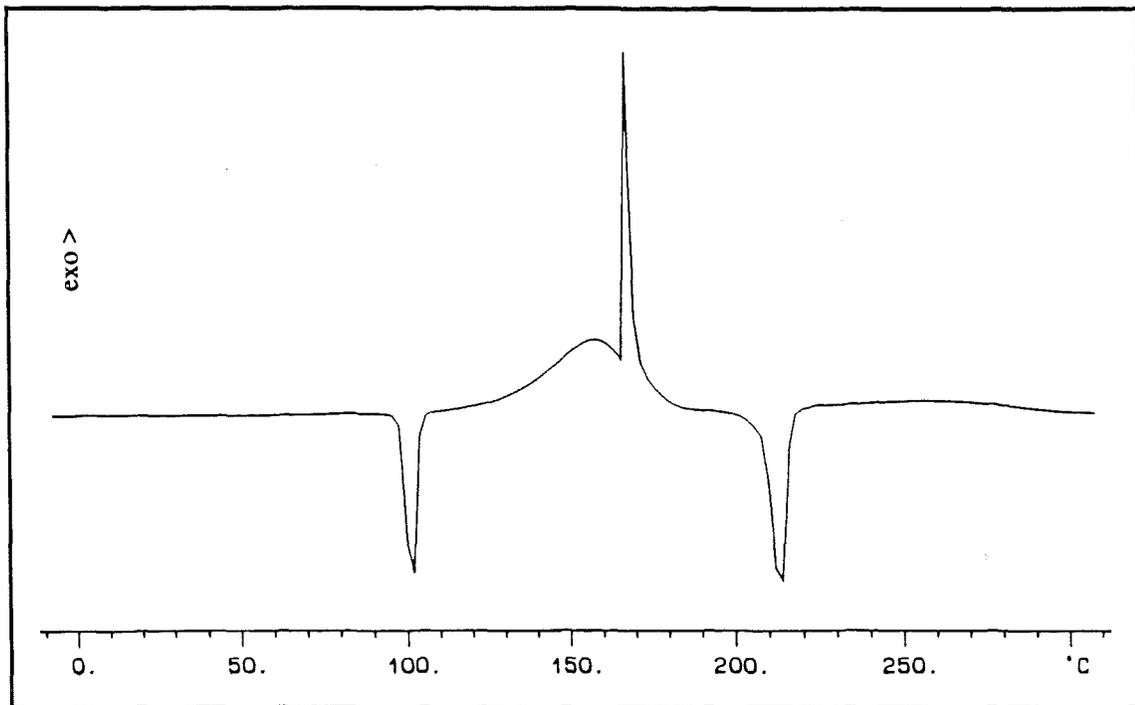
Cabe mencionar que el hecho de que el ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico experimenta transposición de Claisen a temperaturas ligeramente superiores a su punto de fusión pudo ser corroborado por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En el correspondiente termograma (figura 1) puede observarse cómo al concluir la fusión del producto aparece una exoterma ancha, asignable a la transposición de Claisen. La siguiente exoterma, mucho más estrecha, ha de ser debida a la cristalización del producto de transposición (ácido 4-alil-3-hidroxi-2-naftoico), observándose más adelante la fusión de este último producto.

Por otro lado, la curva calorimétrica obtenida por DSC del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min mostró la presencia de tres endotermas estrechas (78.6, 100.5 y 144.0 °C), las cuales eran asignables a transiciones de cristal líquido<sup>75</sup>.

<sup>74</sup> L. Prajer-Janczewska, J. Wróblewski, *Pol. J. Chem.* **54** (1980) 1431.

<sup>75</sup> S.M. Kelly, R. Buchecker, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 461.

Una vez sintetizados y caracterizados todos los ácidos aromáticos de interés, se procedió a preparar los correspondientes carboxilatos por reacción con hidróxido potásico, para, a continuación, llevar a cabo las modificaciones de la PECH con dichos carboxilatos (esquema 6).

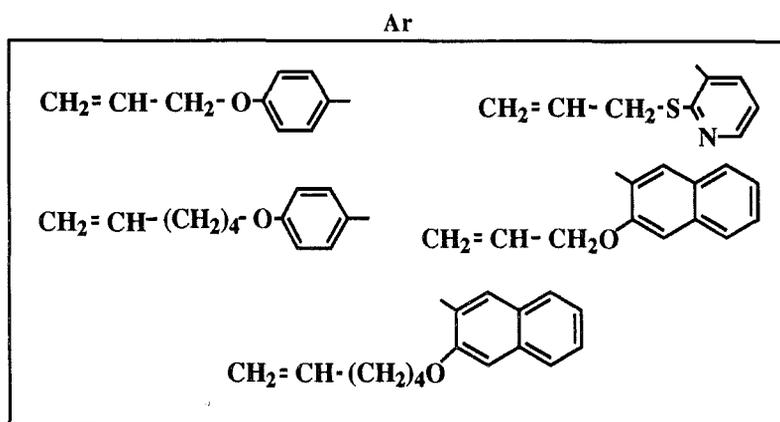
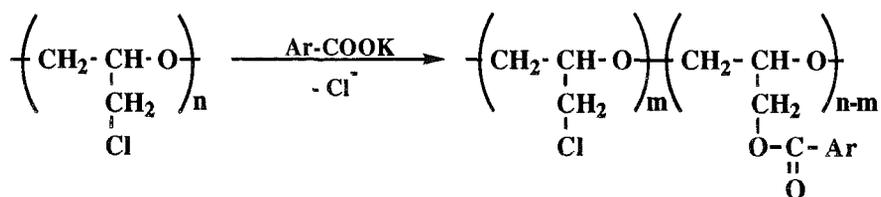


**Figura 1.-** Curva DSC del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico; registrada a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

En un principio se planteó la modificación química de la PECH con la sal potásica del ácido 4-(2-propenoxi)benzoico. Para ello, dado que los carboxilatos aromáticos son menos nucleófilos que los alifáticos, pareció razonable modificar las condiciones de reacción utilizadas hasta ahora con el fin de compensar esta menor nucleofilia. Por esta razón, en la modificación de la PECH con este carboxilato se trabajó en las mismas condiciones de la experiencia 12, pero utilizando un exceso de agente nucleófilo (relación molar nucleófilo/PECH: 1.5), así como tiempos de reacción mayores (2 y 4 días).

Como se puede observar en la tabla 4, el grado de modificación alcanzado a los 2 días de reacción (exp. 23) resultó ser marcadamente inferior a los obtenidos en las experiencias análogas con carboxilatos alifáticos a 1 día de reacción. Ello, obviamente, ha de ser debido a la menor nucleofilia del 4-(2-propenoxi)benzoato. Sin embargo, cuando el tiempo de reacción utilizado fue de 4 días (exp. 24), el grado de

modificación obtenido superó claramente los valores máximos alcanzados en la modificación con carboxilatos alifáticos, resultando ser de hecho prácticamente cuantitativo.



Esquema 6

Este resultado, en principio sorprendente, puede racionalizarse si se tiene en cuenta que, dado el mayor tamaño de los carboxilatos aromáticos, éstos, una vez incorporados al polímero, han de provocar necesariamente que la cadena polimérica se expanda. Es decir, a medida que la reacción de sustitución progresa, la conformación del polímero se hace más extendida, lo cual necesariamente ha de implicar un aumento en el número de posiciones reactivas accesibles al nucleófilo.

En conclusión, al modificar la PECH con carboxilatos alifáticos, la elevada tendencia que presentan estos polímeros a ovillarse justificaría la existencia de un *plateau*, mientras que en la modificación con carboxilatos aromáticos, el número de posiciones reactivas no accesibles sería mucho menor, debido a la conformación más extendida que deben tender a adoptar estos polímeros.

A la vista del excelente resultado obtenido en la exp. 24, se decidió utilizar estas condiciones de reacción en la modificación de la PECH con el resto de carboxilatos aromáticos programados.

En la modificación con el 4-(5-hexenoxi)benzoato (exp. 25) el grado de modificación alcanzado resultó ser muy alto, comparable de hecho al obtenido con el 4-(2-propenoxi)benzoato, hecho indicativo de que en este caso, a medida que progresa la reacción de sustitución, también debe tener lugar la anteriormente señalada expansión de la cadena polimérica.

**Tabla 4.-** Reacciones de modificación de la PECH con las sales potásicas de los ácidos aromáticos<sup>a</sup>.

Exp. nº	Agente nucleófilo	Tiempo (días)	Grado de modificación <sup>b</sup>			Viscosidad inherente <sup>c</sup> (dl/g)	Peso molecular ( $\bar{M}_w$ ) <sup>d</sup>	Peso molecular estimado <sup>e</sup>	Relación $\bar{M}_w / \bar{M}_w \text{ est.}$
			A	B	C				
23	4-(2-propenoxi)benzoato	2	-	61	64	0.53	185000	1700000	0.11
24	4-(2-propenoxi)benzoato	4	-	96	98	0.86	690000	2100000	0.33
25	4-(5-hexenoxi)benzoato	4	-	97	96	2.20	2100000	2490000	0.84
26	2-(tioalil)nicotinato	4	88	-	93	0.64	506000	2140000	0.24
27	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	4	88	-	-	-	-	-	-
28	3-(5-hexenoxi)-2-naftoato	4	78	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Las condiciones de reacción utilizadas fueron en todos los casos las siguientes: agente de transferencia de fase: TBAB; disolvente: THF; temperatura: 60 °C; relación molar nucleófilo/PECH: 1.5; relación molar TBAB/PECH: 1.

<sup>b</sup> Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (A), análisis elemental de carbono (B) y RMN de <sup>1</sup>H (C).

<sup>c</sup> Determinada en soluciones de concentración 2 g/l en NMP a 30 °C.

<sup>d</sup> Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

<sup>e</sup> Calculado a partir del peso molecular promedio en peso de la PECH, teniendo en cuenta el grado de modificación y suponiendo que no existen reacciones de degradación ni de entrecruzamiento.

En las modificaciones con los demás carboxilatos aromáticos (exp. 26-28) los grados de sustitución alcanzados, aun siendo elevados, resultaron ser ligeramente inferiores a los alcanzados con los derivados del ácido benzoico. Ello ha de ser debido al mayor impedimento estérico que estos grupos ejercen a la sustitución nucleófila, ya que todos ellos poseen sustituyentes en la posición *orto* al grupo carboxilato. De hecho, fue con el 3-(5-hexenoxi)-2-naftoato con el que se alcanzó un grado de

sustitución menor, resultado perfectamente lógico a la vista de la mayor longitud del sustituyente en *orto* presente en este caso.

De la comparación de las viscosidades inherentes y de las relaciones  $\bar{M}_w / \bar{M}_w$  estimado obtenidas en las experiencias 23 y 24 se puede concluir que el uso de tiempos de reacción mayores conduce a polímeros más entrecruzados, resultado perfectamente concordante con los obtenidos en la modificación con 10-undecenoato.

Por otro lado, si se comparan las experiencias 24 y 25, se observa que la modificación con 4-(5-hexenoxi)benzoato conduce a la obtención de un polímero mucho menos degradado que su análogo con unidades 4-(2-propenoxi)benzoato.

De la observación de las estructuras de estos carboxilatos se puede concluir que el 4-(5-hexenoxi)benzoato debe empaquetarse peor en el estado sólido, dada la mayor longitud de su cadena alquílica (estructura más flexible). Ello ha de comportar necesariamente un aumento en su solubilidad, y en consecuencia, este carboxilato debe transferirse de forma más efectiva a la fase líquida, resultando ser la concentración de nucleófilo presente durante la reacción de modificación mayor en este caso que en la modificación con 4-(2-propenoxi)benzoato.

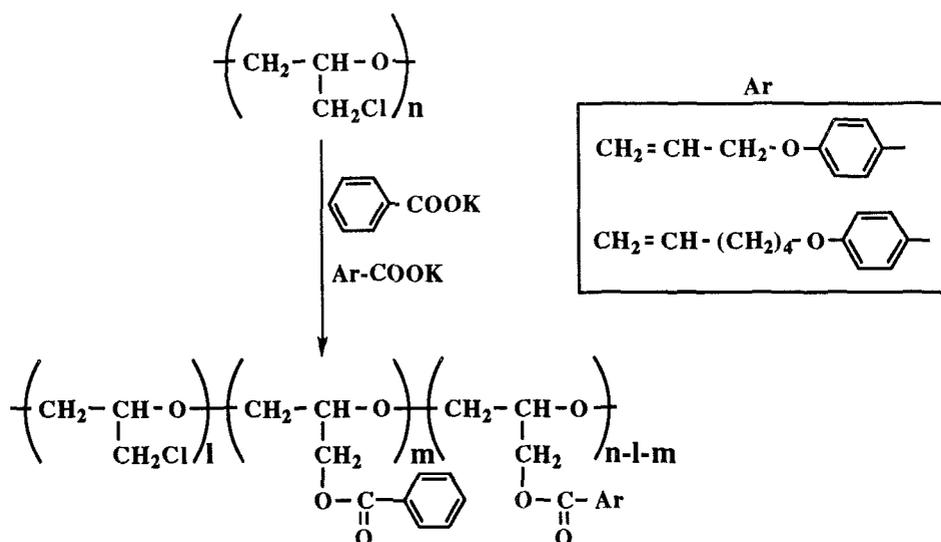
Por tanto, este resultado es perfectamente concordante con la tendencia observada en la modificación de la PECH con carboxilatos alifáticos, donde se vio que un aumento de la concentración de nucleófilo presente en la fase líquida parecía ir acompañado de un aumento en la extensión en la que tenía lugar la reacción lateral de entrecruzamiento o bien de un menor porcentaje de ruptura.

Cabe mencionar que los polímeros que contienen unidades naftoato en las cadenas laterales (exp. 27 y 28) resultaron ser insolubles en todos los disolventes ensayados, no pudiendo determinarse, en consecuencia, ni sus viscosidades inherentes, ni sus pesos moleculares promedio. Esta gran insolubilidad puede ser debida, bien a la elevada rigidez de las unidades laterales introducidas, bien a que la reacción de modificación venga acompañada de una mayor extensión de la reacción lateral de entrecruzamiento.

A la vista de los excelentes resultados obtenidos en las modificaciones de la PECH con los carboxilatos derivados del benzoato (exp. 24 y 25), cuyos grados de modificación resultaron ser prácticamente cuantitativos, se pensó que podía ser interesante ensayar la modificación de la PECH con mezclas equimoleculares de benzoato potásico y de cada uno de estos carboxilatos: 4-(2-propenoxi)benzoato y 4-(5-hexenoxi)benzoato (esquema 7). De este modo, se podría acceder a polímeros de características bastante similares a los obtenidos en las experiencias 24 y 25, pero con

una menor densidad de grupos entrecruzables. En consecuencia, los polímeros lineales así obtenidos deberían ser precursores de materiales curados de menor fragilidad.

Cabe mencionar que un camino alternativo, conducente asimismo a la obtención de polímeros que contengan las unidades entrecruzables de interés en una menor proporción, sería el uso de cantidades menores de agente nucleófilo. Esta vía, sin embargo, presenta el inconveniente de que el polímero final contendría un elevado porcentaje de cloro, lo cual en principio ha de reducir su estabilidad térmica, ya que la reacción de deshidrocloración se produce térmicamente a temperaturas relativamente bajas<sup>76</sup>. Así pues, pareció más adecuado el uso del camino sintético anteriormente mencionado (esquema 7).



Esquema 7

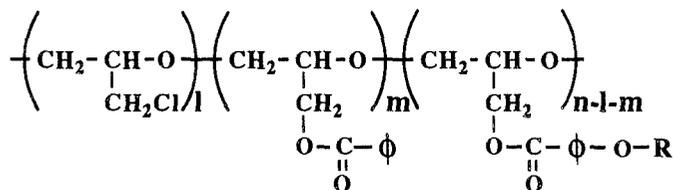
Se procedió por tanto a la modificación de la PECH en las mismas condiciones de la experiencia 24 (TBAB, THF, 4 días y 60 °C) con la siguiente mezcla de agentes nucleófilos: 0.75 mol de benzoato potásico y 0.75 mol del correspondiente alquenoibenzoato potásico por cada mol de PECH.

Tal como muestra la tabla 5, los grados de modificación alcanzados fueron muy elevados en ambas experiencias, incorporándose el benzoato en proporciones ligeramente inferiores a las de los alquenoibenzoatos. Esta menor tendencia del benzoato a dar la reacción de sustitución nucleófila puede ser debida a la probable

<sup>76</sup> J. Day, W.W. Wright, *Br. Polym. J.* 9 (1977) 66.

menor aptitud de este carboxilato a transferirse a la fase líquida, dada su mayor capacidad de empaquetamiento en el estado sólido.

**Tabla 5.-** Reacciones de modificación de la PECH con mezclas equimoleculares de benzoato y alquenoxibenzoato<sup>a</sup>.



Exp. n°	R-O-φ-COO <sup>-</sup>	Grados de modificación <sup>b</sup>		Viscosidad inherente <sup>c</sup> (dl/g)	Peso molecular ( $\bar{M}_w$ ) <sup>d</sup>	Peso molecular estimado <sup>e</sup>	Relación $\bar{M}_w /$ $\bar{M}_w$ est.
		% (φ)	% (R-O-φ)				
29	4-(2-propenoxi) benzoato	47	50	1.59	1160000	1880000	0.62
30	4-(5-hexenoxi) benzoato	38	55	1.31	747000	2080000	0.36

<sup>a</sup> Las condiciones de reacción utilizadas fueron las siguientes: agente de transferencia de fase: TBAB; disolvente: THF; temperatura: 60 °C; tiempo: 4 días; relación molar benzoato/PECH: 0.75; relación molar alquenoxibenzoato/PECH: 0.75; relación molar TBAB/PECH: 1.

<sup>b</sup> Expresado como % en moles y calculado a partir de medidas de RMN de <sup>1</sup>H.

<sup>c</sup> Determinada en soluciones de concentración 2 g/l en NMP a 30 °C.

<sup>d</sup> Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

<sup>e</sup> Calculado a partir del peso molecular promedio en peso de la PECH, teniendo en cuenta los grados de modificación y suponiendo que no existen reacciones de degradación ni de entrecruzamiento.

Por otro lado, si comparamos las experiencias 29 y 30, se observa que la diferencia entre los porcentajes de unidades alquenoxibenzoato y benzoato incorporadas es ligeramente superior en la experiencia 30, debido probablemente a la mayor concentración de 4-(5-hexenoxi)benzoato que debe hallarse en la fase líquida, dado que este carboxilato debe presentar una mayor dificultad a empaquetarse en el estado sólido.

Las viscosidades inherentes y los valores de  $\bar{M}_w / \bar{M}_w$  estimado obtenidos son indicativos de que en ambas experiencias ha tenido lugar la degradación de la cadena polimérica, si bien no en una elevada extensión, hecho perfectamente previsible a la vista del largo tiempo de reacción utilizado (4 días).

ISBN: 978-84-691-1873-3 / DT-133

De la comparación de las experiencias 29 y 30 se puede concluir que el polímero con unidades 4-(2-propenoxy)benzoato se ha degradado en una menor proporción (o bien ha experimentado un entrecruzamiento mayor) que el polímero con unidades 4-(5-hexenoxy)benzoato. Cabe señalar que este resultado no es fácilmente racionalizable, debido quizás a que la utilización conjunta de dos agentes nucleófilos debe introducir factores adicionales a los ya numerosos que presentan algún efecto sobre la extensión en que tienen lugar las reacciones laterales de degradación y entrecruzamiento.

Una vez finalizada la síntesis de los diferentes polímeros se procedió a su caracterización mediante técnicas espectroscópicas y métodos de análisis térmico.

## Caracterización espectroscópica

Los espectros IR de la mayoría de estos polímeros se registraron preparando un film sobre una pastilla de KBr, debido a que se trataba bien de cauchos de elevada elasticidad, bien de líquidos muy viscosos. La única excepción fueron los derivados del ácido 3-butenoico, los cuales, dado su elevado grado de entrecruzamiento, hubieron de registrarse en pastilla de KBr. De hecho, en este último caso la preparación de la pastilla de KBr se realizó, previo hinchamiento del polímero en diclorometano, por disgregación en el bromuro potásico y secado posterior, debido a que la elevada elasticidad de estos polímeros impedía la preparación de la pastilla por el método convencional.

