

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SÍNTESIS DE POLIÉTERES TERMOESTABLES POR INTRODUCCIÓN DE CADENAS LATERALES ENTRECRUZABLES

Jose Antonio Reina Lozano

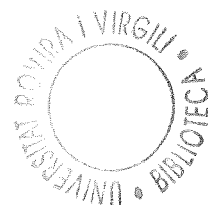
165p., 34cm.

0082-13260

C 1038-42060

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

SÍNTESIS DE POLIÉTERES TERMOESTABLES
POR INTRODUCCIÓN DE
CADENAS LATERALES ENTRECRUZABLES



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

Tarragona, Septiembre de 1995.



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

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

CERTIFICAN:

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

Tarragona, Septiembre de 1995



Virginia Cádiz



Àngels Serra

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A mi madre

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

Francis Bacon

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

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

ÍNDICE

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

1.- INTRODUCCIÓN

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

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

- a) Polimerización o copolimerización de monómeros que contengan el grupo funcional deseado.
- b) Modificación de grupos funcionales presentes en un polímero preformado.

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

¹ J.C. Soutif, J.C. Brosse, *React. Polym.* **12** (1990) 3.

² J.M.J. Fréchet, *Tetrahedron* **37** (1981) 663.

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

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

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

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

Cabe mencionar que la modificación química, la cual ha sido ampliamente estudiada^{3,4,5,6,7}, se puede utilizar con diferentes propósitos:

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

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

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

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

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

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

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

c) Realización de reacciones reversibles sobre una matriz polimérica, la cual es utilizada como reactivo, catalizador o grupo protector^{8,9}.

d) Preparación de fases estacionarias para cromatografía líquida^{10,11}.

Como respuesta a nuevas demandas, dentro del primer apartado se han sintetizado numerosos polímeros con aplicaciones específicas, tales como materiales con elevada resistencia al fuego^{12,13}, al ataque ambiental¹⁴, o con buenas propiedades adherentes¹⁵.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En un primer momento, se dedicó especial atención a la síntesis de nuevos polímeros térmicamente estables por incorporación a la estructura de unidades aromáticas y/o heterocíclicas capaces de cumplir estas condiciones. Así, se han descrito gran número de polímeros de alta estabilidad, tales como polifenilenos, polipirronas, poliquinolinas, polibenzoimidazoles, poliimididas, etc. Todos estos polímeros poseen estructuras muy rígidas, cuyo principal inconveniente radica en la gran dificultad que presenta su procesado. Es de destacar que las poliimididas, a pesar de no ser el poliheterociclo con mayor resistencia al calor, han alcanzado un elevado nivel de producción y consumo, como consecuencia de que el balance entre prestaciones, precio y facilidad de síntesis resulta ser, en estos polímeros, claramente favorable¹⁸.

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

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

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

b) Desarrollo de polímeros u oligómeros capaces de entrecruzar térmica o fotoquímicamente a través de reacciones de adición, siendo muchos los ejemplos que pueden hallarse en la literatura de unidades estructurales que han sido incorporadas a los polímeros con este propósito: epóxidos²³, triples enlaces terminales²⁴, maleimidadas^{25,26,27,28}, nadimidadas^{29,30,31,32}, dobles enlaces acrílicos^{33,34,35}, así como otros dobles enlaces C-C^{36,37,38}.

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

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

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

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

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

Una de las técnicas más utilizadas en la modificación química de polímeros ha sido la catálisis de transferencia de fase, la cual ha sido extensamente aplicada a la modificación del poliestireno clorometilado. Roovers⁴⁹ fue el primero en aplicar dicha técnica a la modificación de este polímero, haciéndolo reaccionar con sales potásicas de ácidos carboxílicos, en mezclas de benceno y acetonitrilo a 75°C y en presencia de éteres corona como catalizadores, lo que le permitió alcanzar grados de modificación prácticamente cuantitativos. De manera similar se han descrito reacciones de la resina de Merrifield con sales potásicas de aminoácidos en presencia de 18-corona-6⁵⁰, así como con muchos otros agentes nucleófilos (tiocianato potásico,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

bisulfuro potásico, cianuro sódico, tioles, fenoles, malononitrilo, malonato de dietilo, etc.) en presencia de catalizadores de transferencia de fase diversos^{51,52,53,54,55}.

A pesar de que la mayoría de trabajos de modificación de polímeros halogenados mediante catálisis de transferencia de fase han sido realizados con poliestireno clorometilado parcialmente reticulado, en la literatura también se hallan descritas modificaciones de otros polímeros halogenados, como por ejemplo la del poli(2-cloroetil)viniléter con azida sódica y nucleófilos de azufre y oxígeno⁵⁶, la del polibromuro de vinilo con nucleófilos de azufre⁴¹, o las de la poliepiclorhidrina con acetatos⁴¹, tiolatos y yoduros⁵⁷, aminas⁵⁸, o bien con tiocianato potásico y sulfinatos⁵⁹.

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

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

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

poliestireno clorometilado^{60,61,62,63}, policloruro de vinilo⁶⁴, poliepiclorhidrina y copolímeros de ésta con óxido de etileno^{65,66,67}.

Un método alternativo, que podría asimismo permitir la modificación de estos polímeros con los ácidos carboxílicos insaturados, sería la utilización del propio ácido carboxílico, como agente nucleófilo, y de una base voluminosa como el DBU, cuya finalidad es aumentar la nucleofilia de aquel. Este método ha sido aplicado con éxito en la síntesis de polimetacrilatos de nitrobenzilo por tratamiento del ácido polimetacrílico con el correspondiente bromuro benílico⁶⁸, así como en la modificación de la poliepiclorhidrina con ácidos que contenían unidades de nadimida²⁹.

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

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

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

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

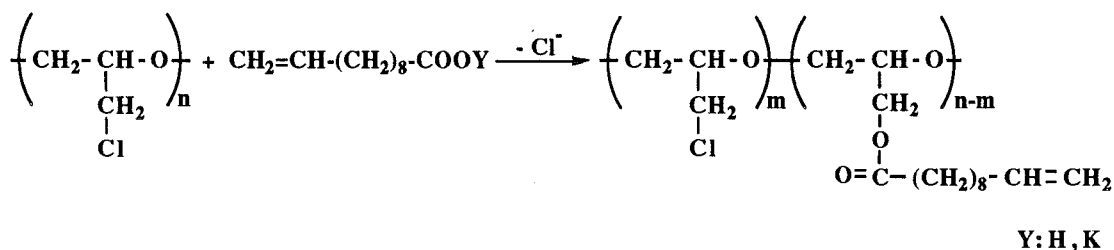
El segundo capítulo está dedicado al estudio de la reacción de entrecruzamiento de los polímeros a través de los dobles enlaces laterales, la cual puede tener lugar iniciándola térmicamente o bien haciendo uso de catalizadores radicalarios. Este estudio, que fue llevado a cabo por calorimetría diferencial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

2.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

2.1.- MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA POLIEPICLORHIDRINA

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

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



Esquema 1

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

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

Tabla 1.- Reacciones de sustitución de la PECH con el ácido 10-undecenoico y su correspondiente sal potásica^a.

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

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

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

Por otro lado, esta reacción se vio claramente favorecida cuando se realizó en NMP en lugar de en THF (exp. 7-9). Este último resultado se halla en perfecta concordancia con los obtenidos por Nuyken⁵⁹ en la modificación de la PECH con tiocianatos, donde se observó que el grado de modificación alcanzado aumentaba al aumentar la polaridad del disolvente utilizado. Este hecho podría ser racionalizado teniendo en cuenta que, dada la elevada polaridad de los poliéteres, el ovillo estadístico debe hallarse más expandido en los disolventes más polares, lo cual

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En la literatura se hallan descritos diferentes estudios de modificación de la PECH con agentes nucleófilos que muestran que, simultáneamente a la sustitución, tiene lugar una reacción competitiva de degradación de la cadena polimérica. N'Guyen⁵⁸ había observado dicha degradación al realizar la modificación con carbazol en condiciones de transferencia de fase líquido-líquido en presencia de hidróxido sódico acuoso. Fréchet⁴¹ la observó al llevar a cabo, en condiciones análogas a las anteriores, la modificación con acetato. Pugh⁶⁵, por su parte, ha descrito que dicha degradación tenía lugar, en una gran extensión, cuando el nucleófilo utilizado era un fenóxido. Asimismo, Nishikubo⁶⁷ la ha observado en la modificación con tiofenolatos.

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

Recientemente, Nuyken⁵⁹ observó que durante la modificación de la PECH con fenilsulfínatos también tenía lugar la mencionada reacción de degradación de la cadena polimérica. Sin embargo, cuando el nucleófilo utilizado era el tiocianato,

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

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

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

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

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

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

Asimismo, cabe mencionar que en nuestro grupo de trabajo se ha venido desarrollando recientemente un estudio de modificación de la PECH con diferentes fenolatos⁶⁹, en el cual se ha podido observar que la reacción de degradación de la cadena polimérica tenía lugar en gran extensión en todos los casos, excepto cuando el nucleófilo utilizado era el 4-nitrofenolato. En este último caso, la reacción competitiva de entrecruzamiento parecía participar de manera importante, compensando en consecuencia la caída del peso molecular provocada por la reacción de degradación.

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

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

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

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

⁶⁹ Tesis doctoral en preparación. Mario Pérez.

2.- Síntesis y caracterización de los polímeros

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

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

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

^a Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

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

^c Calculado a partir de medidas osmométricas.

^d Determinado mediante cromatografía de exclusión.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ninguno de los autores, anteriormente mencionados, que han señalado la existencia de la reacción lateral de degradación de la cadena polimérica han sugerido un posible mecanismo para esta reacción. Existe, sin embargo, un trabajo desarrollado por Vandenberg⁷⁰ en el cual se describe que dicha ruptura tiene lugar en gran extensión cuando se trata la PECH con bases fuertes (compuestos organolíticos, metóxido sódico e hidróxido sódico). En este trabajo se proponen diversos mecanismos de ruptura de la cadena polimérica, sin embargo, ninguno de ellos parece poder explicar la degradación del polímero observada en nuestro caso, ya que todos ellos requieren la presencia de bases fuertes en el medio de reacción.

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

ISBN: 978-84-691-1873-5

En un estudio de modificación de la PECH con diferentes agentes nucleófilos, Nishikubo⁶⁷ había observado la presencia, en el espectro IR de algunos de los polímeros, de una banda de escasa intensidad asignable a la vibración de tensión C=C de éter vinílico (1660 cm^{-1}), lo cual parecía indicar que la reacción de deshidrocloración competía en una pequeña extensión con la reacción de sustitución. Por otro lado, en un trabajo que se está desarrollando actualmente en nuestro grupo⁶⁹, se ha podido observar también esta misma señal en los espectros IR de polímeros obtenidos por modificación de la PECH con diferentes fenolatos potásicos, pudiéndose confirmar, en algunos casos, la presencia en el polímero de grupos éter vinílico por RMN de ^{13}C .

Dada la elevada tendencia a la hidrólisis que presentan los éteres vinílicos, una posible explicación de la reacción de degradación observada en la modificación de la PECH con agentes nucleófilos sería la deshidrocloración y posterior hidrólisis del éter vinílico formado. En consecuencia, la ruptura de la cadena polimérica habría de conducir a grupos alcohol y metilcetona final de cadena. Cabe mencionar que basta con la presencia de trazas de humedad para que la reacción de hidrólisis de los éteres vinílicos tenga lugar a una velocidad razonable⁷¹.

Como ya se ha mencionado, la reacción competitiva de entrecruzamiento ya había sido observada por Nuyken⁵⁹ en la modificación química de la PECH con grupos tiocianato. La explicación propuesta por este autor para dicho proceso fue la formación de puentes sulfuro y/o disulfuro entre las unidades modificadas.

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

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

Dado que los éteres vinílicos son grupos fácilmente polimerizables⁷¹, una explicación general para el proceso de entrecruzamiento observado en la modificación

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

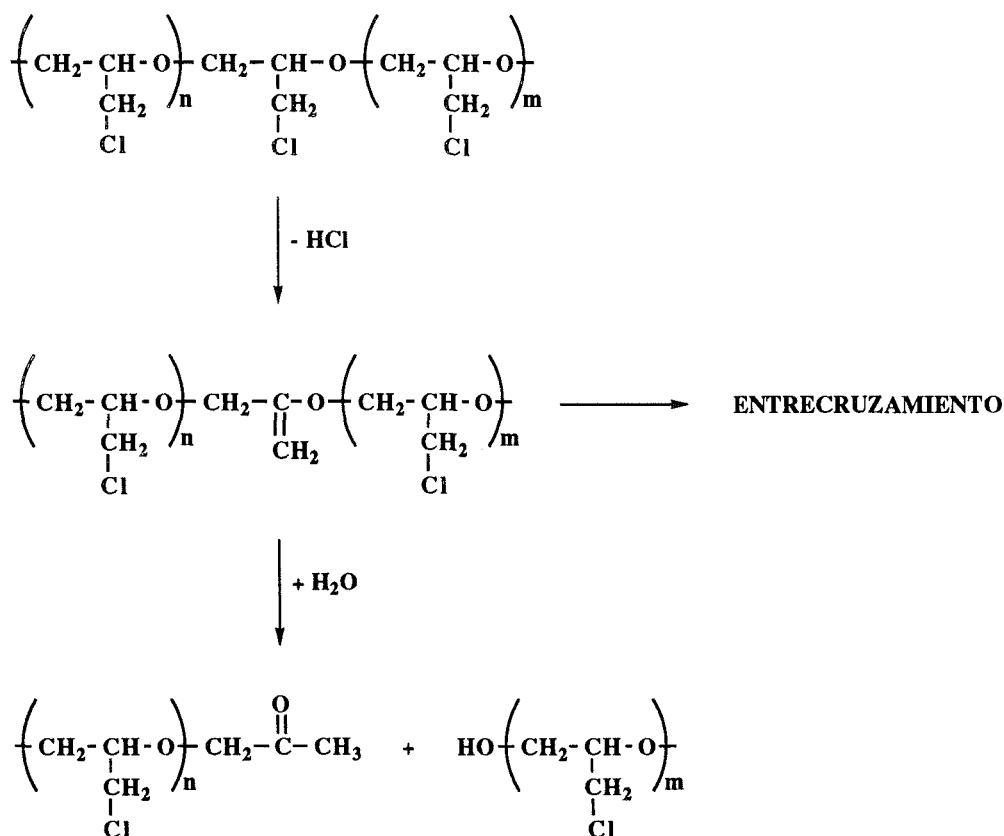
⁶⁹ Tesis doctoral en preparación. Mario Pérez.

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

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

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

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



Esquema 2

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

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

En la primera de ellas se trabajó en las condiciones de la exp. 12 (60 °C, 1 día, TBAB y THF), pero se sustituyó el 10-undecenoato potásico por hidróxido potásico con el objetivo de impedir la aparición en el espectro IR de bandas de doble enlace adicionales, que pudieran solapar con las debidas al doble enlace del éter vinílico. El espectro de RMN de ^{13}C del polímero obtenido mostró que durante la reacción había tenido lugar la sustitución parcial del cloro de la PECH por el bromuro procedente del TBAB, no incorporándose sin embargo ningún grupo hidroxilo a la cadena polimérica. Por otro lado, aunque en el espectro IR no fue posible detectar la presencia de bandas asignables a la tensión C=C del éter vinílico, se observó sin embargo, una banda de escasa intensidad a 1729 cm^{-1} no visible en el espectro de la PECH de partida. Este pico podía ser debido a la vibración de tensión de un grupo carbonilo, originado, bien por hidrólisis del éter vinílico, bien por transposición de dicho éter a cetona⁷².

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

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

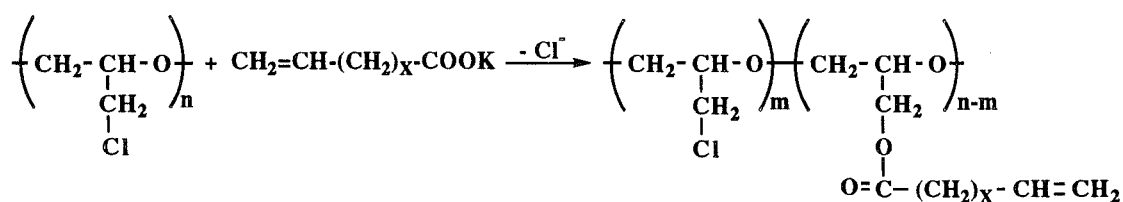
Una vez establecidas las condiciones óptimas de reacción para la modificación química de la PECH con undecenoato potásico, se planteó la síntesis de otros polímeros que también tuvieran dobles enlaces terminales en las cadenas laterales, pero que incorporaran unidades diferentes, de manera que las propiedades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

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

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

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

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



X: 1, 2

Esquema 3

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

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

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

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

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

^a Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (A) y RMN de ¹³C (B).

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

^c Calculado a partir de medidas osmométricas.

^d Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

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

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

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

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

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

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

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

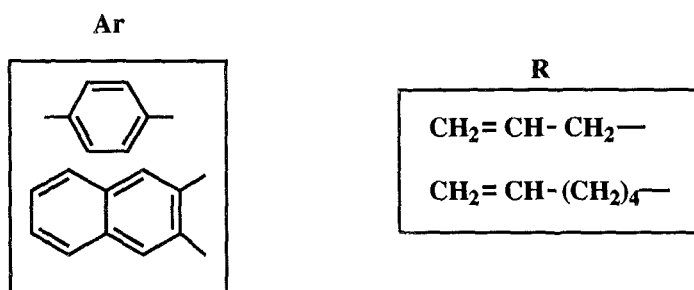
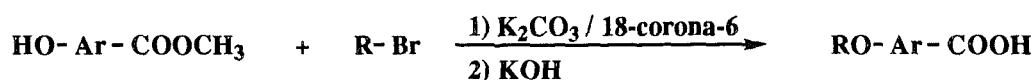
A continuación, se propuso la modificación de la PECH con carboxilatos que poseyeran dobles enlaces terminales, pero que incorporaran en su estructura separadores aromáticos. Así, se planteó la modificación de la PECH con el ácido 2-(tioalil)nicotínico, que es un producto comercial, así como con ácidos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

Para ello se partió del 4-hidroxibenzoato de metilo o en su caso del 3-hidroxibenzoato de metilo, y se siguió la metodología descrita por Mallon⁷³ en la síntesis de compuestos análogos a éstos (esquema 4). Previamente, sin embargo, hubo de sintetizarse el 3-hidroxibenzoato de metilo, al cual se llegó por simple esterificación de Fischer del correspondiente ácido en presencia de un gran exceso de metanol.

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

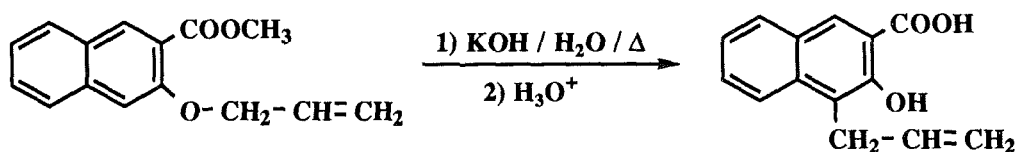
⁷³ J.J. Mallon, P.M. Adams, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 2249.

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



Esquema 4

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



Esquema 5

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

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

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

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

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

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

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

Por otro lado, la curva calorimétrica obtenida por DSC del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min mostró la presencia de tres endotermas estrechas (78.6, 100.5 y 144.0 °C), las cuales eran asignables a transiciones de cristal líquido⁷⁵.

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

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

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

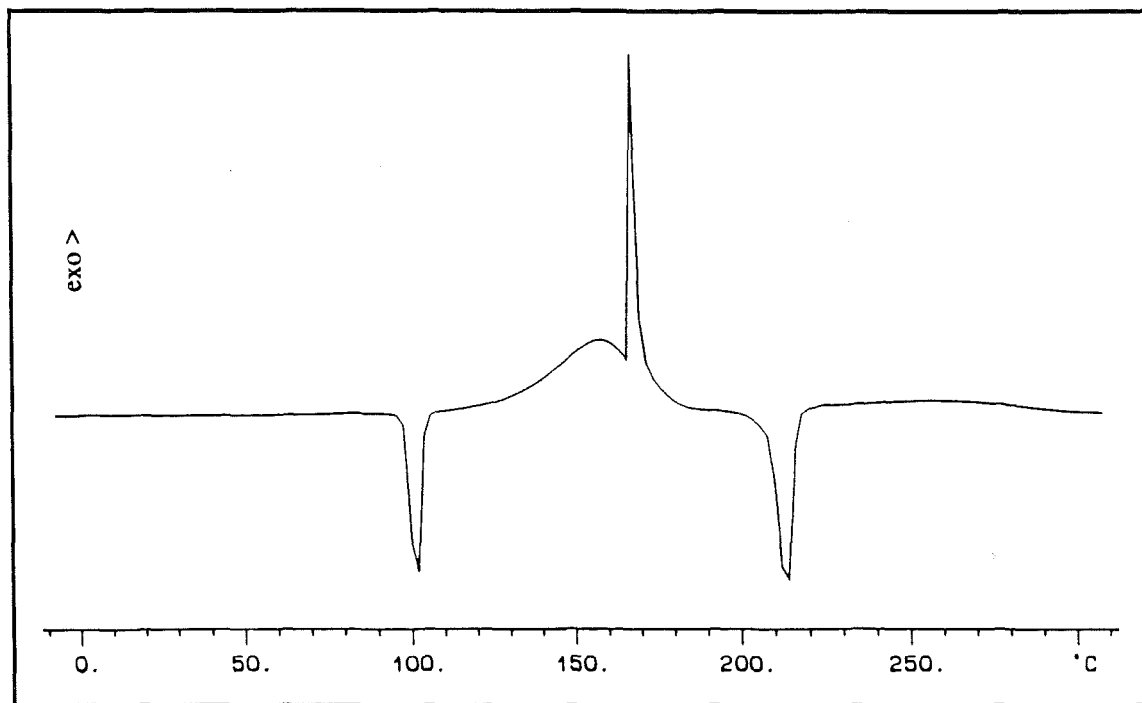
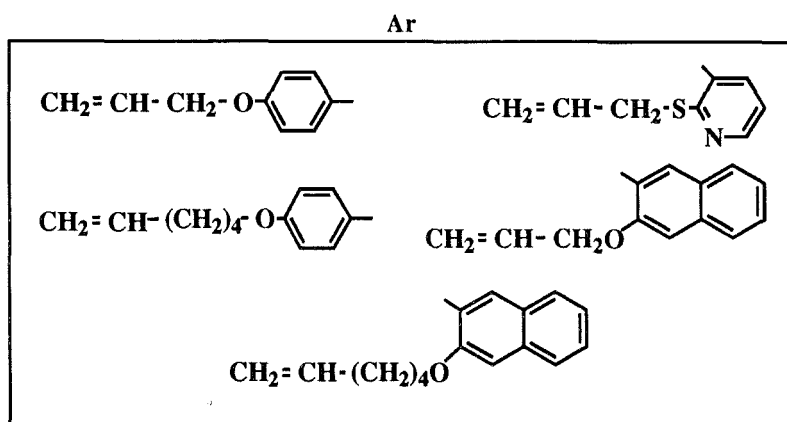
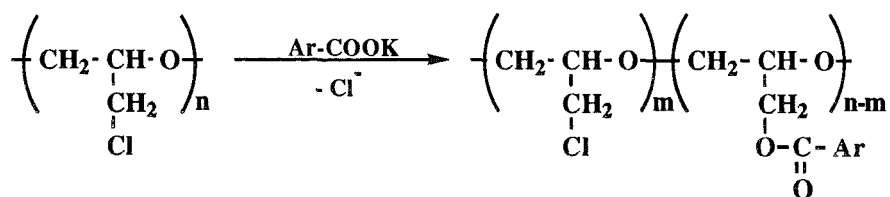


Figura 1.- Curva DSC del ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico; registrada a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

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

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

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



Esquema 6

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

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

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

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

Tabla 4.- Reacciones de modificación de la PECH con las sales potásicas de los ácidos aromáticos^a.

