

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA



**COPOLIMERIZACION DE ACRILATOS E
ITACONATOS DE n-ALQUILO.
ESTUDIOS DE COMPOSICION, CINETICA Y
TRANSICIONES VITREAS**

TESIS DOCTORAL
MARTA FERNANDEZ GARCIA

DIRECTOR: Dr. ENRIQUE LOPEZ MADRUGA

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (CSIC)
MADRID, 1995

A mi familia

*Quien no es sabio, es necio,
y entre los necios no hay diferencias.
Máxima de la escuela pitagórica.*

*No sé muy bien lo que me espera, pero,
de cualquier modo, iré hacia eso riendo.
Stubb, en Mody Dick.*

Esta Memoria ha sido realizada bajo la dirección del Dr. Enrique López Madruga en el Departamento de Química y Propiedades de Materiales Polímeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC (Madrid).

En ella quiero expresar mi agradecimiento al Dr. E.L. Madruga no solo por darme la oportunidad de trabajar junto a él, lo que para mí significa motivo suficiente, sino por su generosidad, apoyo y ayuda en todo momento.

Agradecer al Dr. F. Fernández-Martín del Instituto del Frío del CSIC por permitirme medir las transiciones vítreas en sus equipos de calorimetría.

También quiero dar la gracias a mi familia por su cariño y en especial a mis padres por la gran paciencia y el enorme sacrificio que han realizado a lo largo de tantos años de sus vidas.

Con especial cariño deseo dedicar mi gratitud a las chicas de oro, Isabel, Malú, Mónica y Nekane, y al "golden boy", Javier, por todos esos momentos que hemos pasado juntos, dentro y fuera de los muros del Instituto, esperando que continúen por muchos años.

Dar las gracias a mis compañeros de laboratorio, a Rocío, porque con ella he aprendido a conocer lo que significa no solo trabajar codo con codo sino a hacerlo con armonía; a Juanjo, por ese ánimo y empuje que le caracteriza, que espero que nunca le falte.

Quisiera dar las gracias a Charo por facilitarme la labor de impresión de esta Memoria, así como por su continuo interés. A todos los antiguos compañeros de los laboratorios por los que he pasado, a los compañeros de pasillo y, en especial a los que juntos nos reunimos para comer.

Tampoco quiero dejar sin reconocer la gran labor que han llevado todos y cada uno de mis amigos, en particular aquellas personas que me han ayudado en todo momento, ya sea de forma material, con su apoyo moral o simplemente haciéndome rabiar.

Finalmente, deseo expresar mi gratitud a la gente del personal laboral, que sin su aportación tampoco se podría haber llevado a cabo este trabajo.

INTRODUCCION GENERAL	1
CAPITULO I HOMOPOLIMERIZACION	9
I.1. INTRODUCCION	11
I.2. FUNDAMENTO TEORICO	15
I.2.1. CINETICA DE POLIMERIZACION	15
I.2.2. DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE INICIACION .	19
I.3. PARTE EXPERIMENTAL	21
I.3.1. REACTIVOS	21
I.3.1.1. MONOMEROS	21
I.3.1.1.1. Purificación de metacrilato de metilo, MMA .	21
I.3.1.1.2. Purificación de metacrilato de n-butilo, MBU .	21
I.3.1.1.3. Purificación de acrilato de metilo, MA	21
I.3.1.1.4. Purificación de acrilato de n-butilo, ABU . . .	21
I.3.1.1.5. Purificación de itaconato de dimetilo, DMI . .	22
I.3.1.1.6. Purificación de itaconato de di-n-butilo, DBI .	22
I.3.1.2. INICIADOR	22
I.3.1.3. DISOLVENTES	22
I.3.1.4. INHIBIDOR	22
I.3.2. REACCIONES DE HOMOPOLIMERIZACION	23
I.3.3. REACCIONES DE HOMOPOLIMERIZACION EN PRESENCIA DE INHIBIDOR	24
I.4. ESTUDIO CINETICO DE LAS REACCIONES DE HOMOPOLIMERIZACION	26
I.4.1. HOMOPOLIMERIZACION DE MMA	26
I.4.2. HOMOPOLIMERIZACION DE MBU	29
I.4.3. HOMOPOLIMERIZACION DE MA	32
I.4.4. HOMOPOLIMERIZACION DE ABU	34
I.4.5. HOMOPOLIMERIZACION DE DMI	37
I.4.4. HOMOPOLIMERIZACION DE DBI	40
I.4.5. ESTUDIO COMPARATIVO	42

CAPITULO II	COPOLIMERIZACION	47
II.1.	INTRODUCCION	49
II.2.	FUNDAMENTO TEORICO	52
II.2.1.	ECUACION DE COMPOSICION DEL COPOLIMERO	52
II.2.2.	DETERMINACION DE LAS RELACIONES DE REACTIVIDAD	55
II.2.3.	INTERVALOS DE CONFIANZA	58
II.2.4.	ESQUEMA $Q-e$	59
II.2.5.	VARIACION DE LA COMPOSICION EN FUNCION DE LA CONVERSION	61
II.3.	PARTE EXPERIMENTAL	64
II.3.1.	REACCIONES DE COPOLIMERIZACION	64
II.3.1.1.	REACCIONES A BAJA CONVERSION	64
II.3.1.2.	REACCIONES A ALTA CONVERSION	65
II.3.2.	CARACTERIZACION DE LOS COPOLÍMEROS	65
II.4.	REACCIONES DE COPOLIMERIZACION	66
II.4.1.	REACCIONES DE COPOLIMERIZACION A BAJAS CONVERSIONES	66
II.4.1.1.	SISTEMA ABU-MMA	66
II.4.1.2.	SISTEMA DMI-MMA	77
II.4.1.3.	SISTEMA DBI-MMA	83
II.4.1.4.	ESTUDIO COMPARATIVO	89
II.4.2.	VARIACION DE LA COMPOSICION EN FUNCION DE LA CONVERSION	91
II.4.2.1.	SISTEMA ABU-MMA	91
II.4.2.2.	SISTEMA DBI-MMA	96
CAPITULO III	VELOCIDAD DE COPOLIMERIZACION	101
III.1.	INTRODUCCION	103
III.2.	FUNDAMENTO TEORICO	106
III.2.1.	ESTUDIO CINETICO A BAJAS CONVERSIONES	106
III.2.2.	ESTUDIO CINETICO A ALTAS CONVERSIONES	116
III.3.	PARTE EXPERIMENTAL	117

III.4. VELOCIDAD GLOBAL DE COPOLIMERIZACION	118
III.4.1. VELOCIDAD GLOBAL DE COPOLIMERIZACION A BAJAS CONVERSIONES	118
III.4.1.1. SISTEMA ABU-MMA	118
III.4.1.2. SISTEMA DMI-MMA	125
III.4.1.3. SISTEMA DBI-MMA	128
III.4.1.4. ESTUDIO COMPARATIVO	132
III.4.2. VELOCIDAD GLOBAL DE COPOLIMERIZACION A ALTA CONVERSION	134
III.4.2.1. SISTEMA ABU-MMA	134
III.4.2.2. SISTEMA DBI-MMA	140
CAPITULO IV TRANSICION VITREA	145
VI.1. INTRODUCCION	147
IV.2. FUNDAMENTO TEORICO	150
IV.3. PARTE EXPERIMENTAL	154
IV.3.1. HOMOPOLIMEROS	154
IV.3.2. COPOLIMEROS	154
IV.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA	157
IV.4.1. HOMOPOLIMEROS	157
IV.4.2. COPOLIMEROS	160
IV.4.2.1. COPOLIMEROS A BAJAS CONVERSIONES	160
IV.4.2.1.1. Sistema ABU-MMA	160
IV.4.2.1.2. Sistema DMI-MMA	166
IV.4.2.1.3. Sistema DBI-MMA	170
IV.4.2.1.4. Estudio comparativo	173
IV.4.2.2. COPOLIMEROS A ALTAS CONVERSIONES	174
IV.4.2.2.1. Sistema ABU-MMA	174
IV.4.2.2.2. Sistema DBI-MMA	180
CONCLUSIONES	185
BIBLIOGRAFIA	191

INTRODUCCION GENERAL

Dos de los más importantes polímeros comerciales utilizados actualmente, el policloruro de vinilo y el poliestireno, fueron introducidos en el mercado en los comienzos de los años 30. Unos años más tarde, 1936, se comercializaron los polímeros acrílicos descubiertos a comienzos de este siglo. Simultáneamente a la aparición de estos polímeros comerciales, se fueron desarrollando las bases científicas que permitieron comprender el mecanismo de polimerización radical. Así, en 1935, Staudinger y Frost¹ demuestran que la longitud de cadena del poliestireno, estimada mediante medidas de viscosidad, no depende prácticamente del grado de conversión de monómero a polímero, y Schulz² deriva una expresión para conocer la distribución de pesos moleculares. Entre los años 35 y 40 se introduce la suposición del estado estacionario³ que permite deducir la velocidad de polimerización y los ordenes de velocidad con respecto al monómero e iniciador. Flory⁴ introduce el concepto de transferencia de cadena, y otros autores⁵ muestran que el efecto gel, que se produce en la polimerización de monómeros vinílicos, es debido a una reducción de la terminación de cadena en medios muy viscosos.

El primer trabajo sobre copolimerización⁶ fue publicado en 1930 y describe el copolímero formado por anhídrido maleico y estilbena. La naturaleza de la copolimerización no fue entendida y así, en 1933, la patente de obtención del caucho estireno-butadieno⁷ se sorprende de que el producto de reacción formado por la mezcla de dos monómeros sea diferente a la mezcla formada por los dos homopolímeros. Posteriormente, Marvel⁸ y Staudinger⁹ estudiaron la copolimerización de olefinas con dióxido de azufre y, mientras el primero prueba la estructura copolimérica mediante estudios de degradación, el segundo concluye que no existe ninguna relación entre la facilidad con que un monómero homopolimeriza o copolimeriza. En 1936 se señala¹⁰ que la composición de los copolímeros depende de la mezcla de monómeros y, en 1944, se muestra que la composición de un copolímero^{11,12} puede predecirse a partir de las relaciones de reactividad de los radicales en propagación con los monómeros, siendo en 1947 cuando Alfrey y Price¹³ introducen la teoría semicuantitativa que predice las relaciones de reactividad a partir de parámetros de polaridad y resonancia asignados a cada monómero.

La introducción del 2-2' azobisisobutironitrilo como iniciador¹⁴ simplificó los estudios cinéticos de polimerización, ya que no presenta reacciones de transferencia como los peróxidos, y el uso de iniciadores marcados con ^{14}C permitió¹⁵ distinguir los dos mecanismos de terminación: transferencia de hidrógeno o por combinación de los radicales en propagación. La polimerización fotoiniciada y la medida de la velocidad de polimerización en los distintos períodos de luz y oscuridad, permitió determinar las constantes de propagación y terminación¹⁶. Por otra parte, se observó que la reacción de despolimerización de monómeros vinílicos es una reacción en cadena¹⁷, y que en presencia de radicales libres la polimerización y la despolimerización conducen al mismo estado de equilibrio¹⁸, señalándose la importancia de la temperatura techo de polimerización¹⁹.

En 1961, North y Reed²⁰ demostraron que en polimerización radical la etapa de terminación está controlada por difusión desde el comienzo de la reacción, siendo la difusión de segmento de final de cadena el factor controlante de la terminación a bajos grados de conversión.

En 1963 se observó que el medio en que se efectúa una reacción de polimerización radical afecta a los valores de la velocidad de polimerización²¹. La determinación mediante medidas con el sector rotatorio de los coeficientes cinéticos de las diferentes etapas de polimerización permitió establecer que la velocidad de iniciación es independiente del medio de reacción, la constante de terminación es proporcional a la fluidez del medio, mientras que el pequeño efecto sobre la constante de propagación es atribuido a la formación de complejos entre el disolvente y el radical en propagación²².

En 1969, Ito y Otsu²³ observaron que, en las reacciones de copolimerización del metacrilato-estireno, el disolvente en que se efectúa la reacción modifica no solo la velocidad de reacción sino también la composición de los copolímeros. Las diferentes teorías que tratan de explicar los cambios que se producen en los valores de las relaciones de reactividad al variar el disolvente han sido recopiladas por Plochocka²⁴.

Simultáneamente al descubrimiento del efecto de los disolventes en las reacciones de homo y copolimerización, se observó que cuando una reacción de homopolimerización de monómeros polares se efectúa en presencia de un ácido de Lewis se produce un aumento de la velocidad como consecuencia de la formación de un complejo entre el grupo polar del monómero y el haluro metálico²⁵. En 1967, Hirooka *et al.*²⁶ observaron que cuando se realiza una copolimerización de un monómero aceptor con un monómero donador en presencia de un ácido de Lewis se forma un copolímero alternante. Este comportamiento ha sido puesto de manifiesto en numerosos trabajos, atribuyendo su formación a tres tipos diferentes de mecanismos²⁷.

Los estudios cinéticos de homopolimerización, normalmente, se realizaban a bajos grados de conversión hasta que, a finales de los años setenta, se manifestó un gran interés por conocer el comportamiento cinético de la polimerización hasta elevados grados de conversión, con el fin de poder planificar condiciones de reacción que permitan obtener un determinado producto.

Los trabajos de Cardenas y O'Driscoll²⁸, Marten y Hamielec²⁹, Tulig y Tirrell³⁰ describen modelos cinéticos diferentes que permiten fijar adecuadamente no solo la conversión frente al tiempo, sino también la evolución del peso molecular, y su distribución, del polímero obtenido. Simultáneamente, o en años inmediatamente posteriores, se desarrollaron nuevos métodos analíticos que permitieron determinar los coeficientes individuales de las distintas etapas de polimerización³¹ en todo el intervalo de conversiones, lo que ha servido para completar o confirmar las teorías existentes.

Los estudios cinéticos de copolimerización radical a bajos grados de conversión son escasos, ya que en las reacciones de copolimerización las investigaciones desarrolladas se han encaminado a lograr información de la naturaleza del copolímero resultante, tanto desde un aspecto composicional como desde un aspecto microestructural y/o microconfiguracional. No obstante, las técnicas analíticas mencionadas anteriormente permiten determinar los coeficientes individuales de las diferentes etapas de la copolimerización. Sin embargo, el problema surge cuando se trata

de interpretar esos coeficientes. Clásicamente, la etapa de propagación en copolimerización se ha descrito en función del modelo terminal, el cual es, a su vez, capaz de describir la composición y distribución de secuencias de más del 90% de los sistemas estudiados³².

Sin embargo, en 1985, Fukuda *et al.*³³ demostraron que el modelo terminal es inadecuado para describir la variación del valor de la constante de propagación con la fracción molar de monómeros en la alimentación. Posteriores trabajos confirmaron estos resultados³⁴. En todos los casos, esta aparente anomalía ha sido explicada considerando un efecto de la penúltima unidad sobre la reactividad del final de cadena. Pero además, estos problemas se resaltan si se considera, como ha demostrado Harwood³⁵, que, aunque la distribución de secuencias de un determinado sistema varía con la composición monomérica en la alimentación y sus valores difieren según sea el disolvente en que se ha realizado la copolimerización, esta distribución de secuencias no varía con el disolvente cuando se considera en función de la composición del copolímero. Harwood³⁵ sugiere que este fenómeno es causado como consecuencia de que, en las reacciones de copolimerización efectuadas en disolución, se produce una adsorción preferencial de los monómeros sobre el ovillo polimérico, de tal forma que la concentración de monómeros en la disolución global es diferente a la concentración de monómeros que rodea el radical en crecimiento.

Por tanto, el problema que se plantea es el de encontrar un modelo cinético que modifique o reemplace el viejo modelo terminal de Mayo-Lewis y que sea capaz de explicar adecuadamente los datos de composición, distribución de secuencias y variaciones de velocidad. Pero obviamente, antes de proponer un modelo capaz de reconciliar las anomalías apuntadas, se necesita realizar trabajo experimental para clarificar el efecto del disolvente sobre los parámetros de velocidad de copolimerización, y para la total comprensión del efecto penúltimo y del efecto de adsorción preferencial.

Uno de los objetivos de esta Memoria es aportar nuevos datos sobre los fenómenos apuntados anteriormente. Para ello, se han determinado las relaciones de

reactividad, que condicionan la composición y la distribución de secuencias, de diversos pares de copolímeros y se han determinado los valores de los coeficientes cinéticos que condicionan la variación de la conversión frente al tiempo de reacción, interpretándose los datos obtenidos a partir del modelo terminal y penúltimo de copolimerización.

Teniendo en cuenta que, para lograr una correcta interpretación de los valores de los coeficientes cinéticos de copolimerización, es necesario conocer los valores de dichos coeficientes para las reacciones de homopolimerización, en el primer capítulo de esta Memoria se aborda el estudio de la homopolimerización de los monómeros implicados. Posteriormente, en un segundo capítulo, se realizan estudios de la variación de composición del copolímero en función de la variación de la composición monomérica en la alimentación, para diversos sistemas formados por metacrilato de metilo y monómeros acrílicos, y por metacrilato de metilo y monómeros derivados del ácido itacónico. Un tercer capítulo describe la cinética de copolimerización de estos sistemas a bajos grados de conversión, e interpreta mecanísticamente los coeficientes cinéticos obtenidos.

Un segundo objetivo de esta Memoria consiste en prever la evolución de la composición, distribución de secuencias, cinética de copolimerización y propiedades de copolímeros obtenidos a elevados grados de conversión, a partir de los parámetros obtenidos a bajos grados de conversión. Para lograr este objetivo se han realizado una serie de experiencias que permiten obtener copolímeros en un amplio intervalo de conversiones, utilizando diferentes composiciones monoméricas en la alimentación. Estos estudios se encuentran reflejados en las partes finales del segundo y tercer capítulo.

Finalmente, en el cuarto capítulo se recogen los estudios de temperatura de transición vítrea de los copolímeros obtenidos a bajos grados de conversión y las previsiones que a partir de ellos pueden hacerse de la variación de la temperatura de transición vítrea a lo largo de todo el proceso de copolimerización.

CAPITULO I
HOMOPOLIMERIZACION

I.1. INTRODUCCION

La velocidad de crecimiento en cadena en un sistema de polimerización controla no solo la velocidad de conversión de monómero a polímero sino, además, la distribución de peso molecular del polímero producido. A pesar de su importancia, la constante de propagación es un parámetro difícil de determinar cuantitativamente. Una revisión de los datos descritos en la bibliografía y recogidos en el *Polymer Handbook*³⁶ indica la gran dispersión de valores para monómeros tan ampliamente estudiados como el estireno o el metacrilato de metilo. Los datos de otros monómeros tienen mayor incertidumbre, si es que están estudiados. Estos hechos han permitido afirmar que "los resultados obtenidos siempre pueden aparentemente justificarse comparándolos con unos datos, aunque se ignoren otros"³⁷.

La dispersión de datos surge como consecuencia de las irregularidades de los métodos empleados en su determinación. Así, por ejemplo, la técnica del sector rotatorio conduce a la medida de la relación k_p/k_t , siendo k_p y k_t , las constantes de las reacciones de propagación y terminación, respectivamente. Esta relación, unida a la información de experimentos realizados en estado estacionario que conducen a la determinación de $k_p/k_t^{1/2}$, permite conocer las constantes individuales. El procedimiento es tedioso, necesita múltiples y separadas experiencias y depende de suposiciones hechas con respecto a las reacciones de terminación y transferencia³⁸. Actualmente, nuevas y modernas técnicas permiten determinar los parámetros cinéticos más directamente y, aparentemente, con mayor seguridad^{31,37}.

A pesar del gran número de determinaciones de parámetros cinéticos realizados para el metacrilato de metilo, la dispersión de valores es muy amplia. Recientemente se ha creado un Grupo de Trabajo en la IUPAC sobre "Modeling of Free Radical Polymerization Kinetics and Processes", el cual, comparando los resultados obtenidos por diversas técnicas, solo ha encontrado concordancia entre los valores de la constante de propagación en el estireno³⁸.

En el caso del metacrilato de metilo, Mahabadi y O'Driscoll³⁹ propusieron en 1977 la siguiente relación,

$$k_p (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) = 4.92 \cdot 10^5 \exp \left(- \frac{4353 (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})}{RT} \right) \quad [1]$$

Un trabajo más reciente⁴⁰ propone que, entre 25°C y 80°C, la constante de propagación puede expresarse como,

$$k_p (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) = 2.39 \cdot 10^6 \exp \left(- \frac{5300 (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})}{RT} \right) \quad [2]$$

El grupo de trabajo de la IUPAC indica³⁸ que el coeficiente de terminación, k_t , puede ser función de alguna o de todas las siguientes variables: la fracción en volumen de polímero, el peso molecular de la matriz polimérica y del grado de polimerización de los dos radicales en crecimiento que, por reacción entre ellos, producen la reacción de terminación. A bajas conversiones, es decir, para pequeñas fracciones en volumen de polímero, la velocidad de terminación está fundamentalmente determinada por la difusión de segmentos que solo depende de la longitud de la cadena. Valores para k_t a 50°C y 60°C determinados mediante Polimerización Espacial Intermitente⁴¹ son:

$$k_{t, 50^\circ\text{C}} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) = 3.29 \cdot 10^7 (1+x) \quad [3]$$

$$k_{t, 60^\circ\text{C}} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) = 3.4 \cdot 10^7 (1+x) \quad [4]$$

siendo x la fracción de terminación que se produce mediante desproporción.

Solamente están descritas dos determinaciones de k_p y k_t para el metacrilato de *n*-butilo³⁶ a 30°C y, recientemente, mediante polimerización por láser de pulsos, O'Driscoll *et al.*⁴² han establecido la variación de k_p con la temperatura, la cual viene expresada por la relación:

$$k_p (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) = 3.34 \cdot 10^6 \exp \left(- \frac{5570 (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})}{RT} \right) \quad [5]$$

Los datos sobre polimerización de acrilatos son pocos y contradictorios. Así, en el caso del acrilato de metilo³⁶ los valores existentes de la constante de propagación aumentan su valor al hacerlo la temperatura de polimerización, mientras que la constante de terminación parece disminuir con la temperatura de polimerización, lo cual no tiene ningún sentido físico ya que daría lugar a una energía de activación negativa.

En el caso del acrilato de n-butilo, en el Polymer Handbook³⁶, existen solamente cuatro valores, contradictorios entre sí. Recientemente, O'Driscoll *et al.*⁴³ han puesto de manifiesto la dificultad de obtener valores de la constante de propagación para la polimerización del acrilato de metilo y la polimerización de acrilato de n-butilo, llegando a la conclusión de que, a 40°C,

$$k_p \text{ acrilato de metilo } (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) > 3400 \quad [6]$$

y,

$$k_p \text{ acrilato de n-butilo } (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) > 2800 \quad [7]$$

Buback *et al.*⁴⁴ han realizado últimamente un estudio de la cinética de polimerización del acrilato de n-butilo y, combinando una serie de técnicas, (experimentos en estado estacionario, experimentos inducidos por láser y experimentos de polimerización con láser de pulsos), han determinado los valores de k_p en función de la temperatura, oscilando entre $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C y $7.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ a 80°C. A pesar de la variación de k_p con la temperatura, Buback *et al.*⁴⁴ no observaron ninguna variación con la temperatura para el parámetro k_p/k_t .

El estudio de las reacciones y de los coeficientes cinéticos de la polimerización de los itaconatos de dialquilo es muy reciente y los primeros trabajos aparecieron a finales de los años 80. A pesar del carácter voluminoso de sus sustituyentes, estos

monómeros son capaces de polimerizar con elevadas velocidades de polimerización y pesos moleculares relativamente altos. Los coeficientes cinéticos de este tipo de monómeros se han determinado mediante espectroscopía de spin electrónico y sus valores son muy inferiores a los que se obtienen con los monómeros tradicionales^{45,46,47,48} y, como Otsu *et al.*⁴⁹ han señalado, la elevada reactividad de los dialquilitaconatos es consecuencia de que los valores k_t son suficientemente pequeños como para compensar los bajos valores de k_p . Sin embargo, como ha destacado el Grupo de Trabajo de la IUPAC³¹, existe una mala correlación entre los valores de k_p determinados a bajos grados de conversión con espectroscopía de spin electrónico y los determinados por métodos convencionales³⁸. Este problema⁵⁰ puede deberse a:

- la baja población de radicales libres que puede dar lugar a errores experimentales elevados,
- a dificultades de calibrado,
- a que la población de radicales libres medidos por espectroscopía de spin electrónico pueda diferir de la determinada por los métodos convencionales de medir el coeficiente de propagación.

Teniendo en cuenta los precedentes de inseguridad en las determinaciones de los valores de los parámetros cinéticos, en este Capítulo se aborda la determinación de la constante global de polimerización, de las velocidades de iniciación de monómeros metacrílicos, acrílicos e itaconatos con sustituyentes metílicos y butílicos en sus grupos ester. Estas determinaciones son necesarias para esclarecer el mecanismo cinético de copolimerización y, al mismo tiempo, permiten realizar un estudio comparativo entre la estructura monomérica y su reactividad química.

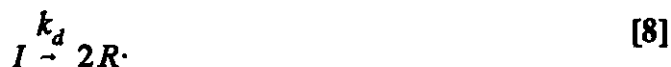
I.2. FUNDAMENTO TEORICO

I.2.1. CINETICA DE POLIMERIZACION

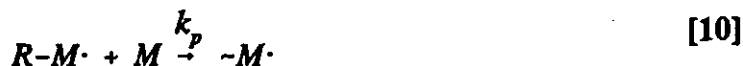
Los procesos de polimerización radical son los más importantes desde un punto de vista comercial y los más minuciosamente investigados. Ello es debido, entre otras razones, a que se obtienen polímeros con alto peso molecular, los cuales son fáciles de sintetizar y de controlar.

La velocidad global de polimerización en una polimerización radical está definida como un balance de varios procesos elementales, los cuales consisten en reacciones de iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena, según el siguiente esquema:

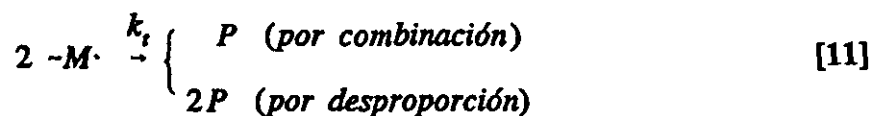
Iniciación

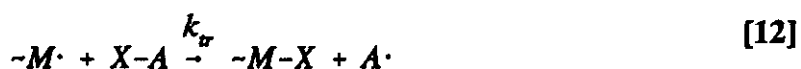


Propagación



Terminación



Transferencia de cadenaTerminación por radicales primarios

donde I, M, P y X-A son el iniciador, monómero, polímero y sustancias a las cuales sucede la transferencia de cadena, (como por ejemplo, el disolvente, monómero, iniciador, polímero y otras implicadas en el sistema de polimerización), y R·, -M· y A· son el radical primario, radical en propagación y radical producido por X-A, respectivamente. k_d , k_i , k_p , k_t , k_{tr} y k_{tp} representan las constantes de velocidad de descomposición del iniciador, adición del radical primario al monómero, propagación, terminación bimolecular incluyendo la combinación y la desproporción, transferencia de cadena, y de terminación por radicales primarios, respectivamente.

Las velocidades de iniciación, propagación y terminación bimolecular están dadas como sigue:

1.- Si la adición de radicales primarios al monómero es mucho más rápida que la formación de radicales primarios, la velocidad de iniciación, R_i , es igual a la velocidad de descomposición del iniciador, R_d ,

$$R_i = R_d = 2fk_d[I] \quad [14]$$

donde f es el factor de eficacia.

2.- Si la longitud de cadena es lo suficientemente larga como para considerar que prácticamente todo el monómero se consume en la etapa de propagación,

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M\cdot][M] \quad [15]$$

3.- Entonces, bajo condiciones de polimerización apropiadas las reacciones de transferencia de cadena son impedidas y la terminación bimolecular ocurre de forma predominante a la terminación de radicales primarios,

$$R_t = -\frac{d[M\cdot]}{dt} = k_t[M\cdot]^2 \quad [16]$$

En un sistema de polimerización radical homogéneo la concentración de radicales en propagación aumenta inicialmente y, en un pequeño intervalo de tiempo, se alcanza un valor constante, (estado estacionario), lo que significa que cada uno de los radicales presentes en el medio de reacción se forman a igual velocidad que se destruyen.

Teniendo en cuenta la condición del estado estacionario, puede escribirse:

$$-\frac{d[M\cdot]}{dt} = R_i - R_t = 2fk_d[I] - k_t[M\cdot]^2 = 0 \quad [17]$$

que reagrupándose queda,

$$[M\cdot] = \frac{(2fk_d[I])^{1/2}}{k_t^{1/2}} \quad [18]$$

Por sustitución de la ecuación [18] en la ecuación [15], se obtiene la expresión más conocida para la velocidad en una polimerización ideal de radicales libres,

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (2fk_d[I])^{1/2} [M] \quad [19]$$

Cuando la polimerización se lleva a cabo a bajos grados de conversión se puede

suponer que la concentración de iniciador permanece constante, debido a que esta varía de forma exponencial, de la siguiente manera:

$$[I] = [I_0] \exp(-k_d t) \quad [20]$$

siendo t el tiempo de reacción. Teniendo en cuenta este hecho, la ecuación [19] puede integrarse dando como resultado:

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (2fk_d[I])^{1/2} t \quad [21]$$

donde $[M_0]$ es la concentración inicial de monómero y $[M]$ la concentración de monómero a un tiempo t .

La ecuación [21] puede ponerse en función de la conversión, definida ésta como $x = ([M_0] - [M]) / [M_0]$,

$$-\ln(1-x) = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (2fk_d[I])^{1/2} t \quad [22]$$

Si la polimerización se realiza a bajas conversiones, y el valor de x es lo suficientemente pequeño, se puede realizar un desarrollo en serie de Taylor para incrementos finitos, transformando la ecuación en:

$$x = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (2fk_d[I])^{1/2} t \quad [23]$$

a partir de la cual se obtiene experimentalmente la constante global de polimerización.

1.2.2. DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE INICIACION

La determinación de R_i se puede realizar, entre otras formas, mediante medidas de períodos de inducción en la polimerización, utilizando para ello inhibidores. Inhibidor es aquella sustancia que, al reaccionar con los radicales libres formados en la reacción de iniciación, da lugar a especies inactivas.

La reacción de iniciación, al ser la concentración de inhibidor más pequeña que la de iniciador, tiene lugar cuando se ha consumido todo el inhibidor, por tanto, la polimerización puede luego continuar a la misma velocidad que la que ocurre en ausencia de inhibidor. Para que esto suceda se supone:

1.- que los productos de la reacción de inhibición son inactivos,

2.- que la disminución de la concentración de iniciador es despreciable, en cuyo caso el esquema cinético puede ser el indicado para una polimerización simple, (ecuaciones [8] a [13]), con la siguiente modificación:

∴

∴ Iniciación



donde Inh es el inhibidor y k_A la constante de velocidad de inhibición.

Si se considera la condición de estado estacionario para los radicales primarios, tendremos:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = R_i - k_A[Inh][R\cdot] - k_t[M][R\cdot] = 0 \quad [25]$$

por lo tanto,

$$[R\cdot] = \frac{R_i}{k_A[Inh] + k_t[M]} \quad [26]$$

Si $k_A \gg k_i$ la ecuación [26] se transforma en:

$$[R\cdot] = \frac{R_i}{k_A [Inh]} \quad [27]$$

Por otra parte, la velocidad con que se consume el inhibidor es:

$$-\frac{d[Inh]}{dt} = k_A [Inh][R\cdot] \quad [28]$$

y sustituyendo $[R\cdot]$ por su valor se obtiene,

$$-\frac{d[Inh]}{dt} = R_i \quad [29]$$

cuya integración conduce a,

$$[Inh]_0 - [Inh] = R_i t \quad [30]$$

por lo que la velocidad de iniciación podrá calcularse mediante una representación de la variación de la concentración de inhibidor frente al tiempo de reacción.

Si, como se ha supuesto, la reacción de iniciación comienza cuando toda la concentración de inhibidor se ha consumido, la determinación del período de inhibición a diversas concentraciones de inhibidor permite evaluar la velocidad de iniciación mediante la expresión:

$$R_i = \frac{[Inh]}{t_{inh}} \quad [31]$$

I.3. PARTE EXPERIMENTAL

I.3.1. REACTIVOS

I.3.1.1. MONOMEROS

I.3.1.1.1. Purificación de metacrilato de metilo, MMA

Metacrilato de metilo (Merck) se purificó eliminando el inhibidor, para lo cual el monómero fue lavado sucesivas veces con una solución acuosa al 5% de hidróxido sódico y, posteriormente, con agua destilada. Se secó sobre cloruro cálcico anhidro, se destiló a presión reducida y se redestiló en línea de alto vacío ($<10^4$ mbar). El monómero así purificado se conservó a baja temperatura y al abrigo de la luz hasta su utilización en las reacciones correspondientes.

I.3.1.1.2. Purificación de metacrilato de n-butilo, MBU

Metacrilato de n-butilo (Merck) se purificó eliminando el inhibidor, para lo que se utilizó el mismo procedimiento empleado en la purificación de MMA.

I.3.1.1.3. Purificación de acrilato de metilo, MA

Acrilato de metilo (Merck) se purificó eliminando el inhibidor, para lo que se utilizó el mismo procedimiento empleado en la purificación de MMA.

I.3.1.1.4. Purificación de acrilato de n-butilo, ABU

Acrilato de n-butilo (Merck) se purificó eliminando el inhibidor, para lo que se utilizó el mismo procedimiento empleado en la purificación de MMA.

1.3.1.1.5. Purificación de itaconato de dimetilo, DMI

Itaconato de dimetilo (Aldrich) se purificó mediante destilación a presión reducida. Se conservó a baja temperatura y al abrigo de la luz hasta su utilización en las reacciones correspondientes.