En todos los polímeros se observaron las bandas esperadas características de la unidad lateral introducida, siendo de destacar la absorción correspondiente a la vibración de tensión C=O de éster ( $1714-1740\text{ cm}^{-1}$ ), así como la correspondiente a la vibración de tensión C=C de alqueno ( $1638-1659\text{ cm}^{-1}$ ).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  de todos los polímeros se realizaron en  $\text{CDCl}_3$ , bien en disolución (polímeros solubles), bien en estado gel (polímeros entrecruzados), confirmándose en todos los casos, a excepción de los derivados del ácido 3-butenoico, la introducción del grupo lateral correspondiente.

Cabe mencionar que los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de todos estos polímeros presentaban señales anchas y mal resueltas. Este comportamiento, que es debido a la escasa movilidad que poseen los segmentos de cadena en los materiales poliméricos, se vio acentuado lógicamente en los polímeros de peso molecular elevado, siendo máximo en los productos entrecruzados. Ello no impidió, sin embargo, la asignación de todas las señales, aunque algunos de los protones dieran lugar a señales solapadas.

La asignación de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  pudo ser realizada, en la mayoría de los casos, en base a cálculos empíricos<sup>77</sup>, así como por comparación con los espectros de la PECH<sup>78</sup> y de los ácidos de partida. Sin embargo, para la completa asignación de las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los polímeros derivados de los ácidos nicotínico y 2-naftoico fue necesaria la realización de experimentos de correlación heteronuclear de desplazamiento químico (HETCOR).

<sup>77</sup> E. Pretsh, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Ed. Alhambra, Madrid (1980).

<sup>78</sup> H.N. Cheng, D.A. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* **34** (1987) 909.

ISBN: 978-84-691-1873-3/DL 3333/2014

Los grados de modificación alcanzados en cada uno de los polímeros pudieron ser determinados, además de mediante análisis elemental, por RMN de  $^1\text{H}$  y, en algunos casos, de  $^{13}\text{C}$ . Cabe señalar, que la cuantificación mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se realizó por comparación de la altura de las señales correspondientes a los metinos de la cadena principal, las cuales aparecen bien diferenciadas en todos los espectros, a excepción de los de los terpolímeros, donde los metinos de la cadena principal de ambas unidades aromáticas aparecen solapados. Este método de cuantificación presupone que, a la vista de los entornos químicos bastante similares que poseen los carbonos metínicos de la cadena principal, sus tiempos de relajación han de ser, en principio, comparables, por lo que no es necesaria la utilización de condiciones estrictamente cuantitativas.

De hecho, la aplicación de este método de cuantificación a los polímeros modificados con ácidos alifáticos, condujo, en todos los casos, a la obtención de porcentajes de modificación perfectamente concordantes con los obtenidos mediante análisis elemental de cloro y carbono (tablas 1 y 3, pág. 16 y 26).

En los polímeros modificados con ácidos aromáticos la cuantificación mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  no pudo, en general, llevarse a cabo. Ello fue debido, por un lado, a los altos grados de modificación alcanzados en la mayoría de los casos, lo que provocaba que la señal correspondiente al metino de la unidad no modificada fuera de poca intensidad, implicando en consecuencia errores muy elevados en el grado de modificación calculado. Por otro lado, la señal correspondiente al metino de la unidad modificada aparece, en la mayoría de estos polímeros, desdoblada en dos señales, lo que dificulta, lógicamente, la cuantificación por RMN de  $^{13}\text{C}$ .

En los espectros de la PECH de partida y en los de los polímeros modificados con ácidos alifáticos la única señal que presentaba desdoblamientos debidos a la tacticidad y/o regiosecuencia era el metileno de la cadena principal. Sin embargo, los polímeros modificados con ácidos aromáticos presentan una mayor sensibilidad a estos efectos. Así, tal como se ha indicado anteriormente, la señal correspondiente al metino de la unidad modificada suele aparecer, en los espectros de estos polímeros, desdoblada en dos señales, mientras que el metileno de la cadena principal presenta mayores desdoblamientos que los observados en los polímeros derivados de los ácidos alifáticos.

Esta mayor sensibilidad de los carbonos de la cadena principal sería debida a la conformación más rígida que podrían presentar estos polímeros, la cual impediría la movilidad de la molécula, con la consiguiente aparición de diferentes señales en el espectro debidas a la existencia de carbonos con diferentes entornos. Por otro lado, la

presencia en el polímero de grupos anisotrópicos podría acentuar las diferencias de desplazamiento químico de los diferentes carbonos, observándose claramente los desdoblamientos.

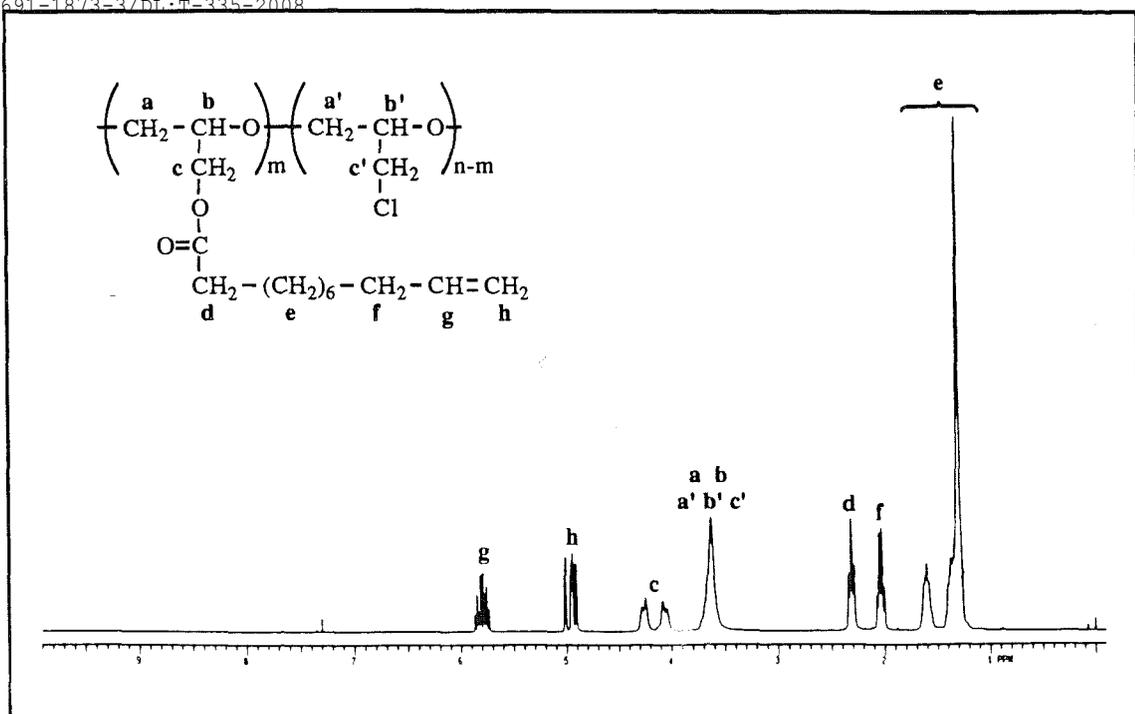
En las figuras 2 y 3 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de RMN de dos PECH modificadas con 10-undecenoato potásico en diferente extensión: 82% ( $^1\text{H}$ , exp. 9) y 49% ( $^{13}\text{C}$ , exp. 8). En ellos aparece indicada la asignación de todas las señales, siendo de destacar que en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  las señales correspondientes a los protones de la cadena principal de la unidad modificada (**a** y **b**) aparecen solapadas con las de los protones de la unidad no modificada (**a'**, **b'** y **c'**), dando lugar a una única señal ancha. Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se puede observar que las señales correspondientes a los metilenos de la cadena principal aparecen solapadas en una sola señal, la cual presenta desdoblamientos debidos a las diferentes estereo y/o regiosecuencias existentes.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en la modificación de la PECH con 3-butenato potásico tuvo lugar de forma cuantitativa la reacción de isomerización del doble enlace terminal a la posición conjugada, resultando ser la unidad lateral finalmente introducida el grupo éster crotónico, tal y como mostraron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  registrados en estado gel (figura 4). En ellos, es de destacar la presencia de una señal situada a 1.8 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ , y la de otra a 18.0 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}$ , ambas indicativas de la presencia en el polímero del grupo metilo.

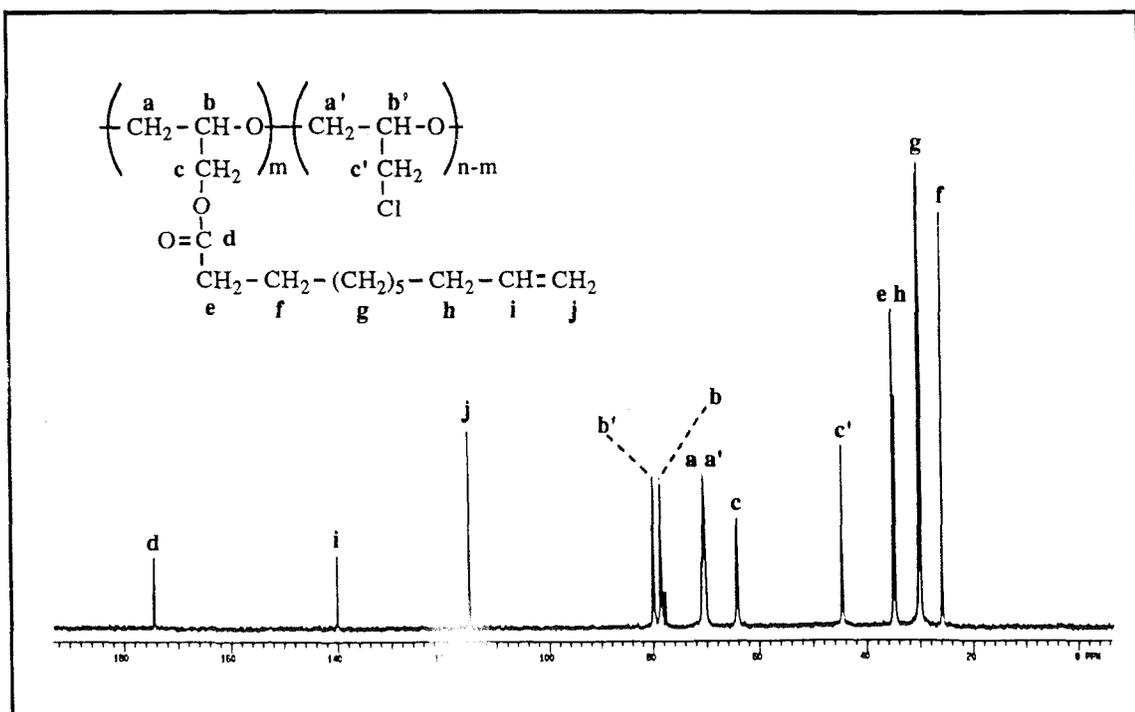
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  de los polímeros derivados de los ácidos 4-pentenoico, 4-(2-propenoxi)benzoico y 4-(5-hexenoxi)benzoico mostraron, en todos los casos, las señales esperadas, las cuales pudieron ser asignadas por comparación de los espectros de los polímeros entre sí y con los de los ácidos de partida, así como mediante el uso de cálculos empíricos. Todos estos espectros y sus correspondientes asignaciones se hallan recogidos en el Anexo (figuras 28-32).

En la figura 5 aparecen representados los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del polímero obtenido por modificación de la PECH con la sal potásica del ácido 2-(tioalil)nicotínico (exp. 26), indicándose asimismo la asignación de todas sus señales.

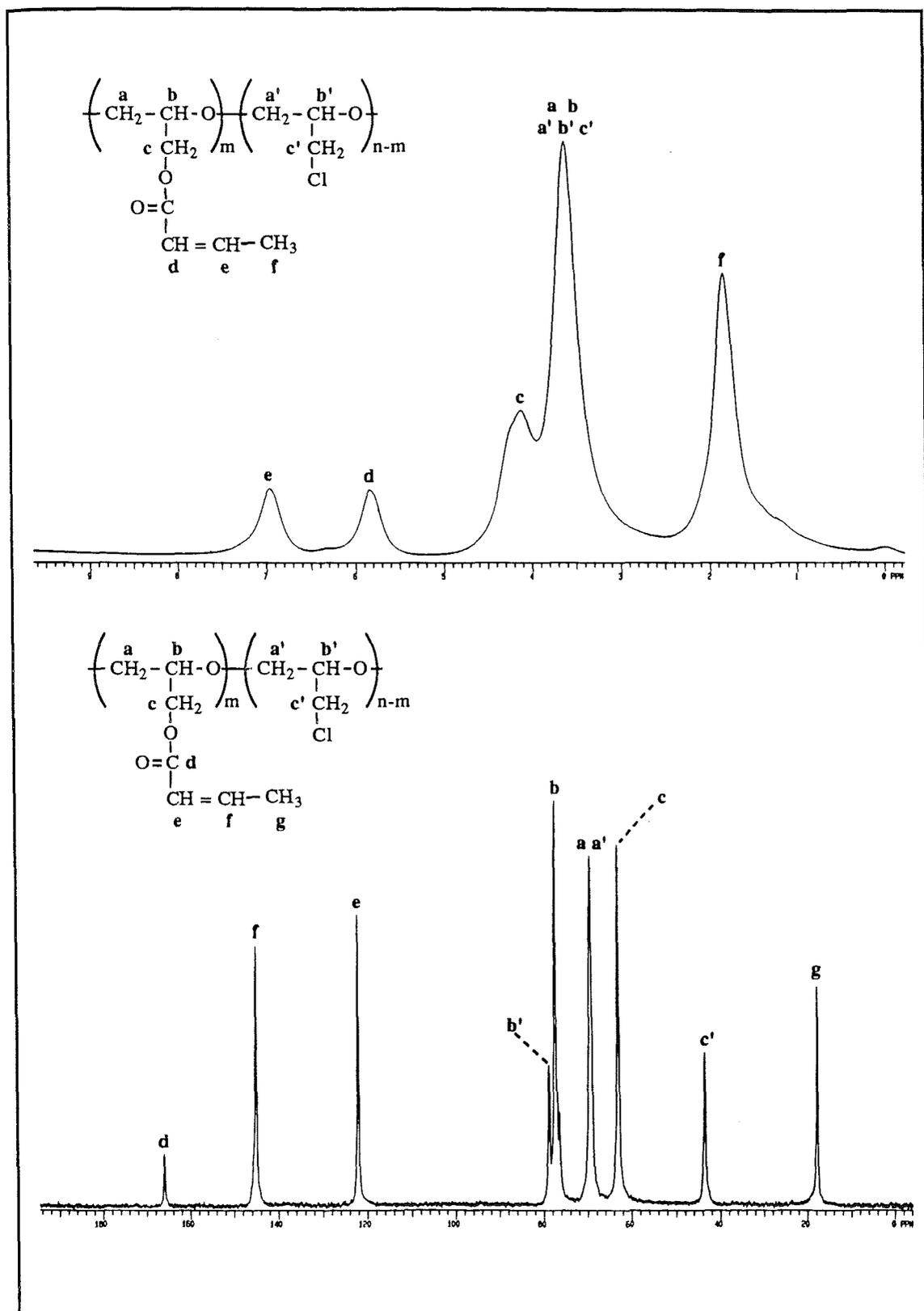
En el espectro de  $^1\text{H}$  las únicas señales que comportaron algún pequeño problema de asignación fueron las debidas a los protones del anillo de piridina, asignándose el resto por medio de cálculos empíricos y comparación con espectros de otros polímeros derivados de la PECH. De hecho, la asignación de los protones del anillo aromático se realizó por comparación con el espectro del 2-(tioalil)nicotinato



**Figura 2.-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 10-undecenoato potásico en un 82% (exp. 9).



**Figura 3.-** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 10-undecenoato potásico en un 49% (exp. 8).



**Figura 4.-** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz), registrados en estado gel, del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-butenato potásico en un 74% (exp. 21).

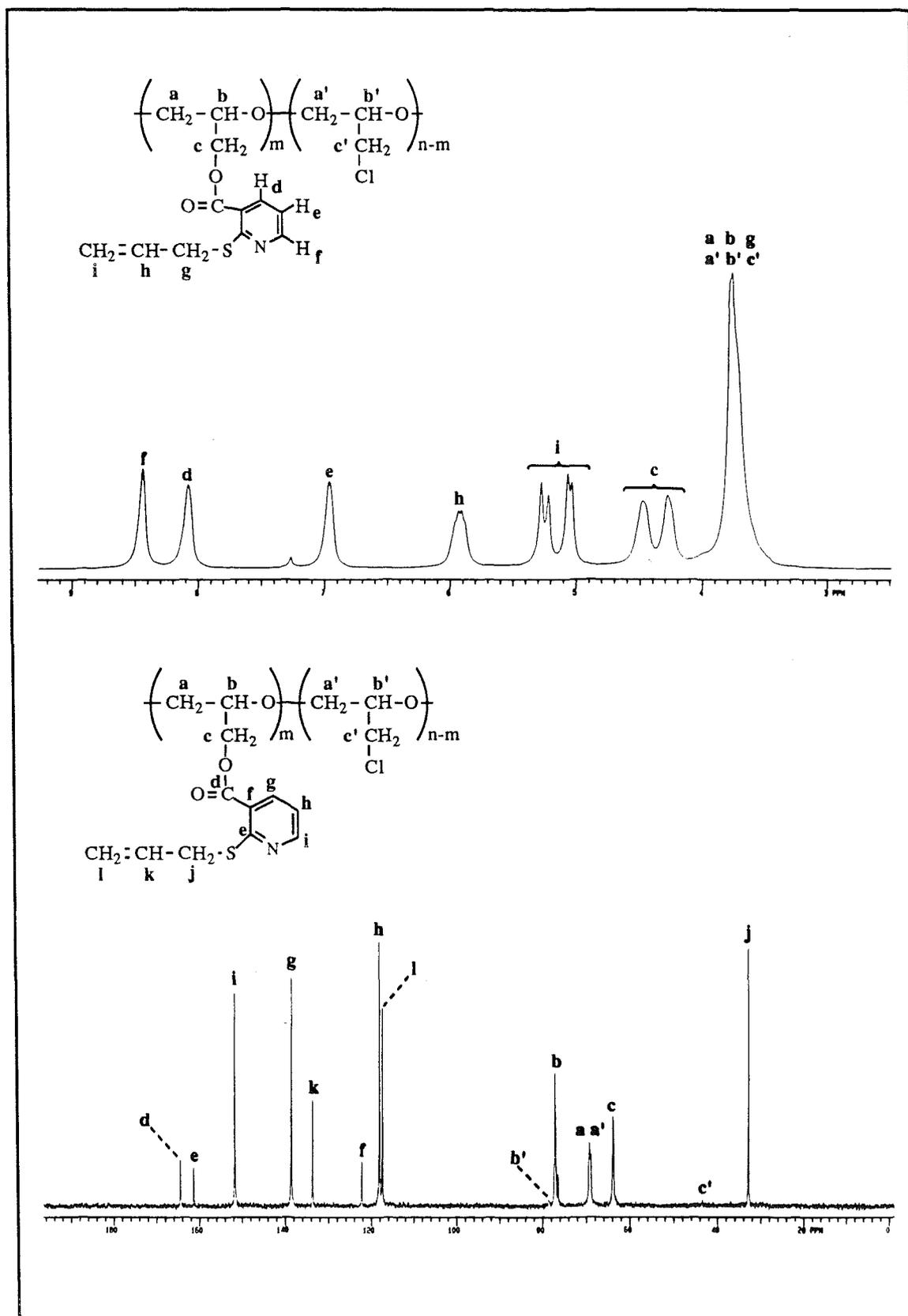


Figura 5.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 2-(tioalil)nicotinato potásico en un 88% (exp. 26).

potásico, en el cual dichas señales pudieron ser asignadas en base a los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento protón-protón ( $J_{de}=7.7$  Hz,  $J_{ef}=5.0$  Hz,  $J_{df}=1.7$  Hz), siendo de destacar que la señal que aparece a campos más bajos (f) corresponde lógicamente al protón adyacente al átomo de nitrógeno, lo que justifica su elevado desapantallamiento.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  la asignación de los carbonos de la cadena principal, así como de los metilenos directamente unidos a ella, pudo realizarse de forma inmediata por comparación con los espectros de otros polímeros derivados de la PECH, mientras que, en base a cálculos empíricos se pudieron asignar la señal del carbonilo y el metileno j. Por otro lado, la asignación de los carbonos e y f pudo realizarse basándose en su previsible escasa intensidad (se trata de carbonos cuaternarios), teniendo en cuenta que e ha de hallarse más desapantallado que f, ya que dicho carbono se halla directamente unido a dos átomos electronegativos (N y S). Asimismo, la realización de un experimento de correlación heteronuclear de desplazamiento químico, HETCOR (figura 6), permitió la asignación del resto de señales (carbonos del doble enlace y carbonos metínicos del anillo de piridina). Por último, es de destacar que, como consecuencia del elevado grado de modificación alcanzado (88%), las señales correspondientes al metino de la unidad no modificada y al grupo  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  resultaron ser de escasa intensidad.