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

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

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

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

^d Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

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

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

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

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

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

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

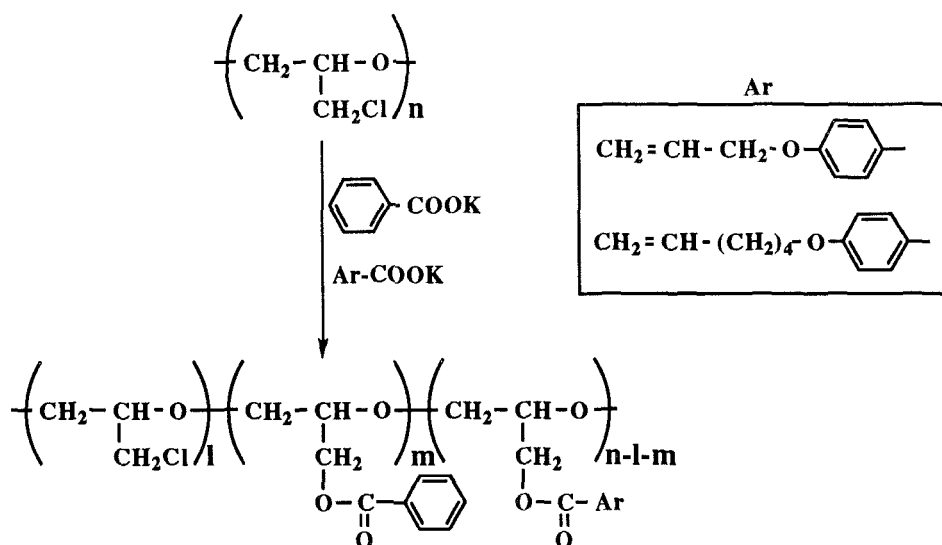
Por tanto, este resultado es perfectamente concordante con la tendencia observada en la modificación de la PECH con carboxilatos alifáticos, donde se vio que un aumento de la concentración de nucleófilo presente en la fase líquida parecía ir acompañado de un aumento en la extensión en la que tenía lugar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

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

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

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

Cabe mencionar que un camino alternativo, conducente asimismo a la obtención de polímeros que contengan las unidades entrecruzables de interés en una menor proporción, sería el uso de cantidades menores de agente nucleófilo. Esta vía, sin embargo, presenta el inconveniente de que el polímero final contendría un elevado porcentaje de cloro, lo cual en principio ha de reducir su estabilidad térmica, ya que la reacción de deshidrocloración se produce térmicamente a temperaturas relativamente bajas⁷⁶. Así pues, pareció más adecuado el uso del camino sintético anteriormente mencionado (esquema 7).



Esquema 7

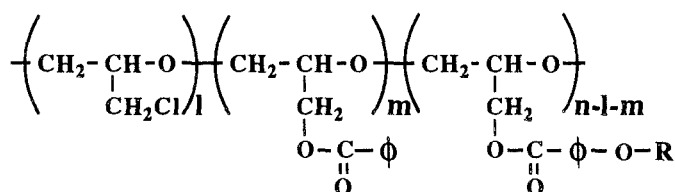
Se procedió por tanto a la modificación de la PECH en las mismas condiciones de la experiencia 24 (TBAB, THF, 4 días y 60 °C) con la siguiente mezcla de agentes nucleófilos: 0.75 mol de benzoato potásico y 0.75 mol del correspondiente alquenoibenzoato potásico por cada mol de PECH.

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

⁷⁶ J. Day, W.W. Wright, *Br. Polym. J.* 9 (1977) 66.

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

Tabla 5.- Reacciones de modificación de la PECH con mezclas equimoleculares de benzoato y alquenoxibenzoato^a.



Exp. nº	R-O-φ-COO ⁻	Grados de modificación ^b		Viscosidad inherente ^c (dl/g)	Peso molecular (\bar{M}_w) ^d	Peso molecular estimado ^e	Relación $\bar{M}_w /$ \bar{M}_w est.
		% (φ)	% (R-O-φ)				
29	4-(2-propenoxi) benzoato	47	50	1.59	1160000	1880000	0.62
30	4-(5-hexenoxi) benzoato	38	55	1.31	747000	2080000	0.36

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

^b Expresado como % en moles y calculado a partir de medidas de RMN de ¹H.

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

^d Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

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

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

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

Caracterización espectroscópica

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

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

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C de todos los polímeros se realizaron en CDCl_3 , bien en disolución (polímeros solubles), bien en estado gel (polímeros entrecruzados), confirmándose en todos los casos, a excepción de los derivados del ácido 3-butenoico, la introducción del grupo lateral correspondiente.

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

La asignación de las señales de RMN de ^1H y de ^{13}C pudo ser realizada, en la mayoría de los casos, en base a cálculos empíricos⁷⁷, así como por comparación con los espectros de la PECH⁷⁸ y de los ácidos de partida. Sin embargo, para la completa asignación de las señales de RMN de ^{13}C de los polímeros derivados de los ácidos nicotínico y 2-naftoico fue necesaria la realización de experimentos de correlación heteronuclear de desplazamiento químico (HETCOR).

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

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

ISBN: 978-84-691-1873-3/DL 3333 Los grados de modificación alcanzados en cada uno de los polímeros pudieron ser determinados, además de mediante análisis elemental, por RMN de ^1H y, en algunos casos, de ^{13}C . Cabe señalar, que la cuantificación mediante RMN de ^{13}C se realizó por comparación de la altura de las señales correspondientes a los metinos de la cadena principal, las cuales aparecen bien diferenciadas en todos los espectros, a excepción de los de los terpolímeros, donde los metinos de la cadena principal de ambas unidades aromáticas aparecen solapados. Este método de cuantificación presupone que, a la vista de los entornos químicos bastante similares que poseen los carbonos metínicos de la cadena principal, sus tiempos de relajación han de ser, en principio, comparables, por lo que no es necesaria la utilización de condiciones estrictamente cuantitativas.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

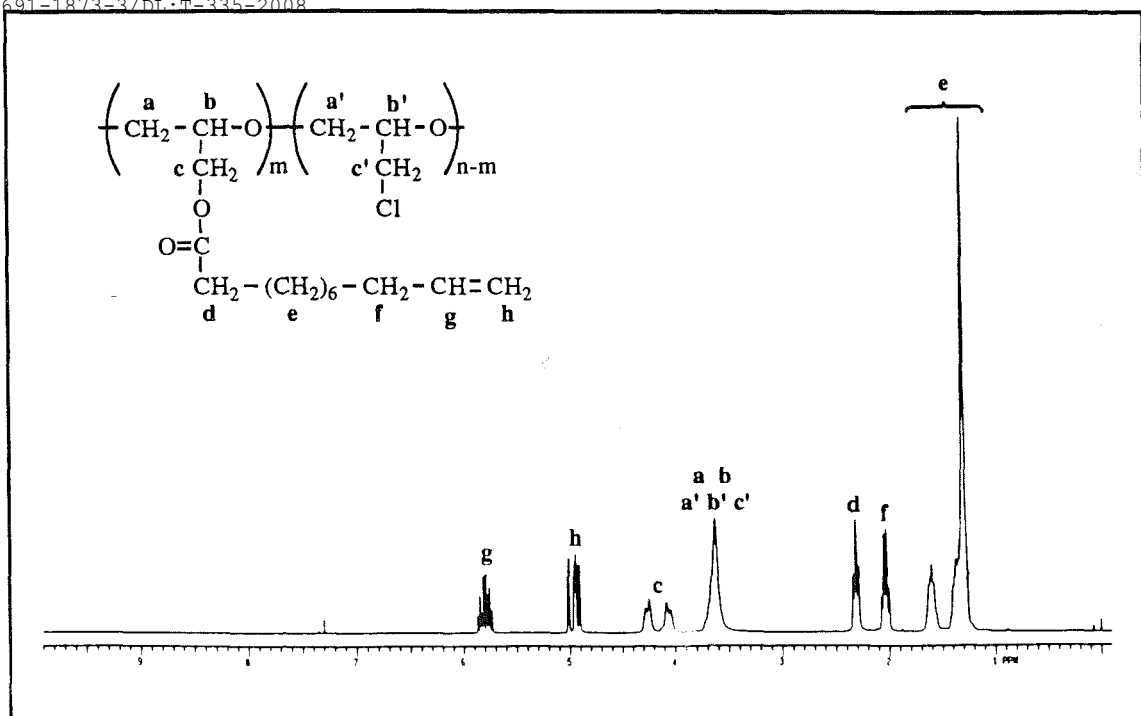


Figura 2.- Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 10-undecenoato potásico en un 82% (exp. 9).

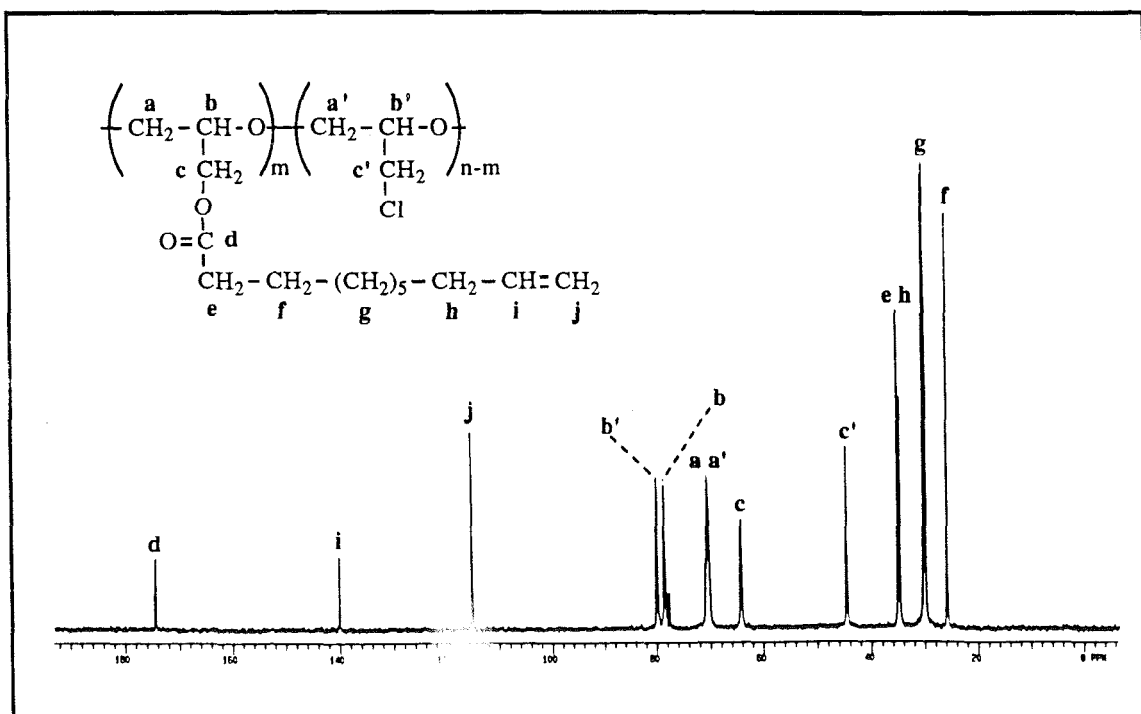


Figura 3.- Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 10-undecenoato potásico en un 49% (exp. 8).

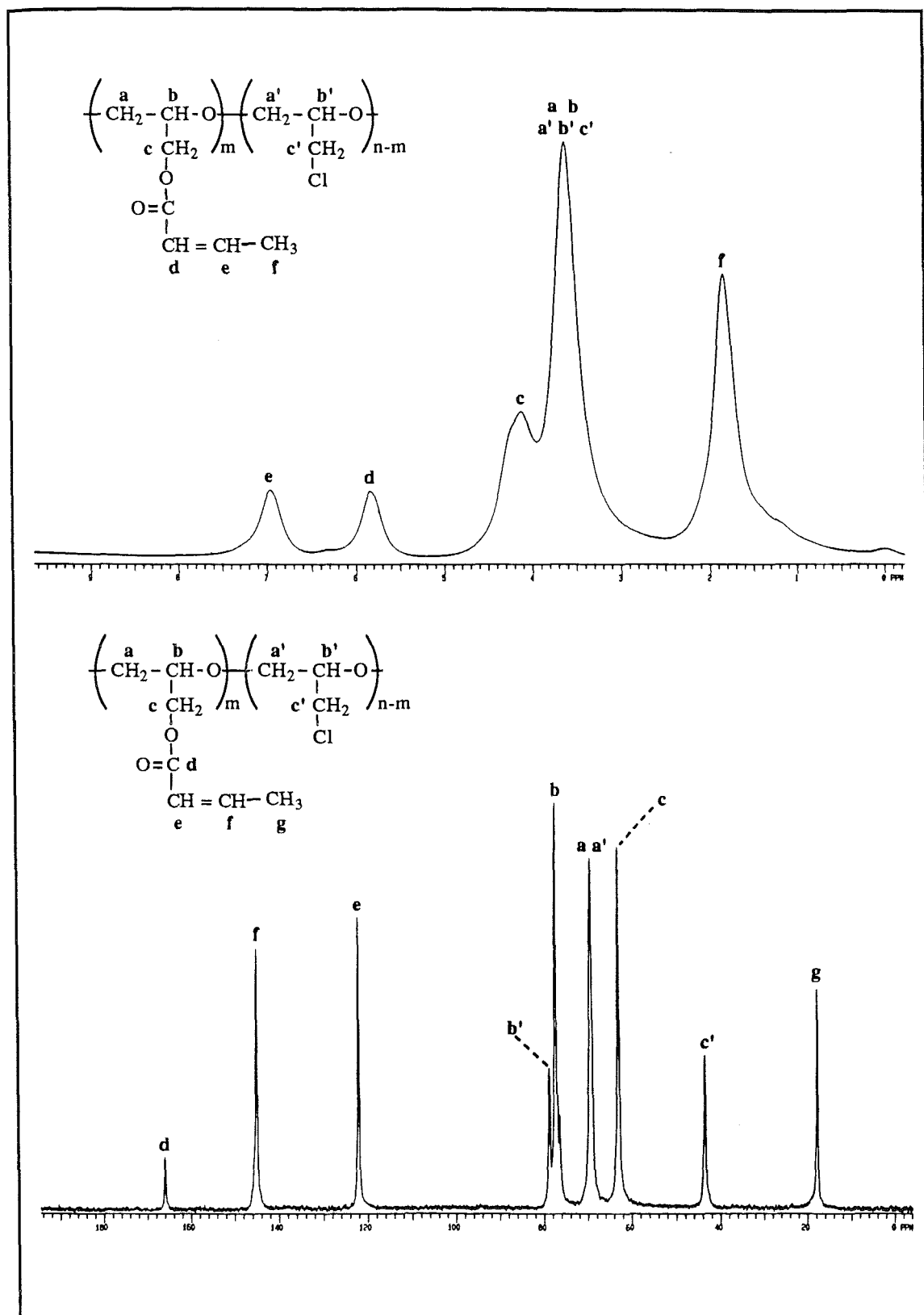


Figura 4.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz), registrados en estado gel, del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-butenato potásico en un 74% (exp. 21).

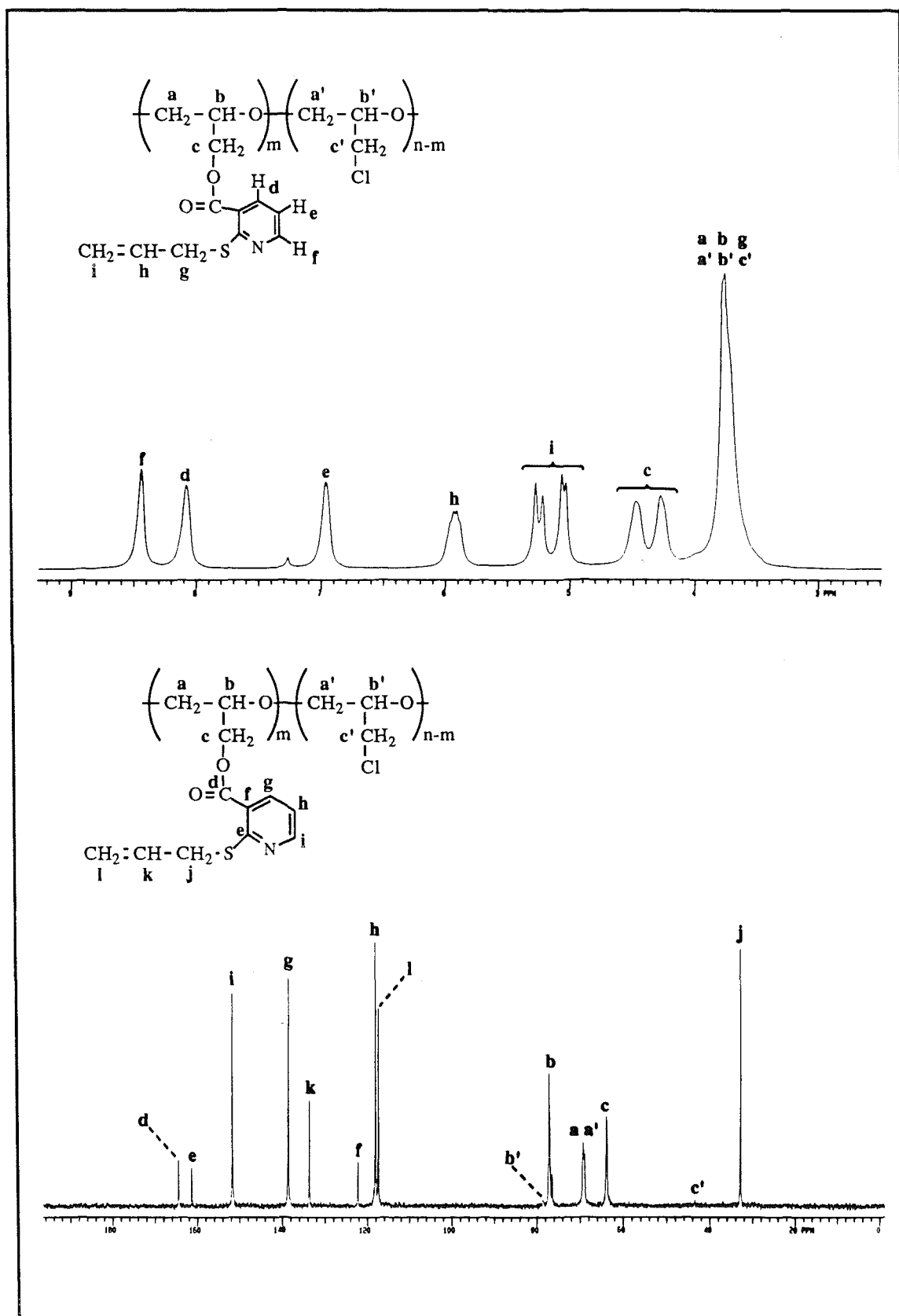


Figura 5.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 2-(tioalil)nicotinato potásico en un 88% (exp. 26).

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

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

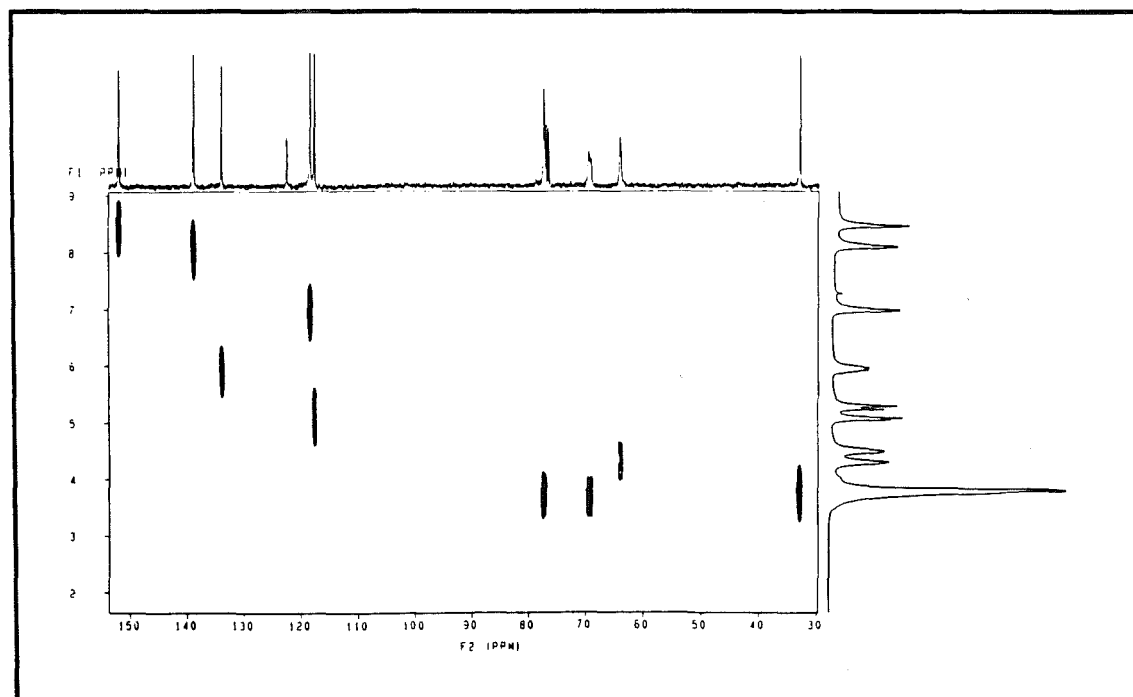


Figura 6.- Espectro HETCOR del polímero obtenido por modificación de la PECH con 2-(tioalil)nicotinato potásico en un 88% (exp. 26).

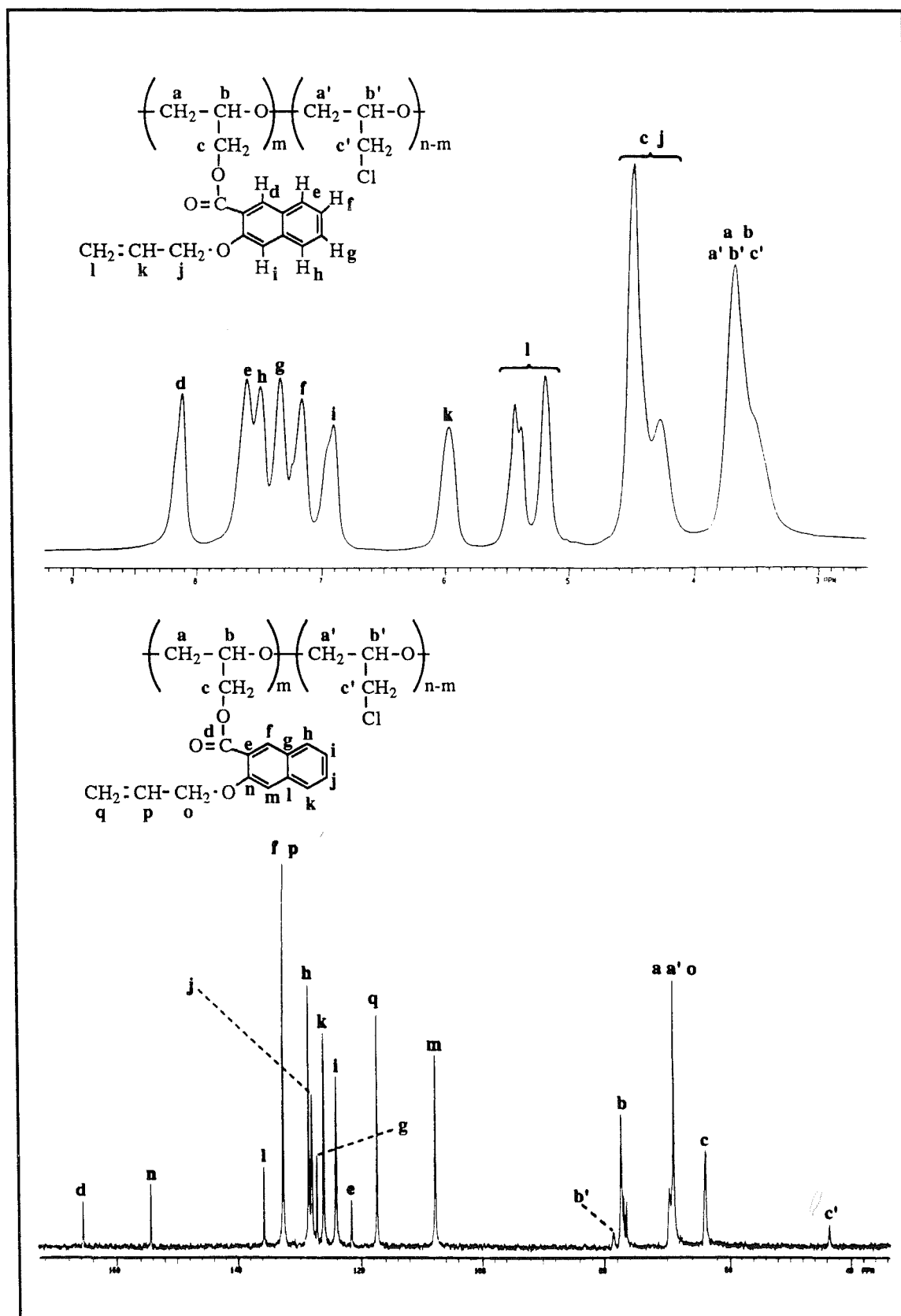
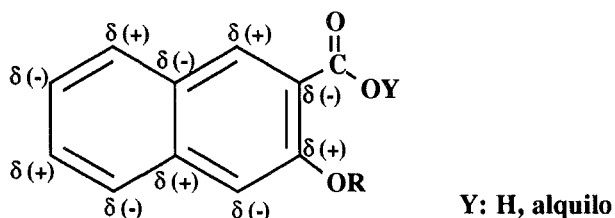


Figura 7.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxy)-2-naftoato potásico en un 88% (exp. 27).

