

polimerización térmica de los dobles enlaces. Obviamente, el que dicho material se halle o no previamente entrecruzado, no ha de afectar excesivamente al proceso de pérdida de peso.

**Tabla 14.-** Parámetros térmicos de los polímeros termoestables obtenidos mediante curado dinámico, en un equipo DSC, de algunos de los derivados de la PECH con grupos alifáticos laterales<sup>a</sup>.

Exp. nº	Cadena lateral <sup>b</sup>		T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C) <sup>c</sup>	T inicio (°C) <sup>d</sup>	T máxima (°C) <sup>e</sup>	Residuo a 700 °C (%)
17	10-undecenoato	no curado	-	-16	379	490	2.0
	(90)	curado	18	-	392	491	2.4
18	10-undecenoato	no curado	-58	-	370	406	4.4
	(50)	curado	-34	-	380	486	4.5
19	4-pentenoato	no curado	-58	-	374	429	9.5
	(85)	curado	36	-	385	450	10.2
20	4-pentenoato	no curado	-48	-	366	399	11.0
	(44)	curado	-15	-	364	405	12.6
21	crotonato	no curado	-18	-	358	388	15.6
	(74)	curado	33	-	359	397	15.4
22	crotonato	no curado	-20	-	353	391	11.4
	(42)	curado	-7	-	355	399	13.3

<sup>a</sup> Como iniciador de radicales se utilizó un 5% de peróxido de dicumilo.

<sup>b</sup> Entre paréntesis se indica el grado de modificación (% en moles) obtenido a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

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

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

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

A continuación, se procedió al estudio, mediante espectroscopía infrarroja, de la reacción catalizada de curado, para los mismos polímeros derivados de los ácidos 10-undecenoico y 4-pentenoico cuyo entrecruzamiento ya había sido estudiado por DSC. Para ello, se prepararon films, sobre pastillas de KBr, de mezclas de cada uno de estos polímeros con un 5% de peróxido de dicumilo, registrándose los correspondientes espectros IR, antes y después del proceso de curado de dichos films por tratamiento a 200 °C durante 2 horas.

Como se muestra, a modo de ejemplo, en la figura 22, el proceso de entrecruzamiento supuso un descenso importante de la intensidad de las bandas características de doble enlace ( $3075$ ,  $1640$  y  $910\text{ cm}^{-1}$ ), lo que de hecho viene a confirmar que el curado tiene lugar por polimerización de estos grupos.

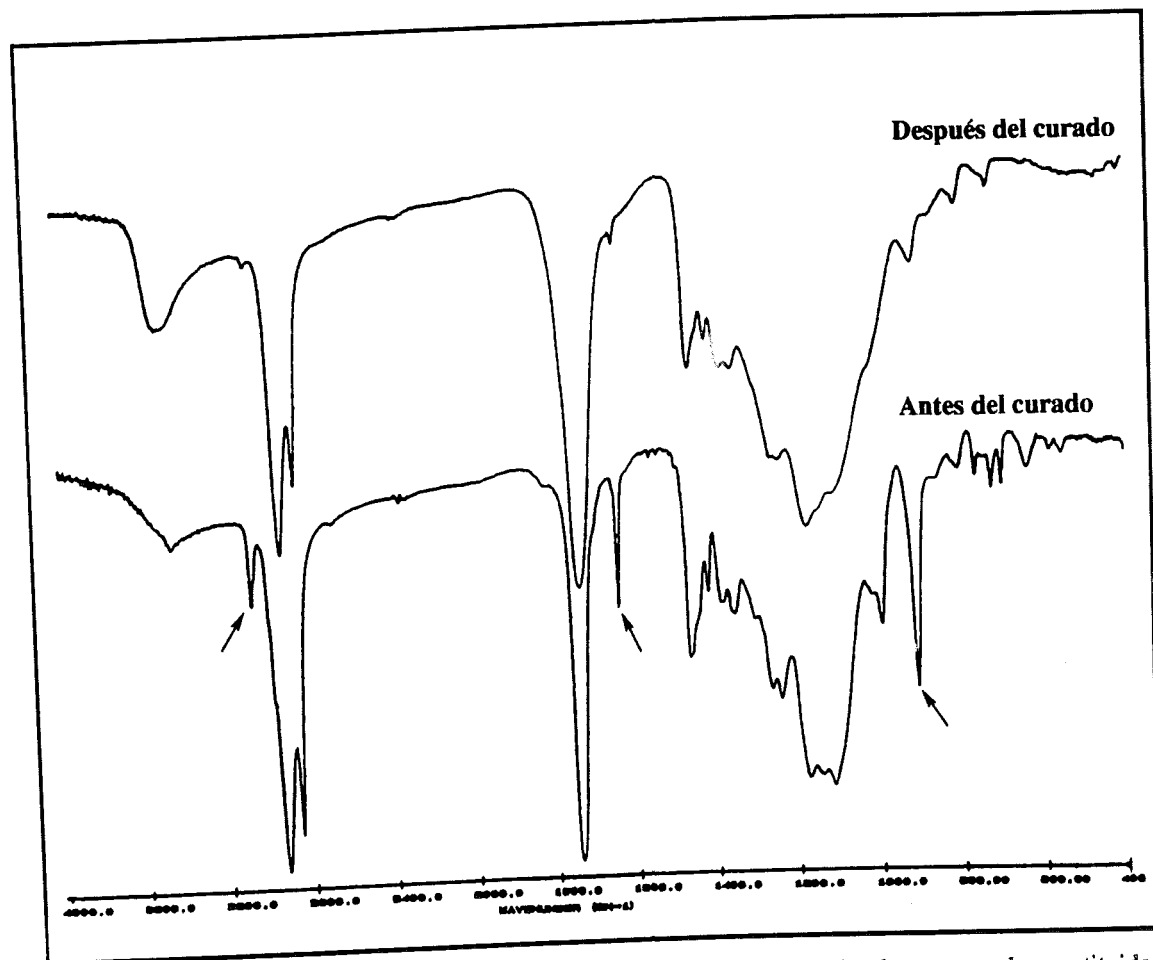


Figura 22.- Espectros IR, registrados antes y después del proceso de curado, de una mezcla constituida por PECH modificada con 10-undecenoato potásico (90%, exp. 17) y un 5% de peróxido de dicumilo.

En los derivados del ácido 10-undecenoico, es de destacar que, para el polímero modificado en una extensión intermedia (50%, exp. 18) las bandas características de doble enlace prácticamente desaparecieron tras el curado, mientras que en el polímero altamente modificado (90%, exp. 17), tal como muestra la figura 22, dichas bandas pudieron ser observadas, si bien se trataba de señales de escasa intensidad.

Este comportamiento ha de ser consecuencia de que a medida que progresa el curado, la red polimérica se hace paulatinamente más rígida, lo que lógicamente

dificulta que, en los polímeros muy modificados, se pueda producir la completa polimerización de todos los dobles enlaces.

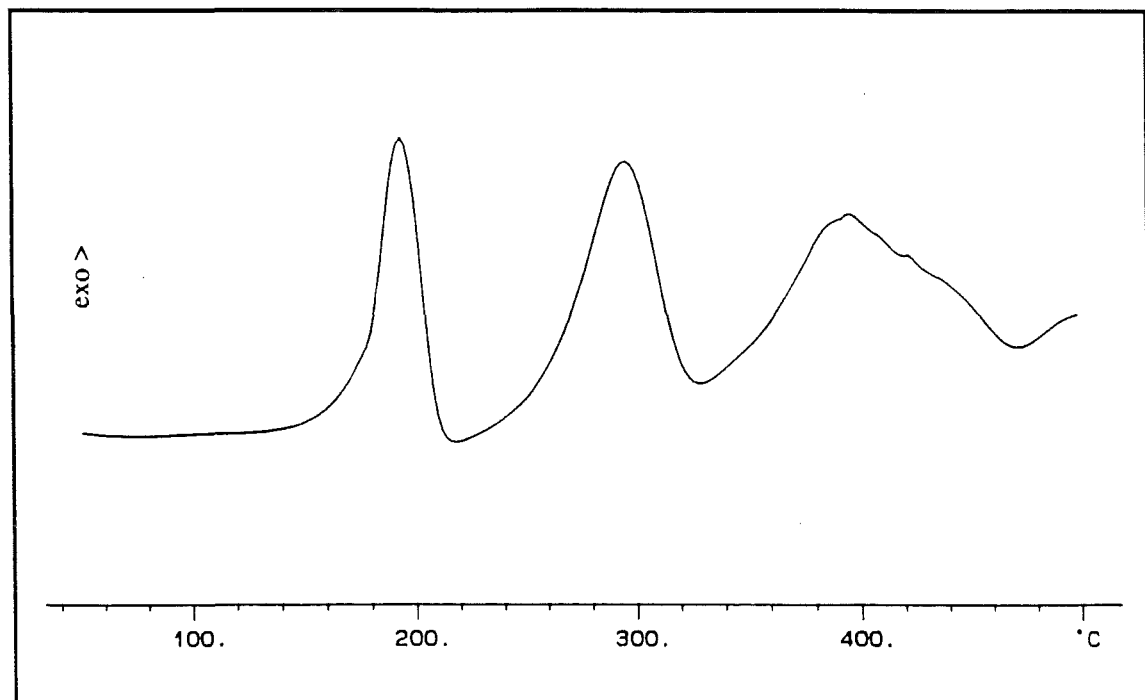
Asimismo, los polímeros derivados del ácido 4-pentenoico mostraron un comportamiento similar, aunque en este caso, la mencionada caída en la intensidad de las bandas características de doble enlace fue menos acusada. Ello ha de ser debido al mayor incremento en la rigidez de la red que, como consecuencia de la menor longitud de sus cadenas laterales, debe acompañar en este caso al proceso de polimerización de los dobles enlaces.

A continuación se planteó el entrecruzamiento de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos. Para ello, pareció razonable, en un principio, el uso de un 5% (en peso) de peróxido de dicumilo como iniciador de radicales, ya que esta cantidad había permitido el curado, de manera satisfactoria, de los derivados de los ácidos alifáticos.

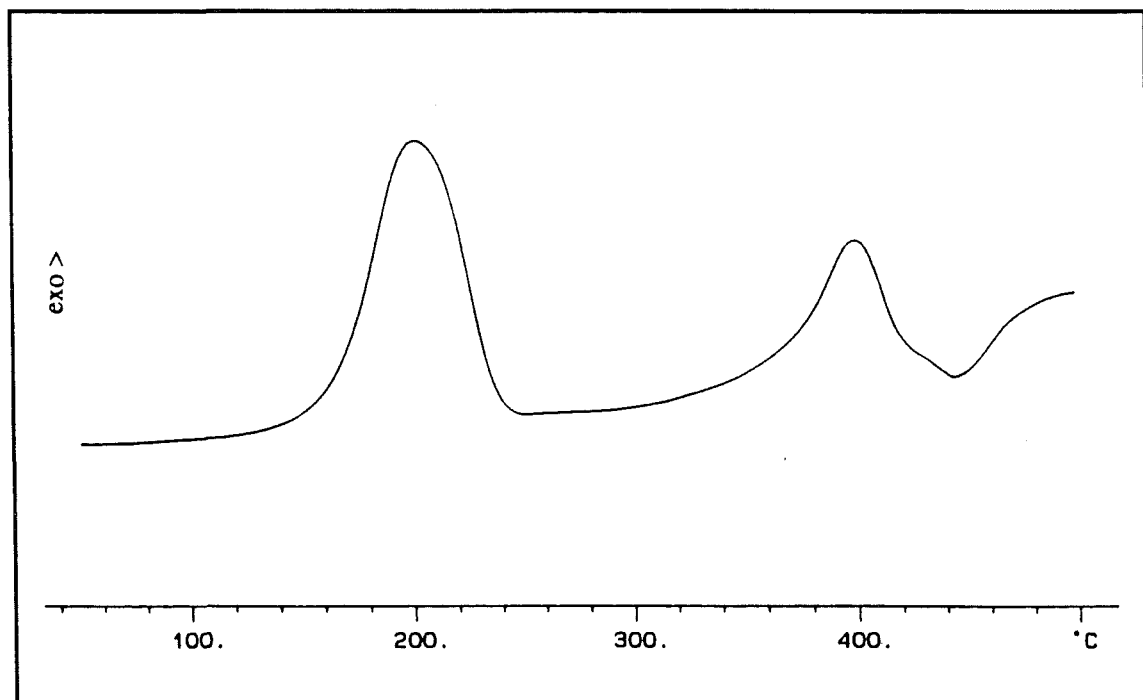
Así, se prepararon mezclas de algunos de los polímeros derivados de los ácidos aromáticos con un 5% (en peso) de peróxido de dicumilo, las cuales fueron sometidas, en un equipo DSC, a barridos dinámicos hasta descomposición (500 °C), observándose, en todos los casos, la aparición a 140-220 °C de la exoterma debida al proceso de entrecruzamiento catalizado. Posteriormente, nuevas porciones de estas mezclas se sometieron a un nuevo barrido dinámico hasta temperaturas ligeramente superiores a dicha exoterma de entrecruzamiento (220-240 °C), determinándose a continuación la  $T_g$  del material curado en un segundo barrido.

Es de destacar que mientras en la curva calorimétrica del polímero derivado del ácido 4-(2-propenoxi)benzoico (exp. 24) el proceso de entrecruzamiento catalizado se hallaba perfectamente separado de la reacción de transposición de Claisen (figura 23), para el derivado del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico (exp. 27) ambos procesos solapaban, dando lugar a una única exoterma (figura 24), lo que descartó el uso del peróxido de dicumilo como agente iniciador del proceso de entrecruzamiento en este último tipo de materiales.

Tal como muestra la tabla 15, para los polímeros derivados del ácido benzoico (exp. 24 y 25) el proceso de curado no supuso un incremento muy marcado del valor de la  $T_g$ . Por otro lado, el calor liberado en el proceso de entrecruzamiento catalizado ( $\Delta H_1$ ) fue más bien pequeño, si se compara con las energías liberadas en el entrecruzamiento de sus polímeros análogos obtenidos por modificación con los ácidos alifáticos, las cuales oscilaban entre 220 y 370 J/g. Todo esto, parece indicar



**Figura 23.-** Curva DSC, registrada a 20 °C/min, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con 4-(2-propenoxi)benzoato potásico (96%, exp. 24) con un 5% (en peso) de peróxido de dicumilo.



**Figura 24.-** Curva DSC, registrada a 20 °C/min, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxi)-2-naftoato potásico (88%, exp. 27) con un 5% (en peso) de peróxido de dicumilo.



que, para estos polímeros, el uso de un 5% (en peso) de peróxido de dicumilo conduce a la obtención de materiales no excesivamente entrecruzados.

Este hecho, se pudo confirmar para el polímero derivado del ácido 4-(2-propenoxi)benzoico (exp. 24), haciendo uso de los valores de energía liberados en el proceso de transposición de Claisen para los polímeros precursor y entrecruzado. De hecho, la relación entre estos valores constituye una buena estimación del porcentaje de dobles enlaces que no han polimerizado, ya que únicamente éstos últimos podrán experimentar la mencionada reacción de transposición. De este modo, se puso de manifiesto que, para este polímero, el porcentaje de dobles enlaces que permanecían inalterados tras el curado era considerable (tabla 15).

**Tabla 15.-** Estudios dinámicos de entrecruzamiento por DSC de algunos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos con un 5% (en peso) de peróxido de dicumilo.

Exp. nº	Cadena lateral	Grado de modificación (% en moles) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> del polímero curado (°C)	ΔT <sub>g</sub> (°C) <sup>b</sup>	ΔH1 (J/g) <sup>c</sup>	% de dobles enlaces no polimerizados <sup>d</sup>
24	4-(2-propenoxi) benzoato	96	9	9	111	67
25	4-(5-hexenoxi) benzoato	97	15	28	116	-
26	2-(tioalil) nicotinato	88	18	8	45	-

<sup>a</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de carbono (exp. 24 y 25) y de cloro (exp. 26).

<sup>b</sup> Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de T<sub>g</sub> para el polímero curado y su correspondiente precursor.

<sup>c</sup> Entalpía liberada en el proceso de entrecruzamiento catalizado por el peróxido de dicumilo. Dicho valor se expresa en julios por gramo de mezcla.

<sup>d</sup> Este valor corresponde a la relación entre las entalpías liberadas en la transposición de Claisen para el polímero curado y su correspondiente precursor.

Por otro lado, en el proceso de curado del polímero derivado del ácido 2-(tioalil)nicotínico (exp. 26) la energía liberada durante el entrecruzamiento catalizado (ΔH1) resultó ser muy pequeña, comparable de hecho al valor esperado si sólo hubiera tenido lugar la descomposición del iniciador (38 J/g)<sup>84</sup>. Esto parece indicar, que en este caso, la polimerización de los dobles enlaces, si tuvo lugar, fue sólo en una pequeña extensión.

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

Asimismo, tal como muestra la tabla 15, el tratamiento de este polímero con peróxido de dicumilo no supuso una elevada variación de su  $T_g$ ; siendo de destacar, por último, que el material "curado" obtenido de este modo presentaba una coloración muy oscura.

Todo esto parece ser indicativo de que, durante el tratamiento de este polímero con el peróxido de dicumilo, tiene lugar alguna reacción competitiva a la polimerización de alquenos, la cual debe provocar la desaparición del catalizador, impidiendo que éste se adicione a los dobles enlaces para iniciar la polimerización.

De hecho, en la literatura se halla descrito que el peróxido de benzóilo provoca la oxidación de los tioéteres a sulfóxidos<sup>85</sup>. En consecuencia, no parece descabellado suponer que en el presente caso se esté produciendo una reacción similar de oxidación provocada por el peróxido de dicumilo. Por tanto, parece que el uso de peróxidos como fuente de radicales debe ser descartado en el entrecruzamiento de los polímeros derivados del ácido 2-(tioalil)nicotínico.

En resumen, a excepción de los derivados de los ácidos 3-(2-propenoxi)-2-naftoico y 2-(tioalil)nicotínico, los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos pueden todos ellos ser entrecruzados por tratamiento a temperaturas relativamente bajas con peróxido de dicumilo, si bien parece que el uso de un 5% (en peso) de este iniciador de radicales no basta para alcanzar grados de entrecruzamiento elevados.

En principio, podría sorprender que la reacción de polimerización radicalaria de dobles enlaces, que cuando tiene lugar sobre un sustrato monomérico requiere muy pequeñas cantidades de iniciador de radicales (generalmente  $\leq 1\%$ ), precise en el presente caso del uso de cantidades relativamente elevadas.

Sin embargo, en todo proceso radicalario de polimerización, además de la reacción principal de crecimiento de la cadena, tienen lugar, en menor extensión, otros procesos competitivos, tales como las reacciones de recombinación de radicales o de abstracción de hidrógeno. Estas últimas reacciones pueden cobrar un mayor peso específico cuando la reacción principal, como ocurre en el presente caso, se ve dificultada debido a la escasa movilidad que poseen tanto los centros radicalarios en crecimiento como las olefinas, al hallarse ambos unidos a la matriz polimérica. En

<sup>85</sup> J. Drabowicz, P. Kielbasinski, M. Mikolajczyk, en *The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*. S. Patai, Z. Rappoport and C.M.J. Stirling (Ed.), John Wiley and Sons, New York (1988) p. 233.

consecuencia, no resulta extraño que la polimerización de estos dobles enlaces requiera el uso de cantidades mayores de iniciador de radicales.

Por otro lado, parece razonable suponer que a medida que aumenta la rigidez de la cadena polimérica, dada su menor movilidad, se precisen cantidades mayores de iniciador de radicales; por lo que no resulta ilógico, que los polímeros con unidades aromáticas laterales requieran para su entrecruzamiento cantidades mayores de iniciador de radicales que sus análogos con unidades alifáticas.

Por todo ello, se decidió realizar el entrecruzamiento de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos, con la sola excepción de los derivados de los ácidos 2-(tioalil)nicotínico y 3-(2-propenoxi)-2-naftoico, haciendo uso de una cantidad mayor de peróxido de dicumilo como fuente de radicales.

Así, se prepararon mezclas de cada uno de estos polímeros con un 10% de peróxido de dicumilo, y éstas se sometieron a diferentes calentamientos dinámicos en un equipo DSC. Dichos tratamientos permitieron la determinación de las energías liberadas en los procesos de curado catalizado y, en su caso, en las reacciones de transposición de Claisen, así como de las temperaturas de transición vítrea de los correspondientes materiales entrecruzados, los cuales resultaron ser, en todos los casos, completamente insolubles en los disolventes habituales (tabla 16).

Es de destacar que el uso de proporciones de iniciador de radicales mayores del 10% no parecía razonable, ya que la utilización de cantidades muy elevadas de catalizador, debe conllevar la incorporación a la matriz polimérica de gran cantidad de restos orgánicos provenientes de la descomposición del iniciador, lo que podría afectar negativamente las propiedades del material entrecruzado.

Como se puede observar en las tablas 15 y 16, el uso de un 10% de peróxido de dicumilo como iniciador de radicales condujo a la obtención de materiales algo más entrecruzados que los obtenidos al utilizar un 5% de este catalizador, ya que las diferencias observadas entre los valores de  $T_g$  del polímero entrecruzado y su correspondiente precursor resultaron ser, en el presente caso, algo más acusadas. Asimismo, al utilizar un 10% de iniciador también las energías liberadas en el proceso de entrecruzamiento catalizado ( $\Delta H_1$ ) se vieron sensiblemente incrementadas.

Cabe mencionar que el polímero que muestra al entrecruzar un menor incremento de  $T_g$  es el derivado del ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico (exp. 28), el cual, asimismo, es el que liberó una menor cantidad de energía durante el proceso de

curado catalizado ( $\Delta H_1$ ). Todo ello parece indicar que el grado de entrecruzamiento alcanzado en el curado de este polímero debe ser mínimo, lo cual es perfectamente concordante con la elevada rigidez de su estructura.

**Tabla 16.-** Estudios dinámicos de entrecruzamiento por DSC de algunos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos con un 10% (en peso) de peróxido de dicumilo.

Exp. nº	Cadena lateral	Grado de modificación (% en moles) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> del polímero curado (°C)	$\Delta T_g$ (°C) <sup>b</sup>	$\Delta H_1$ (J/g) <sup>c</sup>	% de dobles enlaces no polimerizados <sup>d</sup>
24	4-(2-propenoxi) benzoato	96	42	42	216	55
25	4-(5-hexenoxi) benzoato	97	40	53	175	-
28	3-(5-hexenoxi)-2-naftoato	78	26	18	119	-
29	4-(2-propenoxi) benzoato <sup>e</sup>	50	23	20	132	60
30	4-(5-hexenoxi) benzoato <sup>f</sup>	55	35	44	211	-

<sup>a</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de carbono (exp. 24 y 25), análisis elemental de cloro (exp. 28) y RMN de <sup>1</sup>H (exp. 29 y 30).

<sup>b</sup> Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de T<sub>g</sub> para el polímero curado y su correspondiente precursor.