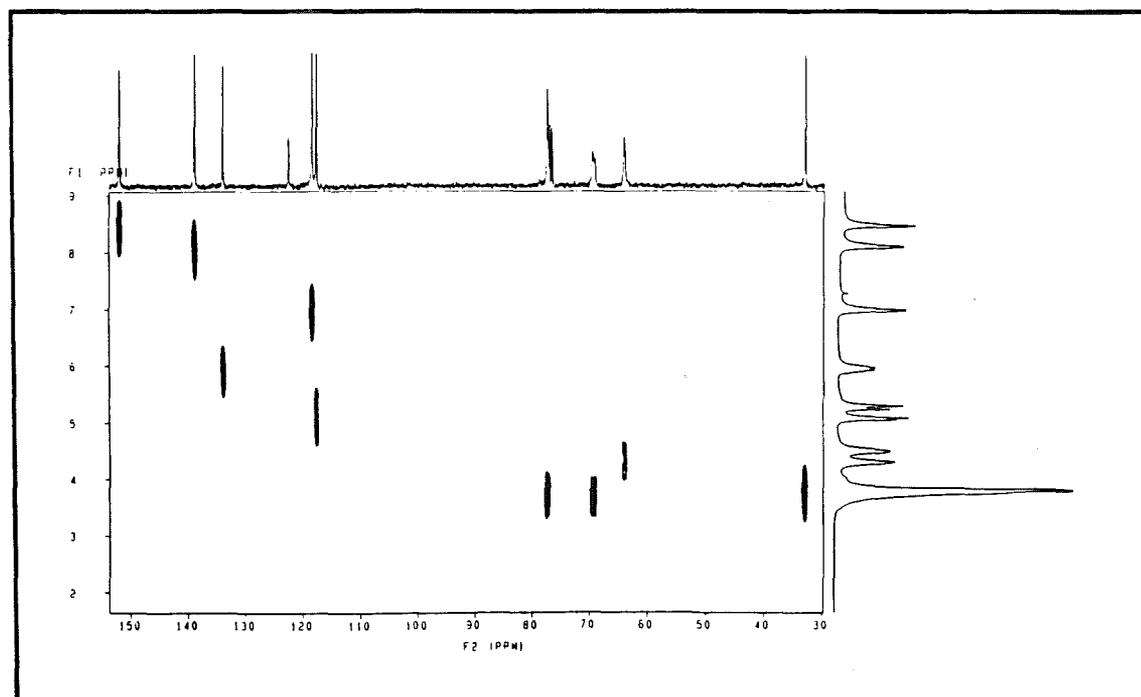


Figura 6.- Espectro HETCOR del polímero obtenido por modificación de la PECH con 2-(tioalil)nicotinato potásico en un 88% (exp. 26).

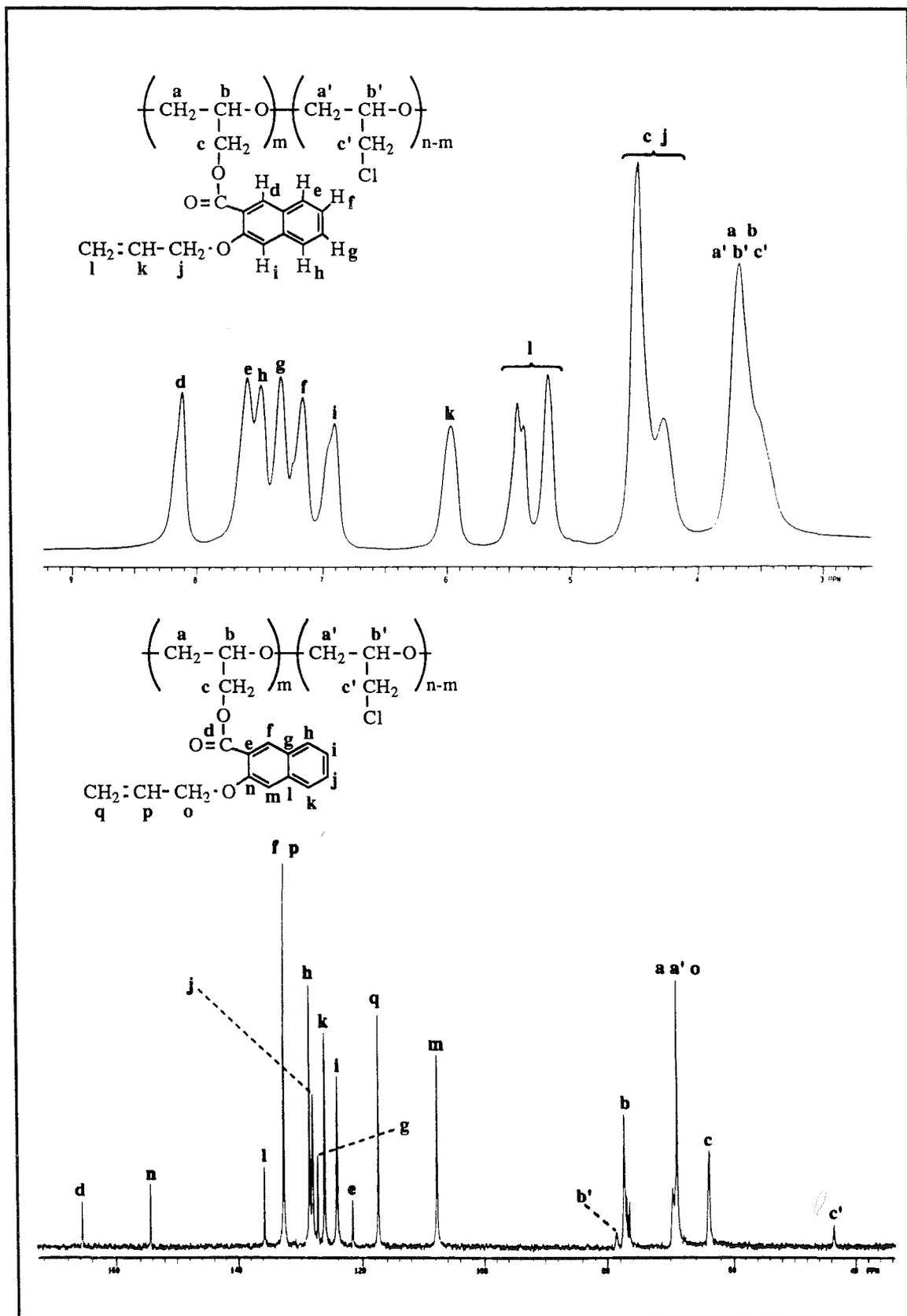
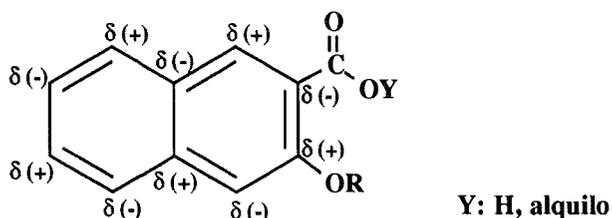


Figura 7.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxy)-2-naftoato potásico en un 88% (exp. 27).

En la figura 7 aparecen representados los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del polímero obtenido por modificación de la PECH con la sal potásica del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico (exp. 27), junto a la completa asignación de todas sus señales.

En el espectro de  $^1\text{H}$ , las asignaciones de las señales correspondientes a los protones de la cadena principal, a los metilenos directamente unidos a ésta y al grupo alilo pudieron realizarse, de manera sencilla, por comparación con los espectros de otros polímeros derivados de la PECH, así como mediante cálculos empíricos. Sin embargo, para la completa asignación de los protones del anillo de naftaleno fue necesaria la comparación con el espectro del correspondiente ácido carboxílico (ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico). En éste, la asignación de estas señales se había realizado en base a las multiplicidades mostradas por cada uno de esos protones como consecuencia del acoplamiento spin-spin. Así, los protones análogos a **d** e **i** aparecían como singletes, los análogos a **e** y **h** como dobletes y los correspondientes a **f** y **g** como multipletes. Ahora bien, para poder distinguir cada uno de estos pares de señales fue necesario tener en cuenta la desigual distribución de cargas que, como consecuencia de la resonancia, presentan este tipo de derivados (esquema 8).



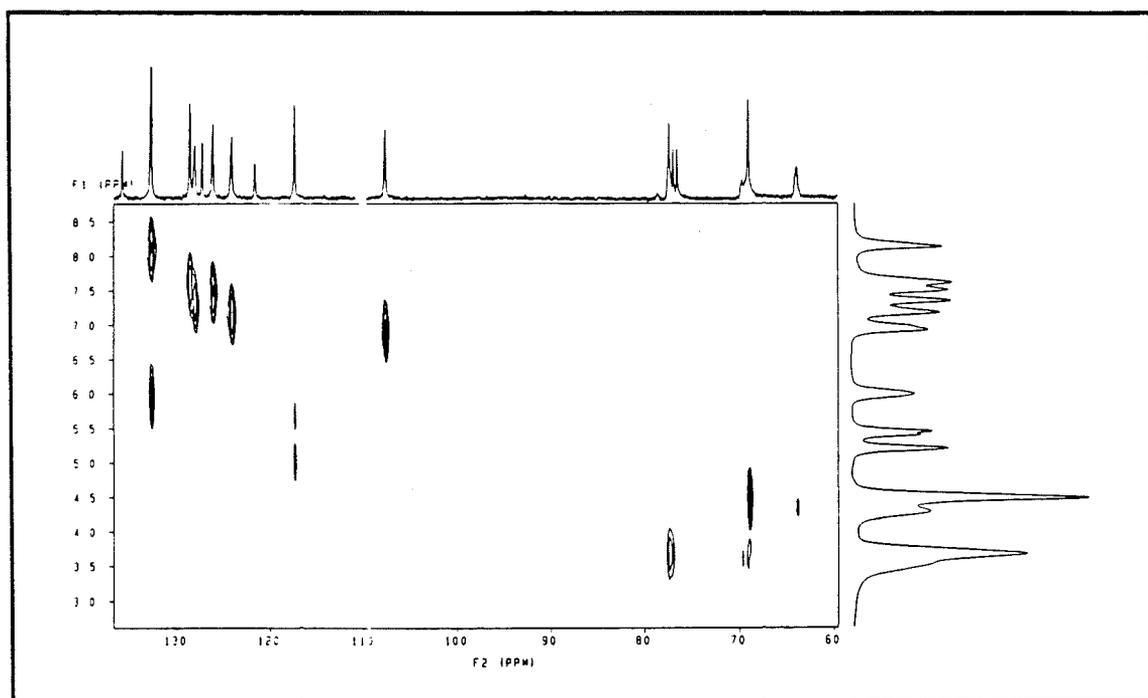
Esquema 8

Lógicamente, los protones que se hallen unidos a carbonos deficientes en carga aparecerán a campos más bajos, mientras que los que se hallen enlazados a carbonos ricos en densidad electrónica lo harán a campos más altos. Esta consideración, junto a las multiplicidades observadas en el espectro del correspondiente ácido carboxílico permitieron la completa asignación de todos los protones del anillo aromático.

En el correspondiente espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , la asignación de los carbonos de la cadena principal, de los metilenos directamente unidos a ésta, del carbono carbonílico y del metileno **o**, se realizó en base a cálculos empíricos, así como por comparación con los espectros de otros polímeros obtenidos por

ISBN: 978-84-661-1111-3  
modificación de la PECH, resultando ser algo más complicada la asignación del resto de señales.

Para los carbonos cuaternarios del anillo de naftaleno, la asignación se realizó en base a la previsible escasa intensidad de sus señales, y teniendo en cuenta los efectos de apantallamiento y desapantallamiento que experimentarían cada uno de estos carbonos debido a la desigual distribución de cargas que existe en el anillo (esquema 8). De este modo, los carbonos cuaternarios e y g aparecerán a campos más altos que los l y n. Cabe decir que, lógicamente, el efecto de apantallamiento y/o desapantallamiento ha de ser máximo en aquellos carbonos que se hallen más próximos al grupo atractor (éster) o donador (éter) de electrones. En consecuencia, n ha de corresponder al carbono cuaternario más desapantallado, mientras que el más apantallado será el carbono e. Finalmente, cabe mencionar que la realización de un experimento de correlación heteronuclear de desplazamiento químico, HETCOR (figura 8), permitió la asignación del resto de señales (carbonos del doble enlace y carbonos terciarios del anillo aromático).



**Figura 8.-** Espectro HETCOR del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxi)-2-naftoato potásico en un 88% (exp. 27).

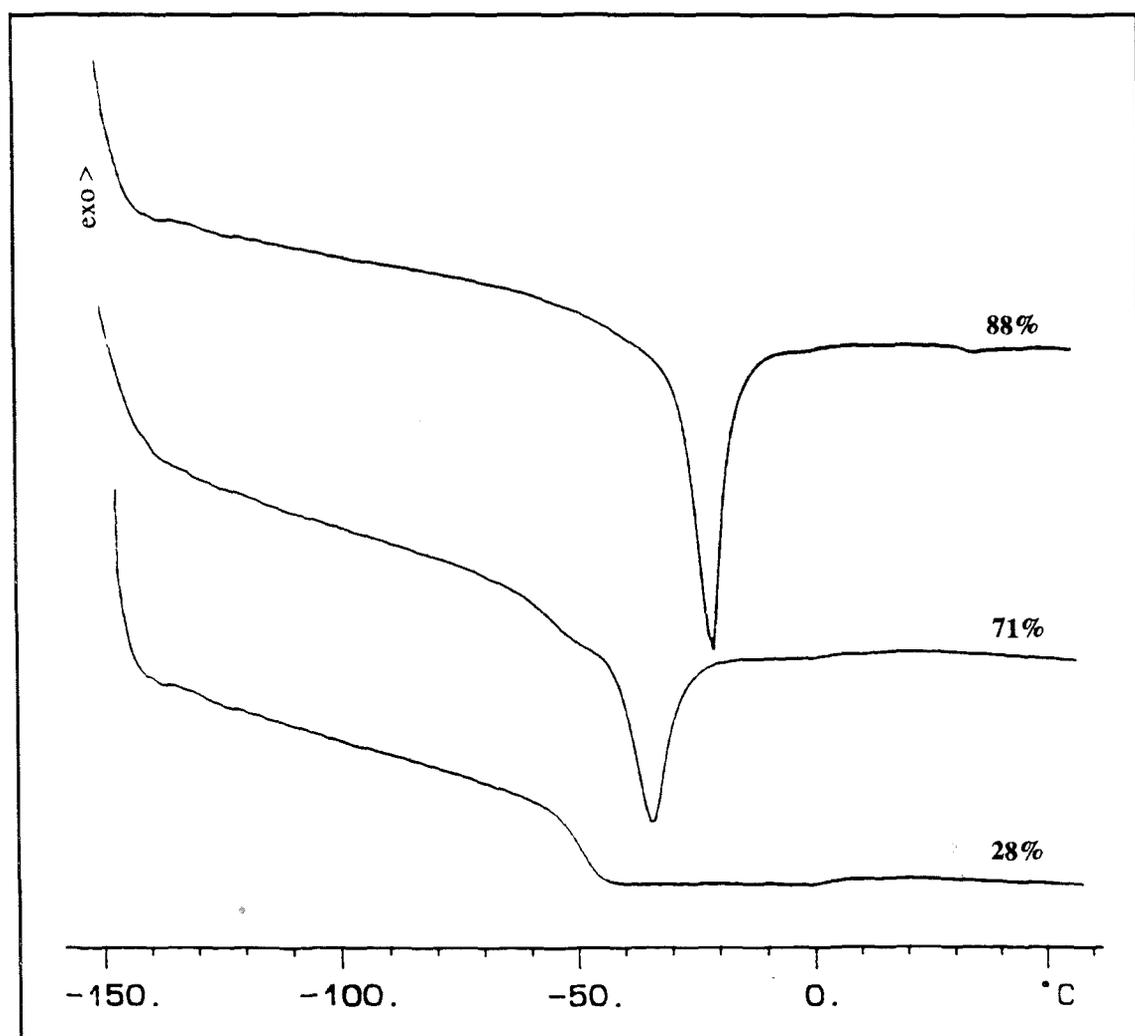
Por último, en el Anexo (figura 33) se hallan recogidos los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(5-hexenoxi)-2-naftoato potásico (exp. 28), junto a la completa asignación de todas sus

señales, la cual se llevó a cabo mediante cálculos empíricos, así como por comparación con los espectros del polímero análogo obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxi)-2-naftoato potásico.

## Caracterización térmica

La caracterización térmica de todos los polímeros se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

La calorimetría diferencial de barrido puso de manifiesto que el comportamiento térmico de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico se hallaba fuertemente influenciado por el grado de sustitución alcanzado. Así, los polímeros modificados en una extensión pequeña o intermedia mostraban en DSC temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), mientras que cuando el grado de modificación era alto, la única transición observada era una endoterma de fusión (figura 9).



**Figura 9.-** Curvas DSC registradas a 20 °C/min de tres polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico en diferente extensión: 28% (exp. 5), 71% (exp. 14) y 88% (exp. 16).

La presencia de esta endoterma es indicativa de que a bajas temperaturas tiene lugar, en los polímeros altamente sustituidos, un proceso de cristalización de las cadenas laterales, el cual puede producirse independientemente de la cadena principal, dada la elevada longitud de estas unidades<sup>79,80</sup>. Este hecho pudo confirmarse, como se discutirá más adelante, por difracción de rayos X.

En la tabla 6 se recogen los valores de  $T_g$  y  $T_f$  (pico de la endoterma de fusión) de la mayoría de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico, junto con los datos de estabilidad térmica, los cuales fueron obtenidos por termogravimetría.

**Tabla 6.-** Parámetros térmicos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico.

Exp. n <sup>o</sup>	Grado de modificación (% en moles) <sup>a</sup>	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C) <sup>b</sup>	T inicio (°C) <sup>c</sup>	T máxima (°C) <sup>d</sup>	Residuo a 700 °C (%)
PECH	0	-22	-	346	380	6.2
1	3	-31	-	338	377	6.9
2	11	-38	-	340	386	7.2
3	20	-46	-	348	391	7.1
4	6	-32	-	345	381	7.2
5	28	-50	-	364	399	5.4
6	50	-60	-	377	422	4.2
9	82	-	-23	374	490	2.7
10	2	-29	-	335	382	7.4
12	84	-	-21	372	485	2.3
13	43	-58	-	370	405	5.2
14	71	-54	-35	375	423	3.3
15	1	-26	-	342	376	7.2
16	88	-	-21	378	492	2.8
17	90	-	-16	379	490	2.0
18	50	-58	-	370	406	4.4

<sup>a</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

<sup>b</sup> Temperatura correspondiente al pico de la endoterma de fusión observada en DSC.