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

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



Esquema 8

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

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

modificación de la PECH, resultando ser algo más complicada la asignación del resto de señales.

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

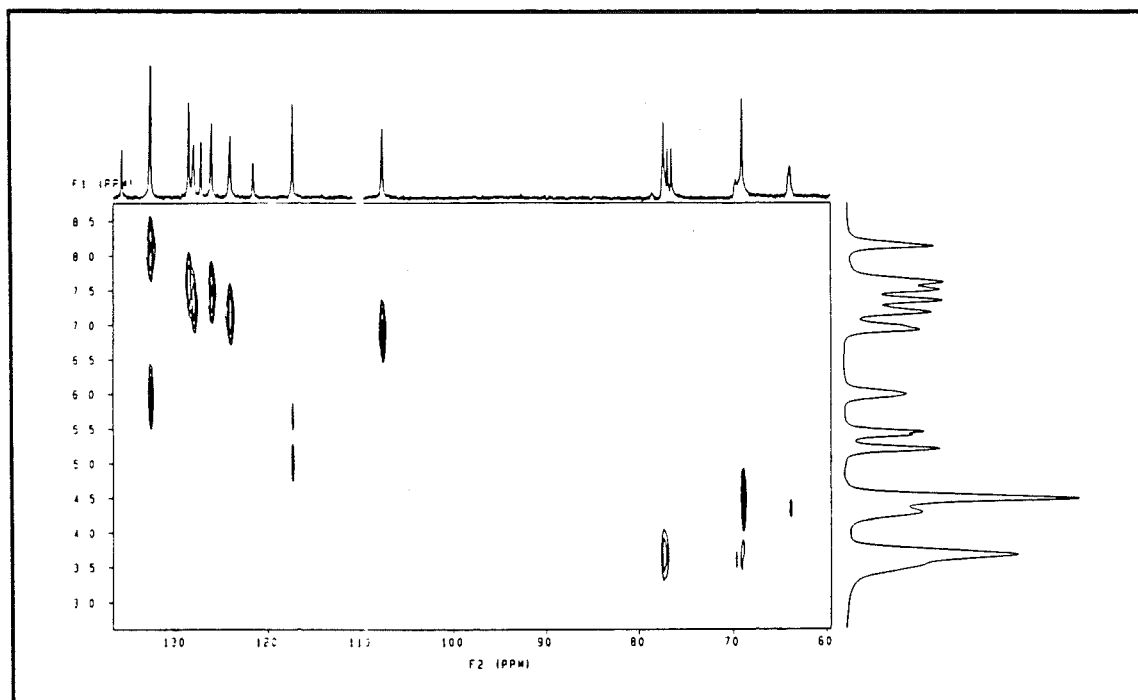


Figura 8.- Espectro HETCOR del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxi)-2-naftoato potásico en un 88% (exp. 27).

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

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

Caracterización térmica

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

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

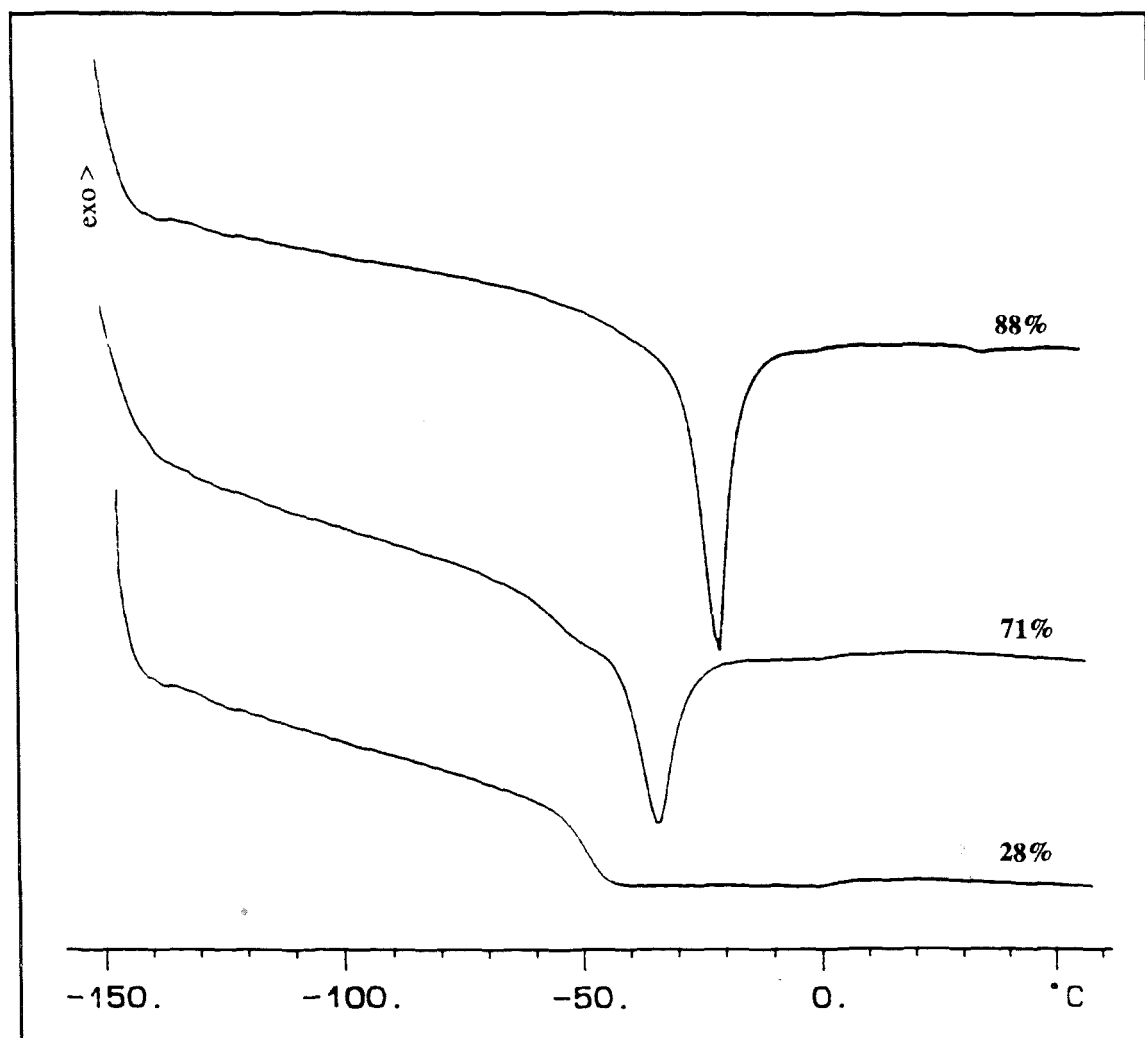


Figura 9.- Curvas DSC registradas a 20 °C/min de tres polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico en diferente extensión: 28% (exp. 5), 71% (exp. 14) y 88% (exp. 16).

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

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

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

Exp. nº	Grado de modificación (% en moles) ^a	T_g (°C)	T_f (°C) ^b	T inicio (°C) ^c	T máxima (°C) ^d	Residuo a 700 °C (%)
PECH	0	-22	-	346	380	6.2
1	3	-31	-	338	377	6.9
2	11	-38	-	340	386	7.2
3	20	-46	-	348	391	7.1
4	6	-32	-	345	381	7.2
5	28	-50	-	364	399	5.4
6	50	-60	-	377	422	4.2
9	82	-	-23	374	490	2.7
10	2	-29	-	335	382	7.4
12	84	-	-21	372	485	2.3
13	43	-58	-	370	405	5.2
14	71	-54	-35	375	423	3.3
15	1	-26	-	342	376	7.2
16	88	-	-21	378	492	2.8
17	90	-	-16	379	490	2.0
18	50	-58	-	370	406	4.4

^a Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

^b Temperatura correspondiente al pico de la endoterma de fusión observada en DSC.

^c Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

^d Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

⁷⁹ J.M. Barrales-Rienda, J.M. Mazón-Arecherra, *Macromolecules* **20** (1987) 1637.

⁸⁰ J.M. Barrales-Rienda, J.M. Mazón-Arecherra, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **26** (1988) 935.

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

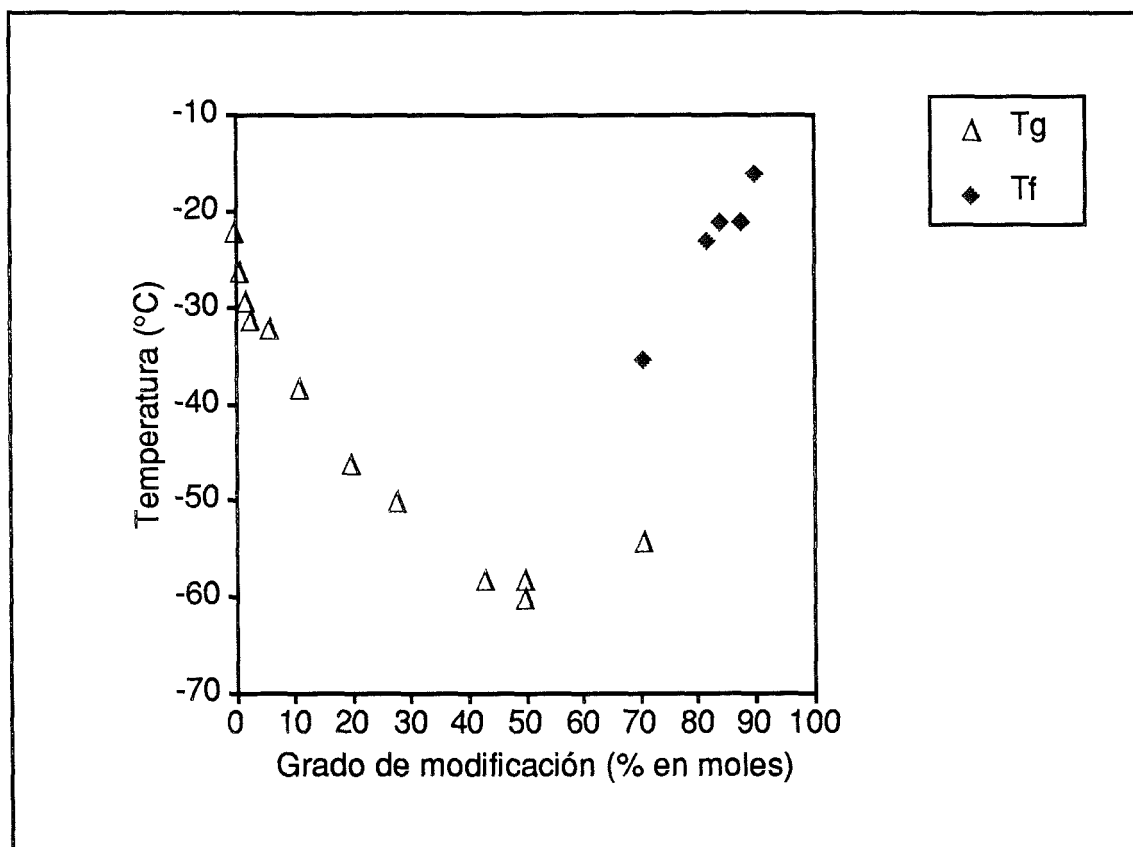


Figura 10.- Influencia del grado de modificación sobre la temperatura de transición vítrea (T_g) y el pico de la endoterma de fusión (T_f) en los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con ácido 10-undecenoico.

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

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

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

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

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

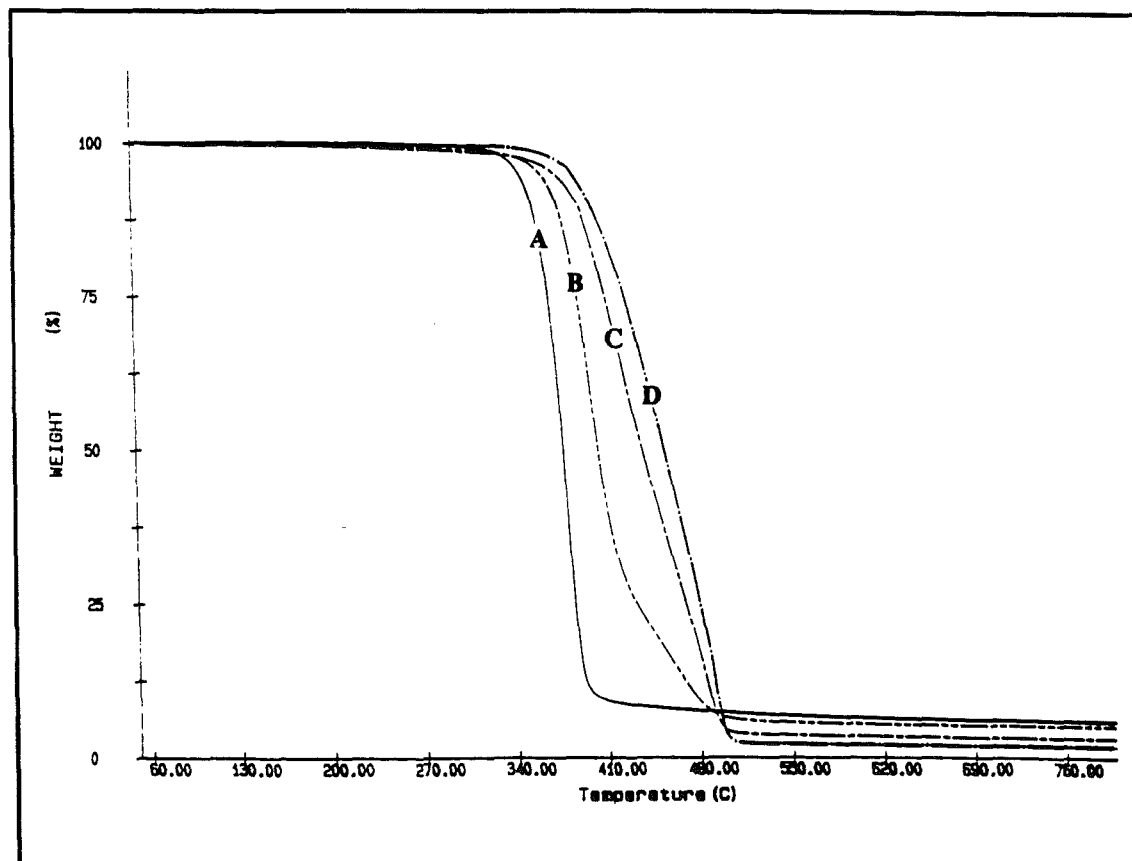


Figura 11.- Curvas termogravimétricas registradas a 10 °C/min de la PECH de partida y de tres polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico en diferente extensión: A (PECH), B (28%, exp. 5), C (71%, exp. 14), D (90%, exp. 17).

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

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

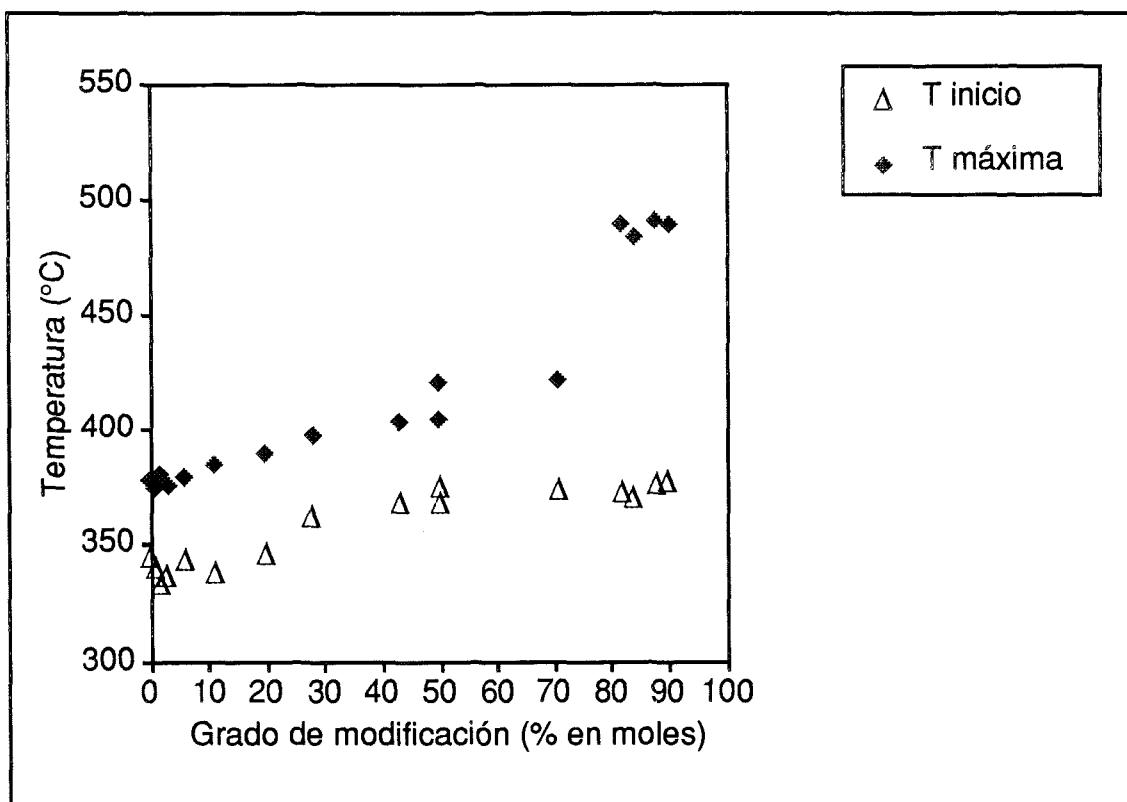


Figura 12.- Influencia del grado de modificación sobre la estabilidad térmica de los polímeros obtenidos por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico. T_{inicio} : temperatura a la cual se inicia el proceso de pérdida de peso; $T_{\text{máxima}}$: temperatura a la cual se alcanza la máxima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

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

lugar la reacción térmica de deshidrocloración⁷⁶. Por otro lado, todos estos polímeros pueden experimentar a altas temperaturas un proceso de entrecruzamiento térmico, ya que todos ellos poseen en su estructura dobles enlaces susceptibles de polimerizar. En consecuencia, un aumento en el número de dobles enlaces presentes en el polímero ha de traducirse en un incremento en la extensión en la que tiene lugar dicha reacción de entrecruzamiento, lo que lógicamente contribuirá a incrementar la estabilidad térmica del material.

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

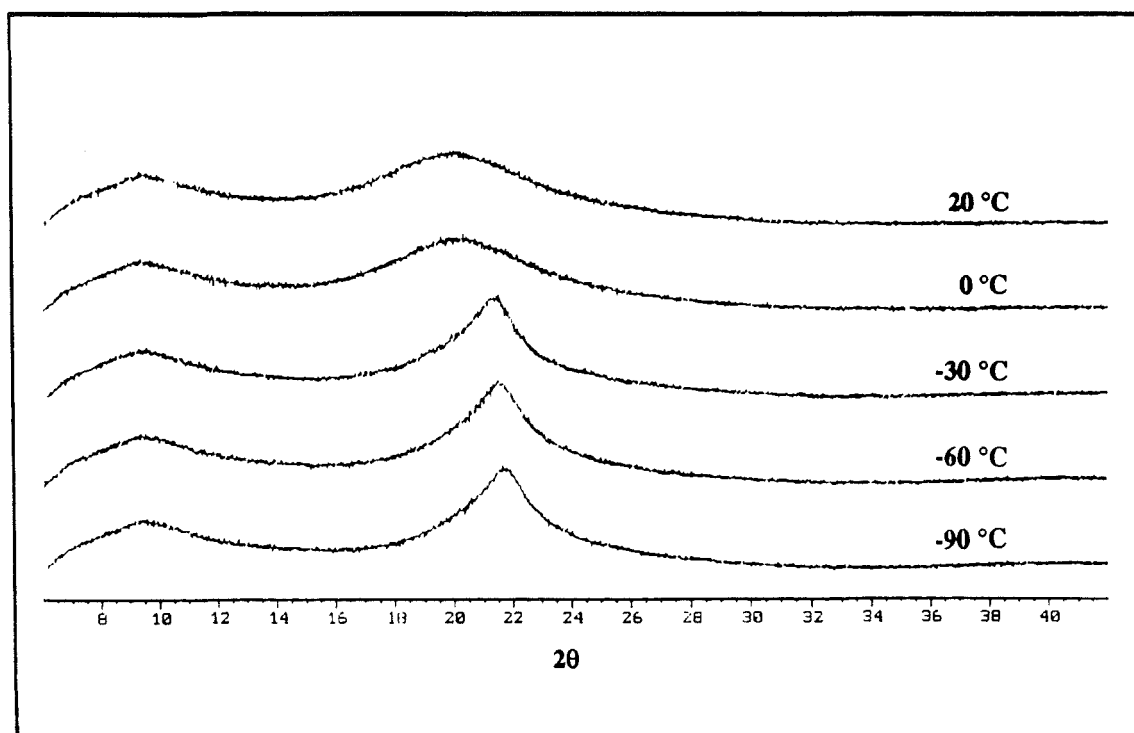


Figura 13.- Difractogramas de rayos X de la PECH modificada con el ácido 10-undecenoico en un 88% (exp. 16), registrados a diferentes temperaturas: -90, -60, -30, 0 y 20 °C.

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

⁷⁶ J. Day, W.W. Wright, *Br. Polym. J.* 9 (1977) 66.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

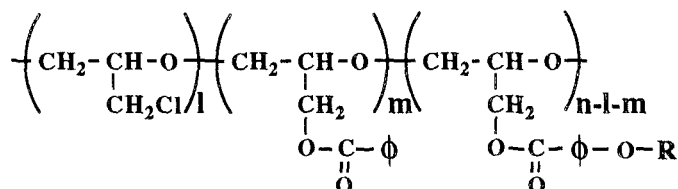
^b Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

^c Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

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

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

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



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

^a Expresado como % en moles y calculado a partir de medidas de RMN de ¹H.

^b Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

^c Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

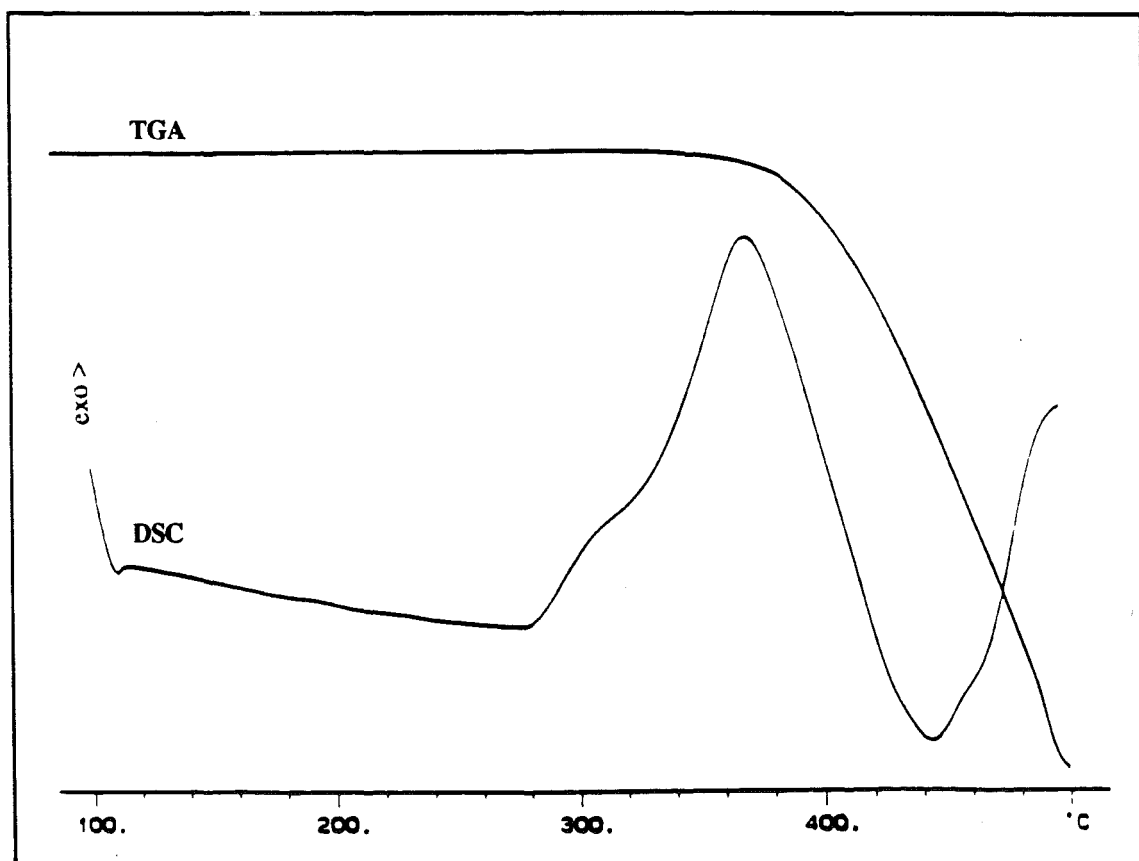


Figura 14.- Superposición de las curvas calorimétrica (DSC) y termogravimétrica (TGA), registradas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para el polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 10-undecenoico en un 90% (exp. 17).

