

# UNIVERSIDAD DE SONORA

CENTRO DE INVESTIGACION EN POLIMEROS  
Y MATERIALES



ESTUDIOS EN COMPUESTOS VINIL DIACETILENICOS:  
COPOLIMERIZACION DE PVPB CON ESTIRENO  
(ST) Y METRACRILATO DE METILO (MMA).

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS DE POLIMEROS Y MATERIALES

PRESENTA:

*Felipe Francisco Castellón Barraza*

Hermosillo, Sonora

Mayo de 1988

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# CONTENIDO

	Página
LISTA DE TABLAS -----	iv
LISTA DE FIGURAS -----	v
RESUMEN -----	vii
OBJETIVOS -----	viii
INTRODUCCION -----	1
Requerimiento de Empaquetamiento Cristalino -----	3
Polimerización de Monómeros Diacetilénicos -----	4
ASPECTOS TEORICOS -----	14
Copolimerización en Cadena -----	14
Importancia de la Copolimerización -----	15
Tipos de Copolímeros -----	15
Ecuación de Copolimerización: Razón de Reactividad de Monómeros -----	17
Copolimerización por Radicales -----	22
Efecto de las Condiciones de Reacción -----	22
Medio de Reacción -----	22
Temperatura -----	25
Reactividad -----	25
Efectos de Resonancia -----	27
Efectos Estéricos -----	30
Efectos de Polaridad y Participación de com plejos-----	33

# CONTENIDO (Continuación)

	Página
Esquema Q-e -----	36
Velocidad de Copolimerización -----	39
MATERIALES Y METODOS -----	42
Parte Experimental-----	42
Síntesis de 4-(2-cloroetil)acetofenona -----	42
Preparación de 4-(2'-cloroetil)- $\alpha$ -cloroestireno-----	43
Preparación de 4-vinil- $\alpha$ -cloroestireno -----	45
Preparación de 4-etinilestireno -----	45
Preparación de fenil-4-vinilfenilbutadiino (PVPB) ----	46
Copolimerizaciones -----	47
Copolimerización PVPB-MMA -----	49
Copolimerización PVPB-ST -----	49
Aspectos Generales -----	50
RESULTADOS Y DISCUSIONES -----	54
CONCLUSIONES -----	68
BIBLIOGRAFIA -----	70



## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Razones de Reactividad para Copolimerización a 60°C --	24
2	Reactividades Relativas ( $1/r$ ) de Monómeros con Varios Polímeros Radicales -----	26
3	Constantes de Velocidad ( $K_{12}$ ) para Reacciones Monómero Radical -----	31
4	Constantes de Velocidad ( $K_{12}$ ) para Reacciones Monómero Radical -----	34
5	Valores de $r_1 r_2$ en Copolimerización por Radicales ----	
6	Clasificación de Monómeros -----	35
7	Valores de Q y e para Monómeros -----	38
8	Valores de $\phi$ y $r_1 r_2$ en Copolimerización por Radicales-	41
9	Copolimerización de PVPB con Altas Concentraciones de PVPB -----	56
10	Polimerización de Estireno en la Presencia de Difenil butadiino -----	62
11	Copolimerización de PVPB ( $M_1$ ) a Bajas Concentraciones de PVPB -----	64

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación de la Polimerización de Cristales Dia cetilénicos -----	2
2	Parámetros Determinados por Difracción de Rayos X --	5
3	Dependencia de la Composición del Copolímero $R_1$ con Respecto a la Composición de Alimentación del Comonó mero $f_1$ -----	23
4	Diagrama de Coordinación de Reacción Para la Reacción de un Polímero Radical con un Monómero -----	28
5	Espectro IR de PVPB. Mostrando Todas las Absorciones Requeridas -----	48
6	Determinación de Pesos Moleculares de Copoli(PVPB-ST) por Medio de Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) -	53
7	Espectro Infrarrojo de Copolímeros -----	55
8	Espectros RMN de: A Copoli(PVPB-MMA); Muestras 1 y B Copoli(PVPB-MMA); Muestra 2 -----	57
9	Espectro RMN de: A Copoli(PVPB-MMA); Muestras 3 y B Copoli(PVPB-ST); Muestra 4 -----	58
10	Espectros RMN de: A Copoli(PVPB-ST); Muestras 5 y B Copoli(PVPB-ST); Muestra 6 -----	59
11	Polimerización de Estireno en la Presencia de Difeni lbutadiino -----	61

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura

Página

12 Análisis Termogravimétrico de: A) Poli(PVPB), B)  
Copolí(PVPB-ST), C) Copolí(PVPB-ST), D) Poli(ST),  
E) Copolí(PVPB-MMA), F) Copolí(PVPB-MMA), G) Poli  
(MMA) -----

67

## RESUMEN

Se realizaron copolimerizaciones de fenil-4'-vinilfenilbutadiino (PVPB) con estireno (ST) y metilmetaacrilato (MMA) bajo diferentes condiciones. Al hacerlo se encontró que el PVPB se incorpora en la copolimerización más rápidamente que los comonómeros, pero el grupo diacetilénico del PVPB interacciona con el radical propagante, provocando que disminuyan tanto la velocidad de reacción como el peso molecular del copolímero. Cuando el sistema de polimerización empieza a tornarse viscoso, el entrecruzamiento toma lugar dando geles luminiscentes de color verde claro. Por otra parte, se estudia el comportamiento térmico, encontrándose que tanto el copoli(PVPB-ST) como copoli(PVPB-MMA) tienen una mayor resistencia térmica que los homopolímeros de ST y MMA. Sin embargo, resulta difícil la procesabilidad de los copolímeros debido al bajo peso molecular obtenido, lo cual los hace mecánicamente débiles.



## OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:

- 1) Sintetizar y caracterizar los copolímeros de 4-fenil vinil butadieno (PVPB), con monómeros vinílicos como lo es el caso de estireno (ST) y metacrilato de metilo (MMA).
- 2) Estudiar el mecanismo de la copolimerización de PVPB con ST y MMA, obtenidos a través de un mecanismo por radicales libres.
- 3) Estudiar el comportamiento térmico de los copolímeros obtenidos para fijar la posibilidad de obtener mezclas de copoli(PVPB-MMA) y copoli(PVPB-ST) que estén unidas químicamente a través del grupo diacetilénico, para obtener materiales con buenas propiedades mecánicas.

## INTRODUCCION

La polimerización de monómeros diacetilénicos ha cobrado especial interés en los últimos años para muchos investigadores, a raíz de la polimerización de diinos conjugados en estado sólido, caracterizada principalmente por Wegner (39). Este interés se ha ido incrementando tanto para físicos como para químicos, debido a las numerosas propiedades de estos materiales (22). Por lo general, los compuestos que muestran reactividad en la reacción de polimerización tienen una estructura cristalina en el monómero en el cual las "varillas" de moléculas de diino están colocadas paralelamente entre sí. Durante la polimerización las moléculas contiguas de diino se orientan hacia el eje de apilamiento, de modo que los carbonos acetilénicos terminales de moléculas adyacentes se mueven entre el rango del enlace. Los cuatro carbonos de la unidad diínica retienen su arreglo lineal en el polímero, y el mayor cambio geométrico que ocurre durante la polimerización es un cambio en el ángulo de enlace del grupo lateral. La reacción, ilustrada en la Fig. 1, involucra las adiciones sucesivas de unidades diínicas 1,4 dando un polímero con un esqueleto conjugado.

Una ventaja de la polimerización de monómeros diacetilénicos es que tanto el polímero como el monómero forman soluciones sólidas estables sobre todo el rango de conversión, por la cual es posible obtener cristales poliméricos casi perfectos. Esto hace posible preparar películas moleculares de ciertos polidiacetenos por polimerización en estado sólido de monómeros en capas sencillas o múltiples (34).

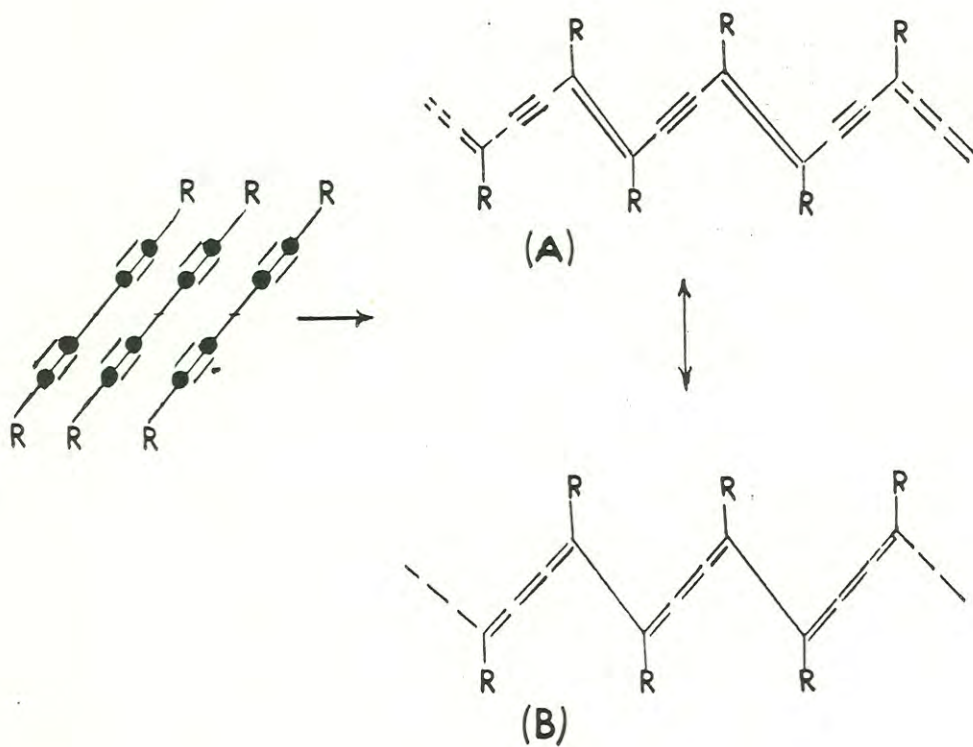


Fig. 1. Representación de la polimerización de cristales diacetilénicos. Las estructuras (A) y (B) contribuyen en la formación del esqueleto polimérico, pero la estructura (A) es la que parece ser contribuyente principal, y una representación más precisa de la verdadera estructura.  
Tomado de (22).



Las cadenas poliméricas, que pueden contener varios miles de unidades monoméricas, se arreglan paralelamente una a otra, dando así cristales poliméricos con propiedades ópticas y eléctricas en la dirección principal de la cadena, las cuales difieren drásticamente de aquellas medidas en una dirección perpendicular a ella.

La iniciación de la polimerización se ha realizado por calor, por radiación visible (LV), ultravioleta (UV), rayos X y gamma y/o sujetando a los cristales monoméricos a presión mecánica (11).

Se ha encontrado que los diinos, tantosimétricos como asimétricos, con una amplia variedad de grupos substituyentes (22) son reactivos. El grupo substituyente es el que determina el empaquetamiento de las moléculas monoméricas en el cristal, esto es un factor muy importante que determina la reactividad. Las interacciones electrónicas entre grupos substituyentes y el grupo diino por lo general no tienen un papel muy importante en este hecho. También se ha observado que se pueden tener grandes diferencias en la reactividad de un mismo monómero cuando se hacen modificaciones cristalinas (28,36).

#### Requerimientos de Empaquetamiento Cristalino

A pesar de que la determinación de la estructura cristalina de mómeros que poseen reactividad tanto altas como bajas, se impide por el hecho de que la polimerización de estos compuestos puede iniciarse por rayos X, la determinación de la estructura puede llevarse a cabo si la difracción se realiza a bajas temperaturas (v.g. 120°K), con un grado de polimerización bajo (17).



La determinación de la estructura permite conocer parámetros que sirven para evaluar la reactividad de los monómeros diacetilénicos, ya que la reactividad alta, baja o nula de estos monómeros depende de si cumplen los parámetros de empaque del cristal monomérico o no.

Los principales parámetros determinados por difracción de rayos X son los siguientes;  $\gamma_1$ , que es el ángulo formado por el eje de apilamiento (S) de las cadenas poliméricas y el eje de las varillas difrónicas (Fig. 2). La separación de las unidades difrónicas en la dirección de S se designa por  $d_1$ , en tanto la distancia perpendicular,  $d_1 \text{ sen } \gamma_1$ , se denota por  $S_1$ . La distancia entre los carbonos al unirse durante la polimerización es D. En el polímero la distancia repetitiva  $d_2$ , es  $4.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$  y  $\gamma_2$ , el ángulo formado por los carbonos colocados en el esqueleto polimérico con la dirección de la cadena, tiene un valor de alrededor de  $12^\circ$  o  $13^\circ$  (35).

Los valores óptimos y limitantes para los parámetros del monómero han sido especificados para muchos compuestos por Baugham (3) y Wegner (37). Para una reactividad significativa, se especifica que  $s_1$  debe encontrarse en el intervalo de  $3.4 \text{ \AA}$  a  $4.0 \text{ \AA}$  y  $\gamma_1$  debe ser cercano a  $45^\circ$  (22). La distancia D queda determinada tanto por  $\gamma_1$  como por  $d_1$  (4). El límite de esta cantidad está en el intervalo de  $4.22 \text{ \AA}$  a  $5 \text{ \AA}$  (4).

### Polimerización de Monómeros Diacetilénicos

La polimerización en estado sólido de un gran número de diacetilenos con una amplia variedad de grupos funcionales unidos a ellos se ha

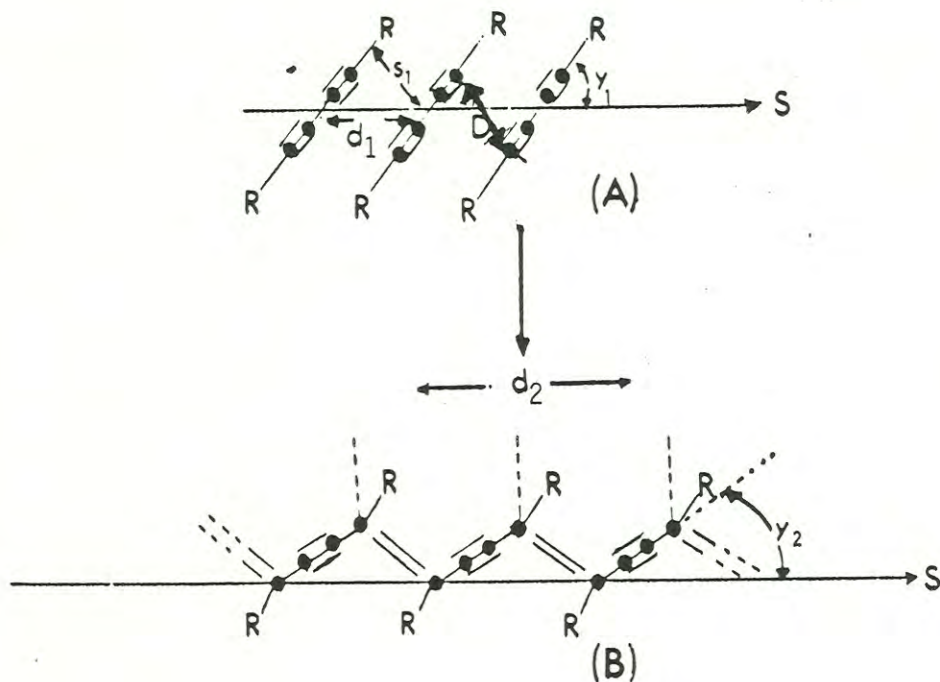


Fig. 2. Parámetros determinados por difracción de rayos X para: (A) cristal sencillo del monómero, (B) cristal sencillo del polímero. La explicación de éstos parámetros se da en el texto. Tomado de (22).



realizado por varios investigadores (20) resumiéndose los resultados de la manera siguiente.

Los alcadiinos sin grupos laterales sufren polimerización en estado sólido. Los compuestos son particularmente sensibles a la luz ultravioleta. El polímero de 2,4-hexadiino es muy amorfo, debido probablemente a que las moléculas monoméricas están arregladas en el cristal de tal manera que el crecimiento de la cadena polimérica pueda darse en más de una dirección. Las cadenas laterales con un alto grado de ramificación por lo general no permiten el acercamiento de unidades diónicas, por esta razón estos compuestos generalmente no polimerizan (37).

Los alcadiinolos y sus derivados pueden polimerizarse fácilmente, por exposición a la luz o por presión. Las unidades monoméricas están dispuestas de tal manera que dan un polímero con una configuración cabeza-cola. Un detalle muy particular en los cristales de 2,4-hexadiin-1-ol es que cuando la polimerización alcanza un 30%, empiezan a aparecer figuras en el cristal e inmediatamente que esto ocurre la reacción se detiene. La tensión que se desarrolla en el polímero y causa el fracturamiento del cristal se atribuye al enlace de hidrógeno que está en las proximidades del grupo lateral hidroximetil, causando así fuerzas intermoleculares asimétricas (19). Los alcadiinodiolos también pueden ser susceptibles de polimerización al igual que los alcadiinolos, pero algunos de ellos no polimerizan térmicamente a presión atmosférica, empero lo hacen a presiones altas (30Kbar) y a temperatura ambiente, ya que la presión aplicada al monocristal del monómero distorsiona su enrejado, de tal manera que se puede tener parámetros

más favorables para la polimerización (24).