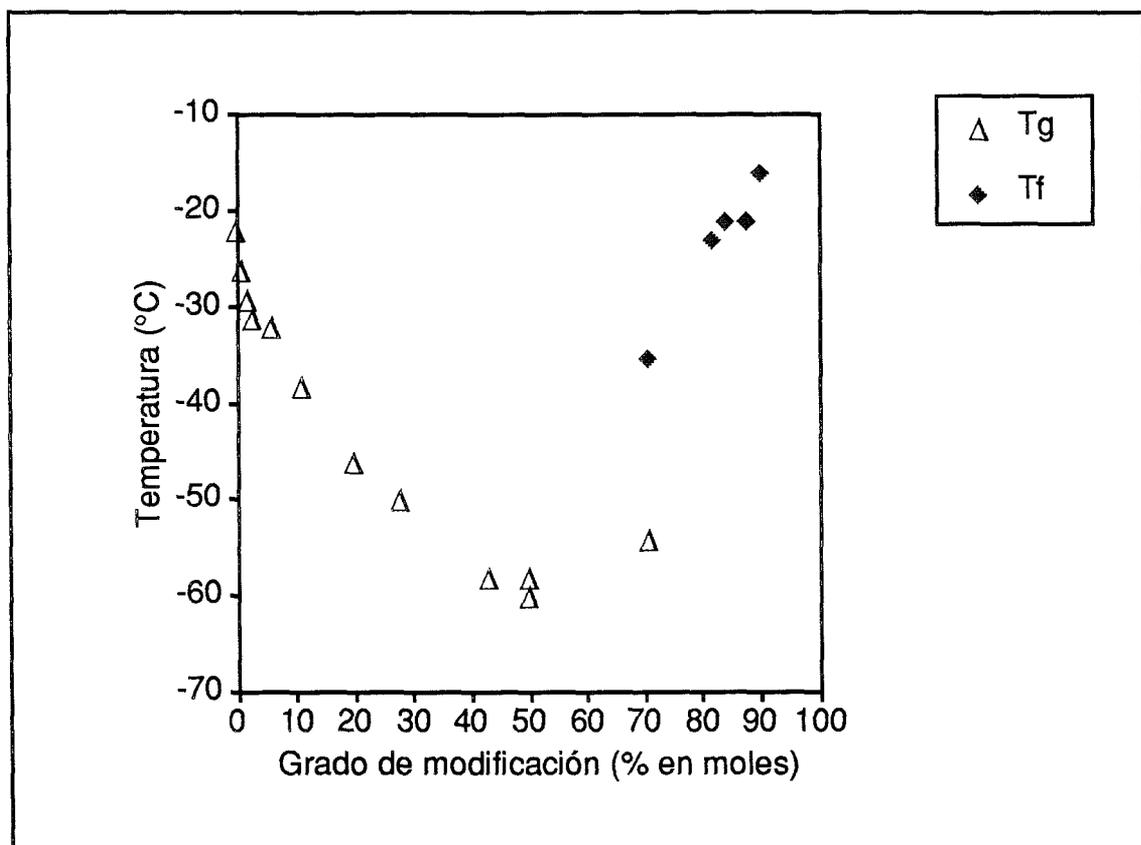
<sup>c</sup> Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

<sup>d</sup> Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

<sup>79</sup> J.M. Barrales-Rienda, J.M. Mazón-Arechederra, *Macromolecules* **20** (1987) 1637.

<sup>80</sup> J.M. Barrales-Rienda, J.M. Mazón-Arechederra, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **26** (1988) 935.

ISBN: 978-84-691-1873-3/DL: P-335-2008  
Asimismo, en la figura 10 aparecen representados los valores de  $T_g$  y  $T_f$  frente al grado de modificación alcanzado.



**Figura 10.-** Influencia del grado de modificación sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el pico de la endoterma de fusión ( $T_f$ ) en los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con ácido 10-undecenoico.

A la vista de estos resultados se pudo concluir que un aumento en el grado de sustitución parecía ir acompañado de un descenso importante en el valor de la  $T_g$ . Esta tendencia puede ser perfectamente racionalizada, teniendo en cuenta, por un lado, la paulatina disminución del contenido en átomos de cloro que acompaña a la modificación, lo que lógicamente ha de comportar una disminución de las interacciones dipolo-dipolo entre cadenas poliméricas. Por otro lado, la introducción de largas cadenas laterales, de escasa polaridad y elevada flexibilidad, dará lugar, previsiblemente, a una mayor separación entre cadenas poliméricas, disminuyendo en consecuencia la atracción intermolecular, lo que provoca de hecho un efecto plastificante<sup>81,82</sup>.

<sup>81</sup> M.P. Stevens, *Polymer Chemistry. An Introduction*. Oxford University Press, New York (1990) p. 80-85.

<sup>82</sup> J.A. Brydson, *Materiales Plásticos*. Ed. Instituto de Plásticos y Caucho (CSIC), Madrid (1977) p. 73-80.

En la figura 10 también se puede observar que, en aquellos polímeros que presentan fusión, un aumento en el grado de sustitución viene acompañado de un incremento en el valor del pico de la endoterma. Esta observación, debe estar directamente relacionada con la calidad y el tamaño de los cristales formados, factores ambos que aumentarán al hacerse mayor la densidad de grupos cristalizables en el polímero.

Es de destacar que, en uno de estos polímeros (71%, exp. 14) fue posible la detección simultánea de la  $T_g$  y de la  $T_f$  (figura 9). Ahora bien, aunque en este caso la determinación de la temperatura de transición vítrea no pudo realizarse de manera precisa, dado que dicha transición solapaba parcialmente con la endoterma de fusión, lo que sí pareció claro es que la  $T_g$  experimentaba un incremento bastante importante con respecto al valor previsible en base a la tendencia general anteriormente observada (figura 10). Este comportamiento, en principio inesperado, podría ser debido a la presencia en el polímero de los cristales de las cadenas laterales, los cuales actuarán de hecho como puntos de entrecruzamiento.

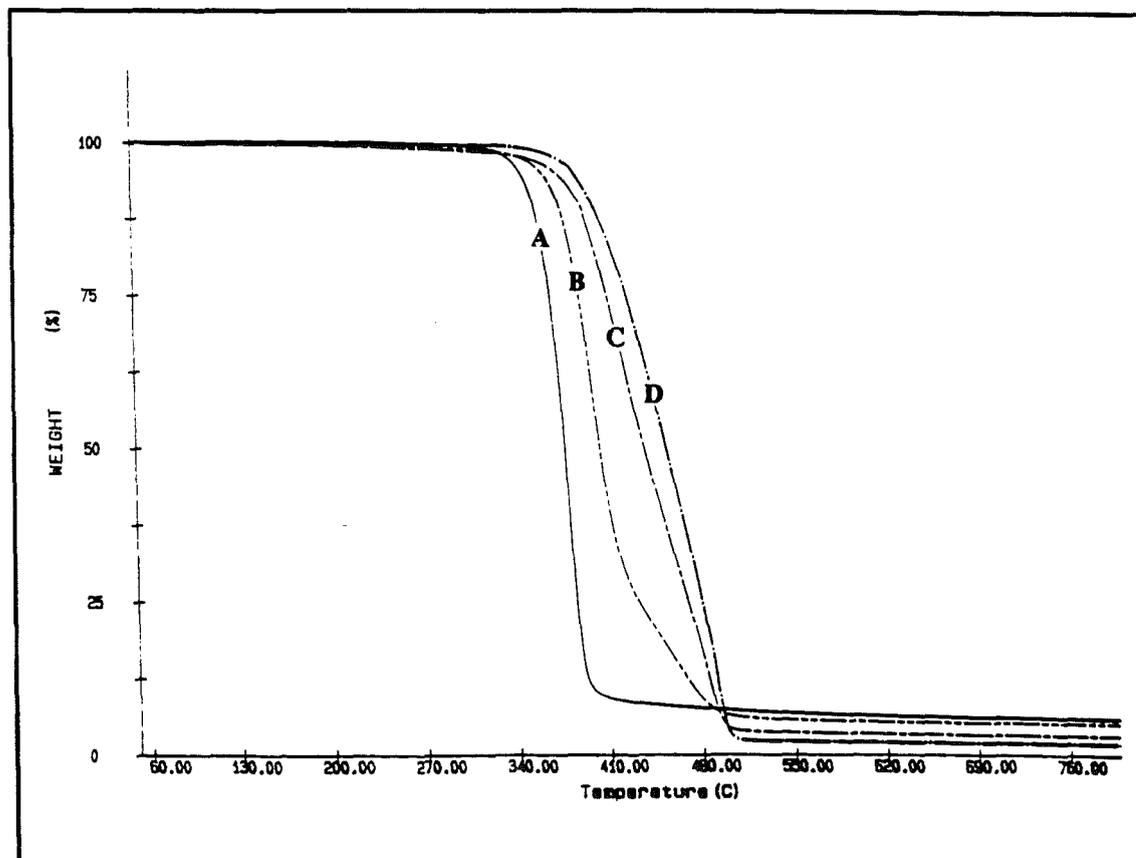
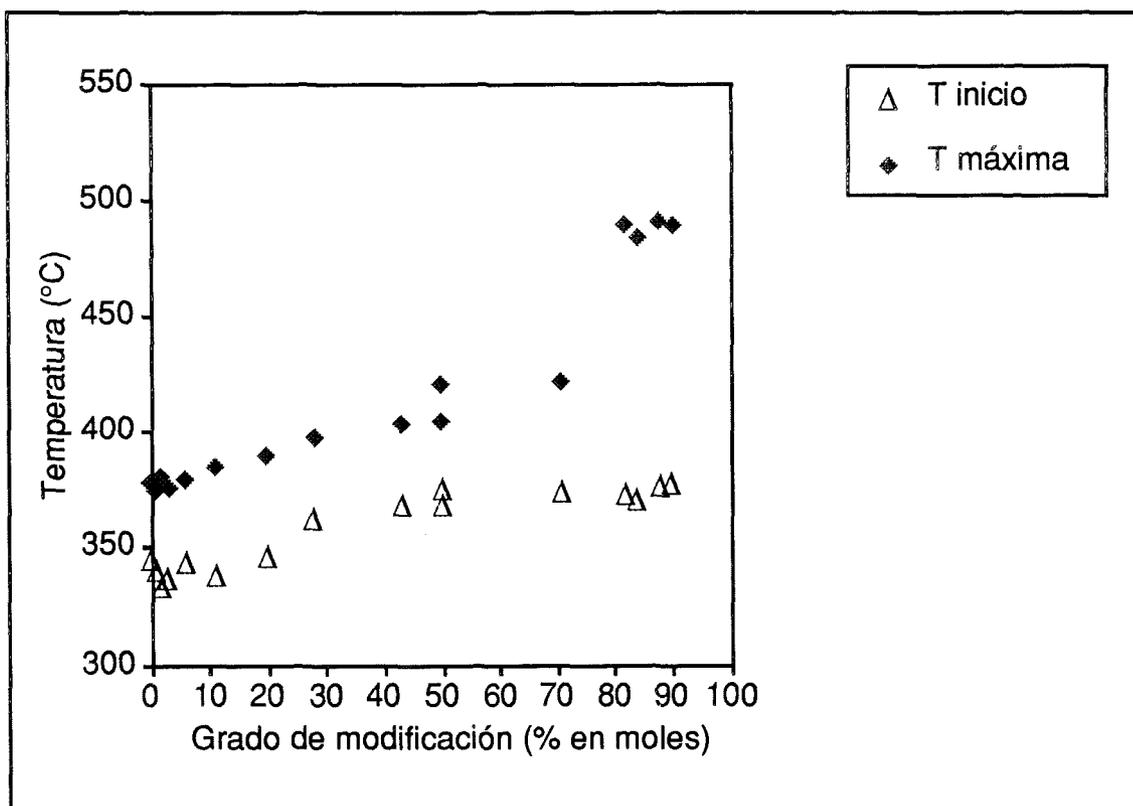


Figura 11.- Curvas termogravimétricas registradas a 10 °C/min de la PECH de partida y de tres polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico en diferente extensión: A (PECH), B (28%, exp. 5), C (71%, exp. 14), D (90%, exp. 17).

En la figura 11 aparecen representadas las curvas termogravimétricas, obtenidas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para la PECH de partida y tres polímeros modificados con el ácido 10-undecenoico en diferente extensión.

Como se puede observar, el aumento del grado de modificación viene acompañado de un incremento en la estabilidad térmica de estos materiales. De hecho, a medida que crece el grado de sustitución, tanto la temperatura de inicio de la pérdida de peso ( $T_{\text{inicio}}$ ), como la temperatura a la que se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso ( $T_{\text{máxima}}$ ) experimentan un cierto incremento (tabla 6, figura 12).



**Figura 12.-** Influencia del grado de modificación sobre la estabilidad térmica de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico.  $T_{\text{inicio}}$ : temperatura a la cual se inicia el proceso de pérdida de peso;  $T_{\text{máxima}}$ : temperatura a la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

Este comportamiento puede ser debido, por un lado, a la paulatina disminución del contenido en cloro que acompaña a la reacción de modificación, lo que lógicamente ha de suponer un descenso en la extensión en la que puede tener

lugar la reacción térmica de deshidrocloración<sup>76</sup>. Por otro lado, todos estos polímeros pueden experimentar a altas temperaturas un proceso de entrecruzamiento térmico, ya que todos ellos poseen en su estructura dobles enlaces susceptibles de polimerizar. En consecuencia, un aumento en el número de dobles enlaces presentes en el polímero ha de traducirse en un incremento en la extensión en la que tiene lugar dicha reacción de entrecruzamiento, lo que lógicamente contribuirá a incrementar la estabilidad térmica del material.

Con el objetivo de comprobar si la endoterma de fusión observada en DSC para los polímeros altamente modificados correspondía realmente a la existencia de un proceso de cristalización de las cadenas laterales a bajas temperaturas, se decidió registrar los difractogramas de rayos X de uno de estos materiales (88%, exp.16) a diferentes temperaturas (figura 13).

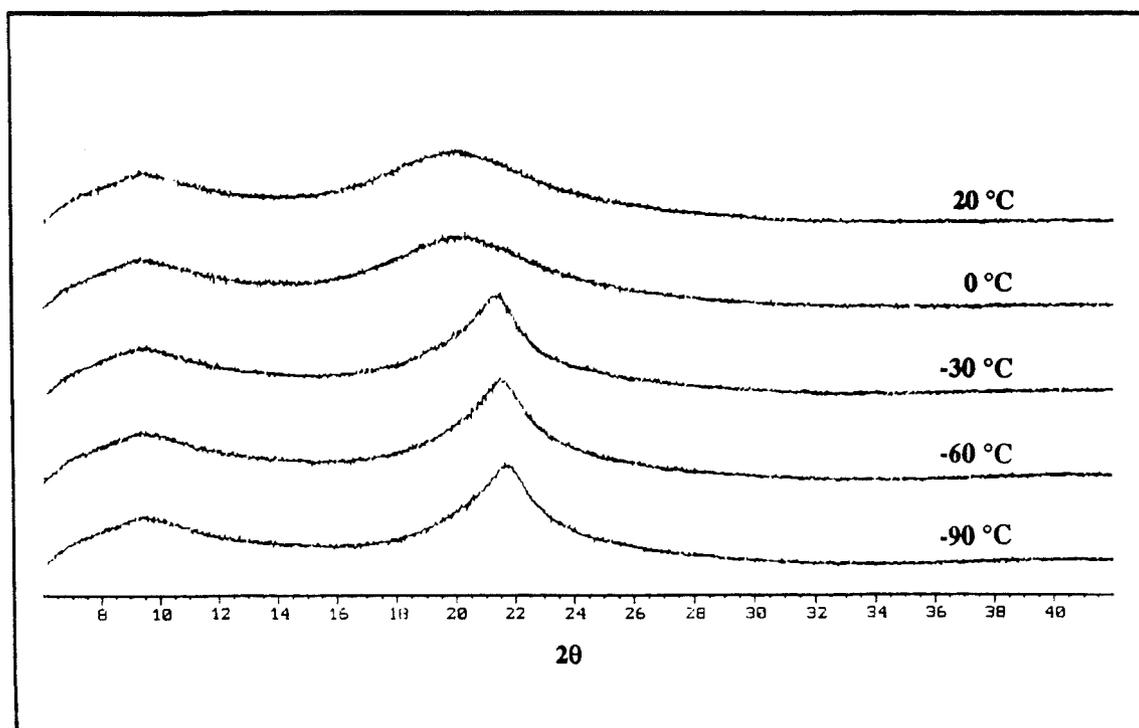


Figura 13.- Difractogramas de rayos X de la PECH modificada con el ácido 10-undecenoico en un 88% (exp. 16), registrados a diferentes temperaturas: -90, -60, -30, 0 y 20 °C.

De la comparación de esta figura con el correspondiente DSC (figura 9, pág. 48), es posible afirmar que a temperaturas por encima de la endoterma de fusión el polímero muestra dos difracciones bastante anchas, debidas sin duda a la existencia de una determinada ordenación en el estado amorfo. Ahora bien, cuando los

<sup>76</sup> J. Day, W.W. Wright, *Br. Polym. J.* 9 (1977) 66.

difractogramas se registraron a temperaturas inferiores a la endoterma de fusión, mientras la difracción a ángulos bajos ( $2\theta = 9.5^\circ$ ,  $d_{hkl} = 9.3 \text{ \AA}$ ) permanecía inalterada, la difracción a ángulos altos experimentaba un desplazamiento hacia ángulos aún mayores ( $2\theta = 21.5^\circ$ ,  $d_{hkl} = 4.1 \text{ \AA}$ ), convirtiéndose asimismo en una señal mucho más aguda.

De todo esto, parece posible concluir que a bajas temperaturas la difracción a ángulos altos ha de ser debida a la cristalización de las cadenas laterales, correspondiendo el espaciado hallado, con mucha probabilidad, a la distancia entre dichas cadenas. A temperaturas por encima de la endoterma de fusión, la difracción correspondiente a dicha ordenación de cadena lateral da lugar a una señal más ancha y situada a ángulos más bajos (espaciado mayor), lo que es indicativo de que en el estado amorfo se conserva parcialmente dicho orden. Por otro lado, la difracción a ángulos más bajos podría ser debida a la existencia de una cierta periodicidad de la cadena principal en el estado amorfo, por lo cual dicha difracción no se verá, en principio, afectada por el proceso de cristalización de las cadenas laterales.

Se procedió a continuación a la caracterización térmica de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el resto de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos (tablas 7 y 8).

En los polímeros derivados de los ácidos alifáticos de cadena corta (ácidos 4-pentenoico y 3-butenoico) la calorimetría diferencial de barrido permitió la detección de la  $T_g$ , no observándose sin embargo, endoterma de fusión alguna. Este resultado no es sorprendente, ya que, en los materiales poliméricos, la cristalización de las cadenas alifáticas laterales, como ya se ha comentado anteriormente, puede producirse independientemente de la cadena principal, siempre que aquellas posean una longitud considerable<sup>79,80</sup>. En el presente caso, dada la escasa longitud de los ácidos 4-pentenoico y 3-butenoico dicha cristalización resulta imposible.

Cabe señalar que los polímeros derivados del ácido 4-pentenoico (exp. 19 y 20) presentan valores de  $T_g$  menores que la PECH de partida, disminuyendo esta magnitud al aumentar el grado de modificación. Este resultado es perfectamente concordante con la tendencia general observada en los derivados del ácido 10-undecenoico, y ha de ser debido probablemente a las mismas causas: disminución de las interacciones dipolo-dipolo entre cadenas poliméricas, y efecto plastificante

<sup>79</sup> J.M. Barrales-Rienda, J.M. Mazón-Arechederra, *Macromolecules* **20** (1987) 1637.

<sup>80</sup> J.M. Barrales-Rienda, J.M. Mazón-Arechederra, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **26** (1988) 935.

provocado por la escasa polaridad y elevada flexibilidad de las cadenas laterales introducidas.

**Tabla 7.-** Parámetros térmicos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con diferentes ácidos.

Exp. nº	Agente nucleófilo	Grado de modificación (% en moles) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	T inicio (°C) <sup>b</sup>	T máxima (°C) <sup>c</sup>	Residuo a 700 °C (%)
PECH		0	-22	346	380	6.2
19	4-pentenoato	85	-58	374	429	9.5
20	4-pentenoato	44	-48	366	399	11.0
21	3-butenoato	74	-18	358	388	15.6
22	3-butenoato	42	-20	353	391	11.4
23	4-(2-propenoxi) benzoato	61	-9	344	383	22.5
24	4-(2-propenoxi) benzoato	96	0	391	437	21.8
25	4-(5-hexenoxi) benzoato	97	-13	391	455	8.2
26	2-(tioalil) nicotinato	88	10	313	346	17.2
27	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	88	35	382	448	7.4
28	3-(5-hexenoxi)-2-naftoato	78	8	390	451	3.2

<sup>a</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (exp. 19-22 y 26-28) y de carbono (exp. 23-25).

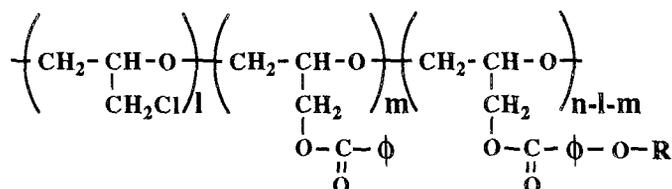
<sup>b</sup> Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

<sup>c</sup> Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

Sin embargo, los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 3-butenoico (exp. 21 y 22) presentan valores de T<sub>g</sub> ligeramente superiores al de la PECH de partida. Este resultado, en principio inesperado, resulta ser perfectamente lógico si se recuerda que, tal como se ha mencionado anteriormente, en la síntesis de estos polímeros la reacción lateral de entrecruzamiento tuvo lugar en una extensión considerable.