<sup>c</sup> Entalpía liberada en el proceso de entrecruzamiento catalizado por el peróxido de dicumilo. Dicho valor se expresa en julios por gramo de mezcla.

<sup>d</sup> Este valor corresponde a la relación entre las entalpías liberadas en la transposición de Claisen para el polímero curado y su correspondiente precursor.

<sup>e</sup> Este polímero contiene además un 47% de grupos benzoato laterales.

<sup>f</sup> Este polímero contiene además un 38% de grupos benzoato laterales.

En los derivados del ácido 4-(2-propenoxi)benzoico (exp. 24 y 29), la comparación entre las entalpías liberadas durante la reacción de transposición de Claisen en los polímeros lineales y sus correspondientes materiales entrecruzados permitió acceder a una estimación del porcentaje de dobles enlaces que habían polimerizado, el cual en ninguno de los casos superó el 50%.

A continuación, se planteó la posibilidad de estudiar el entrecruzamiento de estos polímeros mediante espectroscopía infrarroja. Ahora bien, por un lado, en los derivados del ácido 4-(2-propenoxi)benzoico (exp. 24 y 29) este estudio se veía dificultado por la proximidad existente en DSC entre la exoterma debida al

entrecruzamiento catalizado y la debida a la transposición de Claisen (figura 23, pág. 92), lo que hacía que fuera prácticamente imposible conseguir el completo curado de un film de estos polímeros sin que dicha transposición tuviera lugar en una extensión considerable.

Por otro lado, en el espectro infrarrojo del polímero derivado del ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico todas las bandas características del doble enlace terminal solapaban con otras provenientes del anillo de naftaleno<sup>86</sup>, por lo que no era posible el seguimiento de la reacción de entrecruzamiento mediante esta técnica.

En consecuencia, únicamente el entrecruzamiento catalizado de los polímeros derivados del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico era susceptible de ser estudiado mediante espectroscopía infrarroja. Así, se preparó un film sobre una pastilla de KBr, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico (exp. 25) con un 10% de peróxido de dicumilo, y se registraron sus correspondientes espectros IR antes y después de proceder a su curado por tratamiento a 210 °C durante dos horas.

Tal como muestra la figura 25, el entrecruzamiento de este polímero supuso una reducción importante de las bandas características de alqueno, las cuales aparecían situadas a 1641 (tensión C=C) y 911 cm<sup>-1</sup> (deformación fuera del plano del grupo =CH). Ahora bien, de la observación del espectro IR del polímero curado se desprende que, en dicho material, permanecen todavía un número en absoluto despreciable de dobles enlaces sin polimerizar.

Como se ha mencionado anteriormente, el entrecruzamiento iniciado del polímero derivado del ácido 2-(tioalil)nicotínico no pudo llevarse a cabo por tratamiento con peróxido de dicumilo, ya que los peróxidos parece que pueden dar lugar a reacciones de oxidación del grupo tioéter. En consecuencia, pareció razonable plantearse, para este polímero, la utilización de algún otro tipo de iniciador de radicales diferente de los peróxidos, lo que llevó a la elección del AIBN como catalizador de la reacción de curado.

Por otro lado, el peróxido de dicumilo también resultó ser un iniciador de radicales inadecuado para el entrecruzamiento del polímero derivado del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico, ya que, tal como mostró la figura 24 (pág. 92), la exoterma de entrecruzamiento promovida por este iniciador solapaba, en este polímero, con la exoterma debida a la reacción de transposición de Claisen. También en este caso, el

<sup>86</sup> L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Vol. 1, 3<sup>rd</sup> Edition, Chapman and Hall, London (1975) p. 72-96.

uso del AIBN como catalizador parecía constituir una buena alternativa al peróxido de dicumilo, ya que la descomposición térmica de este último iniciador se produce a temperaturas superiores a las que tiene lugar el proceso de descomposición del AIBN<sup>87</sup>.

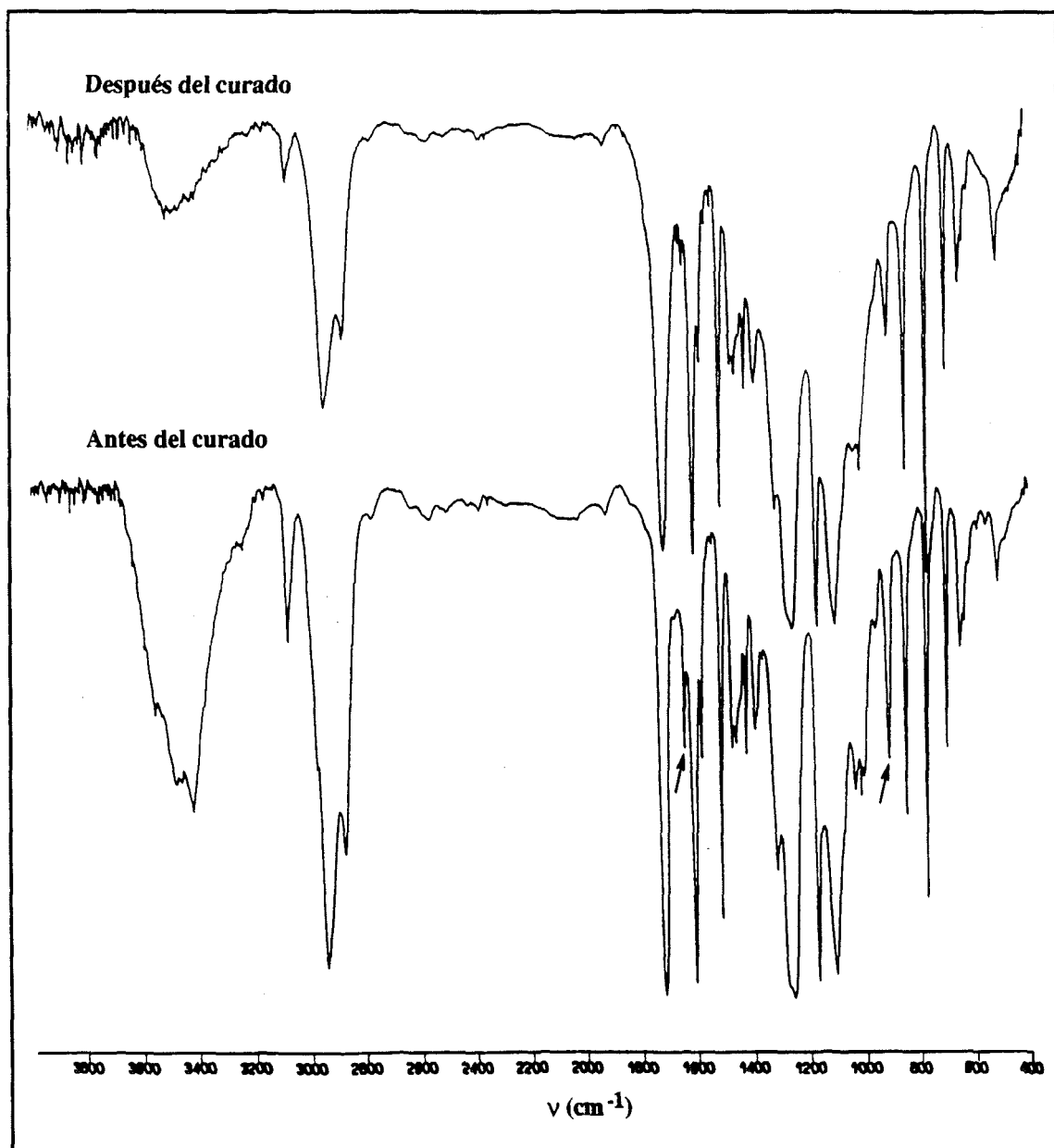


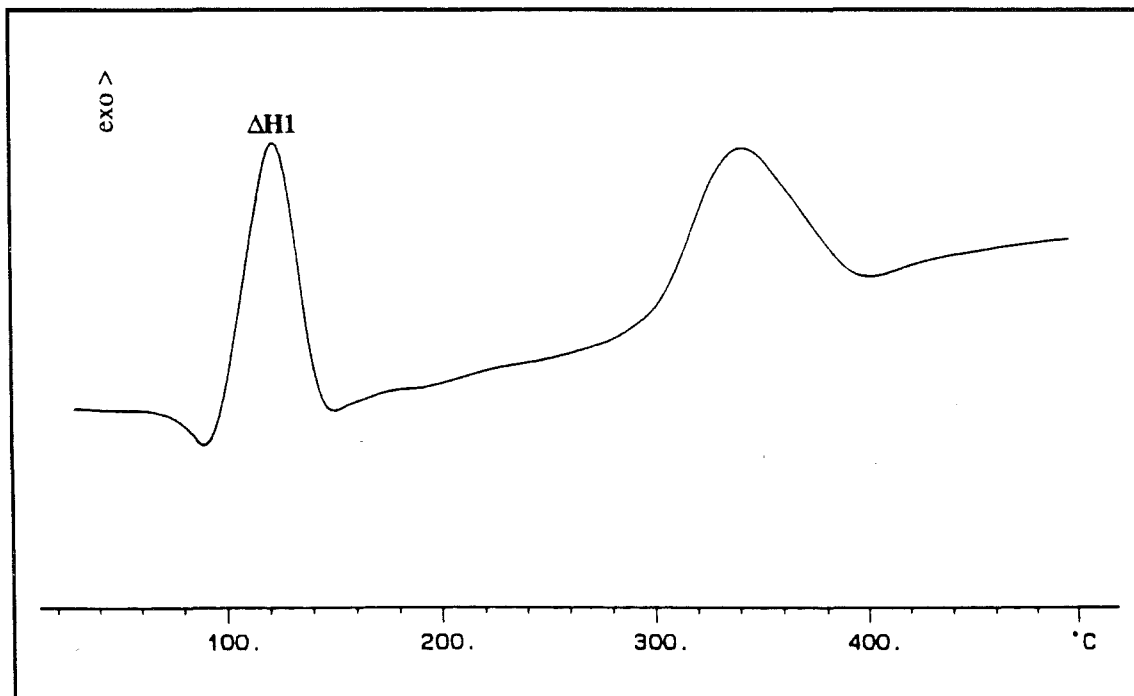
Figura 25.- Espectros IR, registrados antes y después del proceso de curado, de una mezcla constituida por PECH modificada con 4-(5-hexenoxi)benzoato potásico (97%, exp. 25) y un 10% de peróxido de dicumilo.

<sup>87</sup> K.E.J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.* **11** (1967) 1617.

En consecuencia, se procedió a la preparación de mezclas de cada uno de estos polímeros con un 10% (en peso) de AIBN, realizándose a continuación, con dichas mezclas, una serie de estudios dinámicos de entrecruzamiento en un equipo DSC.

La elección de esta cantidad tan elevada de iniciador se realizó en base a los resultados obtenidos en el entrecruzamiento del resto de derivados aromáticos con peróxido de dicumilo, y teniendo en cuenta que el AIBN, tal como ya se ha indicado, había mostrado una menor actividad en el estudio de elección del catalizador que se había realizado con uno de los polímeros derivados del ácido 10-undecenoico.

En las figuras 26 y 27 se muestran las curvas calorimétricas registradas a 20 °C/min para cada una de estas mezclas, pudiéndose observar que en ambos casos aparece una exoterma localizada a 80-150 °C, la cual es sin duda debida a los procesos de entrecruzamiento catalizado y de descomposición del iniciador ( $\Delta H_1$ ). Por otro lado, en la figura 27 se hace evidente que el AIBN permite el entrecruzamiento del polímero derivado del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico sin que tenga lugar, al menos en una extensión relevante, la transposición de Claisen.



**Figura 26.-** Curva DSC, registrada a 20 °C/min, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con 2-(tioalil)nicotinato potásico (88%, exp. 26) con un 10% (en peso) de AIBN.

Se procedió a continuación al curado de dichos polímeros por calentamiento de las correspondientes mezclas hasta temperaturas ligeramente superiores a la exoterma de entrecruzamiento iniciado, determinándose posteriormente las temperaturas de transición vítrea de los productos curados en un segundo tratamiento dinámico.

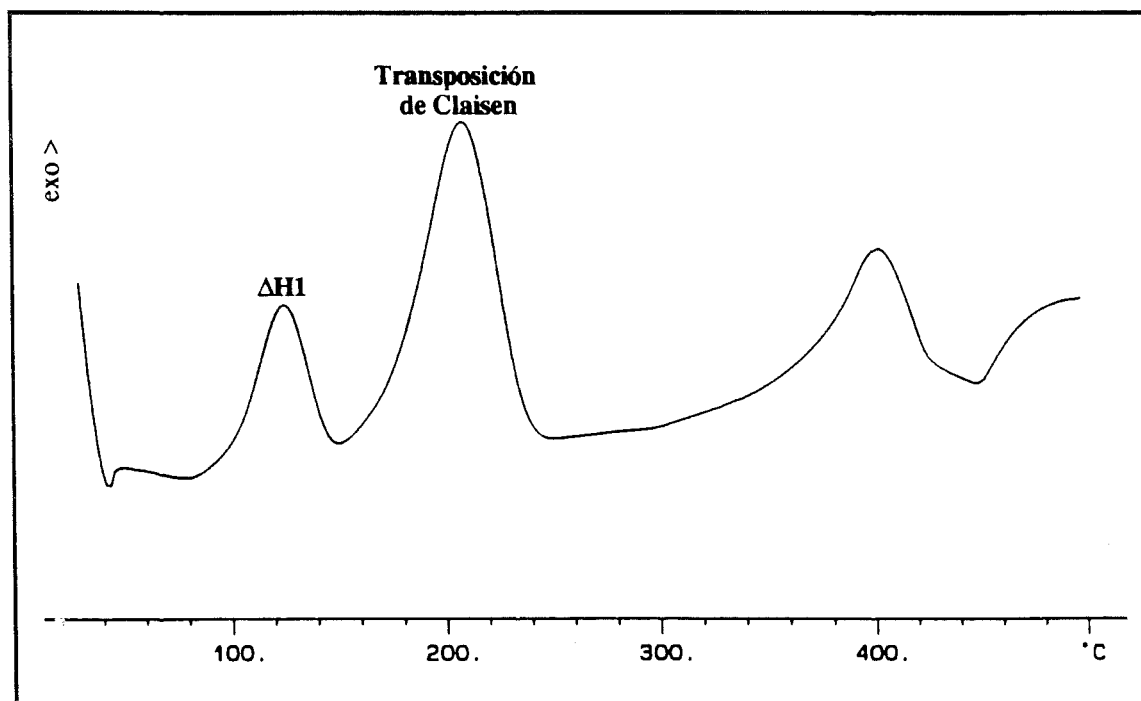


Figura 27.- Curva DSC, registrada a 20 °C/min, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxi)-2-naftoato potásico (88%, exp. 27) con un 10% (en peso) de AIBN.

Es de destacar que el entrecruzamiento no supuso, en ninguno de estos casos, un incremento detectable del valor de la  $T_g$  del material curado con respecto al de su polímero precursor, lo que hizo sospechar que, la polimerización de los dobles enlaces, si había tenido lugar, era sólo en una pequeña extensión. Este hecho pudo confirmarse al realizar pruebas de solubilidad de los polímeros entrecruzados, los cuales, si bien resultaron ser insolubles en todos los disolventes ensayados, se hinchaban bastante bien, lo que es indicativo de que el grado de entrecruzamiento alcanzado no era muy elevado.

En el mismo sentido apuntaban los valores de energía liberada durante el proceso de entrecruzamiento catalizado ( $\Delta H_1$ ), los cuales, tal como muestra la tabla 17, resultaron ser, bien comparables (exp. 27), o sólo ligeramente superiores (exp. 26), al valor esperado si únicamente hubiera tenido lugar la descomposición del



iniciador (118 J/g), ya que la entalpía de este último proceso es, según la literatura<sup>88</sup>, de 1297 J/g de AIBN.

**Tabla 17.-** Estudios dinámicos de entrecruzamiento por DSC de algunos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos con un 10% (en peso) de AIBN.

Exp. nº	Cadena lateral	Grado de modificación (% en moles) <sup>a</sup>	$\Delta T_g$ (°C) <sup>b</sup>	$\Delta H_1$ (J/g) <sup>c</sup>	% de dobles enlaces no polimerizados <sup>d</sup>
26	2-(tioalil) nicotinato	88	$\approx 0$	167	-
27	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	88	$\approx 0$	119	94

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

<sup>b</sup> Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de  $T_g$  para el polímero curado y su correspondiente precursor.

<sup>c</sup> Entalpía liberada en el proceso de entrecruzamiento catalizado por el AIBN. Dicho valor se expresa en julios por gramo de mezcla.

<sup>d</sup> Este valor corresponde a la relación entre las entalpías liberadas en la transposición de Claisen para el polímero curado y su correspondiente precursor.

Por último, para el polímero derivado del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico, la comparación entre las energías liberadas en la transposición de Claisen antes y después del proceso de curado llevó a la conclusión de que únicamente un 6% de los dobles enlaces habían polimerizado (tabla 17).

Cabe decir que, de entre estos dos polímeros, el único que presentaba en el espectro infrarrojo bandas características del doble enlace  $CH=CH_2$  perfectamente separadas de otras debidas al anillo aromático era el polímero derivado del ácido 2-(tioalil)nicotínico. En consecuencia, se propuso el seguimiento mediante espectroscopía IR de la reacción de curado de este polímero con AIBN, pudiéndose observar que el espectro infrarrojo de la mezcla formada por este polímero y un 10% de AIBN no sufría alteraciones apreciables al ser sometida dicha mezcla a un tratamiento a 160 °C durante dos horas.

De todo lo anterior se puede concluir que, para los dos polímeros estudiados, si bien el AIBN parecía catalizar la polimerización de los dobles enlaces, el grado de entrecruzamiento alcanzado fue sin embargo bastante pequeño.

<sup>88</sup> J.M. Bessière, B. Boutevin, O. Loubet, *Polym. Bull.* 30 (1993) 545.

Dadas las marcadas diferencias estructurales existentes entre estos dos polímeros, pareció razonable suponer que la causa de esta escasa efectividad en la polimerización tuviera su origen en el propio AIBN, ya que, de hecho, en el estudio de elección del catalizador que se había realizado con uno de los polímeros derivados del ácido 10-undecenoico, el AIBN ya había mostrado poseer una menor actividad que el peróxido de dicumilo.

Una posible explicación para esta menor efectividad como agente de curado que parece poseer el AIBN con respecto al peróxido de dicumilo, podría ser su menor temperatura de descomposición, ya que a medida que disminuye la temperatura también lo hace la movilidad de la cadena polimérica. En consecuencia, parece lógico que los curados que tienen lugar a temperaturas más bajas vengán acompañados de un mayor porcentaje de las reacciones competitivas a la polimerización de alquenos, disminuyendo, por tanto, el grado de entrecruzamiento alcanzado<sup>36</sup>.

Con el objetivo de comprobar hasta qué punto el bajo grado de entrecruzamiento alcanzado en los curados con AIBN era dependiente del propio iniciador, se decidió estudiar el entrecruzamiento catalizado por el AIBN de alguno de los polímeros cuyo curado hubiera podido ser realizado con peróxido de dicumilo.

Así, una mezcla formada por el polímero derivado del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico (exp. 25) y un 10% de AIBN fue sometida, en un equipo DSC, a un calentamiento hasta 240 °C, determinándose a continuación en un segundo barrido la  $T_g$  del material entrecruzado así obtenido.

Es de destacar que en este caso el proceso de curado vino acompañado de un aumento considerable del valor de la  $T_g$  ( $\Delta T_g = 23$  °C), el cual sin embargo no fue tan marcado como el que se había observado tras el curado de este polímero con un 10% de peróxido de dicumilo ( $\Delta T_g = 53$  °C).

Por otro lado, al someter un film de la mezcla formada por este polímero y un 10% de AIBN a un tratamiento a 160 °C durante dos horas, la espectroscopía infrarroja puso de manifiesto que el proceso de curado venía acompañado de un descenso importante de las bandas características del doble enlace C=C (1641 y 911  $\text{cm}^{-1}$ ), siendo de hecho el espectro IR del polímero curado con un 10% de AIBN aparentemente idéntico al obtenido para el polímero curado con un 10% de peróxido de dicumilo (figura 25).

<sup>36</sup> O. Nuyken, R. Weidner, R.H. Schuster, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 459.

En consecuencia, parece que si bien el AIBN posee una menor actividad que el peróxido de dicumilo, los extremadamente bajos grados de entrecruzamiento alcanzados en las reacciones de curado de los polímeros derivados de los ácidos 2-(tioalil)nicotínico y 3-(2-propenoxi)-2-naftoico han de ser debidos, además, a la propia estructura de los mismos.

De hecho, en el curado del polímero derivado del ácido 2-(tioalil)nicotínico no es difícil de creer que la polimerización de los dobles enlaces sea únicamente un proceso minoritario, ya que la presencia del átomo de azufre hace que puedan tener lugar multitud de procesos radicalarios competitivos, tales como ruptura de enlaces C-S, formación de puentes disulfuro, abstracción de hidrógeno en las posiciones vecinas al azufre, etc<sup>89,90</sup>. Sin embargo, en el curado del derivado del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico resulta mucho más inexplicable el bajo grado de entrecruzamiento alcanzado, aunque lógicamente, la escasa movilidad que debe presentar dicho polímero como consecuencia de la elevada rigidez de sus unidades laterales, debe dificultar sensiblemente la polimerización de los dobles enlaces.

De todo lo hasta aquí expuesto, resulta concluyente que, en el entrecruzamiento de los polímeros derivados de los ácidos aromáticos, incluso en el mejor de los casos, quedaron sin polimerizar porcentajes importantes de dobles enlaces, lo cual, como ya se ha indicado anteriormente, ha de ser debido principalmente a la escasa movilidad que deben presentar dichos polímeros.

Por ello, se planteó seguidamente el estudio de la reacción de curado de estos polímeros en presencia de algún monómero reactivo, el cual, además de copolimerizar, actuara de plastificante, disminuyendo las interacciones entre cadenas poliméricas y aumentando, en consecuencia, la movilidad de éstas.

Así, se prepararon mezclas de dos de los polímeros derivados de los ácidos aromáticos (exp. 24 y 27, tabla 18) con un 10% de iniciador de radicales (peróxido de dicumilo o AIBN) y un 10% de 10-undecenoato de etilo, las cuales seguidamente fueron sometidas a un curado dinámico en un equipo DSC.

Tal como muestra la tabla 18, en los dos polímeros estudiados el porcentaje de dobles enlaces no polimerizados, aun siendo alto, fue sensiblemente inferior al

<sup>89</sup> B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*. Pergamon Press, Oxford (1986) p. 104-106.

<sup>90</sup> L. Lunazzi, G.F. Pedulli, en *Studies in Organic Chemistry. Organic Sulfur Chemistry. Theoretical and Experimental Advances*. F. Bernardi, I.G. Csizmadia and A. Mangini (Ed.), Elsevier Science Publ., Amsterdam (1985) p. 484.

valor obtenido en los curados análogos realizados en ausencia de 10-undecenoato de etilo (tablas 16 y 17).