Los ésteres carboxilados de 2,4-hexadiino-6-diol, muestran muy poco grado de conversión en polimerización térmica (1-2% para caprato y laureato) a una temperatura cercana a su punto de fusión. La polimerización por luz ultravioleta de estos compuestos es rápida, y el grado de conversión oscila entre 0 y 32% para diversos compuestos (2). Las estructuras cristalinas muestran que los grupos laterales están arreglados en conformaciones tales que la interferencia entre grupos laterales o moleculares vecinos evitan que las unidades diínicas alcancen arreglos más favorables para el empaquetamiento del cristal monomérico (22).

La evaluación de la reactividad en la fotopolimerización de los diacetilenos es difícil debido a que la formación inicial del polímero ocurre sobre la superficie monomérica, y el polímero, que tiene un coeficiente de absorción muy alto en la región del UV, actúa como un filtro, no dejando que la radiación penetre más allá de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  cm.

Los ésteres sulfonados de alcadiinodiolos diacetilénicos, se han estudiado extensivamente (1). La mayoría de estos compuestos no son reactivos en su estado cristalino, aunque se han logrado copolimerizar mezclas de cristales del ester sulfonado de 2,4-hexadiino-1,6-diol con el ester de p-toluensulfonato (1,16).

Uno de los compuestos más estudiados de esta familia es el ester de p-toluensulfonato. La razón es que de él se pueden obtener grandes cristales del monómero de alta pureza, y éstos pueden convertirse cuantitativamente a monocristales poliméricos de gran perfección y pureza (38). El monómero es muy sensible a la luz y al calor, y cuando no



se toman precauciones especiales durante el proceso de su purificación, se puede polimerizar una pequeña cantidad de este compuesto, lo que se nota por la aparición de un color rosa o rojo en los cristales. La polimerización de este compuesto ocurre muy lentamente a temperatura ambiente. La reacción ocurre más rápidamente a temperaturas elevadas, requiriendo cerca de dos horas a  $90^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, la polimerización se realiza mejor a temperaturas en el intervalo de  $50^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ , debido a que arriba de  $80^{\circ}\text{C}$  empiezan a llevarse a cabo los procesos de descomposición. También se han reportado procesos de polimerización por radiación UV y con radiación LV (11).

Hasta la actualidad se han llevado a cabo numerosos estudios en varios carbamatos (uretanos), derivados a alcadiinodiolos. Un ejemplo es el fenilcarbamato de 2,4-hexadiino-1,6-diol, el cual puede existir en cuatro formas cristalinas, siendo la más activa la que se obtiene a partir de recristalización en un sistema p-dioxano-agua. El fenilcarbamato del 3,5-octadiino-2,7-diol no polimeriza térmicamente a presión atmosférica, pero lo hace, aunque muy lentamente, entre  $230^{\circ}$  y  $270^{\circ}\text{C}$  con una presión de 35 Kbar (24).

Los alcoxicarbonilmetil carbamatos muestran una reactividad térmica despreciable, pero pueden fácilmente polimerizarse por radiación gamma (27). Los cristales monoméricos tienen un color azul característico, indicativo de la presencia de una pequeña cantidad de polímero, formada presumiblemente por iniciación térmica en defectos cristalinos, o sitios de impurezas. Los polímeros derivados de estos carbamatos han provocado un gran interés debido a que son solubles en solventes



orgánicos comunes, y sufren cambios inusuales de conformación, detectables a simple vista tanto en fase sólida como en solución. Los polímeros derivados de los ácidos libres y de las sales de potasio de este tipo de compuestos son solubles en agua, y estas soluciones muestran cambios conformacionales, detectables a simple vista, dependiendo de la variación del pH o fuerza iónica (5). Los ácidos alcaidinoicos (36) sufren fotopolimerización en cristales pero su propiedad más interesante es la disponibilidad de ser fotopolimerizados en estructuras de capas sencillas o múltiples ultra delgadas (35). Tanto las formas ácidas como salinas pueden ser dispuestas como monocapas de polímeros orientados, extremadamente rígidos. Estas monocapas tienen una absorción significativa en el área del visible, pudiéndose ver como películas rojo-anaranjadas sobre la superficie acuosa. Las películas poliméricas derivadas de estos compuestos son de considerable interés, debido a su posible aplicación como modelo de membranas biológicas con superficies definidas, tanto hidrofílicas como hidrofóbicas (13). Las amidas y los ésteres del ácido 10, 12-hexacosadiinoico son sistemas análogos a los fosfolípidos (12), y pueden presentarse además como monocapas y polimerizarlas. Las amidas preparadas con base en el compuesto ópticamente activo, R(+)-1-feniletilamina, muestran extrema sensibilidad a los rayos X, y a la luz ultravioleta, formando poli-acetilenos con centros quirales (31). Algunas de estas amidas son térmicamente estables, pero también muy sensibles a radiaciones de longitudes de onda correspondientes a la región del UV cercano y a la luz visible, por lo que se han aplicado en la fabricación de componentes microelectrónicos y ópticos. Los monómeros provenientes de ácidos



alcadiinoicos son muy importantes ya que se aplican en la polimerización inducida por radiación, por lo que se emplean como materiales fotosensitivos en formulaciones fotográficas y como materiales de fotocopiado. El éster monometílico del ácido 10,12-docosadiinodioico se ha usado como material radiográfico de espectroscopía de neutrones, de rayos X, y elemento electrofotográfico (10,30).

El comportamiento de diarilbutadiinos ha sido reportado desde hace varios años, siendo Wegner (38) uno de los primeros en hacerlo. Las determinaciones estructural cristalinas para los derivados de difenilbutadiino y el bis(p-nitrofenil)butadiino muestran que el empaquetamiento en ambos casos hace difícil su polimerización. Se han demostrado también que los sustituidos en posición para son casi *in*activos en muchos de los casos reportados, exceptuando los derivados amino sustituidos. En cambio Wegner mostró que algunos derivados orto y meta sustituidos son de los monómeros diénicos más reactivos encontrados por él (36). Algunos monómeros de diarilbutadiénicos que contienen grupos puente entre las posiciones orto de dos anillos muestran reactividad en estado sólido (36).

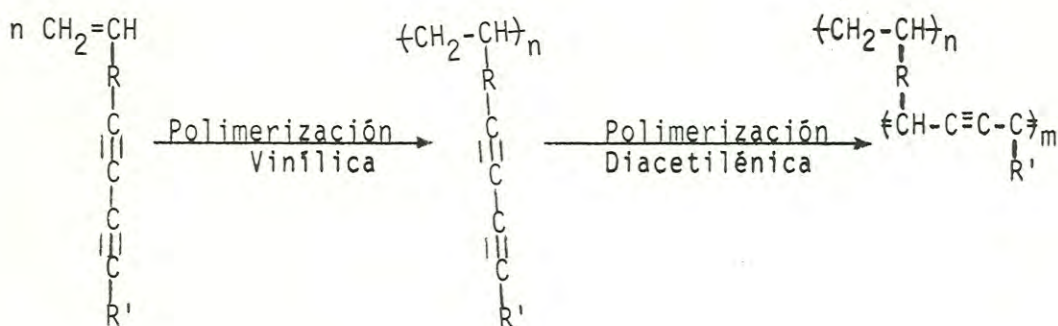
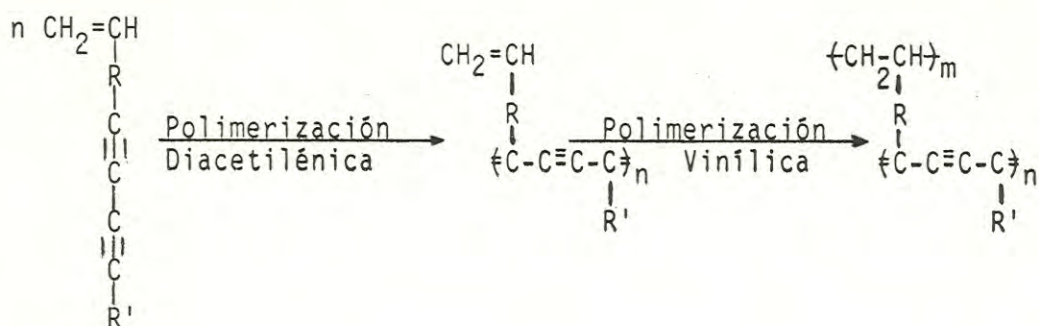
La desventaja principal que presenta este tipo de materiales es que por lo general dan polímeros infusibles, o insolubles en solventes orgánicos usuales (9). Esta característica los hace difíciles de procesar y de obtener materiales útiles a partir de estos compuestos, lo que abre la necesidad de hacer investigación en este sentido para tratar de lograr materiales que se puedan procesar o manejar con cierta facilidad.

Una de las opciones más viables sería la de intercalar otros



tipos de monómeros en la estructura polimérica, y lograr así polímeros con buenas cualidades mecánicas. Una alternativa sería emplear monómeros de tipo vinílico, monómeros diacetilénicos que contienen grupos vinílicos en su estructura, para que se pudiera llevarse a cabo la reacción de copolimerización por apertura del doble enlace de los comonómeros. Por otra parte cabría la posibilidad de tratar de polimerizar a los monómeros diacetilénicos en solución con solventes orgánicos comunes, ya que así se tiene por lo general un mayor control sobre los parámetros que afectan la reacción de polimerización, como son temperatura de polimerización, cantidad de iniciador usado, y además se puede intentar la copolimerización de éstos compuestos con monómeros vinílicos solubles, para conseguir polímeros con buenas propiedades mecánicas. En este trabajo se hace un estudio de la síntesis y polimerización de monómeros diacetilénicos con una parte vinílica, y su copolimerización con monómeros vinílicos. En este trabajo estudiamos la síntesis de 4'-fenil vinil fenilbutadiino (PVPB), su copolimerización con monómeros vinílicos, como es el caso de estireno y metaacrilato de metilo. De igual manera estudiamos el comportamiento térmico de los copolímeros para tratar de obtener copolímeros binarios de copoli(PVPB-ST) y copoli(PVPB-MMA) a través de reacción térmica de los grupos diacetilénicos. La idea es obtener materiales con buenas propiedades mecánicas, estudiándose la síntesis y la polimerización de monómeros que contengan tanto grupos vinílicos y diacetilénicos en la misma estructura, de tal manera que la polimerización pueda llevarse a cabo separadamente, como lo indica la siguiente reacción:





R puede ser un grupo fenil, éster, eter, amida, etc., y R' puede ser arilo, alquilo, etc. Anteriormente Ogawa y Burillo sintetizaron el 4'-fenil vinyl fenilbutadiino (PVPB) como un modelo de monómeros vinílicos diacetilénicos (9), y se reportó que polimeriza con iniciadores aniónicos como el n-butil litio y por fotopolimerización con radiación UV en estado cristalino, para dar el polímero vinílico, poli (para-fenilbutadiinilestireno). También fue sintetizado el 5-fenil-2,4-pentadiinmetacrilato (9), pero el monómero es inestable en el momento de ser purificado, y da un color rojo de muy bajo peso molecular durante la recristalización con metanol.

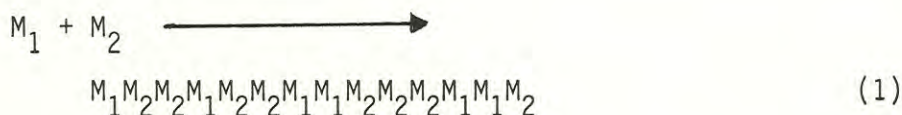
El PVPB no sufre homopolimerización vinílica por un iniciador por radicales libres en solución, dando sólo una pequeña cantidad de polímero con color. Sin embargo, se espera que el monómero copolimerice con otros monómeros vinílicos, por ejemplo, estireno y metil-

metacrilato. En este trabajo se sintetizó el (PVPB) copolimerizándose por medio del uso de catalizador por radicales libres con los monómeros vinílicos metilmetacrilato (MMA) y estireno (ST), estudiando algunas de las propiedades de los copolímeros, como lo son su composición, su estabilidad térmica, y su compatibilidad para un posible mezclado químico de los dos copolímeros.

## ASPECTOS TEORICOS

### Copolimerización en Cadena

Para muchos procesos de polimerización por etapas se usan dos especies reactantes o monómeros, y el polímero obtenido contiene dos diferentes tipos de estructura en el polímero. Este no es el caso para polimerizaciones en cadena (homopolimerización) donde sólo se necesita usar un monómero para producir un polímero (25). Sin embargo, se pueden llevar a cabo polimerizaciones en cadena con mezclas de dos monómeros para formar productos poliméricos con dos diferentes estructuras en la cadena principal. El tipo de polimerización en cadena en el cual dos monómeros están siendo polimerizados simultáneamente es llamado copolimerización y el producto es un copolímero. Es de suma importancia el señalar que el copolímero no es una aleación de dos homopolímeros sino que contiene unidades de ambos monómeros incorporados dentro de cada molécula de copolímero (6). Este proceso se puede bosquejar de la manera siguiente:



Los dos monómeros entran en el copolímero en cantidades totales determinadas por sus concentraciones relativas y sus reactividades respectivas (27). Se pueden llevar a cabo la polimerización en cadena de diferentes monómeros en forma simultánea, tales polimerizaciones



se conocen de manera general como copolimerizaciones de multicomponentes, y específicamente el término de terpolimerización se refiere a sistemas de tres monómeros (27).

### Importancia de la Copolimerización

La copolimerización en cadena es importante por varias razones. Una de ellas, es que el conocimiento de la reactividad de los monómeros, de radicales, de iones carbenio, y de carbaniones en polimerización en cadena se basan en estudios de copolimerización (6). El comportamiento de los monómeros en las reacciones de copolimerización se usan de manera especial en el estudio del efecto de la estructura química sobre la reactividad (27). La copolimerización es importante también desde el punto de vista industrial, ya que dependiendo de la habilidad del especialista en polímeros, se puede diseñar un producto polimérico con propiedades específicas deseadas (27).

La copolimerización permite la síntesis de un número ilimitado de productos por variación en las cantidades relativas y en la naturaleza de los monómeros empleados en este proceso, a diferencia de la homopolimerización por cadena, que sólo permite la síntesis de un número limitado de productos (7)

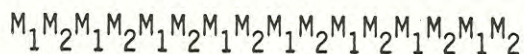
### Tipos de Copolímeros

El copolímero descrito en la ecuación (1) tiene una relativa distribución estructural al azar de las dos unidades monoméricas a lo largo de la cadena polimérica. Este tipo de estructura es denominado copolímero al azar (6). Se conocen otros tres tipos de estructuras de



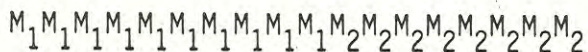
copolímeros. Estos son el alternado, el de bloque, y el injertado (6).

El copolímero alternado contiene las dos unidades monoméricas en cantidades equimolares en una regular distribución alterna.



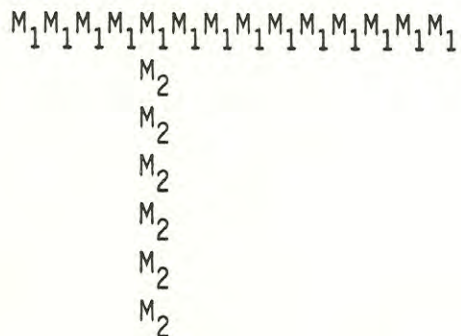
I

El copolímero en bloque y el injertado difieren de los copolímeros al azar y alternado en que hay largas secuencias de cada monómero en la cadena del copolímero. Un copolímero en bloque es un copolímero lineal con una o más de grandes secuencias ininterrumpidas de cada especie polimérica (27).



II

El copolímero injertado, por otro lado, es un copolímero ramificado con una estructura de un monómero al cual han sido unidas una o más cadenas laterales de otro monómero (27).



III

No hay en la actualidad una nomenclatura para copolímeros universalmente aceptada (25). Por lo general las distinciones en nomenclatura se hacen con base en el tipo de estructura de copolímeros, siendo al azar, alternada, en bloque, y el injertado (graft), por uso de las abreviaciones -co-, -alt-, -b-, -g-, respectivamente, como en poli(estireno-co-metilmetacrilato), poli(estireno-alt-metilmetacrilato), poli(estireno-b-metilmetacrilato), y poli(estireno-g-metilmetacrilato), respectivamente (20). Un sistema de nomenclatura propuesto por la IUPAC llama a estos copolímeros poli(estireno, metilmetacrilato), poli(estireno-metilmetacrilato), poliestireno-poli(metilmetacrilato), y poli(estireno+metilmetacrilato) (23).