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

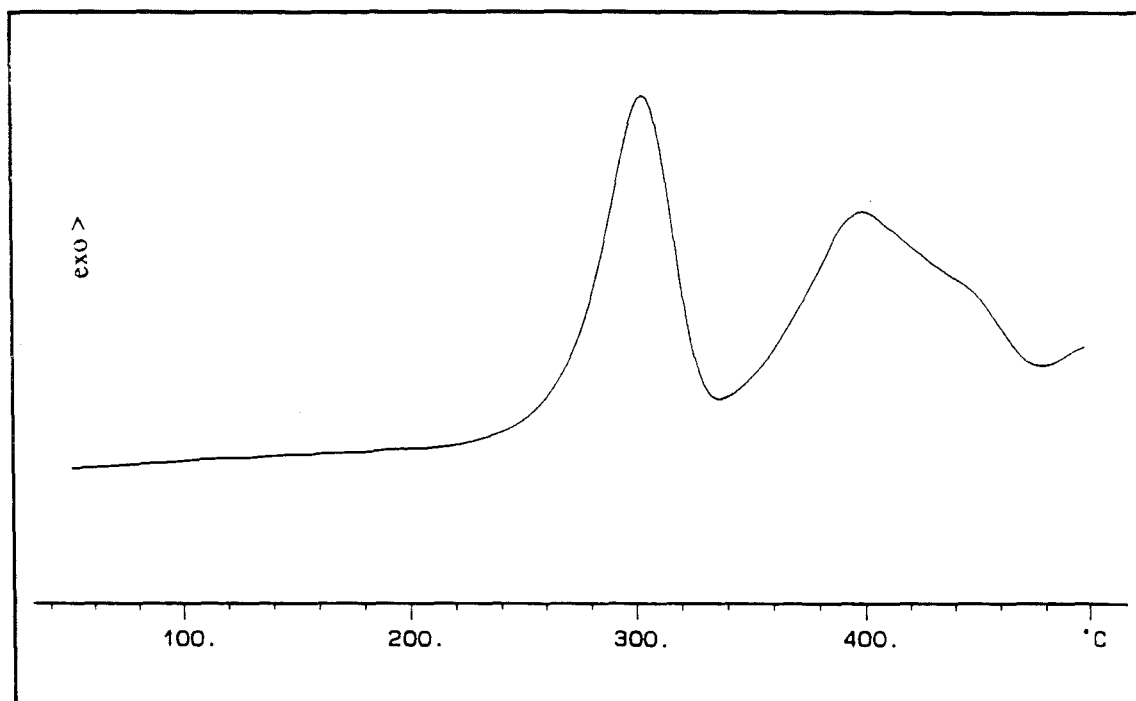


Figura 15.- Curva DSC, registrada a 20 °C/min, del polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 4-(2-propenoxi)benzoico en un 96% (exp. 24).

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

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

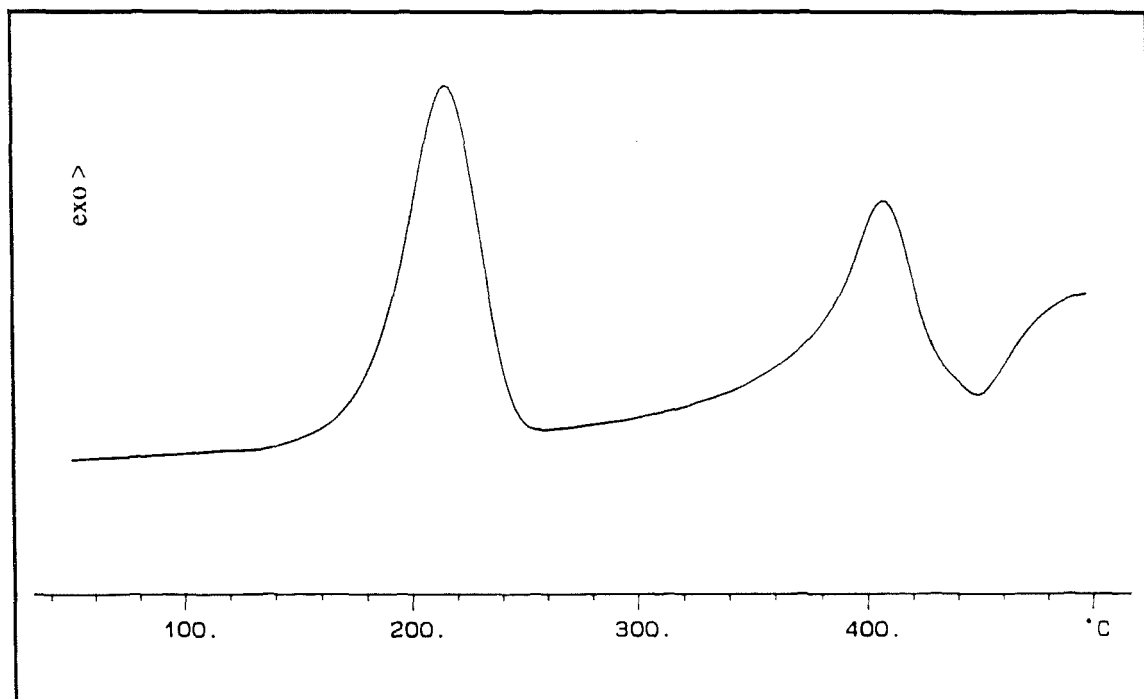


Figura 16.- Curva DSC, registrada a 20 °C/min, del polímero obtenido por modificación de la PECH con el ácido 3-(2-propenoxi)-2-naftoico en un 88% (exp. 27).

2.2.- MODIFICACIÓN DEL COPOLÍMERO EPICLORHIDRINA- ÓXIDO DE ETILENO

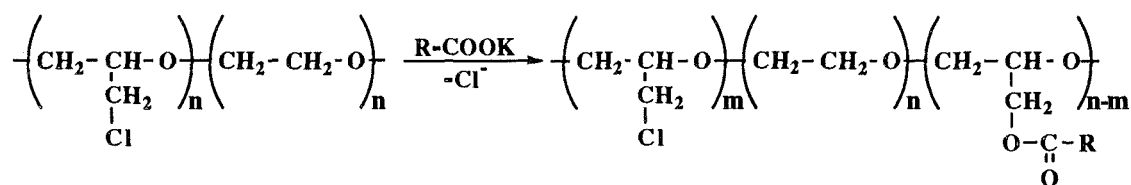
Como ya se ha mencionado, el curado de polímeros que, como la mayoría de los hasta ahora sintetizados, contienen elevadas densidades de grupos polimerizables, puede conducir a materiales altamente entrecruzados, de elevada fragilidad y pobres propiedades mecánicas. Es por ello que resulta interesante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

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

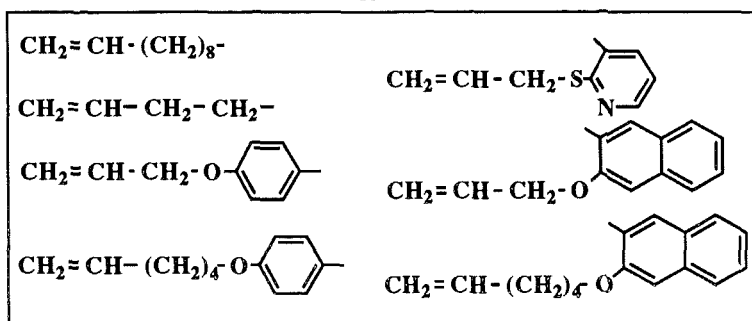
Una mejor aproximación a la síntesis de polímeros análogos a los obtenidos a partir de la PECH, pero que contengan densidades menores de grupos entrecruzables, sería la modificación de copolímeros de la epiclorhidrina con otros epóxidos que no posean unidades sustituibles.

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

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



R



Esquema 9

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

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

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

Tabla 9.- Reacciones de modificación del PECH-PEO con las sales potásicas de los ácidos alifáticos^a.

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

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

^b Calculado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

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

^d Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 10.- Reacciones de modificación del PECH-PEO con las sales potásicas de los ácidos aromáticos^a.

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

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

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

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

^d Determinado mediante cromatografía de exclusión (SEC).

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

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

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

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

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

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

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

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

ISBN: 978-84-691-1873-5

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

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

Caracterización espectroscópica

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

En el Anexo (figuras 34-40) se recogen los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C , registrados en CDCl_3 , del PECH-PEO modificado con cada uno de los diferentes carboxilatos, junto a las asignaciones de cada una de las señales.

Como es habitual en los materiales poliméricos, los espectros de RMN de ^1H presentaron señales anchas y mal resueltas, las cuales aparecieron localizadas, en todos los casos, a los mismos desplazamientos químicos que sus análogas en los espectros de los polímeros derivados de la PECH, ya que, de hecho, los únicos protones adicionales (protones metilénicos del óxido de etileno) dan lugar a una señal que solapa con el resto de protones de la cadena principal, así como con los del grupo CH_2Cl .

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

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

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

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

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

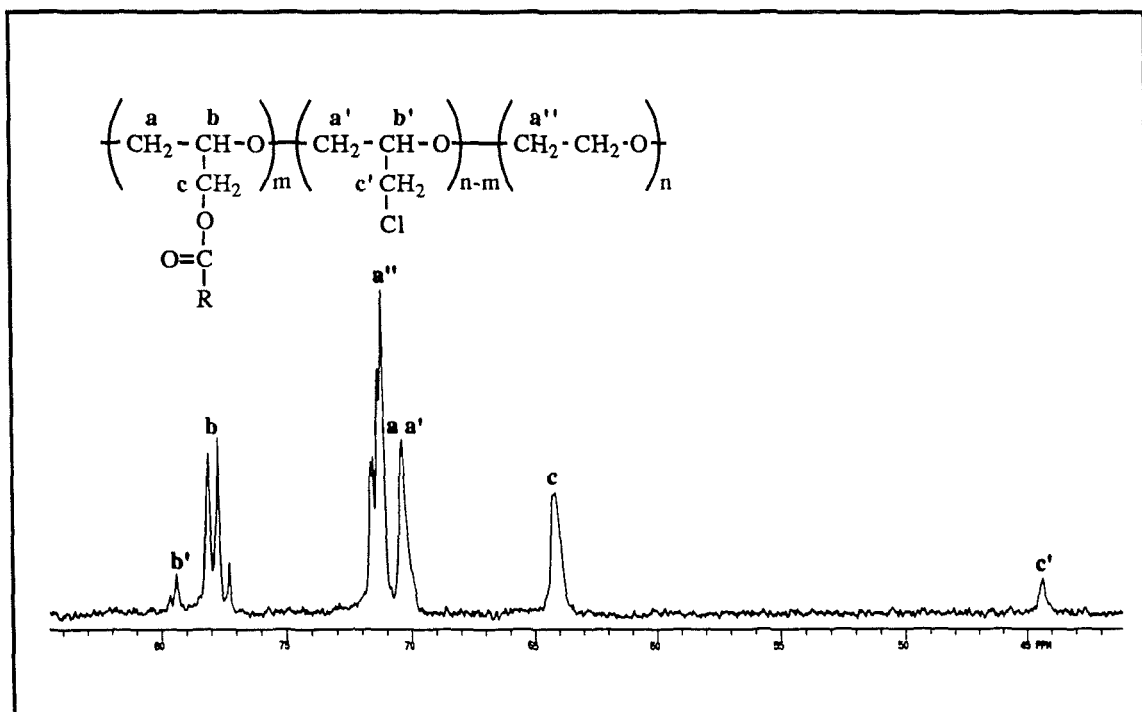


Figura 17.- Región 40-85 ppm del espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 32).

Cabe mencionar que el aspecto general de esta zona del espectro de RMN de ^{13}C se mantiene para todos los polímeros derivados del PECH-PEO, siendo las diferencias existentes entre ellos bien de forma y desdoblamiento de las señales, bien debidas a que determinadas señales correspondientes a la unidad lateral se localizan, para algunos polímeros, en esta región del espectro. Ahora bien, la posición de los diferentes carbonos de la cadena principal, así como de los directamente unidos a ella, no experimenta, al pasar de un derivado al otro, desplazamientos considerables, apareciendo dichos carbonos localizados, en todos los casos, en los siguientes intervalos: 43.0-44.2 ppm (CH_2Cl), 62.7-65.0 ppm (CH_2 lateral de la unidad modificada), 68.7-70.0 ppm (CH_2 de la cadena principal en la epiclorhidrina y en la unidad modificada), 70.0-71.2 ppm (óxido de etileno), 76.7-78.0 ppm (carbono metínico de la unidad modificada) y 78.1-79.2 ppm (carbono metínico de la epiclorhidrina).

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

Por ello, se decidió registrar los espectros de algunos de los polímeros a temperaturas elevadas (100 °C), para lo cual fue necesario utilizar un disolvente de mayor punto de ebullición (1,1,2,2-tetracloroetano-d₂). De este modo, al aumentar la movilidad de la cadena polimérica se promediarán, en principio, los diferentes entornos magnéticos, obteniéndose señales más nítidas, y pudiendo aparecer separadas aquellas señales que correspondan a carbonos con entornos químicos diferentes.

Así, se registraron los espectros de algunos de los polímeros en 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂ a 100 °C, realizándose asimismo un tratamiento matemático del FID con el objetivo de aumentar la resolución de las señales (LB=0.25). De este modo, se consiguió aumentar el desdoblamiento de las señales en comparación a los espectros registrados en CDCl₃ a temperatura ambiente, confirmándose la sensibilidad a la regio y/o estereosecuencia mostrada por los carbonos de la cadena principal y de los directamente unidos a ella.

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

En la figura 18 se representan las señales de RMN de ¹³C obtenidas en 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂ a 100 °C para los carbonos metilénico lateral y metínico de la unidad modificada para tres polímeros derivados del ácido 10-undecenoico: un PECH-PEO modificado (76%) y dos PECH modificadas (50% y 90%). Como se puede observar, en ambas regiones, las señales de la PECH modificada solapan parcialmente con las del PECH-PEO modificado.

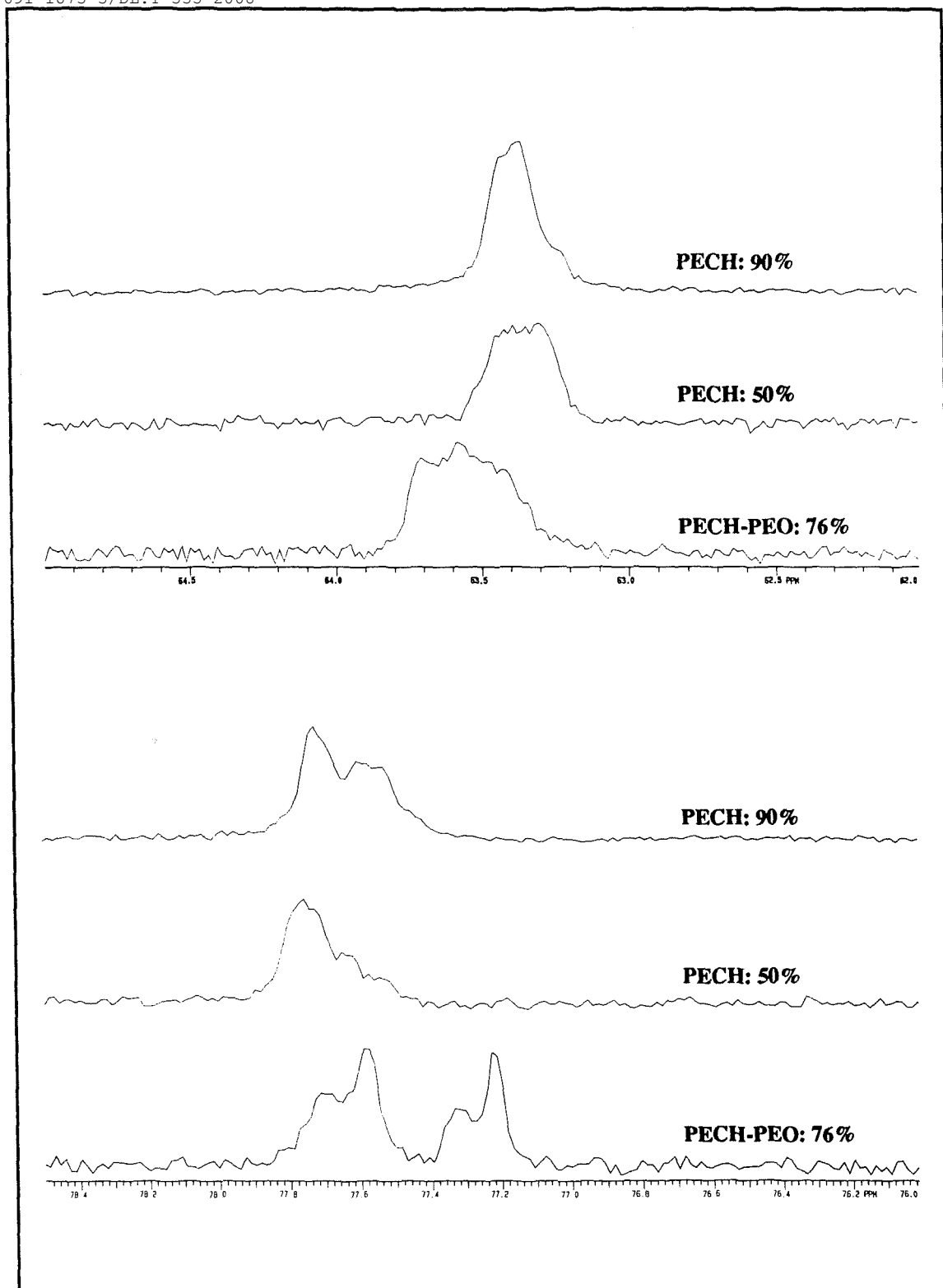


Figura 18.- Comparación entre las señales de RMN de ^{13}C (1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 , 75.4 MHz, 100 °C) correspondientes al metino (62-65 ppm) y al metileno lateral (76-78.5 ppm) de la unidad modificada para el PECH-PEO modificado con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 32) y para dos PECH modificadas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

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

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

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

Caracterización térmica

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

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

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

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

^b Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

^c Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

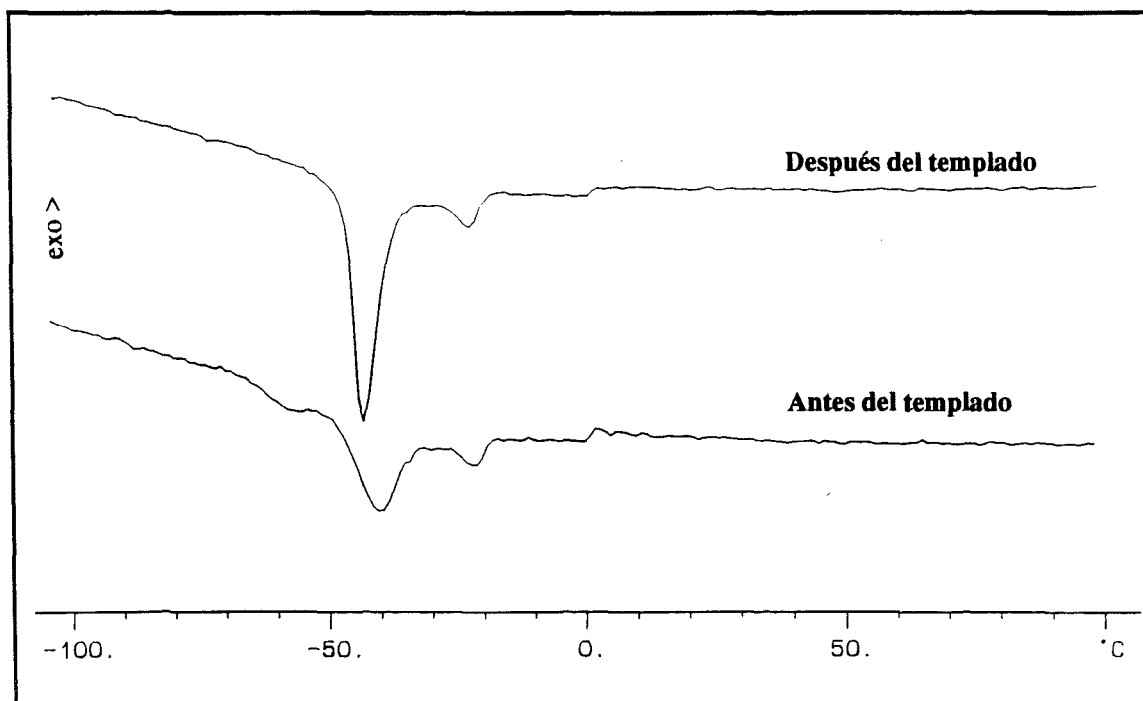


Figura 19.- Curvas calorimétricas del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 31), registradas a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, antes y después de un proceso de templado a -57 °C durante 5 horas. Inmediatamente antes del registro de las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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

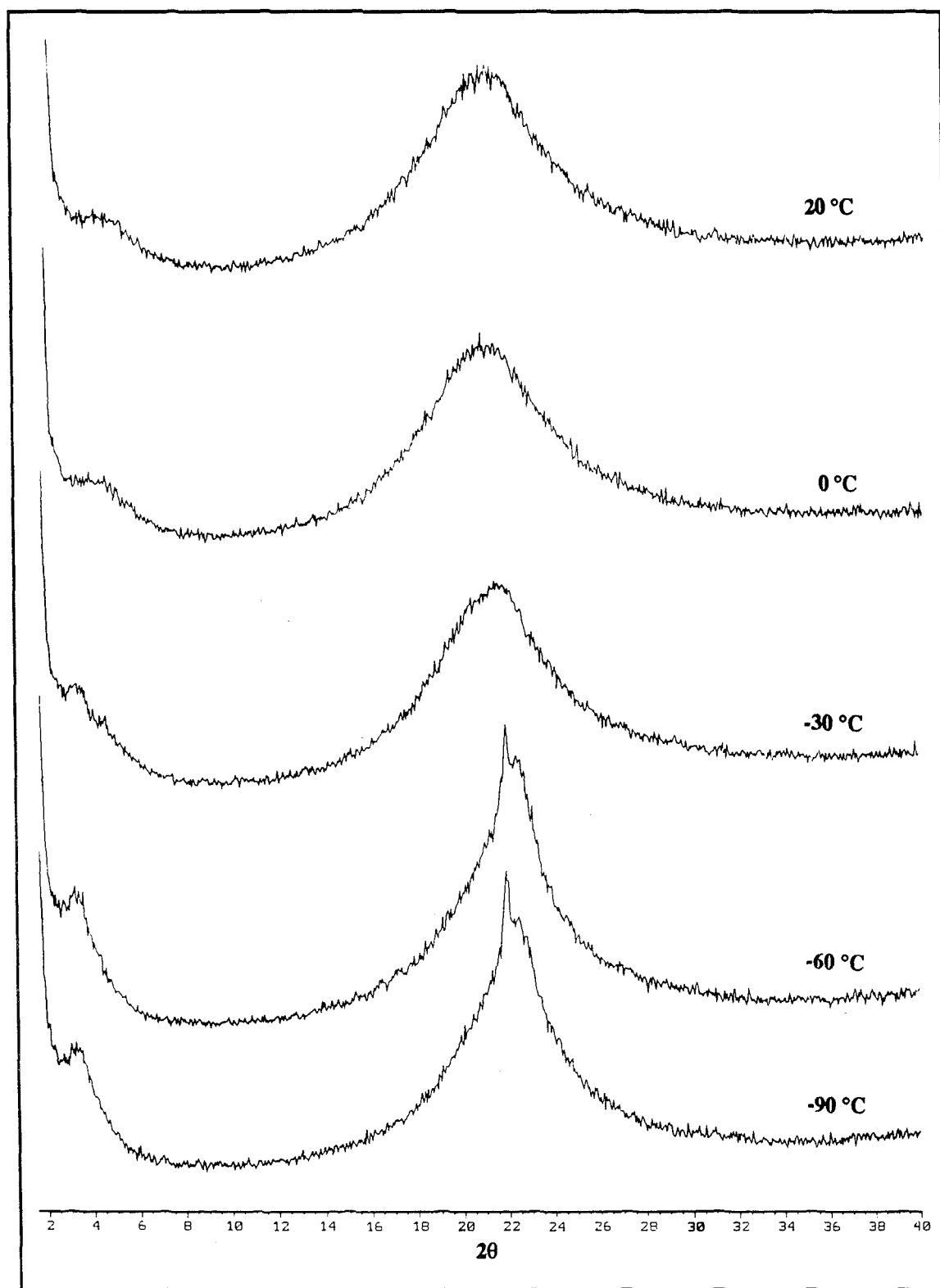


Figura 20.- Difractogramas de rayos X del PECH-PEO modificado con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 31), registrados a diferentes temperaturas: -90, -60, -30, 0 y 20 °C.