Por otro lado, la  $T_g$  del producto curado obtenido por entrecruzamiento del polímero con unidades laterales 4-(2-propenoxi)benzoato, si bien era mayor que la de su polímero precursor, no presentó ningún aumento apreciable respecto al valor obtenido al realizar dicho curado en ausencia del alqueno monomérico (tabla 16). Asimismo, la  $T_g$  del polímero resultante del curado del derivado del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico, no sólo no fue mayor que la de su polímero precursor, sino que resultó ser marcadamente inferior.

**Tabla 18.-** Estudios dinámicos de entrecruzamiento por DSC de mezclas de algunos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos aromáticos con un 10% (en peso) de 10-undecenoato de etilo y un 10% (en peso) de iniciador de radicales<sup>a</sup>.

Exp. nº	Cadena lateral	Grado de modificación (% en moles) <sup>b</sup>	$T_g$ del material curado (°C) <sup>c</sup>	$\Delta T_g$ (°C) <sup>d</sup>	$\Delta H_1$ (J/g) <sup>e</sup>	% de dobles enlaces no polimerizados <sup>f</sup>
24	4-(2-propenoxi)benzoato	96	42 (0)	74	257	44
27	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	88	8 (35)	16	117	84

<sup>a</sup> Los iniciadores de radicales utilizados fueron peróxido de dicumilo (exp. 24) y AIBN (exp. 27).

<sup>b</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (exp. 24) y de carbono (exp. 27).

<sup>c</sup> Entre paréntesis se indica la  $T_g$  del polímero precursor.

<sup>d</sup> Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de  $T_g$  del material curado y de su correspondiente mezcla precursora.

<sup>e</sup> Entalpía liberada en el proceso de entrecruzamiento catalizado. Dicho valor se expresa en julios por gramo de mezcla.

<sup>f</sup> Este valor corresponde a la relación entre las entalpías liberadas en la transposición de Claisen para el polímero curado y su correspondiente precursor.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que, si bien el uso del 10-undecenoato de etilo como comonomero conlleva un ligero aumento en el grado de entrecruzamiento alcanzado, esto no se manifiesta en los valores obtenidos para las temperaturas de transición vítrea, ya que la elevada flexibilidad de este monómero debe contrarrestar en parte el aumento de la  $T_g$  que suele acompañar a los procesos de entrecruzamiento.

Finalmente, se procedió al análisis, por termogravimetría, de la estabilidad térmica de todos aquellos materiales entrecruzados, que habían sido obtenidos

mediante curado catalizado de los polímeros derivados de la PECH con unidades aromáticas laterales.

**Tabla 19.-** Parámetros termogravimétricos de los materiales termoestables obtenidos por curado dinámico, en un equipo DSC, de los polímeros derivados de la PECH con grupos aromáticos laterales<sup>a</sup>.

Exp. nº	Cadena lateral		Grado de modificación (% en moles) <sup>b</sup>	T inicio (°C) <sup>c</sup>	T máxima (°C) <sup>d</sup>	Residuo a 700 °C (%)
24	4-(2-propenoxi) benzoato	no curado	96	391	437	21.8
		curado		392	444	15.9
		curado <sup>e</sup>		403	463	14.2
25	4-(5-hexenoxi) benzoato	no curado	97	391	455	8.2
		curado		393	477	6.9
26	2-(tioalil) nicotinato	no curado	88	313	346	17.2
		curado		326	411	14.4
27	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	no curado	88	382	448	7.4
		curado		384	454	6.2
		curado <sup>e</sup>		390	456	6.3
28	3-(5-hexenoxi)-2-naftoato	no curado	78	390	451	3.2
		curado		376	447	2.9
29	4-(2-propenoxi) benzoato <sup>f</sup>	no curado	50	386	421	18.8
		curado		391	440	11.2
30	4-(5-hexenoxi) benzoato <sup>g</sup>	no curado	55	379	414	8.9
		curado		378	444	8.4

<sup>a</sup> En todos los casos se utilizó un 10% (en peso) de iniciador de radicales: peróxido de dicumilo (exp. 24, 25 y 28-30) o AIBN (exp. 26 y 27).

<sup>b</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de carbono (exp. 24 y 25), análisis elemental de cloro (exp. 26-28) y RMN de <sup>1</sup>H (exp. 29 y 30).

<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>e</sup> En estas experiencias se adicionó, además del iniciador, un 10% (en peso) de 10-undecenoato de etilo.

<sup>f</sup> Este polímero contiene además un 47% de grupos benzoato laterales.

<sup>g</sup> Este polímero contiene además un 38% de grupos benzoato laterales.

Como se puede observar en la tabla 19, el proceso de curado vino acompañado, en los casos más favorables, de un ligero aumento de la estabilidad

térmica del material, siendo destacable que para algún polímero (exp. 24), dicho incremento resultó ser casi imperceptible. Este comportamiento, del todo análogo al observado en los derivados de la PECH con unidades alifáticas laterales, ha de ser debido, como ya ha sido mencionado, a que, independientemente de que el polímero haya sido o no previamente curado, en el momento de iniciarse la pérdida de peso nos hallamos igualmente ante un material entrecruzado.

Es digno de mención el comportamiento mostrado por el polímero derivado del ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico (exp. 28), cuyo curado supuso una sensible disminución de la estabilidad térmica del material, constituyendo, de hecho, un claro ejemplo de como la utilización de cantidades muy elevadas de catalizador (10%) puede afectar negativamente a las propiedades finales del producto entrecruzado.

Por último, cabe mencionar que la utilización de un 10% (en peso) de 10-undecenoato de etilo como comonomero llevó a la obtención de polímeros entrecruzados sólo ligeramente más estables térmicamente que sus análogos obtenidos en ausencia de este compuesto, lo que de hecho, es perfectamente concordante con los pequeños incrementos en el grado de entrecruzamiento alcanzado que, tal como se ha comentado anteriormente, acompañan a la utilización de dicho comonomero.

## Determinación de los parámetros cinéticos

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica excelente para la determinación de los parámetros cinéticos de cualquier proceso que suponga un intercambio importante de energía, y en particular de los procesos de curado de polímeros entrecruzables. De hecho, dichos parámetros, que constituyen una información muy valiosa para el establecimiento en la práctica de las condiciones óptimas de curado, pueden ser obtenidos tanto a partir de estudios de DSC isotérmicos, como de estudios dinámicos<sup>91</sup>.

Un primer método de obtención de los parámetros cinéticos a partir de datos de DSC (en adelante "método isotérmico"), se basa en el registro de una serie de curvas isotérmicas a diferentes temperaturas, a partir de las cuales es posible determinar el orden de reacción y la energía de activación del proceso, ya que el DSC, permite el registro simultáneo de la velocidad de reacción y de la entalpía liberada, siendo esta última proporcional al grado de avance de la reacción.

Por otro lado, dos son los métodos principales que se basan en el análisis de curvas de DSC dinámicas.

En el primero de ellos (en adelante "método dinámico A"), la obtención de los parámetros cinéticos se realiza en base al análisis de una única curva de DSC. De hecho, de una curva dinámica se puede extraer toda la información cinética necesaria, puesto que para cada temperatura se dispone del valor de  $dH/dt$  y de la entalpía liberada hasta ese momento ( $\Delta H$ ), lo que permite el cálculo de la constante cinética ( $k$ ) para cada temperatura. A partir de los valores de esta última magnitud es inmediata la obtención de la energía de activación, simplemente haciendo uso de la expresión de Arrhenius.

Cabe decir que este método presenta el inconveniente de que su aplicación requiere el conocimiento previo del orden de reacción, siendo necesaria su suposición, en el caso de que se desconozca su verdadero valor.

Por otro lado, tanto el método isotérmico como el método dinámico A precisan que la curva de DSC esté bien definida, y no presente superposición entre procesos. Esto es debido a que ambos métodos se fundamentan en la utilización de la

---

<sup>91</sup> R.B. Prime, en *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. E.A. Turi (Ed.), Academic Press, London (1981) p. 435.

entalpía total de reacción (la cual se determina por integración de la curva de DSC), siendo necesario, por tanto, que esta magnitud sea lo más precisa posible.

El segundo método dinámico (en adelante "método dinámico B") se fundamenta en el hecho de que la temperatura correspondiente al máximo de la exoterma varía de forma predecible con la velocidad de calentamiento. Así, la aplicación de este método implica el registro de curvas calorimétricas a diferentes velocidades de calentamiento, obteniéndose, en consecuencia, para cada velocidad ( $v$ ) su correspondiente temperatura del máximo de la exoterma ( $T_p$ ).

En la literatura existen varias expresiones que relacionan  $v$  y  $T_p$  con los parámetros cinéticos, en concreto con la energía de activación ( $E_a$ ) y con el factor preexponencial de Arrhenius ( $A$ ). De entre ellas, son de destacar las desarrolladas por Ozawa<sup>92,93</sup> y Kissinger<sup>94</sup>.

La expresión de Ozawa (ecuación 2), en la cual  $R$  es la constante de los gases perfectos, permite el cálculo de la energía de activación a partir del valor de la pendiente de la recta obtenida al representar  $\ln v$  frente a  $1/T_p$  para cada una de las curvas de DSC registradas a diferentes velocidades de calentamiento.

$$E_a = \frac{-R\Delta \ln v}{1.052\Delta(1/T_p)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Por otro lado, la expresión de Kissinger (ecuación 3), la cual fue estrictamente deducida para reacciones de primer orden, permite no sólo acceder a la energía de activación del proceso, sino también al valor del factor preexponencial de Arrhenius. Para ello, basta representar  $\ln[v/(T_p)^2]$  frente a  $1/T_p$  para cada una de las velocidades de calentamiento ensayadas, obteniéndose la  $E_a$  a partir del valor de la pendiente de la recta así obtenida, mientras que  $A$  se determina a partir de la correspondiente ordenada en el origen.

$$\ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad \text{Ecuación 3}$$

<sup>92</sup> T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** (1965) 1881.

<sup>93</sup> T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **2** (1970) 301.

<sup>94</sup> H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29** (1959) 1702.



Cabe mencionar que el método dinámico B no requiere, como ocurría con el método dinámico A, el conocimiento previo del orden de reacción. Por otro lado, la aplicación de este método precisa únicamente que el pico de la exoterma esté bien definido, por lo que resulta ser el único método aplicable para el estudio cinético de aquellos sistemas en los cuales se produce la superposición de diferentes procesos, o bien cuando la línea base no se recupera tras la exoterma.

Teniendo en cuenta lo hasta aquí expuesto, se planteó el estudio, mediante calorimetría diferencial de barrido, de la cinética de las reacciones de curado, térmicas y catalizadas, para los derivados de la PECH que habían sido anteriormente entrecruzados.

Cabe destacar que en este caso, como ocurre para la mayoría de reacciones que tienen lugar a través de mecanismos radicalarios, el uso del método isotérmico resultó ser totalmente inadecuado. Ello fue debido a que, la elevada velocidad de reacción que caracteriza a este tipo de procesos, hace que antes de que el calorímetro se halle totalmente estabilizado, ya se haya liberado una considerable cantidad de energía, lo que provoca que los valores de entalpía determinados a partir de barridos isotérmicos sean poco fiables.

Por otro lado, para el estudio cinético del proceso de entrecruzamiento térmico, el método dinámico A hubo de ser también descartado. Ello fue debido a que dicho proceso solapaba, en todos los casos, con la reacción de degradación, por lo que su exoterma no recuperaba la línea base tras el curado, impidiendo que pudieran obtenerse valores de entalpía suficientemente fiables.

En consecuencia, el único método en principio aplicable a la determinación de los parámetros cinéticos de las reacciones térmicas de entrecruzamiento era el método dinámico B. Sin embargo, si se observa la figura 14 (pág. 58) se llega a la conclusión, generalizable por otro lado al resto de polímeros estudiados, de que el proceso de pérdida de peso en TGA se inicia a temperaturas muy cercanas al máximo de la exoterma en DSC, lo que hacía temer que la posición de dicho máximo pudiera verse afectada por el proceso de degradación de la cadena polimérica.

A pesar de ello, se decidió aplicar el método dinámico B y las expresiones deducidas por Ozawa y Kissinger, a la determinación de los parámetros cinéticos asociados al proceso de entrecruzamiento térmico, para algunos de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con los ácidos alifáticos (exp. 17-22). De este modo, se obtuvieron una serie de valores de energía de activación que no parecían mostrar ningún tipo de tendencia relacionada, bien con el grado de modificación, bien

con la estructura de la cadena lateral introducida, lo que vino a confirmar que dichas energías de activación estaban realmente asociadas a un proceso complejo, fruto de la superposición entre el entrecruzamiento térmico y el proceso de degradación del polímero, careciendo en consecuencia de sentido su determinación.

Por el contrario, la curva exotérmica asociada al proceso de entrecruzamiento catalizado por el peróxido de dicumilo se hallaba, en todos los casos estudiados, bien definida, recuperándose perfectamente tras el curado la línea base (figura 21, pág. 84). Por ello, para el estudio cinético de estos procesos de entrecruzamiento pueden utilizarse, en principio, ambos métodos dinámicos A y B.

En la tabla 20 se recogen los parámetros cinéticos (energías de activación y factores preexponenciales de Arrhenius) asociados a dicho proceso de entrecruzamiento, para algunos de los derivados de la PECH obtenidos por modificación con los ácidos alifáticos.

**Tabla 20.-** Parámetros cinéticos del proceso de entrecruzamiento catalizado para algunos de los derivados de la PECH con grupos alifáticos laterales<sup>a</sup>.

Exp. nº	Cadena lateral	Grado de modificación (% en moles) <sup>b</sup>	Energía de activación (KJ/mol)			Factor pre-exponencial (min <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
			Método A <sup>c</sup>	Ozawa <sup>d</sup>	Kissinger <sup>e</sup>	
17	10-undecenoato	90	106	110	108	5.16 10 <sup>12</sup>
18	10-undecenoato	50	148	126	126	5.38 10 <sup>14</sup>
19	4-pentenoato	85	96	125	124	6.48 10 <sup>14</sup>
20	4-pentenoato	44	140	145	146	1.33 10 <sup>18</sup>
21	crotonato	74	133	138	138	1.48 10 <sup>16</sup>
22	crotonato	42	148	136	136	1.03 10 <sup>16</sup>

<sup>a</sup> Como iniciador de radicales se utilizó un 5% de peróxido de dicumilo.

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

<sup>c</sup> Valores correspondientes al promedio de los obtenidos aplicando el método dinámico A a las curvas calorimétricas registradas a 15 y 20 °C/min.

<sup>d</sup> Valores determinados a partir de curvas calorimétricas registradas a 5, 10, 15 y 20 °C/min, aplicando el método dinámico B y la expresión de Ozawa.

<sup>e</sup> Valores determinados a partir de curvas calorimétricas registradas a 5, 10, 15 y 20 °C/min, aplicando el método dinámico B y la expresión de Kissinger.

Para la determinación de dichos parámetros se registraron, para cada mezcla polímero-iniciador, barridos dinámicos a 5, 10, 15 y 20 °C/min, aplicándose

posteriormente, sobre las curvas calorimétricas así obtenidas, los métodos dinámicos A y B, así como las expresiones deducidas por Ozawa y Kissinger.

Como se puede observar, los valores de energía de activación obtenidos haciendo uso del método dinámico A discrepaban, marcadamente en algunos casos, de los obtenidos por el método dinámico B. Este hecho, puede ser racionalizado si se tiene en cuenta que la exoterma de curado incluye, además de la entalpía de entrecruzamiento catalizado, el calor liberado en la descomposición del iniciador, siendo este último un valor en absoluto despreciable cuando se utiliza un 5% de peróxido de dicumilo.

Es de destacar que, la entalpía liberada en la descomposición del iniciador debe introducir errores importantes sobre todo en el método dinámico A, ya que éste se fundamenta en el uso de los valores de entalpía, mientras que su efecto sobre el método dinámico B ha de ser prácticamente despreciable, ya que éste se basa en la posición del pico de la exoterma, la cual debe venir definida principalmente por el proceso térmico mayoritario, que en este caso es la reacción de entrecruzamiento. En consecuencia, parece que el único método conducente a valores de energía de activación fiables para el proceso de entrecruzamiento catalizado es el método dinámico B.

De la observación de los valores de energía de activación obtenidos para este proceso de entrecruzamiento en los polímeros derivados de los ácidos 10-undecenoico y 4-pentenoico, se puede concluir que la energía de activación parece aumentar a medida que el grado de modificación disminuye, y para longitudes cortas de la cadena alifática lateral. Ello ha de ser debido, a que ambos factores dificultan el proceso de polimerización de los dobles enlaces, al reducirse la probabilidad de colisión entre posiciones reactivas, bien porque haya menos grupos polimerizables, bien porque éstos posean menor movilidad.

Por otro lado, los valores de energía de activación obtenidos para el proceso de curado catalizado de los polímeros con grupos crotonato laterales, parecen estar faltos de tendencia alguna. Ello no es de extrañar, si se tiene en cuenta que estos polímeros ya se hallaban, inicialmente, parcialmente entrecruzados, siendo además, con toda probabilidad, diferente su grado de entrecruzamiento inicial.

En la tabla 21 se recogen los parámetros cinéticos asociados al proceso de entrecruzamiento catalizado de algunos de los polímeros derivados de la PECH con grupos aromáticos laterales, los cuales únicamente pudieron ser determinados aplicando el método dinámico B. Ello fue debido a que dicho entrecruzamiento

requirió, como se ha indicado anteriormente, el uso de un 10% de peróxido de dicumilo como iniciador, por lo que era previsible que el uso del método dinámico A conllevara, también en este caso, errores importantes en la determinación de dichos parámetros.

**Tabla 21.-** Parámetros cinéticos asociados al proceso de entrecruzamiento catalizado de algunos de los polímeros derivados de la PECH con grupos aromáticos laterales<sup>a</sup>.

Exp. nº	Cadena lateral	Grado de modificación (% en moles) <sup>b</sup>	Energía de activación (KJ/mol)		Factor pre-exponencial (min <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
			Ozawa <sup>c</sup>	Kissinger <sup>d</sup>	
24	4-(2-propenoxi) benzoato	96	110	108	2.32 10 <sup>12</sup>
24 <sup>e</sup>	4-(2-propenoxi) benzoato	96	98	95	6.74 10 <sup>10</sup>
25	4-(5-hexenoxi) benzoato	97	121	120	5.72 10 <sup>13</sup>
28	3-(5-hexenoxi)-2-naftoato	78	101	98	1.94 10 <sup>11</sup>
29	4-(2-propenoxi) benzoato <sup>f</sup>	50	120	118	2.91 10 <sup>13</sup>
30	4-(5-hexenoxi) benzoato <sup>g</sup>	55	139	139	1.08 10 <sup>16</sup>

<sup>a</sup> Como iniciador de radicales se utilizó un 10% (en peso) de peróxido de dicumilo.

<sup>b</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de carbono (exp. 24 y 25), análisis elemental de cloro (exp. 28) y medidas de RMN de <sup>1</sup>H (exp. 29 y 30).

<sup>c</sup> Valores determinados a partir de curvas calorimétricas registradas a 5, 10, 15 y 20 °C/min, aplicando el método dinámico B y la expresión de Ozawa.

<sup>d</sup> Valores determinados a partir de curvas calorimétricas registradas a 5, 10, 15 y 20 °C/min, aplicando el método dinámico B y la expresión de Kissinger.

<sup>e</sup> En esta experiencia se adicionó además del iniciador un 10% (en peso) de 10-undecenoato de etilo.

<sup>f</sup> Este polímero contiene además un 47% de grupos benzoato laterales.

<sup>g</sup> Este polímero contiene además un 38% de grupos benzoato laterales.

Como se puede observar, el uso de un 10% de 10-undecenoato de etilo como comonomero en el entrecruzamiento del polímero derivado del ácido 4-(2-propenoxi)benzoico supuso una ligera disminución en el valor de la energía de activación de dicho proceso. Este hecho, ha de ser consecuencia tanto de la elevada movilidad que, como compuesto monomérico, posee el 10-undecenoato de etilo, como de la mayor movilidad que el efecto plastificante ejercido por dicho comonomero debe conferir a los dobles enlaces unidos al polímero. Lógicamente,

ambos efectos contribuyen a aumentar la probabilidad de colisión entre grupos reactivos.

Asimismo, al comparar dos a dos las experiencias 24/29 y 25/30, se puede observar que tiene lugar un cierto aumento de la energía de activación al reducirse el número de dobles enlaces presentes en las cadenas laterales, lo que debe ser consecuencia de la menor probabilidad de colisión que obviamente debe acompañar a la reducción del número de grupos polimerizables.

Como se puede observar en las tablas 20 y 21, los valores de energía de activación obtenidos utilizando las expresiones de Kissinger y Ozawa resultaron ser, en todos los casos, muy corcondantes, hecho que parece indicar que el orden de reacción de los procesos de entrecruzamiento catalizados por el peróxido de dicumilo debe ser cercano a 1, ya que la expresión de Kissinger sólo es estrictamente aplicable a procesos cuyo orden de reacción sea éste<sup>94</sup>.

Por último, cabe mencionar que, para aquellos polímeros cuyo entrecruzamiento hubo de ser realizado utilizando AIBN como catalizador, no se procedió a la determinación de los parámetros cinéticos asociados a dicho proceso. Ello fue debido a que, como ya ha sido indicado, en estos casos el entrecruzamiento tuvo lugar únicamente en una pequeña extensión, por lo que en la exoterma de curado catalizado la mayoría de la energía liberada provenía de la descomposición del propio iniciador. En consecuencia, los parámetros cinéticos que hubieran podido ser determinados a partir de éstas curvas, en absoluto hubieran correspondido al proceso energéticamente minoritario (polimerización de los dobles enlaces).

<sup>94</sup> H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29** (1959) 1702.

### 3.2.- POLÍMEROS DERIVADOS DEL PECH-PEO

Como ya se ha indicado, las curvas calorimétricas obtenidas para los polímeros derivados del PECH-PEO presentaban todas ellas una exoterma ancha situada en el intervalo 260-490 °C, la cual es sin duda debida a la polimerización térmica de los dobles enlaces. Sin embargo, tal y como ya ocurría en los derivados de la PECH, dicha exoterma solapaba con el proceso de pérdida de peso en TGA, teniendo lugar, en todos los casos, el inicio de este último proceso a temperaturas bastante próximas al máximo de la exoterma de entrecruzamiento en DSC.

En consecuencia, la obtención de materiales termoestables por polimerización de los dobles enlaces parecía requerir, también para estos polímeros, del uso de iniciadores de radicales, que permitieran que este proceso pudiera tener lugar a temperaturas más bajas, claramente alejadas del proceso de degradación.

A la vista de los resultados obtenidos en el entrecruzamiento de los polímeros derivados de la PECH, pareció razonable, para el curado de la mayoría de los derivados del PECH-PEO, la elección del peróxido de dicumilo como catalizador de polimerización.