#### Ecuación de Copolimerización; Razón de Reactividad de Monómeros

Se ha encontrado (7) que la composición de un copolímero en muchos de los casos es muy diferente a la alimentación de la mezcla de los monómeros del cual es producido. Dicho en otras palabras, diversos monómeros tienen diferentes tendencias a sufrir copolimerización. Se ha visto que las velocidades relativas de copolimerización, por lo general no se asemejan a sus velocidades relativas de homopolimerización (32). Algunos monómeros son más reactivos en la copolimerización, en otros monómeros sucede todo lo contrario. En casos extremos se encuentran unos monómeros como anhídrido maléico, estilbeno, y ésteres fumaricos, los cuales tienen una baja o nula tendencia a sufrir homopolimerización, pero son fácilmente copolimerizados (27).

La composición de un copolímero no puede ser determinada por el conocimiento de las velocidades de homopolimerización de los dos monó-



meros. Para determinar la composición de un copolímero (7,15,27) se supone que la reactividad química de la cadena propagante (la cual puede ser un radical libre, un ión carbenio, o un carbanión) en una copolimerización depende sobre todo de la unidad monomérica que esté al final de la cadena creciente, e independiente de la composición del copolímero que precede a la última unidad monomérica. Para el desarrollo de las ecuaciones se considera el caso de la copolimerización de dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$  (3), y no se especifica el modo de iniciación ya sea por radicales libres, aniónica, o catiónica. En la copolimerización de dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$ , se dan dos especies propagantes  $M_1^*$  y  $M_2^*$ . Si se supone que la reactividad de las especies propagantes depende únicamente de la unidad monomérica que esté colocada al final de la cadena (unidad última o final), existen cuatro posibles reacciones de propagación definidas como



donde  $k_{11}$  es la constante de velocidad de la cadena propagante con  $M_1$  al final, que está añadiendo al monómero  $M_1$ ,  $k_{12}$  es la constante de velocidad de la cadena propagante con un extremo  $M_1$ , que está adicionado a un monómero  $M_2$  (7), y de similar manera para las otras constantes de velocidad de la cadena propagante.



La propagación de un centro reactivo por adición del mismo monómero se denomina homopropagación (reacciones 2 y 5); la propagación de un centro reactivo por adición de otro monómero (reacciones 3 y 4) se conoce como propagación cruzada (27). Se hace la suposición que todas las reacciones son irreversibles.

El monómero  $M_1$  desaparece en las reacciones 2 y 4, en tanto que el monómero  $M_2$  desaparece en las reacciones 3 y 5. Las velocidades de desaparición de los dos monómeros están dadas por (6).

$$- \frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (6)$$

$$- \frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad (7)$$

dividiendo la ecuación (6) por la (7) da como resultado la razón de las velocidades a las cuales los dos monómeros entran al copolímero, esto es, la composición del copolímero, que queda expresada como,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2]} \quad (8)$$

se supone una concentración constante en el estado estacionario para cada especie reactiva  $M_1^*$  y  $M_2^*$  con la finalidad de eliminar los términos de concentración de  $[M_1^*]$  y  $[M_2^*]$ . Para que las concentraciones de  $[M_1^*]$  y  $[M_2^*]$  permanezcan constantes sus velocidades de interconversión deben ser

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (9)$$

La ecuación (9) se puede reorganizar de la manera siguiente:

$$\frac{k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_2]} = [M_1^*] \quad (10)$$

y combinarse con la ecuación (8) para dar:

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{\frac{k_{11} k_{12} [M_2^*] [M_1]^2}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{22} [M_2^*] [M_2] + k_{21} [M_2^*] [M_1]} \quad (11)$$

dividiendo arriba y abajo del lado derecho de la ecuación (11) por  $k_{21} [M_2^*] [M_2]$  y combinando los resultados con los parámetros  $r_1$  y  $r_2$ , definidos respectivamente por,

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (12)$$

Se obtiene finalmente

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])} \quad (13)$$

La expresión (13) se conoce como la ecuación de copolimerización o la ecuación de composición. La composición del copolímero,  $d[M_1]/d[M_2]$ , es la razón molar de dos unidades monoméricas en el copolímero. Esta razón está relacionada a las concentraciones de los dos monómeros en la alimentación  $[M_1]$  y  $[M_2]$ , y a los parámetros  $r_1$  y  $r_2$ . Los parámetros  $r_1$



y  $r_2$  se conocen como las razones de reactividad del monómero. Cada  $r$  en la ecuación(12), es la razón de la constante de velocidad para una especie reactiva propagante que se está adicionando a su propio tipo de monómero a la constante de velocidad para la adición del otro tipo de monómero. La tendencia de dos monómeros a copolimerizar es regida por valores de  $r$  entre cero y la unidad (27). Un valor de  $r_1$  más grande que la unidad significa que  $[M_1^*]$  se adiciona preferentemente a  $M_1$  en lugar de a  $M_2$ , en tanto que un valor menor que la unidad significa que  $M_1^*$  se adiciona preferentemente a  $M_2$ , y un valor de cero significa que  $M_1$  es incapaz de sufrir homopolimerización (27).

La ecuación de copolimerización también se puede expresar en términos de fracción mol en lugar de concentración (6). Si  $f_1$  y  $f_2$  son las fracciones mol del monómero  $M_1$  y  $M_2$  en la alimentación, y  $F_1$  y  $F_2$  son las fracciones mol de  $M_1$  y  $M_2$  en el copolímero entonces:

$$f_1 = 1-f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (14)$$

y

$$F_1 = 1-F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (15)$$

combinando las ecuaciones (14) y (15) con la ecuación (13) da

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (16)$$



la ecuación (16) da la composición del copolímero como la fracción mol del monómero  $M_1$  en el copolímero y su uso es más conveniente que la ecuación previa (ecuación 13) de la ecuación de polimerización (27).

La ecuación de copolimerización ha sido experimentalmente verificada en innumerables sistemas de comonómeros. La ecuación de copolimerización se aplica de igual manera a la copolimerización aniónica, catiónica o por radicales libres, aunque los valores para un par de comonómeros en particular pueden ser drásticamente diferentes dependiendo del modo de iniciación (7.27). La figura 3 muestra que estos valores  $r_1$  y  $r_2$  son muy diferentes dependiendo del modo de iniciación.

Se pueden observar diferentes tipos de comportamiento dependiendo de los valores de las razones de reactividades de los monómeros. Las copolimerizaciones se pueden clasificar en tres tipos, basados en el producto  $r_1 r_2$  de las razones de las reactividades de los dos monómeros (27), siendo estas: copolimerización ideal ( $r_1 r_2 = 1$ ), copolimerización alterna ( $r_1 = r_2 = 0$ ), y copolimerización en bloque ( $r_1 > 1$  y  $r_2 > 1$ ).

#### Copolimerización por Radicales.

Así como en la homopolimerización, se conoce muy bien la química de la copolimerización por radicales. Se han medido las razones de reactividad para un gran número de pares de monómeros (Tabla 1). Tales estudios dan un método muy poderoso para la examinación del aspecto de la estructura sobre la reactividad del radical así como del monómero.

#### Efecto de las Condiciones de Reacción.

Medio de Reacción. La razón de reactividad de los monómeros no

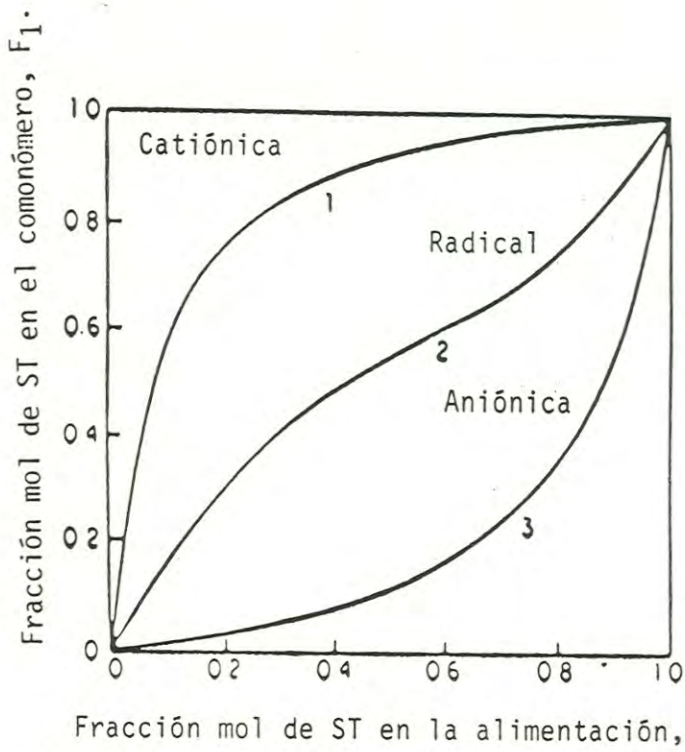


Fig. 3 Dependencia de la composición del copolímero  $F_1$  con respecto a la composición de alimentación del comonomero  $f_1$ . En copolimerización catiónica (curva 1), por radicales (curva 2), y aniónica (curva 3). Tomada de (27).

Tabla 1 RAZONES DE REACTIVIDAD PARA COPOLIMERIZACIONES A 60°C.<sup>a</sup>

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
Estireno	Acrilonitrilo	0.4 ± 0.05	0.04 ± 0.04
Estireno	Metacrilato de metilo	0.52 ± 0.02	0.46 ± 0.02
Estireno	Butadieno	0.78 ± 0.01	1.39 ± 0.03
Estireno	Acetato de vinilo	55 ± 10	0.01 ± 0.01
Estireno	Anhidrido maleico	0.02	0
Metacrilato de metilo	Acrilonitrilo	1.2 ± 0.14	0.15 ± 0.07
Metacrilato de metilo	Acetato de vinilo	20 ± 3	0.015 ± 0.015
Metacrilato de metilo	Acrilato de metilo	1.69	0.34
Acetato de vinilo	Acrilonitrilo	0.06 ± 0.013	4.05 ± 0.3
Acetato de vinilo	Cloruro de vinilo	0.23 ± 0.02	1.68 ± 0.08
Cloruro de vinilideno	Isobuteno	3.3	0.05

<sup>a</sup> Tomado de (27)



siempre es independiente del medio de reacción en copolimerización por radicales (25). Determinaciones más recientes de valores de  $r$  por RMN de alta resolución, han mostrado que los valores de  $r$  son afectados por el medio de reacción (27). Esto ocurre en algunas polimerizaciones llevadas a cabo en condiciones no homogéneas. Ocasionalmente las polimerizaciones en emulsión o en suspensión muestran una diferente composición en el copolímero de aquellas llevadas en masa o en solución cuando la composición de alimentación del comonómero en el sitio de reacción (gota de monómero, o micela) es diferente a la de la masa en el sistema de reacción (14,17,27). Otros efectos del medio de reacción en la copolimerización han sido atribuidas a la viscosidad, el pH y la polaridad del solvente (27).

Temperatura. Se ha observado que para muchas razones de reactividad de monómeros, los valores  $r_1$  y  $r_2$  son poco sensibles al efecto de la temperatura. La razón de reactividad del monómero es la razón de dos constantes de velocidad de propagación, y su variación con la temperatura depende de las energías de activación en la propagación (7). Se ha mostrado que hay una tendencia a la copolimerización al azar cuando se incrementa la temperatura (7).

Reactividad. En la actualidad se han obtenido las razones de reactividad para muchos de los monómeros más comunes en copolimerización por radicales (27), algunos de estos datos aparecen en la Tabla 2. Estos datos son importantes para un estudio de la relación entre reactividad en reacciones de adición por radicales (33). La reactividad de un monómero hacia un radical depende tanto de la reactividad del monómero y del radical. Las reactividades relativas de los monómeros y su radical

Tabla 2 REACTIVIDADES RELATIVAS (1/r) DE MONOMEROS CON VARIOS POLIMEROS RADICALES.<sup>a</sup>

Monómero	Butadieno	Estireno	Acetato de Vinilo	Cloruro de Vinilo	Metacrilato de Metilo	Acrilato de Metilo	Acrlonitrilo
Butadeno		1.7		29	4	20	50
Estireno	0.7		100	50	2.2	5.0	25
Metacrilato de metilo	1.3	1.9	67	10		2	6.7
Metil vinil cetona		3.4	20	10			1.7
Acrlonitrilo	3.3	2.5	20	25	0.82	1.2	
Acrlato de metilo	1.3	1.3	10	17	0.52		0.67
Cloruro de vinilideno		0.54	10		0.39		1.1
Cloruro de vinilo	0.11	0.059	4.4		0.10	0.25	0.37
Acetato de vinilo	0.019			0.59	0.050	0.11	0.24

<sup>a</sup> Tomado de (27)

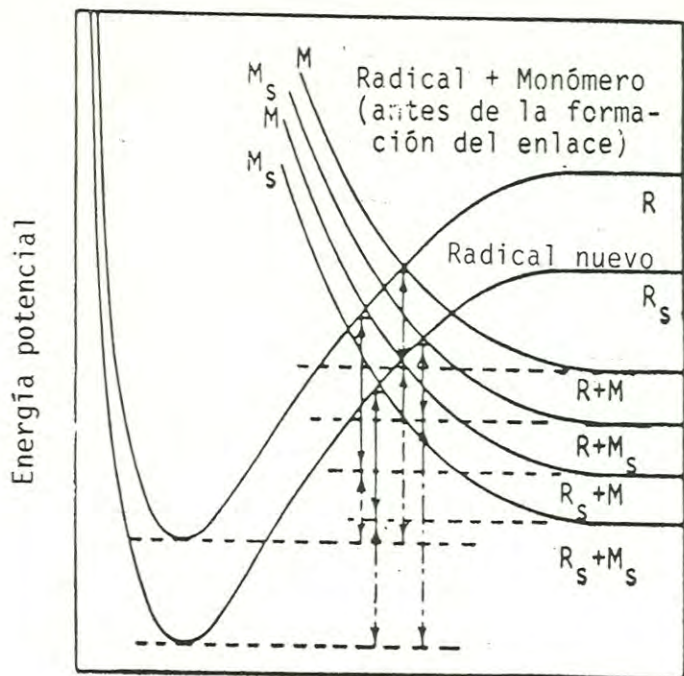


correspondiente puede obtenerse de un análisis de los datos de razón de reactividad del monómero (7). Se puede ver la reactividad de un monómero por consideración del recíproco de la razón de la reactividad del monómero ( $1/r$ ). El recíproco de la reactividad del monómero da la razón de la velocidad de reacción de un radical con otro monómero o con respecto a la velocidad de reacción con su propio monómero (27), ver Tabla 2.

$$\frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad (17)$$

Efectos de Resonancia. Se ha demostrado que los sustituyentes que incrementan la reactividad de un monómero hacia un radical se pueden arreglar en el siguiente orden (27)  $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$ ,  $\text{—CH=CH}_2 \rangle \text{—CN, —COR} \rangle \text{—COOH, COOR} \rangle \text{—Cl} \rangle \text{—OCOR, —R} \rangle \text{—OR, —H}$ .

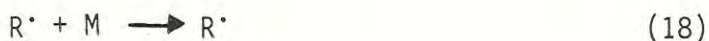
La interacción de la reactividad del monómero y la reactividad del radical en la determinación de la velocidad de la reacción radical-monómero se puede apreciar de una manera más detallada por uso de diagramas coordinados de reacción (18). El cambio de energía potencial (Fig. 4) que acompaña a la reacción radical monómero es una función de la separación entre los átomos que están formando el nuevo enlace. Se muestran estos cambios de energía para las cuatro reacciones posibles entre monómeros y radicales estabilizados y no estabilizados por resonancia, en las cuales la presencia o ausencia de un subíndice S, indica respectivamente, la presencia o ausencia de un sustituyente que es capaz de estabilizar por resonancia.



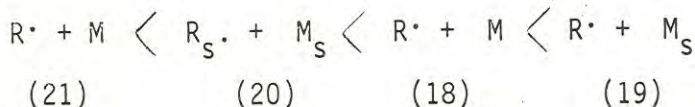
Incremento en la separación del radical y el átomo de carbono insaturado

Fig. 4 Diagrama de coordinación de reacción para la reacción de un polímero radical con un monómero. Se muestra la dependencia de la energía potencial del sistema (radical + monómero) en la separación entre el radical y el átomo de carbono insaturado. El subíndice  $s$  indica la presencia de un sustituyente que es capaz de estabilizar por resonancia. Las flechas continuas representan a la energía de activación; y las líneas punteadas a los calores de reacción. Tomado de (27).