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

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

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

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

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

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

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

3.- ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ENTRECruzAMIENTO

3.1.- POLÍMEROS DERIVADOS DE LA PECH

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

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

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

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

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

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

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

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

^a Estos polímeros se mantuvieron durante 30 minutos a una temperatura constante, siendo sometidos posteriormente a una experiencia dinámica.

^b Temperatura correspondiente al pico de la endoterma de fusión observada en DSC.

^c Valores correspondientes a los polímeros no sometidos al tratamiento isotérmico previo.

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

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

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

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

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

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

ISBN: 978-84-691-1111-1 catalizado no tiene lugar en una extensión apreciable, al menos cuando la proporción de catalizador utilizada es de un 1%.

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

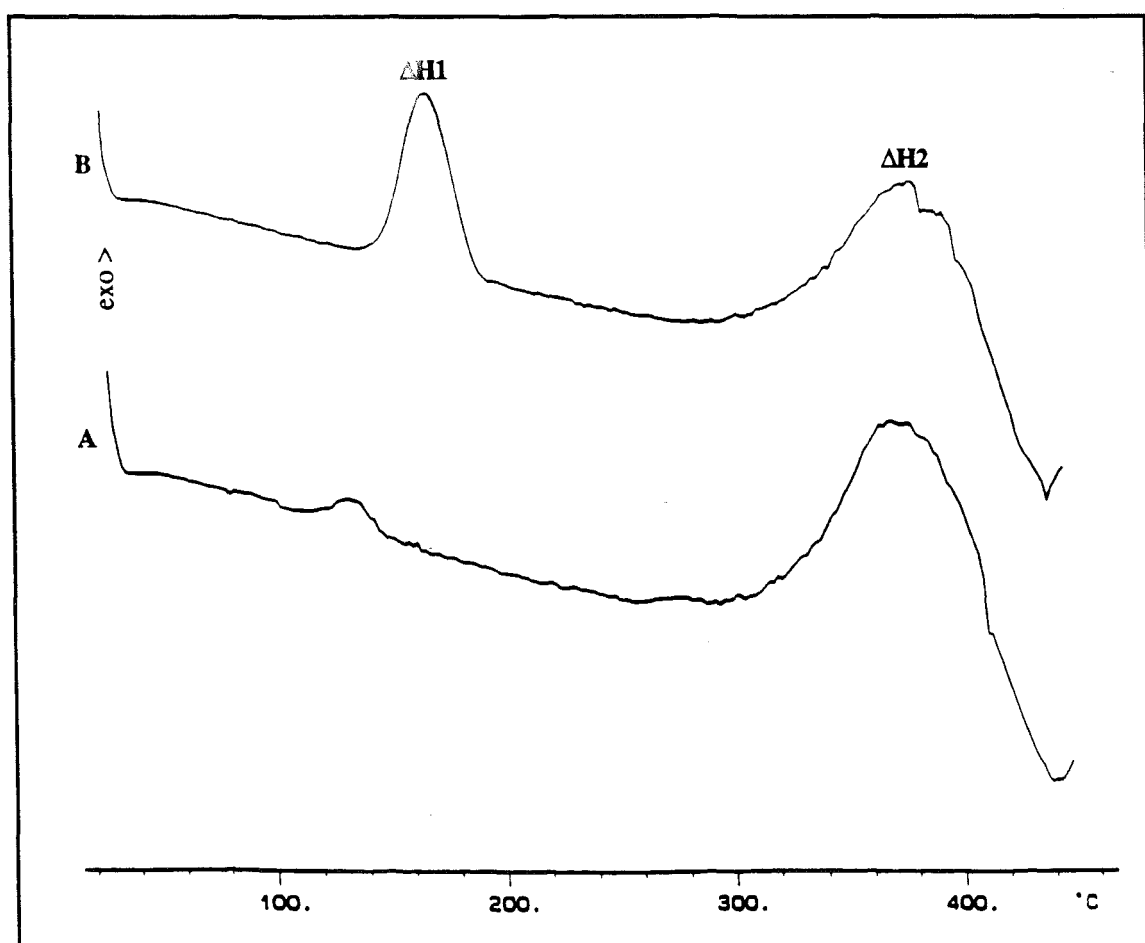


Figura 21.- Curvas calorimétricas, registradas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, de una mezcla de un polímero obtenido por modificación de la PECH con 10-undecenoato potásico (90%, exp. 17) con un 1% en peso de iniciador de radicales: A: peróxido de benzoílo; B: peróxido de dicumilo.

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

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

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

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

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

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

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

3.- Estudio de la reacción de entrecruzamiento

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

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

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

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

^a Gramos de iniciador añadidos por cada 100 g de polímero.

^b Temperatura correspondiente al pico de la endoterma de fusión observada en DSC.

^c Valores expresados en joules por gramo de mezcla.

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

^e Para estas experiencias se supuso que α=1.

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

Así, en una primera aproximación, ΔH1 parece incluir dos términos entálpicos diferenciados: entalpía de descomposición del iniciador de radicales (ΔH1_{des}) y entalpía del proceso de entrecruzamiento catalizado (ΔH1_{ent}). Por otro lado, ΔH2 también se puede desglosar en dos términos energéticos: entalpía de

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

La relación entre ΔH_1 y cada uno de sus términos entálpicos podría ser expresada según la siguiente ecuación:

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

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

Si se supone que el uso de un 10% de catalizador es suficiente para llegar al máximo grado de entrecruzamiento ($\alpha=1$), se puede utilizar la ecuación 1 y los valores de ΔH_1 correspondientes a los ensayos realizados con un 10% y un 15% de peróxido de dicumilo (tabla 13) para calcular los correspondientes valores de $\Delta H_{1\text{des}}$ y $\Delta H_{1\text{ent}}$. Operando de este modo se obtuvieron los siguientes valores:

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

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

Estos valores fueron utilizados a continuación, junto con la ecuación 1 y los correspondientes valores de ΔH_1 , para determinar el grado de entrecruzamiento (α) alcanzado para el resto de proporciones iniciador/polímero ensayadas (tabla 13). A la vista de los resultados obtenidos, se pudo concluir que el uso de al menos un 5% de peróxido de dicumilo permitía llegar al máximo grado de entrecruzamiento alcanzable, mientras que cuando la relación iniciador/polímero utilizada fue 1% o 2%, un número considerable de dobles enlaces entrecruzables no polimerizaba. En consecuencia, parece recomendable utilizar al menos un 5% de peróxido de dicumilo, si se persigue el objetivo de alcanzar el máximo grado de entrecruzamiento posible.

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

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

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

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

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

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

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

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

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^a.

Exp. nº	Cadena lateral ^b		T _g (°C)	T _f (°C) ^c	T inicio (°C) ^d	T máxima (°C) ^e	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

^a Como iniciador de radicales se utilizó un 5% de peróxido de dicumilo.

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

^c Temperatura correspondiente al pico de la endoterma de fusión observada en DSC.

^d Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

^e 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 cm^{-1}), lo que de hecho viene a confirmar que el curado tiene lugar por polimerización de estos grupos.

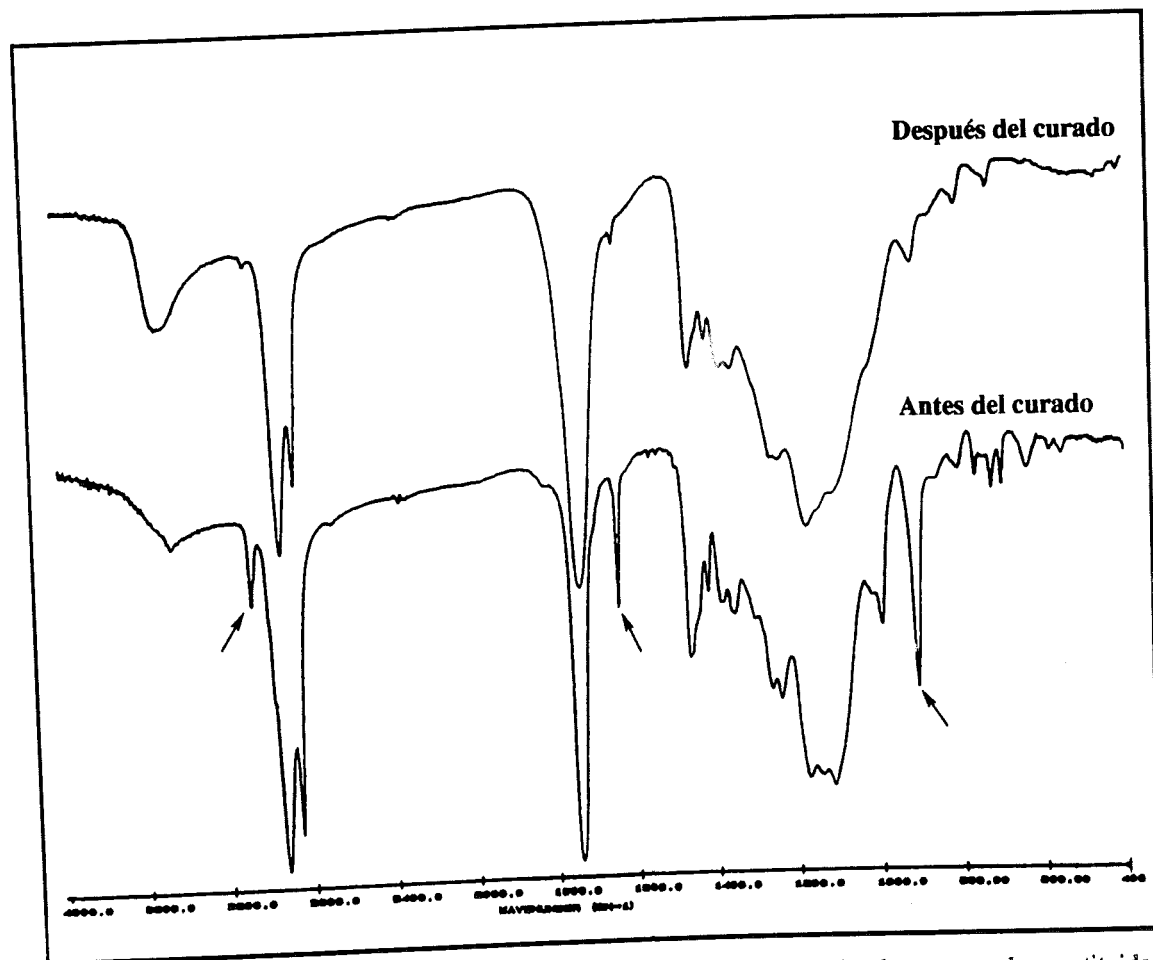


Figura 22.- Espectros IR, registrados antes y después del proceso de curado, de una mezcla constituida por PECH modificada con 10-undecenoato potásico (90%, exp. 17) y un 5% de peróxido de dicumilo.

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 (ΔH_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

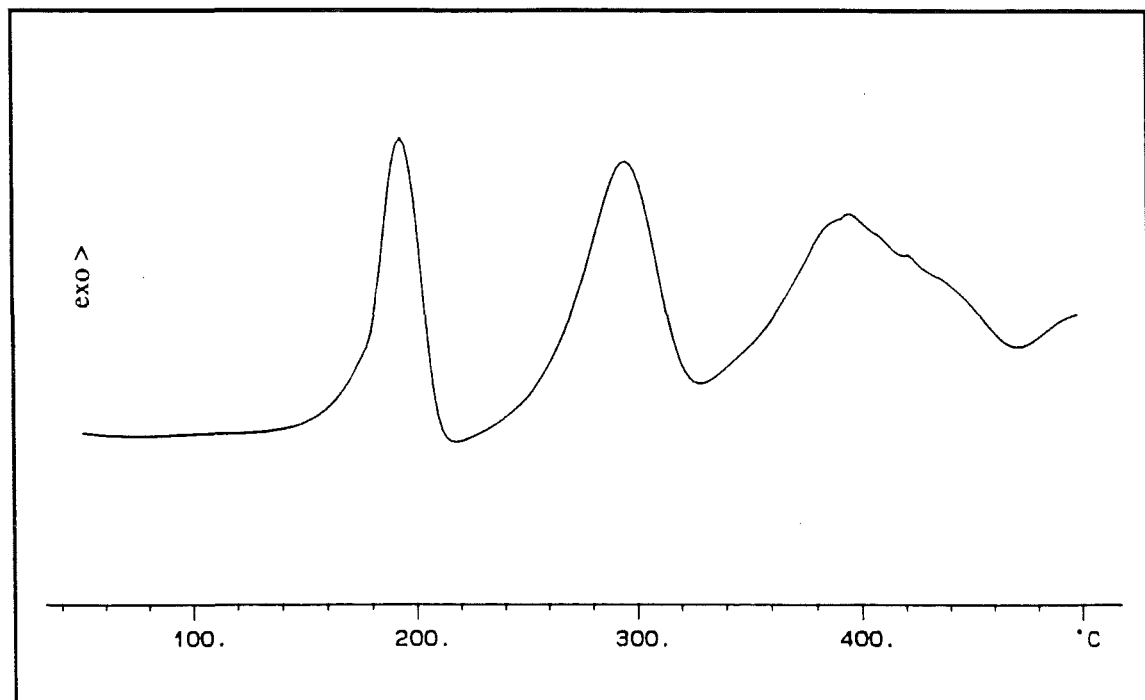


Figura 23.- Curva DSC, registrada a 20 °C/min, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con 4-(2-propenoxi)benzoato potásico (96%, exp. 24) con un 5% (en peso) de peróxido de dicumilo.

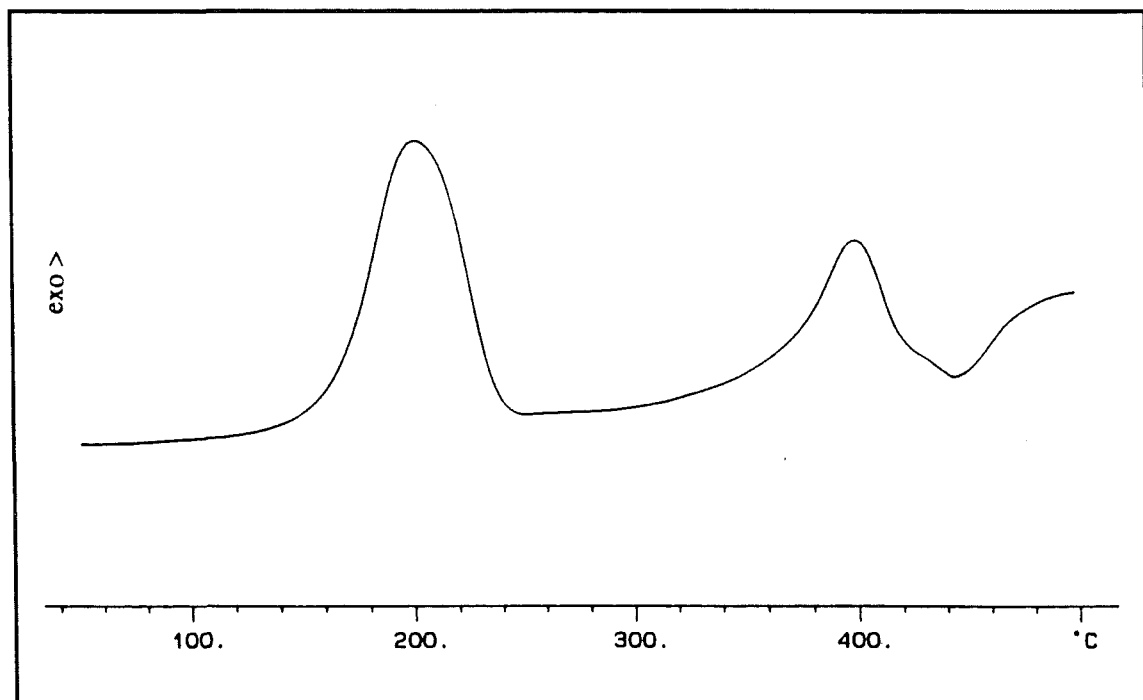


Figura 24.- Curva DSC, registrada a 20 °C/min, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxi)-2-naftoato potásico (88%, exp. 27) con un 5% (en peso) de peróxido de dicumilo.

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) ^a	T _g del polímero curado (°C)	ΔT _g (°C) ^b	ΔH1 (J/g) ^c	% de dobles enlaces no polimerizados ^d
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	-

^a Determinado a partir de medidas de análisis elemental de carbono (exp. 24 y 25) y de cloro (exp. 26).

^b Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de T_g para el polímero curado y su correspondiente precursor.

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

^d 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)⁸⁴. Esto parece indicar, que en este caso, la polimerización de los dobles enlaces, si tuvo lugar, fue sólo en una pequeña extensión.

⁸⁴ 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 sulfóxidos⁸⁵. 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

⁸⁵ 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 (ΔH_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 ($\Delta H1$). 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) ^a	T _g del polímero curado (°C)	ΔT_g (°C) ^b	$\Delta H1$ (J/g) ^c	% de dobles enlaces no polimerizados ^d
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 ^e	50	23	20	132	60
30	4-(5-hexenoxi) benzoato ^f	55	35	44	211	-

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

^b Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de T_g para el polímero curado y su correspondiente precursor.

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

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

^e Este polímero contiene además un 47% de grupos benzoato laterales.

^f 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 naftaleno⁸⁶, 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⁻¹ (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

⁸⁶ L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Vol. 1, 3rd 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 AIBN⁸⁷.

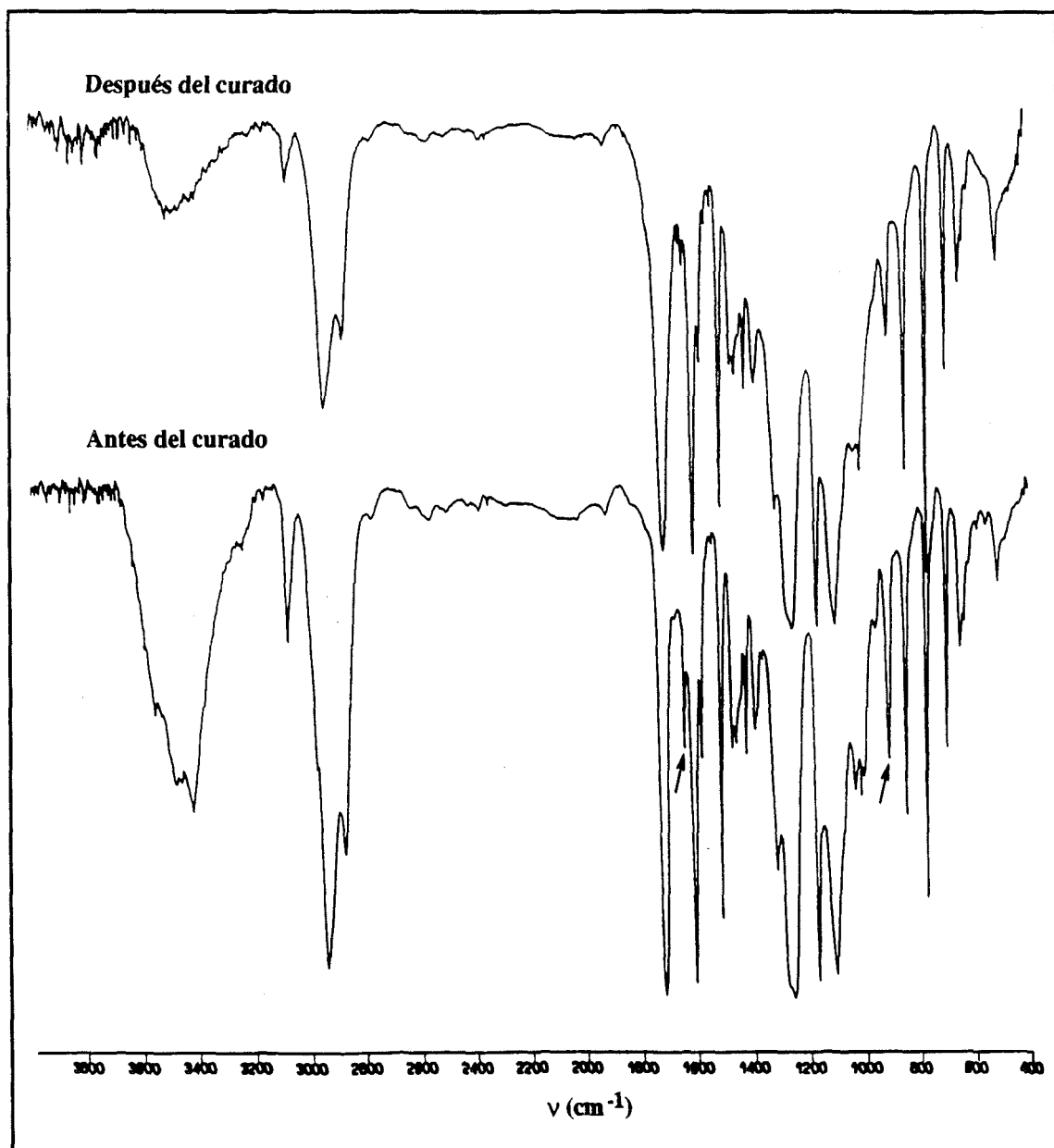


Figura 25.- Espectros IR, registrados antes y después del proceso de curado, de una mezcla constituida por PECH modificada con 4-(5-hexenoxi)benzoato potásico (97%, exp. 25) y un 10% de peróxido de dicumilo.

⁸⁷ 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 (ΔH_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.

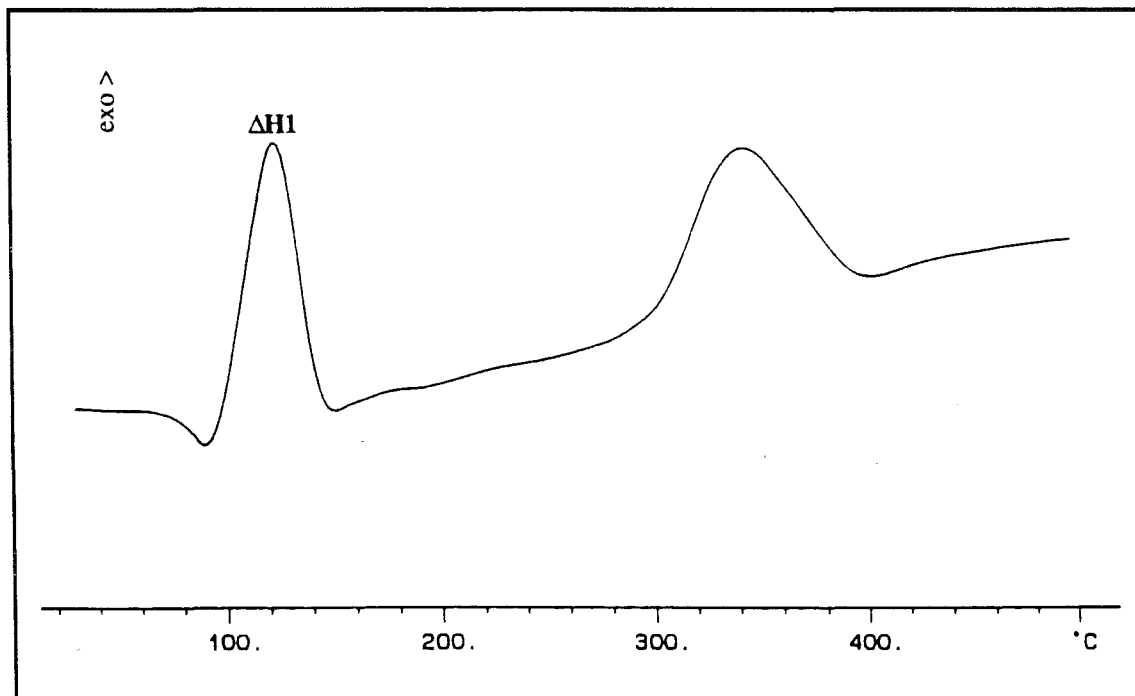


Figura 26.- Curva DSC, registrada a 20 °C/min, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con 2-(tioalil)nicotinato potásico (88%, exp. 26) con un 10% (en peso) de AIBN.