1.3.1.1.6. Purificación de itaconato de di-n-butilo, DBI

Itaconato de di-n-butilo (ICN Flow) se purificó mediante destilación a presión reducida siguiendo igual procedimiento que para DMI.

1.3.1.2. INICIADOR

El iniciador, 2,2'-azobisisobutironitrilo, AIBN, (Merck), se purificó por recristalización en metanol. Los cristales resultantes se secaron a vacío hasta peso constante y se guardaron en nevera y al abrigo de la luz. Su punto de fusión es $104 \pm 1^\circ\text{C}$.

1.3.1.3. DISOLVENTES

Benceno (Merck para análisis) fue secado con tamices moleculares de 4Å.

Acetona (Quimicen) y Metanol (Normasolv) se utilizaron directamente como se sirvieron.

1.3.1.4. INHIBIDOR

El inhibidor, 2,2-difenil-1-picrilhidracilo, DPPH, (Fluka), se utilizó como se sirvió.

1.3.2. REACCIONES DE HOMOPOLIMERIZACION

Las diferentes reacciones de homopolimerización se siguieron por alguno de los siguientes métodos: dilatometría y gravimetría.

Dilatometría

Se empleó un dilatómetro de vidrio Pyrex en el que se introdujo el volumen necesario de una solución de iniciador en acetona para obtener la concentración adecuada del mismo para cada caso. La acetona se eliminó posteriormente por evaporación mediante alto vacío. Seguidamente, se añadió el volumen correspondiente de una disolución de monómero en benceno cuya concentración total fue, según los casos, de 3 ó 5 mol/L. La mezcla se desgasificó en la línea de alto vacío mediante repetidos ciclos de congelación, evacuación y descongelación.

Las medidas dilatométricas permiten determinar la variación del volumen del sistema con el tiempo de reacción y, como es bien conocido, el porcentaje de conversión es proporcional a la variación de volumen por unidad de masa del monómero:

$$x = \phi_D \Delta V \quad [32]$$

donde x es la conversión, ΔV es el cambio de volumen y ϕ_D es el denominado coeficiente dilatométrico que depende de la densidad del monómero y del polímero.

Se realizaron al menos experiencias duplicadas, midiéndose la variación de altura del tubo capilar con el tiempo de reacción mediante un catetómetro de precisión. La conversión final se determinó gravimétricamente. Con estos datos se determinó, en cada caso, el coeficiente dilatométrico.

Gravimetría

Se emplearon ampollas de vidrio Pyrex, que se cargaron de la forma indicada en las experiencias dilatométricas. Las reacciones de homopolimerización se realizaron, para cada monómero, a distintos tiempos de reacción.

Todas las reacciones, ya sea por el método dilatométrico o por el gravimétrico, se efectuaron en un baño termostatzado a $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Los homopolímeros obtenidos se aislaron mediante precipitación en exceso de metanol. En el caso de los poliitaconatos, el metanol contenía una pequeña proporción de agua destilada (10%, v/v). Una vez filtrados se secaron a temperatura ambiente y alto vacío hasta peso constante. La conversión se determinó gravimétricamente.

1.3.3. REACCIONES DE HOMOPOLIMERIZACION EN PRESENCIA DE INHIBIDOR

La velocidad de iniciación se determinó realizando la polimerización por vía dilatométrica o gravimétrica en presencia de inhibidor.

Los sistemas de reacción, conteniendo 3 mol/L de monómero y distintas concentraciones de inhibidor, se prepararon añadiendo volúmenes determinados de una disolución de concentración conocida de DPPH en benceno. El llenado del dilatómetro y de las ampollas se realizó de igual manera que para las homopolimerizaciones realizadas en ausencia de inhibidor.

Las reacciones de homopolimerización se realizaron en un baño termostatzado a $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Los homopolímeros obtenidos se aislaron y secaron de la manera descrita anteriormente, y su conversión se determinó gravimétricamente.

Dilatométricamente, el tiempo de inhibición se determinó extrapolando a conversión cero la curva experimental conversión-tiempo.

Gravimétricamente el tiempo de inhibición se precisó por el método de sustracción⁵¹, en el que, para un determinado valor de conversión, se considera la diferencia entre el tiempo de reacción del sistema en presencia y ausencia de inhibidor.

I.4. ESTUDIO CINETICO DE LAS REACCIONES DE HOMOPOLIMERIZACION

I.4.1. HOMOPOLIMERIZACION DE MMA

Las reacciones de homopolimerización de metacrilato de metilo se siguieron mediante dilatometría y gravimetría, para distintas concentración de iniciador y una concentración de monómero de 3 mol/L. En la Figura 1 se representa la conversión frente al tiempo de reacción. De la pendiente correspondiente se obtiene la respectiva constante global de polimerización, $k_p/k_t^{1/2} (2fk_d)^{1/2}$, multiplicada por la raíz cuadrada de la concentración del iniciador, según la ecuación [23]. Los valores obtenidos para la constante global de polimerización en las distintas reacciones de homopolimerización se muestran en la Tabla 1.

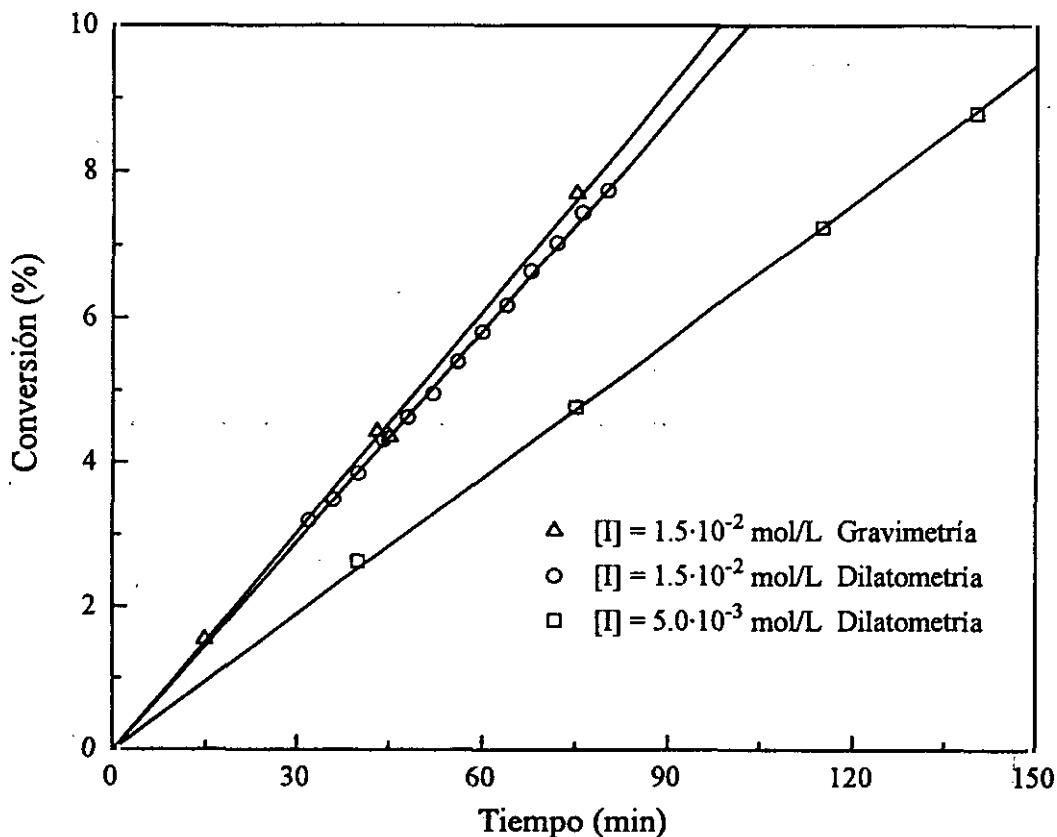


Figura 1. Conversión frente al tiempo en la homopolimerización de MMA

Los valores obtenidos para la relación de constantes es del mismo orden en todos los casos, independientemente de la concentración de iniciador y del método de análisis empleado.

Tabla 1

Constantes de velocidad de la homopolimerización de MMA para las distintas series

Serie	$[I] \cdot 10^2$ (mol/L)	$k_p/k_t^{1/2} (2fk_d)^{1/2} \cdot 10^4$ (mol ^{1/2} ·L ^{-1/2} ·s ⁻¹)
Dilatometría	1.5	1.32
Gravimetría	1.5	1.40
Gravimetría	0.5	1.48

Las reacciones de homopolimerización en presencia de inhibidor se realizaron como se describe en el apartado I.3.3..En la Figura 2 se muestra la conversión frente al tiempo para distintas concentraciones de inhibidor.

Como se puede observar en dicha figura, después de un determinado período de tiempo en que se consume el inhibidor, el MMA comienza a polimerizarse a idéntica velocidad que la muestra que no contiene inhibidor, es decir, las pendientes son prácticamente paralelas. Para cada concentración de inhibidor, la extrapolación de las curvas conversión-tiempo a conversión cero determina el valor del tiempo de inhibición.

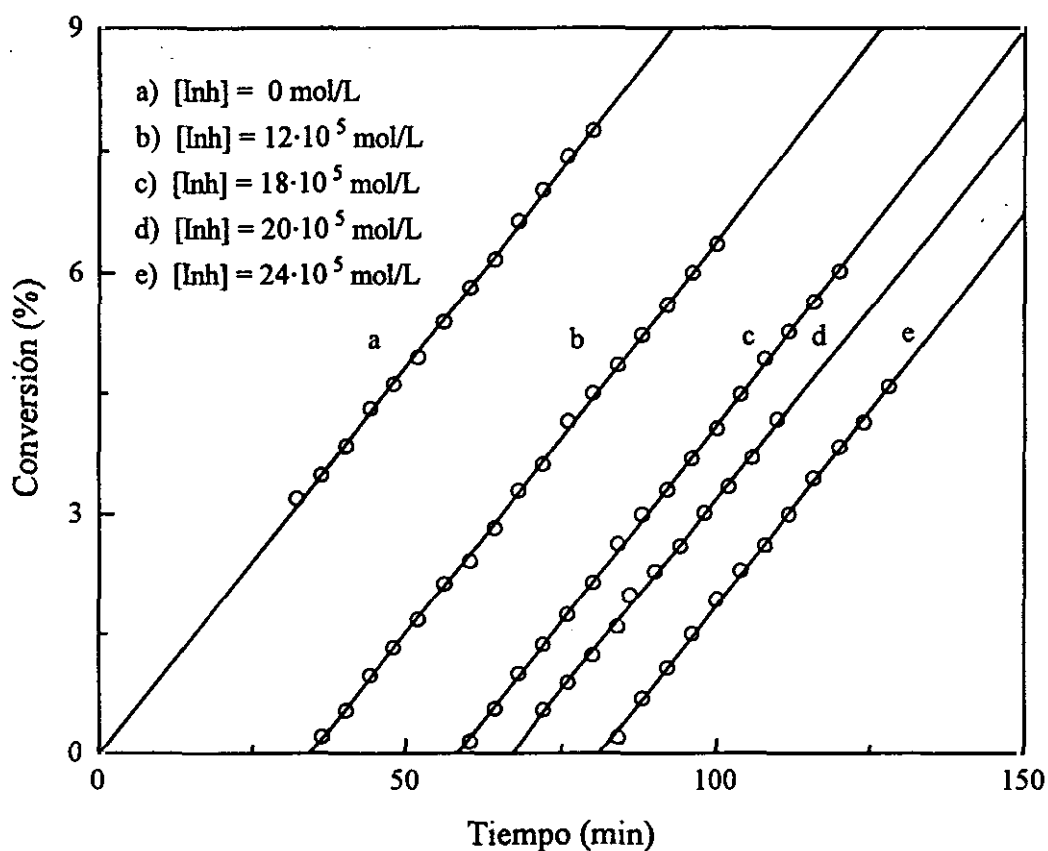


Figura 2. Conversión frente al tiempo en la homopolimerización del MMA en presencia de DPPH

Los valores de concentración de DPPH y los períodos de inducción se encuentran recogidos en la Tabla 2 y su representación en la Figura 3.

Tabla 2

Concentración de inhibidor y tiempo de inhibición

$[DPPH] \cdot 10^5$ (mol/L)	tiempo _{inh} (s)
24	4860
20	4020
18	3480
12	2040

De la pendiente de la Figura 3, cuyo valor es $5.07 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, se obtiene la velocidad de iniciación cuando se emplea una concentración de iniciador de $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Por tanto, el valor de $2fk_d$ para la polimerización de MMA es $3.38 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

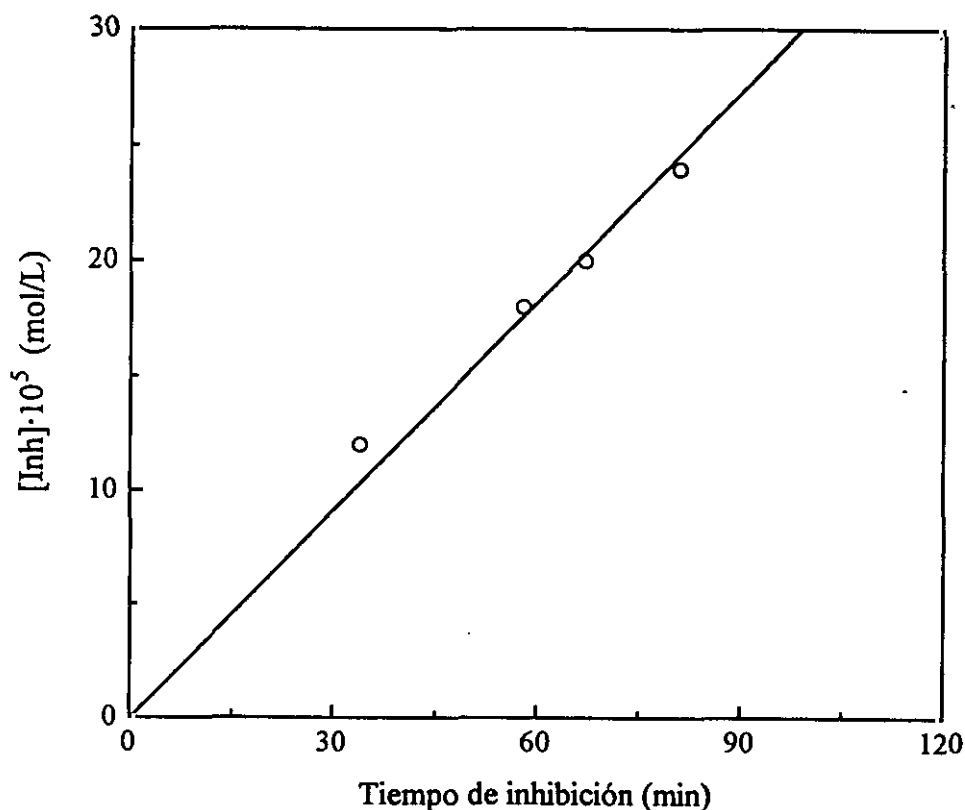


Figura 3. Concentración de inhibidor frente al tiempo de inhibición

Una vez determinada R_i , se evaluó el valor de la relación $k_p/k_t^{1/2}$ a partir de la constante global de polimerización. Su valor promedio fue $0.076 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$. Dicho valor está en concordancia con el valor de $0.070 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ dado por Mackay⁵² y el de $0.087 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ dado por Estmond³⁷.

1.4.2. HOMOPOLIMERIZACION DE MBU

Las reacciones de homopolimerización de metacrilato de n-butilo se siguieron mediante gravimetría. Los datos de conversión y de tiempos de reacción se recogen en la Tabla 3 y se representan en la Figura 4. Del valor de la pendiente dividida por la raíz

cuadrada de la concentración de iniciador, $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, se obtiene el valor de la constante global de polimerización, que es $2.64 \cdot 10^{-4}$ mol^{1/2}·L^{-1/2}·s⁻¹.

Tabla 3

Valores de conversión frente al tiempo

Conversión (%)	tiempo (s)
4.0	1200
5.6	1800
7.2	2400
11.9	3600

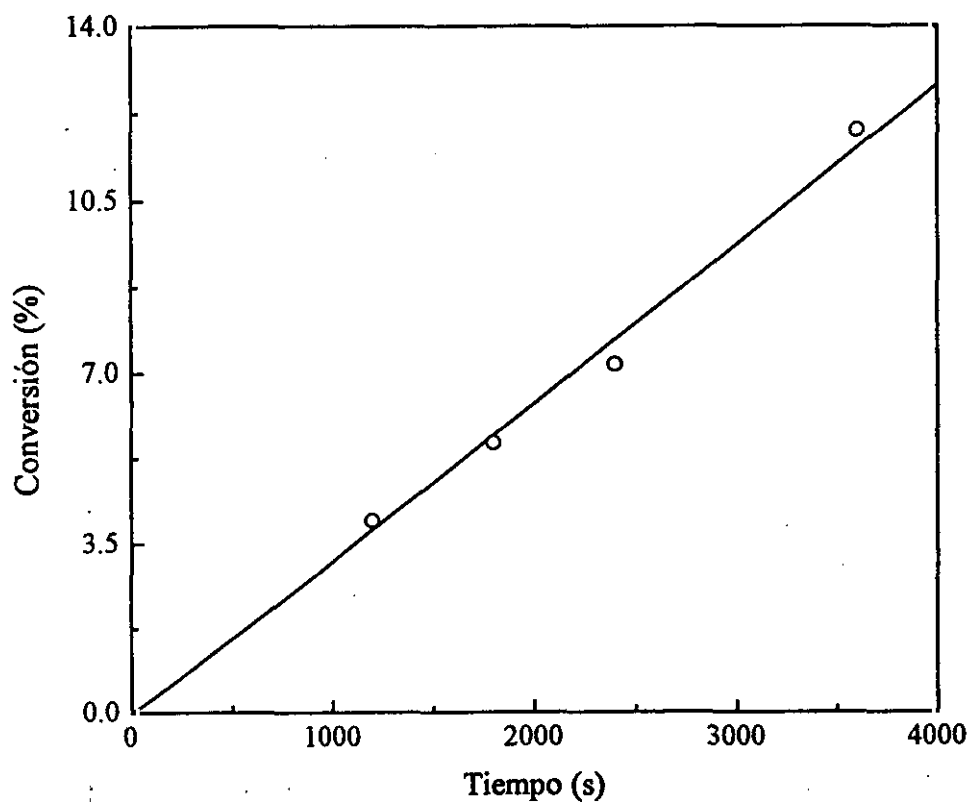


Figura 4. Conversión frente al tiempo en la homopolimerización de MBU

La velocidad de iniciación se determinó mediante gravimetría, siguiendo el método de inhibición, en las condiciones experimentales descritas anteriormente. Los datos de la concentración de inhibidor y los tiempos de inhibición de las distintas homopolimerizaciones se encuentran en la Tabla 4 y su representación en la Figura 5.

Tabla 4
Concentración de inhibidor y tiempo de inhibición

$[\text{DPPH}] \cdot 10^5$ (mol/L)	tiempo _{inh} (s)
20	4865
15	3711
10	3091
5	1430

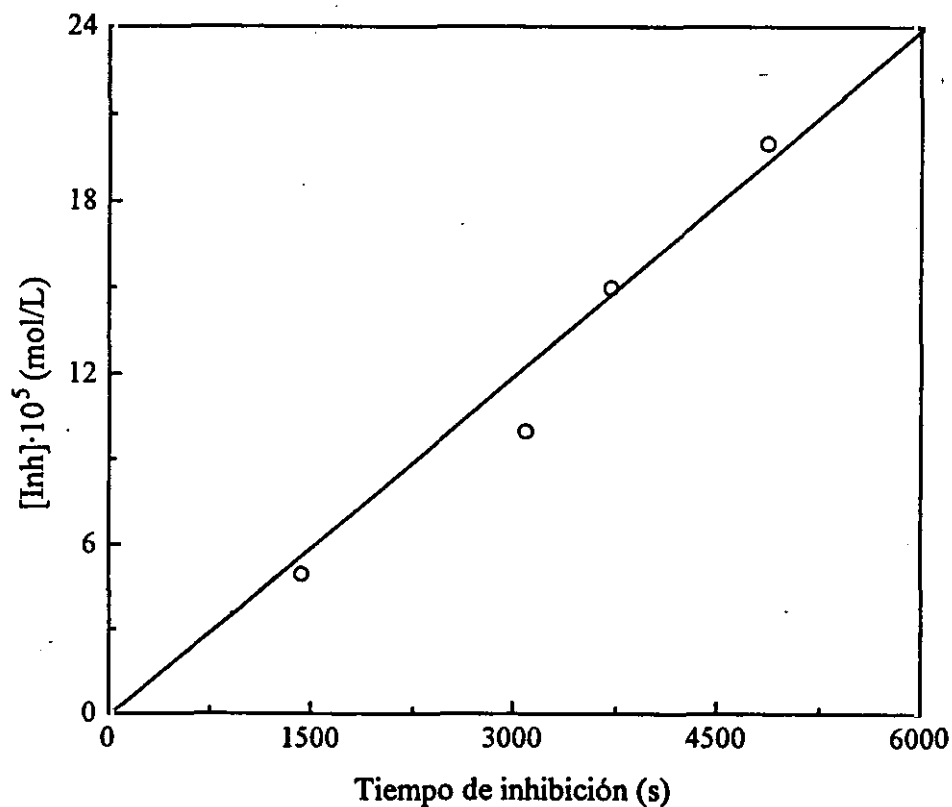


Figura 5. Concentración de inhibidor frente al tiempo de inhibición

De la relación entre la pendiente y la concentración de AIBN, $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, se obtiene un valor de $2.67 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para $2fk_d$. Por tanto, la relación $k_p/k_t^{1/2}$ alcanza el valor $0.162 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, que está en relación con el de $0.114 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ que da Plate⁵³ a 30°C.

I.4.3. HOMOPOLIMERIZACION DE MA

Las reacciones de homopolimerización de acrilato de metilo se siguieron mediante gravimetría. Los datos de conversión y tiempo se recogen en la Tabla 5 y su representación se encuentra en la Figura 6.

Del tratamiento correspondiente se obtiene el valor de la constante global de polimerización, resultando $1.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabla 5
Valores de conversión frente al tiempo

Conversión (%)	tiempo (s)
3.2	300
4.2	360
6.9	720
9.1	840
11.5	1080

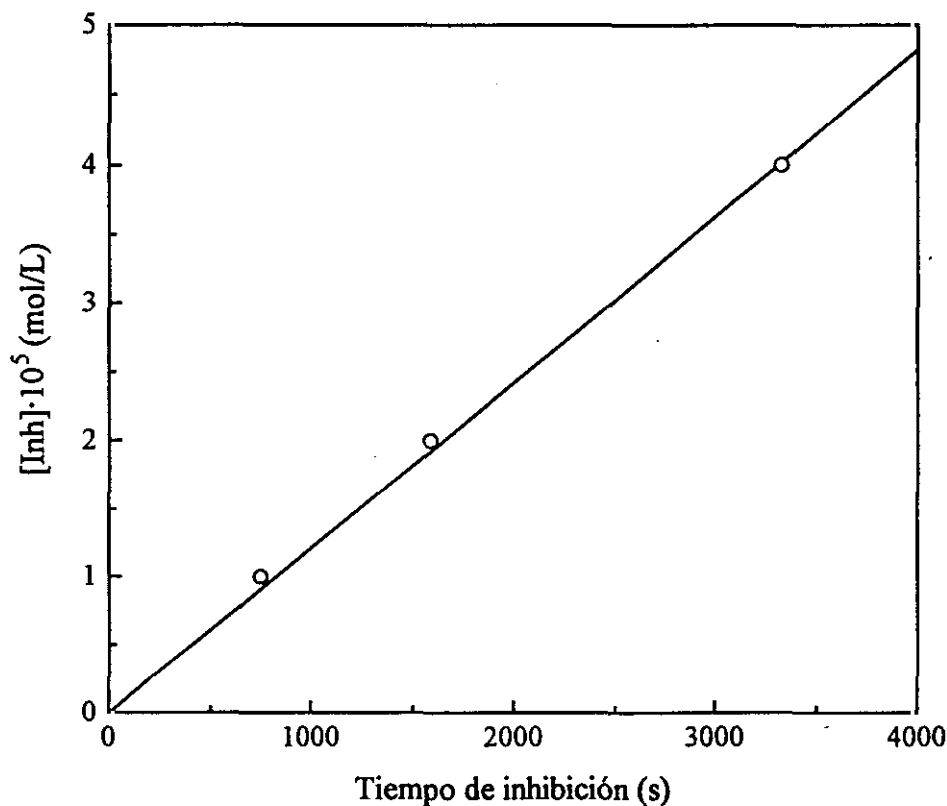


Figura 7. Concentración de inhibidor frente al tiempo de inhibición

De la relación entre la pendiente y la concentración de AIBN, $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, se obtiene el valor de $2.41 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para $2fk_d$. Por tanto, la relación $k_p/k_t^{1/2}$ tiene como valor $0.954 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, concordante con los de 0.833 y $0.959 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ dados en la literatura^{54,55}.

1.4.4. HOMOPOLIMERIZACION DE ABU

Las reacciones de homopolimerización de acrilato de n-butilo se evaluaron mediante gravimetría, empleándose distintos tiempos de reacción. Los datos de conversión y tiempo se recogen en la Tabla 7 y su representación se muestra en la Figura 8. La constante global de homopolimerización obtenida es $2.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabla 7
Valores de conversión frente al tiempo

Conversión (%)	tiempo (s)
2.0	240
4.8	360
6.5	420
7.2	480
8.9	540
9.5	600

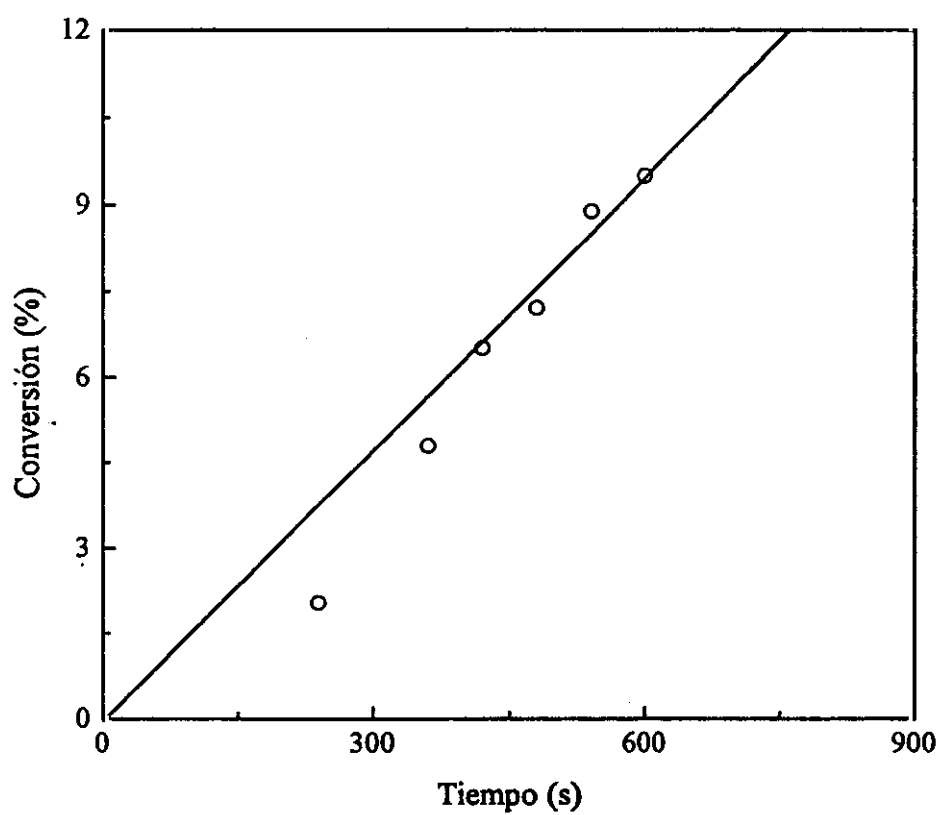


Figura 8. Conversión frente al tiempo en la homopolimerización de ABU

La velocidad de iniciación se determinó mediante gravimetría siguiendo el método de inhibición, en las condiciones experimentales descritas anteriormente. Los datos de la concentración de inhibidor y los tiempos de inhibición de las distintas homopolimerizaciones se encuentran en la Tabla 8 y su representación en la Figura 9.

Tabla 8
Concentración de inhibidor y tiempo de inhibición

$[\text{DPPH}] \cdot 10^6$ (mol/L)	tiempo _{inh} (s)
26	2048
14	1005
8	763

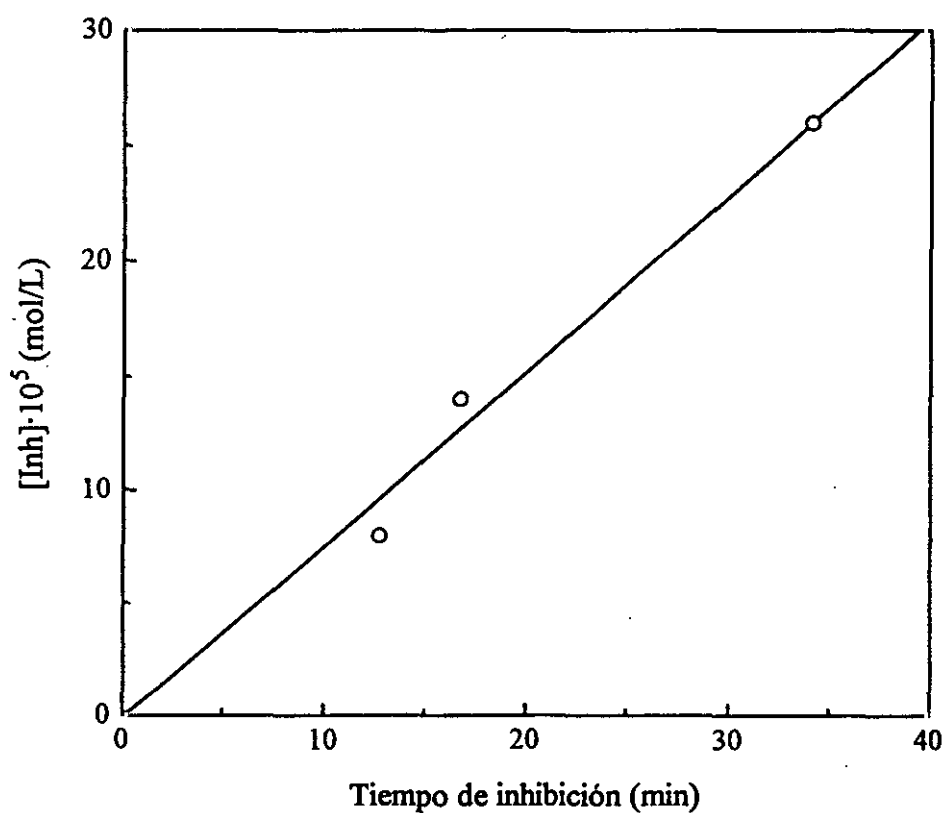


Figura 9. Concentración de inhibidor frente al tiempo de inhibición

De la relación entre la pendiente y la concentración de AIBN, $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, se obtiene un valor $2fk_d$ de $2.57 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Por tanto, la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$ resulta $1.403 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, concordante con el valor de $1.4 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ que presenta Buback⁵⁶.

1.4.5. HOMOPOLIMERIZACION DE DMI

Las reacciones de homopolimerización de itaconato de dimetilo se siguieron mediante medidas gravimétricas utilizando diferentes concentraciones de iniciador y distintos tiempos de reacción.

Cuando se utilizan diferentes concentraciones de iniciador, y siempre que la vida media del mismo sea larga comparada con el tiempo requerido para obtener una moderada conversión, puede emplearse el método sugerido por Crosato-Arnaldi *et al.*⁵⁷, que, considerando la ecuación [23], una representación de la conversión frente a $[I]^{1/2} \cdot t$ permite identificar en una sola curva los grados de conversión para varias concentraciones de iniciador a una determinada temperatura de polimerización.

Por tanto, la constante global de polimerización, $k_p/k_t^{1/2}(2fk_d)^{1/2}$, se determinó a partir de la pendiente que se obtiene de representar la conversión frente al producto de la raíz cuadrada de la concentración de iniciador por el tiempo de reacción. Los resultados obtenidos para las distintas homopolimerizaciones se recogen en la Tabla 9 y su representación se muestra en la Figura 10. El valor de la relación $k_p/k_t^{1/2}(2fk_d)^{1/2}$ es $2.54 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabla 9

Valores de conversión frente a $[\text{I}]^{1/2} \cdot t$

Conversión (%)	$[\text{I}]^{1/2} \cdot t$ ($\text{mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{s}$)
1.38	580
2.49	1036
3.47	1411
6.22	2418

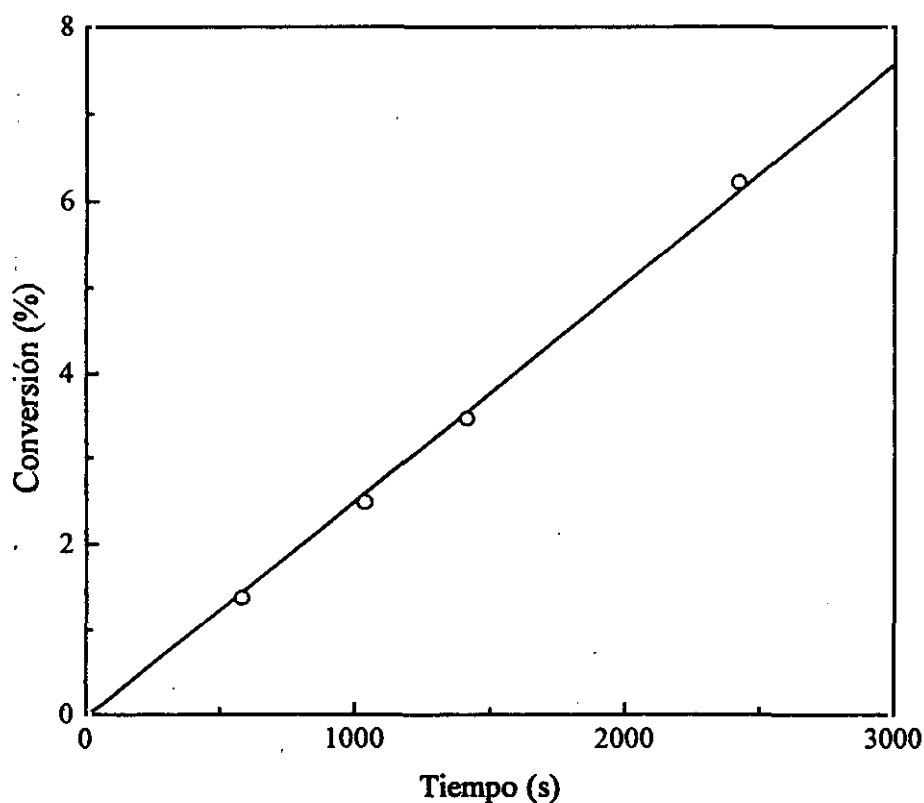


Figura 10. Conversión frente al tiempo en la homopolimerización de DMI

Las polimerizaciones en presencia de inhibidor se realizaron en las mismas condiciones experimentales que en ausencia del mismo. Las concentraciones de DPPH empleadas y los períodos de inhibición para cada una de ellas se encuentran recogidos en la Tabla 10 y se representan en la Figura 11.