En la figura se puede observar que las constantes de velocidad de reacción para las diversas reacciones radical monómero obedecen la siguiente relación:



Es claro que los monómeros sin sustituyentes estabilizantes (v.g., cloruro de vinilo o vinil acetato) se autopropagan más rápidamente que aquéllos con sustituyentes estabilizantes (v.g., estireno). En otro sentido, la copolimerización ocurre de una manera más fácil entre dos monómeros con sustituyentes estabilizantes o entre monómeros sin sustituyentes estabilizantes (27). La combinación de un monómero con un sustituyente estabilizante y un monómero sin sustituyente (v.g., estireno-vinilacetato) da un sistema (Reacciones (19), (23)), de modo que en un principio se podría pensar que ocurrirá una fácil copolimerización (7). Esto ocurre debido a que la velocidad de la reacción (6) es muy baja. Así el sistema estireno-vinilacetato no es eficiente en la copolimerización debido a que el radical estireno es no reactivo para adicionar al no reactivo monómero de vinil acetato (27), con el resultado de que muy pequeña cantidad de monómero no estabilizado por

resonancia es incorporado a la cadena polimérica (27), como se ve en la Tabla 3.

Efectos Estéricos. Los factores estéricos tienen un efecto muy marcado sobre la reactividad (27). Esto se puede visualizar muy fácilmente considerando a etilenos di, tri y tetra substituidos, tal como se puede observar en la Tabla 4. Esta tabla muestra las constantes de velocidad ( $K_{12}$ ) para las reacciones de varios cloroetilenos con radicales vinilacetato, estireno y acrilonitrilo. El efecto de un substituyente en la posición  $\alpha$  incrementa la reactividad del monómero, por ejemplo, el cloruro de vinilideno es de 2 a 10 veces más reactivo que el cloruro de vinilo. Sin embargo, cuando el substituyente está presente en la posición del átomo de carbón  $\beta$ , hay un marcado decremento en la reactividad debido al impedimento estérico entre el monómero y el radical al cual se está adicionando (7). Es importante resaltar el hecho de que a pesar que la reactividad de los etilenos  $\alpha$ ,  $\beta$  substituidos (etilenos 1,2 substituidos) es muy baja en la copolimerización, lo hacen en un grado mayor comparándolo con las reactividades en la homopolimerización (32,29,7). Una comparación de los isómeros cis y trans-1,2 dicloroetilenos muestra que el isómero trans es más reactivo que el isómero cis por un factor de 6 (27). La diferencia en reactividad ha sido atribuida a la inhabilidad del isómero cis en lograr una conformación completamente coplanar en el estado de transición, lo cual es un requerimiento para la estabilización del radical formado (27).

Los datos en las reactividades de tricloroetileno y tetracloroetileno muestran de muy buena manera el efecto competitivo en las posiciones 1 y 2 del etileno. El tricloroetileno es mucho más reactivo que el cloruro de vinilideno (7).



Tabla 3 CONSTANTES DE VELOCIDAD\* ( $k_{12}$ ) PARA REACCIONES MONOMERO-RADICAL. <sup>a</sup>

Monómero ( $M_2$ )	Butadieno	Estireno	Metacrilato de metilo	Acrilonitrilo	Acrilato de metilo	Cloruro de vinilo	Acetato de vinilo
Butadieno	100	280	2.060	98,000	41,800		319,000
Estireno	70	165	1,130	49,000	10,045	230,000	550,000
Metacrilato de metilo	130	314	515	13,100	4,180	154,000	110,000
Acrilonitrilo	330	413	422	1,960	2,960	46,000	225,000
Acrilato de metilo	130	215	268	1,310	2,090	23,000	187,000
Cloruro de vinilo	11	9.7	52	720	520	10,100	11,000
Acetato de vinilo		3.4	26	230	230	2,300	6,490

<sup>a</sup> Valores tomados de (27)

\*Todas las unidades de constante de velocidad son de (moles de monómero radical/litro)<sup>-1</sup> seg.<sup>-1</sup>.

Tabla 4 CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA REACCIONES MONOMERO-RADICAL.<sup>a</sup>

Monómero	Polímero Radical		
	Acetato de Vinilo	Estireno	Acrilonitrilo
Cloruro de vinilo	10,000	9.7	725
Cloruro de vinilideno	23,000	89	2,150
Cis-1,2-dicloruroetileno	365	0.79	
Trans-1,2-dicloruroetileno	2,320	4.5	
Tricloroetileno	3,480	10.3	29
Tetracloroetileno	338	0.83	4.2

<sup>a</sup> Tomado de ( 27 ).



Efectos de Polaridad y Participación de Complejos. Otro factor que influye en la reactividad es la polaridad. Un sustituyente que da carácter positivo o negativo al doble enlace tiene un factor similar sobre el radical (27), y debido a que cargas opuestas se atraen, la copolimerización de dos monómeros con diferentes electronegatividades tienden hacia la alternatividad (7). Las desviaciones de la unidad en el producto  $r_1 r_2$  y su aproximación a cero son una medida de su tendencia hacia la alternación.

El orden de los monómeros en la Tabla 5, está basado únicamente en la polaridad del doble enlace. Los monómeros con sustituyentes que donan electrones están en la parte alta (izquierda), mientras que los monómeros con los sustituyentes aceptores de electrones están en la parte baja (derecha). Los valores  $r_1 r_2$  decrecen en tanto que el par de monómeros en consideración están más separados en la Tabla 5.

Se han propuesto dos mecanismos para explicar la gran tendencia hacia la alternación entre monómeros donadores de electrones y aceptores de electrones (Tabla 6). En el primer mecanismo se toma en consideración que la interacción entre un radical aceptor de electrones y un monómero donador de electrones o un radical donador de electrones resulta en un decremento en energía de activación para la propagación cruzada (6,25,27). El estado de transición es estabilizado por una transferencia de electrones de modo parcial entre las especies donadora y aceptora de electrones. Por ejemplo entre el monómero de estireno y el radical anhídrido maleico:

Tabla 5 VALORES DE  $r_1 r_2$  EN COPOLIMERIZACION POR RADICALES.<sup>a</sup>

Esteres vinílicos <sup>b</sup>	Butadieno		Estireno			
	0.55	Acetato de vinilo	0.31	0.34		
			0.19	0.24	Cloruro de vinilo	
			0.1	0.16	1.0 Metaacrilato de metilo	
			0.10	0.35	0.96	0.61 Cloruro de vinilideno
			0.016	0.21	0.83	0.99 Metil Vinil Cetona
			0.021	0.0049	0.11	1.1 Acrilonitrilo
			0.0004	0.00017	0.056	Dietil Fumarato
			0.006	0.00017	0.0024	0.11 Anhidrido Maleico

<sup>a</sup> Tomado de (27).

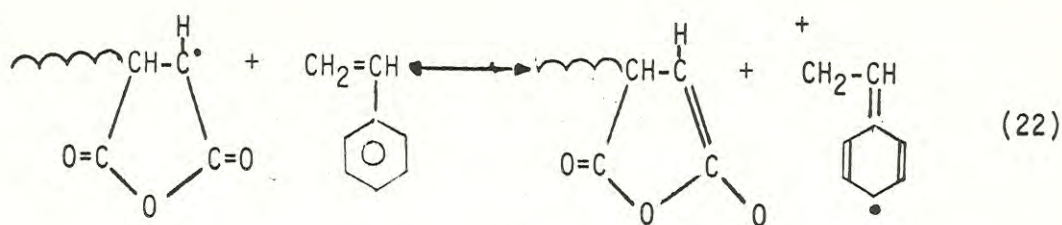
<sup>b</sup> Etil, i-butil, o dodecil vinil éteres.



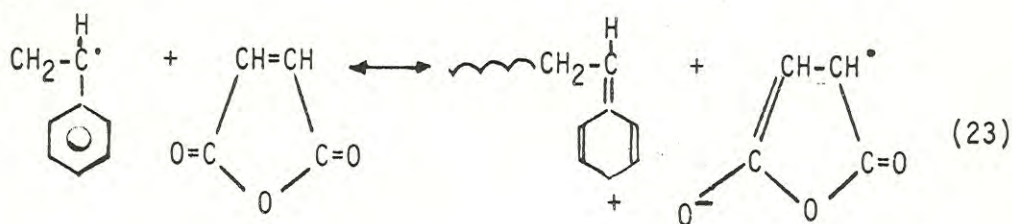
Tabla 6 CLASIFICACION DE MONOMEROS. <sup>a</sup>

Grupos Donadores	Grupos Aceptores
Etileno Propileno Isobuteno 1-hexeno 2-metilestireno Estireno 2-buteno 2-metil-2-buteno Butadieno Ciclopenteno Isopreno 2-norboreno metilestireno Trans-estilbeno Dihidronaftaleno Cloruro de vinilo Acetato de vinilo Benzoato de vinilo Cloruro de vinilideno Cloruro de alilo Acetato de alilo	Acrilato de Metilo Metacrilato de Metilo Cloroacrilato de Metilo n- metacrilato de n-butilo Crotonato de Metilo Crotonato de n-butilo Acrilonitrilo Cloroacrilonitrilo Metaacrilonitrilo Acido acrílico Acrilato de n-octilo Cloruro de acriloloilo N-n-octilacrilamida N-n-di-n-butilacrilamida Metil vinil cetona

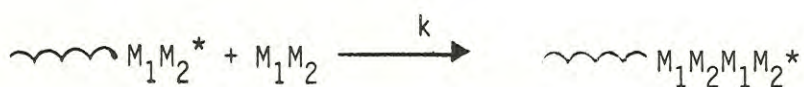
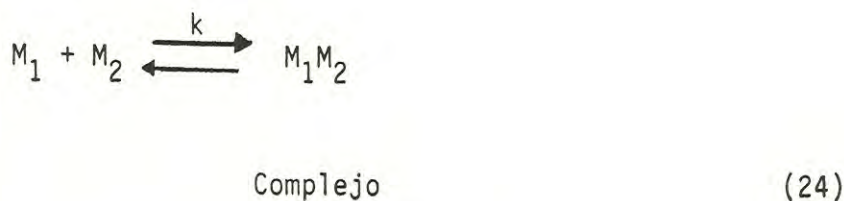
Tomado de (27)



y similarmente entre el radical estireno y el monómero de anhídrido maleico:



El segundo mecanismo, el cual es más aceptado que el primero, sugiere (16,20) que la copolimerización alterna resulta de la homopolimerización de un complejo 1:1 formado entre el monómero donador de electrones y el monómero aceptor de electrones en vez de la adición del monómero aceptor y donador de la cadena propagante:



Esquema Q-e. Se han realizado varios intentos para cuantificar los efectos de la estabilización por resonancia, factores estéricos, y la polaridad en la reactividad de monómeros y de radicales. El esquema



Q-e de Alfrey y Price (27), representa uno de tantos intentos que han encontrado una utilidad general. De acuerdo a este esquema, hay dos parámetros que caracterizan cada participación del radical y monómero, uno representa su reactividad general (designado por P para radicales y Q para monómeros) y un segundo parámetro representa su reactividad (designado por e). Alfrey y Price proponen que la constante de velocidad para una reacción radical monómero, v.g., para la reacción entre un radical  $M_1^*$  y un monómero  $M_2$  se puede enunciar como:

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad (25)$$

Donde  $P_1$  y  $Q_2$  son medidas de la estabilización por resonancia de el radical  $M_1^*$  y el monómero  $M_2$ , respectivamente. Se pueden escribir expresiones similares para  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  y  $k_{22}$ , dando las siguientes expresiones para las dos razones de reactividades.

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (26)$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (27)$$

La asignación de los valores Q y e para un monómero es de modo empírico. En la práctica (6), es necesario asignar un valor arbitrario de referencia (comúnmente para estireno;  $Q = 1$  y  $e = 0.8$ ), partiendo de esta base para asignar los valores Q y e para otros monómeros, de tal manera que se puedan obtener valores de r que concuerden con valores determinados experimentalmente (27). Algunos de estos valores se muestran en la Tabla 7. A pesar de algunas insuficiencias (v.g., no se toma

Tabla 7 VALORES DE Q Y e PARA MONOMEROS.<sup>a</sup>

Monómero	e	Q
t-Butil vinil eter	-1.58	0.15
-Metilestireno	-1.27	0.98
Isopreno	-1.22	3.33
Metacrilato de sodio	-1.18	1.36
Etil vinil eter	-1.17	0.032
N-Vinilpirrolidona	-1.14	0.14
Acetato de alilo	-1.13	0.028
1,3-Butadieno	-1.05	2.39
Indeno	-1.03	0.36
Isobutileno	-0.96	0.033
Estireno	-0.80	1.00
Propileno	-0.78	0.002
2-Vinilpiridina	-0.50	1.30
4-Vinilpiridina	-0.28	1.00
Acetato de vinilo	-0.22	0.026
Estireno	-0.20	0.015
Cloruro de vinilo	0.20	0.044
Cloruro de vinilideno	0.36	0.22
Metil metacrilato	0.40	0.74
Metil acrilato	0.60	0.42
Acido metaacrilico	0.65	2.34
Metil vinil cetona	0.68	0.69
Metaacrilonitrilo	0.81	1.12
Acrilonitrilo	1.20	0.60
Dietil fumarato	1.25	0.61
Fluoruro de vinilo	1.28	0.012
Acrilamida	1.30	1.18
Fumaronitrilo	1.96	0.80
Anhidrido maleico	2.25	0.23

<sup>a</sup> Tomado de (27).



en cuenta factores estéricos que puedan ejercer una influencia muy grande en algunas copolimerizaciones), es de uso general en la predicción de razones de reactividad para muchos pares de monómeros (27).

Velocidad de Copolimerización. La cinética de copolimerización se deriva de manera similar a la derivada para la homopolimerización por radicales libres (27) excepto que ahora se deben considerar cuatro reacciones de propagación y tres reacciones de terminación (correspondiente a las de terminación entre radicales idénticos y las de terminación cruzada entre radicales diferentes).



La velocidad total de copolimerización está dada por la suma de las cuatro reacciones de propagación (6, 27).

$$R_p = \frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = \quad (29)$$

$$= k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{22}[M_2^*][M_2]$$

La condición de estado estacionario es aplicada tanto para  $[M_1^*]$  como para  $[M_2^*]$ , tal como se hizo en la derivación de la ecuación de copolimerización.

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (30)$$

y para la concentración total de especies activas:

$$R_i = 2k_{t11}[M_1^*]^2 + 2k_{t12}[M_1^*] + 2k_{t22}[M_2]^2 \quad (31)$$

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)R_i^{\frac{1}{2}}}{r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_2 \delta_1 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2} \quad (32)$$

donde

$$\delta_1 = \frac{(2k_{t11})^{\frac{1}{2}}}{(k_{11}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

(33)

$$\delta_2 = \frac{(2k_{t22})^{\frac{1}{2}}}{(k_{22}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

(34)

$$\phi = \frac{(k_{t12})}{2(k_{t11}k_{t22})^{\frac{1}{2}}}$$

(35)

Los términos son sencillamente razones recíprocas del término  $R_p/(2k_t)^{\frac{1}{2}}$  que se derivan en la homopolimerización para monómeros individuales (27). El término  $\phi$  compara a la constante de velocidad cruzada con la media geométrica de las constantes de velocidad de terminación por pares idénticos de radicales. Por consiguiente valores de  $\phi < 1$  indican que se favorece la terminación cruzada, en tanto valores de  $\phi > 1$  indican que no se favorece la terminación cruzada (25). Algunos de estos valores se muestran en la Tabla 8. La tendencia a la terminación cruzada es paralela a la tendencia hacia la propagación cruzada (v.g., hacia la alternitud) en tanto el valor de  $\phi$  se incrementa según el valor  $r_1 r_2$  se aproxima a cero. Esto sugiere que los efectos polares tienen influencia en el modo de terminación (7, 27).



Tabla 8 VALORES DE  $\phi$  Y  $r_1 r_2$  EN COPOLIMERIZACION POR RADICAL.<sup>a</sup>

Comonomero	$\phi$	$r_1 r_2$
Estireno-butil acrilato	150	0.07
Estireno-metil acrilato	50	0.14
Metil metaacrilato-p-metoxiestireno	24	0.09
Estireno-metil metaacrilato	13	0.24
Estireno-metaacrilonitrilo	6	0.12
Estireno-p-metoxiestireno	1	0.95

<sup>a</sup> Tomado de (27).

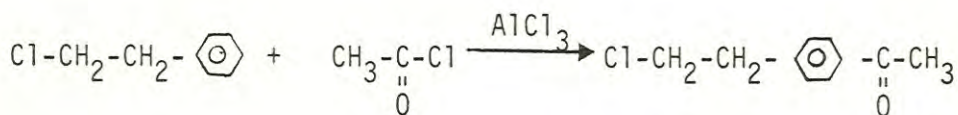
## MATERIALES Y METODOS

### Parte Experimental

El fenil-4-vinilfenilbutadiino (PVPB) lo sintetizamos por la reacción de acoplamiento de 4-etinilestireno y bromofenilacetileno ( 8 ). El 4-etinilestireno fué preparado por el método reportado por Greber y Egle (21). El estireno y el metilmetaacrilato lo purificamos por los métodos usuales antes de usarse (38). A continuación se da un amplio bosquejo de la síntesis de 4-etinilestireno.

#### Síntesis de 4-(2-cloroetil)acetofenona

La síntesis de 4-(2-cloroetil)acetona, la realizamos por medio de una reacción de acilación de Friedel y Craft entre cloruro de acetilo y 2-cloroetilbenceno (21).