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.

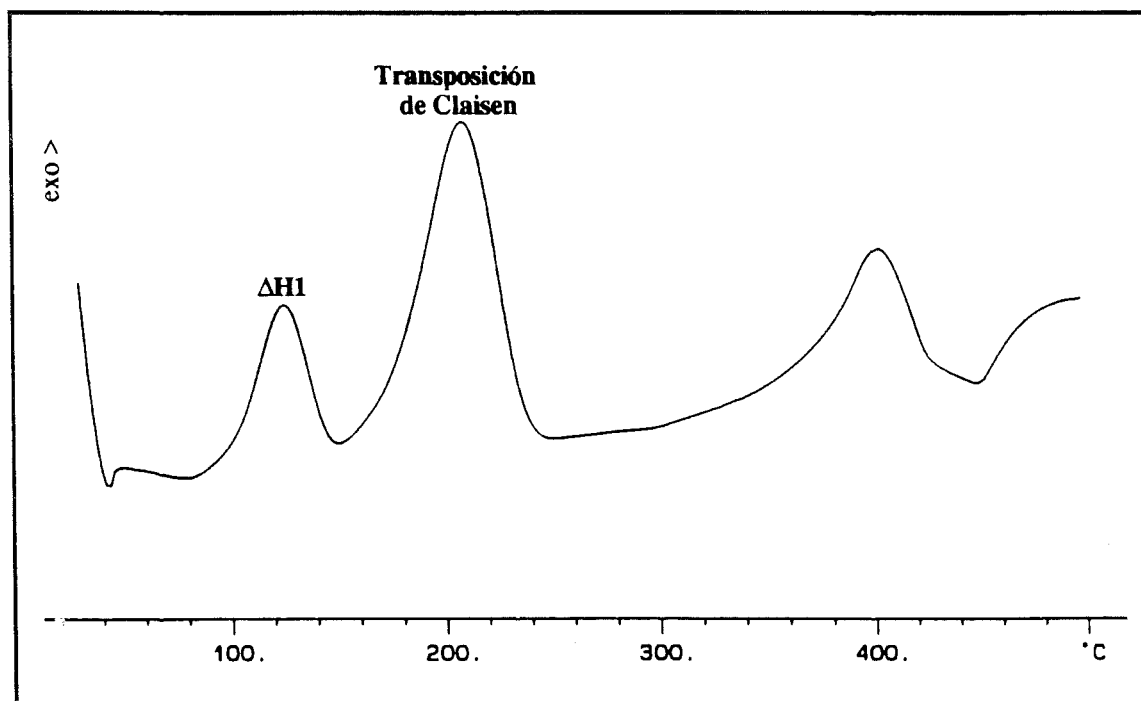


Figura 27.- Curva DSC, registrada a 20 °C/min, de una mezcla del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(2-propenoxi)-2-naftoato potásico (88%, exp. 27) con un 10% (en peso) de AIBN.

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 (ΔH_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 literatura⁸⁸, 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) ^a	ΔT_g (°C) ^b	ΔH_1 (J/g) ^c	% de dobles enlaces no polimerizados ^d
26	2-(tioalil) nicotinato	88	≈ 0	167	-
27	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	88	≈ 0	119	94

^a Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

^b Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de T_g para el polímero curado y su correspondiente precursor.

^c Entalpía liberada en el proceso de entrecruzamiento catalizado por el AIBN. Dicho valor se expresa en julios por gramo de mezcla.

^d 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.

⁸⁸ 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 vayan acompañados de un mayor porcentaje de las reacciones competitivas a la polimerización de alquenos, disminuyendo, por tanto, el grado de entrecruzamiento alcanzado³⁶.

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 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).

³⁶ 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^{89,90}. 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

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

⁹⁰ 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^a.

Exp. nº	Cadena lateral	Grado de modificación (% en moles) ^b	T_g del material curado (°C) ^c	ΔT_g (°C) ^d	ΔH_1 (J/g) ^e	% de dobles enlaces no polimerizados ^f
24	4-(2-propenoxi)benzoato	96	42 (0)	74	257	44
27	3-(2-propenoxi)-2-naftoato	88	8 (35)	16	117	84

^a Los iniciadores de radicales utilizados fueron peróxido de dicumilo (exp. 24) y AIBN (exp. 27).

^b Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro (exp. 24) y de carbono (exp. 27).

^c Entre paréntesis se indica la T_g del polímero precursor.

^d Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de T_g del material curado y de su correspondiente mezcla precursora.

^e Entalpía liberada en el proceso de entrecruzamiento catalizado. Dicho valor se expresa en julios por gramo de mezcla.

^f 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^a.

Exp. n°	Cadena lateral		Grado de modificación (% en moles) ^b	T inicio (°C) ^c	T máxima (°C) ^d	Residuo a 700 °C (%)
24	4-(2-propenoxi) benzoato	no curado	96	391	437	21.8
		curado		392	444	15.9
		curado ^e		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 ^e		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 ^f	no curado	50	386	421	18.8
		curado		391	440	11.2
30	4-(5-hexenoxi) benzoato ^g	no curado	55	379	414	8.9
		curado		378	444	8.4

^a 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).

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

^c Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

^d Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

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

^f Este polímero contiene además un 47% de grupos benzoato laterales.

^g 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 dinámicos⁹¹.

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 (ΔH), 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

⁹¹ 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^{92,93} y Kissinger⁹⁴.

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.

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

⁹² T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** (1965) 1881.

⁹³ T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **2** (1970) 301.

⁹⁴ 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^a.

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

^a Como iniciador de radicales se utilizó un 5% de peróxido de dicumilo.

^b Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

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

^d 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.

^e 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^a.

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

^a Como iniciador de radicales se utilizó un 10% (en peso) de peróxido de dicumilo.

^b 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 ¹H (exp. 29 y 30).

^c 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.

^d 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.

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

^f Este polímero contiene además un 47% de grupos benzoato laterales.

^g 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 éste⁹⁴.

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).

⁹⁴ 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 ^a	T _g (°C)	ΔH1 (J/g) ^b	ΔH2 (J/g) ^c	Grado de curado (α) ^d
0	-63 ^e	-	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

^a Gramos de iniciador añadidos por cada 100 g de polímero.

^b Entalpía liberada en el proceso de curado catalizado. Expresada en joules por gramo de mezcla.

^c Entalpía liberada en el proceso de curado térmico. Expresada en joules por gramo de mezcla.

^d 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.

^e Este polímero presenta, en DSC, dos endotermas de fusión además de la T_g.

^f 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 ^a		T_g (°C)	ΔT_g (°C) ^b	T inicio (°C) ^c	T máxima (°C) ^d	Residuo a 700 °C (%)
32	10-undecenoato (76)	no curado	-65 ^e		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

^a 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).

^b Este valor se refiere a la diferencia entre los valores de T_g para el polímero curado y su correspondiente precursor.

^c Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

^d Temperatura en la cual se alcanza la máxima velocidad de pérdida de peso.

^e 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 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 sulfóxidos⁸⁵, 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%.

⁸⁵ 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 ^o	Cadena lateral		Grado de modificación (% en moles) ^a	T inicio (°C) ^b	T máxima (°C) ^c	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

^a Determinado a partir de medidas de análisis elemental de cloro.

^b Temperatura en la cual se inicia el proceso de pérdida de peso.

^c 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^a.

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

^a Como iniciador de radicales se utilizó un 10% (en peso) de peróxido de dicumilo.

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

^c 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.

^d 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), α,α' -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 NaHCO₃ 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.

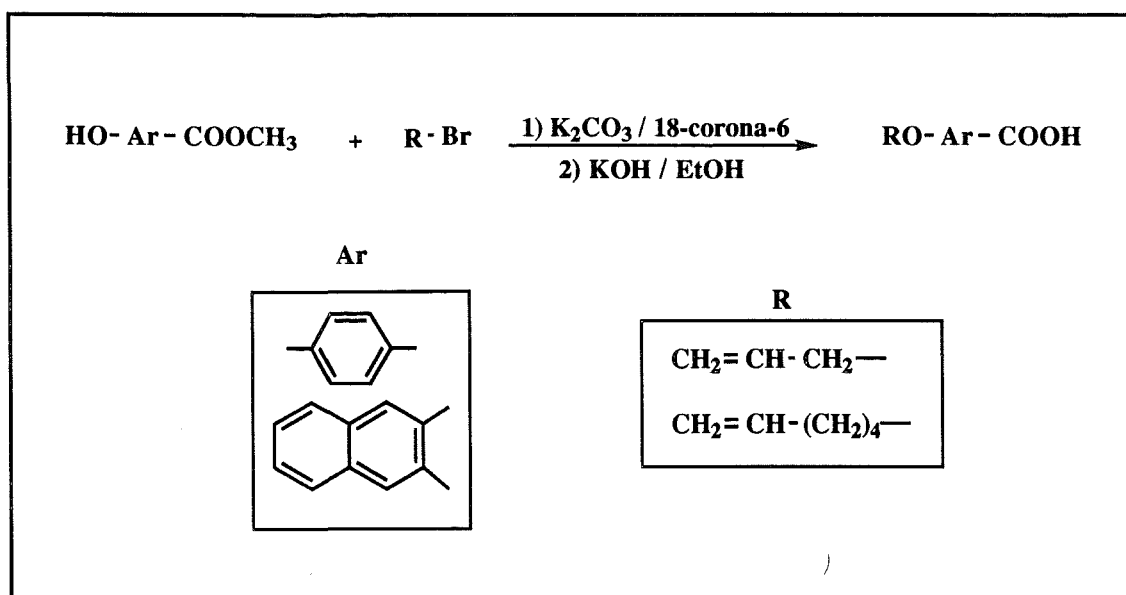
El producto sólido así obtenido (96% de rendimiento) fue utilizado sin ulterior purificación en la síntesis de los ácidos 3-(2-propenoxi)-2-naftoico y 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico.

IR (KBr, cm⁻¹): 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 ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.4 (1H, s), 8.5 (1H, s), 7.7 (2H, m), 7.4 (3H, m), 4.0 (3H, s).

RMN ¹³C (CDCl₃, 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^{-1}): 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 ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.1 (2H, m), 7.0 (2H, m), 6.1 (1H, m), 5.4 (2H, m), 4.6 (2H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 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^{-1}): 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 ^1H (DMSO , $\delta(\text{ppm})$): 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 ^{13}C (DMSO , $\delta(\text{ppm})$): 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^{-1}): 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 ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 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 ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 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, 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 ^1H (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}C (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-butenoico.

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-butenoico 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.

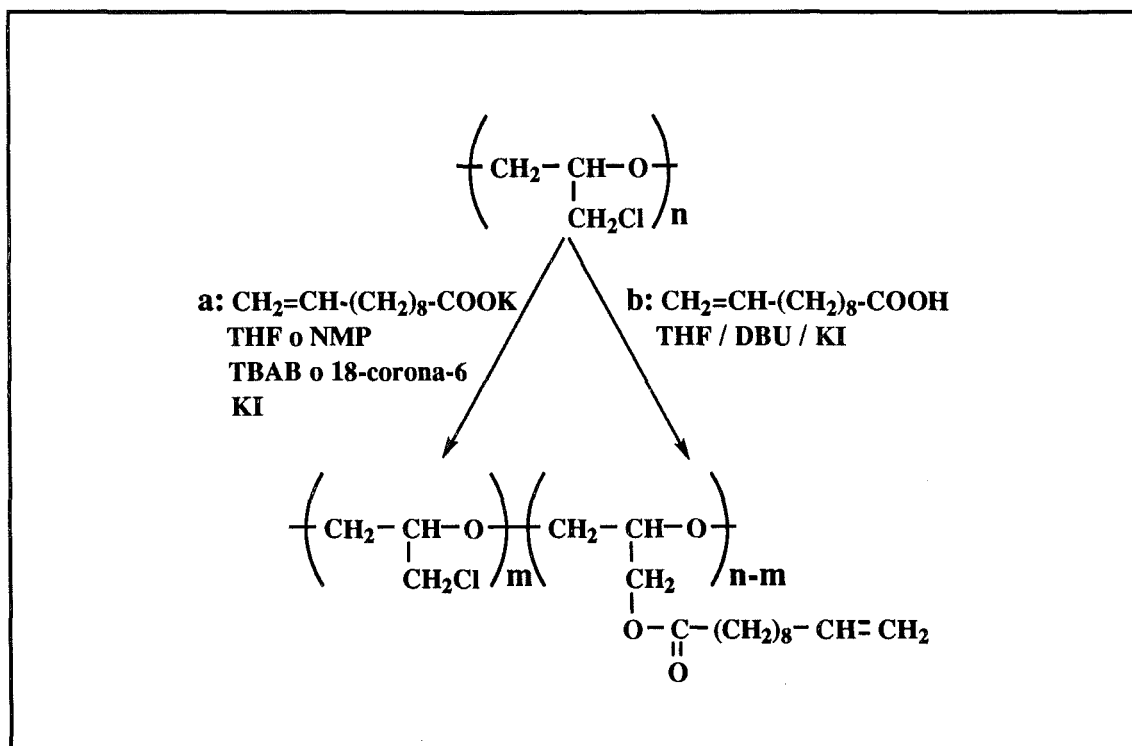
Una vez añadido el KOH, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante dos horas. Al dejar enfriar no se produjo precipitación alguna, por lo que la sal, previa concentración de los disolventes en el rotavapor, se precipitó con éter etílico. El sólido así obtenido se recuperó por filtración, se lavó 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 cm^{-1}) y simétrica (1380-1449 cm^{-1}) del grupo COO^- . Asimismo los espectros de RMN de ^{13}C en D_2O presentaban el pico característico del carbono carbonílico del grupo 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.

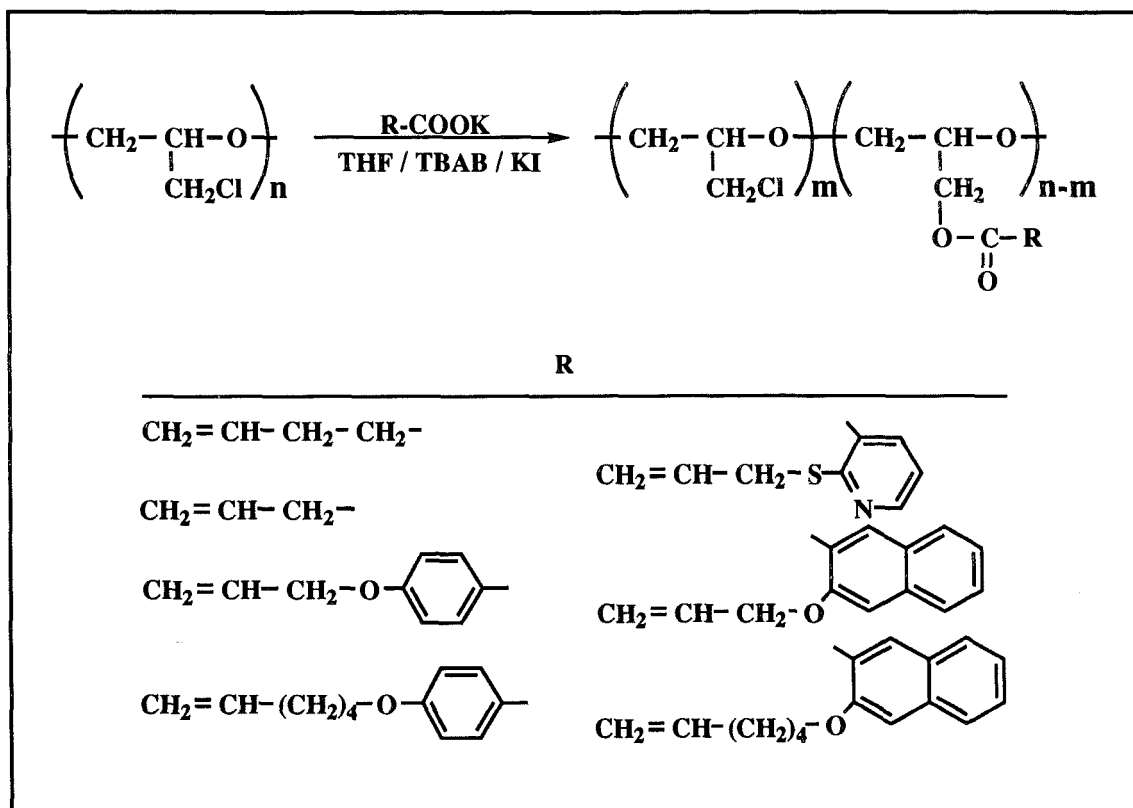
Una vez transcurrido el tiempo de reacción el polímero se precipitó mediante adición de agua. El producto crudo se purificó por sucesivas reprecipitaciones de acetona en agua, y se secó a vacío a 50 °C.

IR (film en KBr, 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 ^1H (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}C (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, 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 ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 5.8 (m), 5.0 (m), 4.2 (m), 3.6 (m), 2.4 (m).

RMN ^{13}C (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, cm^{-1}): 1722 (vib. tensión C=O en ésteres α,β -insaturados); 1659 (vib. tensión C=C en alquenos).

RMN ^1H (hinchado en 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}C (hinchado en 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, 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 ^1H (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}C (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, 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 ^1H (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}C (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, 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 ^1H (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}C (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, 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 ^1H (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}C (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).

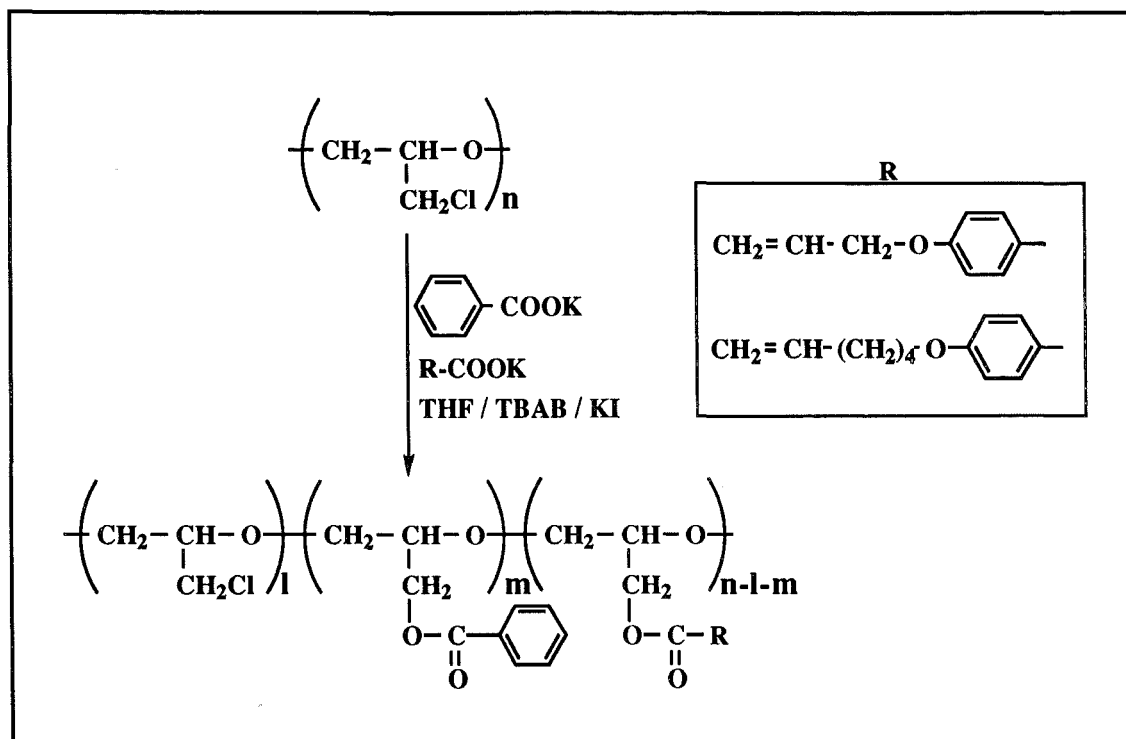
Derivados del ácido 3-(5-hexenoxi)-2-naftoico:

IR (film en KBr, 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 ^1H (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}C (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-propenoxi)benzoico:

IR (film en KBr, 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 ^1H (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}C (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).

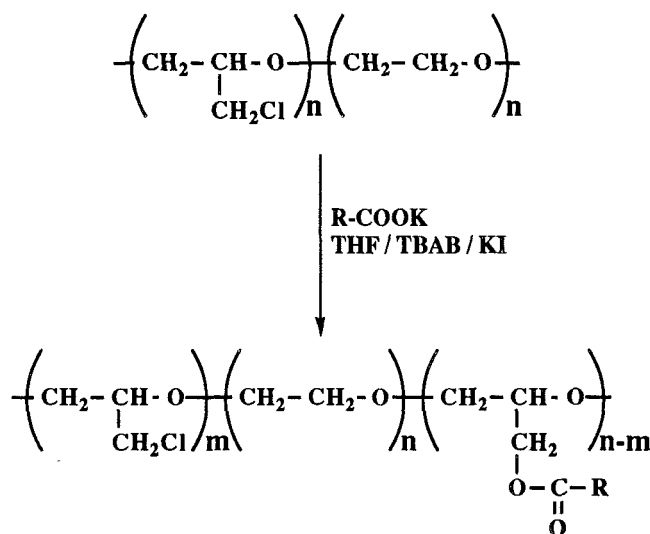
Derivado del ácido 4-(5-hexenoxi)benzoico:

IR (film en KBr, 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).

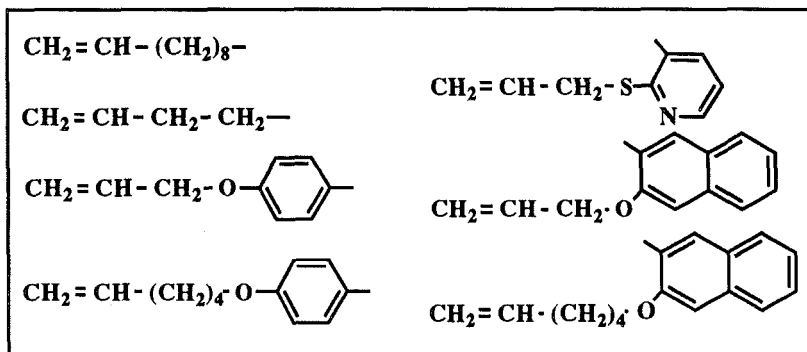
RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): el espectro muestra señales anchas situadas a 7.9, 7.4, 7.3, 6.8, 5.8, 5.0, 4.3, 3.9, 3.7, 2.1, 1.8 y 1.5..

RMN ^{13}C (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 ^1H (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}C (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 ^1H y de ^{13}C

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C fueron registrados en un espectrofotómetro Varian Gemini 300 con transformada de Fourier, operando a 300 MHz para ^1H y a 75.4 MHz para ^{13}C . Los disolventes utilizados fueron CDCl_3 , D_2O , DMSO-d_6 y $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$. Como referencia interna se utilizó el tetrametilsilano.

Los espectros de ^1H 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}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}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}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 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 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 (π) desarrollada por ellas. De la representación de π/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 3μ 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 θ/θ Siemens D500 equipado con una cámara de temperaturas bajas y medias A.PAAR TTK y utilizando la radiación K_{α} 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 λ 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-butenoico 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 comonómero 10-undecenoato de etilo.