Tabla 10
Concentración de inhibidor y períodos de inhibición

$[\text{DPPH}] \cdot 10^5$ (mol/L)	tiempo _{inh} (s)
20	6960
15	4764
10	3228

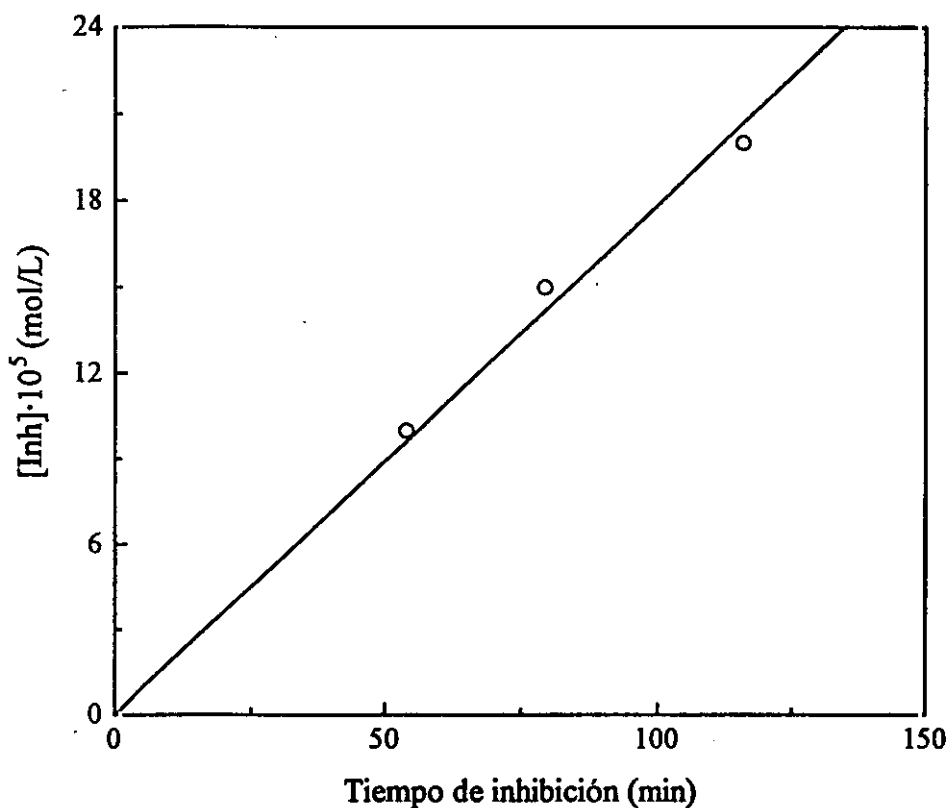


Figura 11. Concentración de inhibidor frente al tiempo de inhibición

A partir de la pendiente se calculó la velocidad de iniciación, que reducida por la concentración de AIBN utilizada, $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, determinó el valor $1.98 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para $2fk_d$. El valor de la relación $k_p/k_t^{1/2}$ obtenido es $0.018 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, el cual es concordante con el valor $0.013 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ dado en la bibliografía⁴⁸.

I.4.4. HOMOPOLIMERIZACION DE DBI

La reacción de homopolimerización de itaconato de di-n-butilo en benceno se realizó mediante dilatometría, utilizando una concentración de iniciador de $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L y 3 mol/L en monómero. En la Figura 12 se representa la conversión frente al tiempo de la homopolimerización de DBI. La constante global de polimerización obtenida por el método habitual es $3.92 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$.

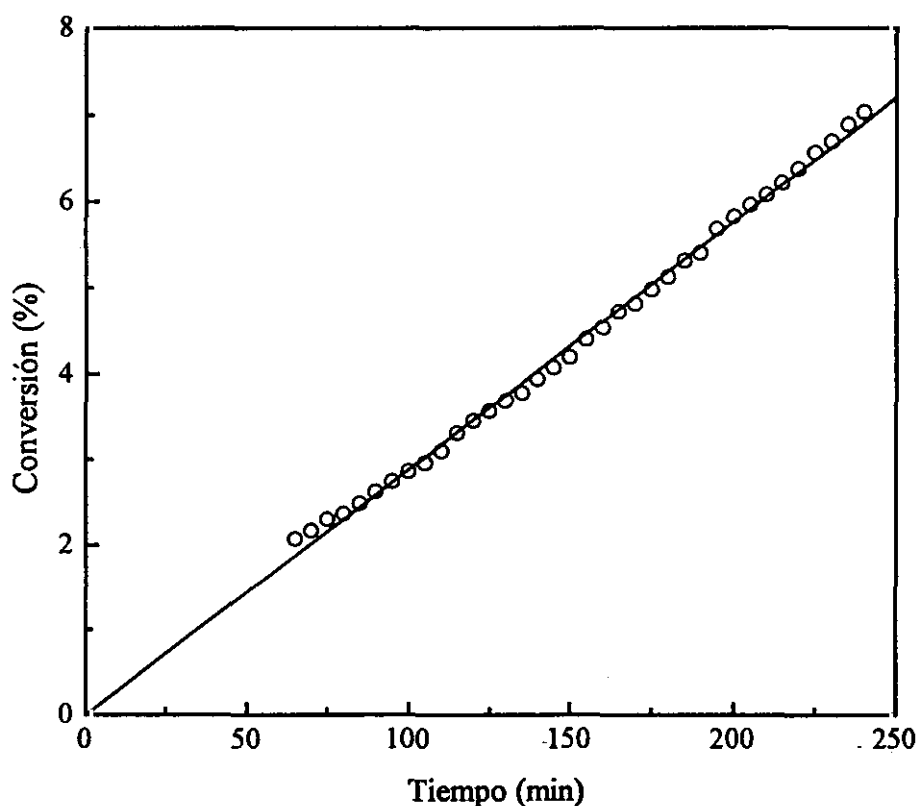


Figura 12. Conversión frente al tiempo en la homopolimerización de DBI

La velocidad de iniciación, R_i , se determinó en las mismas condiciones experimentales que la homopolimerización, siguiendo el método de inhibición. En la Figura 13 se muestra la conversión frente al tiempo en el proceso de inhibición. Como se observa, al igual que en el caso del PMMA, una vez consumido el inhibidor comienza la polimerización de DBI con prácticamente idéntica velocidad que en ausencia de inhibición.

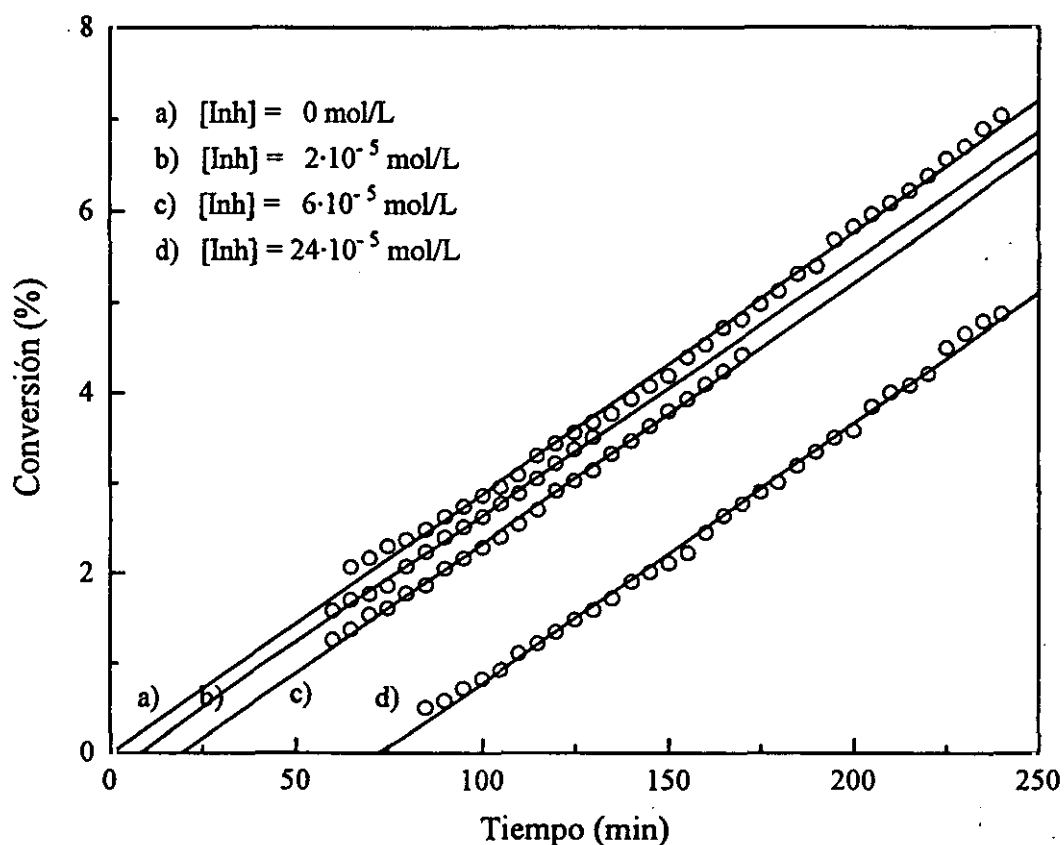


Figura 13. Conversión frente al tiempo en la homopolimerización de DBI en presencia de DPPH

Los tiempos de inhibición calculados junto con las concentraciones de DPPH empleadas se recogen en la Tabla 11 y se representan en la Figura 14.

Tabla 11

Concentración de inhibidor y períodos de inhibición

$[DPPH] \cdot 10^5$ (mol/L)	tiempo _{inh} (s)
24	4380
6	1140
2	480

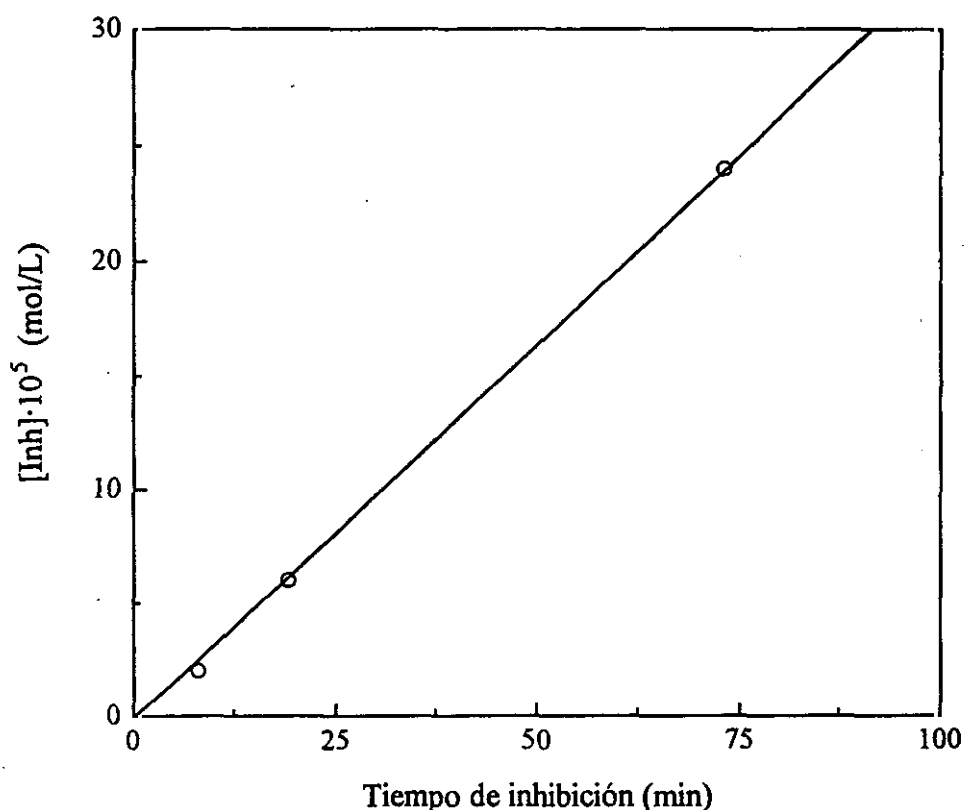


Figura 14. Concentración de inhibidor frente al tiempo de inhibición

Considerando el valor de la pendiente de la Figura 14 y la concentración de iniciador empleada, $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, se deduce el valor $2fk_d$ para la polimerización de DBI, que resulta $3.62 \cdot 10^{-6}$ s⁻¹.

Una vez calculada la constante de velocidad de iniciación se puede obtener, a partir de la constante global de polimerización, la relación $k_p/k_t^{1/2}$. El valor determinado para dicha relación, 0.021 mol^{-1/2}·L^{1/2}·s^{-1/2}, concuerda apreciablemente con los datos dados por Sato *et al.*^{46,48} de 0.026 y 0.023 mol^{-1/2}·L^{1/2}·s^{-1/2}.

I.4.5. ESTUDIO COMPARATIVO

La variación de constantes de velocidad $k_p/k_t^{1/2}$ aparece frecuentemente como una descripción analítica de la cinética de polimerización de radicales libres. Dicha variación puede ser debida tanto a cambios en la constante de propagación como en la constante de terminación.

Los estudios efectuados sobre la influencia de la naturaleza del grupo alquilo^{54,58,59,60,61,62,63} en las reactividades de los monómeros metacrílicos y sus correspondientes radicales muestran que la constante de propagación es virtualmente independiente de la longitud del grupo alquilo, mientras que la constante de terminación disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono del grupo alquilo. Trabajos más recientes realizados por O'Driscoll *et al.*⁴² confirman que la constante de propagación de los metacrilatos de metilo, etilo y propilo presentan el mismo orden de magnitud, mientras que en el caso del metacrilato de laurilo parece observarse un mayor valor de dicha constante de propagación.

El efecto del tamaño del sustituyente alquílico del grupo ester sobre la reactividad de los acrilatos no es bien conocido, ya que, como han señalado O'Driscoll *et al.*⁴³, es difícil obtener valores fiables de las constantes cinéticas de estos monómeros. Así, Tüdos *et al.*⁶⁴ muestran que la relación $k_p/k_t^{1/2}$ para el acrilato de etilo aumenta al aumentar la concentración de monómero en el medio de reacción. Este mismo grupo de trabajo⁵⁵ observó también que la constante de propagación del acrilato de metilo aumentaba al aumentar la concentración de monómero en el sistema de reacción.

Experiencias de determinación de coeficientes cinéticos realizadas mediante espectroscopía de spin electrónico muestran que el tamaño del sustituyente alquílico en los grupos ésteres del ácido itacónico afecta a la reactividad de dichos monómeros de tal forma que un aumento de la longitud del grupo alquilo da lugar a una disminución simultánea de los coeficientes de propagación y terminación^{48,49,65}.

Los datos de la Tabla 12 indican que, independientemente de la naturaleza del monómero, un aumento de la longitud del grupo alquilo produce un aumento del parámetro $k_p/k_t^{1/2}$. Este hecho puede ser debido a un aumento de la constante de propagación o a una disminución de la constante de terminación al aumentar el número de átomos de carbono del sustituyente.

A bajos grados de conversión, y suponiendo una longitud de cadena

suficientemente larga, la constante de terminación aumenta al aumentar la fluidez del sistema⁶⁶ y la flexibilidad del radical en propagación⁶⁷, y este aumento es mayor cuando el medio de reacción es termodinámicamente "buen" disolvente⁶⁸.

Tabla 12

Valores de $k_p/k_t^{1/2}$ para los distintos homopolímeros medidas en benceno a 50°C

Polímero	$k_p/k_t^{1/2}$ ($\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$)
PMMA	0.076
PMBU	0.165
PMA	0.954
PABU	1.400
PDMI	0.018
PDBI	0.021

En la Tabla 13 se indican los coeficientes de viscosidad medidos en disoluciones bencénicas de los diferentes monómeros (inverso de la fluidez), la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros (capítulo IV; cuyo valor proporciona una medida de la flexibilidad del sistema), y los parámetros de solubilidad de cada uno de los polímeros (la diferencia entre los parámetros de solubilidad del disolvente y el polímero proporciona una estimación aproximada del parámetro de interacción polímero-disolvente).

Tabla 13

Viscosidad del sistema medidas en disoluciones de 3 mol/L en benceno a 50°C, temperaturas de transición vítrea y parámetros de solubilidad de cada uno de los polímeros

Unidad monomérica	η (cP)	T_g (K)	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
MMA	0.408	396.2	9.2
MBU	0.495	311.6	8.3
MA	0.393	287.0	9.8
ABU	0.474	221.5	8.8
DMI	0.653	371.3	---
DBI	1.313	287.8	8.9

Como puede observarse, un aumento de la longitud de cadena del grupo alquilo del ester disminuye la fluidez del sistema, aumenta la flexibilidad del radical y modifica el parámetro de interacción polímero-disolvente, independientemente de la estructura monomérica. Por tanto, la disminución de la fluidez disminuiría la constante de terminación, mientras que el aumento de flexibilidad aumentaría dicha constante. De los valores de la diferencia entre los polímeros metacrílicos y acrílicos con el disolvente empleado, (benceno, $\delta=9.2$), podría esperarse un mayor valor de k_t para el metacrilato de metilo que para el metacrilato de n-butilo, mientras que ocurriría lo contrario en el caso de acrilatos. Sin embargo, teniendo en cuenta los datos bibliográficos anteriormente comentados y el hecho de que el parámetro $k_p/k_t^{1/2}$ aumenta al hacerlo la longitud de cadena del grupo ester, es muy probable que la constante de terminación disminuya al aumentar la longitud de la cadena, lo que equivaldría a un efecto más acusado de la fluidez del sistema sobre el coeficiente cinético de terminación.

La naturaleza química de los grupos sustituyentes influye en las etapas

elementales de la reacción de polimerización. Así, si se considera la polimerización de itaconatos de dialquilo, se observa que, cuando ambos sustituyentes son lineales, la velocidad de polimerización y el peso molecular del polímero obtenido aumentan al aumentar la longitud de cadena del grupo alquilo^{48,49,65}. La determinación de los coeficientes individuales de las etapas de propagación y terminación indica que dichos parámetros disminuyen al aumentar la longitud de cadena del grupo alquilo^{48,49,65}, lo que ha sido atribuido a efectos estéricos en el caso de la reacción de propagación^{48,49}, y a efectos estéricos^{48,49} y viscosos^{48,65} en el caso de la reacción de terminación.

CAPITULO II
COPOLIMERIZACION

II.1. INTRODUCCION

El estudio de las reacciones de copolimerización presenta un gran interés, tanto desde un punto de vista científico como desde un punto de vista técnico. Científicamente, los datos obtenidos en las reacciones de copolimerización permiten conocer las reactividades relativas de monómeros y radicales y, técnicamente, muchos copolímeros presentan propiedades que permiten utilizarlos en importantes aplicaciones.

Las velocidades relativas de incorporación de los comonómeros A y B a la cadena polimérica no son, en general, iguales a su concentración relativa en la mezcla inicial, por tanto, el copolímero formado en cualquier instante difiere en su composición de la composición empleada en la alimentación, y esta última cambia continuamente desde el comienzo hasta el final de la reacción de copolimerización. Es, pues, necesario disponer de una teoría que permita predecir la composición de un copolímero para una determinada composición de monómeros en la alimentación. Con muy pocas excepciones, los productos obtenidos mediante reacciones de copolimerización en cadena están determinados cinéticamente, pudiéndose predecir mediante una serie de ecuaciones diferenciales la composición instantánea de un copolímero, las cuales describen la velocidad de consumo de cada uno de los monómeros implicados en el proceso.

Los estudios de composición permiten obtener valores de las relaciones de reactividad de los monómeros, a partir de las cuales, además de conocer la reactividad de los monómeros y/o de los radicales implicados en la reacción, pueden realizarse predicciones teóricas de distribuciones de secuencias, variación de la composición en función de la conversión y relacionar estas variables con los parámetros cinéticos de velocidad, con algunas propiedades, etc. Es, por lo tanto, de primordial importancia tener unos valores fiables de las relaciones de reactividad que eviten cometer graves errores cuantitativos en futuras predicciones.

Si los datos experimentales pueden obtenerse sin errores significativos no es necesario realizar ninguna consideración estadística. Habitualmente, los valores de las

relaciones de reactividad se obtienen mediante métodos de linealización de la ecuación de composición del copolímero. Sin embargo, estos métodos, dado el error experimental que normalmente acompaña a los valores de composición del copolímero, no son estadísticamente los más apropiados, lográndose mejores resultados cuando se emplean métodos de análisis iterativos⁶⁹.

Pero, además, se ha demostrado que la precisión con que pueden estimarse los valores de las relaciones de reactividad depende en gran medida del diseño de los experimentos⁷⁰. En general, la práctica común de realizar experiencias en reacciones de copolimerización es seleccionar una serie de composiciones monoméricas en la alimentación de tal forma que la fracción molar de los monómeros varía de forma regular y arbitraria. Sin embargo, este tipo de planificación empírica es poco recomendable desde un punto de vista estadístico⁷¹ y una perfecta planificación de experiencias requiere una estimación previa de las relaciones de reactividad basada en datos preliminares, intuición química, esquemas de correlación, etc. Para seleccionar las condiciones óptimas es necesario utilizar fracciones molares en la alimentación que minimicen el área de confianza. Tidwell y Mortimer recomiendan realizar las experiencias a dos determinadas composiciones de monómero en la alimentación, cuyos valores están determinados por las relaciones de reactividad⁷⁰.

A pesar de estos problemas, la facilidad de utilización de los métodos lineales ha conducido a una amplia proliferación de los mismos: Fineman-Ross⁷², Kelen-Tüdös⁷³, Yezrielev-Brokhima-Roskin⁷⁴, Joshi-Joshi⁷⁵, etc. Varios de estos métodos se han comparado con un método de análisis no lineal, haciendo hincapié en el diseño de experimentos⁷¹. Los resultados obtenidos sugieren que el diseño experimental es de la mayor importancia, y que el diseño empírico de experiencias conduce a severas pérdidas de precisión, incluso si los datos se analizan por métodos no lineales. Por otro lado, cuando el diseño experimental está realizado adecuadamente, alguno de los métodos lineales (Kelen-Tüdös⁷², Yezrielev-Brokhima-Roskin⁷³) pueden aplicarse sin pérdida de precisión^{71,76}.

La gran cantidad de trabajo experimental y analítico realizado se resume en las más de 1400 referencias sobre los valores de relaciones de reactividad recopiladas por Young, y más de 800 recopiladas por Greenley, en sus artículos publicados en la 2ª y 3ª edición del Polymer Handbook, respectivamente.

A pesar de esta gran cantidad de trabajo experimental, los estudios de copolimerización de metacrilato de metilo con acrilatos son escasos, posiblemente como consecuencia de que las similitudes estructurales de ambos monómeros dificultaban, hasta la aparición de la resonancia magnética nuclear, el análisis de los polímeros. Concretamente, en el caso del par acrilato de butilo-metacrilato de metilo sólo existen tres referencias bibliográficas^{77,78,79} a pesar de su importancia comercial en el campo de las pinturas, los adhesivos y los recubrimientos.

Una referencia⁸⁰, sin ningún dato experimental de composición, existe sobre la copolimerización de metacrilato de metilo con derivados itacónicos y, solo a partir de la última década, se ha comenzado a realizar estudios de copolimerización de itaconatos, fundamentalmente con estireno^{45,47,65,81,82}.

II.2. FUNDAMENTO TEORICO

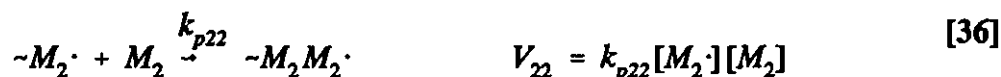
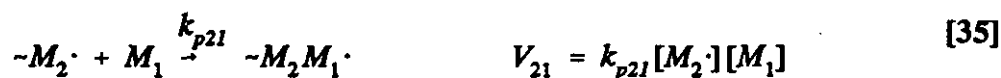
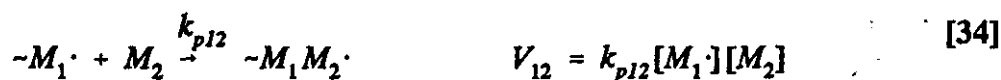
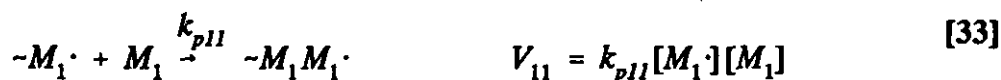
La copolimerización permite la síntesis de una cantidad ilimitada de polímeros, sólo con variar la naturaleza y la cantidad relativa de los monómeros en el medio de reacción. Esto hace que se obtengan productos con propiedades específicas y, por tanto, de aplicación comercial. Por otra parte, el estudio teórico de las reacciones de copolimerización permite el conocimiento de la reactividad de los monómeros, de los radicales, de los iones carbonio y de los carbaniones, así como el efecto que tiene la estructura química sobre dicha reactividad.

II.2.1. ECUACION DE COMPOSICION DEL COPOLIMERO

La copolimerización es un proceso que transcurre en tres etapas, iniciación, propagación y terminación⁸³. La etapa de propagación es la que determina la composición del copolímero, como consecuencia de la distinta reactividad de los monómeros al adicionarse a los radicales en crecimiento y de la composición del medio de reacción.

En los modelos propuestos por Mayo y Lewis¹¹, Alfrey y Goldfinger¹² y Wall⁸⁴, se supone que la reactividad de una cadena en propagación depende únicamente de la unidad monomérica situada en el final de la cadena, independientemente de cual sea la composición precedente del resto de la cadena.

Por tanto, el esquema cinético puede expresarse como:



donde $M_1\cdot$ y $M_2\cdot$ representan los macrorradicales en crecimiento y k_{ij} ($i, j=1, 2$) las constantes de velocidad para las reacciones de homopropagación ($i=j$) y de propagación cruzada ($i \neq j$). De acuerdo con esto, las velocidades de desaparición de los monómeros M_1 y M_2 pueden expresarse mediante las ecuaciones:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{p11}[M_1\cdot][M_1] + k_{p21}[M_2\cdot][M_1] \quad [37]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{p22}[M_2\cdot][M_2] + k_{p12}[M_1\cdot][M_2] \quad [38]$$

Si se supone que en el proceso de crecimiento se alcanza rápidamente el estado estacionario, es decir, que la concentración total de radicales se mantiene constante y que ningún radical se crea a expensas de otro, se puede decir que:

$$k_{p12}[M_1\cdot][M_2] = k_{p21}[M_2\cdot][M_1] \quad [39]$$

Considerando las ecuaciones [37], [38] y [39] se deduce fácilmente que:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{p11}}{k_{p12}} [M_1] + [M_2]}{\frac{k_{p22}}{k_{p21}} [M_2] + [M_1]} \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad [40]$$

La ecuación diferencial [40] se conoce como ecuación de composición del copolímero, o ecuación general de copolimerización, en la que las relaciones entre las constantes de homopropagación y propagación cruzada se denominan relaciones de reactividad de los correspondientes monómeros:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad [41]$$

La ecuación de composición de un copolímero suele también expresarse utilizando fracciones molares. Así pues, si se definen las fracciones molares del monómero M_1 en la alimentación, f_1 , y en el copolímero, F_1 , como:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad [42]$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad [43]$$

la ecuación [40] se transforma en:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad [44]$$

La ecuación de composición del copolímero expresada en cualquiera de las formas anteriores describe la relación instantánea existente entre la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación y la composición monomérica en el copolímero.

II.2.2. DETERMINACION DE LAS RELACIONES DE REACTIVIDAD

Las relaciones toman valores mayores o menores que la unidad, por lo que su cálculo proporciona información acerca de si la reactividad de un radical con su propio monómero es superior o inferior a la reactividad de ese mismo radical frente al otro comonómero.

Para obtener los valores de las relaciones de reactividad hay que tener en cuenta el carácter diferencial de la ecuación de composición de un copolímero, por lo que es necesario realizar las reacciones de polimerización a bajas conversiones. Las técnicas utilizadas para la determinación de la composición del copolímero incluyen el análisis elemental, las técnicas isotópicas y las espectroscópicas (UV, IR, RMN).

La determinación de dichas relaciones suele llevarse a cabo mediante procedimientos de linearización de la ecuación de composición del copolímero, haciendo uso, entre otros posibles, de los métodos de Fineman-Ross⁷² y Kelen-Tüdös⁷³. También se realiza empleando el método de mínimos cuadrados no lineales planteado por Tidwell y Mortimer⁷⁰. O'Driscoll *et al.*⁷¹ han demostrado que, si se realiza una adecuada planificación de las experiencias, algunos métodos lineales, como el de Kelen-Tüdös, proporcionan tan buenos resultados como los no lineales.

Considerando las fracciones molares en la alimentación y en el copolímero, y designando f a la relación f_1/f_2 y F a la relación F_1/F_2 , la ecuación [44] se transforma en:

$$\frac{f}{F}(F-1) = r_1 \frac{f^2}{F} - r_2 \quad [45]$$

siendo r_1 y r_2 las relaciones de reactividad.

Definiendo G y F^* como:

$$G = \frac{f}{F}(F-1) \qquad F^* = \frac{f^2}{F} \qquad [46]$$

y sustituyéndolos en la ecuación [45], ésta se transforma en:

$$G = r_1 F^* - r_2 \qquad [47]$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Fineman-Ross, de cuya representación gráfica se obtienen los valores de las relaciones de reactividad.

Tidwell y Mortimer⁸⁵ demostraron que las relaciones de reactividad que se obtienen por este método están sometidas, en determinadas ocasiones, a factores arbitrarios y su valor depende del monómero seleccionado como monómero 1. Para evitar estos problemas Kelen y Tüdös⁷³ propusieron la siguiente ecuación:

$$\frac{G}{\alpha + F^*} = \frac{r_1 F^*}{\alpha + F^*} - \frac{r_2}{\alpha + F^*} \qquad [48]$$

donde α es una constante arbitraria que Kelen y Tüdös aconsejan que se elija de entre las composiciones del rango experimental, siendo óptimo el dado como:

$$\alpha = \sqrt{F_m F_M} \qquad [49]$$

donde F_m y F_M son el menor y el mayor valor de todos los valores calculados para la composición de los copolímeros, respectivamente.

Si llamamos:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F^*} \qquad \xi = \frac{F^*}{\alpha + F^*} \qquad [50]$$

la ecuación [48] puede expresarse como:

$$\eta = -\frac{r_2}{\alpha} + (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \xi \quad [51]$$

y el resultado es lo que se conoce como ecuación linealizada de Kelen y Tüdös⁷³. Sus límites de confianza están determinados por:

$$\Delta r_1 = \pm t_{\beta(n-2)} ([S_{\min}^2/(n-2)] [\sum(1-\xi_i)^2/D])^{1/2} \quad [52]$$

$$\Delta r_2 = \pm \alpha t_{\beta(n-2)} ([S_{\min}^2/(n-2)] [\sum(\xi_i)^2/D])^{1/2} \quad [53]$$

donde S_{\min}^2 es el valor mínimo dado por la expresión S^2 y con D definido como:

$$D = \sum \xi_i \sum (1-\xi_i)^2 - [\sum \xi_i (1-\xi_i)]^2 \quad [54]$$

$$S^2 = \sum [\eta_i - r_1 \xi_i + (r_2/\alpha)(1-\xi_i)]^2 \quad [55]$$

El valor de $t_{\beta(n-2)}$ se obtiene a partir de los valores tabulados de la distribución de Student para n experiencias, con n-2 grados de libertad, y con β como el grado de probabilidad deseado.

El procedimiento seguido en el método de Tidwell y Mortimer⁷⁰ es tal que, empleando los valores de r_1 y r_2 , la suma de los cuadrados de la diferencia entre los datos obtenidos y los calculados para la composición de los copolímeros, $\sum (d_i)^2$, sea mínima.