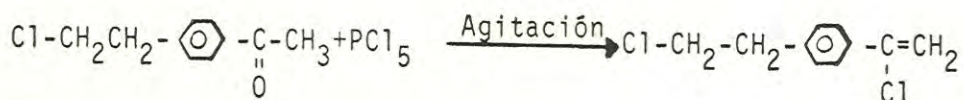
En un matraz de tres bocas se colocaron 500 ml de 1,2-dicloroetano seco, 100 gramos (0.71 Mol) de 2-cloroetilbenceno, y 60 ml (0.67 Mol) de cloruro de acetilo en atmósfera de nitrógeno con agitación moderada. Se bajó la temperatura hasta 5°C, y se añadieron 100 gramos (0.75 Mol) de tricloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>) como catalizador en 5 porciones de 20 gramos cada una, en un intervalo de aproximadamente una hora, conservando la temperatura entre 3°C y 5°C (intervalo óptimo de reacción). Al término de este lapso mantuvimos por espacio de 2 horas más, con agita



ción y flujo de nitrógeno moderado, teniendo igualmente la precaución de que la temperatura no suba más allá de 10°C, para evitar posibles reacciones laterales. Cuando concluyo este tiempo colocamos 2 fracciones de la mezcla reaccionante en dos matraces de capacidad adecuada, conteniendo una solución acuosa de HCl al 20% con hielo, con el fin de eliminar el AlCl<sub>3</sub>. Después se separa la fase orgánica con lavados de CHCl<sub>3</sub> o diclorometano. Se coloca en un vaso de precipitado y se le agrega Mg SO<sub>4</sub>, como desecante, filtrándose posteriormente. Se procede a la separación del solvente por evaporación al vacío en un rotavapor, seguidamente destilamos el producto en vacío (punto de ebullición 110°C/0.5 mm Hg) obteniéndose un líquido color amarillo con un rendimiento del 67%, rendimiento muy superior al reportado por la literatura (21). Adicionamos un exceso de AlCl<sub>3</sub> para compensar las pérdidas por el manejo de este catalizador, ya que la adición la hicimos directamente del frasco al sistema de reacción (previa pesada), siendo el AlCl<sub>3</sub> lábil al oxígeno y humedad presentes en el medio ambiente, por lo que se recomienda un sistema de reacción con solventes y reactivos libres de agua, así como el uso de atmósfera de nitrógeno.

#### Preparación del 4-(2'-cloroetil)-α-cloroestireno

La síntesis de 4-(2'-cloroetil)-α-cloroestireno la llevamos a cabo por medio de la reacción entre 4-(2'-cloroetil)acetofenona y PCl<sub>5</sub> (21).



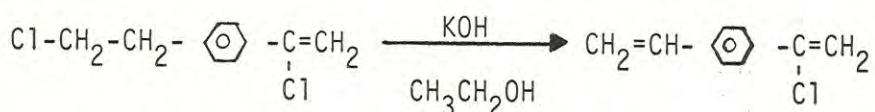
En un matraz de tres bocas de 250 ml adicionamos aproximadamente 85 gramos (0.67 Mol) de  $\text{PCl}_5$ . Después con la ayuda de un embudo para goteo añadimos gota a gota en un espacio de 30 minutos, 70 gramos (0.64 Mol) de 4-(2'-cloroetil)acetofenona preparada anteriormente. Se agita con una barra magnética por espacio de tres horas, cuidándose de que la temperatura de reacción sea de alrededor de  $15^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}$  para evitar posibles pérdidas por reacción de polimerización del grupo vinilo de esta molécula. Lo que se puede hacer con un baño de agua a una temperatura de aproximadamente  $15^\circ\text{C}$ . Al final de la reacción obtuvimos un líquido color claro. Seguidamente colocamos el matraz conteniendo el sistema reaccionante en un sistema de vacío para remover el  $\text{POCl}_3$  y el  $\text{HCl}$  resultante de la reacción. Esto se hace preferiblemente en una bomba de vacío con pie de agua. El  $\text{POCl}_3$  restante lo eliminamos con lavados de trietilamina al 97% diluida en 300 ml de agua y hielo. Después se extrae la fase orgánica con lavados sucesivos de cloroformo, se seca con  $\text{MgSO}_4$ , filtrándose a continuación. Posteriormente evaporamos el solvente en vacío moderado (20-30 mm de Hg) para destilar el compuesto esperado en alto vacío. Se debe tener la precaución de añadir una pequeña cantidad de inhibidor de polimerización, ya que el grupo vinílico que contiene esta molécula puede polimerizar por el calor empleado para destilar el producto, bajando mucho el rendimiento esperado. En este caso se añadió hidroquinona como inhibidor. Las condiciones de destilación fueron las siguientes:

Presión 0.5 mm Hg, temperatura de destilación  $100^\circ\text{C}$ , rendimiento 96%.



Preparación de 4-vinil-  $\alpha$  -cloroestireno

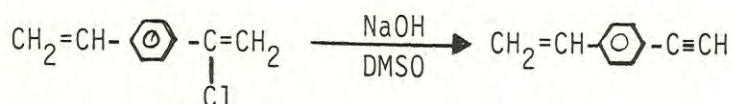
El 4-vinil-  $\alpha$  -cloroestireno lo obtuvimos mediante la reacción de deshidrohalogenación del 4-(2'cloroetil)-  $\alpha$  -cloroestireno y KOH alcohólico (21).



En un matraz de 500 ml de fondo redondo y de una boca colocamos 40 gramos de 4-(2'-cloroetil)-  $\alpha$  -cloroestireno (0.03 Mol) y 67 gramos de KOH (1.19 Mol) disueltos en etanol. Este sistema se puso en reflujo de etanol por aproximadamente unas 2 horas, teniéndose cuidado de poner inhibidor de polimerización en el sistema. Después de transcurrido este tiempo se detuvo la reacción, y se vertió la mezcla reaccionante en un matraz de un litro con agua y hielo, después se extrajo la fase orgánica con lavados de eter etílico, dejándose evaporar la fase etérea a temperatura ambiente, observándose que después se destilaba el producto a 51°C/1 mm Hg.

## Preparación de 4-etinilestireno

La síntesis de 4-etinilestireno la realizamos entre el 4-vinil-  $\alpha$  -cloroestireno y NaOH (21).

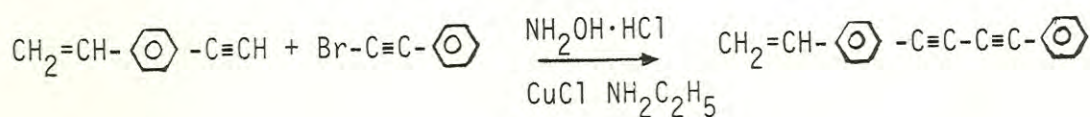


En un matraz de tres bocas de 500 ml colocamos 18 gramos (0.45 Mol) de NaOH finamente molidos y 200 ml de DMSO. A continuación añadimos 31.42

gramos (0.2 Mol) de 4-vinil- $\alpha$ -cloroestireno, con agitación rápida con un agitador mecánico, cuidando de que la temperatura se mantuviese a temperatura ambiente, manteniendo la reacción por un espacio de 18 horas. Después vertimos la solución en un vaso de precipitado conteniendo agua y hielo para evitar el desprendimiento de calor provocado por el contacto entre el agua y el NaOH. Se hace el señalamiento de que tanto la síntesis del producto como el paso de lavado se deben hacer en la oscuridad para evitar pérdidas por polimerización de este producto, ya que de los productos intermediarios sintetizados con anterioridad este es el más sensible a la polimerización por radiación. La fase orgánica contenida en el vaso extrajimos con varios lavados con éter etílico, secamos con  $ZnSO_4$ , filtramos la solución, evaporando el éter en un rotavapor con sistema de bajo vacío, para después destilar el producto con un sistema de alto vacío, añadiendo una pequeña cantidad de azufre como inhibidor de polimerización. Las condiciones de destilación de este producto fueron las siguientes; punto de ebullición  $60^\circ C/1$  mm de Hg, con un rendimiento de 51.4%. Mayor del que se obtuvo en la literatura (21), que es de 36.3%.

#### Preparación de fenil-4-vinilfenilbutadiino (PVPB)

El PVPB lo sintetizamos por la reacción de Chodkiewicz-Cadiot entre el 4-etinil estireno y bromofenilacetileno (8).





10 gramos de 4-etinil estireno (0.07 Mol) fueron disueltos en una mezcla de 25 ml de metanol destilado, 17 ml de una solución acuosa etil-enamina al 70%, adicionamos posteriormente 0.4 grs de  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ , 0.4 grs de  $\text{CuCl}$ . A esta solución añadimos 14.11 grs de bromofenil acetileno (0.08 Mol) gota a gota. El bromofenil acetileno lo preparamos por el método descrito por Brandsma (8). La reacción la mantuvimos con flujo de nitrógeno moderado, y agitación mecánica por espacio de tres a cuatro horas. Como la reacción es levemente exotérmica se debe cuidar que no suba la temperatura más allá de la ambiental. Después de transcurrido el tiempo de reacción adicionamos 1 a 2 gramos de KCN o NaCN, con el fin de inhibir los iones cuprosos en solución para quitar Cu en forma soluble en  $\text{H}_2\text{O}$ , y de que no interfiera en pasos posteriores. Después toda la mezcla la vertimos en un vaso de precipitado de capacidad adecuada. Se notó que un sólido sobrenadaba en la solución, lo separamos por medio de recristalización por MeOH, obteniéndose un sólido de color ligeramente amarillo, de punto de fusión de  $80^\circ\text{C}$ , se obtuvo su espectro infrarrojo para comprobar su estructura, donde se muestran las absorciones correspondientes ( $3226$  y  $3125\text{ cm}^{-1}$  vibración de doble enlace de grupo vinilo,  $3000\text{ cm}^{-1}$  vibración de estiramiento C-H aromático.  $2220$  y  $2200\text{ cm}^{-1}$  vibraciones de estiramiento  $-\text{C}=\text{C}-$  disustituido. Bandas de  $1400$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  confirmación de anillo aromático) como se observa en la Figura 5.

### Copolimerizaciones

Las polimerizaciones las llevamos a cabo en solución de benceno, con iniciador por radicales libres, como lo es el AIBN, además las copo

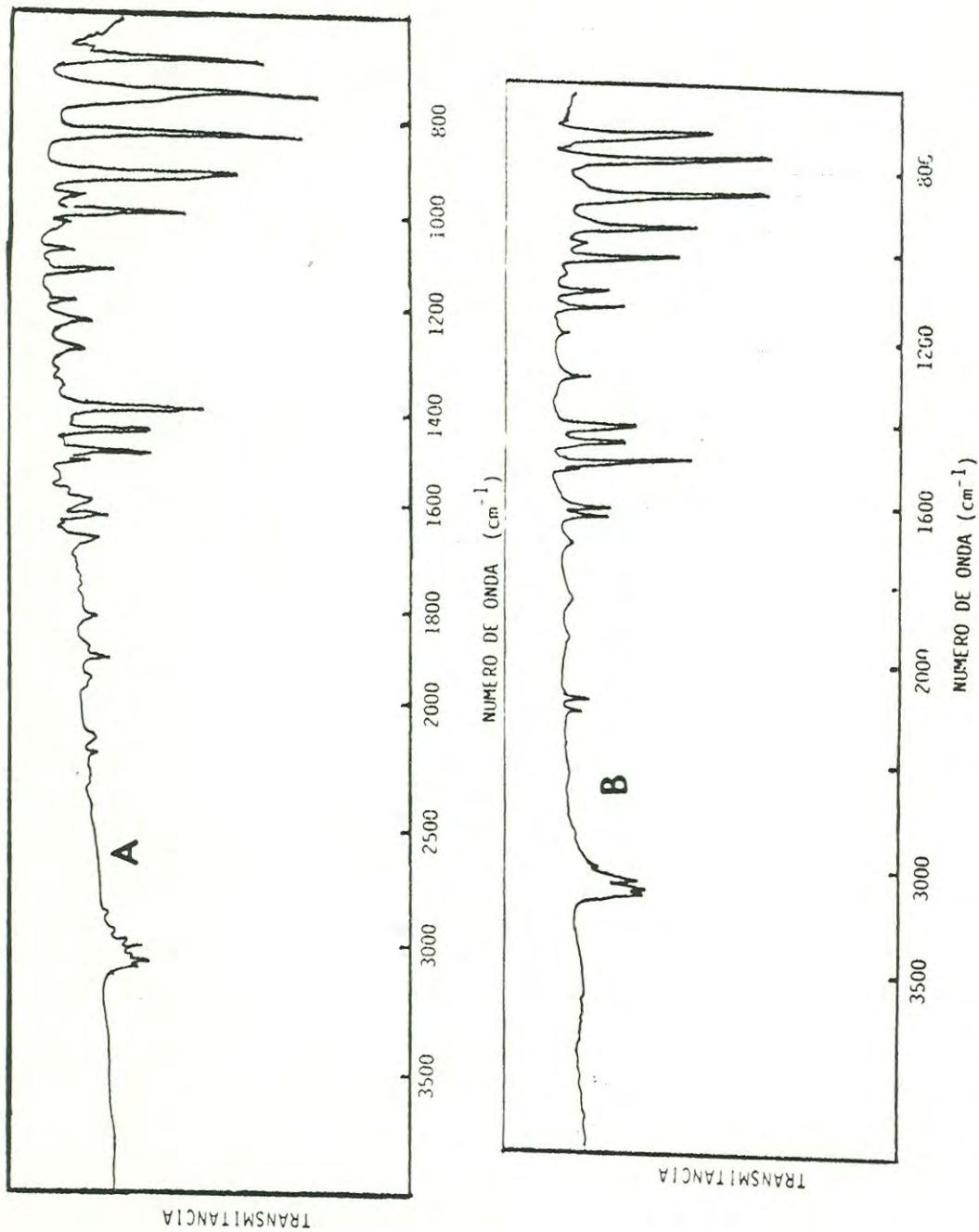


Fig. 5. Espectros infrarrojos de PVPB : A) espectro infrarrojo de PVPB obtenido en el laboratorio. B) espectro infrarrojo de PVPB reportado por Burillo y Ogawa (9).



limerizaciones PVPB-MMA y PVPB-ST fueron llevadas a cabo tanto en altas como en bajas concentraciones de PVPB.

Copolimerización PVPB-MMA Se introdujeron alícuotas de 1 ml de una solución 2.2 M de PVPB, en una serie de tubos conteniendo cada uno un mililitro de AIBN de concentración 0.01 M, haciendo variar el contenido en concentración molar de MMA, como se puede apreciar en la Tabla No.9, complementándose el vólumen total a 4.0 ml, con benceno seco. Después sellamos el tubo en vacío, habiendo hecho previamente repetidos procesos de enfriamiento y fusión para asegurar el desgasamiento del sistema, seguidamente colocamos el sistema de reacción en un baño María por un espacio de 24 horas, en el caso de la copolimerización de PVPB-MMA con altas concentraciones de PVPB, y de alrededor de 3 horas en las copolimerizaciones de PVPB-MMA a bajas concentraciones de PVPB, con una temperatura de copolimerización de 60°C en ambos casos. Luego de transcurrido el tiempo necesario rompimos el sello, precipitando al polímero en metanol, purificándose por repetidas reprecipitaciones de soluciones de  $\text{CHCl}_3$  con metanol, secándolo en todas las ocasiones en una estufa con dispositivo para vacío, tomamos varias muestras del polímero para análisis posteriores.

Copolimerización PVPB-ST La copolimerización PVPB la realizamos tanto en solución como en masa (Tablas 9, 10). Alícuotas de 1 ml de una solución 2.2 M se introdujeron en una serie de tubos conteniendo 1 ml de una solución 0.01 M de AIBN como iniciador, variando el contenido molar de ST. En cada uno de los tubos complementamos el volumen total a 4.0 ml menos en los tubos empleados en hacer las polimerizaciones en masa.

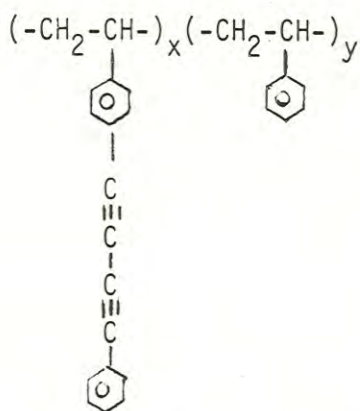
Se sellaron en vacío los tubos, habiendo realizado previamente procesos de enfriamiento y fusión para asegurar el desgasamiento del sistema. Se colocaron en un baño María con un tiempo de polimerización de 24 y 13 horas para polimerizaciones en solución y en masa respectivamente, y con una temperatura de polimerización de 60°C, purificándose por el método descrito anteriormente para la copolimerización PVPB-MMA.