Seguidamente, se planteó la determinación de la proporción catalizador-polímero necesaria para alcanzar el máximo grado de entrecruzamiento posible. Para ello, se realizó un estudio paralelo al que había sido llevado a cabo con uno de los polímeros derivados de la PECH.

Así, se prepararon mezclas de un polímero derivado del ácido 10-undecenoico (76%, exp. 31) con 1, 2, 5, 10 y 15% (en peso) de peróxido de dicumilo. Dichas mezclas fueron sometidas, en un calorímetro, a calentamientos a 20 °C/min hasta 240 °C, determinándose a continuación en un segundo barrido, la  $T_g$  del polímero curado, así como la entalpía residual debida a los procesos de entrecruzamiento térmico y de degradación.

Tal como muestra la tabla 22, el aumento de la cantidad de iniciador utilizada comportaba, en general, la obtención de valores de  $T_g$  cada vez mayores para los materiales entrecruzados. Sin embargo, las temperaturas de transición vítrea correspondientes a los curados realizados con un 10 y un 15% de peróxido de dicumilo resultaron ser prácticamente idénticas, lo que parecía ser indicativo de que el uso de un 10% de este iniciador bastaba para alcanzar el máximo grado de entrecruzamiento posible.

**Tabla 22.-** Estudios por DSC del proceso de entrecruzamiento catalizado por el peróxido de dicumilo, del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 10-undecenoato potásico (76%, exp. 31).

% peróxido de dicumilo <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH1 (J/g) <sup>b</sup>	ΔH2 (J/g) <sup>c</sup>	Grado de curado (α) <sup>d</sup>
0	-63 <sup>e</sup>	-	273	0
1	-52	88	237	0.47
2	-48	128	208	0.64
5	-39	185	158	0.78
10	-29	272	120	f
15	-27	320	106	f

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

<sup>b</sup> Entalpía liberada en el proceso de curado catalizado. Expresada en joules por gramo de mezcla.

<sup>c</sup> Entalpía liberada en el proceso de curado térmico. Expresada 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, asumiendo que con un 10% de catalizador ya se había llegado al máximo grado de entrecruzamiento.

<sup>e</sup> Este polímero presenta, en DSC, dos endotermas de fusión además de la T<sub>g</sub>.

<sup>f</sup> Para estas experiencias se asumió que α=1.

Asumiendo este resultado, y haciendo uso de la ecuación 1 (pág. 87) y de los valores de entalpía liberada en el proceso de entrecruzamiento catalizado (ΔH1), se pudieron determinar los valores de α (grado de entrecruzamiento alcanzado respecto al máximo alcanzable) para el resto de proporciones iniciador-polímero ensayadas, poniéndose de manifiesto que el uso de cantidades menores o iguales al 5% de peróxido de dicumilo dejaba inalterados un número importante de dobles enlaces polimerizables (tabla 22).

Considerando los resultados obtenidos en el entrecruzamiento de los polímeros derivados de la PECH, era bastante previsible que el uso de un 10% de peróxido de dicumilo no bastara para alcanzar el máximo grado de entrecruzamiento en todos los derivados del PECH-PEO, especialmente para aquellos polímeros con unidades laterales aromáticas. Sin embargo, como se ha comentado con anterioridad, la utilización de cantidades muy elevadas de catalizador puede afectar negativamente a las propiedades del producto curado, por lo que finalmente se decidió utilizar para el entrecruzamiento de los polímeros derivados del PECH-PEO únicamente un 10% de este iniciador, a pesar de que probablemente en algunos casos ello conllevaría un entrecruzamiento sólo parcial de los dobles enlaces.

En la tabla 23 aparecen recogidos los valores de  $T_g$  y los datos termogravimétricos correspondientes a los materiales entrecruzados obtenidos por calentamiento, en un equipo DSC, de mezclas de algunos de los polímeros derivados del PECH-PEO con un 10% de peróxido de dicumilo hasta temperaturas ligeramente superiores a su exoterma de curado catalizado. Junto a estos datos, aparecen asimismo indicados, en cada caso, los del correspondiente polímero precursor.

**Tabla 23.-** Parámetros térmicos de los materiales termoestables obtenidos mediante curado dinámico de mezclas de algunos de los polímeros derivados del PECH-PEO con un 10% de peróxido de dicumilo.

Exp. nº	Cadena lateral <sup>a</sup>		$T_g$ (°C)	$\Delta T_g$ (°C) <sup>b</sup>	T inicio (°C) <sup>c</sup>	T máxima (°C) <sup>d</sup>	Residuo a 700 °C (%)
32	10-undecenoato (76)	no curado	-65 <sup>e</sup>		367	487	3.2
		curado	-28	37	388	502	3.6
34	4-pentenoato (80)	no curado	-58		364	404	9.6
		curado	12	70	374	418	11.7
36	4-(2-propenoxi) benzoato (83)	no curado	-25		352	419	19.3
		curado	-8	17	355	430	19.2
37	4-(5-hexenoxi) benzoato (78)	no curado	-36		381	432	9.5
		curado	15	51	376	477	10.4
40	3-(5-hexenoxi)- 2-naftoato (79)	no curado	-14		393	444	4.9
		curado	10	24	380	445	4.0

<sup>a</sup> Entre paréntesis se indica el grado de modificación (% en moles) obtenido a partir de medidas de análisis elemental de cloro (exp. 32, 34 y 40) y de carbono (exp. 36 y 37).

<sup>b</sup> Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de  $T_g$  para el polímero curado y su correspondiente precursor.

<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>e</sup> Este polímero presenta, en DSC, dos endotermas de fusión además de la  $T_g$ .

En dicha tabla se puede observar que, en todos los casos, el entrecruzamiento vino acompañado de un incremento más o menos importante del valor de la  $T_g$ . Asimismo, para el polímero derivado del ácido 10-undecenoico el proceso de curado supuso además la completa desaparición de sus correspondientes endotermas de fusión, las cuales, como ya ha sido mencionado, aparecían localizadas en la zona de bajas temperaturas del termograma del polímero precursor (figura 19, pág. 74).



Como ya había sucedido en los polímeros derivados de la PECH, los datos termogravimétricos mostraron que el proceso de curado suponía, en general, un cierto aumento en la estabilidad térmica del material, el cual, sin embargo, en ningún caso fue demasiado notable (tabla 23). Como ya ha sido indicado, este comportamiento no resulta extraño, si se tiene en cuenta que, en el momento de iniciarse la pérdida de peso, el polímero se halla igualmente entrecruzado, independientemente de que, de manera previa, haya sido o no sometido al proceso catalizado de curado.

Es de destacar el comportamiento mostrado por el polímero derivado del ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico, el cual, como ya le sucedía a su polímero análogo derivado de la PECH, presentaba tras el curado una ligera disminución de la estabilidad térmica, lo que puso de manifiesto cómo, en algunos casos, la utilización de cantidades muy elevadas de iniciador de radicales (10%) puede afectar negativamente a las propiedades del polímero final.

A continuación se planteó el seguimiento, mediante espectroscopía infrarroja, de la reacción de entrecruzamiento catalizado para los polímeros derivados de los ácidos 10-undecenoico (exp. 32) y 4-pentenoico (exp. 34). Así, se procedió al curado por tratamiento a 200 °C durante dos horas de mezclas (en forma de film) de estos polímeros con un 10% de peróxido de dicumilo, y se registraron los correspondientes espectros IR antes y después de dicho curado.

De este modo, se pudo observar que para el polímero derivado del ácido 10-undecenoico, tras el curado, las bandas características de doble enlace ( $3075$ ,  $1640$  y  $910\text{ cm}^{-1}$ ) desaparecían completamente, mientras que para el derivado del ácido 4-pentenoico, si bien el entrecruzamiento supuso una disminución importante de la intensidad de dichas bandas, éstas aún pudieron ser observadas. De hecho, este comportamiento es totalmente paralelo al mostrado por los polímeros análogos derivados de la PECH, siendo sin duda debido a las mismas razones ya aducidas entonces, es decir, al mayor incremento en la rigidez de la red que, debido a la menor longitud de sus cadenas laterales, debe acompañar al curado de los derivados del ácido 4-pentenoico, lo que lógicamente dificulta que, para estos polímeros, se pueda alcanzar la completa polimerización de los dobles enlaces.

Es de destacar que, en el curado del polímero con unidades laterales 4-(2-propenoxi)benzoato (exp. 36), la comparación entre las entalpías liberadas durante la reacción de transposición de Claisen para el producto curado y su correspondiente precursor, permitió la estimación del porcentaje de dobles enlaces que no habían polimerizado, el cual resultó ser bastante alto (54%), aunque comparable de hecho a

los valores obtenidos en los polímeros análogos derivados de la PECH (exp. 24 y 29, tabla 16, pág. 96).

Seguidamente, se planteó el entrecruzamiento de los polímeros obtenidos por modificación del PECH-PEO con los ácidos 2-(tioalil)nicotínico y 3-(2-propenoxy)-2-naftoico. Para ello, hubo de descartarse inmediatamente el uso del peróxido de dicumilo como agente iniciador, bien porque dicho catalizador podía provocar la oxidación de los tioéteres a sulfóxidos<sup>85</sup>, bien porque su exoterma de descomposición solapaba con la de la reacción de transposición de Claisen.

De hecho, tal y como ya se había llevado a cabo en los polímeros análogos derivados de la PECH, el entrecruzamiento de estos polímeros se realizó utilizando como catalizador un 10% (en peso) de AIBN. Para ello, las correspondientes mezclas iniciador-polímero fueron sometidas a tratamientos dinámicos hasta temperaturas ligeramente superiores a la exoterma de entrecruzamiento catalizado.

De este modo se obtuvieron, en ambos casos, polímeros, que si bien resultaron ser insolubles en todos los disolventes ensayados, se hinchaban bastante bien en algunos de ellos, lo que parecía ser indicativo de que el grado de entrecruzamiento alcanzado había de ser pequeño, hecho que pudo ser confirmado a través de las siguientes observaciones:

a) Las temperaturas de transición vítrea de dichos polímeros no experimentaron alteraciones apreciables tras el proceso de entrecruzamiento.

b) Los valores de energía liberada durante el proceso de entrecruzamiento catalizado resultaron ser sólo ligeramente superiores al valor esperado si únicamente hubiera tenido lugar la descomposición del iniciador.

c) En el polímero derivado del ácido 3-(2-propenoxy)-2-naftoico (exp. 39) el porcentaje de dobles enlaces no polimerizados, estimado por medio de las energías liberadas en los procesos de transposición de Claisen, resultó ser del 84%.

Es de destacar que este último valor, aun siendo elevado, es sensiblemente inferior al porcentaje estimado de dobles enlaces que permanecieron inalterados tras entrecruzar con un 10% de AIBN el polímero análogo derivado de la PECH, el cual resultó ser del 94%.

---

<sup>85</sup> J. Drabowicz, P. Kielbasinski, M. Mikolajczyk, en *The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*. S. Patai, Z. Rappoport and C.M.J. Stirling (Ed.), John Wiley and Sons, New York (1988) p. 233.

Este hecho viene a corroborar la suposición, ya expuesta anteriormente, de que los bajos grados de entrecruzamiento alcanzados en el curado de los polímeros derivados del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico podían ser debidos a la escasa movilidad que, como consecuencia de la elevada rigidez de sus unidades laterales, deben poseer estos polímeros, ya que la presencia de unidades flexibles como el óxido de etileno parece facilitar la extensión de la reacción de entrecruzamiento.

En la tabla 24 aparecen recogidos los datos termogravimétricos correspondientes a los dos polímeros cuyo curado hubo de ser realizado utilizando AIBN como catalizador. En ella puede observarse como, también en este caso, el proceso de curado vino acompañado de un cierto incremento de la estabilidad térmica del material.

**Tabla 24.-** Parámetros termogravimétricos de los materiales termoestables obtenidos por curado dinámico en un equipo DSC de mezclas de algunos de los polímeros derivados del PECH-PEO con un 10% de AIBN.

Exp. n <sup>o</sup>	Cadena lateral		Grado de modificación (% en moles) <sup>a</sup>	T inicio (°C) <sup>b</sup>	T máxima (°C) <sup>c</sup>	Residuo a 700 °C (%)
38	2-(tioalil)	no curado	76	320	353	11.4
	nicotinato	curado		322	410	10.8
39	3-(2-propenoxi)-	no curado	83	377	422	6.0
	2-naftoato	curado		388	437	7.8

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

<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.

Seguidamente, se procedió a la determinación de los parámetros cinéticos (energías de activación y factores preexponenciales de Arrhenius) asociados al proceso de entrecruzamiento catalizado, para aquellos polímeros cuyo curado había sido realizado con peróxido de dicumilo (tabla 25). Para ello, se registraron curvas calorimétricas a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 15 y 20 °C/min) y se hizo uso del método dinámico B y de las expresiones deducidas por Ozawa y Kissinger.

Tal como muestran las tablas 20 (pág. 110) y 25, en los polímeros derivados de los ácidos alifáticos, las energías de activación asociadas al proceso de curado catalizado resultaron ser mayores para los derivados del PECH-PEO que para los

polímeros análogos derivados de la PECH. Este hecho podría ser consecuencia, por un lado, de la menor proporción de dobles enlaces presente en los primeros, dado que ello ha de ir asociado a una menor probabilidad de colisión entre grupos reactivos. Por otro lado, la conformación más ovillada que, como consecuencia de la elevada flexibilidad de las unidades óxido de etileno, tienden a adoptar los derivados del PECH-PEO, podría hacer que en estos polímeros, cada uno de los dobles enlaces se hallara más aislado, dificultándose de hecho el encuentro entre ellos.

**Tabla 25.-** Parámetros cinéticos asociados al proceso de entrecruzamiento catalizado de algunos de los polímeros derivados del PECH-PEO<sup>a</sup>.

Exp. nº	Cadena lateral	Grado de modificación (% en moles) <sup>b</sup>	Energía de activación (KJ/mol)		Factor pre-exponencial (min <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
			Ozawa <sup>c</sup>	Kissinger <sup>d</sup>	
32	10-undecenoato	76	156	157	3.03 10 <sup>18</sup>
34	4-pentenoato	80	160	162	3.72 10 <sup>19</sup>
36	4-(2-propenoxi) benzoato	83	105	103	6.02 10 <sup>11</sup>
37	4-(5-hexenoxi) benzoato	78	132	131	1.56 10 <sup>15</sup>
40	3-(5-hexenoxi)-2-naftoato	79	94	91	2.49 10 <sup>10</sup>

<sup>a</sup> Como iniciador de radicales se utilizó un 10% (en peso) de peróxido de dicumilo.

<sup>b</sup> Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (exp. 32, 34 y 40) y de carbono (exp. 36 y 37).

<sup>c</sup> Valores determinados a partir de curvas calorimétricas registradas a 5, 10, 15 y 20 °C/min, aplicando el método dinámico B y la expresión de Ozawa.

<sup>d</sup> Valores determinados a partir de curvas calorimétricas registradas a 5, 10, 15 y 20 °C/min, aplicando el método dinámico B y la expresión de Kissinger.

Sin embargo, de la observación de las energías de activación asociadas al proceso de curado catalizado para los polímeros derivados de los ácidos aromáticos (tablas 21 y 25) no se pudo extraer tendencia general alguna.

Este resultado, en principio, puede parecer poco razonable, ya que los dos factores anteriormente aducidos para justificar los mayores valores de energía de activación observados en los derivados del PECH-PEO con grupos alifáticos laterales (menor proporción de dobles enlaces y mayor ovillamiento de la cadena polimérica), deberían, también en este caso, provocar un efecto semejante.

No hay que olvidar, sin embargo, que en los polímeros derivados de los ácidos aromáticos, los dobles enlaces, debido a la elevada rigidez de los grupos laterales, gozan de escasa movilidad. Por tanto, en estos polímeros, la introducción de unidades de elevada flexibilidad como el óxido de etileno, más que provocar un ovillamiento excesivo de la cadena polimérica, debería comportar un cierto aumento de la movilidad de ésta, facilitando de hecho las colisiones entre grupos reactivos.

En consecuencia, en los derivados aromáticos del PECH-PEO, la menor proporción de dobles enlaces existente habría de conducir a un aumento de la energía de activación del proceso de curado, respecto a la obtenida en los polímeros análogos derivados de la PECH; mientras que la mayor flexibilidad que las unidades óxido de etileno confieren a estos polímeros, debería reducir la energía de activación de dicho proceso. Por tanto, la existencia de estos dos factores contrapuestos, cuyo peso específico debe depender de la estructura de la unidad lateral presente en cada caso, podría justificar la aparente falta de tendencias observada al comparar las energías de activación del proceso de curado de los polímeros derivados del PECH-PEO y de la PECH con unidades aromáticas laterales.

## **4.- PARTE EXPERIMENTAL**

## 4.1.- REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los disolventes de uso común en el laboratorio, antes de su utilización, se secaron sobre desecantes adecuados y se destilaron. La N-metil-2-pirrolidona (Merck) y el tetrahidrofurano (SDS) fueron utilizados sin purificación previa.

Los ácidos 10-undecenoico (Aldrich), 4-pentenoico (Lancaster), 3-butenico (Aldrich), benzoico (Panreac), 2-(tioalil)nicotínico (Lancaster) y 3-hidroxi-2-naftoico (Fluka) fueron utilizados sin purificación previa. Asimismo tampoco se purificaron el 4-hidroxibenzoato de metilo (Fluka), el 10-undecenoato de etilo (Aldrich), el bromuro de alilo (Fluka), el 6-bromo-1-hexeno (Fluka), el 18-corona-6 (Aldrich), el 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno (Fluka) y el bromuro de tetrabutylamonio (Fluka).

Los iniciadores de radicales también fueron utilizados sin purificación previa: peróxido de benzoílo (Aldrich), peróxido de dicumilo (Aldrich),  $\alpha,\alpha'$ -azoisobutironitrilo (Fluka) y peroxidicarbonato de 4-*t*-butilciclohexilo (suministrado por Aiscondel S.A.).

Los reactivos inorgánicos (hidróxido potásico, yoduro potásico, ácido sulfúrico, hidrogenocarbonato sódico, cloruro sódico, sulfato magnésico, carbonato potásico y ácido clorhídrico) fueron suministrados indistintamente por las firmas Probus y Panreac y utilizados sin purificación previa.

La poliepiclorhidrina y el copolímero epiclorhidrina-óxido de etileno fueron suministrados por las firmas Aldrich y Zeon Chemicals respectivamente.

## 4.2.- PRODUCTOS DE PARTIDA

### OBTENCIÓN DEL 3-HIDROXI-2-NAFTOATO DE METILO

En un matraz de fondo redondo de 1 litro y de 3 bocas, provisto de termómetro y de refrigerante de reflujo, se introdujeron 28.23 g (0.15 mol) de ácido 3-hidroxi-2-naftoico, 500 ml de metanol y 1.5 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla reaccionante se llevó a ebullición y se mantuvo a reflujo magnéticamente agitada.

La reacción se controló mediante CCF, utilizando como eluyente una mezcla diclorometano/metanol 9:1. Transcurridos cinco días, la reacción se había completado. Se detuvo la calefacción y el crudo de reacción se dejó enfriar. El exceso de metanol se eliminó en el rotavapor, y el sólido resultante se disolvió en éter etílico y se lavó con NaHCO<sub>3</sub> acuoso al 5% y solución acuosa de NaCl. Finalmente, la capa etérea se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el éter etílico se eliminó en el rotavapor, recuperándose un sólido amarillento que se secó a vacío.

El producto sólido así obtenido (96% de rendimiento) fue utilizado sin ulterior purificación en la síntesis de los ácidos 3-(2-propenoxi)-2-naftoico y 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico.

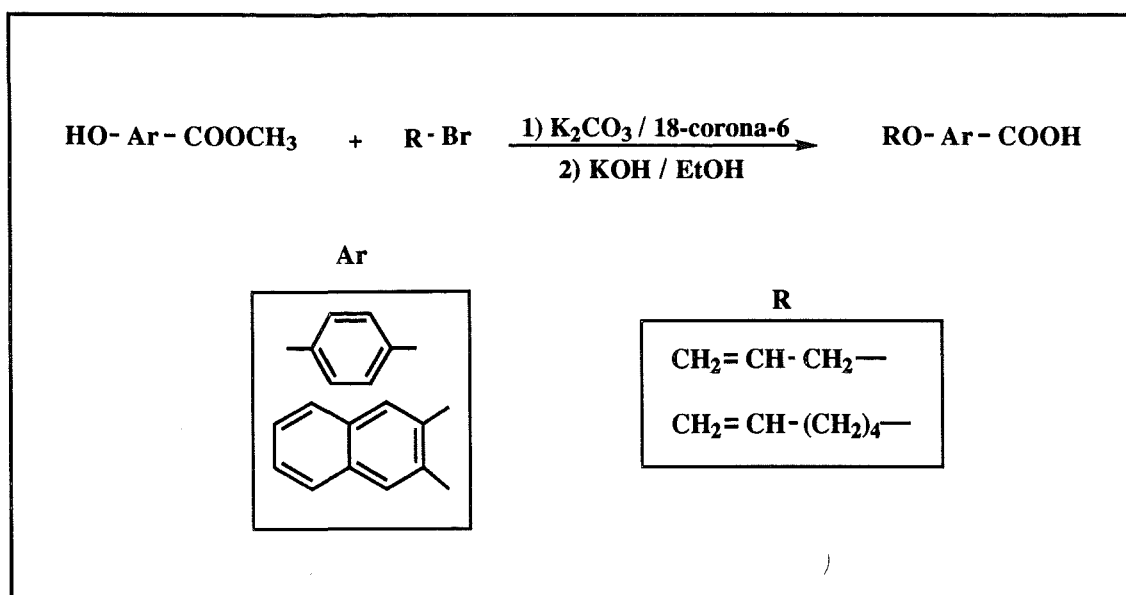
**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3600-3300 (vib. tensión O-H); 3058 (vib. tensión C-H en anillos aromáticos); 1684 (vib. tensión C=O en ésteres); 1605, 1578, 1516 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ(ppm)):** 10.4 (1H, s), 8.5 (1H, s), 7.7 (2H, m), 7.4 (3H, m), 4.0 (3H, s).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ(ppm)):** 170.3 (s), 156.3 (s), 137.9 (s), 132.4 (d), 129.2 (d), 129.1 (d), 127.0 (s), 126.3 (d), 123.9 (d), 114.2 (s), 111.6 (d), 52.6 (q).



## OBTENCIÓN DE LOS ÁCIDOS



En un matraz de fondo redondo de 1 litro y de 3 bocas, provisto de termómetro y de refrigerante de reflujo, se introdujeron 60.0 mmol de éster, 68.4 mmol de bromuro de alqueno, 0.78 g (3 mmol) de 18-corona-6, 24.9 g (0.18 mol) de carbonato potásico y 500 ml de acetona. La mezcla reaccionante se llevó a ebullición y se mantuvo magnéticamente agitada.

La reacción se controló mediante CCF, utilizando como eluyente hexano/acetato de etilo 15:1. Los tiempos de reacción oscilaron entre 20 y 45 horas según los ácidos.