6.- ANEXO

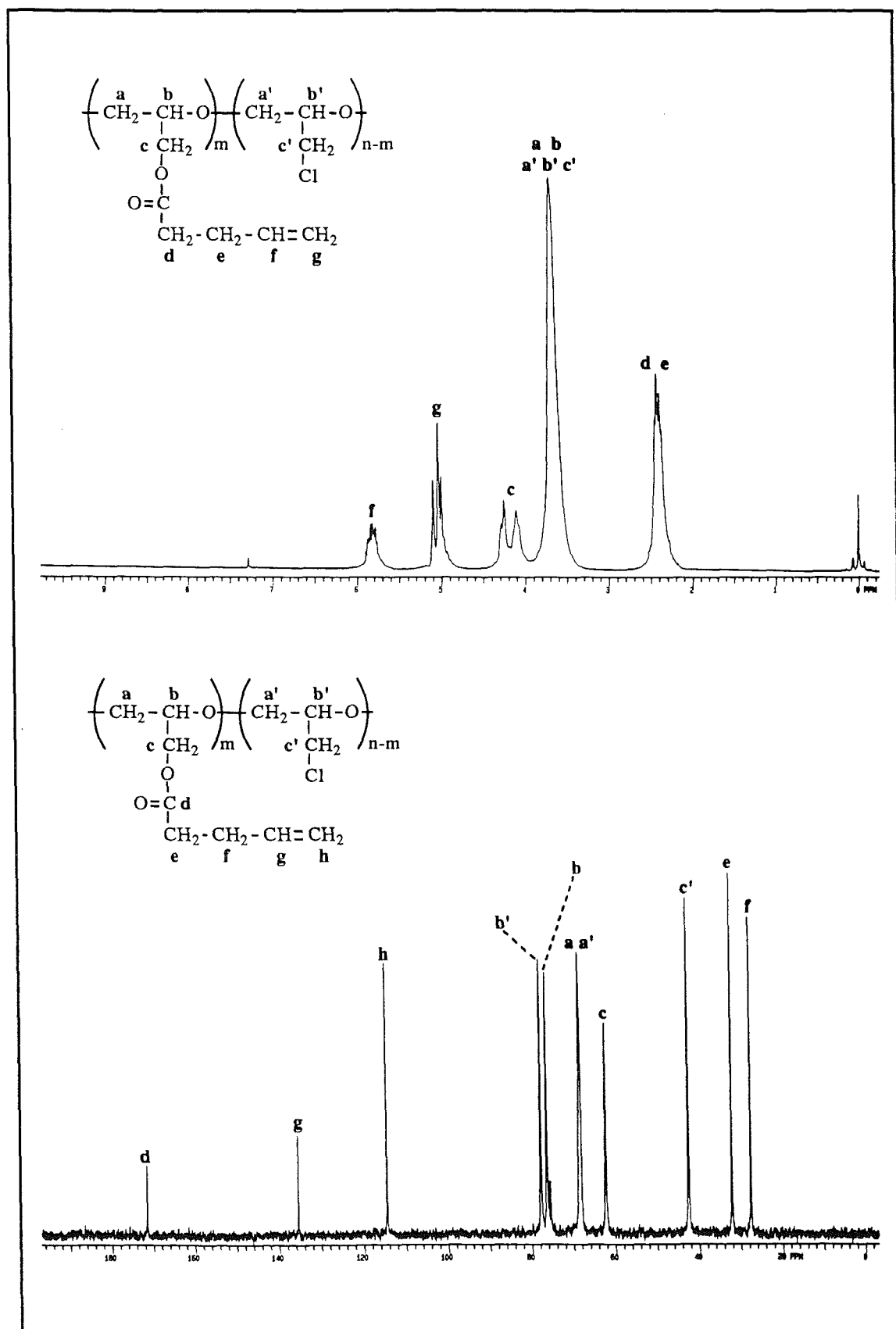


Figura 28.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 4-pentenoato potásico en un 44% (exp. 20).

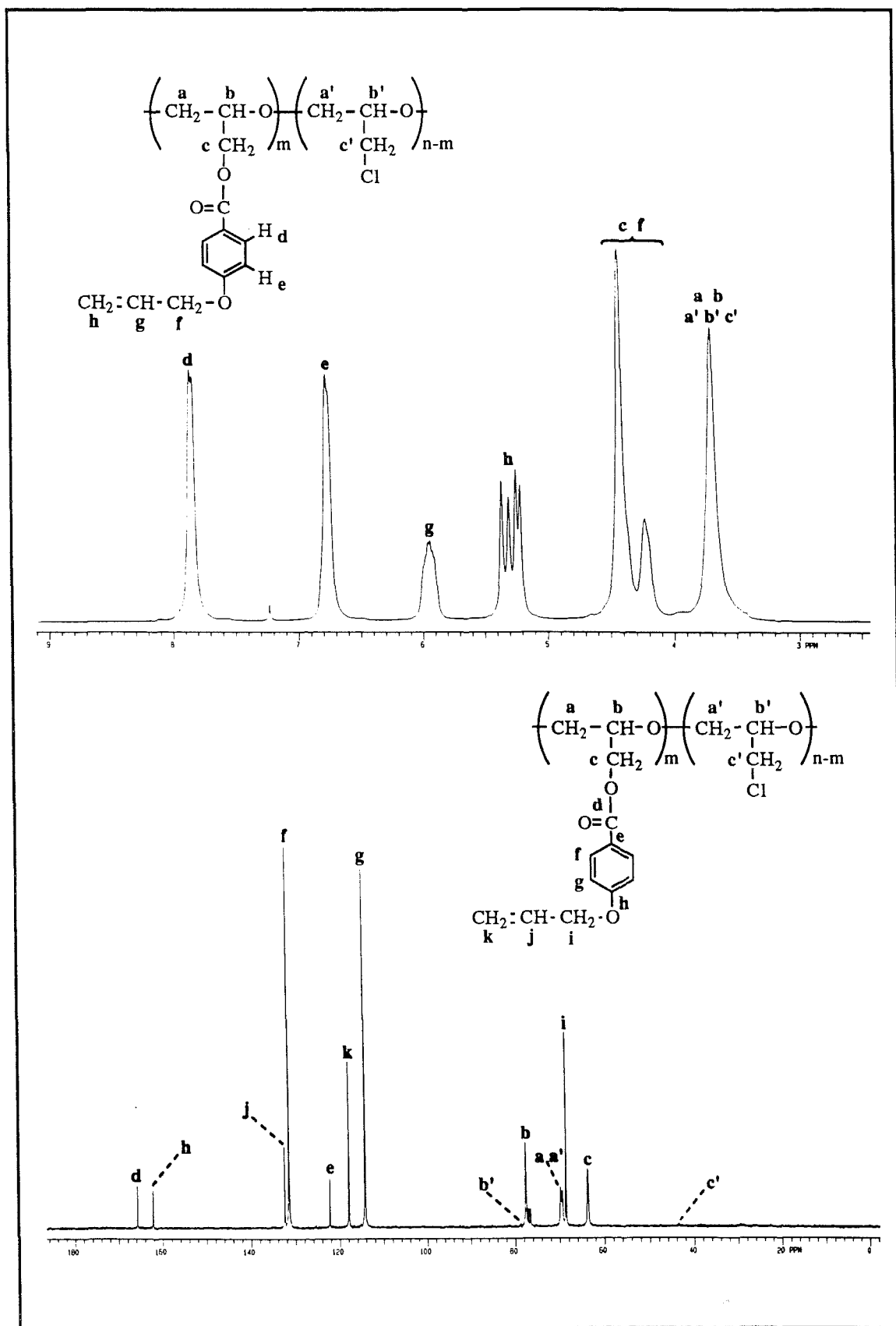


Figura 29.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 4-(2-propenoxy)benzoato potásico en un 96% (exp. 24).

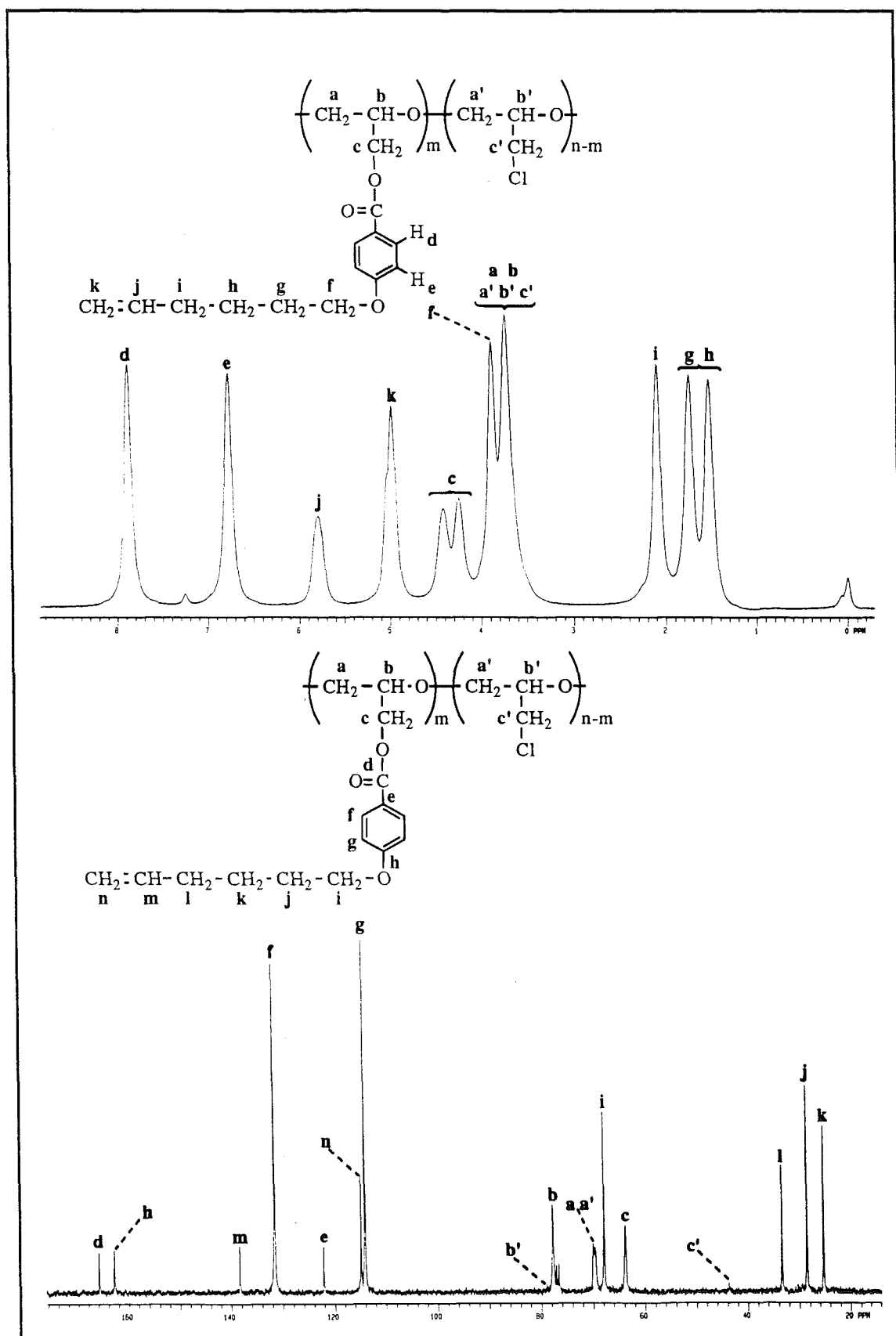


Figura 30.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 4-(5-hexenoxi)benzoato potásico en un 97% (exp. 25).

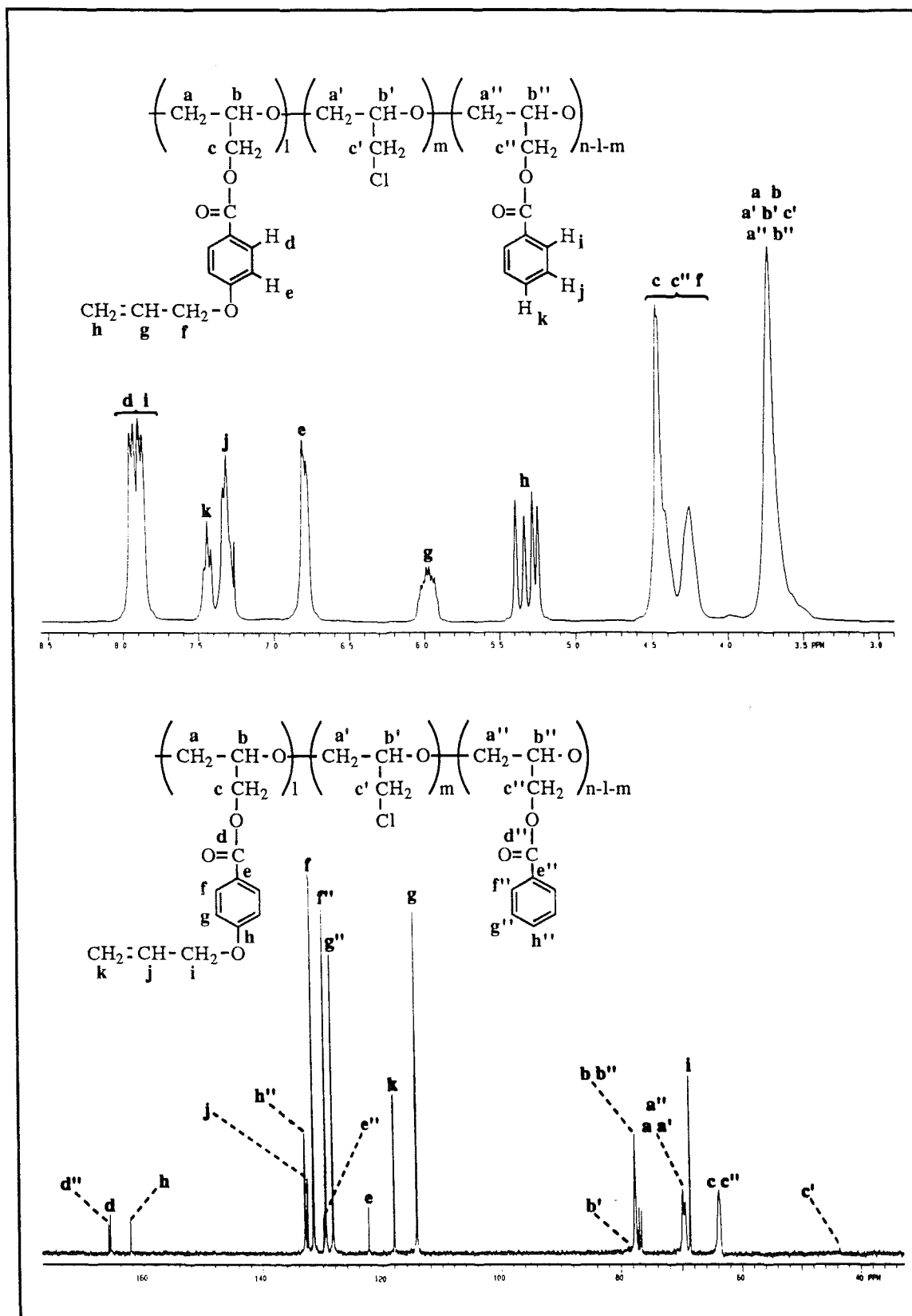


Figura 31.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con una mezcla equimolecular de benzoato potásico y de 4-(2-propenoxi)benzoato potásico (exp. 29).

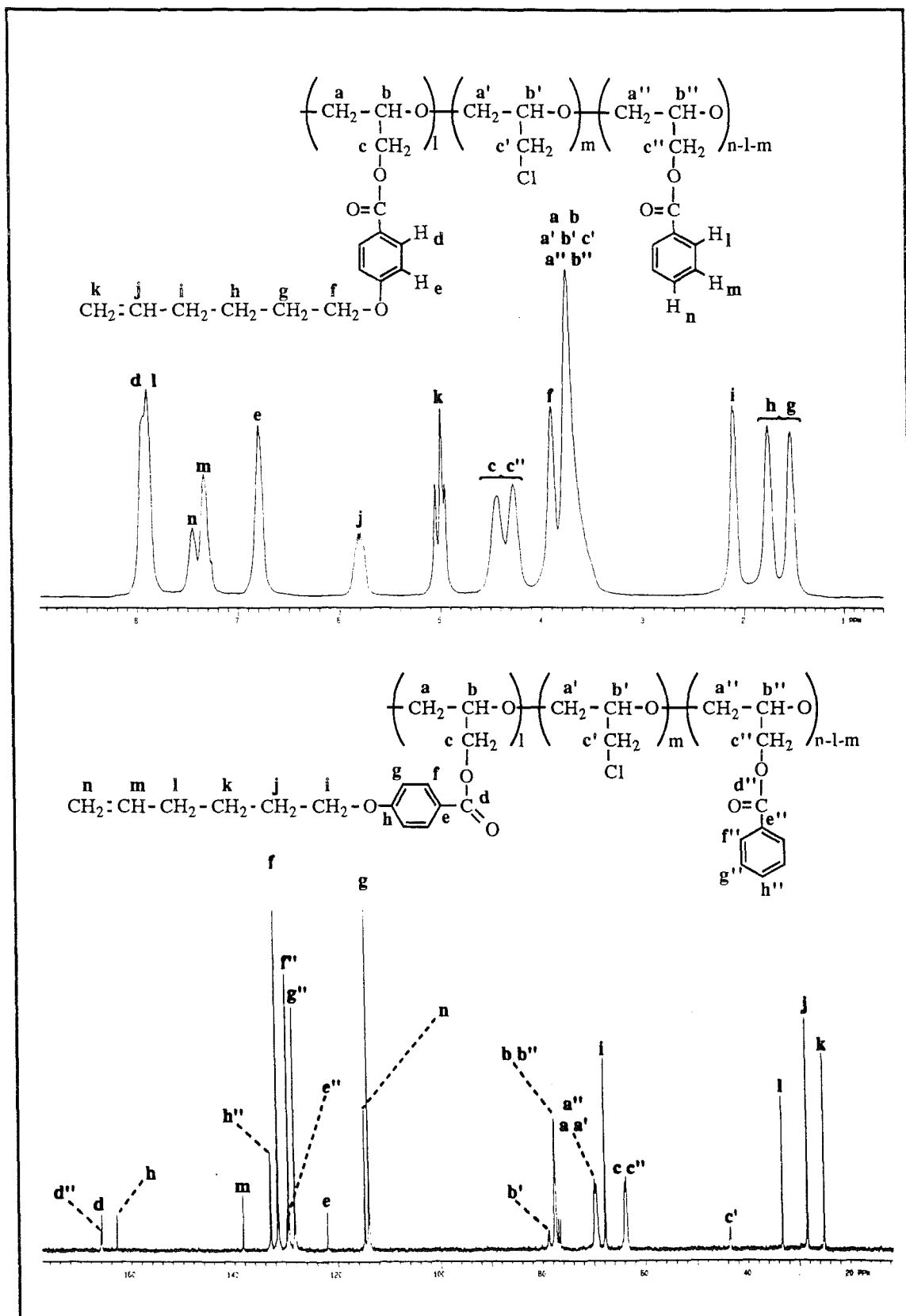


Figura 32.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con una mezcla equimolecular de benzoato potásico y de 4-(5-hexenoxi)benzoato potásico (exp. 30).

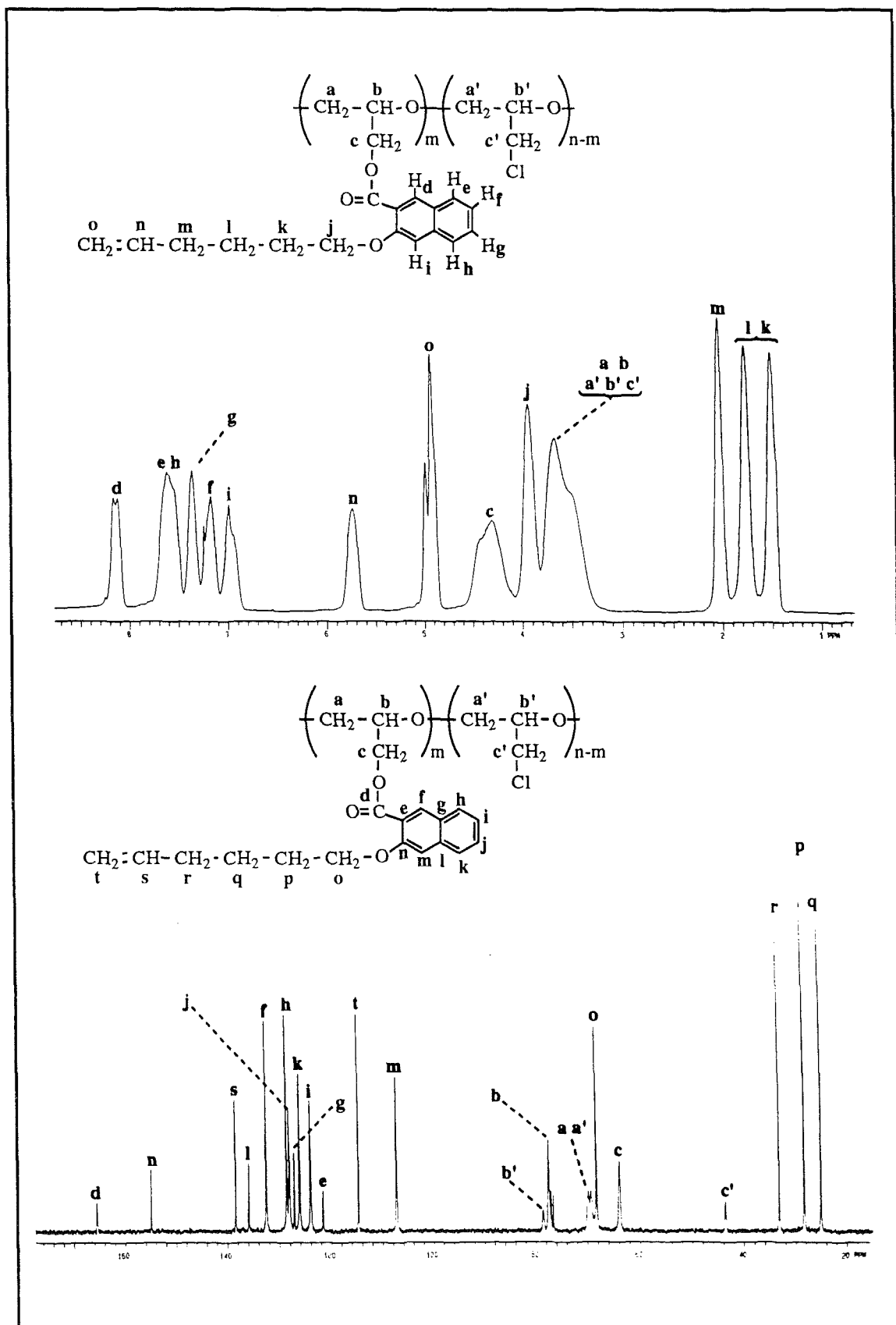


Figura 33.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación de la PECH con 3-(5-hexenoxi)-2-naftoato potásico en un 78% (exp. 28).

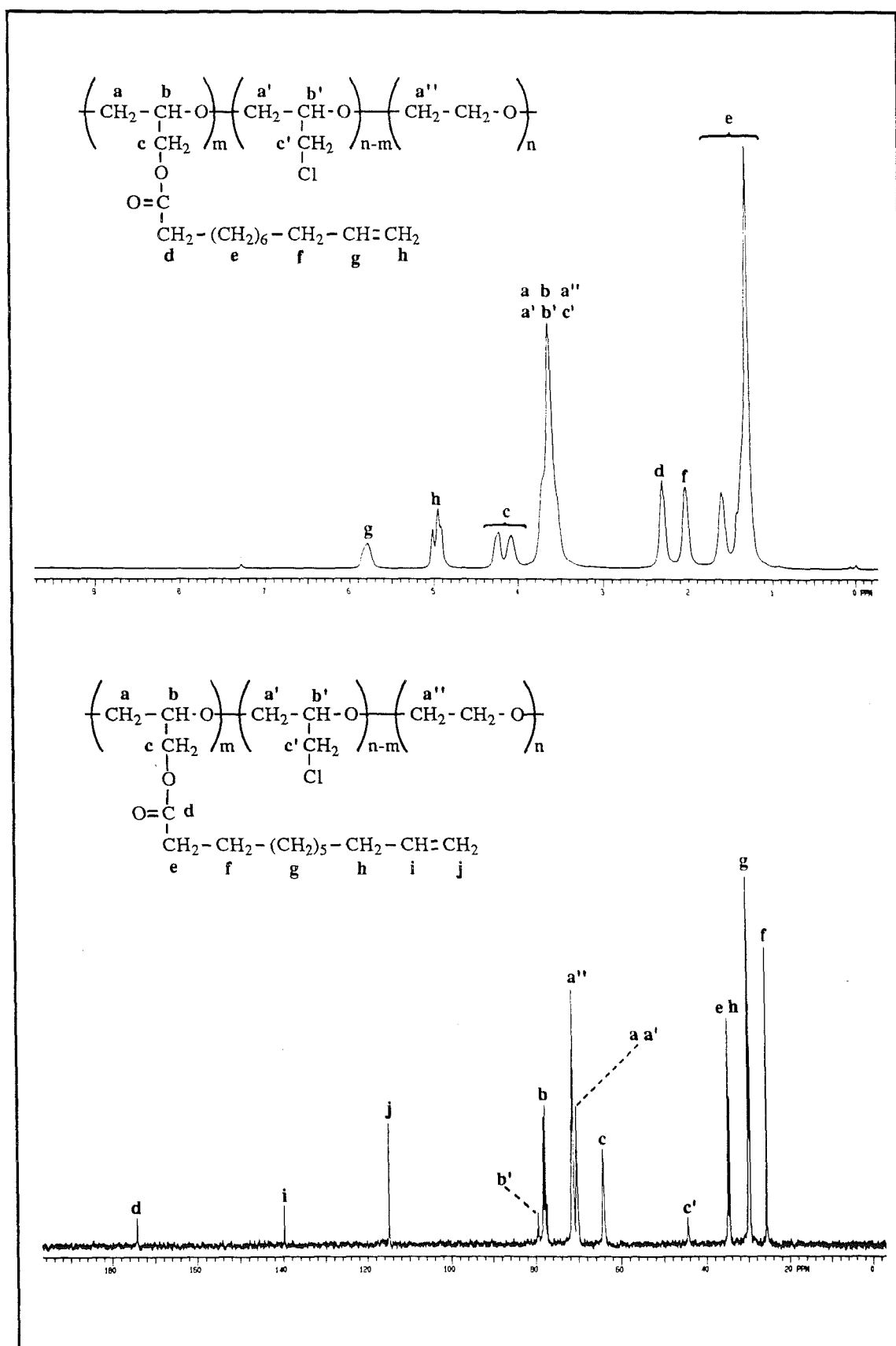


Figura 34.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 10-undecenoato potásico en un 76% (exp. 32).