Como se puede observar en las tablas 7 y 8, los valores de  $T_g$  de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos resultaron ser, en todos los casos, superiores al de la PECH de partida, lo cual es perfectamente lógico, a la vista de la elevada rigidez de las unidades introducidas.

**Tabla 8.-** Parámetros térmicos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con mezclas equimoleculares de benzoato y alquenoxibenzoato.



Exp. nº	R-O-φ-COO <sup>-</sup>	Grados de modificación <sup>a</sup>		$T_g$ (°C)	T inicio (°C) <sup>b</sup>	T máxima (°C) <sup>c</sup>	Residuo a 700 °C (%)
		% (φ)	% (R-O-φ)				
29	4-(2-propenoxi) benzoato	47	50	3	386	421	18.8
30	4-(5-hexenoxi) benzoato	38	55	-9	379	414	8.9

<sup>a</sup> Expresado como % en moles y calculado a partir de medidas de RMN de <sup>1</sup>H.

<sup>b</sup> Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

<sup>c</sup> Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

A pesar de que el limitado número de polímeros de que se dispone impide el establecimiento de tendencias generales, de la comparación de estos valores se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) Grados mayores de modificación parecen comportar incrementos en el valor de la  $T_g$  (exp. 23 y 24). Esto, lógicamente, será debido a que la presencia de un mayor número de grupos rígidos en el polímero, necesariamente ha de implicar una disminución de la movilidad de éste.

b) Los polímeros con unidades hexenilo laterales presentan valores de  $T_g$  menores que sus análogos con grupos alilo. Ello ha de ser debido al mayor efecto plastificante a que dan lugar las cadenas alifáticas laterales a medida que aumenta su longitud.

c) Los derivados del ácido naftoico muestran valores de  $T_g$  mayores que sus análogos derivados del ácido benzoico, lo cual ha de ser consecuencia de la mayor rigidez que el anillo de naftaleno, por su elevado tamaño, tiende a conferir al polímero.

d) Si se compara el polímero derivado del ácido nicotínico (exp. 26) con su análogo derivado del ácido benzoico (exp. 24), puede observarse que el primero presenta un mayor valor de  $T_g$ . Ello ha de ser debido, principalmente, a la mayor polaridad del anillo de piridina, lo que provocará que las interacciones dipolo-dipolo entre cadenas poliméricas sean más intensas.

En cuanto a la caracterización mediante análisis termogravimétrico (tablas 7 y 8), a pesar de que se dispone de muy pocos datos, lo cual nuevamente impide el establecimiento de tendencias generales, cabe destacar las siguientes observaciones:

a) La estabilidad térmica de estos polímeros parece aumentar con el grado de modificación (exp. 19-24), tal y como ya sucedía en los derivados del ácido 10-undecenoico. Ello ha de ser debido posiblemente a causas análogas a las aducidas entonces: menor extensión de la reacción de deshidrocloración térmica y mayor extensión de la reacción térmica de entrecruzamiento.

b) La estabilidad térmica de los polímeros derivados de los ácidos 4-(2-propenoxi)benzoico y 4-(5-hexenoxi)benzoico (exp. 24 y 25) resulta ser ligeramente superior a la de sus análogos con grupos benzoato separadores (exp. 29 y 30), lo cual es lógico a la vista de la menor proporción de grupos polimerizables que contienen estos últimos.

c) En términos generales, los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos muestran una mayor estabilidad térmica que sus análogos con grupos alifáticos laterales. En este resultado, del todo previsible a la vista de la elevada estabilidad química de los anillos bencénicos, sorprende sin embargo el que estas diferencias no son en ningún caso excesivamente acusadas, siendo, de hecho, las estabilidades térmicas de algunos de los derivados alifáticos prácticamente comparables a las de ciertos derivados aromáticos (compárense por ejemplo los polímeros 17 y 27, tablas 6 y 7). Este hecho no resulta tan sorprendente, si se tiene en cuenta que la estabilidad térmica de estos materiales no depende solamente de la presencia en su estructura de grupos de elevada estabilidad química (anillos aromáticos), sino también de la extensión en la que puede tener lugar la polimerización térmica de los dobles enlaces, la cual, lógicamente, se verá disminuída

ISBN: 978-84-661-1075-3  
 en los polímeros derivados de los ácidos aromáticos, ya que la elevada rigidez que poseen estos materiales contribuye a reducir la movilidad de sus dobles enlaces.

d) Es de destacar que el polímero derivado del ácido 2-(tioalil)nicotínico (exp. 26) presenta escasa estabilidad térmica, resultando ser ésta marcadamente inferior a la de la propia PECH de partida. Este hecho ha de ser sin duda debido a la elevada labilidad del enlace C-S.

En las curvas de DSC de todos los polímeros obtenidos por modificación de la PECH se puede observar, a altas temperaturas, la presencia de una exoterma ancha, después de la cual no se recupera la línea base, la cual aparece localizada en el intervalo 260-500 °C. Dicha exoterma, debida probablemente a la reacción de polimerización térmica de los dobles enlaces laterales, solapa sin embargo, en todos los casos, con el proceso de degradación térmica del polímero, tal y como mostraron las curvas termogravimétricas. Este hecho se ilustra, a modo de ejemplo, en la figura 14, en la cual aparecen superpuestas la curvas calorimétrica y termogravimétrica de uno de los polímeros derivados del ácido 10-undecenoico.

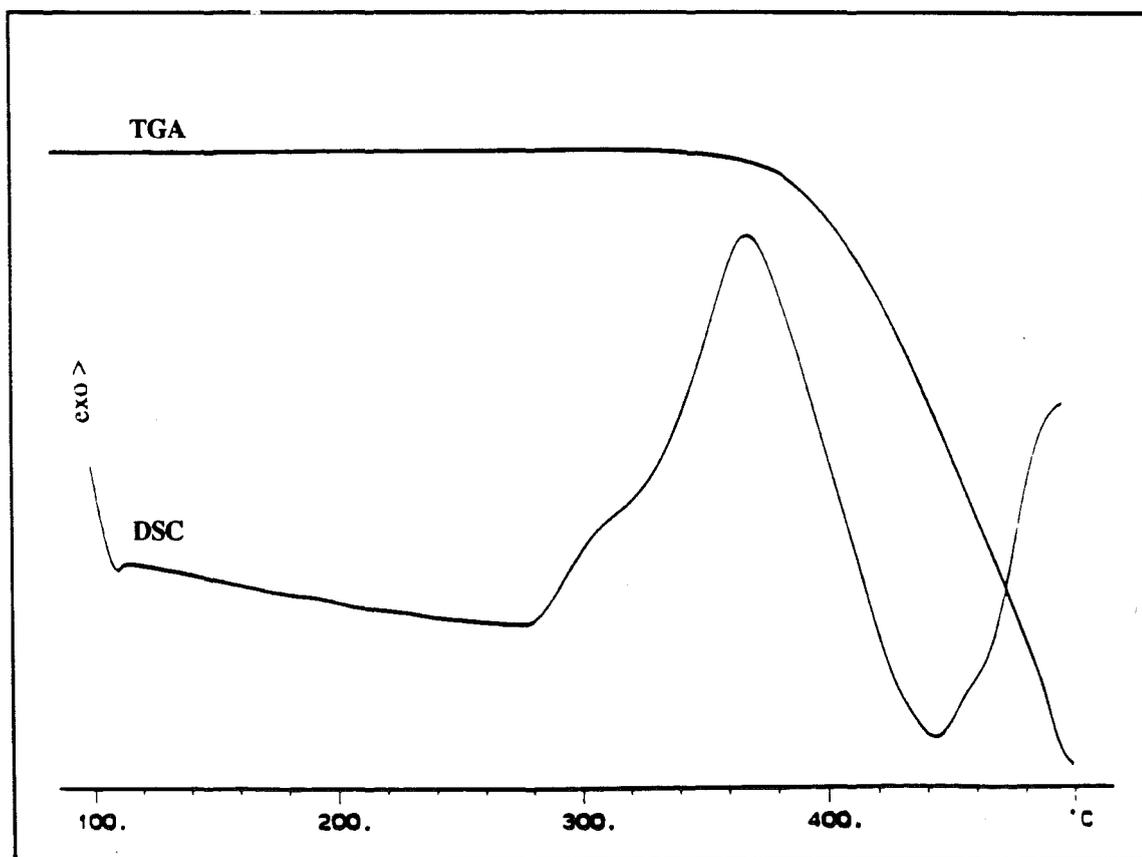


Figura 14.- Superposición de las curvas calorimétrica (DSC) y termogravimétrica (TGA), registradas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para el polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico en un 90% (exp. 17).

Ahora bien, en las curvas calorimétricas de los polímeros derivados del ácido 4-(2-propenoxi)benzoico (exp. 23, 24 y 29), además de dicha exoterma, que en estos casos se localiza en el intervalo 340-500 °C, aparece una exoterma adicional situada a temperaturas ligeramente menores (figura 15), la cual parece ser indicativa de que a elevadas temperaturas (>220 °C) tiene lugar la reacción térmica de transposición de Claisen.

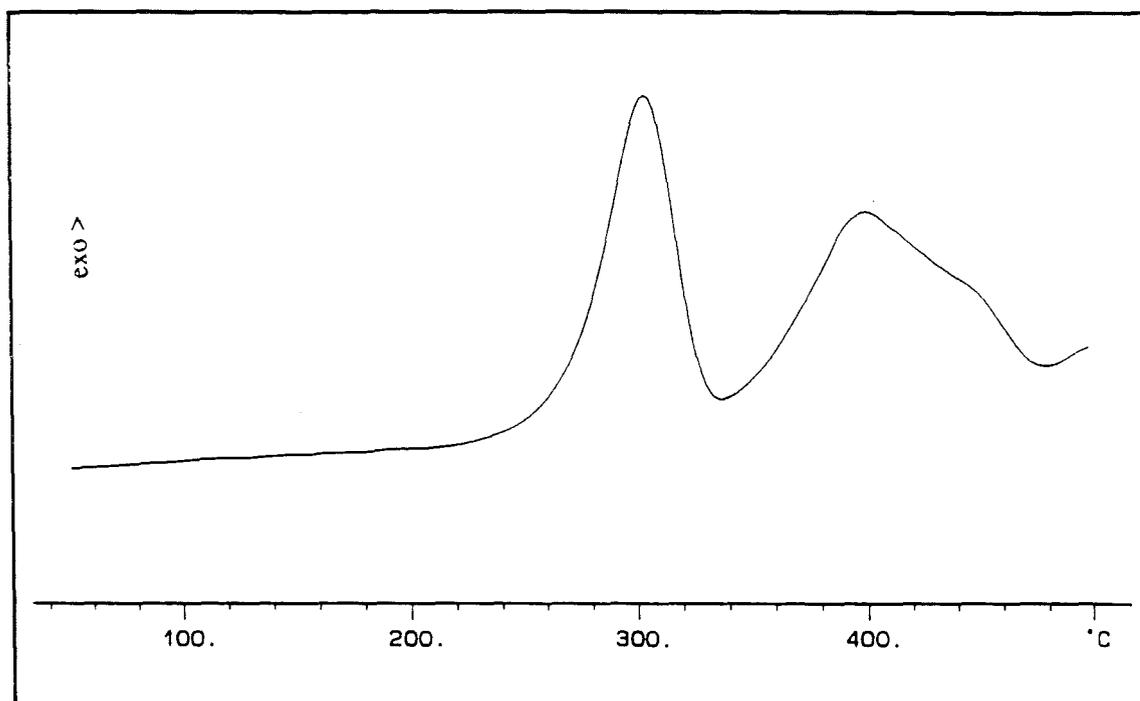
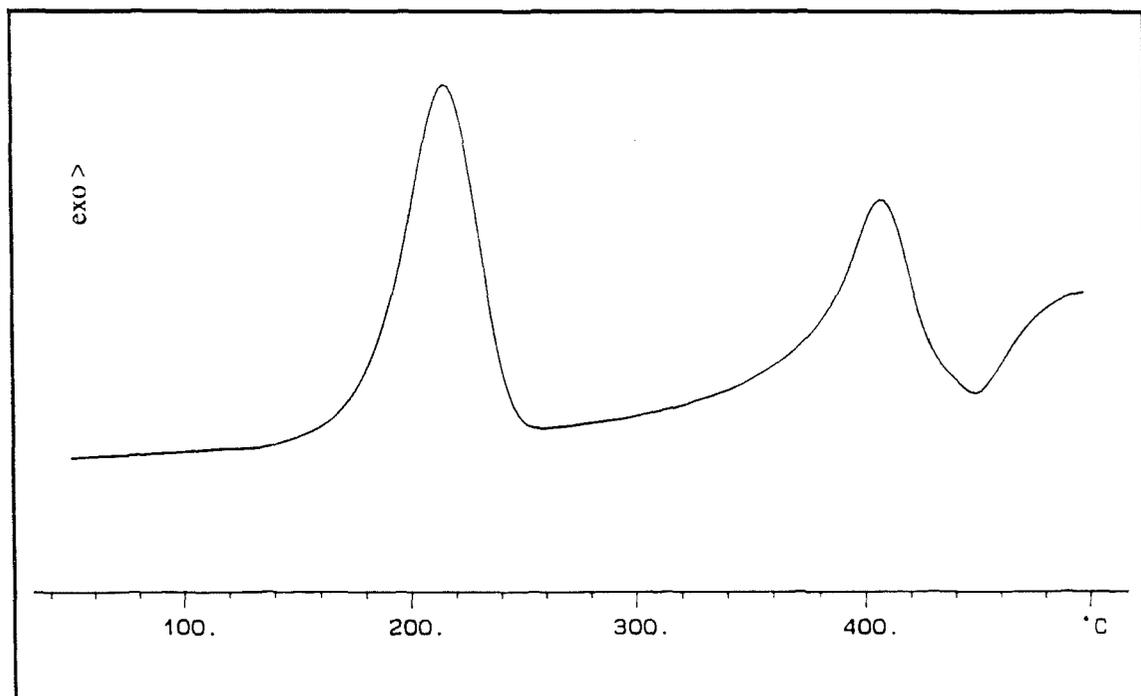


Figura 15.- Curva DSC, registrada a 20 °C/min, del polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 4-(2-propenoxi)benzoico en un 96% (exp. 24).

Por otro lado, el polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico muestra un comportamiento similar, aunque en este caso la reacción de transposición de Claisen tiene lugar a temperaturas mucho más bajas (figura 16). Este hecho es indicativo de la mayor facilidad que presenta este tipo de sustrato a experimentar dicha transposición, lo cual, de hecho, ya se había puesto de manifiesto en la síntesis de los correspondientes ácidos monoméricos.

Finalmente, cabe mencionar que la calorimetría diferencial de barrido no permitió, para el polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico (exp. 25), la detección de ninguna transición que pudiera interpretarse como transición de cristal líquido, a pesar de que, como se ha mencionado anteriormente, el ácido monomérico sí presentaba este comportamiento.



**Figura 16.-** Curva DSC, registrada a 20 °C/min, del polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico en un 88% (exp. 27).

## 2.2.- MODIFICACIÓN DEL COPOLÍMERO EPICLORHIDRINA- ÓXIDO DE ETILENO

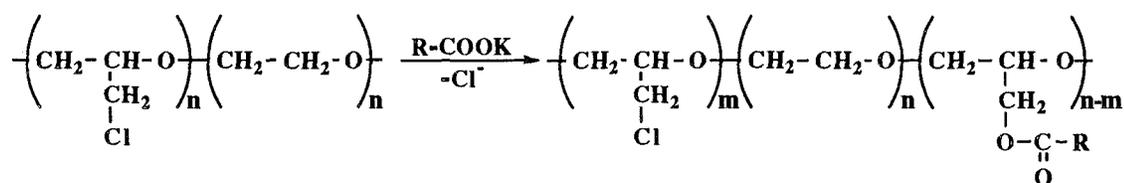
Como ya se ha mencionado, el curado de polímeros que, como la mayoría de los hasta ahora sintetizados, contienen elevadas densidades de grupos polimerizables, puede conducir a materiales altamente entrecruzados, de elevada fragilidad y pobres propiedades mecánicas. Es por ello que resulta interesante la obtención de polímeros funcionalizados en una extensión intermedia, ya que de este modo suelen mejorarse las propiedades mecánicas del material final.

En principio, esto podría conseguirse mediante la modificación de la PECH con cantidades menores de agente nucleófilo, lo cual ha de conducir a la obtención de polímeros parcialmente funcionalizados. Ahora bien, el elevado contenido en cloro que presentarían este tipo de materiales haría que su estabilidad térmica no fuese muy elevada, ya que la reacción térmica de deshidrocloración tiene lugar a temperaturas relativamente bajas.

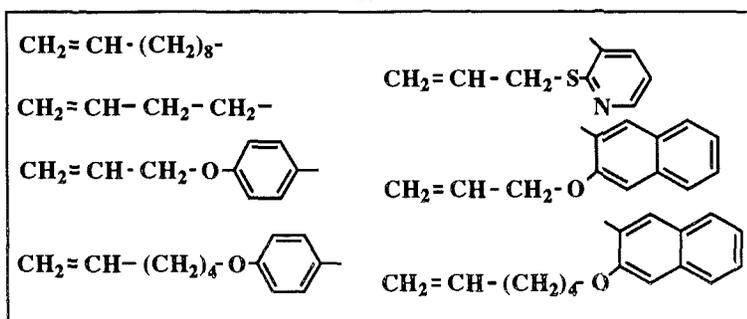
Una mejor aproximación a la síntesis de polímeros análogos a los obtenidos a partir de la PECH, pero que contengan densidades menores de grupos entrecruzables, sería la modificación de copolímeros de la epiclorhidrina con otros epóxidos que no posean unidades sustituibles.

En este sentido, se propuso la modificación de un copolímero epiclorhidrina-óxido de etileno 1:1 (PECH-PEO) en condiciones análogas a las utilizadas en la modificación de la PECH. De hecho, el objetivo que se perseguía era la sustitución total de los cloros del copolímero, ya que de este modo se podrían obtener, en principio, polímeros térmicamente estables (ausencia de deshidrocloración) y con una densidad de grupos entrecruzables no excesivamente elevada. Así, en el material curado las unidades óxido de etileno actuarían de hecho como separadores flexibles, reduciéndose en consecuencia la fragilidad de este material y mejorando sus propiedades mecánicas.

Por todo ello, se planteó la modificación del PECH-PEO con los mismos ácidos alifáticos y aromáticos con los que se había funcionalizado la PECH (esquema 9), con la sola excepción del ácido 3-butenoico. Ello fue debido a que, como ya ha sido indicado, este ácido presenta una elevada tendencia a isomerizar a ácido crotónico en el medio de reacción, resultando ser esta última unidad la realmente introducida en el polímero, lo que conduce asimismo a la obtención de polímeros entrecruzados, debido a la elevada tendencia del grupo crotónico a polimerizar.



R



Esquema 9

Las condiciones de reacción escogidas para la modificación del PECH-PEO con los ácidos alifáticos (ácido 10-undecenoico y 4-pentenoico) fueron las que se habían utilizado en la experiencia 12 (THF, TBAB, 1 día y 60 °C), puesto que con ellas, en la modificación de la PECH, ya se alcanzaba el *plateau*. Asimismo, se hicieron ensayos utilizando el doble de agente nucleófilo, con el objetivo de observar si esto podía comportar un aumento en el grado de modificación alcanzado.

Como se puede observar en la tabla 9, el uso de cantidades mayores de agente nucleófilo no condujo, en la modificación con los carboxilatos alifáticos, a la obtención de polímeros sensiblemente más modificados. Ello parece ser indicativo de que, también para este polímero, se alcanza un grado de modificación máximo (*plateau*), a partir del cual la sustitución de nuevos cloros se hace imposible, debido a la inaccesibilidad que presentan los puntos reactivos. Este comportamiento ha de ser consecuencia de la conformación altamente ovillada que, por su elevada flexibilidad, tienden a adoptar estos polímeros.