El método es el siguiente: dados los valores aproximados de r_1 y r_2 , que pueden ser los calculados por otros métodos, Ψ_i^n , que es la fracción molar teórica de monómero i en el copolímero calculada con el n-ésimo par de valores de r_1 y r_2 , viene definida como:

$$\Psi_2^n = \frac{r_2^n f_2^2 + f_1 f_2}{r_2^n f_2^2 + 2f_1 f_2 + r_1^n f_1^2} \quad [56]$$

Si Ψ_i^n , $\partial\Psi_i^n/\partial r_1$ y $\partial\Psi_i^n/\partial r_2$ son los valores de Ψ_i y sus derivadas parciales calculados con el n-ésimo par de valores de r_1 y r_2 , respectivamente, la fracción molar de i en el copolímero, para en n-ésimo procesado de datos, viene dada por,

$$F_2 = \Psi_2^n + \frac{\partial\Psi_2^n}{\partial r_1}(r_1 - r_1^n) + \frac{\partial\Psi_2^n}{\partial r_2}(r_2 - r_2^n) + \varepsilon_2 \quad [57]$$

donde ε_2 es una variable al azar, y r_1 y r_2 los valores que se esperan obtener para r_1^n y r_2^n , respectivamente.

Si d_i es la diferencia entre los valores experimentales y los teóricos, ésta viene expresada como:

$$d_2 = F_2 - \Psi_2 = \beta_1 \frac{\partial\Psi_2^n}{\partial r_1} + \beta_2 \frac{\partial\Psi_2^n}{\partial r_2} + \varepsilon_2 \quad [58]$$

siendo $\beta_i = (r_i - r_i^n)$. Luego, si uno de los valores de los mínimos cuadrados estimados de β_1 y β_2 para la ecuación, es decir, b_1 y b_2 , respectivamente, produce mejoras tales que al sustituir $r_1^{n+1} = r_1^n + b_1$ y $r_2^{n+1} = r_2^n + b_2$ por r_1^n y r_2^n en la ecuación [58] disminuya el valor de $\sum(d_i)^2$, es dado como bueno. Para dicho cálculo se hace uso del método de Gauss-Newton con una modificación, realizada por Box⁸⁶, para asegurar una rápida convergencia hacia el par de valores.

II.2.3. INTERVALOS DE CONFIANZA

Una manera de examinar la precisión con que se han obtenido las relaciones de reactividad es mediante la representación gráfica de los intervalos de confianza.

La estimación de errores para un $100(1-\alpha)$ por ciento de límite de confianza está delimitada por los valores de r_1 y r_2 , los cuales satisfacen la ecuación:

$$S_c = [\sum(d_i)^2]_{\min} + 2s^2 F_{\alpha(2,h)} \quad [59]$$

donde s^2 es la estimación experimental de σ^2 con h grados de libertad, y $F_{\alpha(2,h)}$ es el

valor crítico dado por la tabla de distribución F de Snedekor.

Para obtener las relaciones de reactividad de los monómeros de las distintas copolimerizaciones realizadas en benceno nos basaremos en el método de linearización de Kelen y Tüdös³⁹ y en el método de mínimos cuadrados no lineales propuesto por Tidwell y Mortimer³⁶.

II.2.4. ESQUEMA Q-e

La relación entre la estructura de un monómero y la reactividad del mismo depende de factores de estabilización por resonancia, de factores polares y de factores estéricos. El esquema Q-e propuesto por Alfrey y Price¹³ es un intento de relacionar, al menos de forma semicuantitativa, los dos primeros factores con la estructura del monómero y su reactividad. Los parámetros Q y e son característicos de un determinado monómero y están asociados con su estabilización por resonancia, en el caso de Q, y con su polaridad, en el caso de e, siendo su mayor utilidad la de predecir, con bastante aproximación, las relaciones de reactividad de los monómeros.

El esquema Q-e permite predecir las relaciones de reactividad de sistemas que todavía no han sido estudiados. En él existen tres suposiciones críticas⁸⁷: a) que las cargas son iguales para el monómero que para el radical del mismo, b) que en el estado de transición las cargas permanentes son mayores que las producidas por el fenómeno de polarización, el cual puede explicar el efecto alternante, y c) que las relaciones de reactividad son independientes de la constante dieléctrica del medio de reacción, lo que es improbable si los reactivos tienen cargas. A pesar de estas suposiciones, existen numerosos datos experimentales que muestran la consistencia del esquema Q-e.

Alfrey y Price¹³ proponen que la constante de velocidad para la reacción del radical 1 con el monómero 2 viene dada por la expresión:

$$k_{p12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad [60]$$

donde P_1 y Q_2 representan la estabilización por resonancia del radical 1 y del monómero 2, respectivamente, y e_1 y e_2 son parámetros relacionados con sus propiedades polares. Suponiendo que los valores de e son iguales para monómeros y radicales, se pueden expresar las relaciones de reactividad en función de los parámetros Q y e de la siguiente forma:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2)) \quad [61]$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1)) \quad [62]$$

Para determinar los valores de Q y de e , se han tomado como referencia los valores $Q=1.0$ y $e=-0.8$ para el estireno y, a partir de estos y los valores experimentales de las relaciones de reactividad, se han calculado los valores de Q y e para muchos monómeros.

Los valores de Q se han relacionado con las bandas de transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en los espectros de absorción ultravioleta. Ito *et al.*⁸⁸ indican que en monómeros vinílicos existe una relación lineal entre el valor logarítmico Q y la longitud de onda de máxima absorción del doble enlace, $\lambda_{\text{máx}}$:

$$\log Q = -10.88 + (5.175 \cdot 10^{-2}) \lambda_{\text{máx}} \quad [63]$$

Por otro lado, el parámetro e es proporcional a la densidad electrónica del doble enlace carbono-carbono de los monómeros vinílicos y, como es conocido, el desplazamiento químico de los β -hidrógenos en los espectros de ^1H -RMN y de los β -carbonos en ^{13}C -RMN está relacionado con la densidad electrónica del doble enlace⁸⁹, de tal forma que existe una relación lineal entre ambos. El valor del parámetro e aumenta al aumentar el desplazamiento químico del β -carbono del correspondiente

monómero vinílico. Herman y Teyssie⁸⁹ han sugerido que el parámetro e para monómeros vinílicos puede ser estimado, aproximadamente, con el desplazamiento químico del carbono en posición β según la siguiente expresión:

$$e = \frac{\delta_{C\beta} - 113.5}{22} \quad [64]$$

donde $\delta_{C\beta}$ es el desplazamiento expresado en ppm/TMS.

II.2.5. VARIACION DE LA COMPOSICION EN FUNCION DE LA CONVERSION

La ecuación de composición de un copolímero permite calcular la composición instantánea de un copolímero formado a partir de una determinada composición monomérica introducida en la alimentación. Para conversiones pequeñas, la variación de la composición monomérica en la alimentación es inapreciable y, por tanto, para esos grados de conversión puede aplicarse la ecuación de composición de un copolímero. Sin embargo, a medida que va aumentando la conversión, si (como frecuentemente ocurre) los monómeros presentan valores diferentes de las relaciones de reactividad, la composición de la mezcla monomérica en la alimentación va variando como consecuencia de que uno de los monómeros se consume más rápidamente que el otro y, por consiguiente, existe un aumento de la concentración del monómero menos reactivo a medida que aumenta la conversión. Naturalmente, la variación de la concentración monomérica en la alimentación produce una variación de la composición en el copolímero a medida que varía el grado de conversión.

Para determinar la composición instantánea de un copolímero en función de la conversión es necesario recurrir a alguna forma integrada de la ecuación de composición. La forma más popular es la propuesta por Skeist⁹⁰, quien considera que el sistema contiene un número total de moles de los dos monómeros, M , y que el copolímero que se forma es más rico que la alimentación en el monómero M_1 , es decir, $F_1 > f_1$. Cuando se han copolimerizado $d[M]$ moles, el copolímero contendrá $F_1 d[M]$ moles de M_1 , y en la alimentación quedarán $([M] - d[M])(f_1 - df_1)$ moles de dicho monómero. Un balance de materia de M_1 requiere que los moles copolimerizados sean iguales a la diferencia entre

los moles iniciales de M_1 y los que permanecen después de la reacción. Por tanto:

$$[M]f_1 - ([M] - d[M])(f_1 - df_1) = F_1 d[M] \quad [65]$$

$$[M]f_1 - [M]f_1 + [M]df_1 + f_1 d[M] - d[M]df_1 = F_1 d[M] \quad [66]$$

despreciando $df_1 \cdot d[M]$ tendremos:

$$[M]df_1 = (F_1 - f_1) d[M] \quad [67]$$

$$\frac{d[M]}{[M]} = \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad [68]$$

$$\int_{M_0}^M \frac{d[M]}{[M]} = \int_{f_1}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad [69]$$

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{f_1}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad [70]$$

Esta ecuación se puede resolver gráficamente y de esta forma obtener la composición en función de la conversión, ya que ésta viene definida por $1 - ([M]/[M_0])$.

Actualmente los ordenadores han simplificado el problema de cálculo y puede conocerse la variación instantánea del copolímero en función de la conversión si previamente se conocen las relaciones de reactividad.

La simulación está basada en la fracción molar en la alimentación y otras variables dependiendo de los experimentos que se realicen. Los parámetros básicos son las relaciones de reactividad y las fracciones molares en la alimentación. El principio numérico del cálculo es:

- A un determinado incremento de polimerización, por ej. 1/100, se polimeriza

una determinada cantidad de cada uno de los monómeros.

- Se aplica la ecuación de composición para conocer la composición del copolímero.

- Con los valores de la composición del copolímero y el incremento de polimerización se obtiene la fracción de monómeros df_i consumida y, por tanto, se puede calcular la cantidad de monómero residual, $(f_i - df_i)$.

El programa de simulación permite conocer en cualquier momento los valores instantáneos y globales de composición, de distribución de secuencias, y permite realizar predicciones de la temperatura de transición vítrea y otro tipo de propiedades. Cualquiera que sea el parámetro simulado, los resultados obtenidos se asemejan bastante a la realidad^{91,92}.

II.3. PARTE EXPERIMENTAL

II.3.1. REACCIONES DE COPOLIMERIZACION

II.3.1.1. REACCIONES A BAJA CONVERSION

Las diferentes copolimerizaciones se siguieron por dos métodos, dilatometría y gravimetría.

Dilatometría

Se empleó un dilatómetro de vidrio Pyrex en el que se introdujo el volumen necesario de una solución de iniciador en acetona para obtener la concentración adecuada del mismo en cada caso. La acetona se eliminó posteriormente por evaporación mediante alto vacío. Seguidamente, se añadió el volumen correspondiente de una disolución de monómeros en benceno, de diferentes fracciones molares según los casos, cuya concentración total fue de 3 y 5 mol/L. La mezcla se desgasificó en la línea de alto vacío mediante repetidos ciclos de congelación, evacuación y descongelación.

Como ya se ha indicado, las medidas dilatométricas permiten obtener relaciones entre la conversión y el tiempo.

Gravimetría

Se emplearon ampollas de vidrio Pyrex que se cargaron de la misma forma que en el caso del dilatómetro. Las reacciones de copolimerización para cada una de las fracciones de monómeros utilizadas se realizaron a distintos tiempos, y con distintas concentraciones de iniciador, para su posterior estudio cinético.

II.3.1.2. REACCIONES A ALTA CONVERSION

Las diferentes copolimerizaciones se evaluaron gravimétricamente de la misma forma que para bajas conversiones. Las reacciones de copolimerización para cada fracción de monómeros y una concentración total de monómeros de 3 mol/L se realizaron también a distintos tiempos.

Todas las reacciones, tanto a bajas como a altas conversiones, se efectuaron en baño termostatzado a $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Los copolímeros obtenidos se aislaron mediante precipitación en exceso de metanol. En el caso de los copolímeros que contienen itaconatos, el metanol contenía una pequeña proporción de agua destilada (10%, v/v). Una vez filtrados se secaron a temperatura ambiente y alto vacío hasta peso constante. La conversión se determinó gravimétricamente.

II.3.2. CARACTERIZACION DE LOS COPOLÍMEROS

La composición química de los copolímeros obtenidos a bajas y altas conversiones se determinó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón, ^1H -RMN. Los espectros se registraron a temperatura ambiente en disoluciones al 8% en cloroformo deuterado, en un espectrómetro Varian Gemini operando a 200 MHz.

II.4. REACCIONES DE COPOLIMERIZACION

II.4.1. REACCIONES DE COPOLIMERIZACION A BAJAS CONVERSIONES

II.4.1.1. SISTEMA ABU-MMA

Las copolimerizaciones de acrilato de butilo con metacrilato de metilo se siguieron mediante gravimetría. La concentración de iniciador fue de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L para todos las reacciones y la concentración de monómeros totales fueron, según los casos, de 3 y 5 mol/L.

Las composiciones en la alimentación se planificaron de acuerdo con el "Esquema Aproximado de Diseño" propuesto por Mc Farlane *et al.*⁷¹. Estos autores emplean dos fracciones molares f_1' y f_1'' de monómero M_1 en la alimentación, dadas por Tidwell y Mortimer⁷⁰, cuyo cálculo se realiza mediante las expresiones,

$$f_1' = \frac{2}{2+r_1} \quad f_1'' = \frac{r_2}{2+r_2} \quad [71]$$

pero, teniendo en cuenta que las relaciones de reactividad no se conocen con exactitud, toman no solo los valores de r_1 y r_2 sino otros que difieren en un $\pm 20\%$. De esta forma se obtienen seis composiciones en la alimentación que permiten un cálculo más exacto de las relaciones de reactividad. Para este sistema se eligieron los valores dados por Bevington *et al.*⁷⁸ de 0.20 y 1.74, para r_{ABU} y r_{MMA} , respectivamente, realizados a 60°C en benceno.

La Figura 15 muestra el espectro de ^1H -RMN del copolímero ABU-MMA, donde la señal hacia 4.0 ppm corresponde a los dos protones del $-\text{CH}_2-$ unido al oxígeno del grupo butoxicarbonil de acrilato de butilo, y la de aproximadamente 3.6 ppm corresponde a los tres protones del grupo metoxi de metacrilato de metilo; las señales que aparecen en la zona comprendida entre 2.5 a 1.3 ppm, aprox., se atribuyen a los protones metilénicos de ambos comonómeros, y los de la zona entre 1.2 y 0.7 ppm corresponden a los protones metílicos de MMA y ABU.

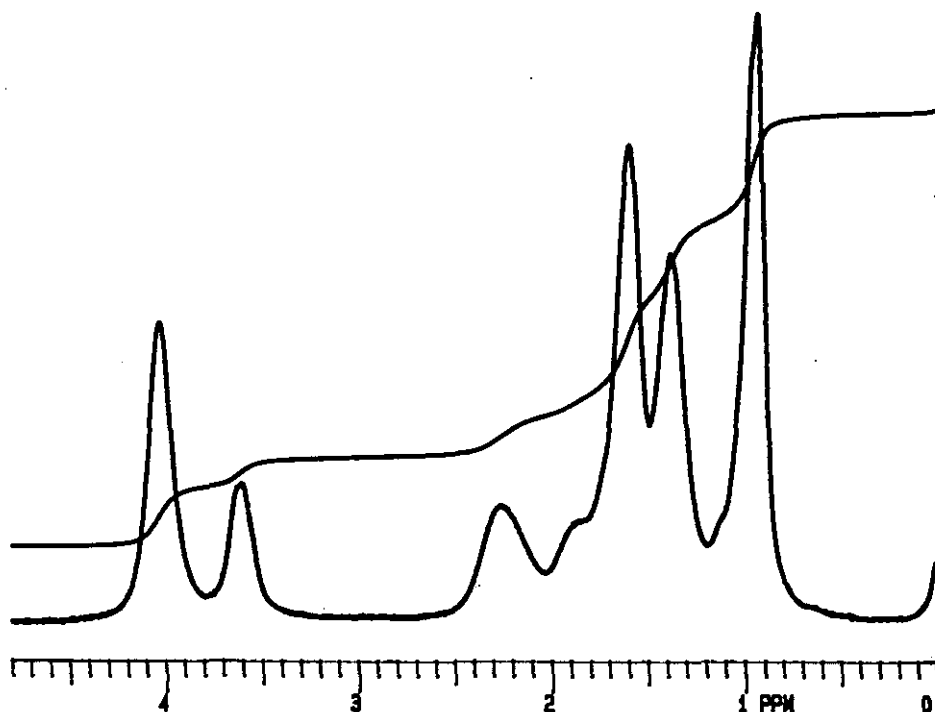


Figura 15. Espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 , a temperatura ambiente, de los copolímeros ABU-MMA

La fracción molar de los copolímeros se calculó considerando los protones del grupo $-\text{OCH}_2-$ del ABU y los del metoxilo del MMA, de la siguiente manera:

$$y = \frac{I_{-\text{OCH}_2-\text{ABU}}}{I_{-\text{OCH}_3\text{MMA}}} = \frac{2F_{\text{ABU}}}{3(1-F_{\text{ABU}})} \quad F_{\text{ABU}} = \frac{3y}{3y+2} \quad [72]$$

La composición de los copolímeros se calculó mediante la expresión [72], empleando el valor de las medidas de las integrales registradas para cada muestra. En las Tablas 14 y 15 se muestran las fracciones molares de ABU en la alimentación y las composiciones de los copolímeros obtenidas en cada caso, para las dos concentraciones globales de monómeros.

Tabla 14

Valores de f_{ABU} , F_{ABU} y conversión (%) de los copolímeros ABU-MMA, obtenidos en benceno a 50°C para una concentración de AIBN de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, con concentración total de monómeros en la alimentación de 3 mol/L ($[M]=[ABU]+[MMA]$)

f_{ABU} alimentación	Conversión (%)	F_{ABU} copolímero
0.19 ₉	1.95	0.11 ₅
0.19 ₉	3.66	0.10 ₅
0.19 ₉	5.62	0.11 ₂
0.19 ₉	7.85	0.10 ₂
0.41 ₁	2.06	0.23 ₇
0.41 ₁	4.02	0.24 ₇
0.41 ₁	6.04	0.24 ₁
0.41 ₁	8.39	0.23 ₁
0.46 ₅	2.90	0.26 ₉
0.46 ₅	5.37	0.27 ₄
0.46 ₅	6.92	0.26 ₃
0.46 ₅	9.45	0.27 ₉
0.51 ₁	2.25	0.31 ₉
0.51 ₁	4.34	0.30 ₈
0.51 ₁	6.29	0.31 ₅
0.51 ₁	8.02	0.32 ₈
0.68 ₉	2.22	0.48 ₈
0.68 ₉	4.34	0.46 ₅
0.68 ₉	5.14	0.50 ₁
0.68 ₉	7.13	0.48 ₇
0.89 ₃	2.42	0.74 ₄
0.89 ₃	5.55	0.76 ₃
0.89 ₃	8.31	0.75 ₁
0.89 ₃	11.21	0.76 ₂
0.90 ₉	1.81	0.79 ₅
0.90 ₉	3.67	0.78 ₂
0.90 ₉	5.59	0.77 ₅
0.90 ₉	8.71	0.79 ₂
0.92 ₆	2.24	0.82 ₆
0.92 ₆	4.97	0.82 ₄
0.92 ₆	6.68	0.81 ₂
0.92 ₆	8.99	0.83 ₃

Tabla 15

Valores de f_{ABU} , F_{ABU} y conversión (%) de los copolímeros ABU-MMA, obtenidos en benceno a 50°C para una concentración de AIBN de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, con concentración total de monómeros en la alimentación de 5 mol/L

f_{ABU} alimentación	Conversión (%)	F_{ABU} copolímero
0.19 ₉	1.63	0.12 ₇
0.19 ₉	2.79	0.10 ₈
0.19 ₉	3.96	0.11 ₆
0.19 ₉	5.55	0.12 ₃
0.41 ₁	1.35	0.24 ₄
0.41 ₁	2.79	0.24 ₀
0.41 ₁	4.04	0.24 ₁
0.41 ₁	5.94	0.24 ₅
0.51 ₁	1.59	0.31 ₄
0.51 ₁	3.09	0.30 ₄
0.51 ₁	4.44	0.31 ₄
0.51 ₁	6.35	0.31 ₀
0.68 ₉	1.37	0.47 ₂
0.68 ₉	3.06	0.48 ₀
0.68 ₉	4.43	0.46 ₉
0.68 ₉	6.37	0.48 ₀
0.89 ₃	1.72	0.74 ₉
0.89 ₃	3.75	0.75 ₀
0.89 ₃	5.84	0.75 ₃
0.89 ₃	6.41	0.75 ₃
0.92 ₆	1.12	0.80 ₅
0.92 ₆	2.46	0.82 ₃
0.92 ₆	4.08	0.81 ₅
0.92 ₆	5.61	0.81 ₄

Las relaciones de reactividad para cada una de las concentraciones totales de monómeros se obtuvieron mediante linearización de la ecuación de composición según el método de Kelen y Tüdös⁷³, Figuras 16 y 17, y por el método de Tidwell y Mortimer⁷⁰. Los valores obtenidos se encuentran en la Tabla 16.

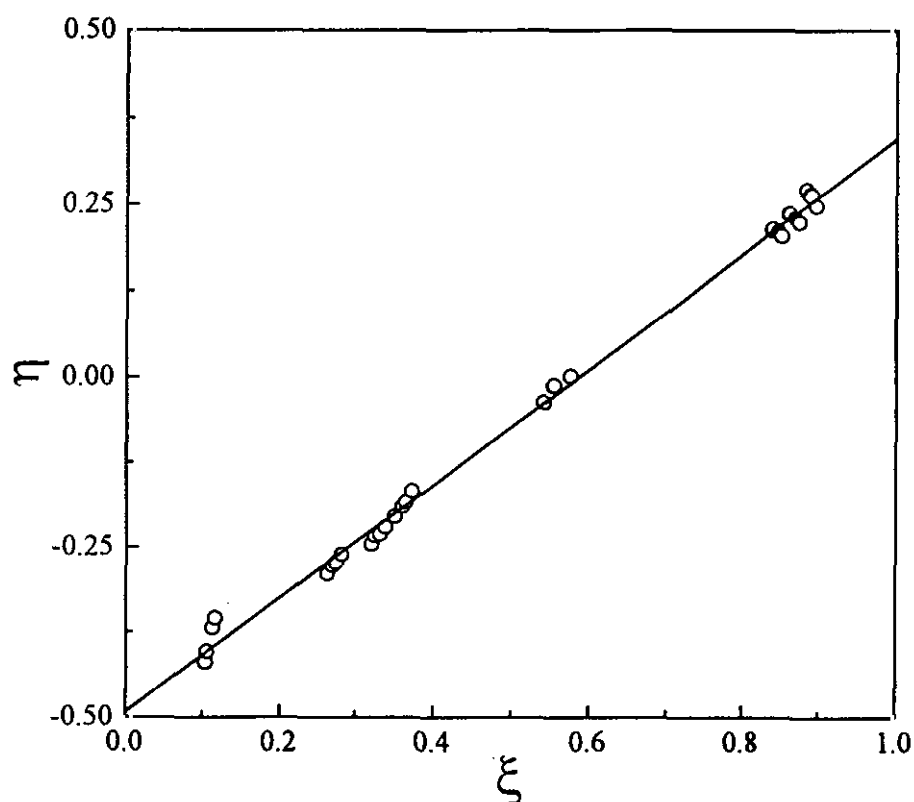


Figura 16. Representación de la ecuación de Kelen-Tüdös para el sistema ABU-MMA a 3 mol/L

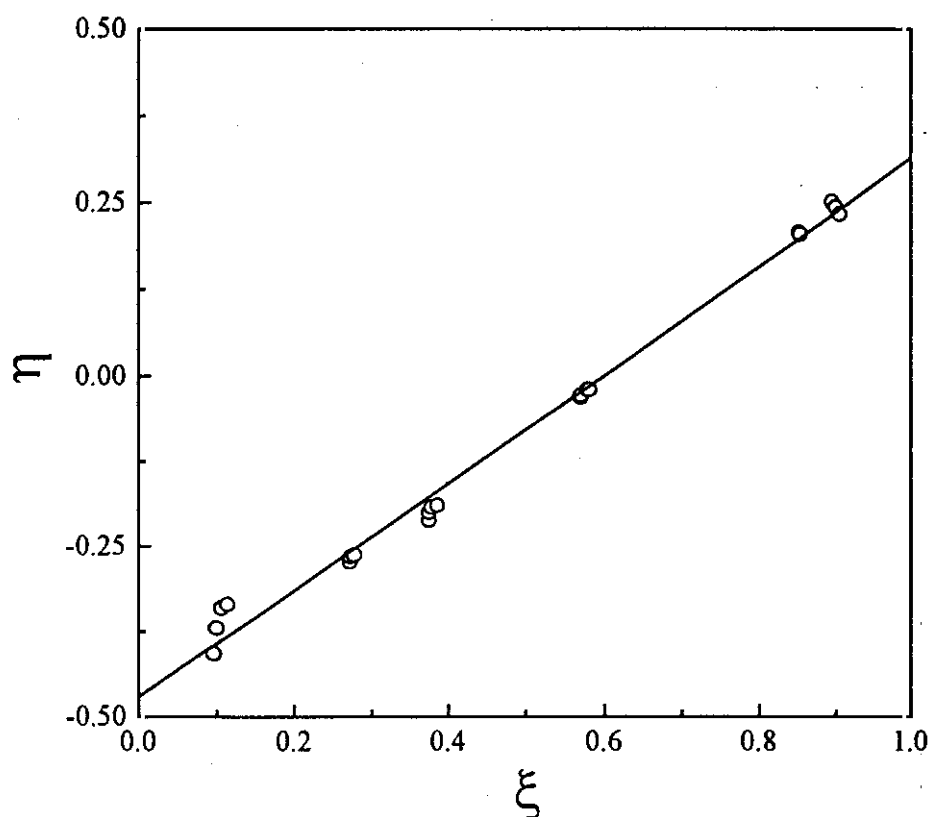


Figura 17. Representación de la ecuación de Kelen-Tüdös para el sistema ABU-MMA a 5 mol/L

Tabla 16

Valores de las relaciones de reactividad para el sistema ABU-MMA obtenidas en benceno con diferentes concentraciones totales de monómeros

[M] (mol/L)	Método	r_{ABU}	r_{MMA}
3.0	Kelen-Tüdös	0.346 ± 0.008	2.038 ± 0.47
	Tidwell-Mortimer	0.349	2.063
5.0	Kelen-Tüdös	0.315 ± 0.012	1.886 ± 0.070
	Tidwell-Mortimer	0.323	1.971

Las relaciones de reactividad determinadas para cada una de las concentraciones monoméricas elegidas presenta intervalos de confianza, representados en las Figuras 18 y 19, con áreas de certidumbre similares, independientemente de cual sea el método utilizado en la determinación de los valores de las relaciones de reactividad. Por tanto, en primera aproximación, podemos concluir que, cuando la planificación de experiencias está realizada adecuadamente, el método de linearización de Kelen-Tüdös proporciona valores con similar precisión a los que proporcionan los métodos no lineales.

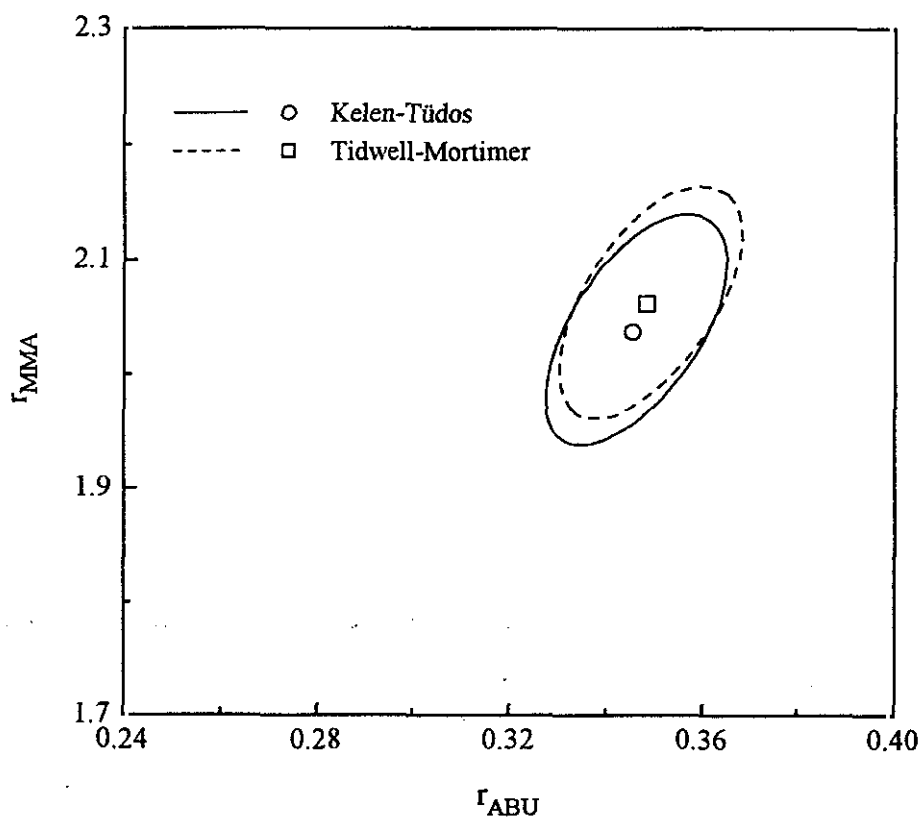


Figura 18. Intervalos de confianza (95%) para las relaciones de reactividad calculadas por ambos métodos para el sistema ABU-MMA a 3 mol/L

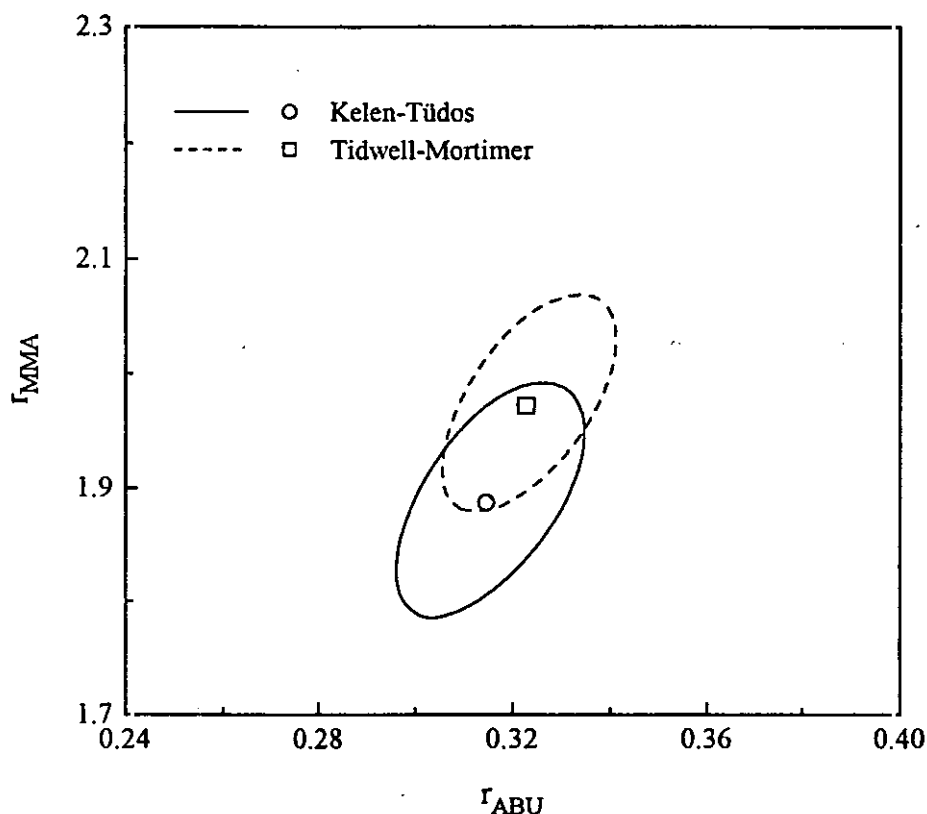


Figura 19. Intervalos de confianza (95%) para las relaciones de reactividad calculadas por ambos métodos para el sistema ABU-MMA a 5 mol/L

Además, la variación de valores observada al llevar a cabo las experiencias de copolimerización con concentraciones molares de 3 y 5 mol/L parece indicar que la dilución puede tener algún efecto específico sobre las reacciones de copolimerización. En este sentido Kratochvil *et al.*⁹³ han señalado que, en un determinado disolvente, la variación en la concentración de monómero provoca variaciones de absorción preferencial. Por tanto, si en este sistema se produce un fenómeno de absorción preferencial, la variación observada en los valores de las relaciones de reactividad podría estar justificada.

Con objeto de comprobar si se produce este efecto de dilución se han comparado los intervalos de confianza obtenidos en cada una de las concentraciones molares totales utilizadas. En las Figuras 20 y 21 se muestran respectivamente los intervalos de confianza

obtenidos con los métodos de Kelen-Tüdös y de Tidwell-Mortimer.

En ambas figuras se observa que existe una parte de intersección común mayor en el caso de las relaciones de reactividad calculadas por el método de Tidwell-Mortimer. Teniendo esto en cuenta, se han recalculado las relaciones de reactividad utilizando los datos de composición de monómeros en la alimentación para las dos concentraciones de monómeros empleadas, 3 y 5 mol/L, junto con sus correspondientes valores de composición de los copolímeros. Los valores obtenidos según ambos métodos de análisis se encuentran recogidos en la Tabla 17 y los respectivos intervalos de confianza se muestran en las Figuras 20 y 21.