Una vez transcurrido éste, la mezcla reaccionante se dejó enfriar, se eliminaron las sales por filtración y la acetona en el rotavapor, recuperándose un aceite de color amarillento. Dicho aceite se trasvasó a un matraz de 500 ml y se trató con 200 ml de solución de KOH 2M en etanol, controlándose la reacción por CCF, siendo el eluyente empleado el mismo que en la etapa anterior. Los tiempos de reacción para la saponificación fueron de 5-24 horas.

Una vez concluida la reacción se eliminó el etanol en el rotavapor. El sólido resultante se disolvió en agua, tratándose dicha solución con un exceso de ácido clorhídrico, lo que provocó la precipitación copiosa de un sólido que se recuperó por filtración, se lavó con agua y se secó a vacío.

El sólido así obtenido se purificó por recristalización en etanol (derivados del ácido benzoico) o ciclohexano (derivados del ácido 2-naftoico).

### Ácido 4-(2-propenoxi)benzoico:

**Rendimiento:** 96%.

**Punto de fusión (°C):** 167.4.

**Análisis elemental (% , valores teóricos entre paréntesis):** C: 66.60 (67.40); H: 5.68 (5.67).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3200-2400 (vib. tensión O-H en ácidos); 1680 (vib. tensión C=O en ácidos aromáticos); 1600 y 1507 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ(ppm)):** 8.1 (2H, m), 7.0 (2H, m), 6.1 (1H, m), 5.4 (2H, m), 4.6 (2H, m).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ(ppm)):** 171.4 (s), 163.0 (s), 132.4 (d), 132.3 (d), 121.7 (s), 118.2 (t), 114.4 (d), 68.9 (t).

### Ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico:

**Rendimiento:** 94%.

**Transiciones de cristal líquido (°C):** 78.6, 100.5, 144.0.

**Análisis elemental (% , valores teóricos entre paréntesis):** C: 71.26 (70.87); H: 7.69 (7.34).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3600-2400 (vib. tensión O-H en ácidos); 3077 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1680 (vib. tensión C=O en ácidos aromáticos); 1641 (vib. tensión C=C en alquenos terminales); 1607 y 1513 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, δ(ppm)):** 7.8 (2H, m), 6.9 (2H, m), 5.8 (1H, m), 5.0 (2H, m), 4.0 (2H, t), 2.1 (2H, m), 1.7 (2H, m), 1.5 (2H, m).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, δ(ppm)):** 167.5 (s), 161.6 (s), 138.5 (d), 131.2 (d), 125.0 (s), 114.0 (t), 113.9 (d), 67.5 (t), 32.8 (t), 28.0 (t), 24.7 (t).

### Ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico:

**Rendimiento:** 52%.

**Punto de fusión (°C):** 100.7.

**Análisis elemental (% , valores teóricos entre paréntesis):** C: 73.20 (73.66); H: 5.43 (5.31).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3400-2500 (vib. tensión O-H en ácidos); 3090-3010 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1724 (vib. tensión C=O); 1630, 1598 y 1501 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ(ppm)):** 11.1 (1H, s), 8.8 (1H, s), 7.9 (1H, d), 7.7 (1H, d), 7.6 (1H, m), 7.4 (1H, m), 7.3 (1H, s), 6.2 (1H, m), 5.5 (2H, m), 4.9 (2H, d).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ(ppm)):** 165.5 (s), 153.3 (s), 136.4 (s), 136.1 (d), 130.9 (d), 129.4 (d), 129.3 (d), 128.3 (s), 126.5 (d), 125.4 (d), 120.5 (t), 118.1 (s), 108.4 (d), 70.7 (t).

### Ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico:

**Rendimiento:** 54%.

**Punto de fusión (°C):** 60.0.

**Análisis elemental** (% , valores teóricos entre paréntesis): C: 75.52 (75.53); H: 6.86 (6.72).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3400-2800 (vib. tensión O-H en ácidos); 3070 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1733 (vib. tensión C=O); 1632, 1599 y 1501 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 11.2 (1H, s), 8.8 (1H, s), 7.9 (1H, d), 7.7 (1H, d), 7.6 (1H, m), 7.4 (1H, m), 7.3 (1H, s), 5.8 (1H, m), 5.0 (2H, m), 4.3 (2H, t), 2.2 (2H, m), 2.0 (2H, m), 1.7 (2H, m).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 165.4 (s), 153.7 (s), 137.7 (d), 136.5 (s), 136.2 (d), 129.4 (d), 128.3 (s), 126.5 (d), 125.3 (d), 117.9 (s), 115.4 (t), 107.9 (d), 70.0 (t), 33.1 (t), 28.2 (t), 25.1 (t).

## OBTENCIÓN DE LAS SALES POTÁSICAS DE LOS ÁCIDOS

**Sales potásicas de los ácidos 10-undecenoico, 4-pentenoico, benzoico, 4-(2-propenoxi)benzoico, 3-(2-propenoxi)-2-naftoico y 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico.**

En un matraz de fondo redondo de 1 litro y de 3 bocas, provisto de termómetro, refrigerante de reflujo, embudo de adición y agitador magnético se disolvieron 60 mmol de ácido en 500 ml de acetona a reflujo, y se adicionó gota a gota una disolución de 3.96 g (60 mmol) de KOH del 85% de pureza en la mínima cantidad de etanol.

Una vez añadido el KOH, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante dos horas. Al dejar enfriar o incluso en caliente (dependiendo de los ácidos) se produjo la precipitación copiosa de un sólido blanco, que se recuperó por filtración y se lavó con acetona, éter etílico y hexano. Dicho sólido se secó a presión reducida a 50 °C en presencia de sulfato magnésico anhidro.

### **Sal potásica del ácido 3-butenico.**

En un matraz de fondo redondo de 1 litro provisto de agitador magnético y embudo de adición se disolvieron a temperatura ambiente 8.61 g (0.1 mol) de ácido 3-butenico en 500 ml de acetona, y se adicionó gota a gota una solución de 6.60 g (0.1 mol) de KOH del 85% de pureza en la mínima cantidad de etanol.

Una vez añadido el KOH, la mezcla de reacción se mantuvo magnéticamente agitada durante dos horas. Dicha mezcla presentaba una coloración muy oscura y no se produjo precipitación alguna.

El crudo de reacción, que se recuperó eliminando los disolventes al rotavapor, fue purificado por disolución en etanol a ebullición y tratamiento sucesivo con carbón activo hasta total decoloración. A continuación, se eliminó el etanol en el rotavapor, y el sólido resultante se lavó con éter etílico y hexano, y se secó a presión reducida a 50 °C en presencia de sulfato magnésico anhidro.

#### **Sal potásica del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico.**

En un matraz de fondo redondo de 1 litro y de 3 bocas, provisto de termómetro, refrigerante de reflujo, embudo de adición y agitador magnético se disolvieron 11.01 g (50 mmol) de ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico en 600 ml de etanol a reflujo, y se adicionó gota a gota una disolución de 3.30 g (50 mmol) de KOH del 85% de pureza en etanol.

Una vez añadido el KOH, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante dos horas. Al dejar enfriar se produjo la precipitación copiosa de un sólido blanco, que se recuperó por filtración y se lavó con acetona, éter etílico y hexano. Dicho sólido se secó a presión reducida a 50 °C y en presencia de sulfato magnésico anhidro.

#### **Sal potásica del ácido 2-(tioalil)nicotínico.**

En un matraz de fondo redondo de 1 litro y de 3 bocas, provisto de termómetro, refrigerante de reflujo, embudo de adición y agitador magnético se disolvieron 11.71 g (60 mmol) de ácido 2-(tioalil)nicotínico en 600 ml de acetona a reflujo, y se adicionó gota a gota una disolución de 3.96 g (60 mmol) de KOH del 85% de pureza en la mínima cantidad de etanol.

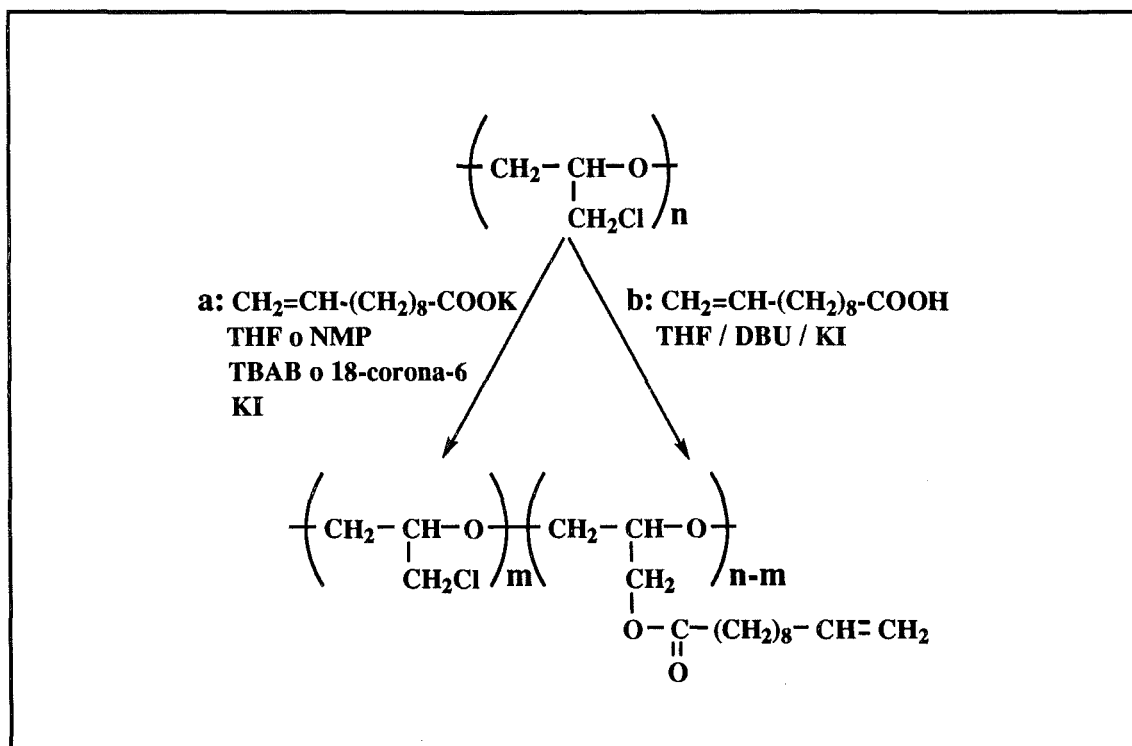
Una vez añadido el KOH, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante dos horas. Al dejar enfriar no se produjo precipitación alguna, por lo que la sal, previa concentración de los disolventes en el rotavapor, se precipitó con éter etílico. El sólido así obtenido se recuperó por filtración, se lavó con éter etílico y hexano, y se secó a presión reducida a 50 °C y en presencia de sulfato magnésico anhidro.

Los espectros IR (KBr) de todas las sales mostraron absorciones asignables a la tensión asimétrica (1550-1605  $\text{cm}^{-1}$ ) y simétrica (1380-1449  $\text{cm}^{-1}$ ) del grupo  $\text{COO}^-$ . Asimismo los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  presentaban el pico característico del carbono carbonílico del grupo  $\text{COO}^-$ : 182-184 ppm para los derivados alifáticos y 173-175 ppm para los derivados aromáticos.

### 4.3.- REACCIONES DE MODIFICACIÓN

#### 4.3.1.- MODIFICACIÓN DE LA POLIEPICLORHIDRINA

#### MODIFICACIÓN CON EL ÁCIDO 10-UNDECENOICO



#### a.- Reacción por transferencia de fase

En un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto de agitación magnética se disolvieron 0.92 g (10 mmol) de poliepiclorhidrina (PECH) en 20 ml de tetrahidrofurano (THF) o N-metil-2-pirrolidona (NMP). A continuación se añadieron 5-20 mmol de 10-undecenoato potásico, 0.1-10 mmol de catalizador de transferencia de fase (18-corona-6 o bromuro de tetrabutilamonio (TBAB)) y 0.017 g (0.1 mmol) de yoduro potásico. La mezcla reaccionante se mantuvo magnéticamente agitada y protegida de la luz a temperatura ambiente o a 60 °C, según los casos.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción el polímero se precipitó mediante adición de agua. El producto crudo se purificó por sucesivas reprecipitaciones de THF en agua, y se secó a vacío a 50 °C.

### b.- Método del DBU

En un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto de agitación magnética se disolvieron 0.92 g (10 mmol) de PECH en 20 ml de THF. A continuación se añadieron 1.84 g (10 mmol) de ácido 10-undecenoico, 1.52 g (10 mmol) de 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU) y 0.017 g (0.1 mmol) de yoduro potásico. La mezcla reaccionante se mantuvo magnéticamente agitada y protegida de la luz a temperatura ambiente o a 60 °C, según los casos.

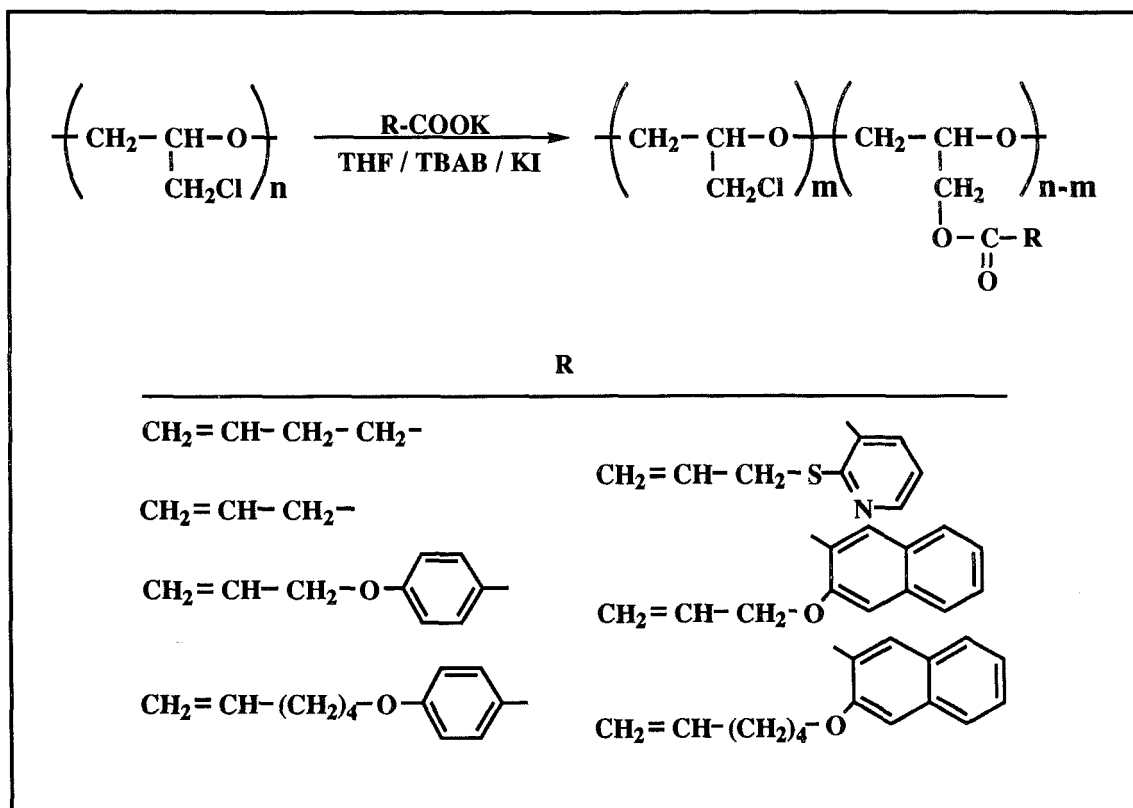
Una vez transcurrido el tiempo de reacción el polímero se precipitó mediante adición de agua. El producto crudo se purificó por sucesivas reprecipitaciones de acetona en agua, y se secó a vacío a 50 °C.

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3075 (vib. tensión C-H en alquenos terminales); 1740 (vib. tensión C=O en ésteres alifáticos); 1640 (vib. tensión C=C en alquenos terminales).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 5.8 (m), 4.9 (m), 4.1 (m), 3.6 (m), 2.3 (t), 2.0 (m), 1.6 (m), 1.3 (m).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 173.3 (s), 138.9 (d), 114.0 (t), 78.8 (d), 77.4 (d), 69.4 (m), 63.1 (t), 43.5 (t), 34.0 (t), 33.6 (t), 29.2 (t), 29.1 (t), 29.0 (t), 28.9 (t), 28.7 (t), 24.7 (t).

**MODIFICACIÓN DE LA PECH CON LOS ÁCIDOS 4-PENTENOICO,  
 3-BUTENOICO, 4-(2-PROPENOXI)BENZOICO,  
 4-(5-HEXENOXI)BENZOICO, 2-(TIOALIL)NICOTÍNICO,  
 3-(2-PROPENOXI)-2-NAFTOICO Y 3-(5-HEXENOXI)-2-NAFTOICO**



En un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto de refrigerante de reflujo y agitador magnético se disolvieron 0.92 g (10 mmol) de PECH en THF (20-40 ml). A continuación se añadieron el carboxilato potásico (5-15 mmol), el TBAB (5-10 mmol) y 0.017 g (0.1 mmol) de yoduro potásico. La mezcla reaccionante se mantuvo magnéticamente agitada y protegida de la luz a 60 °C durante 1-4 días.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción el polímero se precipitó mediante adición de agua. El producto crudo resultante se purificó por sucesivas reprecipitaciones de THF en agua\* y se secó a vacío a 50 °C.

\* Los polímeros modificados con 3-butenato potásico se purificaron mediante hinchamiento en THF y precipitación con agua repetidamente.



### Derivados del ácido 4-pentenoico:

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3080 (vib. tensión C-H en alquenos terminales); 1737 (vib. tensión C=O en ésteres alifáticos); 1641 (vib. tensión C=C en alquenos terminales).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 5.8 (m), 5.0 (m), 4.2 (m), 3.6 (m), 2.4 (m).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 172.3 (s), 136.2 (d), 115.2 (t), 78.6 (d), 77.5 (d), 69.2 (m), 63.0 (t), 43.3 (t), 33.0 (t), 28.4 (t).

### Derivados del ácido 3-butenoico:

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1722 (vib. tensión C=O en ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados); 1659 (vib. tensión C=C en alquenos).

**RMN  $^1\text{H}$  (hinchado en  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** el espectro muestra señales muy anchas situadas a 7.0, 5.8, 4.1, 3.6 y 1.8.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (hinchado en  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 166.1 (s), 145.2 (d), 122.2 (d), 78.9 (d), 77.5 (d), 69.5 (m), 63.2 (t), 43.6 (t), 18.0 (q).

### Derivados del ácido 4-(2-propenoxi)benzoico:

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1714 (vib. tensión C=O en ésteres); 1650 (vib. tensión C=C en alquenos terminales); 1606 y 1509 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 7.9 (m), 6.8 (m), 6.0 (m), 5.3 (m), 4.3 (m), 3.7 (m).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 165.8 (s), 162.3 (s), 132.5 (d), 131.5 (d), 122.3 (s), 118.0 (t), 114.3 (d), 78.9 (d), 77.7 (d), 69.7 (m), 68.7 (t), 63.7 (t), 43.6 (t).

### Derivados del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico:

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3078 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1714 (vib. tensión C=O en ésteres); 1641 (vib. tensión C=C en alquenos terminales); 1607 y 1511 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** el espectro muestra señales anchas situadas a 7.9, 6.8, 5.8, 5.0, 4.3, 3.9, 3.7, 2.1, 1.7 y 1.5.

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 165.8 (s), 162.8 (s), 138.3 (d), 131.5 (d), 122.1 (s), 114.8 (t), 114.0 (d), 78.9 (d), 77.7 (d), 69.8 (m), 67.8 (t), 63.7 (t), 43.6 (t), 33.3 (t), 28.5 (t), 25.2 (t).

### **Derivados del ácido 2-(tioalil)nicotínico:**

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3081 y 3040 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1717 (vib. tensión C=O en ésteres); 1638 (vib. tensión C=C en alquenos terminales); 1577 y 1553 (vib. tensión C-C y C-N en anillos aromáticos).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** el espectro muestra señales anchas situadas a 8.4, 8.1, 7.0, 5.9, 5.1, 4.4 y 3.8.

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 164.7 (s), 161.6 (s), 151.9 (d), 138.7 (d), 133.8 (d), 122.4 (s), 118.3 (d), 117.6 (t), 78.9 (d), 77.3 (d), 69.2 (m), 64.0 (t), 43.6 (t), 33.0 (t).

### **Derivados del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico:**

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3058 y 3018 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1727 (vib. tensión C=O en ésteres); 1631, 1597 y 1502 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** el espectro muestra señales anchas situadas a 8.1, 7.6, 7.5, 7.3, 7.1, 6.9, 6.0, 5.3, 4.4 y 3.7.

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 165.7 (s), 154.3 (s), 135.8 (s), 132.7 (m), 128.6 (d), 128.1 (d), 127.3 (s), 126.2 (d), 124.1 (d), 121.6 (s), 117.5 (t), 107.8 (d), 78.7 (d), 77.4 (d), 69.3 (m), 63.6 (t), 43.6 (t).

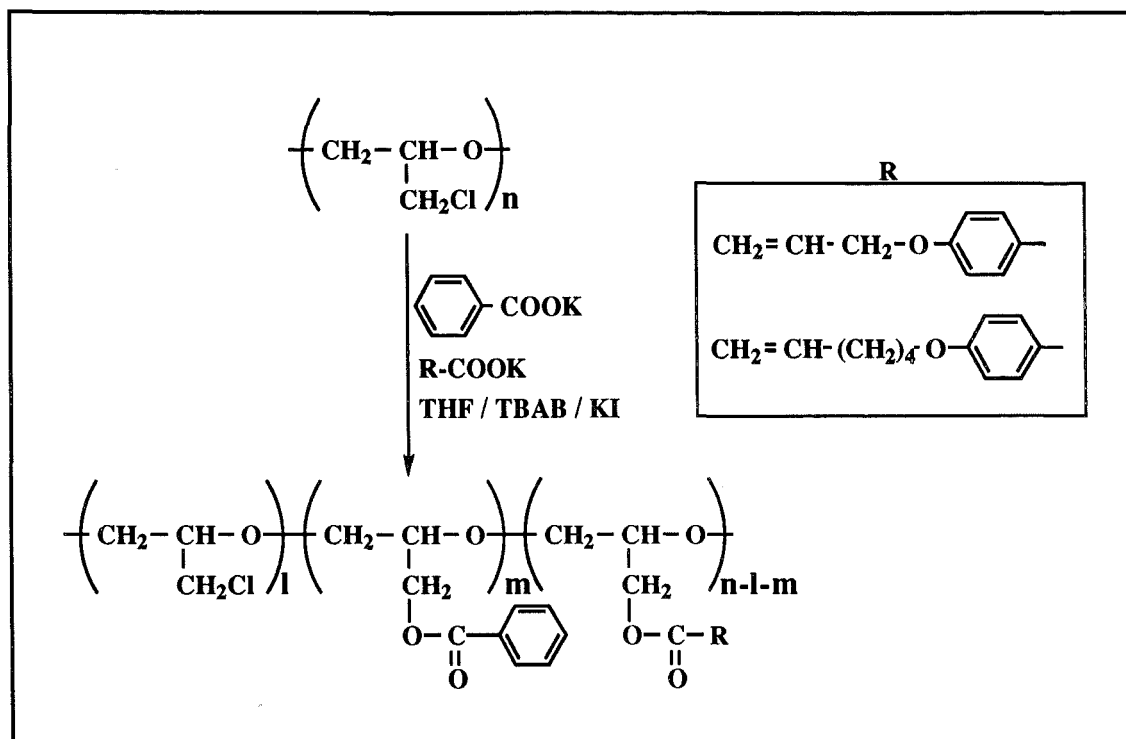
### **Derivados del ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico:**

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3058 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1728 (vib. tensión C=O en ésteres); 1630, 1597 y 1502 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** el espectro muestra señales anchas situadas a 8.1, 7.6, 7.4, 7.2, 7.0, 5.7, 4.9, 4.3, 3.9, 3.7, 2.0, 1.8 y 1.5.