Cabe mencionar que en este caso parece que el *plateau* se alcanza para grados de modificación ligeramente menores que en los polímeros análogos derivados de la PECH. Ello podría ser debido a que, dada la gran flexibilidad de las unidades óxido de etileno, en principio podría preverse una conformación mucho más ovillada para este polímero, lo cual debe conllevar una disminución en el número de posiciones accesibles al agente nucleófilo.

**Tabla 9.-** Reacciones de modificación del PECH-PEO con las sales potásicas de los ácidos alifáticos<sup>a</sup>.

Exp. nº	Agente nucleófilo	Relación molar Sal/ PECH-PEO	Grado de modificación <sup>b</sup> (% en moles)	Viscosidad inherente <sup>c</sup> (dl/g)	Peso molecular ( $\bar{M}_w$ ) <sup>d</sup>	Peso molecular estimado <sup>e</sup>	Relación $\bar{M}_w / \bar{M}_w \text{ est.}$
	PECH-PEO			2.88	568000		
31	10-undecenoato	1	76	1.49	222000	1040000	0.21
32	10-undecenoato	2	76	1.63	635000	1040000	0.61
33	4-pentenoato	1	74	2.07	378000	764000	0.49
34	4-pentenoato	2	80	2.06	440000	780000	0.56

<sup>a</sup> Las condiciones de reacción utilizadas fueron en todos los casos las siguientes: agente de transferencia de fase: TBAB; disolvente: THF; temperatura: 60 °C; tiempo: 1 día; relación molar TBAB/PECH-PEO: 1.

<sup>b</sup> Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

<sup>c</sup> Determinada en soluciones de concentración 2 g/l en NMP a 30 °C.

<sup>d</sup> Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

<sup>e</sup> Calculado a partir del peso molecular promedio en peso del PECH-PEO, teniendo en cuenta el grado de modificación y suponiendo que no existen reacciones de degradación ni de entrecruzamiento.

En la tabla 9 se recogen asimismo los valores de las relaciones  $\bar{M}_w / \bar{M}_w$  estimado obtenidas para los polímeros derivados de los ácidos alifáticos. Del análisis de estos valores se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) En todos los casos dichos valores son menores que la unidad, lo cual es indicativo de que también en la modificación del PECH-PEO tiene lugar la reacción lateral de ruptura de la cadena polimérica.

b) Los valores de  $\bar{M}_w / \bar{M}_w$  estimado son mucho mayores para estos polímeros que para los polímeros análogos derivados de la PECH obtenidos en las mismas condiciones de reacción (exp. 12, 17 y 19). Ello podría ser debido al menor contenido en cloro del PECH-PEO, lo cual habría de reducir la extensión en la que tiene lugar la reacción de degradación de la cadena polimérica, en el supuesto de que nuestra hipótesis sobre el mecanismo de esta reacción fuese correcta (deshidrocloración y posterior hidrólisis del éter vinílico formado).

c) El uso de cantidades mayores de agente nucleófilo conduce a polímeros sensiblemente menos degradados, no aumentando, sin embargo, apreciablemente el grado de modificación alcanzado. Este resultado es perfectamente concordante con la tendencia observada en la modificación de la PECH, según la cual la presencia de

concentraciones mayores de carboxilato en el medio de reacción parece ir acompañada de una mayor extensión de la reacción lateral de entrecruzamiento o bien de un menor porcentaje de ruptura.

Para la modificación del copolímero PECH-PEO con los ácidos aromáticos, se reprodujeron exactamente las mismas condiciones de reacción que se habían utilizado en la modificación de la PECH con estos ácidos, las cuales, con el fin de compensar la menor nucleofilia de este tipo de carboxilatos, suponían la utilización de tiempos de reacción mayores (2 y 4 días) y excesos de agente nucleófilo (relación molar nucleófilo/PECH-PEO: 1.5). Los resultados obtenidos aparecen recogidos en la tabla 10.

**Tabla 10.-** Reacciones de modificación del PECH-PEO con las sales potásicas de los ácidos aromáticos<sup>a</sup>.

Exp. nº	Agente nucleófilo	Tiempo (días)	Grado de modificación <sup>b</sup> (% en moles)			Viscosidad inherente <sup>c</sup> (dl/g)	Peso molecular ( $\bar{M}_w$ ) <sup>d</sup>	Peso molecular estimado <sup>e</sup>	Relación $\bar{M}_w / \bar{M}_w \text{ est.}$
			A	B	C				
	PECH-PEO					2.88	568000		
35	4-(2-propenoxi) benzoato	2	-	34	38	1.07	510000	768000	0.66
36	4-(2-propenoxi) benzoato	4	-	83	85	2.08	749000	1060000	0.71
37	4-(5-hexenoxi) benzoato	4	-	78	75	2.13	1280000	1160000	1.10
38	2-(tioalil) nicotinato	4	76	-	71	2.30	1120000	1070000	1.05
39	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	4	83	-	-	2.31	1380000	1230000	1.12
40	3-(5-hexenoxi)-2-naftoato	4	79	-	-	1.99	1120000	1340000	0.84

<sup>a</sup> Las condiciones de reacción utilizadas fueron en todos los casos las siguientes: agente de transferencia de fase: TBAB; disolvente: THF; temperatura: 60 °C; relación molar nucleófilo/PECH-PEO: 1.5; relación molar TBAB/PECH-PEO: 1.

<sup>b</sup> Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (A), análisis elemental de carbono (B) y RMN de <sup>1</sup>H (C).

<sup>c</sup> Determinada en soluciones de concentración 2 g/l en NMP a 30 °C.

<sup>d</sup> Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

<sup>e</sup> Calculado a partir del peso molecular promedio en peso del PECH-PEO, teniendo en cuenta el grado de modificación y suponiendo que no existen reacciones de degradación ni de entrecruzamiento.

Al igual que había ocurrido en la modificación de la PECH, en la reacción del PECH-PEO con la sal potásica del ácido 4-(2-propenoxy)benzoico sólo se alcanzaron grados de modificación considerables cuando el tiempo de reacción utilizado fue bastante largo (4 días), lo cual es sin duda consecuencia de la menor nucleofilia de los carboxilatos aromáticos.

Por otro lado, si se comparan los grados de modificación alcanzados en las reacciones del PECH-PEO con cada uno de los carboxilatos aromáticos (exp. 35-40, tabla 10), con las modificaciones análogas realizadas sobre la PECH (exp. 23-28, tabla 4, pág. 32), se puede observar que, en general, los polímeros derivados del PECH-PEO alcanzan grados de modificación menores. Ello puede ser debido al mayor grado de ovillamiento que, tal como se ha indicado anteriormente, deben presentar los polímeros derivados del PECH-PEO, lo cual, en principio, debería implicar un aumento en el número de posiciones reactivas inaccesibles al nucleófilo.

Es de destacar, que en la modificación del PECH-PEO con los ácidos aromáticos, en ningún caso se llegó a polímeros cuyo grado de modificación se aproximase al 100%, contrariamente a lo que ocurría para la PECH. Ello ha de ser debido a que el efecto de desovillamiento que supone la introducción de grupos de elevada rigidez (anillos aromáticos), puede verse compensado en este caso, por la presencia de unidades flexibles en la cadena polimérica principal (óxido de etileno).

De la comparación, entre sí, de los valores de  $\bar{M}_w / \bar{M}_w$  estimado obtenidos para estos polímeros (tabla 10), así como con los obtenidos para los polímeros análogos derivados de la PECH (tabla 4, pág. 32), se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) El uso de tiempos de reacción mayores conduce, de manera análoga a como ya ocurría en la modificación de la PECH, a una mayor extensión de la reacción lateral de entrecruzamiento (exp. 35 y 36).

b) La modificación del PECH-PEO conduce, en general, a polímeros menos degradados que los obtenidos por modificación de la PECH. Ello parece confirmar la suposición de que la ruptura de la cadena polimérica tiene lugar a través de un mecanismo en el que interviene el átomo de cloro, teniendo lugar dicha degradación en menor extensión si el contenido en halógeno disminuye.

c) La obtención para algunos de estos polímeros de valores de  $\bar{M}_w / \bar{M}_w$  estimado superiores a la unidad, constituye una prueba inequívoca de la existencia de la reacción lateral de entrecruzamiento.

ISBN: 978-84-691-1873-5

Es de destacar que los polímeros obtenidos por modificación del PECH-PEO con las sales potásicas de los ácidos 3-(2-propenoxy)-2-naftoico y 3-(5-hexenoxy)-2-naftoico (exp. 39 y 40) eran perfectamente solubles en THF, cloroformo, diclorometano y NMP, a diferencia de sus polímeros análogos obtenidos por modificación de la PECH, los cuales, como ya ha sido mencionado, resultaron ser insolubles en todos los disolventes ensayados. Este comportamiento puede ser debido a que la gran flexibilidad de las unidades óxido de etileno sea capaz de compensar, en este caso, la rigidez introducida por los grupos naftoato.

A continuación se procedió a la caracterización de todos estos polímeros mediante técnicas espectroscópicas y métodos de análisis térmico.

## Caracterización espectroscópica

Los espectros IR de todos estos polímeros se registraron preparando un film sobre una pastilla de KBr, y mostraron, en todos los casos, bandas características de las unidades laterales introducidas. De hecho, estos espectros resultaron ser muy similares a los obtenidos para los polímeros análogos derivados de la PECH, ya que la presencia de unidades óxido de etileno en la cadena polimérica principal no debe introducir, en principio, absorciones adicionales a las ya presentes en los derivados de la PECH.

En el Anexo (figuras 34-40) se recogen los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , registrados en  $\text{CDCl}_3$ , del PECH-PEO modificado con cada uno de los diferentes carboxilatos, junto a las asignaciones de cada una de las señales.

Como es habitual en los materiales poliméricos, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  presentaron señales anchas y mal resueltas, las cuales aparecieron localizadas, en todos los casos, a los mismos desplazamientos químicos que sus análogas en los espectros de los polímeros derivados de la PECH, ya que, de hecho, los únicos protones adicionales (protones metilénicos del óxido de etileno) dan lugar a una señal que solapa con el resto de protones de la cadena principal, así como con los del grupo  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

En cuanto a los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , las señales correspondientes a los carbonos de las unidades laterales introducidas pudieron ser asignadas, en todos los casos, por comparación con los espectros de los polímeros análogos derivados de la PECH, ya que, de hecho, la localización de dichas señales no se vio afectada por la estructura de la cadena polimérica principal.

Por otro lado, para la asignación de las señales correspondientes a los carbonos de la cadena principal y a los directamente unidos a ella, se requirió no sólo la comparación con los espectros de los polímeros análogos derivados de la PECH, sino también con el del polímero de partida (PECH-PEO)<sup>83</sup>.

En la figura 17 se representa, a modo de ejemplo, la zona del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondiente a estos carbonos (40-85 ppm) para un polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 10-undecenoato potásico (exp. 32),

<sup>83</sup> H.N. Cheng, D.A. Smith, *Makromol. Chem.* **192** (1991) 267.

indicándose asimismo la asignación de cada una de las señales. Como se puede observar, los carbonos de la cadena principal, así como los directamente unidos a ésta, dan lugar a señales anchas y/o desdobladas, como consecuencia de la existencia en el polímero de diferentes estereo y regiosecuencias.

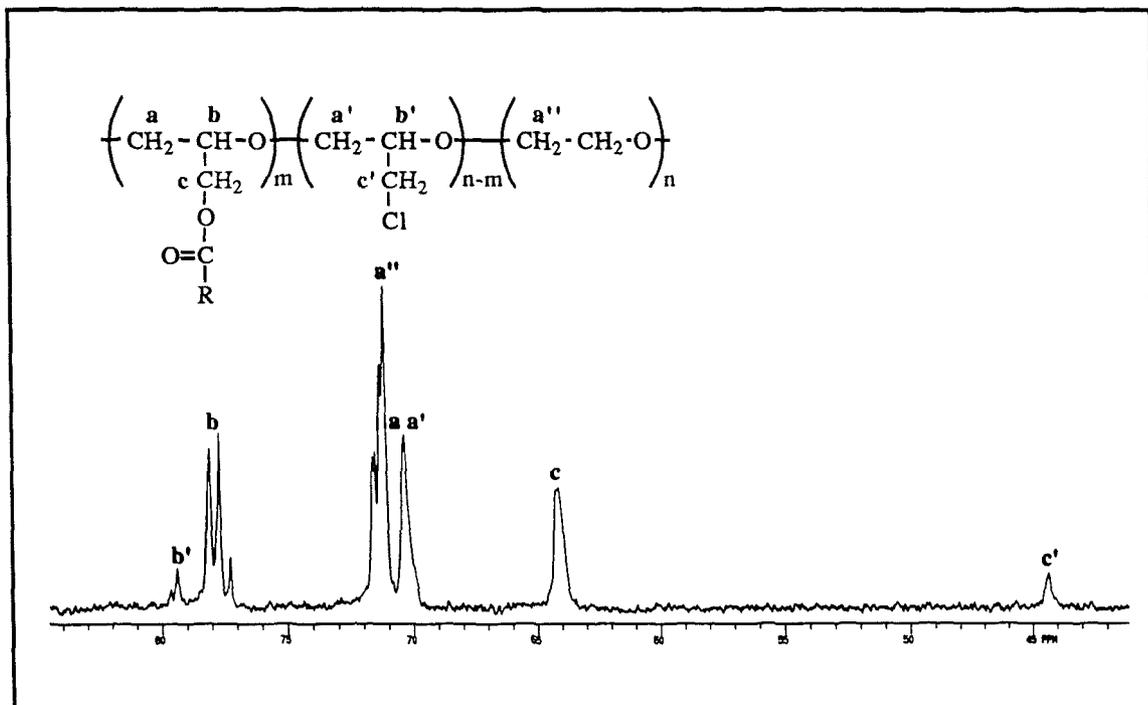


Figura 17.- Región 40-85 ppm del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 32).

Cabe mencionar que el aspecto general de esta zona del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se mantiene para todos los polímeros derivados del PECH-PEO, siendo las diferencias existentes entre ellos bien de forma y desdoblamiento de las señales, bien debidas a que determinadas señales correspondientes a la unidad lateral se localizan, para algunos polímeros, en esta región del espectro. Ahora bien, la posición de los diferentes carbonos de la cadena principal, así como de los directamente unidos a ella, no experimenta, al pasar de un derivado al otro, desplazamientos considerables, apareciendo dichos carbonos localizados, en todos los casos, en los siguientes intervalos: 43.0-44.2 ppm ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 62.7-65.0 ppm ( $\text{CH}_2$  lateral de la unidad modificada), 68.7-70.0 ppm ( $\text{CH}_2$  de la cadena principal en la epiclorhidrina y en la unidad modificada), 70.0-71.2 ppm (óxido de etileno), 76.7-78.0 ppm (carbono metínico de la unidad modificada) y 78.1-79.2 ppm (carbono metínico de la epiclorhidrina).

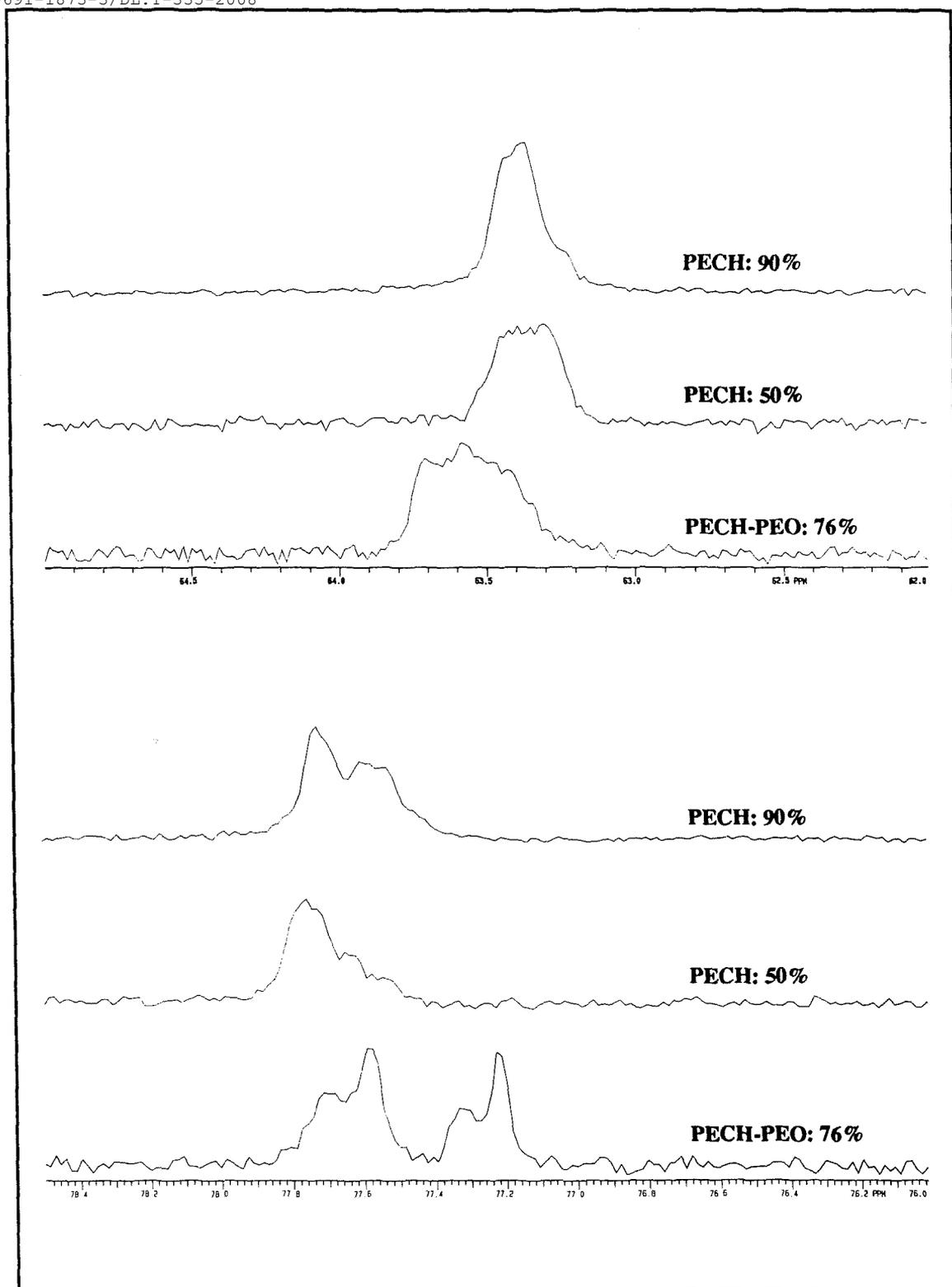
Como ya se ha mencionado, todos estos carbonos parecen mostrar una cierta sensibilidad a la regio y/o estereosecuencia. Sin embargo, el que dichos carbonos den lugar a señales más o menos anchas, puede ser también debido a la elevada viscosidad de las disoluciones del polímero, por lo que éste ha de presentar muy poca movilidad, pudiendo existir por tanto carbonos configuracionalmente idénticos que posean entornos magnéticos diferenciados.

Por ello, se decidió registrar los espectros de algunos de los polímeros a temperaturas elevadas (100 °C), para lo cual fue necesario utilizar un disolvente de mayor punto de ebullición (1,1,2,2-tetracloroetano-d<sub>2</sub>). De este modo, al aumentar la movilidad de la cadena polimérica se promediarán, en principio, los diferentes entornos magnéticos, obteniéndose señales más nítidas, y pudiendo aparecer separadas aquellas señales que correspondan a carbonos con entornos químicos diferentes.

Así, se registraron los espectros de algunos de los polímeros en 1,1,2,2-tetracloroetano-d<sub>2</sub> a 100 °C, realizándose asimismo un tratamiento matemático del FID con el objetivo de aumentar la resolución de las señales (LB=0.25). De este modo, se consiguió aumentar el desdoblamiento de las señales en comparación a los espectros registrados en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente, confirmándose la sensibilidad a la regio y/o estereosecuencia mostrada por los carbonos de la cadena principal y de los directamente unidos a ella.

De las señales correspondientes a los metilenos de la cadena principal, dada su complejidad, es difícil extraer conclusiones. Por otro lado, el metileno lateral y el metino de las unidades de epiclorhidrina presentan en general escasa intensidad, debido a los elevados grados de modificación alcanzados en la mayoría de reacciones de modificación. Por ello, el análisis de estos espectros hubo de centrarse en las señales correspondientes al metileno lateral y al metino de la unidad modificada.