### Aspectos Generales

El rendimiento de los polímeros lo determinamos gravimétricamente por pesado de los polímeros precipitados en metanol (Tablas 9, 10). La composición del copolímero fué estimada por integración del área bajo la curva en el espectro de RMN, usando un espectrofotómetro de RMN de 60 MHz, marca Varian modelo EM 360. Las asignaciones de las bandas de absorción en RMN para los copolímeros vienen siendo para el caso del copoli(PVPB-ST) de 7.2 y 6.3 p.p.m para los protones aromáticos y de 1.5 p.p.m. para los protones alifáticos, y para el caso del copoli(PVPB-MMA) de 7.3 y 6.8 p.p.m. para los protones aromáticos, para la parte alifática se distinguen dos tipos de grupos metilo, el que esta unido al grupo metoxi, siendo localizado en el espectro en 3.5 y 2.8 p.p.m., y el metilo unido directamente a la parte netamente alifática, localizandolo en 0.6 p.p.m., el resto de protones alifáticos se localizan en 1.6 p.p.m.. La estimación de la relación  $d[M_1]/d[M_2]$ , que viene a expresar la composición del copolímero la hicimos utilizando relaciones empíricas tanto en el copoli(PVPB-MMA) como en el copoli(PVPB-ST) por determinación de la parte alifática y aromática en cada uno de estos copolímeros de la manera siguiente:



Para Copoli(PVPB-ST) se asume la siguiente estructura



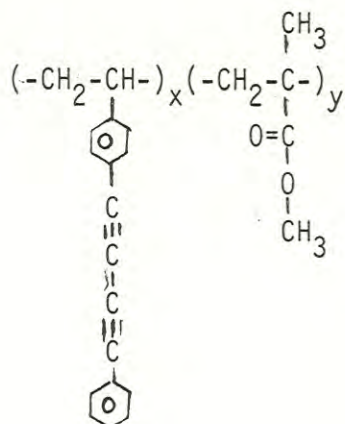
donde se puede observar que hay nueve protones aromáticos en la parte X (PVPB), y cinco protones aromáticos en la parte Y (ST). Además hay tres protones alifáticos en la parte X (PVPB) y tres protones alifáticos en la parte Y (ST). Por lo tanto, la razón de protones aromáticos y alifáticos viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\text{Protones Aromáticos}}{\text{Protones Alifáticos}} = \frac{9x + 5y}{3x + 3y} \quad (36)$$

Suponiendo que  $x = 1$ , y tomando los valores de área bajo la curva de los correspondientes protones aromáticos (130 cuadrillos) y de los protones alifáticos (50 cuadrillos) en el espectro RMN número 9 B, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{130}{50} = \frac{9 + 5y}{3 + 3y} \quad (37)$$

De similar manera para el caso del Copoli(PVPB-MMA) se asume la siguiente estructura:



de donde se puede observar que los protones aromáticos están exclusivamente dados en la parte X (PVPB), siendo estos nueve protones aromáticos. La parte alifática viene dada por tres protones alifáticos en la parte X (PVPB) y ocho protones alifáticos en la parte Y (MMA). Por lo tanto, la razón de protones alifáticos y aromáticos esta dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\text{Protones Alifáticos}}{\text{Protones Aromáticos}} = \frac{3x + 8y}{9x} \quad (38)$$

En base a estos datos sacamos las conclusiones correspondientes.

Los pesos moleculares fueron determinados por cromatografía de permeación de gel (GPC) marca IBM, usando una curva de calibración de poliestireno (Fig.6). La viscosidad inherente de los copolímeros fue estimada usando un viscosímetro Cannon-Fenske, en soluciones de benceno a una temperatura de 30°C, usando una concentración de 0.05 gr/dl. El comportamiento térmico de los copolímeros se estudió por análisis termogravimétricos en una termobalanza Dupont modelo 951, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min., en atmósfera de N<sub>2</sub>.



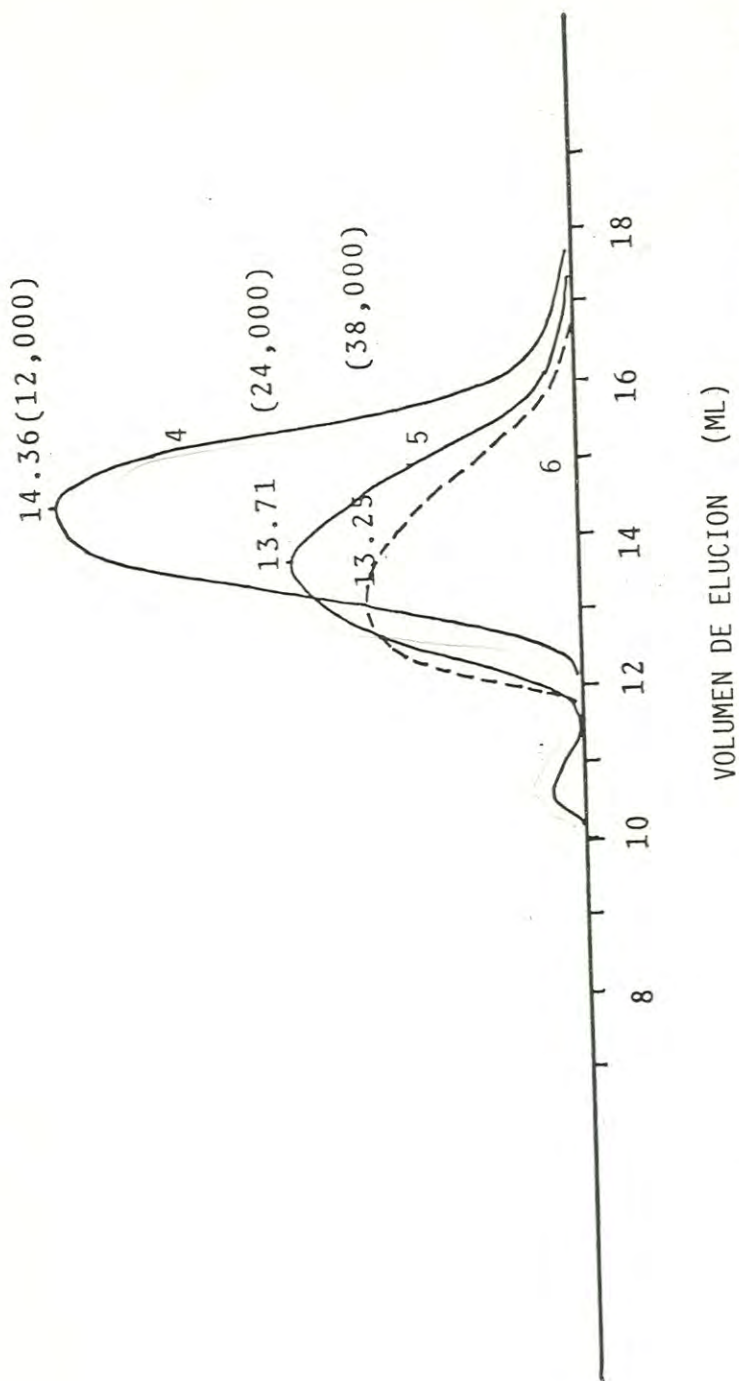


Fig. 6 Determinación de pesos moleculares de copoli(PVPB-ST), por medio de cromatografía de permeación de gel (GPC). Muestras correspondientes a tabla No.9.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los copolímeros obtenidos en las condiciones dadas en la tabla 9, fueron solubles en solventes que disuelvan poliestireno y polimetilmetacrilato, presentando todos una coloración amarilla. Los espectros infrarrojo de PVPB-ST y PVPB-MMA muestran todas las absorbancias requeridas para los copolímeros (Fig. 7). Para el copoli PVPB-ST las asignaciones de bandas características son:  $3000\text{ cm}^{-1}$  vibración de estiramiento C-H aromática,  $2940\text{ cm}^{-1}$  vibraciones de estiramiento C-H alifático,  $2220$  y  $2200\text{ cm}^{-1}$  vibración de estiramiento  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  disustituido. Bandas de  $1400$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  confirmación de anillo aromático,  $1470\text{ cm}^{-1}$  banda de inflexión de C-H, bandas de  $900$  y  $620\text{ cm}^{-1}$  bandas características de sustitución de anillo aromático. Para el copoli PVPB-MMA, además de las arriba mencionadas presenta la banda de  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo ( $\text{C=O}$ ) de ester y vibraciones de estiramiento  $\text{O=C-O-C}$  de ester en  $1200$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Otra particularidad es que estos copolímeros a partir de una solución en cloroformo, empezaron a tornarse a un color rojo cuando la temperatura alcanzaba los  $150^\circ\text{C}$ , mostrando una baja solubilidad en los solventes usuales.

Es de bastante importancia, como se puede apreciar en la tabla 9 y figuras 8, 9 y 10, el hecho de que en la composición del copolímero el PVPB es aproximadamente tres veces más reactivo en la copolimerización que los 2 comonómeros. Esto se debe al hecho de que el radical propagante PVPB tiene una resonancia de estabilización mucho mayor que los comonómeros. Los rendimientos de la copolimerización fueron bajos,



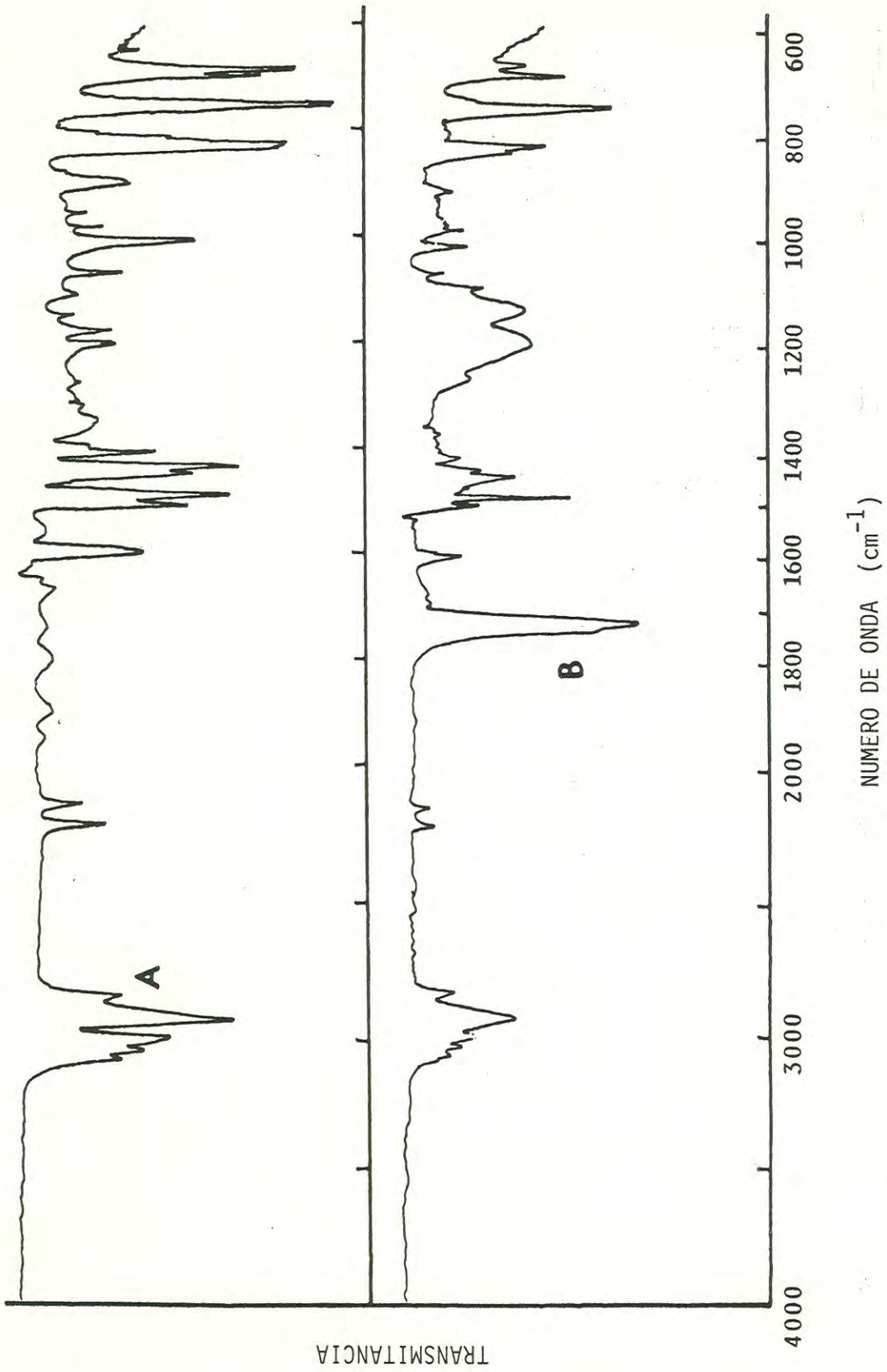


Fig. 7 Espectro infrarrojo de copolímeros: A) Copolímero PVPB-ST. B) Copolímero PVPB-MMA.

Tabla 9. PARAMETROS EMPLEADOS EN LA COPOLIMERIZACION DE PVPB.  
CON ALTAS CONCENTRACIONES DE PVPB.

Corrida	M <sub>2</sub>	[M <sub>1</sub> ]/[M <sub>2</sub> ]	Rendimiento %	d[M <sub>1</sub> ]/d[M <sub>2</sub> ] <sup>*</sup>	PM <sup>**</sup>	η inh <sup>***</sup>
1	MMA	1.	25	3.0	13,000.	0.05
2	MMA	0.5	24	1.6	40,000.	0.13
3	MMA	0.33	25	1.0	60,000.	0.28
4	EST	1	22	2.3	12,000.	
5	EST	0.5	23	1.3	24,000.	0.11
6	EST	0.33	22	1.0	38,000.	0.16

[M<sub>1</sub>] = 2.2 M. [AIBN] = 0.01 M. Diluyente: Benceno.

Polymerización a 60°C por 24 Hrs.

\*Determinado por NMR.

\*\*Determinado por GPC.

\*\*\*Concentración de copolímero para medidas de viscosidad (0.05 grs/dl).



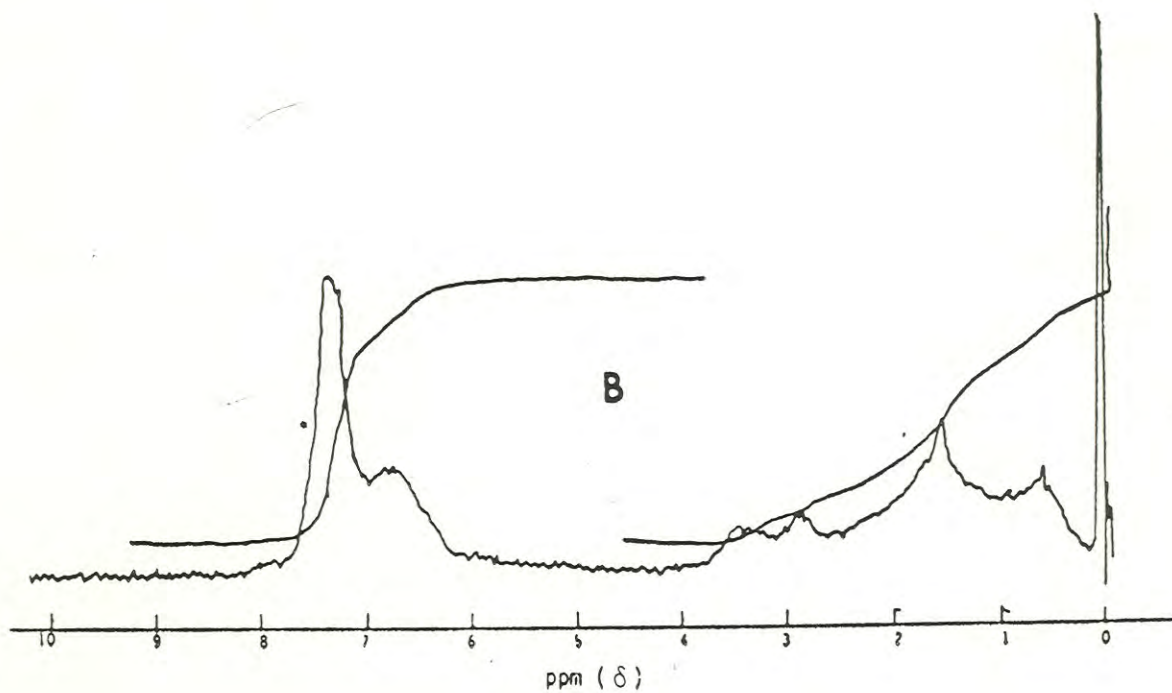
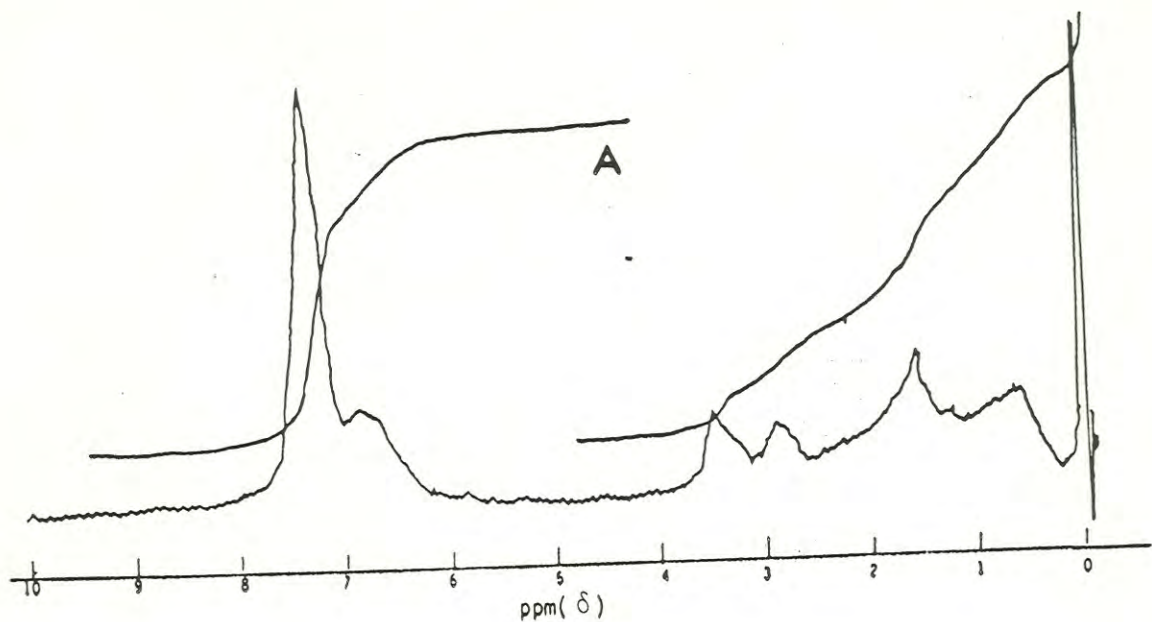


Fig. 8 Espectros RMN de: A Copolí(PVPB-MMA); muestra 1;  $[M_1]/[M_2] = 1$ , con una composición en el copolímero  $d[M_1]/d[M_2] = 3.0$ . B Copolí(PVPB-MMA); muestra 2;  $[M_1]/[M_2] = 0.5$ , con una composición en el copolímero  $d[M_1]/d[M_2] = 1.6$ .