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 165.5 (s), 154.9 (s), 138.4 (d), 135.9 (s), 132.5 (d), 128.6 (d), 128.1 (d), 127.2 (s), 126.1 (d), 124.0 (d), 121.6 (s), 114.7 (t), 107.3 (d), 78.7 (d), 77.4 (d), 69.6 (m), 68.3 (t), 63.9 (t), 43.6 (t), 33.2 (t), 28.4 (t), 25.1 (t).

## TERPOLÍMEROS CON GRUPOS BENZOATO LATERALES



En un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto de refrigerante de reflujo y agitador magnético se disolvieron 0.92 g (10 mmol) de PECH en 20 ml de THF. A continuación se añadieron 1.20 g (7.5 mmol) de benzoato potásico, 7.5 mmol de R-COOK, 3.22 g (10 mmol) de TBAB y 0.017 g (0.1 mmol) de yoduro potásico. La mezcla reaccionante se mantuvo magnéticamente agitada y protegida de la luz a 60 °C durante 4 días.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción el polímero se precipitó mediante adición de agua. El producto crudo resultante se purificó por sucesivas reprecipitaciones de THF en agua y se secó a vacío a 50 °C.

### Derivado del ácido 4-(2-propenoxy)benzoico:

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3073 y 3012 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1717 (vib. tensión C=O en ésteres); 1648 (vib. tensión C=C en alquenos terminales); 1605 y 1510 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 7.9 (m), 7.4 (m), 7.3 (m), 6.8 (m), 6.0 (m), 5.3 (m), 4.3 (m), 3.7 (m).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 166.0 (s), 165.8 (s), 162.2 (s), 132.9 (d), 132.5 (d), 131.5 (d), 129.8 (s), 129.5 (d), 128.3 (d), 122.3 (s), 118.0 (t), 114.2 (d), 77.5 (m), 69.7 (m), 68.7 (t), 63.8 (m), 43.6 (t).

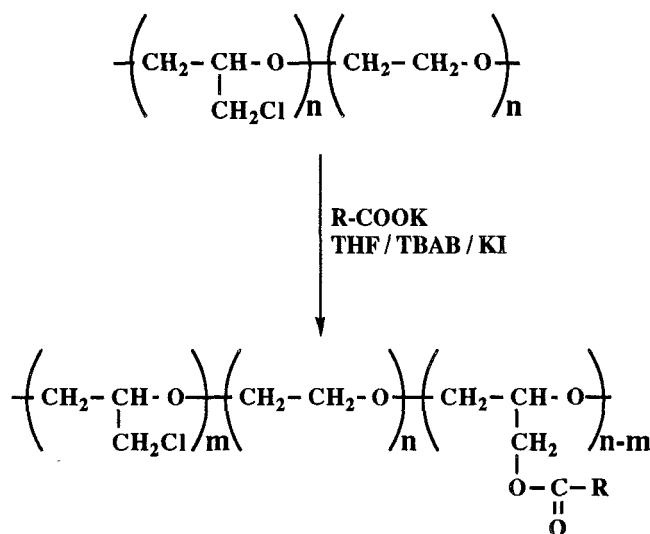
### **Derivado del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico:**

**IR (film en KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3076 (vib. tensión C-H en alquenos y anillos aromáticos); 1718 (vib. tensión C=O en ésteres); 1640 (vib. tensión C=C en alquenos terminales); 1606 y 1511 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos).

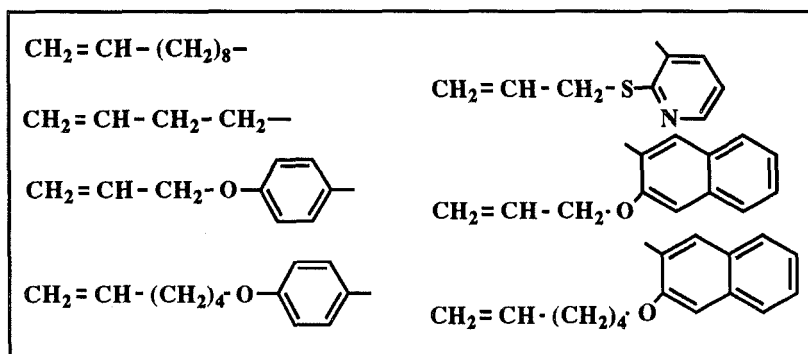
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** el espectro muestra señales anchas situadas a 7.9, 7.4, 7.3, 6.8, 5.8, 5.0, 4.3, 3.9, 3.7, 2.1, 1.8 y 1.5..

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ):** 166.0 (s), 165.8 (s), 162.8 (s), 138.3 (d), 132.9 (d), 131.5 (d), 129.8 (s), 129.5 (d), 128.3 (d), 122.0 (s), 114.8 (t), 114.0 (d), 78.8 (d), 77.6 (m), 69.7 (m), 67.8 (t), 63.8 (m), 43.6 (t), 33.3 (t), 28.4 (t), 25.1 (t).

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



R



En un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto de refrigerante de reflujo y agitador magnético se disolvieron 1.37 g (10 mmol) del copolímero epiclorhidrina-óxido de etileno (PECH-PEO) en THF (20-40 ml). A continuación se añadieron el correspondiente carboxilato potásico (10-20 mmol), 3.22 g (10 mmol) de TBAB y 0.017 g (0.1 mmol) de yoduro potásico. La mezcla reaccionante se mantuvo magnéticamente agitada y protegida de la luz a 60 °C durante 1-4 días.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción el polímero se precipitó mediante adición de agua. El producto crudo resultante se purificó por sucesivas reprecipitaciones de THF en agua y se secó a vacío a 50 °C.

Los espectros IR (film en KBr) de todos los polímeros mostraron absorciones características de las cadenas laterales introducidas, todas ellas análogas a las ya indicadas para los polímeros derivados de la PECH.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) presentaron en todos los casos bandas anchas situadas a los mismos desplazamientos químicos que las de los polímeros análogos obtenidos por modificación de la PECH.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) mostraron para cada polímero picos asignables a los carbonos de las unidades laterales introducidas, los cuales aparecían localizados a los mismos desplazamientos químicos que en los polímeros análogos derivados de la PECH. Los carbonos de la cadena principal, así como los que se hallan directamente unidos a ésta, dieron lugar en todos los casos a señales anchas o desdobladas localizadas en los siguientes intervalos: 79.2-78.1 (d), 78.0-76.7 (d), 71.2-70.0 (t), 70.0-68.7 (t), 65.0-62.7 (t), 44.2-43.0 (t).

## 4.4.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### Análisis elemental

Los análisis cuantitativos del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en un microanalizador Carlo Erba EA1106.

El contenido en cloro de los polímeros se determinó por medio del método de Schöninger, el cual implica la combustión de la muestra sobre un filamento de platino en un recipiente cerrado.

### Puntos de fusión

Los puntos de fusión fueron determinados en un calorímetro Mettler DSC-30, utilizando 5 mg de muestra aproximadamente. Los calentamientos se realizaron utilizando cápsulas de aluminio perforadas, trabajando bajo atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de 20 °C/min.

### Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos fueron registrados en espectrofotómetros Nicolet 5ZDX FT-IR y Midac Prospect-IR. Las muestras se prepararon sobre bromuro potásico en forma de pastilla o de film.

### Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y de $^{13}\text{C}$

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  fueron registrados en un espectrofotómetro Varian Gemini 300 con transformada de Fourier, operando a 300 MHz para  $^1\text{H}$  y a 75.4 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Los disolventes utilizados fueron  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  y  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$ . Como referencia interna se utilizó el tetrametilsilano.

Los espectros de  $^1\text{H}$  de los polímeros se registraron utilizando un D1 (first delay) de 5 s.

Con el fin de aumentar la sensibilidad de la señal, los espectros de  $^{13}\text{C}$  de los polímeros se realizaron utilizando los siguientes parámetros:  $\text{D1}=0$  y  $\text{AT}=0.5$ . En

cuanto a los espectros de  $^{13}\text{C}$  de los polímeros en  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  los parámetros utilizados fueron  $\text{D1}=0$ ,  $\text{AT}=0.5$  y  $\text{LB}=0.25$ .

La determinación del grado de modificación de los polímeros mediante medidas de RMN de  $^{13}\text{C}$  se realizó por comparación de la altura de las señales correspondientes a los metinos de la cadena principal.

## Viscosidades

Las viscosidades inherentes de los polímeros fueron determinadas mediante medida de los tiempos de caída en un viscosímetro tipo Ubbelohde, conectado a un medidor automático Schott AVS310. Para ello se utilizaron disoluciones del polímero de concentración  $2\text{ g/l}$  en NMP, 1,4-dioxano o THF, las cuales se mantuvieron sumergidas en un baño a  $30 \pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$  durante todo el proceso de medida.

El cálculo de la viscosidad inherente se realizó a partir de la siguiente expresión:

$$\eta_{\text{inherente}} = \frac{\ln(t/t_0)}{c}$$

donde  $t$  y  $t_0$  son los tiempos de caída de la disolución y del disolvente respectivamente, y  $c$  es la concentración expresada en  $\text{g/dl}$ .

## Osmometría

Los pesos moleculares promedio en número ( $\bar{M}_n$ ) de los polímeros se determinaron mediante medidas osmométricas en un osmómetro de membrana Knauer, operando a  $34\text{ }^\circ\text{C}$  y utilizando como disolvente cloroformo de calidad HPLC (Scharlau) previamente desgasificado.

Para ello se prepararon varias disoluciones del polímero en el intervalo de concentración  $0\text{-}20\text{ g/l}$ , y se midió la presión osmótica ( $\pi$ ) desarrollada por ellas. De la representación de  $\pi/c$  frente a  $c$ , se obtuvo por extrapolación el valor de  $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$ , el cual nos permitió el cálculo de  $\bar{M}_n$  mediante el uso de la siguiente expresión:



$$\bar{M}_n = \frac{R \cdot T}{(\pi/c)_{c \rightarrow 0}}$$

donde R es la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

### **Cromatografía de exclusión (SEC)**

La determinación de los pesos moleculares promedio en peso se llevó a cabo en un equipo cromatográfico provisto de una bomba Waters 510, precolumna Shodex K-800P, una columna lineal Shodex K-80M (intervalo  $2 \cdot 10^3$  -  $4 \cdot 10^6$ ; 47300 platos teóricos/m), una segunda columna lineal PLgel  $3\mu$  MIXED-E de la firma Polymer Laboratories (intervalo  $10^2$  -  $3 \cdot 10^4$ ; 97200 platos teóricos/m), un detector de dispersión de la luz miniDAWN con fotómetro laser (Wyatt Technology) y un detector de índice de refracción Shimatzu RID-6A. El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa ASTRette Versión 1.05 de Wyatt Technology.

El disolvente de trabajo fue el tetrahidrofurano MALLINCRODT ChromAR HPLC previamente desgasificado con helio, el cual fue bombeado a un flujo de 1.0 ml/min. En cada ensayo se inyectaron del orden de  $2.5 \cdot 10^{-4}$  g de muestra.

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Los estudios calorimétricos se llevaron a cabo en un equipo Mettler TA4000 con un calorímetro DSC-30. El tratamiento de los datos se realizó con el Graphware TA72AT.5. Se trabajó con 5 mg de muestra aproximadamente, utilizando cápsulas de aluminio perforadas y bajo atmósfera de nitrógeno.

Las experiencias dinámicas se realizaron a diferentes velocidades de calentamiento (5-20 °C/min). Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros se determinaron a partir de tratamientos dinámicos realizados a 20 °C/min.

Los tratamientos isotérmicos se realizaron introduciendo la muestra a temperatura ambiente y llevándola a 100 °C/min hasta la temperatura deseada.

Las mezclas de polímero, comonomero e iniciador de radicales que se utilizaron en los estudios de entrecruzamiento se prepararon mezclando soluciones en

diclorometano de cada uno de los componentes, eliminándose posteriormente el disolvente a presión reducida a temperatura ambiente. Las mezclas así obtenidas se conservaron a 0-5 °C protegidas de la luz.

### **Termogravimetría (TGA)**

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7. Las muestras de polímero (5 mg aproximadamente) se calentaron bajo atmósfera de nitrógeno hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min.

### **Difracción de rayos X**

Los difractogramas de rayos X fueron registrados en un difractómetro de polvo de geometría  $\theta/\theta$  Siemens D500 equipado con una cámara de temperaturas bajas y medias A.PAAR TTK y utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre (1.5418 Å).

Se trabajó a diferentes temperaturas ((-90)-20 °C), para lo cual las muestras se enfriaron a una velocidad de 0.01 °C/s y/o se calentaron a 0.02 °C/s.

Los espaciados reticulares ( $d_{hkl}$ ) se calcularon mediante la relación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada y  $n = 0, 1, 2 \dots$

## **5.- CONCLUSIONES**

1. En la reacción de modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico resulta mucho más efectiva la utilización del correspondiente carboxilato como agente nucleófilo junto a un catalizador de transferencia de fase, que el uso del propio ácido carboxílico en presencia de DBU. Ahora bien, la utilización de cantidades propiamente catalíticas del agente de transferencia de fase conduce a polímeros escasamente modificados, siendo recomendable el uso de proporciones mayores de dicho agente. Esta reacción, que se ve favorecida al utilizar disolventes de elevada polaridad (NMP), tiempos de reacción largos o al aumentar la temperatura, tiende a alcanzar un *plateau* para grados de modificación cercanos al 90%.
2. En la modificación del PECH-PEO con los carboxilatos alifáticos también se alcanza un *plateau*, si bien en este caso el grado de modificación máximo es ligeramente menor, sin duda como consecuencia de la conformación más ovillada que previsiblemente deben tender a adoptar estos polímeros.
3. En las reacciones de modificación de la PECH con el ácido 3-butenico tiene lugar, de manera simultánea, la isomerización cuantitativa del doble enlace terminal a la posición conjugada, resultando ser el éster crotónico el grupo lateral finalmente introducido. Este hecho es la causa de que los polímeros así obtenidos sean altamente entrecruzados, lo que asimismo provoca que sus grados de funcionalización sean menores que los alcanzados al modificar la PECH con los demás ácidos alifáticos.
4. Para la modificación de la PECH con los carboxilatos aromáticos se requiere, dada su menor nucleofilia, la utilización de tiempos de reacción más largos así como de proporciones mayores de agente nucleófilo. En estas reacciones, si bien los grados de modificación obtenidos disminuyen al aumentar el impedimento estérico ejercido por el agente nucleófilo, para los menos impedidos (derivados del ácido benzoico) éstos son prácticamente cuantitativos. El PECH-PEO muestra un comportamiento análogo al de la PECH, si bien para este polímero los grados de modificación alcanzados son menores, no aproximándose en ningún caso al 100% de sustitución.
5. Se han observado procesos competitivos de degradación de la cadena polimérica y de entrecruzamiento en las reacciones de modificación con carboxilatos de la PECH y del PECH-PEO. En general, se obtienen polímeros menos degradados en los siguientes casos: al utilizar TBAB como agente de

transferencia de fase, para grados de modificación bajos, para tiempos de reacción largos, para concentraciones elevadas de agente nucleófilo en la fase líquida y al utilizar como polímero de partida el PECH-PEO.

6. Los polímeros modificados con el ácido 10-undecenoico en elevada extensión muestran en DSC endotermas de fusión localizadas en la zona de bajas temperaturas. En los derivados de la PECH se observa una única endoterma, asignable sin duda al proceso de fusión de las largas cadenas laterales. Sin embargo, las curvas calorimétricas de los derivados del PECH-PEO presentan una doble endoterma, correspondiendo la situada a temperaturas menores a la fusión de las cadenas laterales, mientras que la otra es indicativa de la existencia de una cierta cristalinidad en la cadena polimérica principal.
7. La estabilidad térmica de los polímeros sintetizados aumenta en los casos siguientes: al disminuir el contenido en cloro, al aumentar la proporción y movilidad de los dobles enlaces, y al incrementarse la presencia de unidades que, como los anillos bencénicos, poseen elevada estabilidad química.
8. El proceso de polimerización térmica de los dobles enlaces laterales, que para todos los polímeros sintetizados tiene lugar en el intervalo 260-500 °C, solapa sin embargo en todos los casos con la degradación térmica del material, por lo que para obtener materiales entrecruzados se hace necesario el uso de iniciadores de radicales. En los polímeros derivados de los ácidos 4-(2-propenoxi)benzoico y 3-(2-propenoxi)-2-naftoico previamente a dicho proceso térmico de entrecruzamiento tiene lugar la reacción de transposición de Claisen.
9. El anclaje del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico en la PECH y en el PECH-PEO parece conllevar la pérdida de las propiedades de cristal líquido que posee dicho ácido.
10. De todos los iniciadores de radicales ensayados el que parece mostrar una mayor efectividad en la polimerización de los dobles enlaces es el peróxido de dicumilo. Sin embargo, en todos los casos se requiere el uso de proporciones importantes de este catalizador (5-10% en peso), lo que a pesar de todo no permite, para algunos polímeros, la obtención de materiales altamente entrecruzados. Los polímeros derivados de los ácidos 3-(2-propenoxi)-2-naftoico y 2-(tioalil)nicotínico, que no pueden ser entrecruzados con peróxido de dicumilo, lo son, aunque en menor grado, con un 10% (en peso) de AIBN.

11. El proceso catalizado de curado suele venir acompañado de un cierto incremento en la estabilidad térmica del material, el cual sin embargo no es en ningún caso demasiado acusado.
12. La determinación de los parámetros cinéticos sólo fue posible para los procesos de entrecruzamiento iniciados por el peróxido de dicumilo, resultando ser sus energías de activación menores a medida que aumenta la proporción y movilidad de los dobles enlaces, así como al añadir como comonomero 10-undecenoato de etilo.

## **6.- ANEXO**

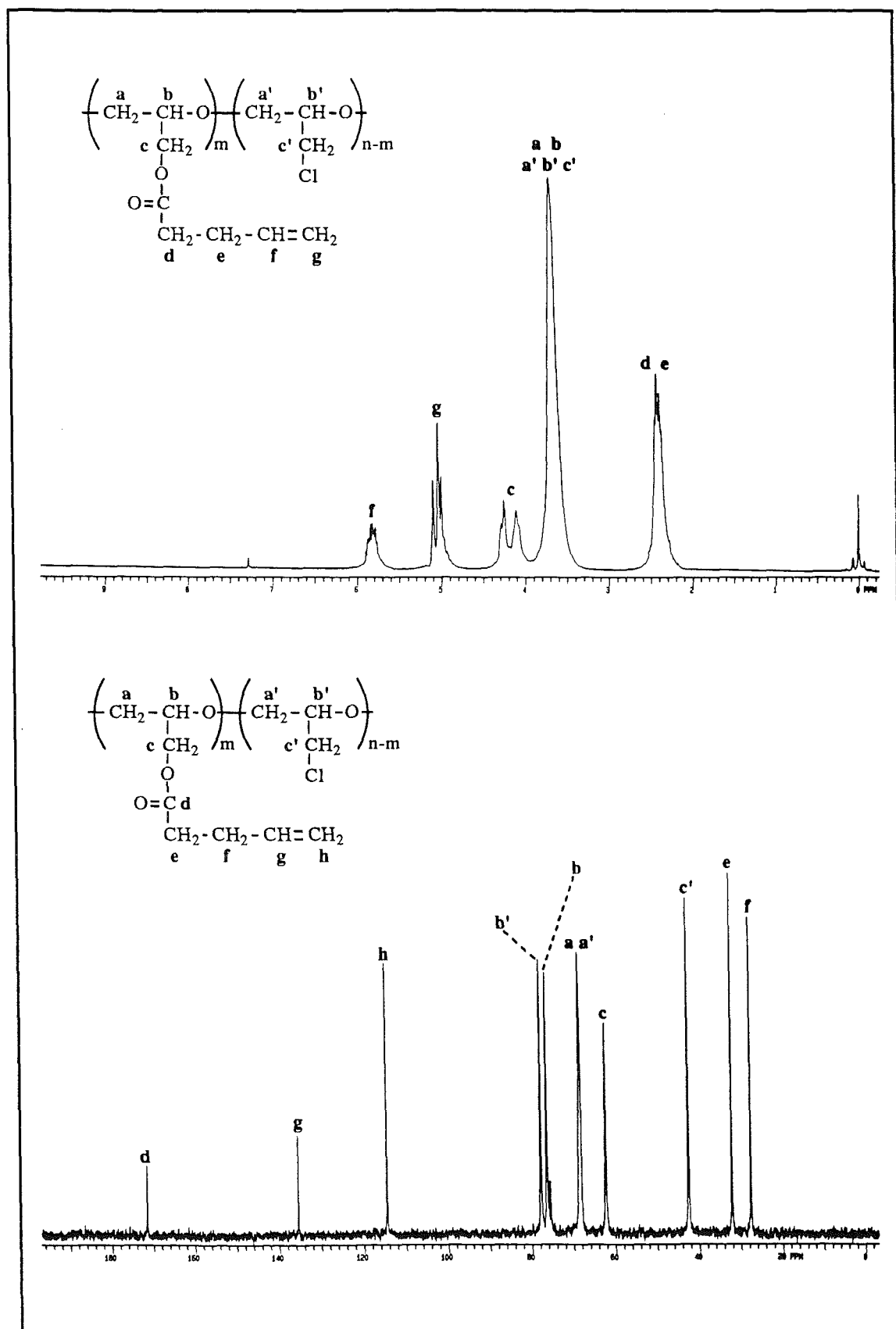
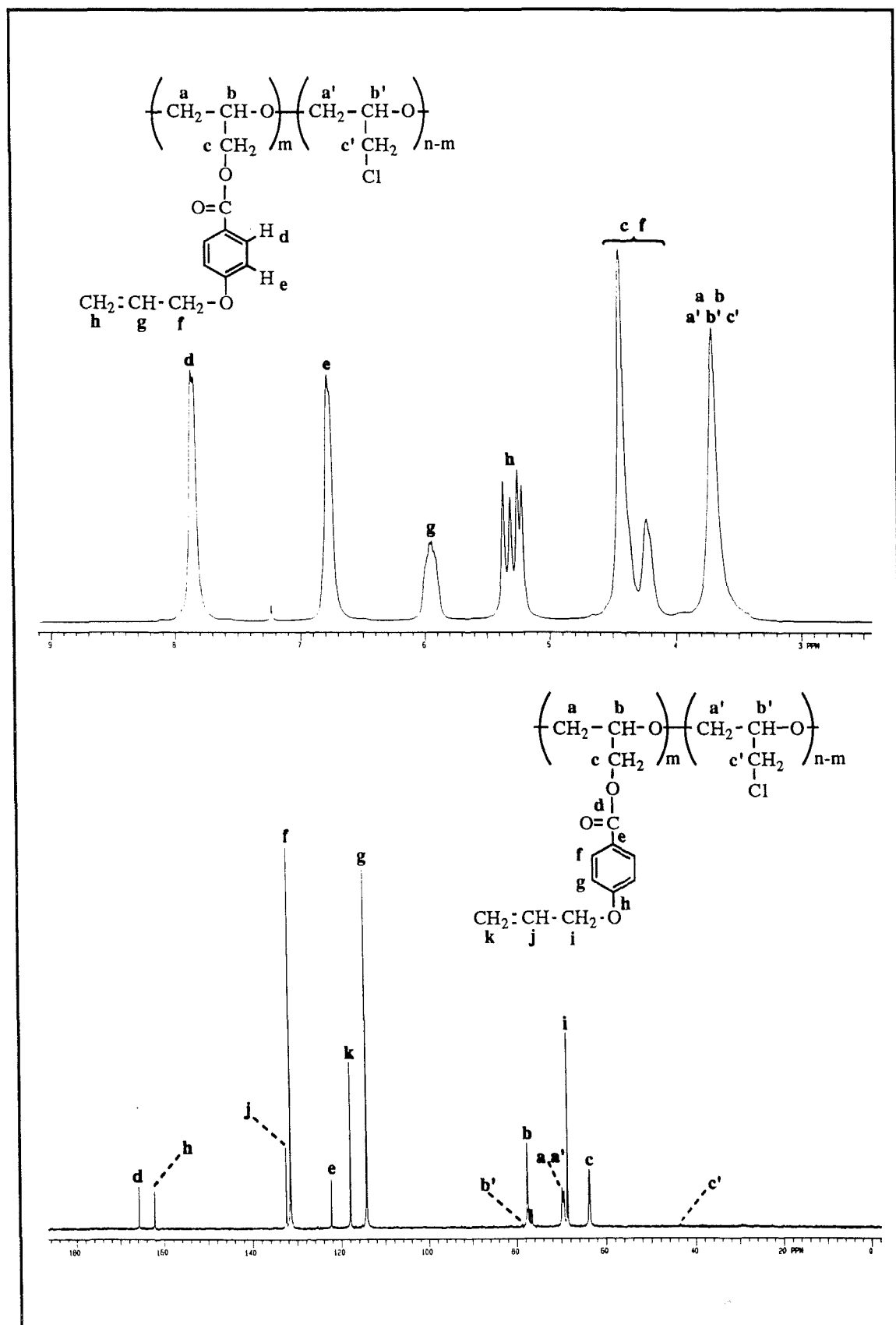