En la figura 18 se representan las señales de RMN de <sup>13</sup>C obtenidas en 1,1,2,2-tetracloroetano-d<sub>2</sub> a 100 °C para los carbonos metilénico lateral y metínico de la unidad modificada para tres polímeros derivados del ácido 10-undecenoico: un PECH-PEO modificado (76%) y dos PECH modificadas (50% y 90%). Como se puede observar, en ambas regiones, las señales de la PECH modificada solapan parcialmente con las del PECH-PEO modificado.



**Figura 18.-** Comparación entre las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  (1,1,2,2-tetracloroetano- $d_2$ , 75.4 MHz, 100 °C) correspondientes al metino (62-65 ppm) y al metileno lateral (76-78.5 ppm) de la unidad modificada para el PECH-PEO modificado con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 32) y para dos PECH modificadas con este mismo carboxilato en diferente extensión: 50% (exp. 18) y 90% (exp. 17).

Dado que las señales de la PECH modificada provienen todas ellas de la triada PPP, dichas señales han de corresponder a las siguientes triadas centradas en M: MMM, MMP, PMM y PMP (P: epiclorhidrina, M: unidad modificada). Por otro lado, las señales del PECH-PEO modificado pueden ser debidas, además de a las anteriores triadas, a las siguientes: EMM, MME, EMP, PME y EME (E: óxido de etileno).

Como se puede observar, el solapamiento entre las señales correspondientes a la PECH y al PECH-PEO modificados no es en absoluto despreciable, por lo que no parece que la presencia de una unidad que disminuye el impedimento estérico, como el óxido de etileno, facilite excesivamente el ataque del nucleófilo en sus unidades adyacentes, ya que en ese caso, en la figura 18 el solapamiento entre las señales de la PECH y del PECH-PEO modificados debería ser mínimo, a no ser que algunas de las triadas con óxido de etileno den lugar asimismo a señales coincidentes con las originadas por sustitución de la triada PPP.

Es de destacar que este comportamiento resultó ser totalmente generalizable, ya que en los espectros de los polímeros modificados con el resto de carboxilatos se observaron también solapamientos entre las señales debidas al metileno lateral y al metino de la unidad modificada para los correspondientes derivados de la PECH y del PECH-PEO.

## Caracterización térmica

En la tabla 11 se recogen para cada uno de los polímeros derivados del PECH-PEO, los valores de  $T_g$ , obtenidos mediante medidas calorimétricas, así como los datos de estabilidad térmica, obtenidos mediante termogravimetría.

**Tabla 11.-** Parámetros térmicos de los polímeros obtenidos por modificación del PECH-PEO con los diferentes carboxilatos potásicos.

Exp. nº	Agente nucleófilo	Grado de modificación (% en moles) <sup>a</sup>	$T_g$ (°C)	T inicio (°C) <sup>b</sup>	T máxima (°C) <sup>c</sup>	Residuo a 700 °C (%)
	PECH-PEO	0	-42	348	383	4.7
31	10-undecenoato	76	-63	371	470	3.3
32	10-undecenoato	76	-65	367	487	3.2
33	4-pentenoato	74	-57	367	413	9.7
34	4-pentenoato	80	-58	364	404	9.6
35	4-(2-propenoxi) benzoato	34	-38	337	369	12.3
36	4-(2-propenoxi) benzoato	83	-25	352	419	19.3
37	4-(5-hexenoxi) benzoato	78	-36	381	432	9.5
38	2-(tioalil) nicotinato	76	-18	320	353	11.4
39	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	83	-5	377	422	6.0
40	3-(5-hexenoxi)-2-naftoato	79	-14	393	444	4.9

<sup>a</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (exp. 31-34 y 38-40) y de carbono (exp. 35-37).

<sup>b</sup> Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

<sup>c</sup> Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

Los valores de  $T_g$  de los polímeros derivados del PECH-PEO mostraron tendencias análogas a las ya observadas para los derivados de la PECH, las cuales

serán debidas, lógicamente, a los mismos factores. Se recogen a continuación dichas tendencias:

a) Los polímeros derivados de los ácidos alifáticos presentan valores de  $T_g$  menores que el PECH-PEO de partida. Ello ha de ser debido, por un lado, al menor contenido en cloro de los polímeros modificados (disminución de las interacciones dipolo-dipolo entre cadenas poliméricas), y por otro, al efecto plastificante mostrado por las cadenas alifáticas laterales.

b) Los derivados de los ácidos aromáticos presentan, en todos los casos, valores de  $T_g$  superiores al del PECH-PEO. Ello ha de ser consecuencia de la elevada rigidez de estas unidades laterales, lo que asimismo justifica que los valores máximos de  $T_g$  se obtengan cuando los grupos introducidos son los de rigidez máxima (derivados del ácido 2-naftoico).

c) Los polímeros con unidades alilo laterales presentan valores de  $T_g$  mayores que sus análogos con grupos hexenilo, lo que, sin duda, es debido al mayor efecto plastificante a que dan lugar estos últimos grupos.

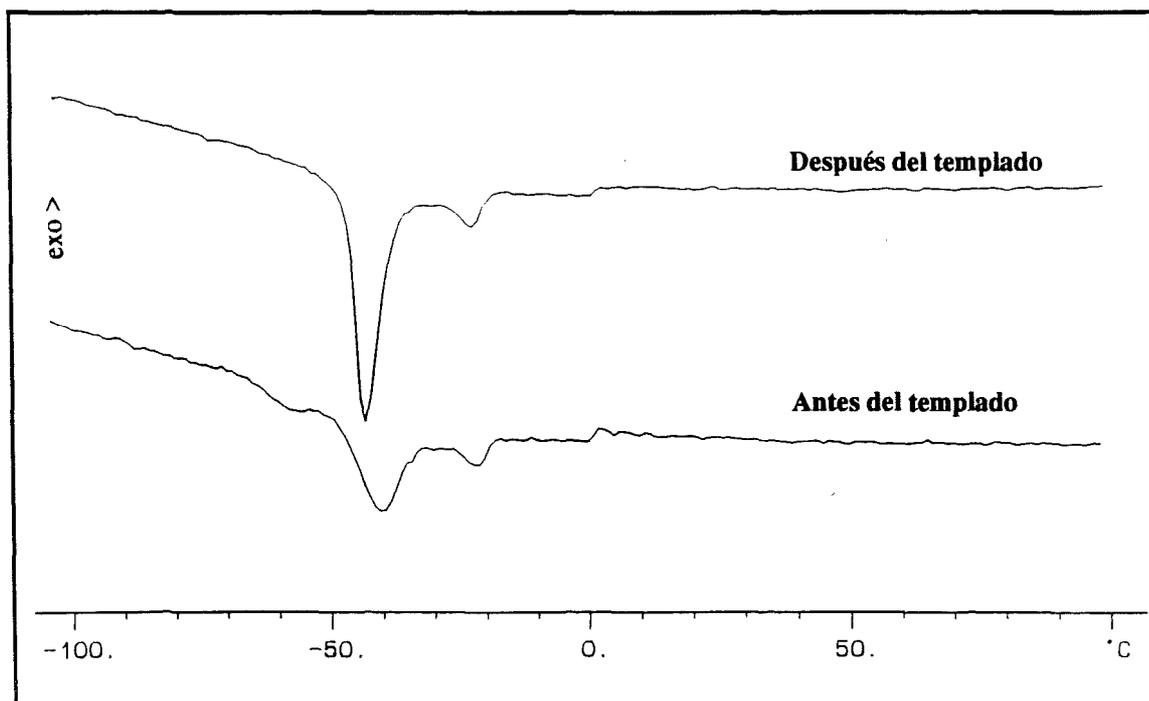
d) La mayor polaridad del anillo de piridina constituye una buena justificación para el mayor valor de  $T_g$  mostrado por el derivado del ácido nicotínico (exp. 38) con respecto a su análogo derivado del ácido benzoico (exp. 36).

Por otro lado, como ya se ha indicado, en la tabla 11 aparecen asimismo recogidos los datos de estabilidad térmica, obtenidos mediante termogravimetría, para el propio PECH-PEO, así como para cada uno de sus polímeros derivados.

Como se puede observar, al igual que ya ocurría para la PECH, la sustitución por grupos carboxilato de los átomos de cloro del PECH-PEO parece comportar, en general, un aumento en la estabilidad térmica del polímero final. Ello ha de ser debido a causas análogas a las ya aducidas entonces: menor extensión de la reacción de deshidrocloración térmica y mayor grado de polimerización de los dobles enlaces laterales.

Contrariamente a ello, el polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con el ácido 2-(tioalil)nicotínico presenta una menor estabilidad térmica que el propio copolímero de partida. Este comportamiento, del todo concordante con el mostrado por su polímero análogo derivado de la PECH, ha de ser consecuencia, como ya ha sido comentado, de la elevada labilidad del enlace C-S.

Cabe mencionar que, mientras para los polímeros derivados del ácido 4-pentenoico y de los ácidos aromáticos, las curvas calorimétricas registradas a bajas temperaturas, únicamente mostraban la presencia de la temperatura de transición vítrea, los derivados del ácido 10-undecenoico, además de la  $T_g$ , mostraban dos endotermas situadas en el intervalo (-55)-(-15) °C (figura 19). Dichas endotermas podrían ser indicativas de la existencia de un proceso de cristalización de las largas cadenas alifáticas laterales, proceso que, de hecho, ya había sido observado en los polímeros análogos derivados de la PECH, cuando éstos se hallaban modificados en una elevada extensión.



**Figura 19.-** Curvas calorimétricas del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 31), registradas a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, antes y después de un proceso de templado a -57 °C durante 5 horas. Inmediatamente antes del registro de las curvas, la muestra se enfrió hasta -150 °C a una velocidad de 20 °C/min.

El hecho de que en este caso aparecieran dos endotermas de fusión, y no sólo una, planteaba la disyuntiva de que esto se debiera a la coexistencia, bien de dos formas alotrópicas, bien de cristales de diferente tamaño.

Esta segunda hipótesis pudo ser descartada al registrar la curva calorimétrica del polímero después de un templado a -57 °C durante 5 horas (figura 19), ya que este proceso no supuso, como se puede deducir de la relación de intensidades, ningún

reordenamiento de los cristales de pequeño tamaño hacia los de tamaño mayor. En ese caso, la endoterma situada a temperaturas mayores debería haber aumentado de intensidad, mientras la otra endoterma debería haber disminuido.

Tras el templado, lo que sí se observó fue un marcado aumento de la intensidad de la endoterma de fusión situada a menores temperaturas, lo que es indicativo, de que dicho proceso facilita la cristalización de determinadas cadenas que, en un enfriamiento rápido, se hubieran mantenido en el estado amorfo.

Con el objetivo de esclarecer a qué se debía la presencia de estas dos endotermas de fusión, se registraron los difractogramas de rayos X del polímero a diferentes temperaturas: -90, -60, -30, 0 y 20 °C (figura 20).

Como se puede observar en esta figura, el difractograma registrado a 20 °C presentó dos difracciones anchas situadas a valores de  $2\theta$  de 20.5° y 4.0°, lo que puso de manifiesto que a temperatura ambiente existía un cierto orden en el estado amorfo. Por comparación con los difractogramas obtenidos para un polímero análogo derivado de la PECH (figura 13, pág. 53), pareció posible concluir que la difracción a ángulos altos correspondía a una ordenación de cadena lateral, mientras que la situada a ángulos bajos sería indicativa de la existencia de una cierta periodicidad en la cadena polimérica principal.

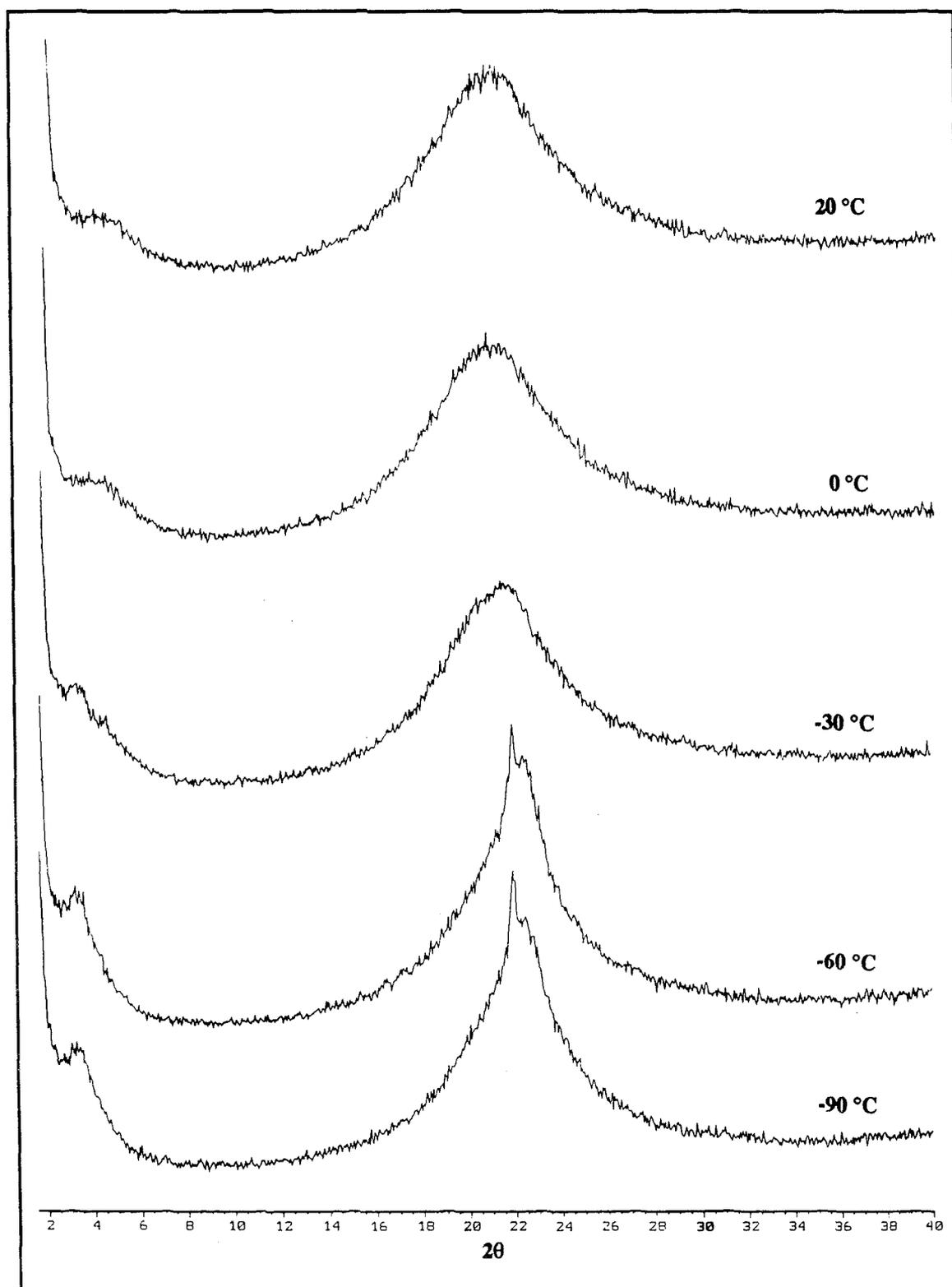
A temperaturas menores de -30 °C la difracción situada a ángulos bajos se desplazó a ángulos aún menores ( $2\theta = 3.3^\circ$ ,  $d_{hkl} = 27 \text{ \AA}$ ), al tiempo que se hizo más aguda. Por otro lado, a temperaturas por debajo de -60 °C fue la difracción a ángulos altos la que se hizo más estrecha, desplazándose asimismo, aunque en este caso hacia ángulos mayores ( $2\theta = 22^\circ$ ,  $d_{hkl} = 4.0 \text{ \AA}$ ).

Comparando estos resultados con la posición de las endotermas de fusión observadas en DSC (figura 19), y teniendo en cuenta que el hecho de que las difracciones se hagan más agudas es claramente indicativo del paso de un estado amorfo a un estado algo más cristalino, se pudo concluir, que la endoterma situada a menores temperaturas se debía a un proceso de fusión de las cadenas laterales, mientras que la otra debía corresponder a una fusión de cadena principal.

Como se ha mencionado anteriormente, al producirse la cristalización de las cadenas laterales (temperatura  $\leq -60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la difracción correspondiente a dicha ordenación experimentaba un desplazamiento hacia ángulos mayores. Este comportamiento resulta ser perfectamente lógico si se tiene en cuenta que, con mucha probabilidad, el espaciado reticular asociado a dicha difracción ( $d_{hkl} = 4.0 \text{ \AA}$ ) debe corresponder a la distancia lateral entre las cadenas alifáticas, lo que justificaría que al

ISBN: 978-84-694-1693-1/9114-337-2009

producirse la cristalización dicha distancia disminuiría, aumentando en consecuencia el valor de  $2\theta$ . Es de destacar, asimismo, que el valor de dicho espaciado es prácticamente idéntico al obtenido al realizar el estudio de rayos X sobre un polímero



**Figura 20.-** Difractogramas de rayos X del PECH-PEO modificado con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 31), registrados a diferentes temperaturas: -90, -60, -30, 0 y 20 °C.

análogo derivado de la PECH ( $d_{hkl} = 4.1 \text{ \AA}$ ), lo cual confirma que la cristalización de las cadenas laterales no se ve prácticamente afectada por la estructura de la cadena polimérica principal.

Por otro lado, también se ha comentado que al producirse la cristalización de la cadena principal (temperatura  $\leq -30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) tenía lugar un desplazamiento de su difracción asociada hacia ángulos menores, o lo que es lo mismo, hacia valores de  $d_{hkl}$  mayores. Este comportamiento es perfectamente racionalizable si se tiene en cuenta que dicho espaciado debe corresponder a la distancia existente, en la cadena principal, entre unidades repetitivas. Por ello, al producirse la cristalización, la conformación mucho más estirada que el polímero debe adoptar en dicho estado, justificaría el aumento de esta distancia.

Por último, es de destacar que el valor de  $d_{hkl}$  asociado a la ordenación de la cadena principal es mucho mayor en el derivado del PECH-PEO ( $27 \text{ \AA}$ ) que en el de la PECH ( $9.3 \text{ \AA}$ ), sin duda como consecuencia de la mayor distancia que, previsiblemente, debe existir en los derivados del PECH-PEO entre unidades estructuralmente equivalentes.

El comportamiento térmico a altas temperaturas mostrado en DSC por cada uno de los polímeros derivados del PECH-PEO, resultó ser muy similar al que presentaban sus análogos derivados de la PECH:

a) En el intervalo  $260\text{-}490 \text{ }^\circ\text{C}$  se localizó, para todos los polímeros, una exoterma ancha después de la cual no se recuperaba la línea base. Dicha exoterma, originada sin duda por el proceso de polimerización térmica de los dobles enlaces terminales, solapaba sin embargo, en todos los casos, con el proceso de degradación térmica del polímero.

b) Los polímeros derivados de los ácidos 4-(2-propenoxi)benzoico y 3-(2-propenoxi)-2-naftoico presentaron, a temperaturas intermedias ( $130\text{-}330 \text{ }^\circ\text{C}$ ), exotermas asociadas a la reacción térmica de transposición de Claisen. Dichas exotermas se localizaron, en cada caso, en el mismo intervalo en el que ya habían aparecido situadas para los polímeros análogos derivados de la PECH.

c) El polímero derivado del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico, del mismo modo que ya había sucedido con su análogo derivado de la PECH, no mostró en DSC ninguna transición que pudiera interpretarse como transición de cristal líquido, a pesar de que el ácido monomérico sí presentaba este comportamiento.

### **3.- ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ENTRECruzAMIENTO**

### 3.1.- POLÍMEROS DERIVADOS DE LA PECH

Como se ha indicado anteriormente, las curvas calorimétricas de todos los polímeros obtenidos por modificación de la PECH, presentaban, en el intervalo 260-500 °C, una exoterma ancha, después de la cual no se recuperaba la línea base. Esta exoterma podría ser debida, en principio, a un proceso de polimerización de los dobles enlaces iniciado térmicamente. Ahora bien, el hecho de que, tras la exoterma, no se recupere la línea base, parece sugerir que el proceso de degradación térmica del polímero se inicia antes de que concluya dicha polimerización.