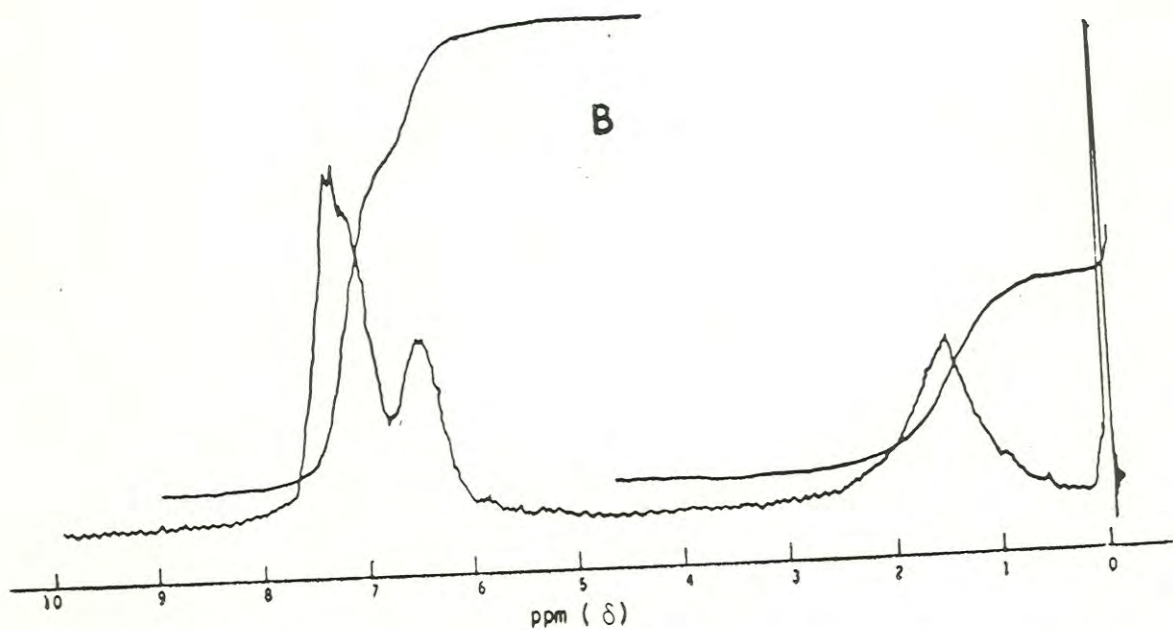
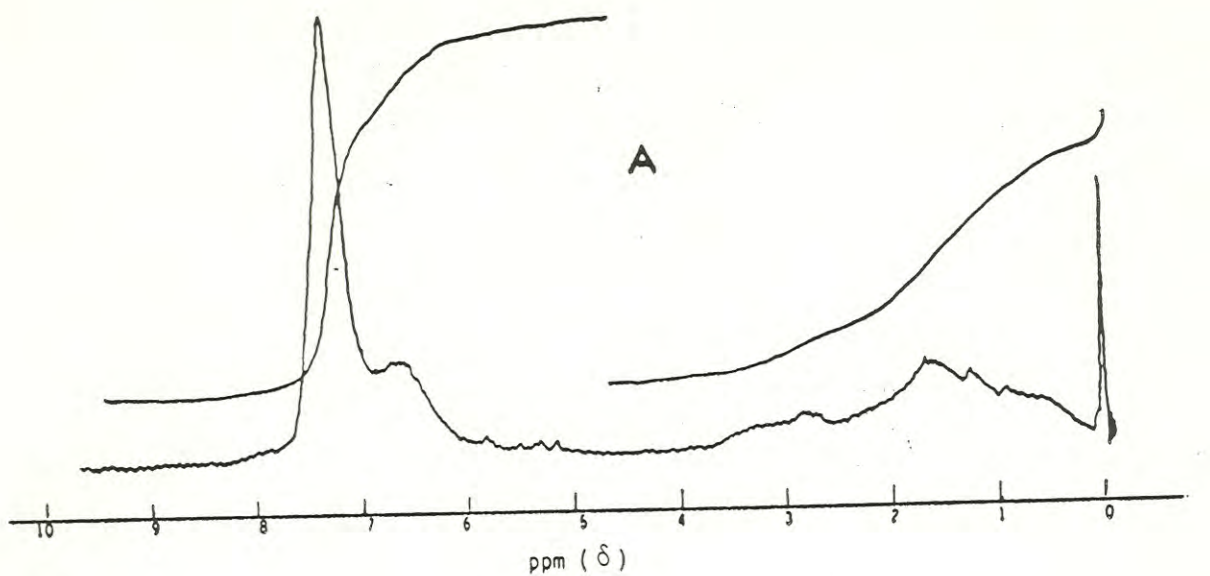


Fig. 9 Espectros RMN de: A Copolí(PVPB-MMA); muestra 3;  $[M_1]/[M_2] = 0.33$ , con una composición en el copolímero  $d[M_1]/d[M_2] = 1.0$ . B Copolí (PVPB-ST); muestra 4;  $[M_1]/[M_2] = 1$ , con una composición en el copolímero  $d[M_1]/d[M_2] = 2.3$ .



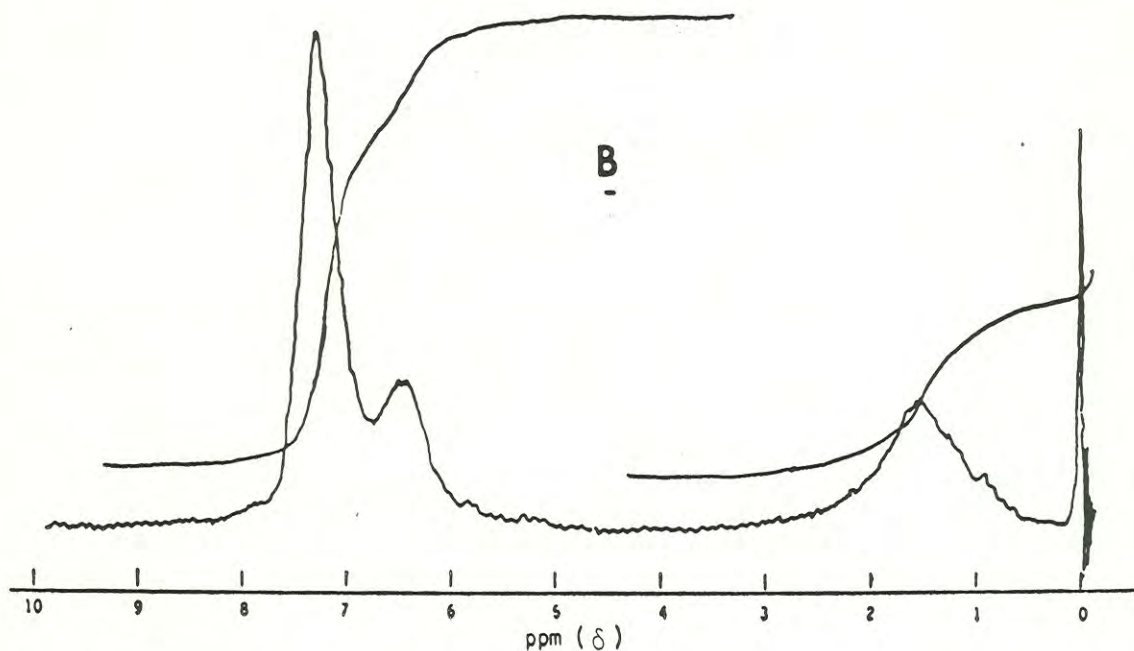
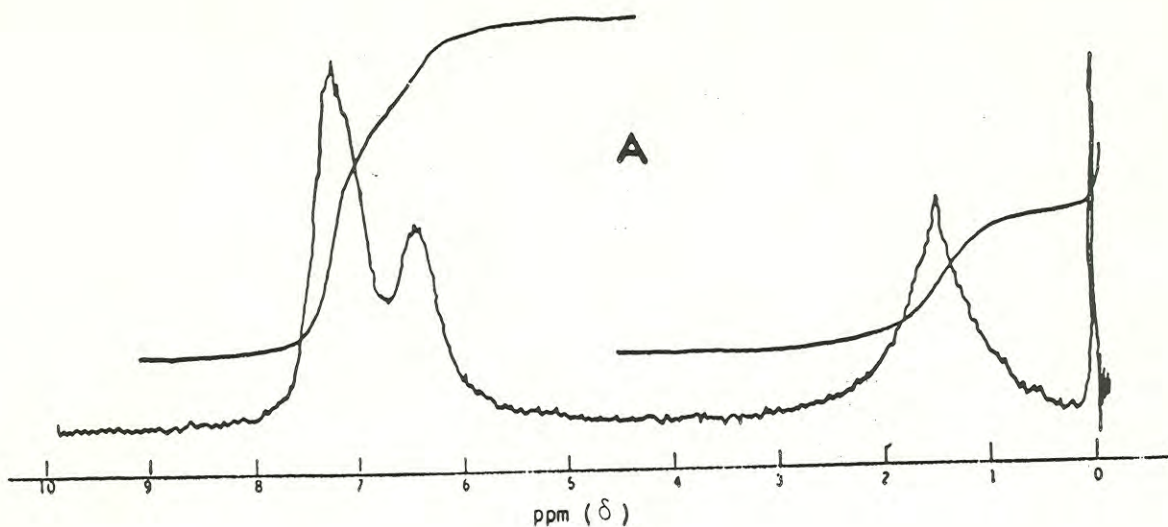
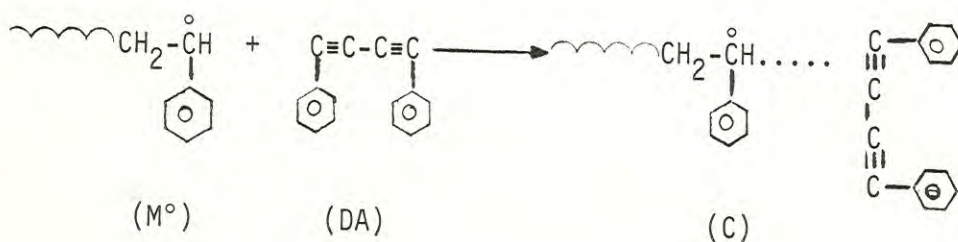


Fig. 10 Espectros RMN de: A Copolí(PVPB-ST); muestra 5;  $[M_1]/[M_2] = 0.5$ , con una composición en el copolímero  $d[M_1]/d[M_2] = 1.3$ . B. Copolí(PVPB-ST); muestra 6;  $[M_1]/[M_2] = 0.33$ , con una composición en el copolímero  $d[M_1]/d[M_2] = 1.0$ .

siendo éstos menores de 25% después de 24 horas a 60°C, de igual manera los pesos moleculares también fueron bajos. Cabe resaltar el hecho de la presencia de una pequeña cantidad de homopolímero, probablemente de poliestireno, en el caso del copoli(PVPB-ST), que corresponde a la muestra número 5. La presencia de este homopolímero es un indicador de una incompleta purificación de las muestras del copolímero. Sin embargo, su presencia no afecta en gran medida a los resultados de determinación, ya que el área bajo la curva en el cromatograma (Fig. 6), para el caso del homopolímero es de solo 2.94% del total del área. El peso molecular se incrementa con la concentración, pero los rendimientos fueron independientes de ésta, siendo esto un cambio no común en polimerización. Estas características de polimerización de PVPB pueden atribuirse a la gran estabilización por resonancia que poseen los radicales de PBPV o a la interacción del radical propagante con el grupo diacetilénico, ésta última cuestión se viene a solucionar por los trabajos en la polimerización de estireno por radicales libres en la presencia de difenilbutadieno realizados por Navarro y Ogawa (26), donde la figura 11 y tabla 10 muestran que la velocidad y el peso molecular decrecen cuando se incrementa la concentración del diacetileno tal y como lo esperado, sugiriendo que existe una interacción entre el radical propagante y las unidades diacetilénicas tal como se muestra a continuación:





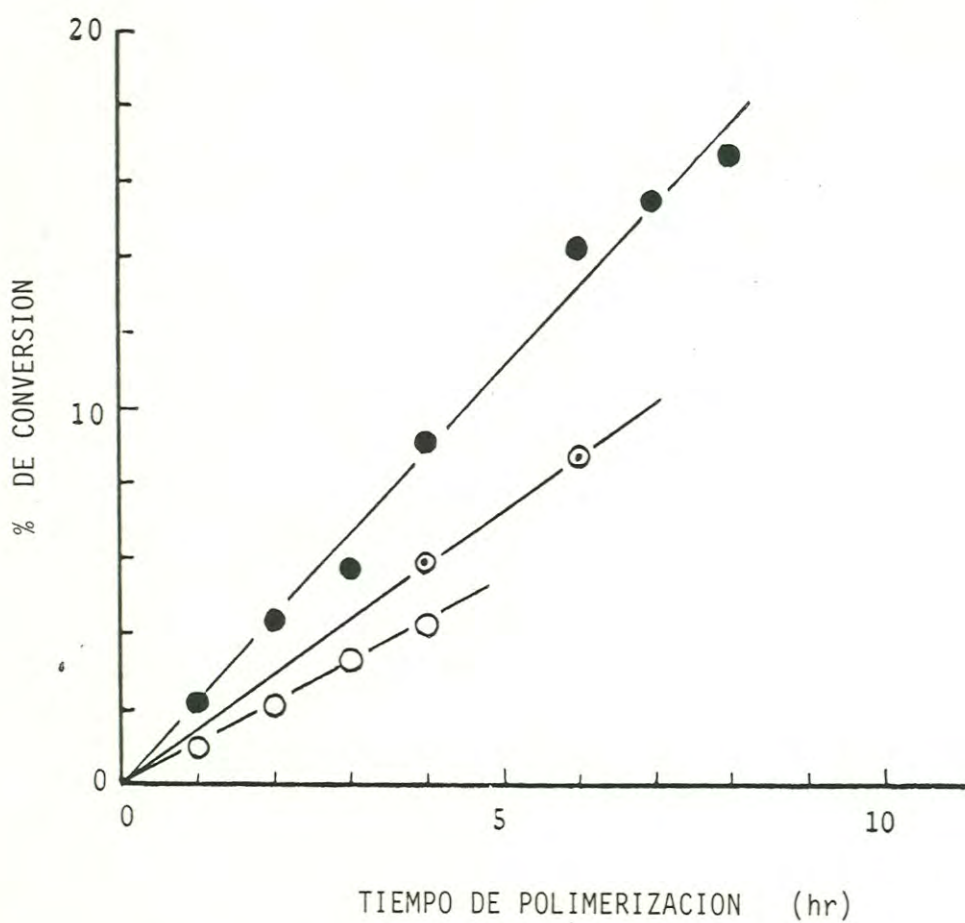


Fig. 11 Polimerización de estireno en la presencia de difenilbutadieno. Curva de conversión contra tiempo de polimerización.