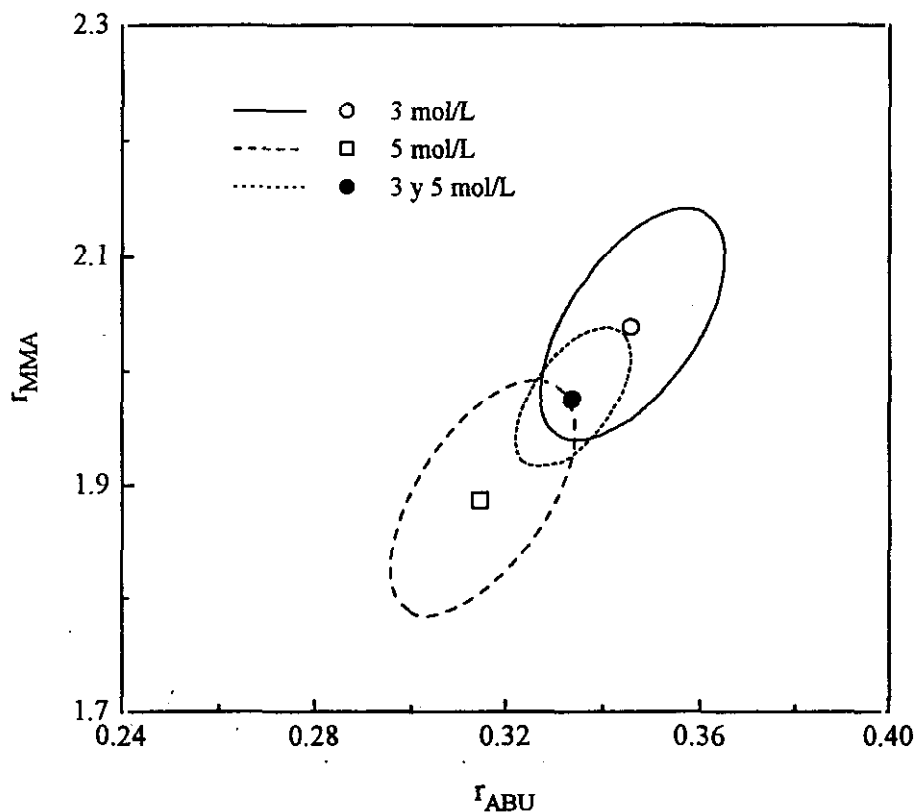


Figura 20. Intervalos de confianza (95%) para las relaciones de reactividad calculadas en todos los casos según el método de Kelen-Tüdös para el sistema ABU-MMA

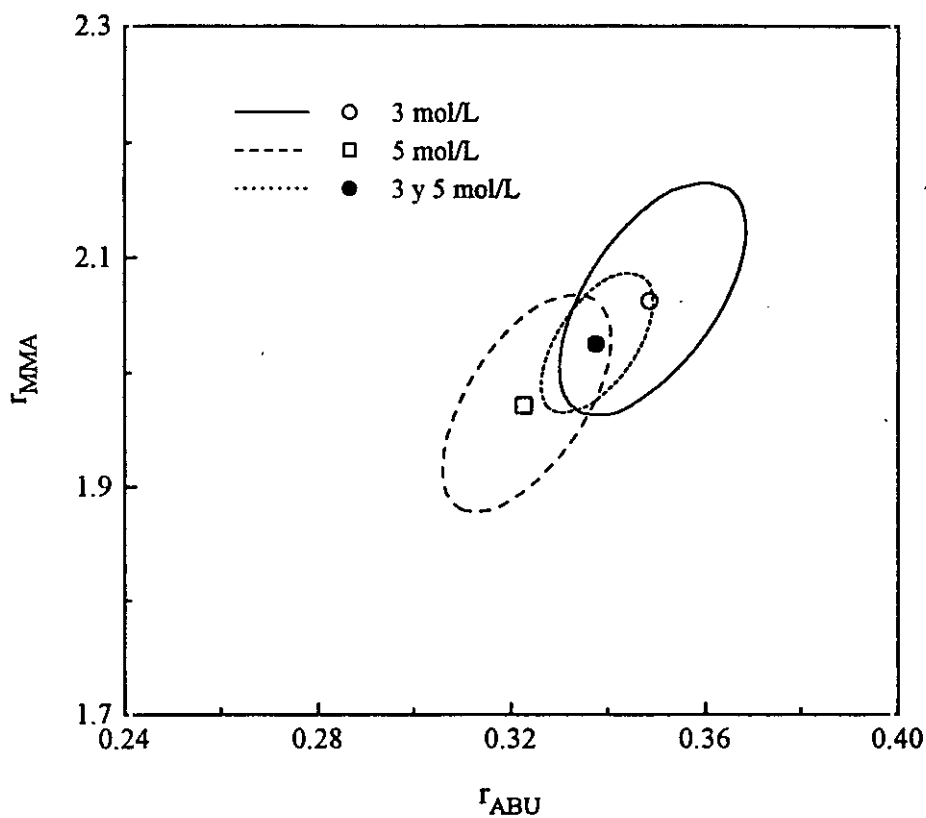


Figura 21. Intervalos de confianza (95%) para las relaciones de reactividad calculadas en todos los casos según el método de Tidwell-Mortimer para el sistema ABU-MMA

Tabla 17

Valores de las relaciones de reactividad para el sistema ABU-MMA obtenidas en benceno para concentraciones totales de monómeros de 3 y 5 mol/L en la alimentación

Método	r_{ABU}	r_{MMA}
Kelen-Tüdös	0.334 ± 0.060	1.975 ± 0.035
Tidwell-Mortimer	0.338	2.025

Las relaciones de reactividad determinadas en experiencias de copolimerización realizadas en benceno, con concentraciones molares de monómeros de 3 y 5 mol/L, presentan valores intermedios a los valores obtenidos en las experiencias de copolimerización realizadas a cada una de las concentraciones molares anteriormente reseñadas y, además, se encuentran en el área de intersección de las elipses de confianza.

Sin embargo, es importante señalar que los valores de las relaciones de reactividad obtenidos con los datos individuales de cada una de las concentraciones molares empleadas no se encuentran en el área de confianza de los nuevos valores, aunque también es necesario precisar que este nuevo intervalo de confianza presenta una menor superficie que las anteriores. Por tanto, a falta de nuevas experiencias, no se puede afirmar ni negar un aparente efecto de dilución en el sistema benceno-acrilato de n-butilo-metacrilato de metilo.

A partir de las relaciones de reactividad determinadas se calcularon los valores de los parámetros Q y e para el acrilato de butilo. Para ello se hizo uso de las ecuaciones de Alfrey y Price¹³, y de los valores de $Q_{\text{MMA}} = 0.74$ y $e_{\text{MMA}} = 0.40$ dados por Young³⁶. En la Tabla 18 se recogen dichos datos junto con otros de la bibliografía, donde se puede apreciar que existe buena concordancia entre ellos.

Tabla 18
Valores de Q y e para acrilato de n-butilo

Q_{ABU}	e_{ABU}
0.46	0.98 ^a
0.44	0.89 ^b
0.51	1.04 ^a
0.48	0.99 ^b
0.47	0.97 ^a
0.45	0.94 ^b
0.41	1.06 ⁹⁴
0.50	1.06 ⁹⁵
0.38	0.85 ⁹⁶

a Datos obtenidos a partir de las relaciones de reactividad calculadas según el método de Kelen-Tüdös para los distintos estudios realizados

b Datos obtenidos a partir de las relaciones de reactividad calculadas según el método de Tidwell-Mortimer para los distintos estudios realizados.

II.4.1.2. SISTEMA DMI-MMA

Las copolimerizaciones de itaconato de dimetilo con metacrilato de metilo se siguieron gravimétricamente. La concentración de iniciador fue, según los casos, de $1.5 \cdot 10^{-2}$ y $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, y la concentración total de monómeros en todas ellas fue de 3 mol/L.

Las composiciones en la alimentación se planificaron de acuerdo con el "Esquema Aproximado de Diseño" propuesto por Mc Farlane *et al.*⁷¹ y, además, se eligieron otras fracciones molares en la alimentación que amplían el rango de composición. Concretamente, se tomaron para r_1 y r_2 los valores que resultan de aplicar los parámetros $Q=0.55$, $e=0.77$ para el DMI, y $Q=0.74$, $e=0.40$ para el MMA^{36,65}, a las ecuaciones propuestas por Alfrey y Price¹³. Las relaciones de reactividad obtenidas para

planificar estas experiencias fueron $r_{DMI} = 0.56$ y $r_{MMA} = 1.56$, respectivamente.

En el espectro de ^1H -RMN del copolímero DMI-MMA de la Figura 22, la señal de 3.5 ppm corresponde a los tres protones del grupo metoxi de metacrilato de metilo y a los seis protones correspondientes los dos grupos metoxi de itaconato de dimetilo; las señales que aparecen en la zona comprendida entre 3.0 y 1.5 ppm se han atribuido a los protones metilénicos de ambos comonómeros, mientras que las de la zona que aparecen entre 1.2 y 0.7 ppm corresponden a los protones α -metílicos de MMA.

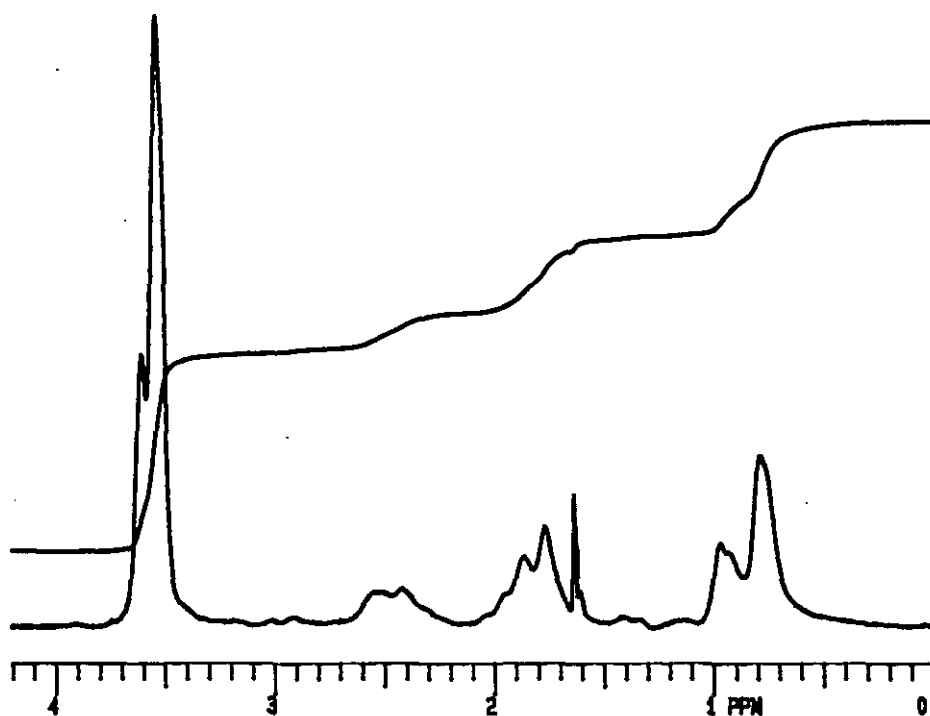


Figura 22. Espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 , a temperatura ambiente, de los copolímeros DMI-MMA

La fracción molar de los copolímeros se determinó considerando la señal de los carboximetilos de DMI y MMA, y la señal correspondiente a los metilos de MMA, cuya relación viene dada por:

$$y = \frac{I_{-OCH_3, total}}{I_{-CH_3}} = \frac{6F_{DMI} + 3(1 - F_{DMI})}{3(1 - F_{DMI})} \quad F_{DMI} = \frac{y - 1}{y + 1} \quad [73]$$

La composición de los copolímeros se calculó mediante la ecuación [73], empleando el valor de las medidas de las integrales registradas para cada muestra.

En la Tabla 19 se muestran las fracciones molares de DMI en la alimentación, obtenidas a partir del "Esquema Aproximado de Diseño" junto con otra que amplía el rango experimental, así como las composiciones de los copolímeros obtenidas en cada caso.

En las reacciones de copolimerización, para cada fracción molar en la alimentación, se emplearon distintos tiempos de reacción y distintas concentraciones de iniciador para un posterior estudio cinético.

La variación de la concentración de iniciador da lugar a que los copolímeros obtenidos para una determinada fracción molar en la alimentación tengan diferente peso molecular. Semchikov *et al.*⁹⁷ han demostrado que la composición de un copolímero depende del peso molecular, de tal manera que la composición varía al aumentar el peso molecular hasta llegar a uno determinado a partir del cual la composición del copolímero permanece constante. De los datos indicados en la Tabla 19 se deduce que, para el sistema DMI-MMA, la variación de concentración de iniciador empleada en estas experiencias da lugar a copolímeros en los que el peso molecular no influye en la composición.

Tabla 19

Valores de f_{DMI} , F_{DMI} , tiempo y conversión (%) para las concentraciones de AIBN de $1.5 \cdot 10^{-2}$ y $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de los copolímeros DMI-MMA obtenidos a 50°C con una concentración total de monómeros en la alimentación de 3 mol/L

$[\text{I}] \cdot 10^3$ (mol/L)	Tiempo (min)	f_{DMI} alimentación	Conversión (%)	F_{DMI} copolímero
1.5	120	0.21 ₀	2.82	0.15 ₄
15	75	0.21 ₀	5.26	0.16 ₆
1.5	330	0.21 ₀	7.32	0.16 ₂
15	135	0.21 ₀	9.68	0.16 ₈
1.5	210	0.38 ₃	3.61	0.27 ₇
1.5	360	0.38 ₃	5.72	0.27 ₉
15	150	0.38 ₃	7.48	0.26 ₈
15	210	0.38 ₃	10.10	0.28 ₄
1.5	120	0.43 ₈	1.93	0.34 ₀
1.5	210	0.43 ₈	3.41	0.34 ₁
15	95	0.43 ₈	4.58	0.32 ₇
15	125	0.43 ₈	6.01	0.32 ₂
1.5	120	0.48 ₃	1.65	0.37 ₄
1.5	210	0.48 ₃	3.07	0.37 ₄
15	95	0.48 ₃	4.25	0.37 ₅
15	130	0.48 ₃	5.81	0.38 ₇
1.5	240	0.74 ₉	2.04	0.60 ₅
1.5	370	0.74 ₉	2.63	0.60 ₇
15	150	0.74 ₉	4.33	0.60 ₆
15	210	0.74 ₉	5.82	0.60 ₄
1.5	240	0.78 ₁	2.13	0.61 ₉
1.5	360	0.78 ₁	3.42	0.66 ₂
15	150	0.78 ₁	3.84	0.65 ₀
15	210	0.78 ₁	5.52	0.65 ₃
1.5	200	0.81 ₇	1.54	0.68 ₄
15	90	0.81 ₇	2.17	0.68 ₂
15	120	0.81 ₇	2.98	0.69 ₀
1.5	430	0.81 ₇	3.14	0.72 ₂

Las relaciones de reactividad se calcularon mediante linearización de la ecuación de composición del copolímero según el método de Kelen y Tüdös⁷³, tomando todos los valores obtenidos a las dos concentraciones de iniciador utilizadas. El diagrama de Kelen-Tüdös se encuentra representado en la Figura 23, de cuya pendiente y ordenada en el origen se deducen los valores $r_{\text{DMI}} = 0.417 \pm 0.009$ y $r_{\text{MMA}} = 1.283 \pm 0.015$, respectivamente.

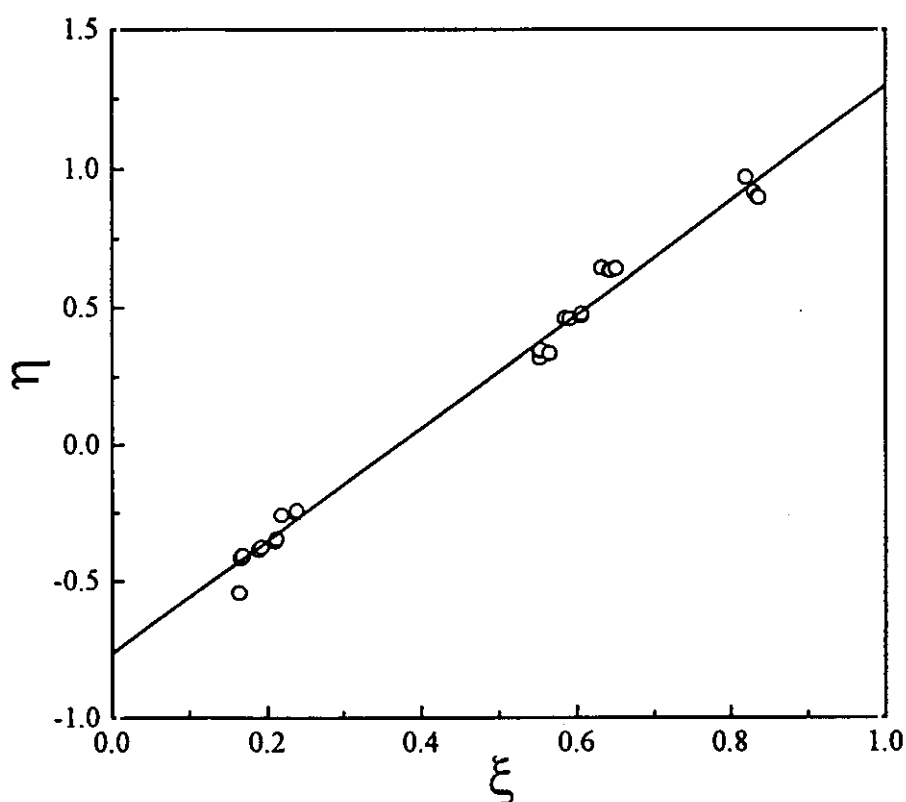


Figura 23. Representación de la ecuación de Kelen-Tüdös para el sistema DMI-MMA

Las relaciones de reactividad también se determinaron por el método de Tidwell y Mortimer⁷⁰, obteniéndose los valores $r_{\text{DMI}} = 0.419$ y $r_{\text{MMA}} = 1.297$, respectivamente.

Los intervalos para un 95% de confianza de las relaciones de reactividad para los dos métodos utilizados se representan en la Figura 24. En dicha figura se puede apreciar claramente que las diferencias existentes entre ambos métodos son inapreciables, lo que confirma que, cuando las condiciones de polimerización están diseñadas adecuadamente,

las relaciones de reactividad obtenidas son prácticamente iguales independientemente del método empleado para su cálculo.

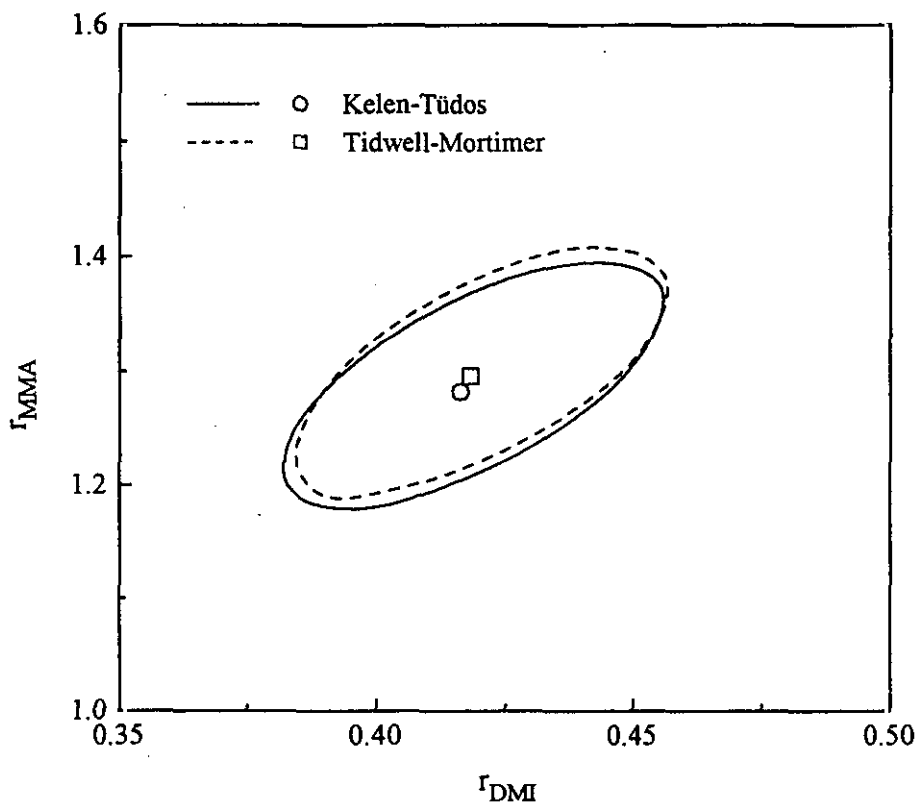


Figura 24. Intervalos de confianza (95%) de las relaciones de reactividad calculadas por ambos métodos para el sistema DMI-MMA

A partir de las relaciones de reactividad, de los valores Q y e del MMA, y de las relaciones de Alfrey y Price¹³, se calcularon los parámetros Q y e de DMI, obteniéndose los valores $Q_{DMI} = 0.76$ y $e_{DMI} = 1.10$. Estos valores son diferentes a los dados por Otsu *et al.*⁶⁵, $Q_{DMI} = 0.55$ y $e_{DMI} = 0.77$, obtenidos a partir de la copolimerización del DMI con estireno en benceno a 50°C. Con objeto de conocer con más precisión la fiabilidad de los datos anteriormente indicados, se relacionaron sus valores con los deducidos a partir de los datos espectroscópicos del itaconato de dimetilo.

La longitud de onda del máximo de absorción del doble enlace del DMI es $\lambda_{m\acute{a}x} = 208$ nm. La aplicación de la ecuación [63] conduce a un valor $Q_{DMI} = 0.77$. Dicho valor es concordante con el obtenido en este caso, en la copolimerización con

metacrilato de metilo y no con la realizada con estireno. Por otra parte, como el desplazamiento químico del carbono en posición β en el DMI es $\delta_{C\beta} = 128.5$ ppm, aplicando la ecuación [64] se obtiene un valor $e=0.68$, el cual difiere del obtenido en la copolimerización con MMA y está más próximo al obtenido en la copolimerización con estireno.

II.4.1.3. SISTEMA DBI-MMA

Las copolimerizaciones de itaconato de di-n-butilo con metacrilato de metilo se evaluaron mediante dilatometría. Los copolímeros se prepararon usando fracciones molares en la alimentación de DBI en un rango comprendido entre 0.03 y 0.8, con una concentración de iniciador de $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L y concentraciones totales de monómeros de 3 y 5 mol/L en benceno.

El análisis de los copolímeros se realizó espectroscópicamente. En la Figura 25, se observa el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de un copolímero DBI-MMA. La señal centrada a 3.5 ppm corresponde a los tres protones del grupo metoxi de metacrilato de metilo, y la señal centrada a 4.0 ppm a los cuatro protones de los $-\text{CH}_2-$ unidos a los oxígenos de los grupos butoxicarbonil del itaconato de di-n-butilo. Los protones metilénicos y metílicos aparecen mezclados en la zona comprendida entre 1.9 y 0.7 ppm, aproximadamente.

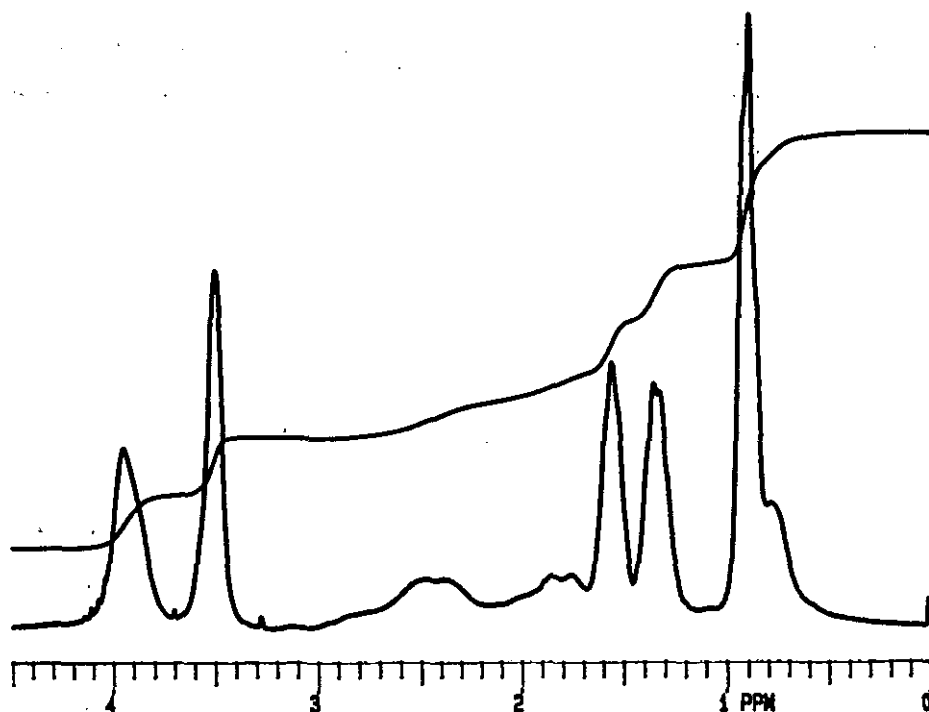


Figura 25. Espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 , a temperatura ambiente, de los copolímeros DBI-MMA

La fracción molar de los copolímeros se calculó considerando las señales $-\text{OCH}_3$ y las dos $-\text{OCH}_2-$ de MMA y DBI, respectivamente, cuya relación viene dada por la siguiente expresión:

$$y = \frac{I_{-\text{OCH}_2-\text{total}}}{I_{-\text{OCH}_3}} = \frac{4F_{\text{DBI}}}{3(1-F_{\text{DBI}})} \quad F_{\text{DBI}} = \frac{3y}{3y+4} \quad [74]$$

La composición de los copolímeros se calculó empleando la expresión [74], considerando el valor de las medidas de las integrales registradas para cada muestra.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 20. Según puede observarse, los valores de F_{DBI} obtenidos para una determinada fracción molar de itaconato de di-n-butilo en la alimentación, f_{DBI} , utilizando una concentración global de monómeros de

3 mol/L son muy parecidos a los obtenidos con la misma f_{DBI} y una concentración total de monómeros de 5 mol/L, lo que parece indicar que, en este sistema y para las condiciones experimentales utilizadas, la composición de los copolímeros es independiente de la dilución.

Tabla 20

Composición en la alimentación, f_{DBI} , en el copolímero, F_{DBI} , y conversión (%) de los copolímeros DBI-MMA obtenidos a 50°C con concentraciones totales de monómeros en la alimentación de 3 y 5 mol/L ($[M]=[DBI]+[MMA]$)

$[M]$ (mol/L)	f_{DBI} alimentación	Conversión (%)	F_{DBI} copolímero
3.0	0.03 ₅	6.46	0.02 ₆
	0.06 ₄	6.04	0.04 ₃
	0.06 ₅	8.05	0.05 ₆
	0.19 ₉	5.34	0.16 ₅
	0.30 ₁	5.09	0.24 ₆
	0.30 ₁	5.97	0.25 ₉
	0.44 ₉	3.61	0.37 ₇
	0.45 ₃	8.77	0.38 ₂
	0.49 ₁	3.86	0.41 ₁
	0.54 ₇	4.18	0.45 ₉
	0.59 ₉	3.17	0.51 ₂
	0.69 ₈	4.47	0.62 ₃
0.79 ₈	4.64	0.73 ₂	
5.0	0.30 ₁	4.82	0.24 ₂
	0.49 ₂	4.05	0.41 ₆
	0.70 ₀	4.75	0.62 ₈

Las relaciones de reactividad se calcularon mediante linearización de la ecuación de composición del copolímero según el método de Kelen y Tüdös⁷³, tomando todos los valores obtenidos a las dos concentraciones globales de monómeros utilizadas.

El diagrama de Kelen-Tüdös se encuentra representado en la Figura 26, de cuya pendiente y ordenada en el origen se deducen los valores $r_{\text{DBI}} = 0.717 \pm 0.11$ y $r_{\text{MMA}} = 1.329 \pm 0.09$, respectivamente.

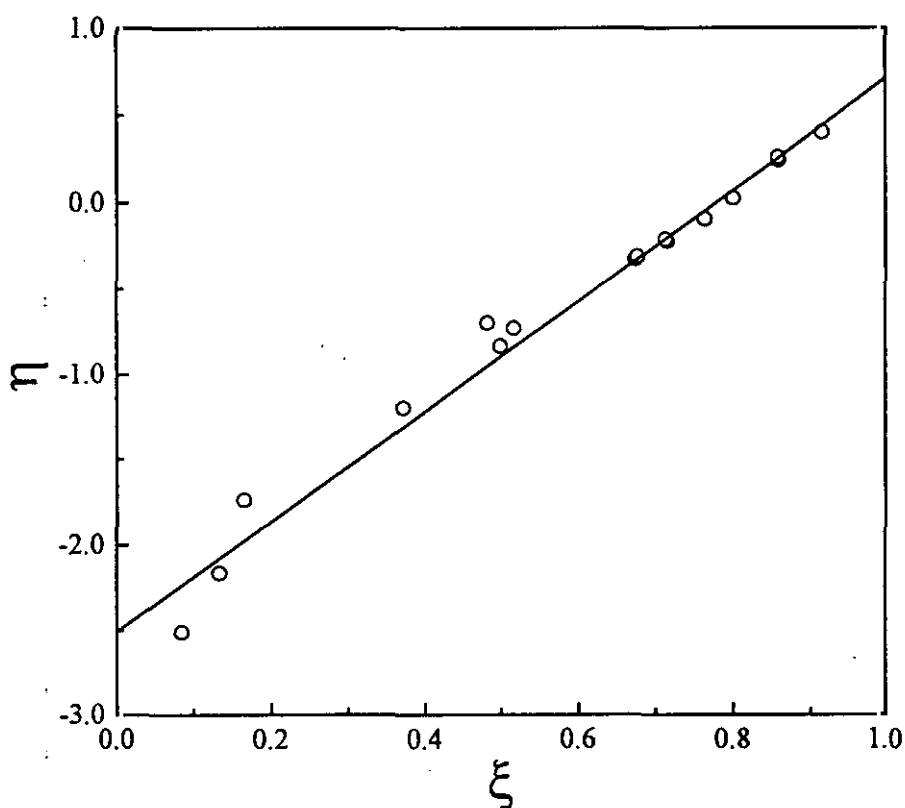


Figura 26. Representación de la ecuación de Kelen-Tüdös para el sistema DBI-MMA

Seguidamente, utilizando el método de Tidwell y Mortimer, se calcularon por mínimos cuadrados no lineales las relaciones de reactividad de ambos monómeros, obteniéndose los valores $r_{\text{DBI}} = 0.654$ y $r_{\text{MMA}} = 1.254$, respectivamente.

La representación de los intervalos de confianza (95%) de las relaciones de

reactividad para los dos métodos se muestran en la Figura 27. En ella se puede observar que, aunque los intervalos de confianza presentan áreas relativamente pequeñas, son únicamente coincidentes en una pequeña fracción de las elipses y, además, el área de confianza, calculada con los valores de las relaciones de reactividad obtenidas mediante el método de Tidwell y Mortimer, tiene mucha menos superficie que el área calculada con los valores de las relaciones de reactividad obtenidas mediante el método de linearización de Kelen-Tüdös. Esto podría ser debido a que en el sistema DBI-MMA las experiencias se han llevado a cabo de forma arbitraria.

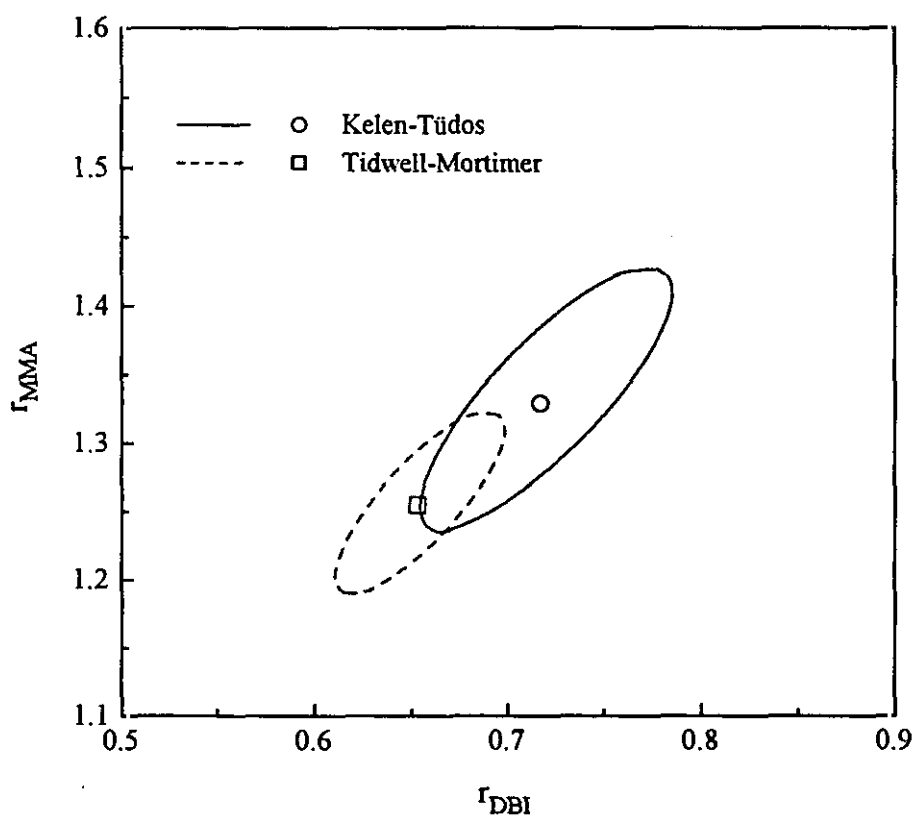


Figura 27. Intervalos de confianza (95%) de las relaciones de reactividad calculadas por ambos métodos para el sistema DBI-MMA

A partir de dichas relaciones de reactividad se calcularon los parámetros Q y e para el itaconato de di-n-butilo. Para ello, se han utilizado los valores dados en la bibliografía³⁶ para el MMA; 0.74 y 0.40 para Q y e , respectivamente, junto con las relaciones dadas por Alfrey y Price¹³. Los valores Q y e para el DBI obtenidos en este

trabajo, junto con otros valores recogidos de la literatura, se muestran en la Tabla 21.