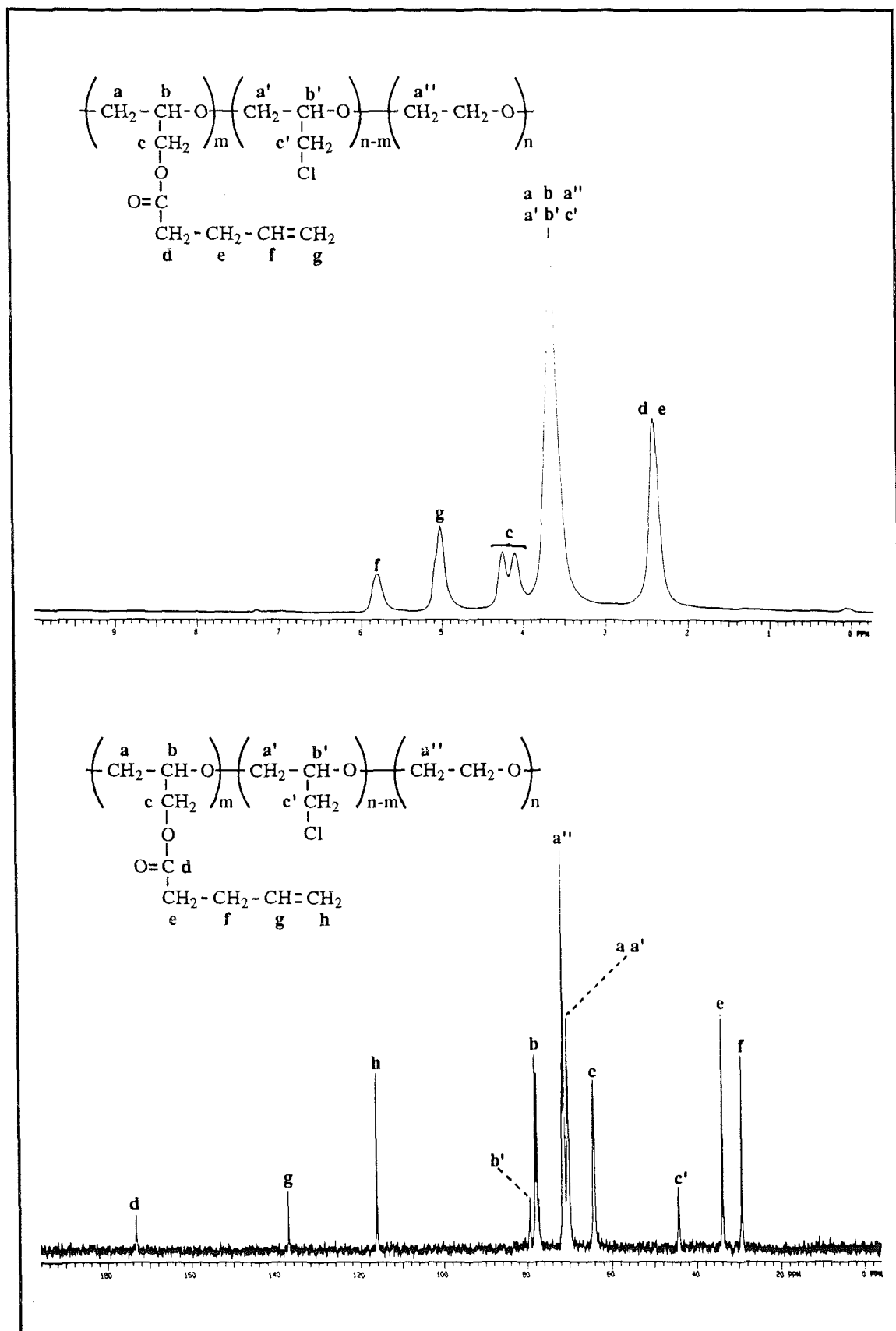


Figura 35.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 4-pentenoato potásico en un 80% (exp. 34).

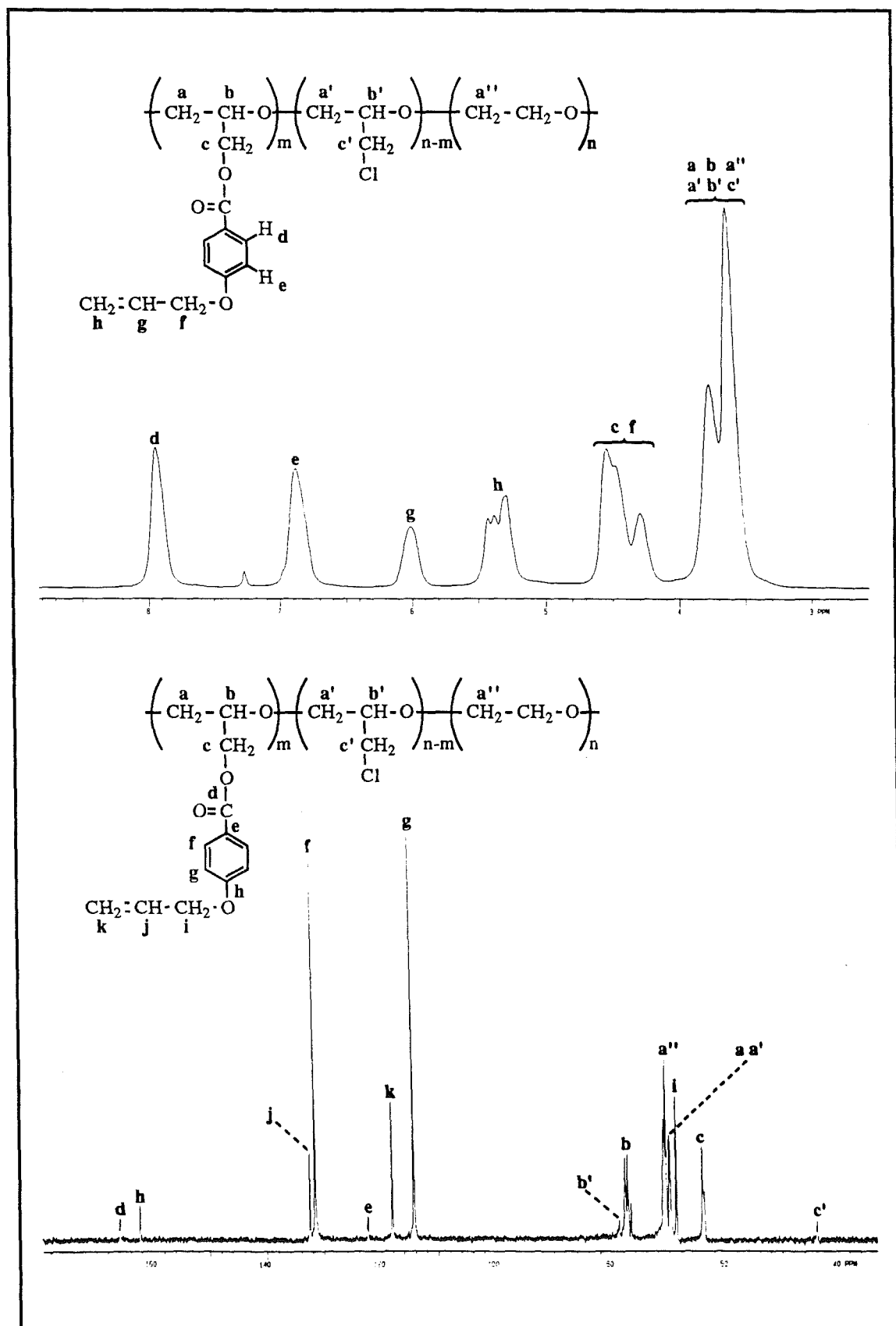


Figura 36.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 4-(2-propenoxi)benzoato potásico en un 83% (exp. 36).

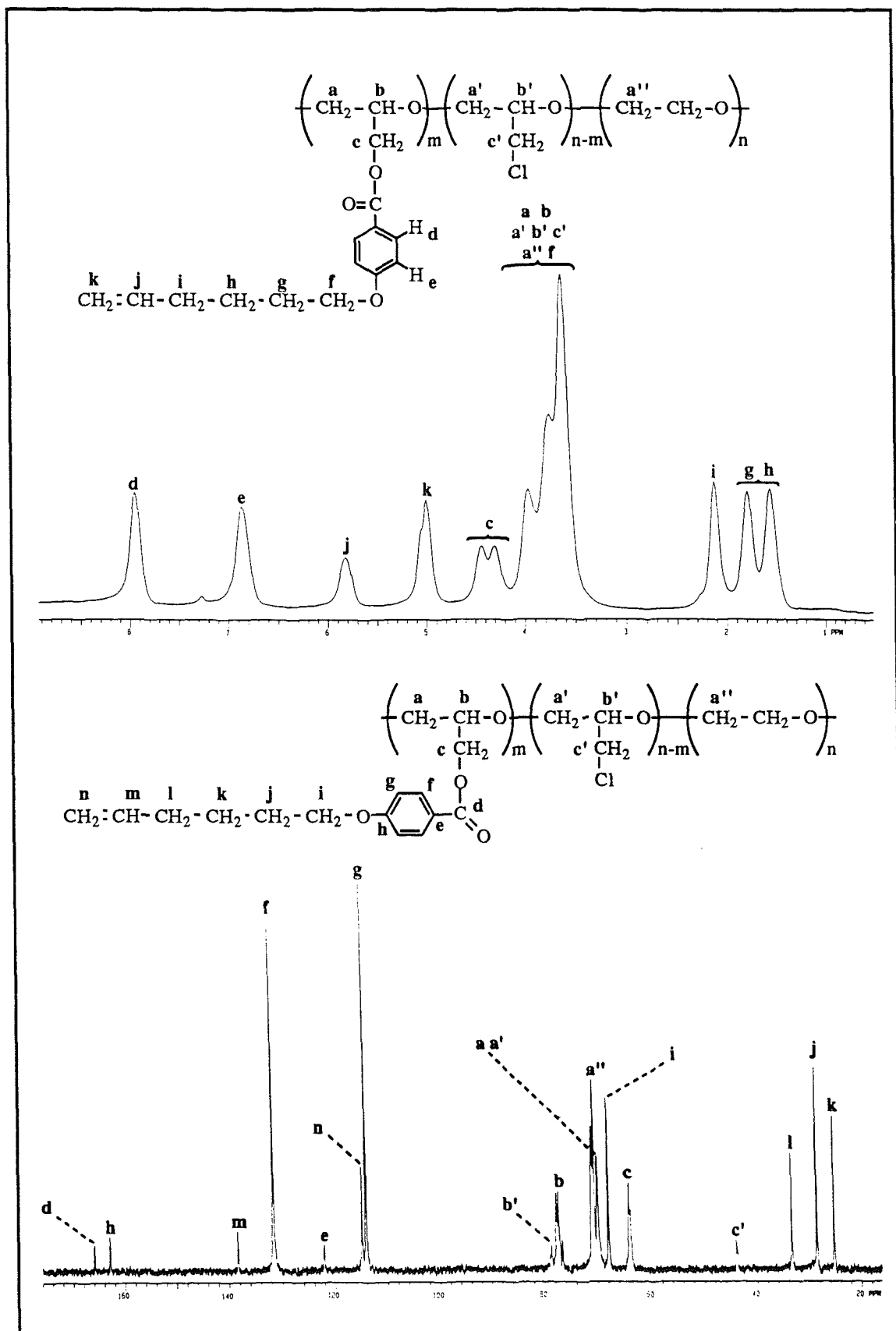


Figura 37.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 4-(5-hexenoxi)benzoato potásico en un 78% (exp. 37).

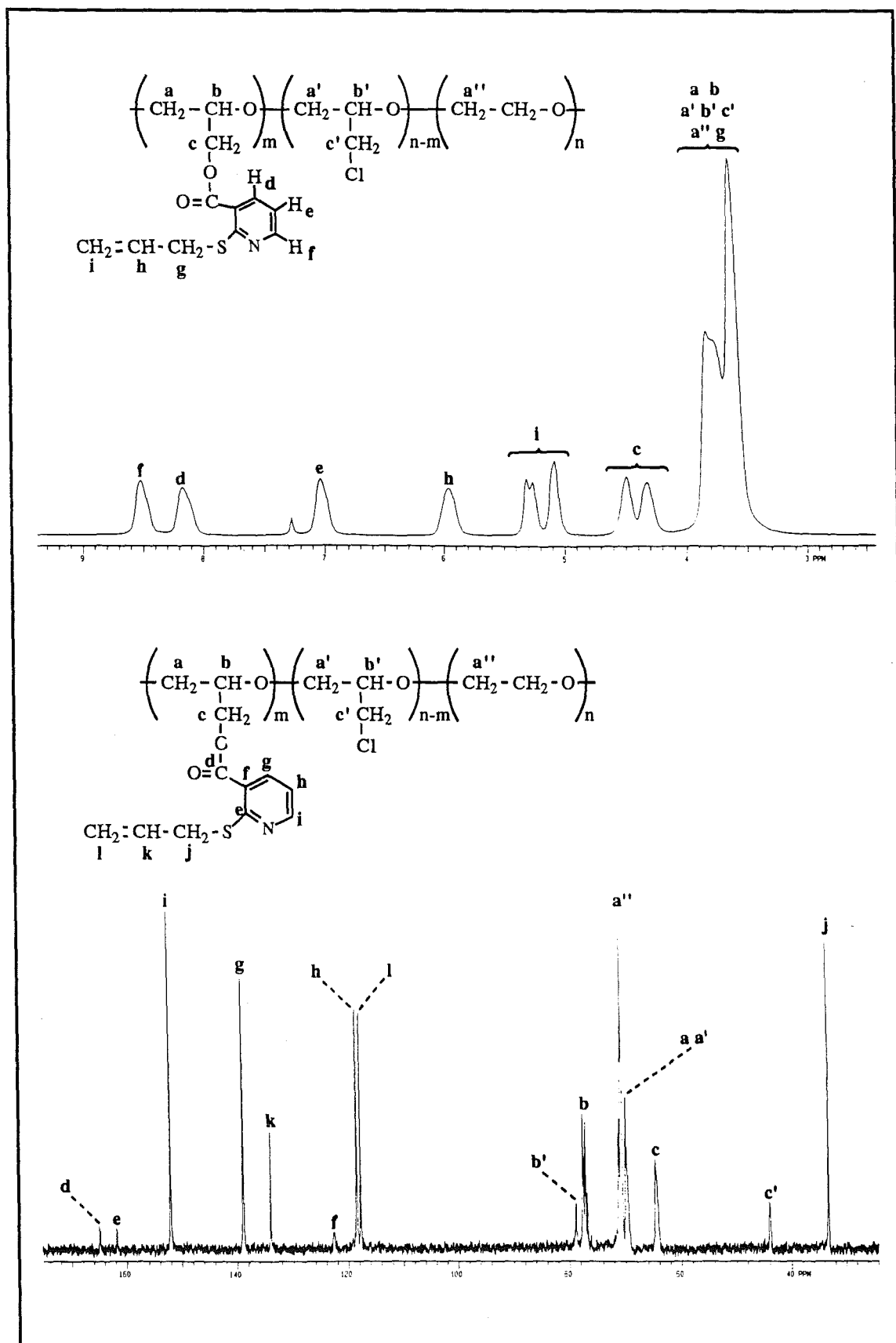


Figura 38.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 2-(tioalil)nicotinato potásico en un 76% (exp. 38).

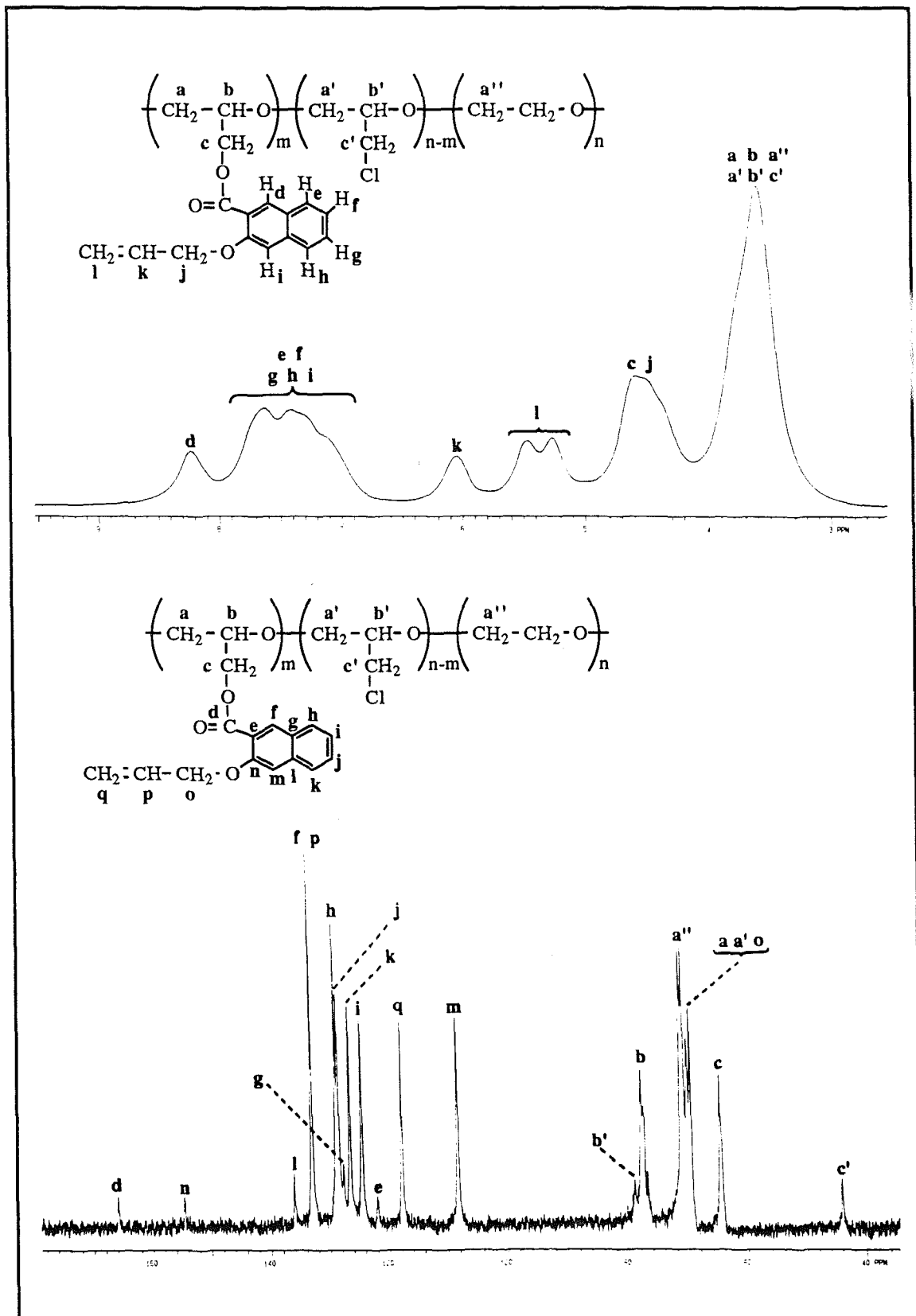


Figura 39.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 3-(2-propenoxy)-2-naftoato potásico en un 83% (exp. 39).

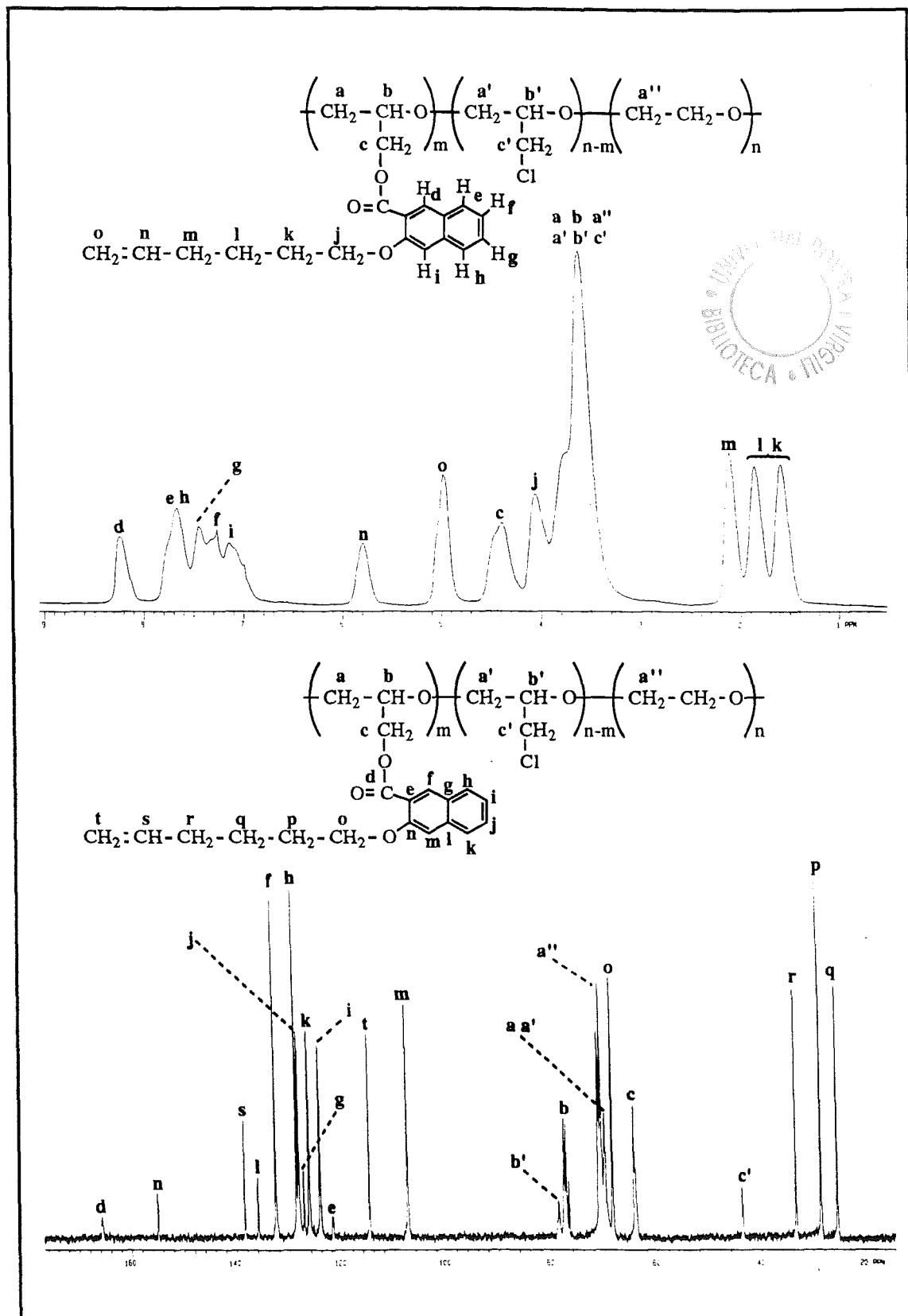


Figura 40.- Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) y de ^{13}C (CDCl_3 , 75.4 MHz) del polímero obtenido por modificación del PECH-PEO con 3-(5-hexenoxi)-2-naftoato potásico en un 79% (exp. 40).