Figura 28.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 4-pentenoato potásico en un 44% (exp. 20).





**Figura 29.-** 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 4-(2-propenoxy)benzoato potásico en un 96% (exp. 24).

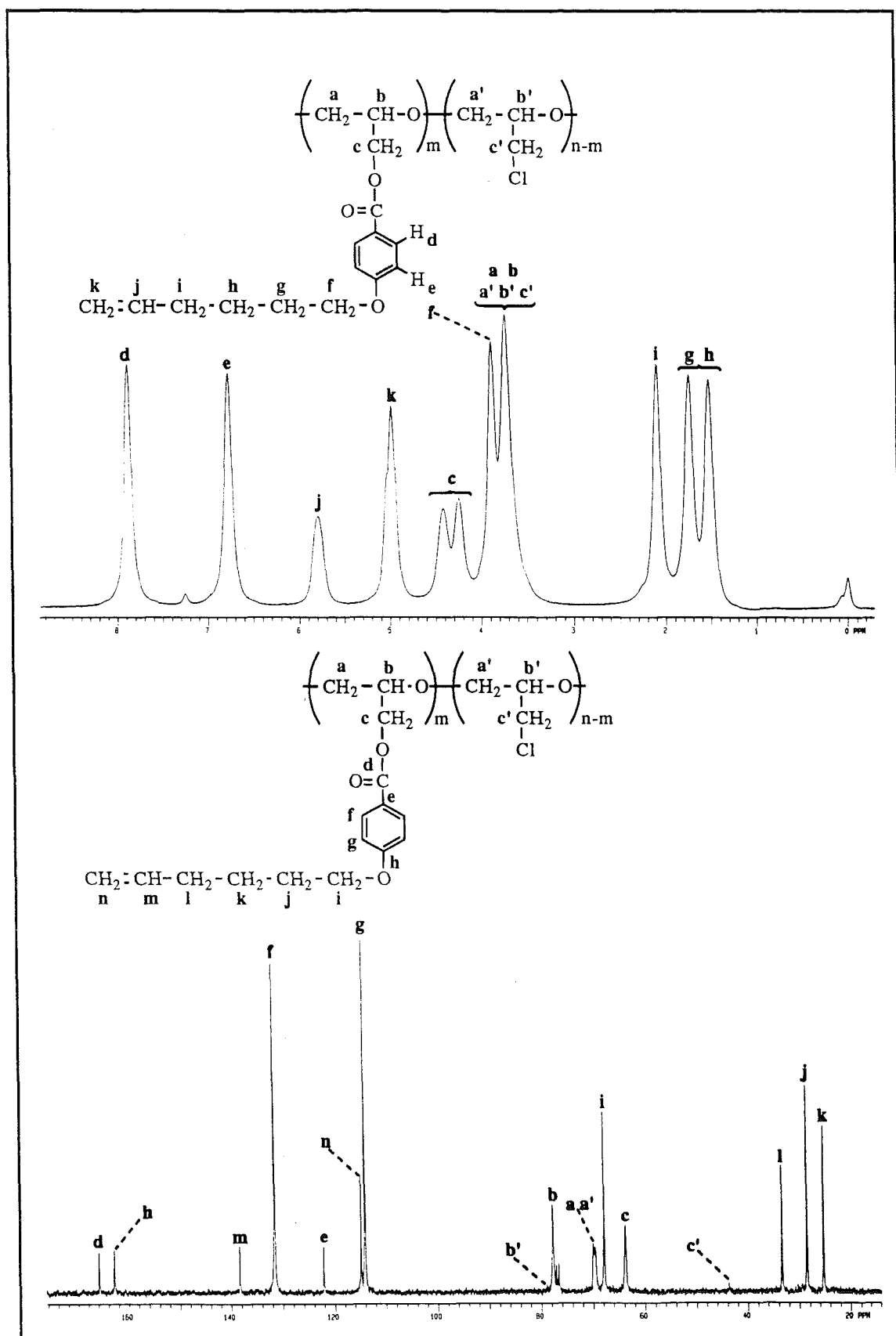
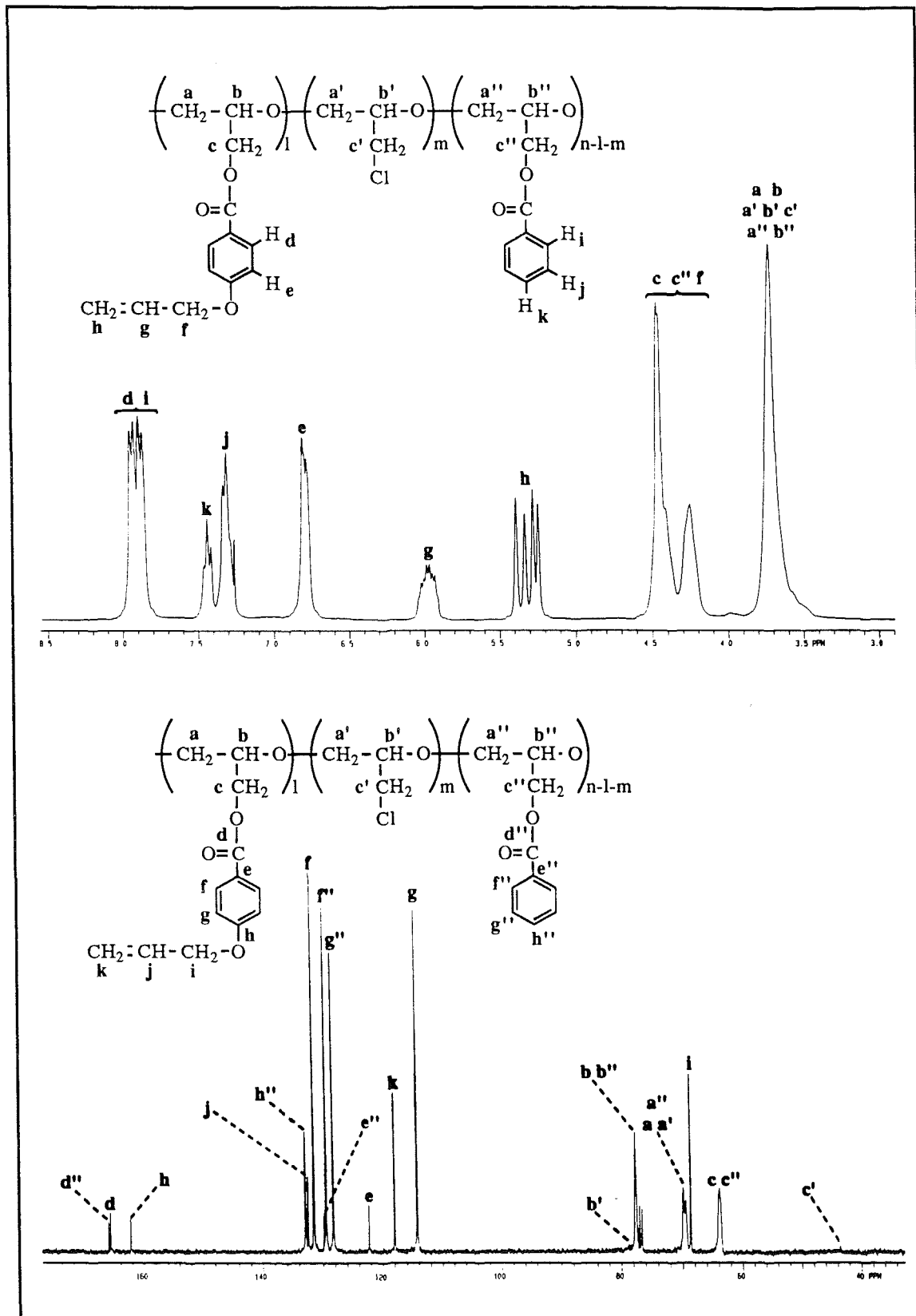


Figura 30.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 4-(5-hexenoxi)benzoato potásico en un 97% (exp. 25).



**Figura 31.-** 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 una mezcla equimolecular de benzoato potásico y de 4-(2-propenoxi)benzoato potásico (exp. 29).

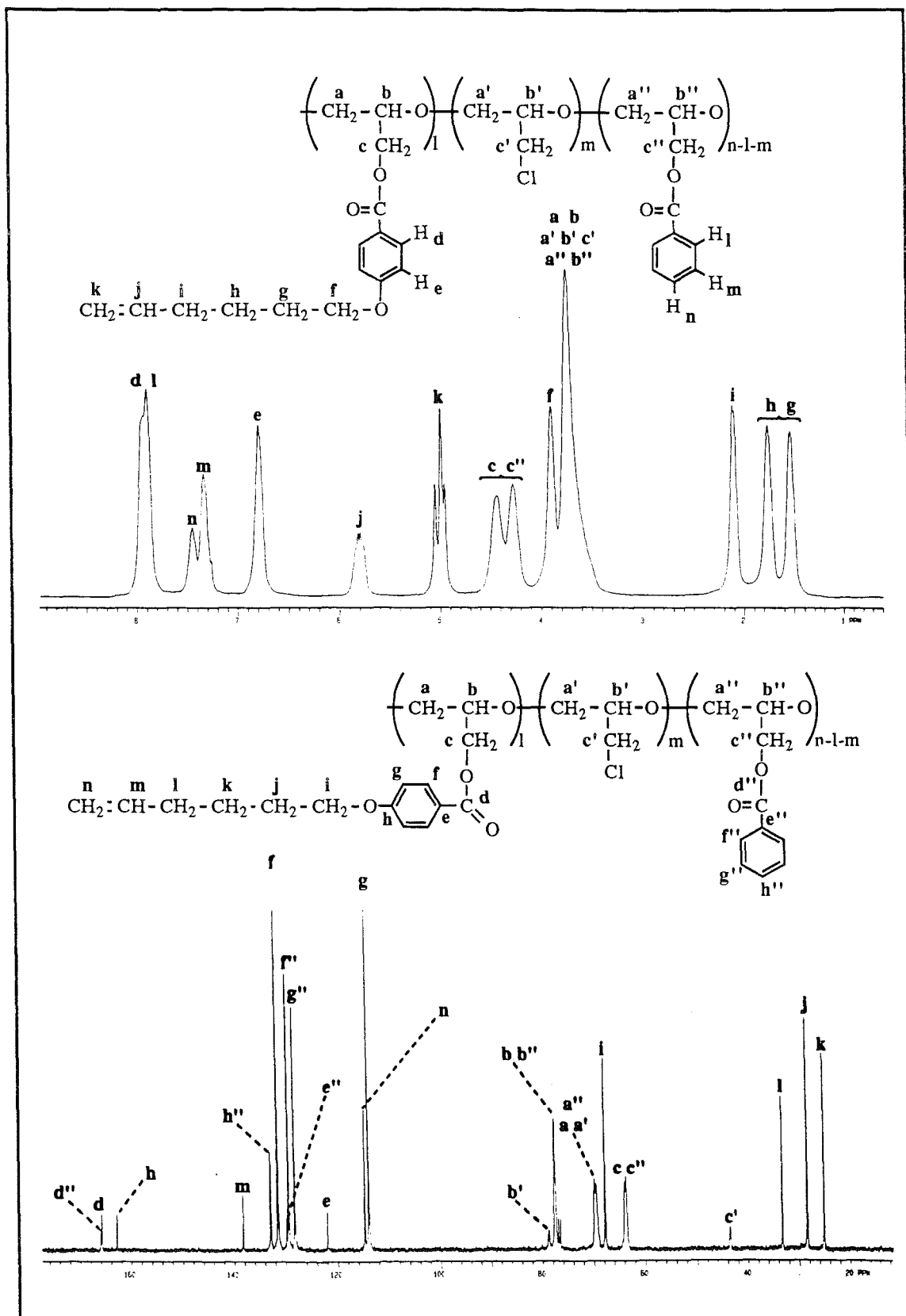


Figura 32.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con una mezcla equimolecular de benzoato potásico y de 4-(5-hexenoxi)benzoato potásico (exp. 30).

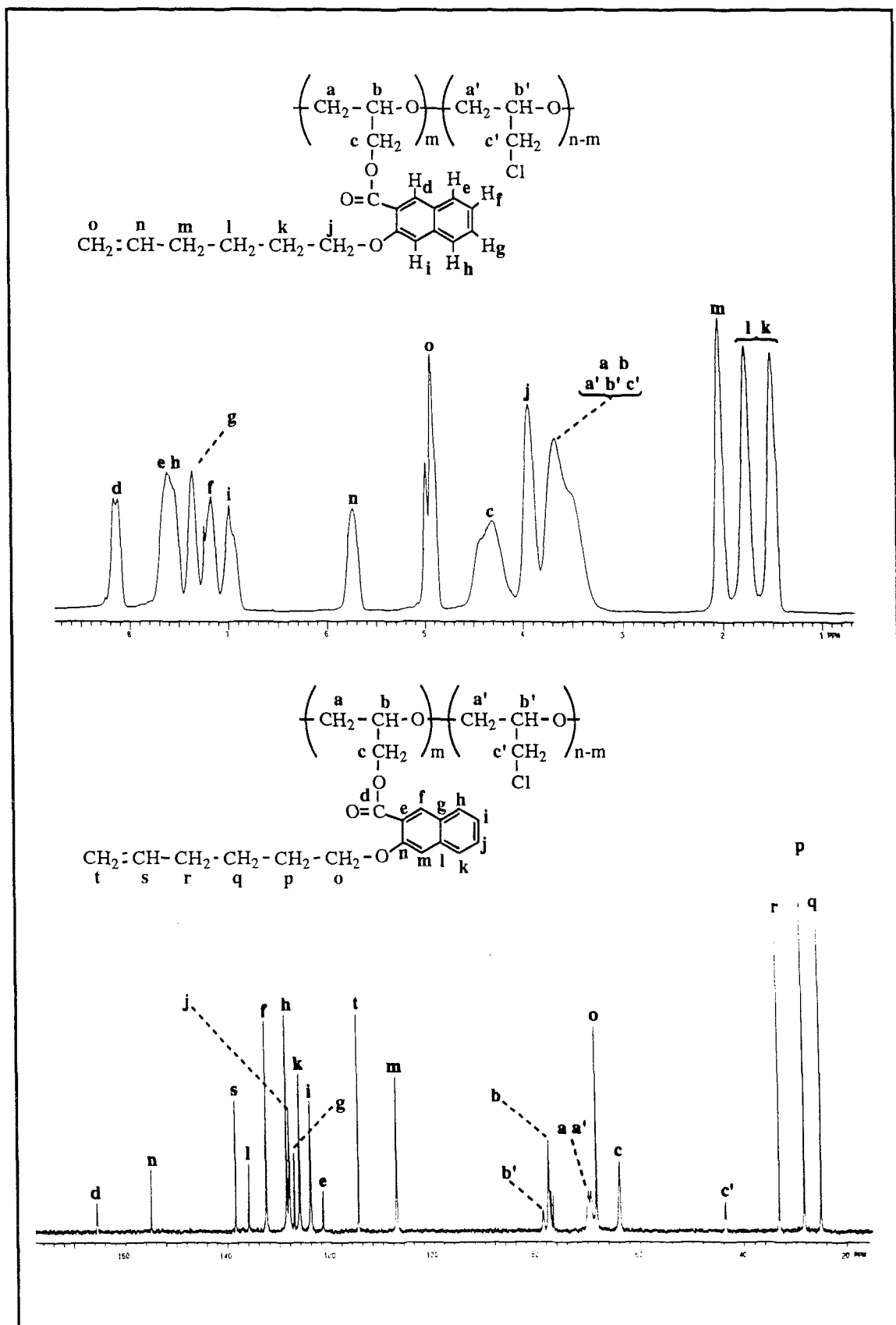


Figura 33.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(5-hexenoxi)-2-naftoato potásico en un 78% (exp. 28).

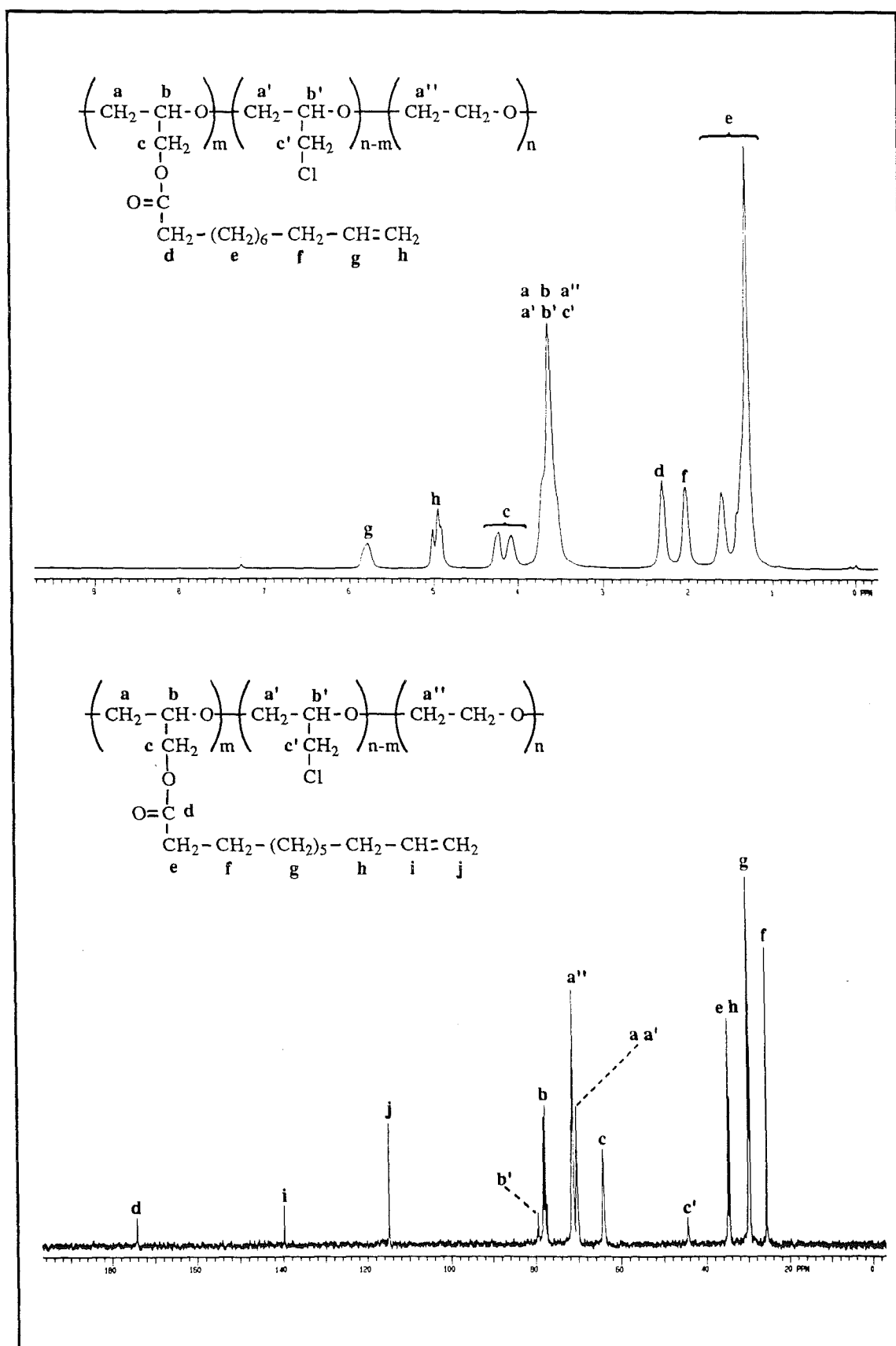


Figura 34.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 32).