Como se puede observar, los valores Q y e que se obtienen para el DBI en esta copolimerización son diferentes de los encontrados para el mismo en la copolimerización con el estireno^{65,81} en benceno a 50°C. Con el fin de analizar estos resultados y poder compararlos con los que se obtienen en la copolimerización con estireno, se consideraron los datos espectroscópicos relativos a estos parámetros.

Tabla 21

Valores de Q y e para el itaconato de di-n-butilo

Q_{DBI}	e_{DBI}
0.61	0.62 ^a
0.68	0.77 ^b
0.49	0.73 ⁶⁵
0.47	0.77 ⁸¹

a Según el método de Kelen-Tüdös

b Según el método de Tidwell-Mortimer

Se ha observado que la longitud de onda de absorción máxima para el doble enlace del itaconato de di-n-butilo en metanol se produce a 207 nm. Sustituyendo esta $\lambda_{\text{máx}}$ en la ecuación [63], se obtiene un valor Q igual a 0.68, el cual está de acuerdo con los valores obtenidos a partir de las relaciones de reactividad de la copolimerización con MMA en esta Memoria.

La aplicación de la ecuación [64] al itaconato de di-n-butilo, con $\delta_{\text{C}\beta} = 127.4$ ppm, da un valor $e = 0.63$, muy cercano al calculado a partir de las relaciones de reactividad determinadas anteriormente.

El acuerdo cualitativo encontrado entre los presentes valores experimentales de

Q y e y los calculados a partir de medidas espectroscópicas parece indicar que los parámetros Q y e del DBI son más reales cuando se obtienen de datos de copolimerización con MMA que a partir de los derivados de su copolimerización con estireno.

II.4.1.4. ESTUDIO COMPARATIVO

Las relaciones de reactividad obtenidas por el método de Kelen-Tüdös para los tres sistemas estudiados, junto con las de la bibliografía para la copolimerización de MA con MMA (que se incluyen a efectos comparativos), se encuentran recogidas en la Tabla 22.

Tabla 22

Relaciones de reactividad para las distintas copolimerizaciones con MMA

Monómero 1	r_1	r_2
MA ⁵⁴	0.420	2.360
ABU	0.346	2.038
DMI	0.417	1.283
DBI	0.717	1.329

Las constantes de propagación cruzada se pueden evaluar por combinación de los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros en la copolimerización y con los valores de las constantes de homopropagación. Los valores de las constantes de homopropagación tomadas de la bibliografía se encuentran recogidas en la Tabla 23.

Tabla 23

Constantes de homopropagación de los distintos monómeros

Monómero	k_p ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)
MMA	580 ¹
MA	5930 ¹
ABU	4600 ²²
DMI	10 ¹⁴
DBI	5.9 ¹⁴

Las constantes de propagación cruzada calculadas se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24

Constantes de propagación cruzada calculadas para las diferentes copolimerizaciones

Radical i	Monómero j	k_{pij} ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)
MMA	MA	246
MMA	ABU	285
MMA	DMI	452
MMA	DBI	436
MA	MMA	14119
ABU	MMA	13295
DMI	MMA	24
DBI	MMA	8

A partir de la Tabla 24 se observa que la reactividad de los monómeros itacónicos frente al radical de polimetacrilato de metilo es ligeramente superior a la reactividad frente al mismo radical de los monómeros derivados del ácido acrílico. No obstante, ambos tipos de monómeros presentan una reactividad del mismo orden de magnitud.

Sin embargo, los radicales acrílicos presentan una reactividad dos ordenes de magnitud superior a la que presentan los radicales itacónicos frente al metacrilato de metilo monómero. La diferente reactividad entre los radicales acrílicos e itacónicos parece originada como consecuencia del gran impedimento estérico que presentan los derivados itacónicos. Además, al aumentar la cadena lateral de los sustituyentes de los derivados itacónicos la reactividad de los radicales disminuye. En este sentido, el radical del itaconato de dimetilo presenta una reactividad frente al metacrilato de metilo tres veces superior a la que presenta el radical del itaconato de di-n-butilo.

II.4.2. VARIACION DE LA COMPOSICION EN FUNCION DE LA CONVERSION

II.4.2.1. SISTEMA ABU-MMA

Las copolimerizaciones de acrilato de n-butilo con metacrilato de metilo a altas conversiones se siguieron gravimétricamente, a distintos tiempos, con una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de iniciador. Las composiciones en la alimentación elegidas fueron 70/30, 50/50 y 30/70, a una concentración total de monómeros de 3 mol/L.

Las composiciones de los copolímeros se determinaron de la misma manera que para bajas conversiones. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 25, 26 y 27. La representación de F_{ABU} frente a la conversión, para cada fracción molar en la alimentación de ABU, se muestra en la Figura 28, en la cual las líneas de trazo continuo corresponden a la integración de la ecuación de composición para cada una de las tres composiciones en la alimentación, empleando las relaciones de reactividad calculadas para este sistema.

Tabla 25

Valores de F_{ABU} en función de la conversión de los copolímeros con fracción molar de ABU 0.3 en la alimentación, obtenidos en benceno a 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{ABU} copolímero
250	13.5	0.14 ₇
360	18.1	0.17 ₈
480	21.4	0.19 ₅
780	36.7	0.20 ₀
1020	42.6	0.17 ₄
1320	54.1	0.19 ₇
1530	56.5	0.21 ₀
2130	72.5	0.21 ₂
2400	76.0	0.23 ₂
2715	80.9	0.23 ₇
3045	81.0	0.24 ₈

Tabla 26

Valores de F_{ABU} en función de la conversión de los copolímeros con fracción molar de ABU 0.5 en la alimentación, obtenidos en benceno a 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{ABU} copolímero
240	14.2	0.29 ₅
370	21.4	0.30 ₃
480	26.4	0.32 ₆
720	37.6	0.33 ₉
900	46.8	0.35 ₇
1020	50.8	0.36 ₈
1320	63.3	0.38 ₈
1440	59.1	0.38 ₈
1620	72.0	0.40 ₀
2140	78.9	0.41 ₇
2580	87.1	0.46 ₆
3000	90.4	0.45 ₆

Tabla 27

Valores de F_{ABU} en función de la conversión de los copolímeros con fracción molar de ABU 0.7 en la alimentación, obtenidos en benceno a 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{ABU} copolímero
180	16.2	0.51 ₃
242	20.2	0.50 ₃
420	32.4	0.53 ₉
540	41.0	0.54 ₉
720	51.6	0.56 ₉
840	52.7	0.57 ₆
1020	69.2	0.61 ₆
1200	73.7	0.63 ₀
1320	80.8	0.64 ₃
1440	85.2	0.67 ₆
2150	91.8	0.69 ₄
2340	91.7	0.69 ₂

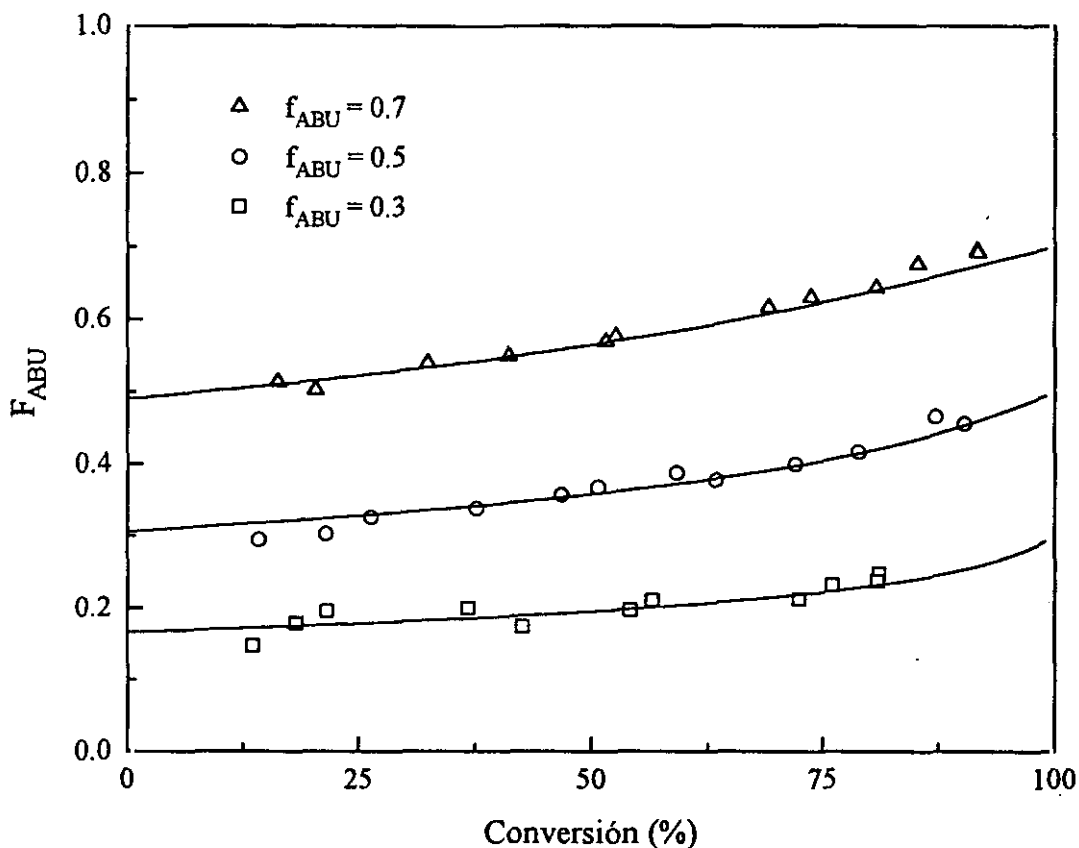


Figura 28. Variación de la composición del copolímero en función de la conversión para cada f_{ABU}

En esta figura se puede ver que la fracción molar de ABU en el copolímero aumenta rápidamente a medida que aumenta la conversión, independientemente de la fracción molar que se introduzca en la alimentación. Por otra parte, se puede apreciar que las curvas teóricas reproducen muy bien los valores experimentales, lo que indica que, conforme a los valores calculados para las relaciones de reactividad, el metacrilato de metilo se consume más rápidamente que el acrilato de butilo. Por otro lado, la excelente concordancia obtenida entre las curvas teóricas y los puntos experimentales indica que este sistema sigue el modelo terminal de Mayo-Lewis¹¹ no solo a bajas conversiones sino también a moderadas y altas.

II.4.2.2. SISTEMA DBI-MMA

Las copolimerizaciones de itaconato de di-n-butilo con metacrilato de metilo a altas conversiones se siguieron gravimétricamente, a distintos tiempos, con una concentración de AIBN como iniciador de $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Las composiciones en la alimentación elegidas fueron 70/30, 50/50 y 30/70, a una concentración total de monómeros de 3 mol/L.

Las composiciones de los copolímeros se determinaron de la misma manera que para bajas conversiones. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 28, 29 y 30. La representación de F_{DBI} frente a la conversión para cada fracción molar en la alimentación de DBI se muestra en la Figura 29, en la cual las líneas de trazo continuo corresponden a la integración de la ecuación de composición para cada una de las tres composiciones en la alimentación, empleando las relaciones de reactividad calculadas para este sistema.

Tabla 28

Valores de F_{DBI} en función de la conversión de los copolímeros con fracción molar de DBI 0.3 en la alimentación, obtenidos en benceno a 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{DBI} copolímero
150	8.8	0.25 ₀
450	22.2	0.23 ₇
930	43.8	0.27 ₃
1080	48.8	0.26 ₈
1260	47.4	0.27 ₂
1500	54.8	0.26 ₅
1680	58.9	0.27 ₀
1920	55.4	0.26 ₉
2700	65.3	0.28 ₆
3180	70.6	0.26 ₉
6030	86.6	0.32 ₄

Tabla 29

Valores de F_{DBI} en función de la conversión de los copolímeros con fracción molar de DBI 0.5 en la alimentación, obtenidos en benceno a 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{DBI} copolímero
180	8.1	0.40 ₅
270	12.0	0.40 ₁
540	24.0	0.42 ₇
1215	37.0	0.43 ₉
1530	42.2	0.44 ₈
1860	47.3	0.44 ₈
2640	54.5	0.45 ₄
2940	56.8	0.46 ₆
3300	58.7	0.46 ₄
4080	65.8	0.48 ₇
6135	79.6	0.51 ₄

Tabla 30

Valores de F_{DBI} en función de la conversión de los copolímeros con fracción molar de DBI 0.7 en la alimentación, obtenidos en benceno a 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{DBI} copolímero
420	16.3	0.64 ₅
735	23.1	0.63 ₄
750	26.7	0.63 ₄
1080	31.0	0.63 ₁
1215	34.1	0.63 ₂
1560	40.9	0.66 ₁
1620	42.5	0.68 ₄
1980	44.0	0.64 ₅
2160	49.1	0.64 ₉
2520	52.7	0.67 ₅
2610	54.0	0.67 ₀
3000	54.5	0.66 ₆
3735	64.3	0.67 ₅
4395	69.4	0.68 ₈
5700	71.8	0.69 ₀

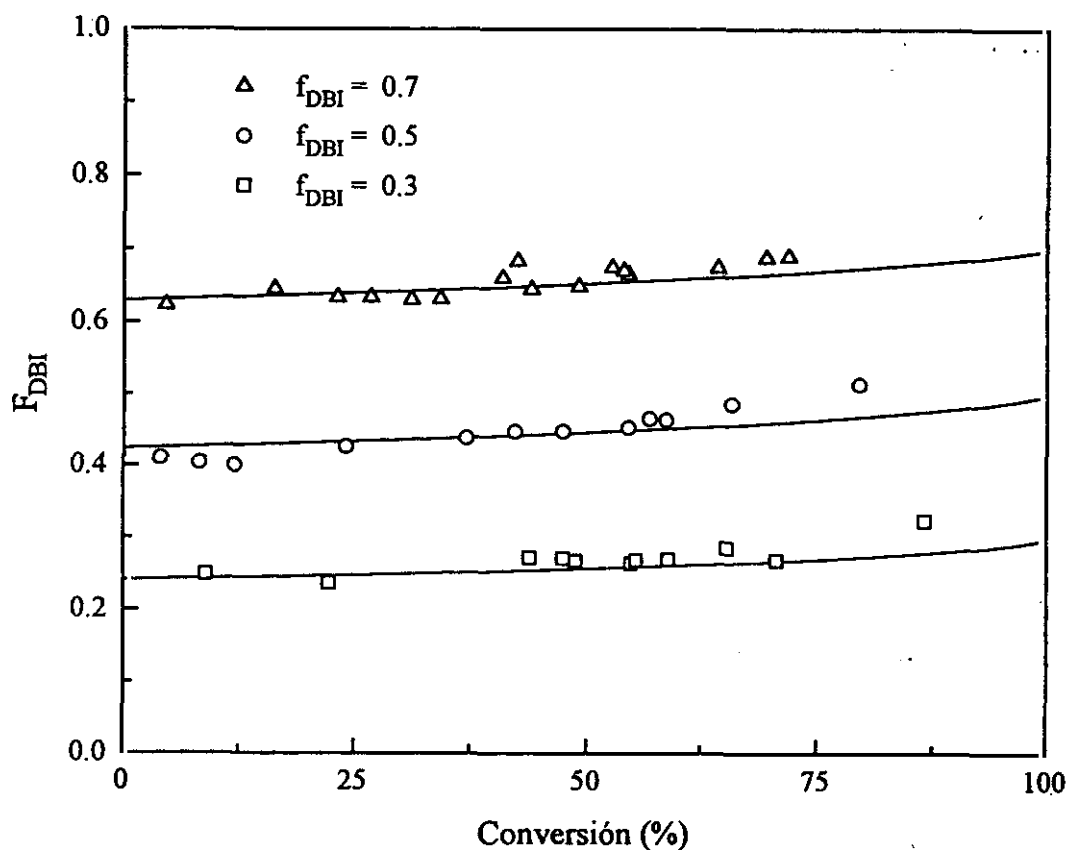


Figura 29. Variación de la composición del copolímero en función de la conversión para cada f_{DBI}

En esta figura se puede ver que la fracción molar de DBI en el copolímero aumenta suavemente a medida que aumenta la conversión, independientemente de la fracción molar que se introduzca en la alimentación. Por otra parte, se puede apreciar la buena concordancia encontrada entre las curvas teóricas y los valores experimentales, lo que indica, primero, que dadas las relaciones de reactividad el MMA se va consumiendo más rápidamente y, segundo, que este sistema no solo sigue el modelo terminal de Mayo-Lewis¹¹ a bajas conversiones sino también a moderadas y altas.

CAPITULO III
VELOCIDAD DE COPOLIMERIZACION

III.1. INTRODUCCION

El número de trabajos sobre reacciones de copolimerización que han aparecido en la literatura a través de los años es muy abundante y, aunque muchos de estos trabajos llevan en su título la palabra "cinética", cuando se lee el texto se observa que no se indica el tiempo como criterio de medida y, con frecuencia cuando se indica, el tiempo no está sistemáticamente integrado dentro de la investigación desarrollada. Por tanto, se puede concluir que, comparado con el gran número de publicaciones sobre copolimerización que describen la composición, distribución de secuencias y/o microestructura de un copolímero, existen relativamente pocos estudios que aborden investigaciones sobre la velocidad de copolimerización.

La teoría clásica sobre la cinética de copolimerización postula que la etapa de propagación sigue el modelo terminal, y que la variación de la velocidad de copolimerización con la composición monomérica en la alimentación se debe a las variaciones que se producen en la etapa de terminación.

La interpretación mecanística de la etapa de terminación ha ido cambiando a través de los años. La primera fue el denominado modelo químico desarrollado por Melville *et al.*⁹⁸ y por Walling⁹⁹, y está basado en la idea de que la etapa de terminación está controlada por la estructura química de los monómeros. Estos autores proponen tres reacciones de terminación:



donde k_{ij} es el coeficiente de velocidad de terminación, y definen el parámetro ϕ como:

$$\phi = \frac{k_{ij}}{2(k_{ii} \cdot k_{jj})^{1/2}} \quad [76]$$

De forma general el parámetro ϕ toma valores mayores que la unidad, lo que

indica que la terminación cruzada está favorecida. El mayor problema que presenta este modelo es, como ha descrito pormenorizadamente Bagasaryan¹⁰⁰, que la constante varía con la composición monomérica en la alimentación.

Consecuentemente con las teorías sobre el control que los procesos de difusión ejercen en la etapa de terminación en las reacciones de homopolimerización, Atherton y North¹⁰¹ sugirieron que la etapa de terminación en copolimerización puede expresarse en función de un único coeficiente de velocidad de terminación k_{tij} , cuyo valor es función de la constante de terminación de los dos homopolímeros y de la composición del copolímero.

Tratando de unificar los mecanismos químico y de difusión, Russo y Munari¹⁰² consideran que, en un proceso controlado por difusión, la etapa controlante a bajos grados de conversión es la difusión de segmentos que contienen el grupo activo, y que la movilidad de estos segmentos depende de la flexibilidad de la cadena polimérica, la cual es función de la composición química y de las características conformacionales de las unidades que componen la cadena.

En 1985 Fukuda *et al.*^{103,104} determinaron, mediante el procedimiento del sector rotatorio, las constantes de propagación y de terminación en los sistemas de copolimerización metacrilato de metilo-estireno y p-cloroestireno-acrilato de butilo, observando que la variación de propagación con la composición en la alimentación no sigue el esquema cinético propuesto por Mayo-Lewis (modelo terminal) y que la variación de la constante de terminación con la composición en la alimentación puede describirse adecuadamente con el parámetro ϕ , en el que el promedio geométrico del factor de terminación^{98,99} toma el valor de la unidad, o con el modelo de difusión propuesto por Atherton y North¹⁰¹. Investigaciones posteriores han confirmado estos importantes hallazgos y sus resultados han sido recopilados por O'Driscoll³⁴ y Fukuda *et al.*¹⁰⁵.

Las desviaciones observadas al comparar los resultados experimentales con las

predicciones que pueden realizarse a partir del modelo terminal han sido interpretadas como debidas a que la unidad penúltima de un radical en crecimiento modifica significativamente la cinética de dicho radical, estableciéndose dos nuevos parámetros, las relaciones de reactividad de finales de cadena, cuyos valores, junto con los de las relaciones de reactividad y la composición monomérica en la alimentación, permiten describir el fenómeno.

Estos nuevos descubrimientos, cuya validez está actualmente fuera de toda duda, reabre desde nuevas perspectivas las investigaciones cinéticas sobre las reacciones de copolimerización. Además, la inmensa mayoría de las investigaciones sobre copolimerización se han llevado a cabo a bajos grados de conversión en los que la relación de monómeros en la alimentación, $[M_1]/[M_2]$, permanece constante. Sin embargo, desde un punto de vista técnico, para que el proceso resulte rentable, es necesario llevar la reacción de copolimerización a conversiones límites. Pero, si el número de trabajos de copolimerización propiamente "cinéticos" es relativamente escaso a bajos grados de conversión, el número de trabajos que estudian la copolimerización a elevados grados de conversión es aún menor. Por tanto, se hace necesario estudiar la cinética de copolimerización a bajos grados de conversión y comprobar, en lo posible, si las hipótesis desarrolladas para explicar los fenómenos observados a estas conversiones pueden extenderse a lo largo de todo el proceso.

III.2. FUNDAMENTO TEORICO

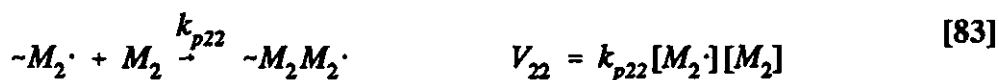
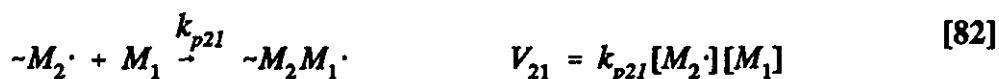
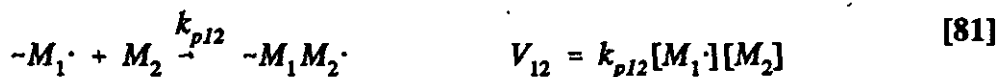
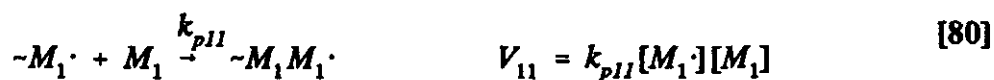
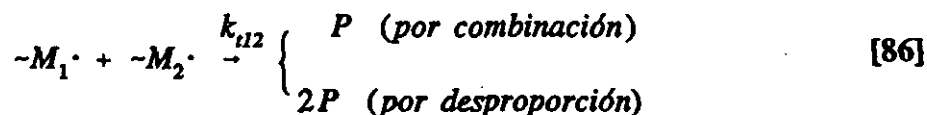
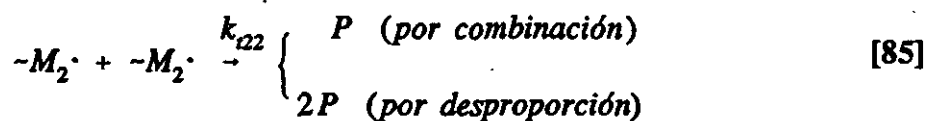
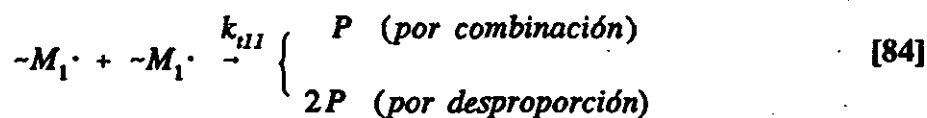
III.2.1. ESTUDIO CINETICO A BAJAS CONVERSIONES

Los productos de la copolimerización radical están determinados por la cinética, velocidad y termodinámica, de los procesos de crecimiento de las cadenas. Los primeros estudios cinéticos sobre la copolimerización radical fueron realizados en 1944 por Mayo y Lewis¹¹, Alfrey y Goldfinger¹², y Wall⁸⁴. La suposición fundamental del modelo terminal es que la reactividad del radical en crecimiento está determinado únicamente por la última unidad monómera final, que es lo mismo que decir que las velocidades relativas de adición de los monómeros no son sensibles a la sustitución de las posiciones más lejanas que la β en el centro del radical. Es conocido en química orgánica el efecto que tienen los sustituyentes lejanos, por lo que parece probable que las relaciones de reactividad se vean afectadas por las unidades que preceden al residuo del macrorradical en propagación. Por este motivo se han descrito otros modelos basados en el efecto penúltimo, como el de Merz¹⁰⁶ y Ham¹⁰⁷, efecto antepenúltimo como el de Price¹⁰⁸, o el de participación de complejos sugerido por Bartlett y Nozaki¹⁰⁹ y posteriormente derivado por Seiner y Litt¹¹⁰. En algunos sistemas las unidades remotas ejercen una apreciable influencia sobre la reactividad del radical polimérico en crecimiento frente a los monómeros considerados¹¹¹.

Un esquema típico de una reacción de copolimerización consiste en tres etapas:

Iniciación



PropagaciónTerminación

donde I, M_i y P son el iniciador, el monómero i y el polímero, R-M_i· y ~M_i· son el radical primario del monómero i y el radical en propagación del monómero i, respectivamente, k_d, k_{ii}, k_{p_{ij}} y k_{t_{ij}} son las constantes de descomposición del iniciación, de adición del radical primario al monómero i, de propagación del radical i cuando se le

une el monómero j , y de terminación bimolecular, ya sea por combinación o por desproporción.

La velocidad de copolimerización de los dos monómeros en presencia o en ausencia de disolvente a bajas conversiones puede expresarse formalmente de la misma manera que la homopolimerización.

Las velocidades de iniciación, de propagación y de terminación bimolecular están dadas como sigue:

1.- Si la adición de radicales primarios a los monómeros es mucho más rápida que la formación de radicales primarios, la velocidad de iniciación, R_i , es igual a la velocidad de descomposición del iniciador, R_d ,

$$R_i = R_d = 2fk_d[I] \quad [87]$$

donde f es el factor de eficacia.

2.- Si la longitud de cadena es lo suficientemente larga como para considerar que prácticamente todo los monómeros se consumen en la etapa de propagación,

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \bar{k}_p[M\cdot][M] \quad [88]$$

3.- Bajo condiciones de polimerización apropiadas, las reacciones de transferencia de cadena son impedidas y la terminación bimolecular ocurre de forma predominante a la terminación de radicales primarios,

$$R_t = -\frac{d[M\cdot]}{dt} = \bar{k}_t[M\cdot]^2 \quad [89]$$

donde $[M] = [M_1] + [M_2]$ y $[M\cdot] = [M_1\cdot] + [M_2\cdot]$.

En un sistema de copolimerización radical homogéneo la concentración de

radicales en propagación aumenta inicialmente y, en un pequeño intervalo de tiempo, se alcanza un valor constante en la concentración de radicales, que es lo que se denomina estado estacionario, lo que significa que cada uno de los radicales presentes en el medio de reacción se forman a igual velocidad que se destruyen.

Teniendo en cuenta la condición del estado estacionario, puede escribirse:

$$-\frac{d[M\cdot]}{dt} = R_i - R_t = 2fk_d[I] - \bar{k}_t[M\cdot]^2 = 0 \quad [90]$$

que reagrupándose queda:

$$[M\cdot] = \frac{(2fk_d[I])^{1/2}}{\bar{k}_t^{1/2}} \quad [91]$$

Por sustitución de la ecuación [91] en la ecuación [88] se obtiene la expresión más conocida para la velocidad en una copolimerización ideal de radicales libres,

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{\bar{k}_p}{\bar{k}_t^{1/2}} (2fk_d[I])^{1/2} [M] \quad [92]$$

donde \bar{k}_p y \bar{k}_t son las constantes aparentes de propagación y terminación, respectivamente, $R_i = 2fk_d[I]$ es la velocidad de iniciación para la copolimerización, y $[M]$ es la concentración total de monómeros en la alimentación.

Si consideramos el esquema cinético para el modelo terminal de copolimerización, la velocidad de copolimerización, R_p , vendrá definida por:

$$R_p = k_{p11}[M_1\cdot][M_1] + k_{p12}[M_1\cdot][M_2] + k_{p21}[M_2\cdot][M_1] + k_{p22}[M_2\cdot][M_2] \quad [93]$$

Si se cumple el estado estacionario de creación de los radicales de las distintas especies, es decir:

$$k_{p12}[M_1\cdot][M_2] = k_{p21}[M_2\cdot][M_1] \quad [94]$$

puesto que $[M\cdot] = [M_1\cdot] + [M_2\cdot]$, se deduce que:

$$[M_1\cdot] = \frac{k_{p21}[M\cdot][M_1]}{k_{p21}[M_1] + k_{p12}[M_2]} \quad [95]$$

y sustituyéndolo en la ecuación [91] se obtiene:

$$R_p = \left(\frac{k_{p11}k_{p21}[M_1]^2 + 2k_{p12}k_{p21}[M_1][M_2] - k_{p22}k_{p21}[M_1][M_2]}{k_{p21}[M_1] + k_{p12}[M_2]} + k_{p22}[M_2] \right) [M\cdot] \quad [96]$$

o lo que es lo mismo,

$$\bar{k}_p[M] = \frac{k_{p11}k_{p21}[M_1]^2 + 2k_{p12}k_{p21}[M_1][M_2] + k_{p22}k_{p12}[M_2]^2}{k_{p21}[M_1] + k_{p12}[M_2]} \quad [97]$$

Por consiguiente, la constante global de propagación depende de los valores de las relaciones de reactividad, r_i , de las constantes de homopropagación de los monómeros, $k_{p_{ii}}$, y de la composición de los mismos en la alimentación, f_i , expresándose en su forma más habitual como:

$$\bar{k}_p = \frac{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{\frac{r_1 f_1}{k_{p11}} + \frac{r_2 f_2}{k_{p22}}} \quad [98]$$

Teniendo en cuenta que la ecuación de composición deducida a partir del modelo terminal representa con suficiente exactitud la composición experimental en la mayoría de los casos, se supuso que la velocidad global de la propagación se podía definir satisfactoriamente por dicho modelo terminal, por lo que los estudios se centraron en la discusión de los distintos mecanismos de terminación.

Mediante el procedimiento de sector rotatorio Fukuda *et al.*^{33,103-105,112,113} determinaron las constantes de propagación y de terminación en la copolimerización de estireno-metacrilato de metilo y p-cloroestireno-acrilato de butilo, y observaron que la constante de propagación en copolimerización no se corresponde con la que se obtendría mediante la ecuación [98], y que la variación de la constante de terminación puede ajustarse tanto al modelo químico propuesto por Walling⁹⁹ en el que el factor ϕ toma el valor unidad, como al modelo de difusión propuesto por Atherton y North¹⁰¹. En cualquier caso, recientes experimentos^{114,115} muestran que la constante de velocidad de terminación en copolimerización está controlada por un proceso de difusión, siendo ésta el promedio de las constantes de homoterminación de ambos homopolímeros, de acuerdo con el modelo de terminación propuesto por Atherton y North¹⁰¹. Investigaciones posteriores, utilizando otras técnicas experimentales tales como reactor intermitente¹¹⁶ y láser de pulsos¹¹⁷, confirmaron que la variación de la constante de propagación con la composición en la alimentación no sigue el modelo terminal propuesto por Mayo y Lewis¹¹.

Para explicar estas desviaciones observadas al comparar los resultados experimentales con los que predice el modelo terminal, Fukuda *et al.*^{112,113} suponen que la unidad penúltima de un radical en crecimiento modifica significativamente la cinética de dicho radical y consideran el modelo penúltimo de copolimerización descrito por Merz, Alfrey y Goldfinger¹⁰⁶. En este modelo, el radical $R_{ij}\cdot$, que representa al radical en crecimiento del tipo $\sim M_i M_j\cdot$, se supone que es cinéticamente diferente del radical $R_{ji}\cdot$, si $i \neq j$. De acuerdo con esto, el modelo se caracteriza porque existen ocho reacciones de propagación, siendo la expresión general que lo describe la siguiente:



siendo $i, j, k = 1 \text{ ó } 2$.

En estado estacionario,

$$\frac{d[R_{11}\cdot]}{dt} = k_{p211}[R_{21}\cdot][M_1] - k_{p112}[R_{11}\cdot][M_2] = 0 \quad [100]$$

$$\frac{d[R_{22}\cdot]}{dt} = k_{p122}[R_{12}\cdot][M_2] - k_{p221}[R_{22}\cdot][M_1] = 0 \quad [101]$$

El sentido de la constante de propagación k_{pij} es, para el caso del radical $M_1\cdot$, el siguiente:

$$\overline{k_{p11}}[M_1\cdot] = k_{p111}[R_{11}\cdot] + k_{p211}[R_{21}\cdot] \quad [102]$$

$$\overline{k_{p12}}[M_1\cdot] = k_{p112}[R_{11}\cdot] + k_{p212}[R_{21}\cdot] \quad [103]$$

siendo

$$[M_1\cdot] = [R_{11}\cdot] + [R_{21}\cdot] \quad [104]$$

Por consiguiente, combinando la ecuación [100] con las ecuaciones [102], [103] y [104], se tiene:

$$\overline{k_{p11}} = \frac{\frac{k_{p111}k_{p211}[R_{21}\cdot][M_1]}{k_{p112}[M_2]} + [R_{21}\cdot]k_{p211}}{\frac{k_{p211}[R_{21}\cdot][M_1]}{k_{p112}[M_2]} + [R_{21}\cdot]} \quad [105]$$

o, lo que es lo mismo,

$$\overline{k_{p11}} = \frac{k_{p111}k_{p211}[M_1] + k_{p112}k_{p211}[M_2]}{k_{p211}[M_1] + k_{p112}[M_2]} \quad [106]$$

si se divide por $k_{p112} \cdot k_{p211}$ la ecuación queda:

$$\overline{k_{p11}} = \frac{r_{11}[M_1] + [M_2]}{\frac{[M_1]}{k_{p112}} + \frac{[M_2]}{k_{p211}}} \quad [107]$$

donde r_{ii} y r_{ji} , ($i \neq j$), que también se nombran como r_i y r_i' , respectivamente, se definen como:

$$r_{11} = \frac{k_{p111}}{k_{p112}} \quad r_{22} = \frac{k_{p222}}{k_{p221}} \quad [108]$$

$$r_{21} = \frac{k_{p211}}{k_{p212}} \quad r_{12} = \frac{k_{p122}}{k_{p121}} \quad [109]$$

por lo que,

$$\overline{k_{p11}} = \frac{k_{p111}(r_{11}[M_1] + [M_2])}{r_{11}[M_1] + \frac{[M_2]}{s_1}} \quad [110]$$

dividiendo por $[M] = [M_1] + [M_2]$, se obtiene:

$$\overline{k_{p11}} = \frac{k_{p111}(f_1 r_{11} + f_2)}{r_{11} f_1 + \frac{f_2}{s_1}} \quad [111]$$

Análogamente, considerando las constantes de propagación k_{p2j} , se obtiene:

$$\overline{k_{p22}} = \frac{k_{p222}(r_{22} f_2 + f_1)}{r_{22} f_2 + \frac{f_1}{s_2}} \quad [112]$$

siendo s_1 y s_2 las relaciones de reactividad de los finales de cadena definidos por:

$$s_1 = \frac{k_{p211}}{k_{p111}} \quad s_2 = \frac{k_{p122}}{k_{p222}} \quad [113]$$

donde $k_{p_{ijm}}$ son las constantes de velocidad para el radical terminal j con penúltima unidad i al que se le añade el monómero m , y, por consiguiente, k_{p111} y k_{p222} son las constantes de propagación de la homopolimerización de M_1 y M_2 respectivamente.