La realización de medidas termogravimétricas permitió comprobar la existencia del solapamiento entre dichos procesos, ya que la temperatura de inicio del proceso de pérdida de peso se localizó, en todos los casos, en el intervalo 310-400 °C, iniciándose, de hecho, antes de que la exoterma de entrecruzamiento concluyera (figura 14, pág. 58).

Con el objetivo de comprobar si el proceso de entrecruzamiento térmico tenía realmente lugar, se realizaron una serie de experiencias isotérmicas. Así, tres polímeros altamente modificados con tres unidades diferentes (10-undecenoato, 4-pentenoato y crotonato) se mantuvieron durante 30 minutos a una temperatura prefijada, en un equipo DSC, determinándose posteriormente en una experiencia dinámica la  $T_g$  y la entalpía residual. Es de destacar que la elección de las temperaturas de curado se hizo en base a la posición ocupada por la exoterma de entrecruzamiento en las experiencias dinámicas previas.

Como muestra la tabla 12, la  $T_g$  de los derivados de los ácidos 4-pentenoico y 3-butenico experimentaba un aumento considerable a medida que la temperatura de curado se incrementaba, lo cual no dejaba lugar a dudas de que realmente estaba teniendo lugar un proceso de entrecruzamiento térmico.

Por otro lado, el comportamiento térmico del polímero derivado del ácido 10-undecenoico resultó ser ligeramente diferente, debido a que, tal como se ha indicado anteriormente, dicho polímero mostraba en DSC una endoterma, debida a la cristalización de las largas cadenas laterales, no observándose sin embargo  $T_g$  alguna. A medida que el proceso de curado iba avanzando, es decir, a medida que se aumentaba la temperatura de curado, se fue produciendo un desplazamiento de la posición del pico de fusión ( $T_f$ ) hacia valores menores de temperatura, al tiempo que la entalpía de fusión también disminuía, hasta que finalmente tuvo lugar la desaparición de la endoterma de fusión, haciéndose detectable la  $T_g$ . A partir de este

momento, el uso de temperaturas de curado mayores conllevó, como era de esperar, incrementos en el valor de la  $T_g$  del material final.

**Tabla 12.-** Estudios isotérmicos por DSC de tres polímeros obtenidos por modificación de la PECH con diferentes carboxilatos potásicos: 10-undecenoato (90%), 4-pentenoato (85%) y 3-butenato (74%)<sup>a</sup>.

Exp. n <sup>º</sup>	Cadena lateral	Temperatura de curado (°C)	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C) <sup>b</sup>	Entalpía residual (J/g)
17	10-undecenoato	c	-	-16	326
		280	-	-26	346
		300	-	-33	340
		320	-33	-	260
		340	-9	-	195
		360	-9	-	156
		380	-6	-	116
19	4-pentenoato	c	-58	-	477
		280	-41	-	448
		300	-14	-	287
		320	68	-	156
		340	74	-	84
		360	90	-	60
		380	-	-	37
21	crotonato	c	-18	-	284
		280	-4	-	314
		290	11	-	246
		300	32	-	199
		310	60	-	140
		320	76	-	83
		330	-	-	-

<sup>a</sup> Estos polímeros se mantuvieron durante 30 minutos a una temperatura constante, siendo sometidos posteriormente a una experiencia dinámica.

<sup>b</sup> Temperatura correspondiente al pico de la endoterma de fusión observada en DSC.

<sup>c</sup> Valores correspondientes a los polímeros no sometidos al tratamiento isotérmico previo.

Es de destacar, que el mencionado descenso del valor de  $T_f$  que tiene lugar a medida que progresa la polimerización, podría ser debido a que, el avance de dicho proceso comporta una paulatina disminución de grupos cristalizables, por lo que los cristales finalmente formados serán previsiblemente de menor tamaño.

Cabe mencionar que, en principio, los valores de entalpía residual deberían tender a cero a medida que el grado de entrecruzamiento se aproxima a su máximo. Sin embargo, para el polímero derivado del ácido 10-undecenoico se obtuvieron valores de entalpía residual bastante considerables, incluso cuando la temperatura de curado fue muy alta (380 °C). Ahora bien, cabe decir que, si bien estos datos tienen un valor comparativo importante, proporcionando una idea sobre el grado de avance de la reacción de curado, no poseen, sin embargo, en sí mismos un valor absoluto, puesto que, por un lado, corresponden a la superposición de dos procesos térmicos (entrecruzamiento y degradación), y por otro, son datos muy imprecisos, ya que la línea base no se recuperaba tras la exoterma.

A la vista de estos resultados, y dado que el objetivo que se perseguía era la obtención de materiales termoestables por polimerización de los dobles enlaces de las cadenas laterales, pareció razonable el plantearse el uso de iniciadores de polimerización para, de este modo, facilitar que el proceso de entrecruzamiento tuviera lugar a temperaturas más bajas, dejando de solapar, en consecuencia, con la degradación.

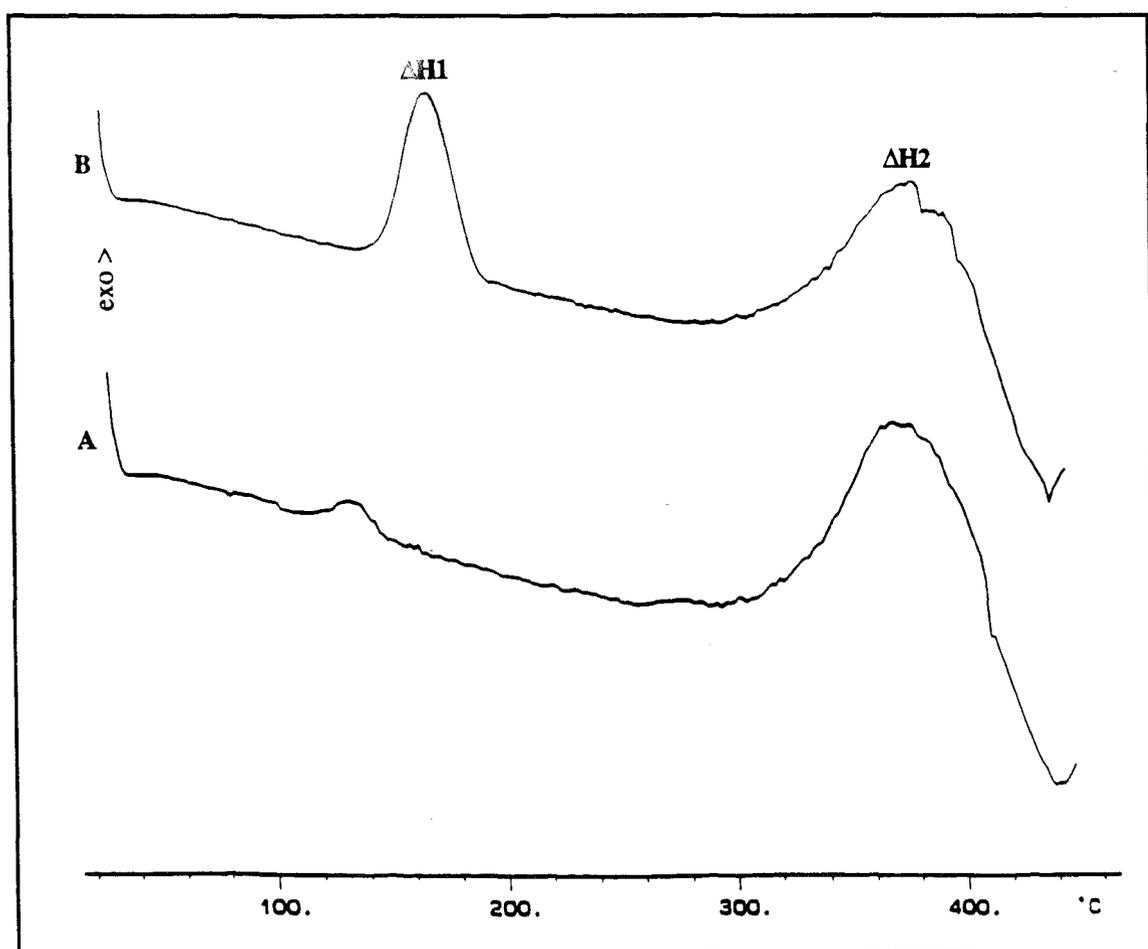
En primer lugar, se realizaron ensayos con varios iniciadores de radicales diferentes: AIBN, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo y peroxidicarbonato de 4-*t*-butilciclohexilo; todos ellos, en principio, susceptibles de catalizar la polimerización de los dobles enlaces a través de un mecanismo radicalario. Con ello se perseguía la elección del catalizador más adecuado.

Así, se prepararon mezclas de un polímero modificado con 10-undecenoato potásico (90%, exp. 17) con un 1% (en peso) de cada uno de estos iniciadores de radicales, y dichas mezclas fueron sometidas a un barrido dinámico en un equipo DSC.

Las curvas calorimétricas obtenidas cuando el iniciador utilizado fue el AIBN o bien el peroxidicarbonato de 4-*t*-butilciclohexilo, mostraron la presencia de una única exoterma localizada en el intervalo 280-440 °C, la cual era sin duda asignable a los procesos de entrecruzamiento térmico y degradación. En consecuencia, parece que con estos iniciadores el proceso de polimerización

ISBN: 978-84-69-11111-6 catalizado no tiene lugar en una extensión apreciable, al menos cuando la proporción de catalizador utilizada es de un 1%.

Ahora bien, como se puede observar en la figura 21, cuando los iniciadores de radicales utilizados fueron los peróxidos de dicumilo o de benzoílo, en el termograma se pudo observar la aparición de una exoterma adicional, la cual se localizaba a 140-200 °C para el peróxido de dicumilo, y a 110-150 °C para el peróxido de benzoílo. Estas exotermas pueden ser debidas, en principio, al proceso de descomposición de los iniciadores, así como a la polimerización catalizada de los dobles enlaces.



**Figura 21.-** Curvas calorimétricas, registradas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, de una mezcla de un polímero obtenido por modificación de la PECH con 10-undecenoato potásico (90%, exp. 17) con un 1% en peso de iniciador de radicales: A: peróxido de benzoílo; B: peróxido de dicumilo.

Es de destacar, que la observación de la figura 21 permitió la elección del peróxido de dicumilo como el mejor de los catalizadores ensayados, ya que este

iniciador da lugar a una exoterma de mayor intensidad y mejor definida que la originada por el peróxido de benzoílo.

A continuación, se planteó la posibilidad de que la exoterma adicional observada en DSC no fuera únicamente debida a la polimerización de los dobles enlaces y a la descomposición del iniciador, sino que pudiera intervenir, en alguna medida, algún otro proceso radicalario. Con el objetivo de esclarecer este punto, se registraron curvas calorimétricas dinámicas de mezclas de la PECH de partida con un 1% (en peso) de cada uno de los cuatro iniciadores ensayados, no detectándose exoterma adicional alguna. En consecuencia, pareció posible concluir que procesos radicalarios competitivos a la polimerización de alquenos, tal como la abstracción de hidrógeno, si bien no son totalmente descartables, tendrán lugar, en todo caso, en una extensión despreciable.

Una vez escogido el iniciador de radicales a utilizar, se planteó la determinación de la relación catalizador/polímero necesaria para alcanzar el máximo grado de entrecruzamiento posible. Para ello, se prepararon mezclas de un polímero derivado del ácido 10-undecenoico (82%, exp. 9) con diferentes cantidades de peróxido de dicumilo: 1, 2, 5, 10 y 15% (en peso). Dichas mezclas fueron sometidas, en un equipo DSC, a un calentamiento a 20 °C/min hasta 240 °C, registrándose seguidamente un segundo barrido hasta 500 °C, con el objetivo de determinar la  $T_g$  del material curado y la entalpía residual.

Es de destacar que, de entre todas estas mezclas, la única que presentó tras el curado una  $T_g$  detectable por DSC, fue la que contenía un 1% de catalizador, no observándose transición alguna, en la zona de bajas temperaturas, para el resto de polímeros entrecruzados (tabla 13). Este comportamiento puede ser racionalizado si se tiene en cuenta la elevada movilidad que, por su bajo peso molecular ( $\bar{M}_n = 65000$ ,  $\eta_{inh} = 0.14$  dl/g), debe poseer este polímero, lo que generalmente facilita la obtención de materiales con una elevada densidad de entrecruzamiento, en los cuales se hace difícil la detección de la  $T_g$  por calorimetría diferencial de barrido, debido a la escasa movilidad de la red polimérica.

En la tabla 13 se recogen asimismo, para cada una de las mezclas, los calores liberados durante el proceso de entrecruzamiento catalizado ( $\Delta H1$ ), así como las entalpías residuales ( $\Delta H2$ ), las cuales son debidas a los procesos de entrecruzamiento térmico y de degradación.

A partir de los valores de  $\Delta H2$  no se pueden realizar cálculos fiables, ya que, como se ha mencionado anteriormente, estos datos son muy imprecisos, poseyendo

3.- Estudio de la reacción de entrecruzamiento

ISBN: 978-84-691-1873-3/DL: T-335-2008

únicamente valor a efectos de comparación. Ahora bien, como se puede observar en la tabla 13, esta magnitud experimentó al añadir el catalizador un descenso considerable, lo que puso de manifiesto que, el proceso de entrecruzamiento preferencial era el que tenía lugar catalizado por el peróxido.

**Tabla 13.-** Estudios por DSC del proceso de entrecruzamiento catalizado por el peróxido de dicumilo, del polímero obtenido por modificación de la PECH con 10-undecenoato potásico (82%, exp. 9).

% peróxido de dicumilo <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C) <sup>b</sup>	ΔH1 (J/g) <sup>c</sup>	ΔH2 (J/g) <sup>c</sup>	α <sup>d</sup>
0	-	-23	-	308	0
1	-41	-	88	129	0.37
2	-	-	142	127	0.58
5	-	-	256	126	1.00
10	-	-	300	117	e
15	-	-	340	113	e

<sup>a</sup> Gramos de iniciador añadidos por cada 100 g de polímero.

<sup>b</sup> Temperatura correspondiente al pico de la endoterma de fusión observada en DSC.

<sup>c</sup> Valores expresados en joules por gramo de mezcla.

<sup>d</sup> Grado de entrecruzamiento alcanzado respecto al máximo alcanzable. Dicho valor se calculó por medio de la ecuación 1, suponiendo que con un 10% de catalizador ya se llegaba al máximo grado de entrecruzamiento.

<sup>e</sup> Para estas experiencias se supuso que α=1.

En la tabla 13 se puede asimismo observar que, a medida que se incrementaba la proporción de catalizador utilizada, se producía un paulatino aumento en el valor de ΔH1. Este hecho puede ser fácilmente explicado, ya que, por un lado, el incremento en la proporción de iniciador debe comportar un aumento en el calor total liberado en su descomposición. Por otro lado, es previsible que el aumento en la cantidad de catalizador utilizada venga acompañado de un incremento en el grado de entrecruzamiento alcanzado, al menos hasta que se llegue al entrecruzamiento máximo. Ello, obviamente, ha de comportar un aumento en el calor total liberado por el proceso de entrecruzamiento catalizado.

Así, en una primera aproximación, ΔH1 parece incluir dos términos entálpicos diferenciados: entalpía de descomposición del iniciador de radicales (ΔH1<sub>des</sub>) y entalpía del proceso de entrecruzamiento catalizado (ΔH1<sub>ent</sub>). Por otro lado, ΔH2 también se puede desglosar en dos términos energéticos: entalpía de

degradación del polímero ( $\Delta H_{2\text{deg}}$ ) y entalpía del proceso de entrecruzamiento térmico ( $\Delta H_{2\text{ent}}$ ).

La relación entre  $\Delta H_1$  y cada uno de sus términos entálpicos podría ser expresada según la siguiente ecuación:

$$\Delta H_1 = x \cdot \Delta H_{1\text{des}} + (1-x) \cdot \alpha \cdot \Delta H_{1\text{ent}} \quad \text{Ecuación 1}$$

En ella,  $x$  representa los gramos de iniciador presentes en 1 gramo de mezcla,  $\alpha$  es el grado de entrecruzamiento alcanzado respecto al máximo alcanzable, y las entalpías vienen expresadas en J/g.

Si se supone que el uso de un 10% de catalizador es suficiente para llegar al máximo grado de entrecruzamiento ( $\alpha=1$ ), se puede utilizar la ecuación 1 y los valores de  $\Delta H_1$  correspondientes a los ensayos realizados con un 10% y un 15% de peróxido de dicumilo (tabla 13) para calcular los correspondientes valores de  $\Delta H_{1\text{des}}$  y  $\Delta H_{1\text{ent}}$ . Operando de este modo se obtuvieron los siguientes valores:

$$\Delta H_{1\text{des}} = 1232 \text{ J/g de peróxido de dicumilo}$$

$$\Delta H_{1\text{ent}} = 207 \text{ J/g de polímero}$$

Estos valores fueron utilizados a continuación, junto con la ecuación 1 y los correspondientes valores de  $\Delta H_1$ , para determinar el grado de entrecruzamiento ( $\alpha$ ) alcanzado para el resto de proporciones iniciador/polímero ensayadas (tabla 13). A la vista de los resultados obtenidos, se pudo concluir que el uso de al menos un 5% de peróxido de dicumilo permitía llegar al máximo grado de entrecruzamiento alcanzable, mientras que cuando la relación iniciador/polímero utilizada fue 1% o 2%, un número considerable de dobles enlaces entrecruzables no polimerizaba. En consecuencia, parece recomendable utilizar al menos un 5% de peróxido de dicumilo, si se persigue el objetivo de alcanzar el máximo grado de entrecruzamiento posible.

Cabe mencionar, que el valor de entalpía de descomposición del peróxido de dicumilo obtenido de este modo ( $\Delta H_{1\text{des}}$ ), resultó ser marcadamente mayor que el valor descrito en la literatura (807 J/g)<sup>84</sup>. Ahora bien, este último valor había sido obtenido, en un equipo DSC, por tratamiento dinámico del peróxido de dicumilo

<sup>84</sup> F. Severini, R. Gallo, *J. Thermal Anal.* 30 (1985) 841.

puro, y obviamente, el proceso de descomposición del iniciador ha de verse afectado, en algún modo, por la presencia de la matriz polimérica.

Como se ha indicado anteriormente, parece que el uso de un 5% de peróxido de dicumilo es suficiente para alcanzar el máximo grado de entrecruzamiento. Cabe decir, sin embargo, que dicho resultado es estrictamente válido para el polímero para el cual se ha realizado el estudio de determinación de la cantidad óptima de iniciador a utilizar (exp. 9). Ahora bien, a pesar de que el proceso de entrecruzamiento catalizado ha de verse, en principio, afectado por múltiples factores, tales como la viscosidad del polímero, grado de modificación y estructura de la unidad lateral, no parece descabellado, como primera aproximación, suponer que dicho resultado sea extrapolable a todos los polímeros derivados de la PECH.

Partiendo de la aceptación de dicha suposición, se procedió al entrecruzamiento de algunos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos alifáticos, utilizando un 5% de peróxido de dicumilo como catalizador. Para ello, se realizaron tratamientos dinámicos de las diferentes mezclas polímero-iniciador, en un equipo DSC, desde temperatura ambiente hasta 250 °C. La elección de dicha temperatura se realizó en base a que en ella ya había concluido totalmente el proceso de entrecruzamiento catalizado, sin que se hubiera iniciado apreciablemente el proceso de curado térmico (figura 21, pág. 84). De este modo, se obtuvieron en todos los casos, materiales completamente insolubles en los disolventes habituales.

Seguidamente, se procedió a la determinación, por DSC, de la  $T_g$  de los polímeros entrecruzados, así como al análisis, mediante termogravimetría, de su estabilidad térmica.

En la tabla 14 se recogen los parámetros térmicos obtenidos para dichos materiales entrecruzados, junto a los de sus correspondientes polímeros precursores. Como puede observarse, el proceso de curado provocó, como era de esperar, un aumento importante en el valor de la  $T_g$  del material, resultando ser dicho aumento, lógicamente, más acentuado en los polímeros altamente modificados.

Por otro lado, el curado vino asimismo acompañado de un incremento de la estabilidad térmica del material final, el cual, sin embargo, no fue demasiado acusado. Este resultado no es sorprendente si se tiene en cuenta que, tanto si se parte del material curado, como de su correspondiente precursor, al iniciarse el proceso de pérdida de peso se trata igualmente, en ambos casos, de un polímero entrecruzado, ya que, como se ha indicado anteriormente, antes de la degradación, tiene lugar la