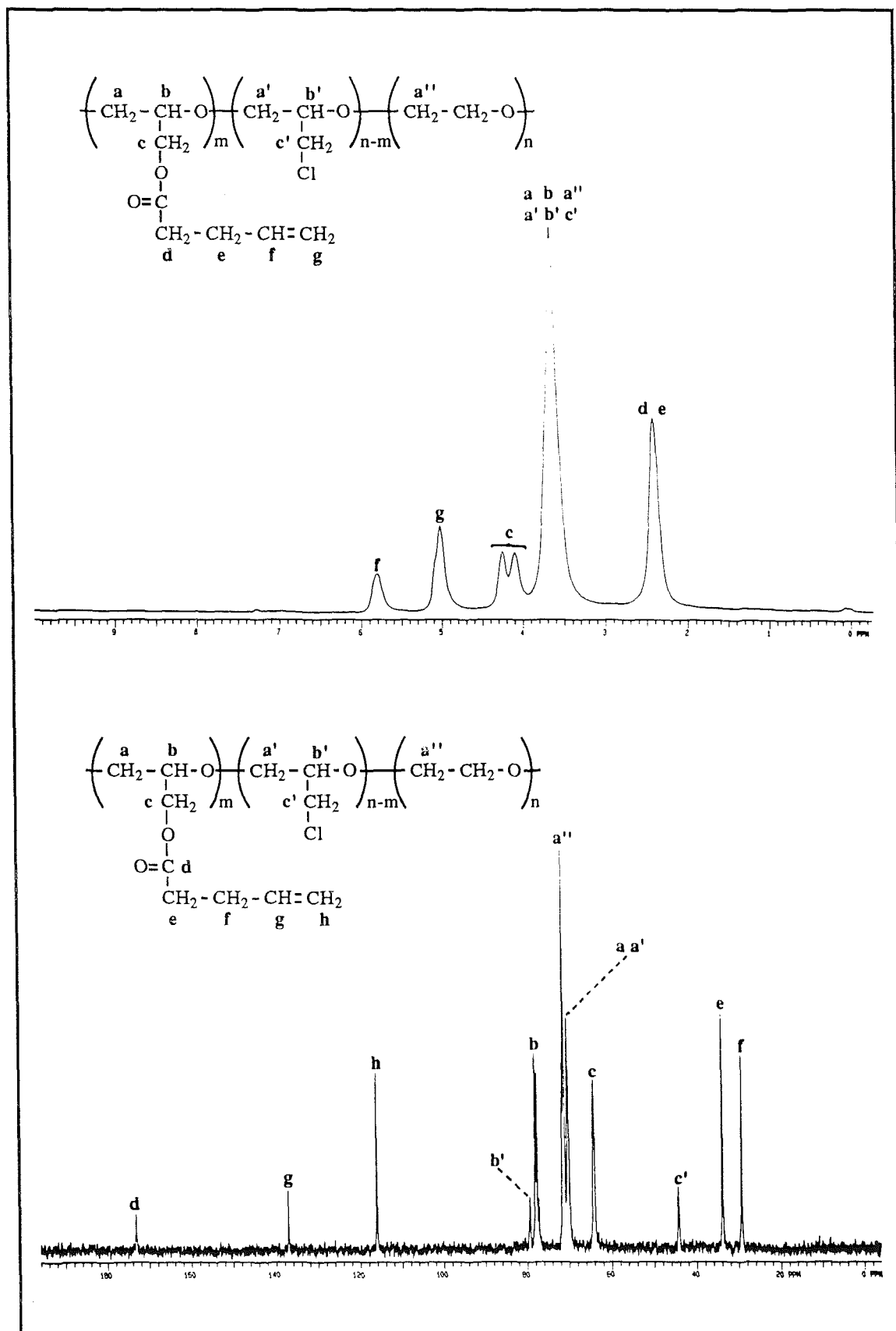


Figura 35.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 4-pentenoato potásico en un 80% (exp. 34).

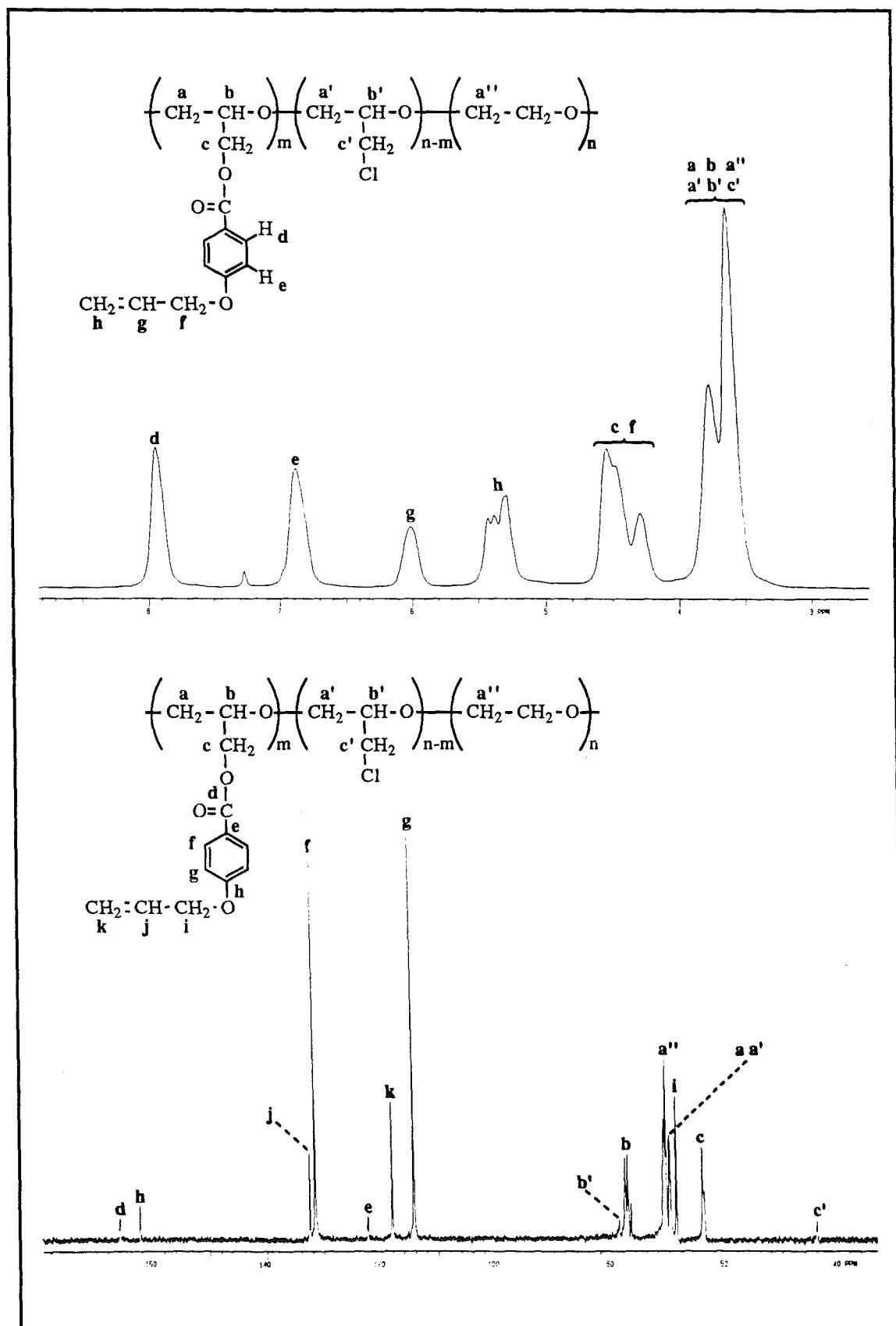


Figura 36.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 4-(2-propenoxi)benzoato potásico en un 83% (exp. 36).



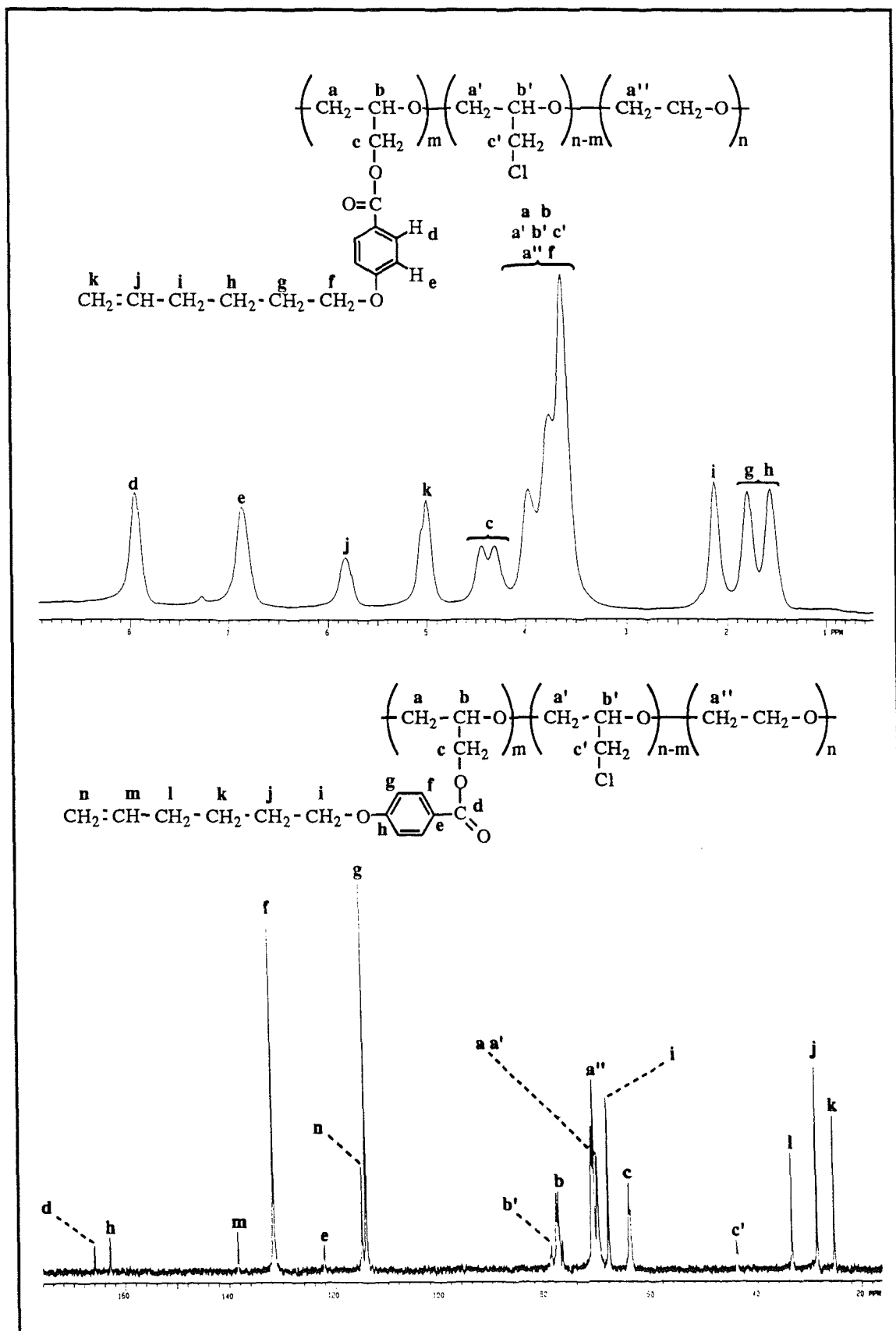


Figura 37.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 4-(5-hexenoxi)benzoato potásico en un 78% (exp. 37).

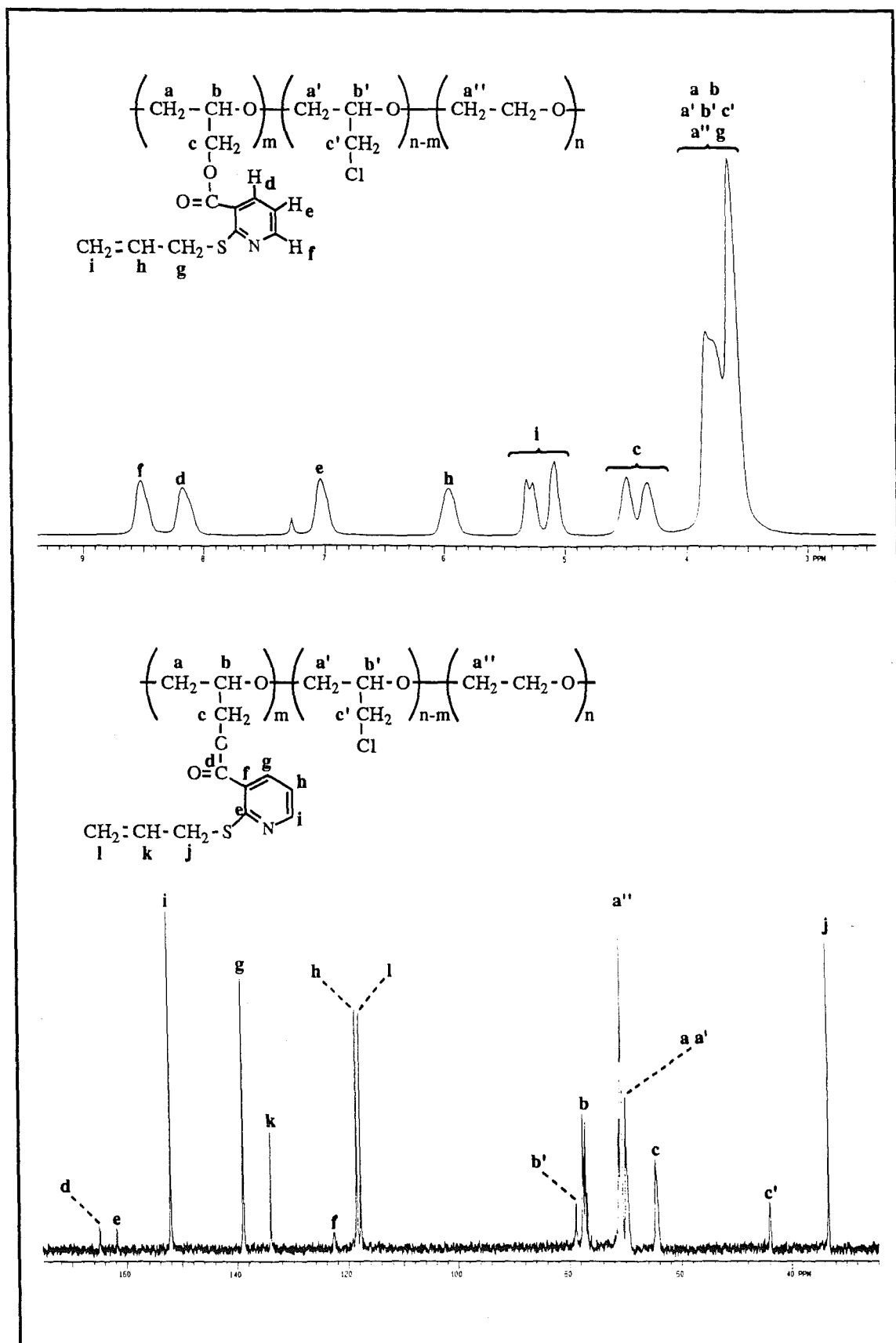


Figura 38.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 2-(tioalil)nicotinato potásico en un 76% (exp. 38).

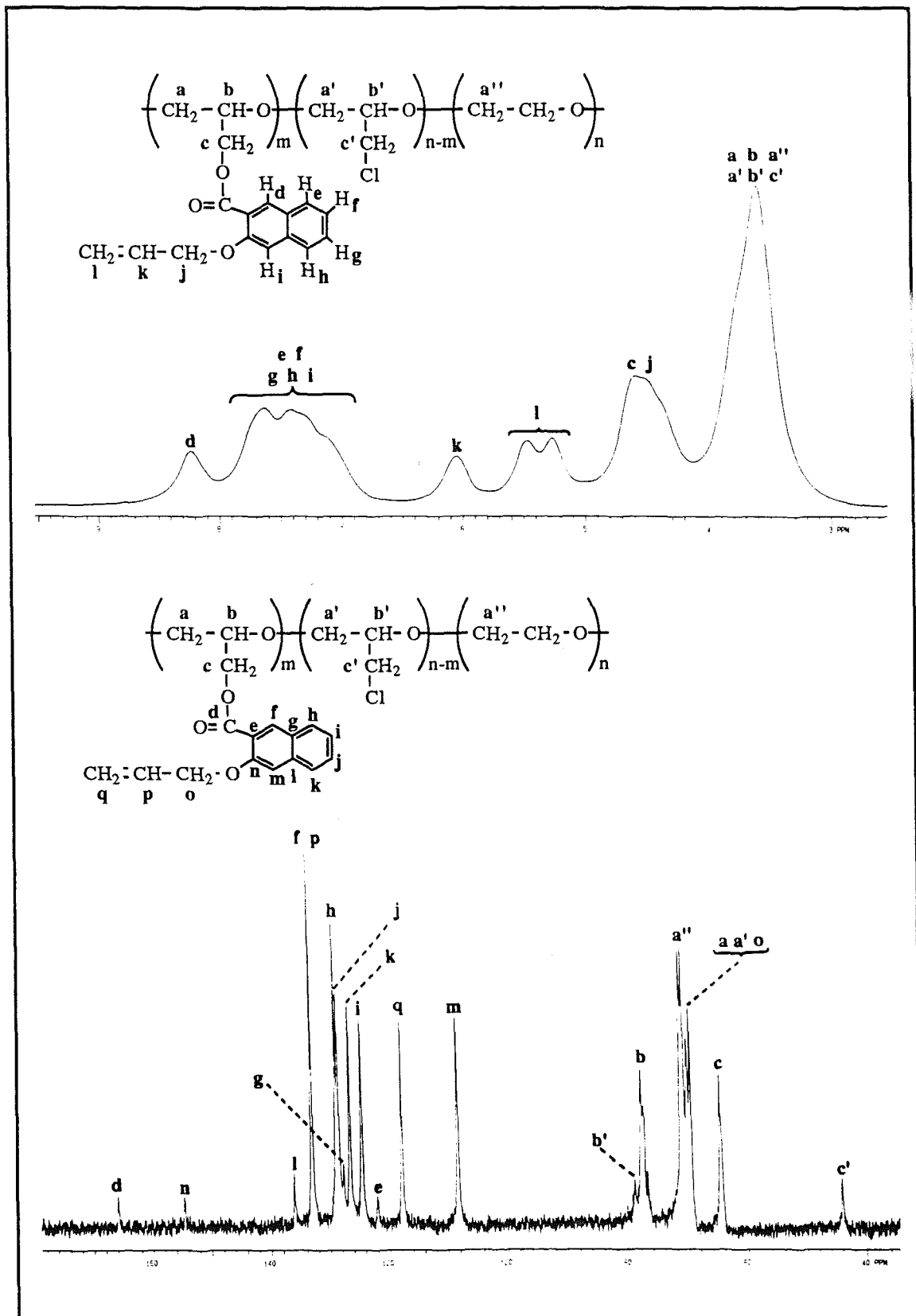


Figura 39.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 3-(2-propenoxy)-2-naftoato potásico en un 83% (exp. 39).

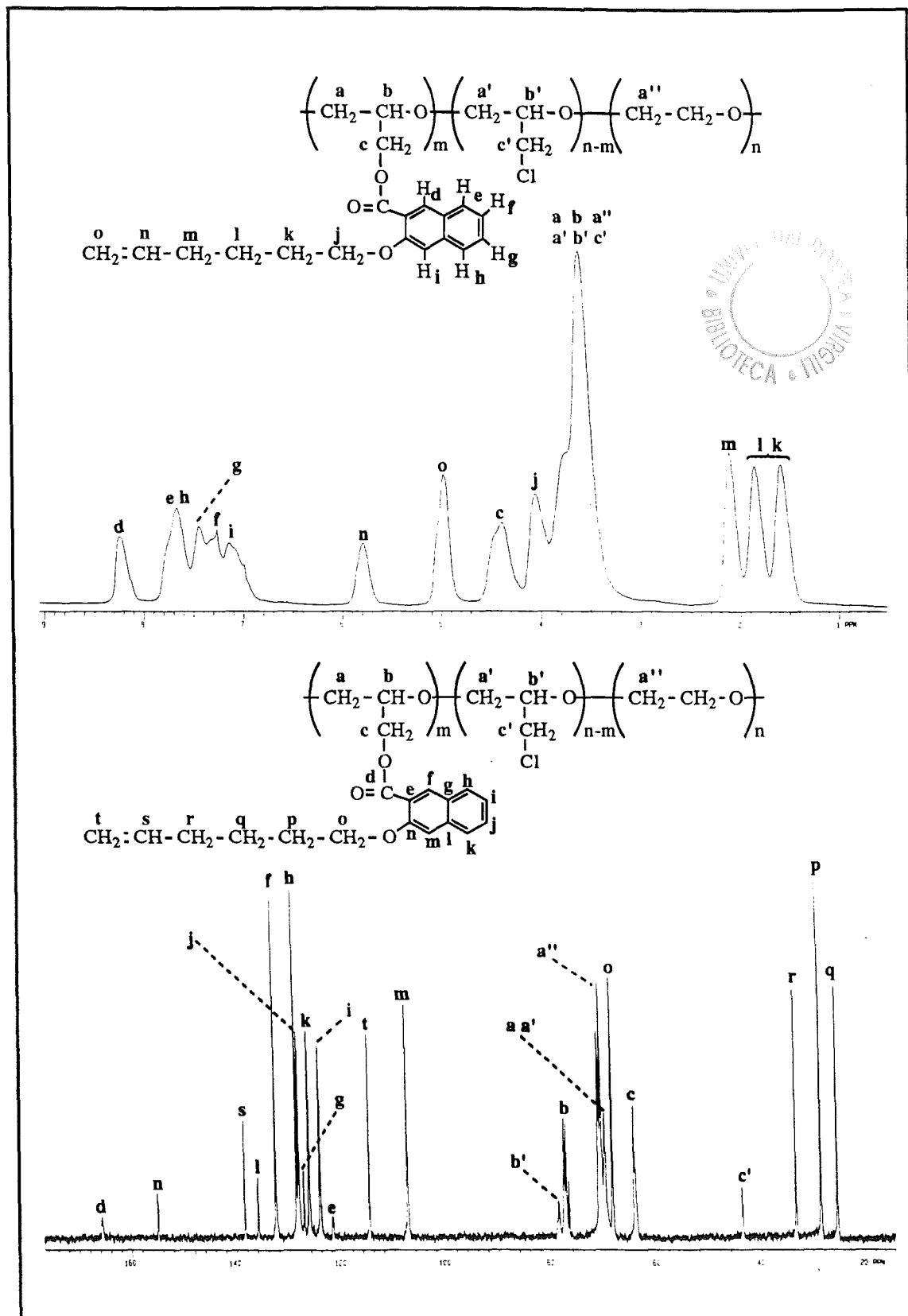


Figura 40.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 3-(5-hexenoxi)-2-naftoato potásico en un 79% (exp. 40).