Las relaciones de reactividad, por ejemplo \bar{r}_1 , viene definida ahora como:

$$\bar{r}_1 = \frac{\bar{k}_{p11}}{\bar{k}_{p12}} \quad [114]$$

es decir,

$$\bar{r}_1 = \frac{k_{p111}[R_{11}\cdot] + k_{p211}[R_{21}\cdot]}{k_{p112}[R_{11}\cdot] + k_{p212}[R_{21}\cdot]} \quad [115]$$

haciendo uso de la ecuación [100], la ecuación se transforma en:

$$\bar{r}_1 = \frac{k_{p111}[R_{11}\cdot] + \frac{k_{p112}[M_2][R_{11}\cdot]}{[M_1]}}{k_{p112}[R_{11}\cdot] + \frac{k_{p112}k_{p212}[M_2][R_{11}\cdot]}{k_{p211}[M_1]}} \quad [116]$$

o, lo que es lo mismo,

$$\bar{r}_1 = \frac{k_{p111}[M_1] + k_{p112}[M_2]}{k_{p112}[M_1] + \frac{k_{p112}k_{p212}[M_2]}{k_{p211}}} \quad [117]$$

si se divide por k_{p112} y por la concentración total de monómeros, la ecuación resultante es:

$$\bar{r}_1 = \frac{r_{21}(r_{11}f_1 + f_2)}{r_{21}f_1 + f_2} \quad [118]$$

Igualmente, considerando las ecuaciones equivalentes se obtiene,

$$\bar{r}_2 = \frac{r_{12}(r_{22}f_2 + f_1)}{r_{12}f_2 + f_1} \quad [119]$$

A partir de todas estas expresiones la constante de propagación queda transformada en la expresión:

$$\bar{k}_p = \frac{\bar{r}_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + \bar{r}_2 f_2^2}{\frac{\bar{r}_1 f_1}{k_{p11}} + \frac{\bar{r}_2 f_2}{k_{p22}}} \quad [120]$$

donde las relaciones de reactividad y las constantes de propagación son reemplazados por los parámetros suprrayados.

Teniendo en cuenta que en la mayoría de los sistemas la composición del copolímero se ajusta al modelo terminal, se supone que $r_{11} = r_{21} = r_1$ y $r_{22} = r_{12} = r_2$, por lo que la influencia de la penúltima unidad se refleja a través de los parámetros s_1 y s_2 , los cuales no tienen influencia sobre la composición o la distribución de secuencias⁴⁹. Así pues, el modelo terminal puede definirse como un caso especial del modelo penúltimo en el que $s_1 = s_2 = 1$.

Recientes estudios han confirmado la existencia de un efecto de penúltima unidad, (PUE), en algunos sistemas de copolimerización. Fukuda *et al.*¹¹³ han señalado dos tipos de efectos de la penúltima unidad, un tipo, el implícito, (IPUE), se manifiesta solo en valores absolutos de la constante de propagación, k_p , y en las reacción de transferencia de cadena, y se caracteriza por la igualdad o prácticamente igualdad de r_{ii} con r_{ji} . El otro tipo, el explícito, EPUE, se manifiesta no solo en los valores absolutos de la constante de propagación sino también en la desigualdad entre los valores de r_{ii} y r_{ji} .

Un posible origen del IPUE es la estabilidad del radical del grupo penúltimo, y el del EPUE puede deberse a una interacción entre la penúltima unidad y el monómero, o agente de transferencia.

III.2.2. ESTUDIO CINÉTICO A ALTAS CONVERSIONES

La velocidad de copolimerización ha sido estudiada normalmente como una función de la composición en la alimentación, pero en pocas excepciones se ha llevado a cabo a altas conversiones. Para ello es necesario tener un modelo que relacione la dependencia de la composición en el copolímero con la conversión y que, simultáneamente, relacione la conversión frente al tiempo. Todavía esto no se ha logrado, por lo que se sigue estudiando la composición y la cinética por separado.

El estudio cinético de la copolimerización a altas conversiones puede analizarse con un tratamiento matemático similar al de la homopolimerización. Por tanto, en base a un esquema cinético simple, en el que no interviene la autoaceleración, la variación de la concentración de monómero con el tiempo viene dada por la expresión:

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \ln \frac{1}{(1-x)} = \frac{2\bar{k}_p(2f[I])^{1/2}}{(\bar{k}_t k_d)^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right)\right) \quad [121]$$

donde x es la conversión global definida como la fracción en peso de ambos monómeros convertidos en copolímero.

Madruga *et al.*¹¹⁸ observaron que la constante de propagación aparente de la copolimerización de estireno con metacrilato de metilo depende solo de la constante de velocidad de homopropagación de los monómeros, de las relaciones de reactividad y de la composición monomérica en la alimentación. Por el contrario, la constante de terminación aparente es una función más complicada, que depende no solo de las constantes de homoterminación de los monómeros sino también de otros factores.

III.3. PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento seguido es el mismo que se describe en el correspondiente apartado de copolimerización II.2.

III.4. VELOCIDAD GLOBAL DE COPOLIMERIZACION

III.4.1. VELOCIDAD GLOBAL DE COPOLIMERIZACION A BAJAS CONVERSIONES

III.4.1.1. SISTEMA ABU-MMA

La conversión frente al tiempo de reacción, para distintas fracciones molares en la alimentación de concentraciones totales de monómeros de 3 y 5 mol/L, se siguió por gravimetría. Sus representaciones se muestran en las Figuras 30 y 31.

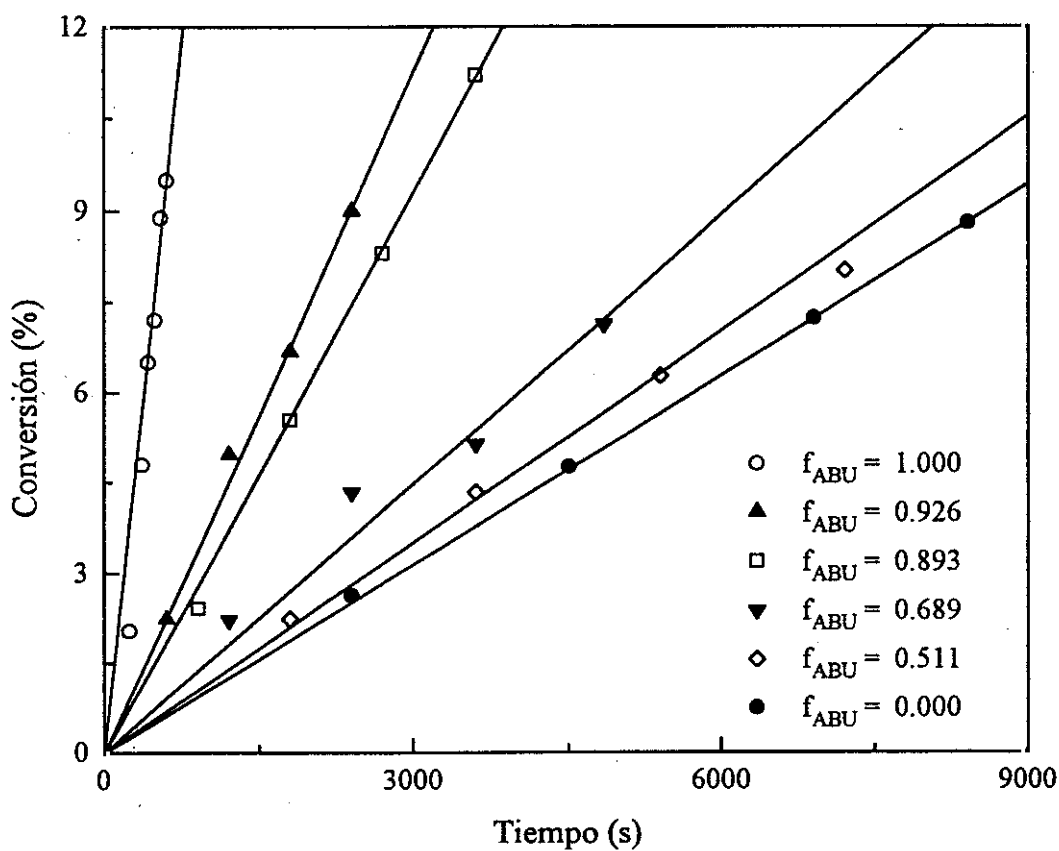


Figura 30. Conversión frente a tiempo de reacción para copolímeros ABU-MMA sintetizados a 3 mol/L

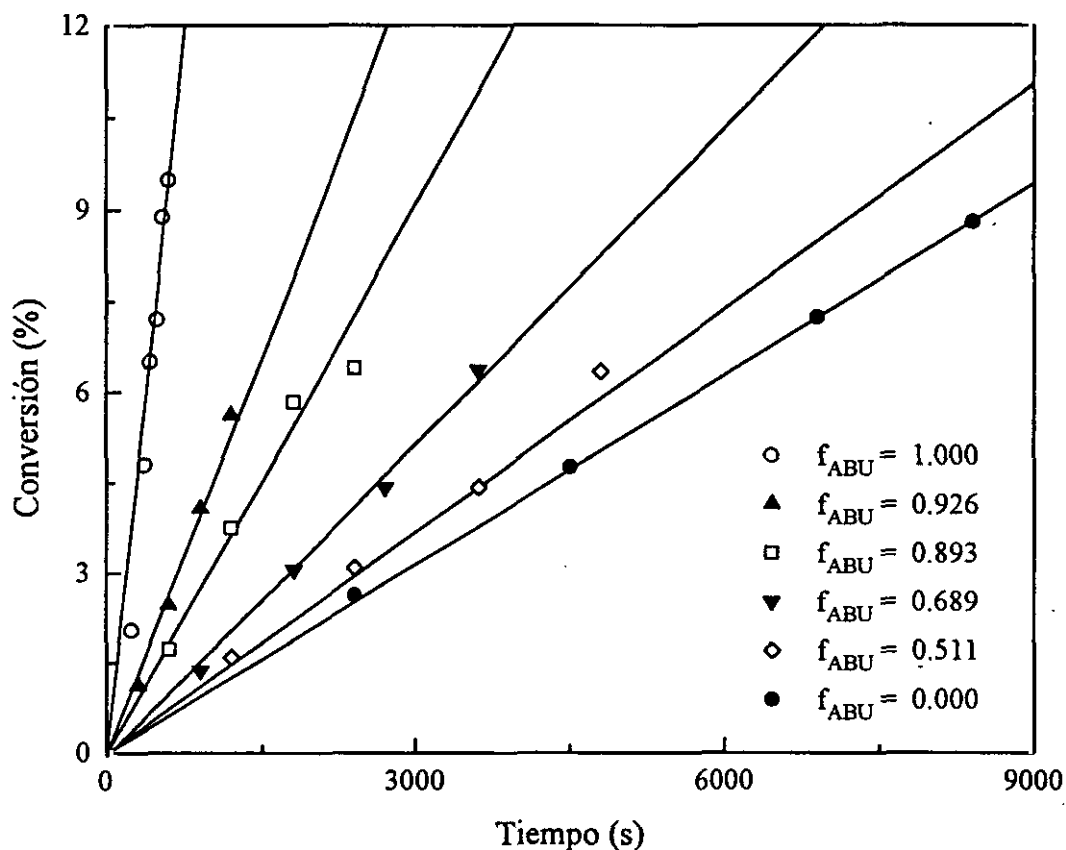


Figura 31. Conversión frente a tiempo de reacción para copolímeros ABU-MMA sintetizados a 5 mol/L

De la pendiente de cada una de las rectas dividida por la raíz cuadrada de la concentración de iniciador se obtuvieron las diferentes constantes globales de copolimerización, $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}(2fk_d)^{1/2}$, cuyos resultados se encuentran recogidos en la Tabla 31.

Como se observa en dicha tabla, la constante global de copolimerización cambia en función de la composición molar de los monómeros en la alimentación aumentando suavemente hasta fracciones molares intermedias, a partir de las cuales el incremento es considerablemente rápido a medida que lo hace la fracción molar de acrilato de n-butilo en la alimentación, independientemente de la concentración total de monómeros elegida.

Tabla 31

Valores de la velocidad de polimerización y coeficientes cinéticos para los copolímeros ABU-MMA obtenidos a 50°C con concentración total de monómeros en la alimentación de 3 y 5 mol/L ($[M]=[ABU]+[MMA]$)

[M] (mol/L)	f_{ABU} alimentación	$\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}(2fk_d)^{1/2}\cdot 10^4$ (mol ^{1/2} ·L ^{-1/2} ·s ⁻¹)	$2fk_d\cdot 10^6$ (s ⁻¹)	$\bar{w}\cdot 10^2$ (mol ^{-1/2} ·L ^{1/2} ·s ^{-1/2})
3	0.00 ₀	0.47	3.38	8.05
	0.19 ₉	0.48	3.22	8.43
	0.41 ₁	0.50	3.05	9.04
	0.46 ₅	0.50	3.00	9.20
	0.51 ₁	0.53	2.97	9.63
	0.68 ₉	0.66	2.82	12.49
	0.89 ₃	1.39	2.66	26.91
	0.90 ₉	1.41	2.64	27.42
	0.92 ₆	1.68	2.63	32.76
1.00 ₀	7.11	2.57	140.28	
5	0.19 ₉	0.51	3.22	8.91
	0.41 ₁	0.54	3.05	9.72
	0.51 ₁	0.58	2.97	10.59
	0.68 ₉	0.77	2.82	14.59
	0.89 ₃	1.43	2.66	27.75
	0.92 ₆	2.07	2.63	40.29

Las respectivas constantes de iniciación, $2fk_d$, se calcularon para cada composición utilizada en la alimentación, empleando los coeficientes de iniciación de las reacciones de homopolimerización mediante la relación empírica¹¹⁴ siguiente:

$$2fk_d = f_1(2fk_d)_1 + f_2(2fk_d)_2 \quad [122]$$

donde f_i son las fracciones molares en la alimentación. Dichos datos se recogen también en la Tabla 31.

Fukuda *et al.*¹¹⁹ hicieron una reinterpretación de la velocidad de copolimerización haciendo uso del parámetro de copolimerización global $\bar{w} = \bar{k}_p / \bar{k}_t^{1/2}$, y proponiendo las siguientes ecuaciones:

$$\bar{w} = \frac{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{\frac{r_1 f_1}{w_1} + \frac{r_2 f_2}{w_2}} \quad [123]$$

donde $\bar{w} = \bar{k}_p / \bar{k}_t^{1/2}$, y \bar{w}_1 y \bar{w}_2 vienen dados por la expresión:

$$\bar{w}_i = \frac{w_i(r_j f_i + f_j)}{r_j f_i + \frac{f_j}{s_i}} \quad [124]$$

con $w_i = k_{iii} / k_{ti}^{1/2}$, y $j \neq i$.

Por consiguiente, a partir de los valores de las constantes globales de velocidad de copolimerización, y considerando los valores de la constante de iniciación de cada una de las fracciones molares estudiadas, se calcularon los valores del parámetro \bar{w} que se recogen en la Tabla 31.

El análisis de la variación de la constante global de copolimerización con la fracción molar de monómeros en la alimentación se desarrolló a partir de los datos experimentales obtenidos cuando se emplearon concentraciones totales de 3 mol/L. Y esto se hizo así no solo porque las reacciones de homopolimerización se realizaron a dicha concentración, sino también porque existen datos^{55,64} que parecen indicar que la constante global de homopolimerización de los acrilatos depende de la concentración de monómeros utilizada.

La representación de \bar{w} frente a la fracción molar en la alimentación de ABU se muestra en la Figura 32.

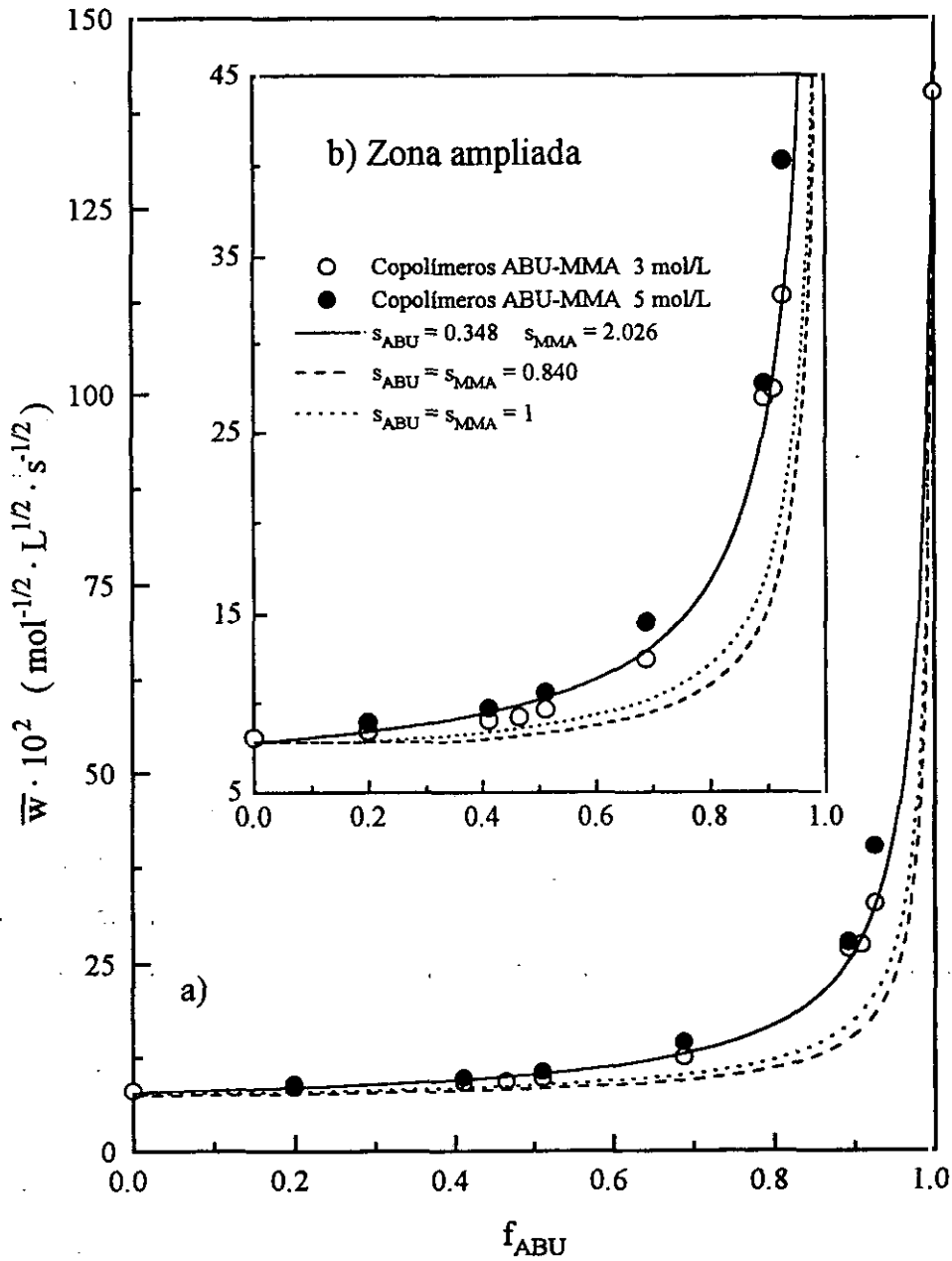


Figura 32. a) Valores de $\bar{w} = \bar{k}_p / \bar{k}_t^{1/2}$ frente a f_{ABU} . b) Zona ampliada

Si no existe efecto de penúltima unidad, es decir, $s_{ABU} = s_{MMA} = 1$, la curva que se obtiene con las relaciones de reactividad anteriormente calculadas para este sistema es la de trazo discontinuo corto. Como se puede apreciar en la Figura 32, los datos experimentales no se ajustan bien a dicha curva, de lo que se deduce que el modelo terminal parece no ser capaz de reproducir con precisión la variación del parámetro \bar{w} con la composición en la alimentación para este sistema, por lo que es necesario tener en cuenta los efectos que producen las unidades anteriores.

Fukuda *et al.*¹¹³, usando un tratamiento fenomenológico del efecto de penúltima unidad cuyo origen es la energía de estabilización del radical, sugirieron la relación de $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$, siendo $s_1 = s_2 = s$, y por tanto, $s = (r_1 \cdot r_2)^{1/2}$. Aplicando esta última relación, s toma en este caso el valor 0.840. Con este valor y con las relaciones de reactividad calculadas para este sistema se trazó la curva teórica de trazos discontinuos largos, la cual no ajusta tampoco los datos experimentales.

Si se considera que las relaciones de reactividad de finales de cadena son diferentes pero cumpliendo la igualdad de productos, $r_{ABU} \cdot r_{MMA} = s_{ABU} \cdot s_{MMA}$, a partir de los coeficientes de homopolimerización, w_i , junto con las relaciones de reactividad calculadas para este sistema, se pueden determinar s_{ABU} y s_{MMA} mediante un método de prueba y error. Los valores obtenidos son $s_{ABU} = 0.348$ y $s_{MMA} = 2.026$, y la curva teórica calculada es la de trazo continuo de la Figura 32. Como se puede observar, los valores experimentales concuerdan considerablemente con dicha curva y, por tanto, se pone de manifiesto el buen ajuste que proporciona, dentro de los límites de precisión, el modelo de penúltima unidad.

Fukuda¹¹⁹ utilizó como una medida del acuerdo entre los resultados experimentales y los calculados teóricamente la desviación estándar, σ (%), definida por:

$$\sigma = 100v^{1/2} \quad [125]$$

con

$$v = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{teo}}}{X_{i,\text{teo}}} \right)^2 \quad [126]$$

donde $X_{i,\text{exp}}$ y $X_{i,\text{teo}}$ son los valores experimentales y teóricos para cada punto i experimental de un total de n datos.

La desviación estándar relativa de los datos experimentales respecto a los teóricos para el modelo terminal es 31.70%, para el modelo de penúltima unidad con $s_{\text{ABU}} = s_{\text{MMA}} = s = 0.840$ es 45.27%, y para el modelo de Fukuda con $s_{\text{ABU}} = 0.348$ y $s_{\text{MMA}} = 2.026$ resultó 3.81%. Así pues, teniendo en cuenta las desviaciones estadísticas, parece ser que el modelo de penúltima unidad cuando $s_{\text{ABU}} = r_{\text{ABU}} \cdot r_{\text{MMA}} / s_{\text{MMA}}$ es el más válido para explicar el comportamiento cinético de los copolímeros ABU-MMA en las presentes condiciones experimentales.

En la Figura 32 se han incluido los datos experimentales obtenidos para una concentración global de monómeros de 5 mol/L, cuya desviación estándar respecto a los teóricos de 3 mol/L resultó: 44.39% para el modelo terminal, 59.03% para el modelo de penúltima unidad con $s_{\text{ABU}} = s_{\text{MMA}} = s = 0.840$ y 10.50% para el modelo de Fukuda con $s_{\text{ABU}} = 0.348$ y $s_{\text{MMA}} = 2.026$. Con estos resultados se puede decir que, al igual que para 3 mol/L, los datos experimentales a 5 mol/L no concuerdan con el modelo terminal ni tampoco con el modelo de penúltima unidad cuando $s_1 = s_2 = s$. Sin embargo, existe una mejor aproximación cuando $s_{\text{ABU}} = 0.348$ y $s_{\text{MMA}} = 2.026$, lo cual parece indicar un efecto de la penúltima unidad en el comportamiento cinético de los copolímeros ABU-MMA a 5 mol/L.

III.4.1.2. SISTEMA DMI-MMA

Para las distintas fracciones en la alimentación de concentraciones totales de monómeros de 3 mol/L se siguió por gravimetría la conversión frente a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador por los distintos tiempos de reacción, cuya representación se muestra en la Figura 33.

De la pendiente de cada una de las curvas se obtuvieron las diferentes constantes globales de copolimerización, $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}(2fk_d)^{1/2}$, y los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 32.

Tabla 32

Valores de la velocidad de polimerización y coeficientes cinéticos para los copolímeros DMI-MMA obtenidos a 50°C con concentración total de monómeros en la alimentación de 3 mol/L

f_{DMI} alimentación	$\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}(2fk_d)^{1/2} \cdot 10^5$ (mol ^{1/2} ·L ^{-1/2} ·s ⁻¹)	$2fk_d \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	$\bar{w} \cdot 10^2$ (mol ^{-1/2} ·L ^{1/2} ·s ^{-1/2})
0.00 ₀	13.96	3.38	7.59
0.21 ₀	9.65	3.08	5.50
0.38 ₃	6.80	2.84	4.04
0.43 ₈	6.56	2.77	3.94
0.48 ₃	6.10	2.70	3.71
0.74 ₉	3.82	2.33	2.50
0.78 ₁	3.60	2.29	2.38
0.81 ₇	3.36	2.24	2.24
1.00 ₀	2.54	1.98	1.81

Como se observa en esta Tabla 32, la constante global de copolimerización cambia en función de la composición molar de los monómeros en la alimentación, disminuyendo a medida que lo hace la fracción molar de itaconato de dimetilo en dicha

alimentación.

Para cada composición molar se calculó la constante de iniciación, $2fk_d$, teniendo en cuenta los coeficientes de iniciación obtenidos en las homopolimerizaciones y la relación dada por la ecuación [122]. Dichos datos se recogen también en la Tabla 32.

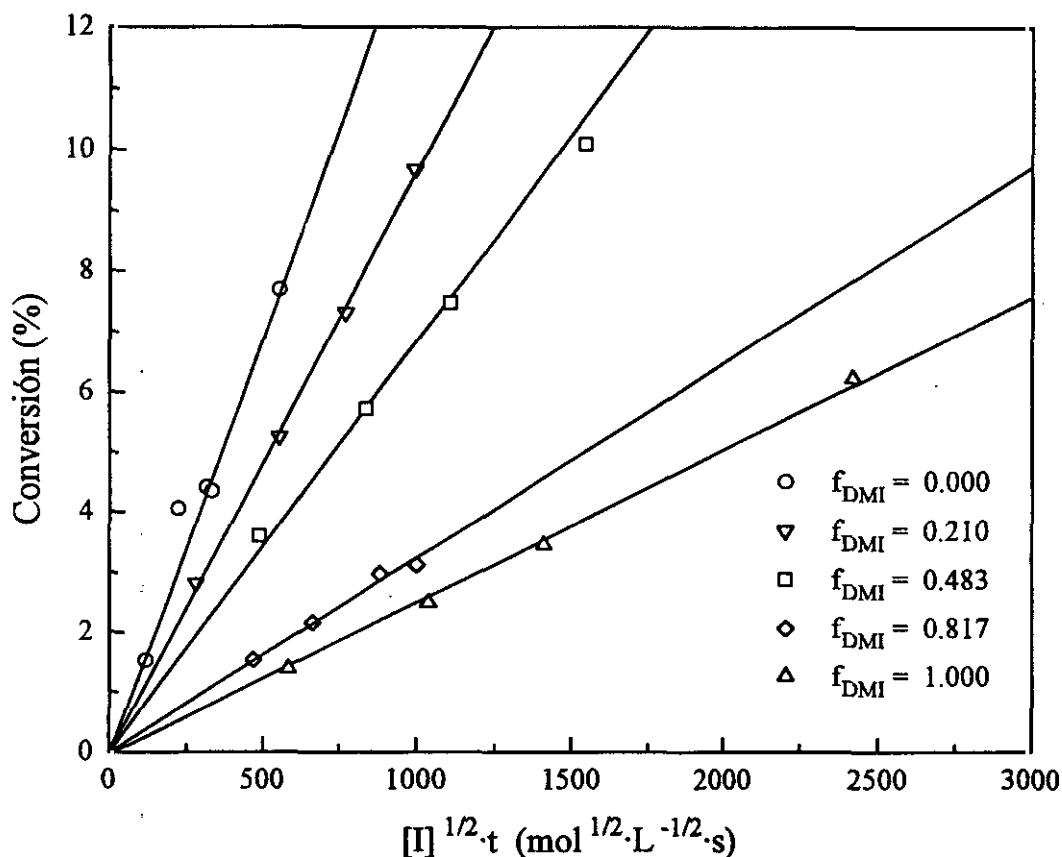


Figura 33. Conversión frente a $[I]^{1/2} \cdot t$ de reacción para copolímeros DMI-MMA

Por consiguiente, a partir de los valores de las constantes globales de velocidad de copolimerización, teniendo en cuenta la constante global de iniciación para cada una de las fracciones molares, se calcularon los valores del parámetro \bar{w} que se recogen en la Tabla 32. La representación de \bar{w} frente a la fracción molar en la alimentación de DMI se muestra en la Figura 34.

Si no existiera efecto penúltimo, esto es, $s_{DMI} = s_{MMA} = 1$, la curva que se obtiene, utilizando los valores de las relaciones de reactividad anteriormente reseñadas

para este sistema, es la de trazo discontinuo corto. Como se puede apreciar en la figura, dicha curva no ajusta bien los datos experimentales, de lo que se deduce que el modelo terminal parece no ser capaz de reproducir con precisión la variación de $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ con la composición en la alimentación para este sistema.

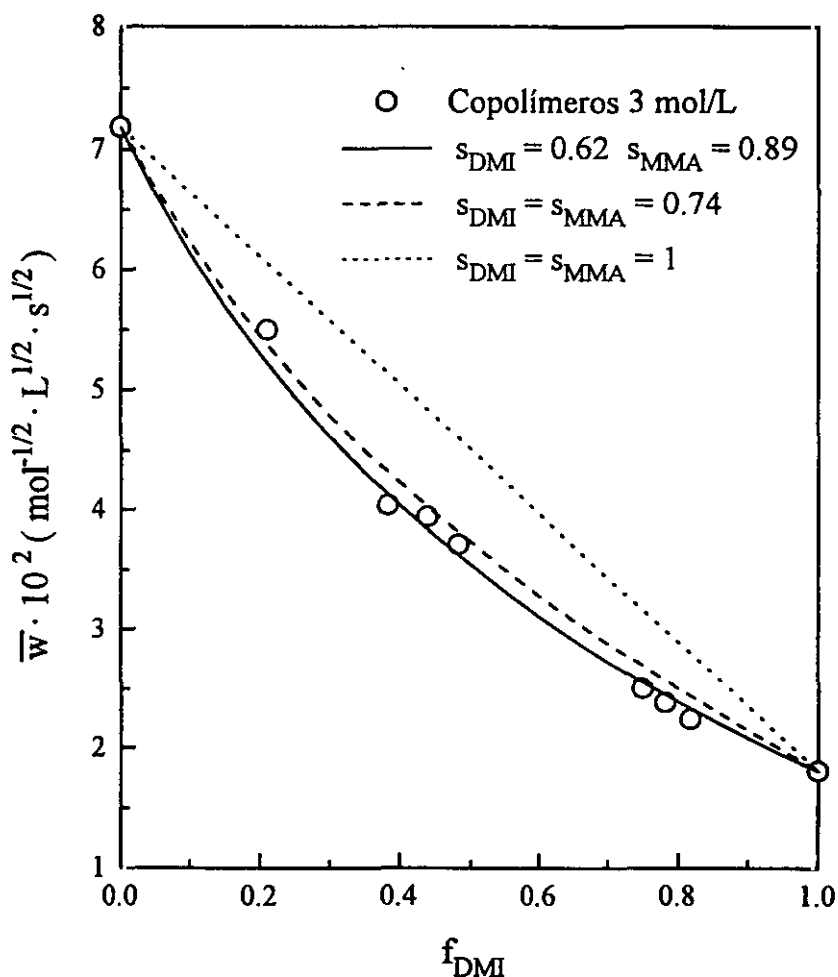


Figura 34. Valores de $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ frente a f_{DMI}

Utilizando la relación que sugirieron Fukuda *et al.*¹¹³ para el tratamiento del modelo de penúltima unidad, se encuentra el valor 0.74 para s , y la curva teórica de trazo discontinuo largo que se construye con este dato y las relaciones de reactividad del sistema parece que podría ajustar bien los resultados experimentales. Sin embargo, si se considera que las relaciones de reactividad de finales de cadena son diferentes y que cumplen $r_{\text{DMI}} \cdot r_{\text{MMA}} = s_{\text{DMI}} \cdot s_{\text{MMA}}$, a partir de los coeficientes de homopolimerización, w_i , junto con las relaciones de reactividad calculadas para este sistema, se pueden

determinar s_{DMI} y s_{MMA} mediante un método de prueba y error. Los valores obtenidos son $s_{\text{DMI}} = 0.62$ y $s_{\text{MMA}} = 0.89$, y la curva teórica que se deriva se trazó de forma continua en la Figura 34. Como se puede observar, dicha curva reproduce mejor los valores experimentales y, por tanto, se pone de manifiesto el buen ajuste que proporciona, dentro de los límites de precisión, el modelo de penúltima unidad.