Tomado de (26).

- Estireno solo.
- ⊙ 0.5 gramos de DPB.
- 0.3 gramos de DPB.

Tabla 10. POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN LA PRESENCIA DE DIFENILBUTADIINO.<sup>a</sup>

A 60°C, [AIBN] =  $2 \times 10^{-2}$  mol/l. [ST] = 4.37 mol/l.

Benceno como solvente.

[DPB]/[ST]	$\bar{M}_n$	Velocidad observada* (mol/l.s) $\times 10^4$
0	187,000	2.93
0.04	147,000	1.90
0.07	140,000	
0.11	35,000	1.36
0.14	32,000	1.31

\* Menos de 10% de Conversión.

<sup>a</sup> Tomado de (26).



En la copolimerización bajo las condiciones en la tabla 9, la concentración del grupo diacetilénico DA, es mucho mayor que la del radical propagante  $M^\circ$ , y quizás todo de  $M^\circ$  pueda estar en la forma de complejo C, y la propagación pueda depender de la disociación del complejo;  $C \rightarrow M^\circ + DA$ , lo cual es el paso determinante de la velocidad de polimerización. En el caso de la copolimerización de PVPB en solución, en el que la razón de estireno a DA es 1, los radicales propagantes interaccionan constantemente con DA, provocando que la propagación se dificulte. Por lo tanto, las características propias de la polimerización de PVPB se atribuye a la interacción entre los radicales propagantes con el grupo diacetilénico. La formación de tal complejo se confirma apoyado por la realización de los siguientes experimentos.

Se llevaron a cabo copolimerizaciones para obtener poliestireno y polimetilmetacrilato que contuvieran pequeñas cantidades de PVPB ( $M_1$ ), los cuales puedan ser curados a través del grupo diacetilénico durante su procesamiento. En la reacción de copolimerización la concentración del monómero  $M_2$  era alto, algunos de los resultados son mostrados en la tabla 11. En la composición del copolímero no se determinó, pero debido a que la cantidad de  $M_1$  es pequeña y  $M_1$  es más reactivo que  $M_2$ , y debido a que no se encontraron cristales de monómero  $M_1$  sin reaccionar después de la evaporación del metanol y del monómero  $M_2$ , se supone que la composición del copolímero es la misma que la razón de PVPB a el  $M_2$  polimerizado en las copolimerizaciones con altas concentraciones de PVPB. En el caso de las copolimerizaciones con bajas concentraciones de PVPB mostradas en la tabla 10 el rendimiento decrece cuando se

Tabla 11. PARAMETROS EMPLEADOS EN LA COPOLIMERIZACION DE PVPB ( $M_1$ )  
A BAJAS CONCENTRACIONES DE PVPB

Corrida	$M_2$	$[M_2]$ (mol/l)	$[M_1]/[M_2]$	Tiempo de Polimerización (Mins.)	Rendimiento %	$\eta_{inh}^{**}$
1	MMA	6.23	0	190	33	0.82
2	MMA	6.23	0.0055	190	23	0.86
3	MMA	6.23	0.0097	190	19	0.62
4	MMA	6.23	0.0159	190	15	0.73
5	MMA	6.23	0.0197	190	13	0.69
6	MMA	7.48	0.0104	190	23	Gel
7	MMA	7.48	0.0156	190	22	Gel
8	ST	8.72*	0.0043	780	30	0.90
9	ST	8.72*	0.0104	780	27	Gel
10	ST	8.72*	0.0126	780	27	Gel
11	ST	8.72*	0.0250	780	24	Gel
12	ST	8.72*	0.0410	780	23	Gel

Diluyente: Benceno. \*Polimerización en Masa.

[AIBN] =  $1 \times 10^{-2}$  mol/l.

\*\*Concentración de copolímero para medidas de viscosidad (0.05 grs/dl).



incrementa la concentración de PVPB, tal como era de esperarse. Sin embargo, se observó que la gelación del polímero toma lugar cuando el sistema de polimerización empieza a tornarse viscoso, por ejemplo, cuando el rendimiento es de alrededor del 20% el sistema de polimerización se transforma de un color verde amarillo luminiscente a un color azul verde cuando la polimerización procede. Esta observación sugiere que, cuando el sistema empieza a hacerse viscoso debido a la polimerización, el movimiento de la cadena polimérica cesa y el radical propagante unido a el grupo diacetilénico no pueden separarse uno de otro, y eventualmente los radicales se adicionan al enlace diacetilénico resultando en copolímeros entrecruzados. Estos copolímeros obtenidos son de un color verde pálido, indicando que éstos contienen un sistema conjugado originado por las unidades diacetilénicas. Algunas copolimerizaciones fueron realizadas bajo las mismas condiciones que las descritas para las copolimerizaciones con altas concentraciones de PVPB, con una temperatura de polimerización, en ausencia de indicadores por radicales libres, observándose que no se produce gelación aún después de tenerlos una semana bajo éstas condiciones. Este resultado indica que la gelación no se debe a las reacciones térmicas entre grupos diacetilénicos, sino que es causada por el ataque de los radicales propagantes a el grupo diacetilénico.

En otro aspecto se intentó el entrecruzamiento térmico de los copolímeros PVPB-MMA y PVPB-ST, esto bajo varias condiciones de calentamiento. Las muestras de copoli (PVPB-MMA) se entrecruzaron cuando fueron calentadas a temperatura cercana a 175°C por 20 minutos dando polímeros insolubles en cloroformo, notando que se descompuso parcial-



mente eliminando metilmetacrilato. Las muestras de copoli(PVPB-ST) se entrecruzaron a temperaturas cercanas a su punto de fusión ( $180^{\circ}\text{C}$ ), dando polímeros insolubles en cloroformo, con un color amarillo. El entrecruzamiento de éstos copolímeros no se efectúa por abajo del punto de fusión de ellos. La figura 12 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos de los copolímeros con altas concentraciones de PVPB (tabla 9). La estabilidad térmica de éstos copolímeros es mucho mayor que las de poli(ST) y poli(MMA), debido al entrecruzamiento térmico de los grupos diacetilénicos en los copolímeros.

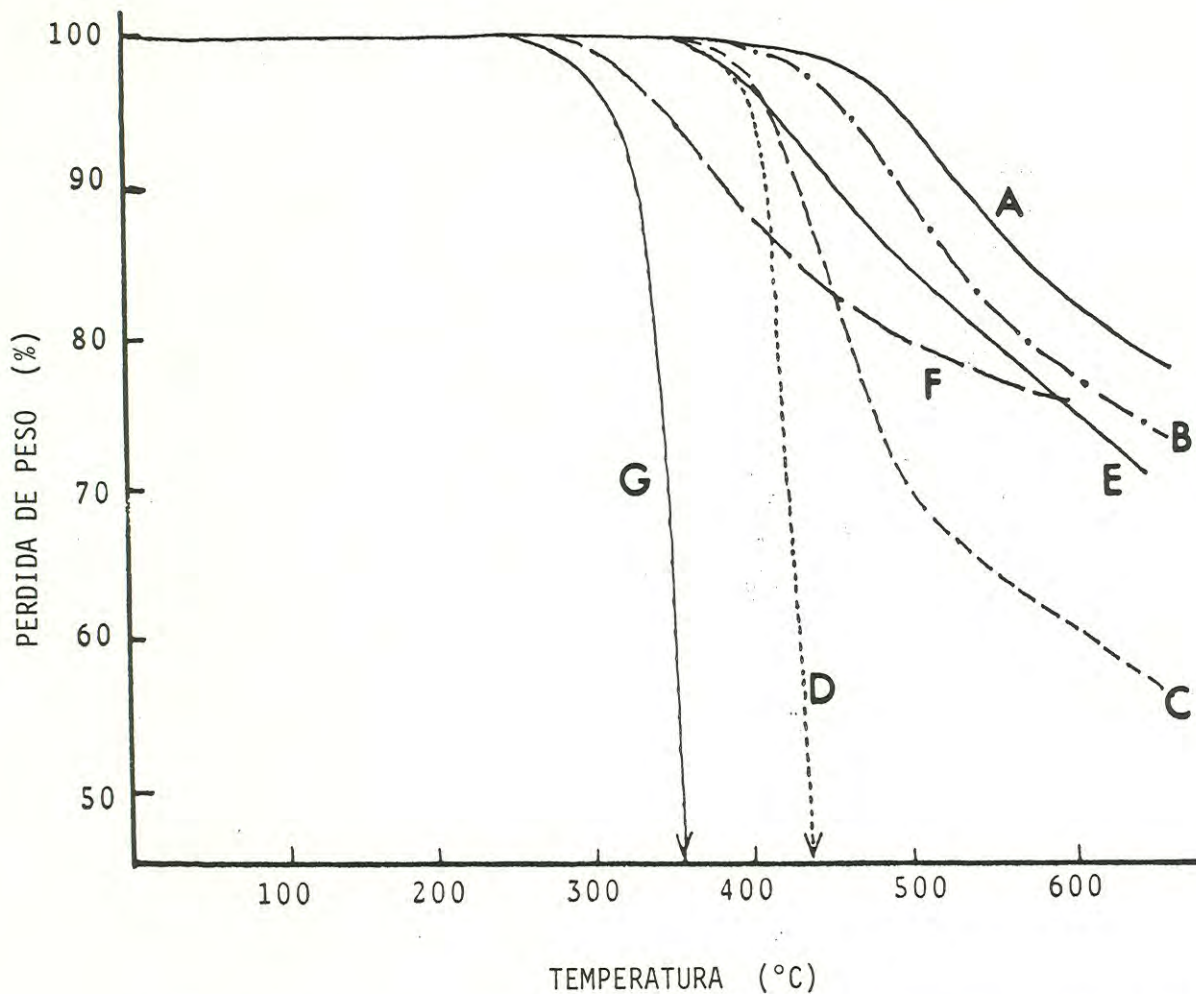


Fig. 12 Análisis termogravimétrico de: A) Poli(PVPB) obtenido por polimerización aniónico. B) Copolí(PVPB-ST) muestra 4. C) Copolí (PVPB-ST) muestra 6. D) Poli(ST). E) Copolí(PVPB-MMA) muestra 1. F) Copolí(PVPB-MMA) muestra 3. G) Poli(MMA). Las flechas en D y G indican pérdida total de peso.



## CONCLUSIONES

De los estudios realizados en este trabajo se puede llegar a conclusiones muy importantes. La primera de ellas es en el sentido de que a pesar que el PVPB no homopolimeriza en solución por radicales libres, si copolimeriza en solución en una reacción por radicales libres con monómeros vinílicos como lo son el estireno (ST) y metacrilato de metilo (MMA), obteniéndose geles luminiscentes de color verde-amarillo con un rendimiento de 20%, tornándose de un color azul-verde cuando la reacción de polimerización seguía más adelante del anterior valor de rendimiento. Esta observación hace sugerir que cuando el sistema empieza a tornarse viscoso debido a la misma reacción de polimerización, el movimiento de la cadena polimérica cesa y el radical propagante unido a el grupo diacetilénico no pueden separarse uno del otro, por lo que eventualmente los radicales se adicionan al enlace diacetilénico resultando en copolímeros entrecruzados.

En otro aspecto, se observó que tanto el copolímero PVPB-ST y PVPB-MMA no muestran punto de fusión, las películas obtenidas de estos copolímeros a partir de una solución de cloroformo, empezaron a tornarse de un color rojo cuando la temperatura alcanzaba 150°C mostrando una baja solubilidad en los solventes usuales (tetrahidrofurano, benceno, cloroformo).

Los rendimientos de la copolimerización fueron bajos, siendo de menos de 25% después de 24 horas a 60°C, siendo los pesos moleculares de igual manera bajos. En la determinación de la composición de los

polímeros resalta el hecho de que el PVPB es aproximadamente tres veces más reactivo en la copolimerización que los dos comonómeros. Esto se debe a que el radical propagante tiene una estabilización por resonancia mayor que los dos comonómeros.

La investigación en el campo de polidiacetilénos es un campo muy promisorio, debido a las excelentes propiedades que tienen estos materiales. En este trabajo se estudia una faceta muy importante que es la de la copolimerización de monómeros diacetilénicos con monómeros vinílicos.

A pesar de que los copolímeros obtenidos no tuvieron buenas propiedades mecánicas, se abre un campo que pudiera resultar de bastante interés que es la síntesis de monómeros diacetilénicos que a través de copolimerización con monómeros del tipo vinílico se obtengan materiales con excelentes propiedades, ya sea mecánicas, eléctricas, u otro uso de interés general para futuras aplicaciones en diversos y variados campos.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ando D. J., Bloor D. y Tieke B. 1980. Makromol. Chem. Rapid Commun. 1:385.
- 2.- Ando D. J. y Bloor D. 1979. Polymer. 20:976.
- 3.- Baugham R. H. y Yee K. C. 1978. J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 13:219.
- 4.- Baugham R. H. 1974. J. Polym. Phys. Ed. 12:1511.
- 5.- Bhattacharjee H. R., Preziosi, A. F. y Patel G. N. 1980. J. Chem. Phys. 73:1478.
- 6.- Billmeyer F. W. 1978. Textbook of Polymer Science Segunda Edición. Willey Interscience, p.p. 335-358.
- 7.- Bovey F. A. y Winslow F. H. 1979. Macromolecular. Academic Press. p.p. 129-148.
- 8.- Brandsman L. 1971. Preparative Acetylene Chemistry. Elsevier Publishing Co. Amsterdam, p.p. 155.
- 9.- Burillo G. y Ogawa T. 1986. Polimer Bulletin. 16:257.
10. Cantow H. J. 1984. Advances in Polymer Science. Springer-Verlag. Heidelberg.
11. Chance R. R. y Patel G. N. 1978. J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed. 16:859.
- 12.- Day D., Hub H. H., Ringsdorf H. y Siol W. 1978. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82:878.



- 13.- Day D. y Ringsdorf H. 1978. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed. 16:205.
- 14.- Doruchi T. y Monoura Y. 1977. Macromolecular. 10:261.
- 15.- Eastman G. C. 1976. Comprehensive Chemical Kinetics: Copolymerization. Elsevier, Amsterdam.
- 16.- Enkelman V. 1980. J. Mater Sci., 15:951.
- 17.- Enkelman V., Leyrer R. J. y Wegner G. 1979. Makromol Chem., 180:1787.
- 18.- Evans M. G. 1947. Disc. Faraday Soc., 2:271.
- 19.- Fisher D. A., Batchelder D. N. y Hursthouse M. B. 1978. Acta Cryst. 34:2385.
- 20.- Fox R. B. 1967. Polymer. Prep. 8:1.
- 21.- Greber V. G., Egle E. 1962. Makromol. Chem., 54,119.
- 22.- Hunstman W. D. 1983. Poly(diacetylenes) and Polyne Polymers Containing Trans Metal Atoms in the Main Chain. John Wiley and Sons. New York. p.p. 917-954.
- 23.- International Union of Pure Applied Chemistry. Commission IV-2, Working Document on Copolymer Nomenclature.
- 24.- Kiji Y. 1978. Makromol. Chem., 179:833.
- 25.- López E., O'Brien D. F. y Whitesides T. H. 1982. J. Amer. Chem. Soc., 104:305.
- 26.- Navarro R. y Ogawa T. 1987. Studies on Diacetylenic Vinyl Compounds III. J. Polym. Sci. Submitted for press.
- 27.- Odian G. 1981. Principles of Polymerization: Chain Copolymerization. Segunda Edición. John Wiley and Sons. p.p. 423-472.

- 28.- Patel G. N. 1980. J. Amer. Chem. Soc., 102:471.
- 29.- Patel G. N. 1979. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17:899.
- 30.- Rasch A. A. 1974. Chem. Abstr. 81:56693.
- 31.- Sohn J. E. y Garito A. F. 1979. Makromol. Chem., 180:2975.
- 32.- Staudinger H. y Schneider j. 1939. Ann. Chim., 541:151.
- 33.- Walling C. 1957. Free Radicals in Solution. John Willey and Sons. New York.
- 34.- Wegner G., Tieke B., Naegele D. y Ringsdorf H. 1979. Angew Chem. International. Ed. Engl. 15:
- 35.- Wegner G. 1977. Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals. Plenum. New York. p.p. 297.
- 36.- Wegner G. 1972. Makromol. Chem., 154:35.
- 37.- Wegner G. 1971. J. Polym. Sci., 9:133.
- 38.- Wegner G. 1969. Natursforsch. p.p. 824.
- 39.- Windholz M. 1983. The Merck Index. An Enciclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Merck Co. Rahway N. J. U.S.A. p.p. 5796-8732.

## ANEXO

### PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS DE MAESTRIA:

1.- Studies on Diacetylenic Vinyl Compounds. II. Copolymerization of Phenyl-4'-VinylPhenylButadiyne with Styrene and Methyl Methacrylate.

( con R. E. Navarro y T. Ogawa ).

Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry, Vol.26, 321 (1988).