La desviación estándar para el modelo terminal de Mayo y Lewis es 18.4%, 6.59% para el modelo de penúltima unidad con $s_{\text{DMI}} = s_{\text{MMA}} = s = 0.74$, y 3.15% para el mismo si $s_{\text{DMI}} = 0.620$ y $s_{\text{MMA}} = 0.890$. Considerando estas desviaciones estadísticas y el error inherente a los propios experimentos, parece ser que el modelo de penúltima unidad es útil para explicar los datos experimentales, al menos fenomenológicamente.

III.4.1.3. SISTEMA DBI-MMA

La conversión frente al tiempo para cada fracción molar en la alimentación de las concentraciones totales de 3 y 5 mol/L se siguió por dilatometría. Su representación se encuentra en la Figura 35. De la pendiente de la linearización dividida por la raíz cuadrada de la concentración de iniciador se obtiene la constante global de copolimerización para cada composición, las cuales se encuentran recogidas en la Tabla 33.

Como se observa en dicha tabla, la constante global de copolimerización cambia en función de la composición molar de los monómeros en la alimentación, disminuyendo a medida que lo hace la fracción molar de itaconato de di-n-butilo en la alimentación.

Para cada composición molar se calculó la constante de iniciación, $2fk_d$, teniendo en cuenta los coeficientes de iniciación obtenidos en las reacciones de homopolimerización y la relación dada por la ecuación [122]. Dichos datos se recogen en la Tabla 33.

Tabla 33

Valores de la constante de velocidad de polimerización y coeficientes cinéticos para cada f_{DBI} obtenidos a 50°C con concentraciones totales de monómeros en la alimentación de 3 y 5 mol/L

[M] (mol/L)	f_{DBI} alimentación	$\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}(2fk_d)^{1/2}\cdot 10^4$ (mol ^{1/2} ·L ^{-1/2} ·s ⁻¹)	$2fk_d\cdot 10^6$ (s ⁻¹)	$\bar{w}\cdot 10^2$ (mol ^{-1/2} ·L ^{1/2} ·s ^{-1/2})
3.0	0.00 ₀	1.32	3.38	7.18
	0.03 ₅	1.24	3.39	6.74
	0.06 ₄	1.23	3.40	6.13
	0.06 ₅	1.20	3.40	6.51
	0.19 ₉	0.98	3.43	5.29
	0.30 ₁	0.84	3.45	4.52
	0.30 ₁	0.87	3.45	4.68
	0.44 ₉	0.70	3.49	3.75
	0.45 ₃	0.69	3.49	3.69
	0.49 ₁	0.65	3.50	3.48
	0.54 ₇	0.57	3.51	3.04
	0.59 ₉	0.53	3.52	2.82
	0.69 ₈	0.50	3.55	2.65
	0.79 ₈	0.44	3.57	2.33
1.00 ₀	0.39	3.62	2.05	
5.0	0.30 ₁	1.33	3.45	4.31
	0.49 ₂	1.14	3.50	3.31
	0.70 ₀	0.88	3.55	2.81

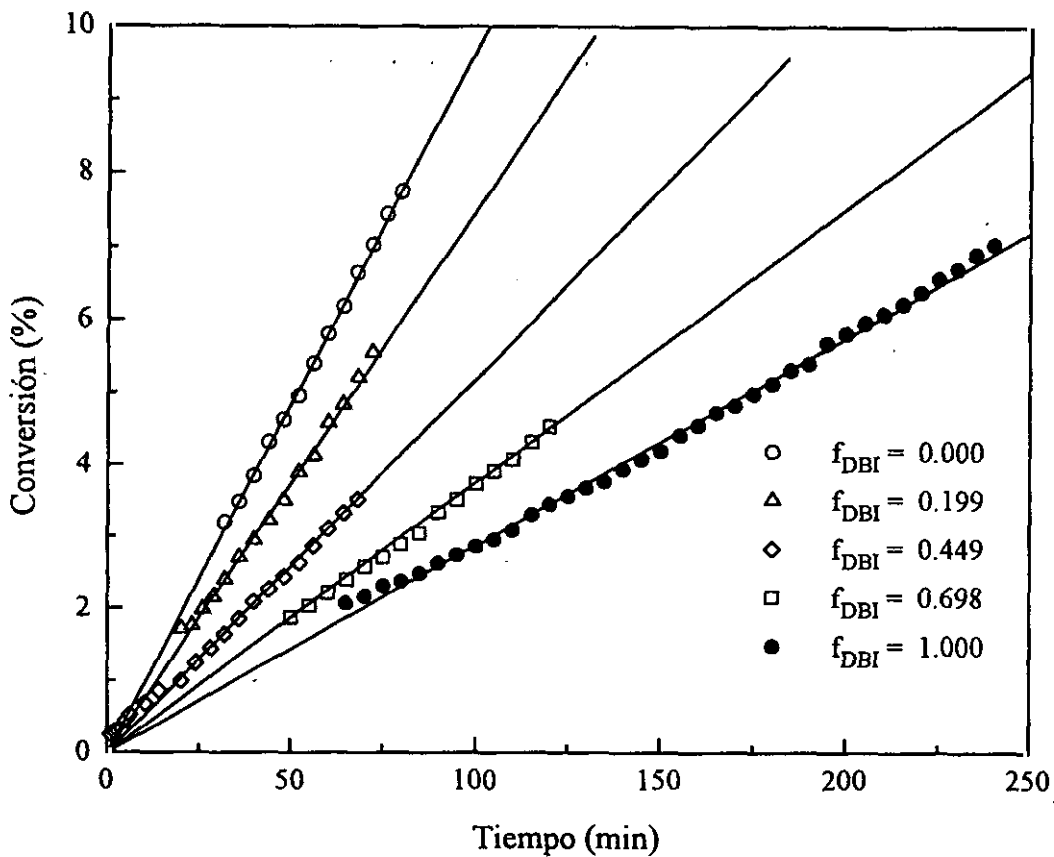


Figura 35. Conversión frente a tiempo de reacción para copolímeros DBI-MMA

Finalmente, a partir de los valores de las constantes globales de velocidad de copolimerización y considerando los valores de las constantes de iniciación de cada una de las fracciones molares estudiadas, se calcularon los valores del parámetro \bar{w} que se recogen en la Tabla 33. La representación de \bar{w} frente a la fracción molar en la alimentación de DBI se muestra en la Figura 36.

Si no existiera efecto de penúltima unidad, es decir, $s_{DBI} = s_{MMA} = 1$, la curva que se obtiene utilizando las relaciones de reactividad anteriormente calculadas para este sistema es la de trazo discontinuo corto. Como se puede apreciar en dicha Figura 36, la curva no ajusta bien los datos experimentales, de lo que se deduce que el modelo terminal parece no ser capaz de reproducir con precisión la variación del parámetro w con la composición en la alimentación para este sistema, y es necesario tener en cuenta los efectos que producen las unidades anteriores.

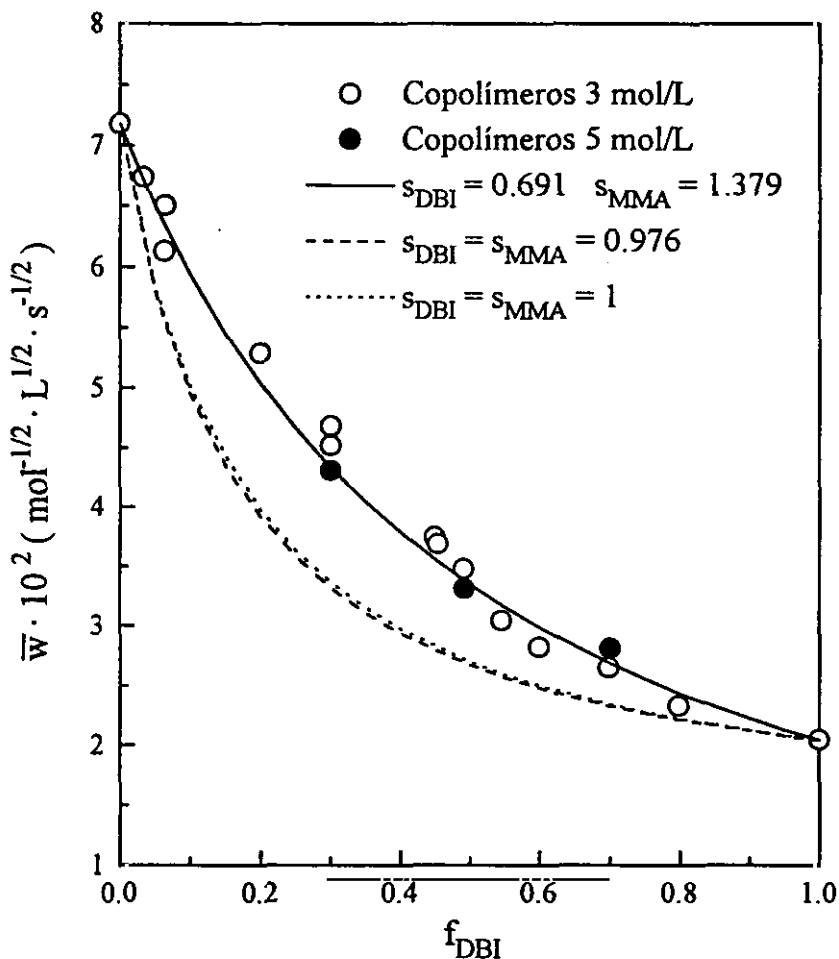


Figura 36. Valores de $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ frente a f_{DBI}

Aplicando el modelo de penúltima unidad en el que $r_{\text{DBI}} \cdot r_{\text{MMA}} = s_{\text{DBI}} \cdot s_{\text{MMA}} = s$ se obtiene un valor $s=0.976$. Con este valor y con las correspondientes relaciones de reactividad calculadas se trazó la curva teórica de forma discontinua de trazo largo, la cual prácticamente coincide con la obtenida a partir del modelo terminal y, por tanto, tampoco ajusta bien los datos experimentales.

Si se considera que las relaciones de reactividad de finales de cadena son diferentes pero cumpliendo $r_{\text{DBI}} \cdot r_{\text{MMA}} = s_{\text{DBI}} \cdot s_{\text{MMA}}$, pueden determinarse los valores de s_{DBI} y s_{MMA} , teniendo en cuenta los coeficientes de homopolimerización, w_i , junto con las relaciones de reactividad calculadas para este sistema mediante un método de prueba y error, tal como se procedió en casos anteriores. Los valores obtenidos son $s_{\text{DBI}}=0.691$ y $s_{\text{MMA}} = 1.379$, y la curva teórica es la de trazo continuo en la Figura 36.

Como se puede observar, la curva ajusta bien los valores experimentales y, por tanto, se pone nuevamente de manifiesto el buen ajuste que proporciona, dentro de los límites de precisión, el modelo de penúltima unidad.

También, como se puede observar en la Figura 36, la curva teórica fija adecuadamente los resultados experimentales cuando la concentración total de monómeros es 5 mol/L, con lo que parece ser que la concentración global de monómeros no tiene un efecto significativo en el coeficiente de velocidad de copolimerización para el sistema DBI-MMA.

La desviación estándar de los datos teóricos con respecto a los experimentales para el modelo terminal es 8.30%, 7.54% para el modelo de penúltima unidad con $s_{\text{DBI}} = s_{\text{MMA}} = s = 0.976$, y 4.08% para el modelo de Fukuda con $s_{\text{DBI}} = 0.691$ y $s_{\text{MMA}} = 1.379$. En cualquier caso, aunque no se pueden hacer afirmaciones definitivas, considerando las anteriores desviaciones estadísticas y el error inherente a los propios experimentos, parece ser que el modelo de penúltima unidad es útil al menos como un modelo fenomenológico.

III.4.1.4. ESTUDIO COMPARATIVO

Como se ha descrito en los apartados anteriores, todos los sistemas estudiados en la presente Memoria presentan, en la nomenclatura de Fukuda *et al.*¹¹², un efecto penúltimo implícito, es decir, la unidad penúltima solamente tiene influencia en los valores absolutos de la constante de propagación de las reacciones de copolimerización, pero no presenta ningún tipo de influencia en los valores de las relaciones de reactividad.

Los diferentes valores de las relaciones de reactividad de los finales de cadena deducidos para los sistemas estudiados en esta Memoria se recogen en la Tabla 34.

Tabla 34

Relaciones de reactividad de final de cadena para los distintos sistemas

Sistema	s_1	s_{MMA}
MA-MMA	0.800	10.000 ²⁰
ABU-MMA	0.348	2.026
DMI-MMA	0.620	0.890
DBI-MMA	0.691	1.379

Como se puede advertir, en el caso de los itaconatos s_1 es ligeramente mayor para el DBI que para el DMI, lo cual puede ser debido a que, como ya se ha descrito, k_{p111} para el DMI es mayor que para el DBI. En el caso de s_{MMA} también es superior para el DBI que para el DMI, por consiguiente, siendo k_{p222} la misma (pues se trata de la constante de homopropagación del metacrilato de metilo) la $k_{p122(DMI)}$ resulta menor que la $k_{p122(DBI)}$. Esto quiere decir que el radical metacrilato de metilo con una unidad penúltima de itaconato de dimetilo es menos reactivo frente a MMA que cuando la unidad penúltima es el itaconato de di-n-butilo, lo que podría explicarse teniendo en cuenta que, aunque el radical está menos impedido estéricamente, los grupos metilo confieren mayor rigidez al macrorradical que los grupos n-butilo.

También se puede observar que s_1 es menor que s_{MMA} en las copolimerizaciones de itaconatos con metacrilato de metilo. Dado que la k_{p111} para ambos itaconatos es bastante inferior a la k_{p222} del MMA, las k_{p211} resultan más pequeñas que las k_{p122} , o, lo que es lo mismo, el radical metacrilato de metilo cuando tiene como penúltima unidad cualquier itaconato es más reactivo que el radical del itaconato cuando tiene como unidad penúltima al MMA.

En el caso de los copolímeros acrílicos s_1 es menor que s_{MMA} , obteniéndose para el sistema MA-MMA⁵⁴ un valor de s_{MMA} demasiado elevado, como consecuencia de la falta de precisión en los valores estimados para las constantes de homopropagación y

homoterminación del acrilato de metilo. Del valor de s_{ABU} se puede deducir que la reactividad del radical metacrilato-acrilato es menos reactivo frente al acrilato de n-butilo que el radical acrilato-acrilato. Sin embargo, el valor de s_{MMA} demuestra que la reactividad del radical acrilato-metacrilato de metilo frente al metacrilato de metilo es mayor a la del radical metacrilato-metacrilato de metilo. Por consiguiente, la introducción en la unidad penúltima del monómero acrilato de n-butilo en lugar de metacrilato de metilo en el radical metacrilato de metilo aumenta su reactividad, mientras que la introducción en la penúltima unidad de metacrilato de metilo en lugar del acrilato de n-butilo disminuye la reactividad con respecto al radical acrilato de n-butilo.

III.4.2. VELOCIDAD GLOBAL DE COPOLIMERIZACION A ALTA CONVERSION

III.4.2.1. SISTEMA ABU-MMA

La variación de la conversión frente al tiempo de reacción para las tres composiciones molares elegidas en la alimentación de concentración total de monómeros de 3 mol/L se siguió también por gravimetría. La representación de $\ln(1/(1-x))$ frente al tiempo se encuentra en la Figura 37 y en ella se puede observar que la velocidad de copolimerización varía con la fracción molar de monómeros, aumentando a medida que es mayor la concentración de ABU en la alimentación.

Los datos experimentales para cada una de las composiciones se ajustaron empíricamente a polinomios de segundo grado, a partir de los cuales, empleando la ecuación [121] y una posterior derivación, se pudo determinar la variación de la relación $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ como una función de la conversión. Para ello, en cada caso se tomó como constante de iniciación, $2fk_d$, la obtenida a bajos grados de conversión, suponiendo que la constante de velocidad de descomposición del iniciador y el factor de eficacia no cambian de manera considerable con el tiempo.

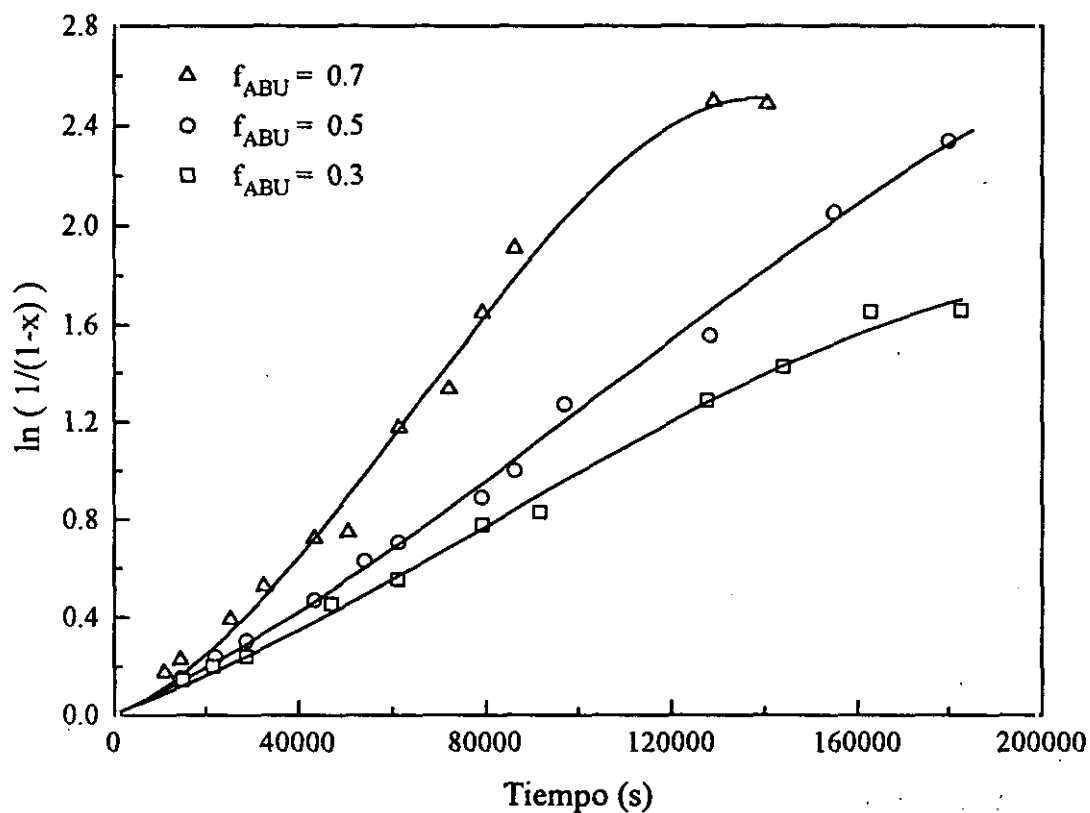


Figura 37. Representación de $\ln(1/(1-x))$ frente al tiempo

Por otro lado, la concentración de iniciador disminuye con el tiempo de acuerdo con la expresión:

$$[I] = [I_0] \exp(-k_d t) \quad [127]$$

donde $[I_0]$ es la concentración inicial de iniciador y t el tiempo de reacción.

La relación $\bar{w} = \bar{k}_p / \bar{k}_t^{1/2}$ en función de la conversión obtenida experimentalmente se representa en la Figura 38 en trazo discontinuo.

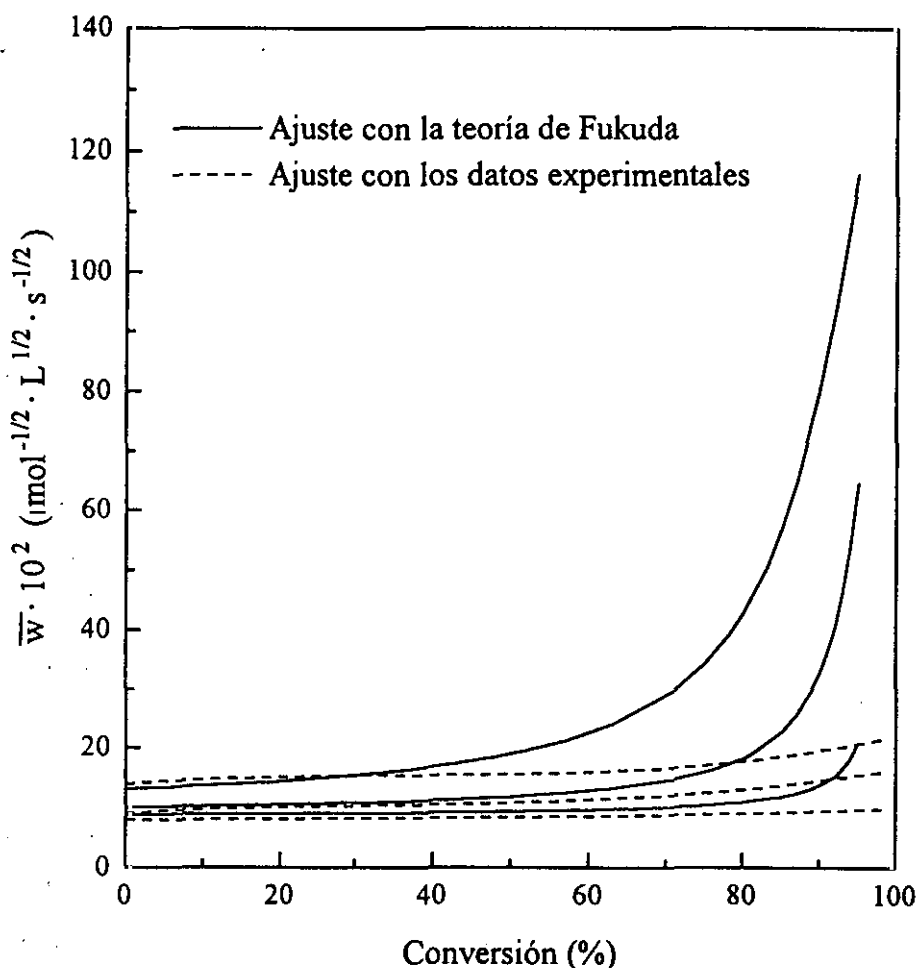


Figura 38. Variación de $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ en función de la conversión para el sistema ABU-MMA

Por otra parte, considerando que, al igual que a bajas conversiones, a altas conversiones la cinética de copolimerización sigue, al menos aparentemente, el modelo de penúltima unidad propuesto por Fukuda *et al.*¹¹⁹, se calculó la variación $\bar{w} = \bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ con la conversión haciendo uso de las ecuaciones [123] y [124]. Para ello, se tuvo en cuenta la composición de monómeros instantánea en la alimentación en el transcurso de la polimerización y las relaciones calculadas anteriormente de reactividad de final de cadena, $s_{\text{ABU}} = 0.346$ y $s_{\text{MMA}} = 2.026$, las relaciones de reactividad y los parámetros cinéticos de homopolimerización, $w_i = k_p/k_t^{1/2}$ de 1.403 y 0.072 para el ABU y MMA, respectivamente, los cuales se suponen invariables con la conversión. La curva que representa dicha variación se muestra en trazo continuo en la Figura 38.

Como se puede observar el valor de \bar{w} aumenta a medida que lo hace la conversión para todas las fracciones molares de acrilato de n-butilo en la alimentación. No obstante, el aumento en dicho valor es más acusado en los valores calculados teóricamente que en los valores experimentales. Estas diferencias teóricas y experimentales pueden deberse a diferencias entre las reacciones de propagación y/o terminación. Dado que la constante de propagación solo depende de las relaciones de reactividad, de las relaciones de reactividad de finales de cadena, y de la fracción molar en la alimentación, estos cambios deben relacionarse, en principio, con parámetros que afecten únicamente a la constante de velocidad de terminación, puesto que esta no solo depende de las constantes de velocidad de homoterminación de los monómeros y de la composición del copolímero como se propone en el modelo de Atherton y North¹⁰¹, sino que, al igual que para las reacciones de homopolimerización, también depende de los radios hidrodinámicos de los segmentos de cadena, de la flexibilidad de la cadena y de la viscosidad del medio de reacción¹²⁰.

También es posible expresar la conversión de cada monómero en función del tiempo de polimerización. Dicha conversión se obtiene a partir de la conversión global y de la correspondiente fracción molar en el copolímero. Los resultados experimentales se encuentran representados en la Figura 39, donde se puede observar que, de acuerdo con los valores estimados de las relaciones de reactividad, MMA es el monómero que se agota más rápidamente, independientemente de la fracción molar de ABU en la alimentación. Además es posible expresar la conversión molar de cada monómero en función de la conversión molar global. La teoría de la copolimerización permite, para una composición dada y las correspondientes relaciones de reactividad, deducir la cantidad de monómero que se ha polimerizado, es decir, que en cada momento se conoce la composición instantánea del copolímero, la cual se va acumulando en cada intervalo de conversión para calcular los valores integrados. En la Figura 40 se puede observar el buen acuerdo que existe al comparar los valores experimentales con los teóricos calculados con las relaciones de reactividad, hecho que de nuevo indica que el sistema ABU-MMA sigue el modelo de Mayo-Lewis no solo a bajas sino también a altas conversiones.

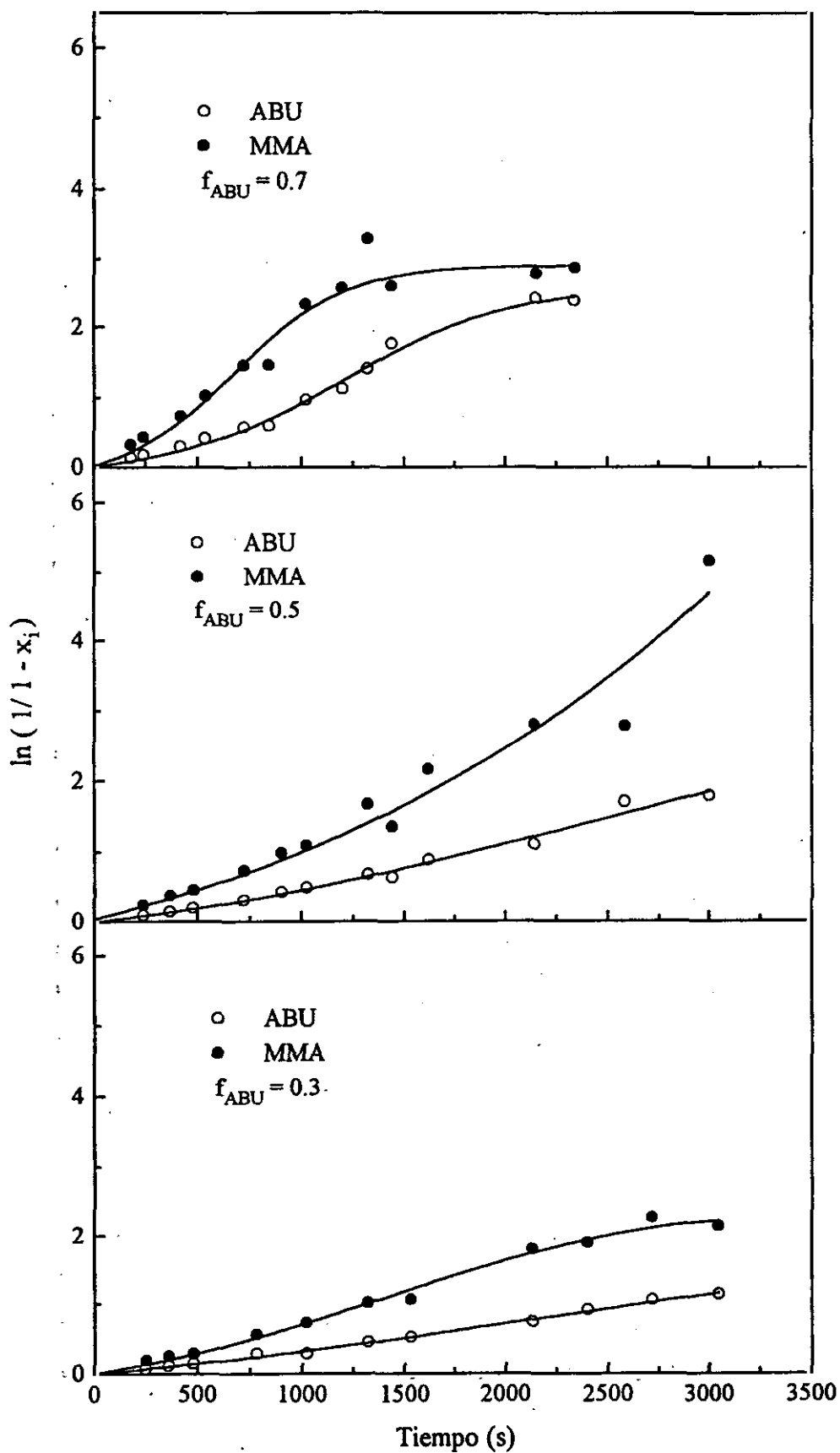


Figura 39. Conversión individual de cada monómero en función del tiempo de reacción

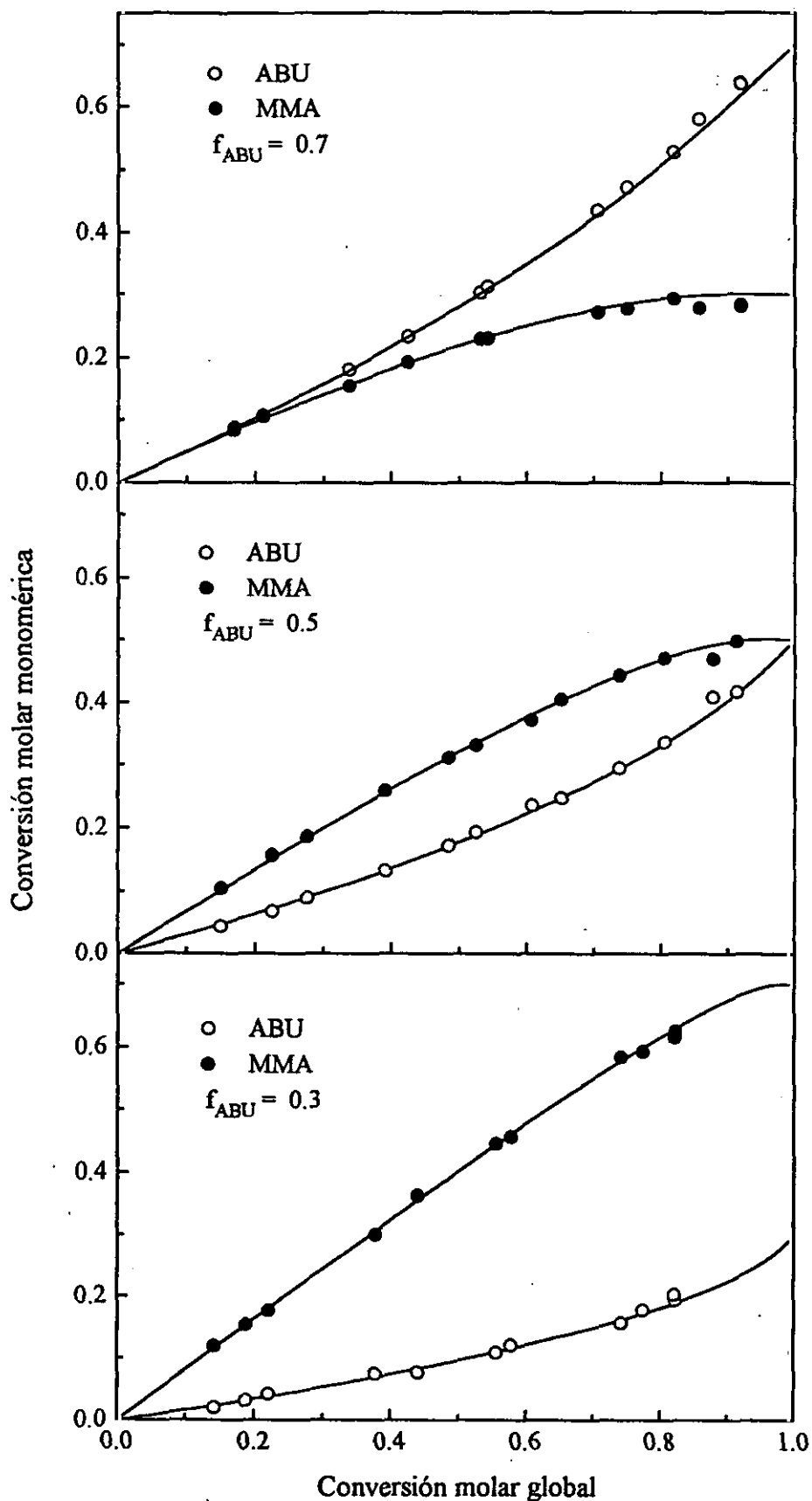


Figura 40. Conversión molar de cada monómero en función de la conversión molar global para las tres composiciones elegidas

III.4.2.2. SISTEMA DBI-MMA

La variación de la conversión frente al tiempo de reacción para las tres composiciones molares elegidas en la alimentación de concentración total de monómeros de 3 mol/L se siguió también por gravimetría. La representación de $\ln(1/(1-x))$ frente al tiempo se muestra en la Figura 41, y en ella se puede observar que la velocidad de copolimerización varía con la composición monomérica disminuyendo a medida que es mayor la concentración de DBI en la alimentación.

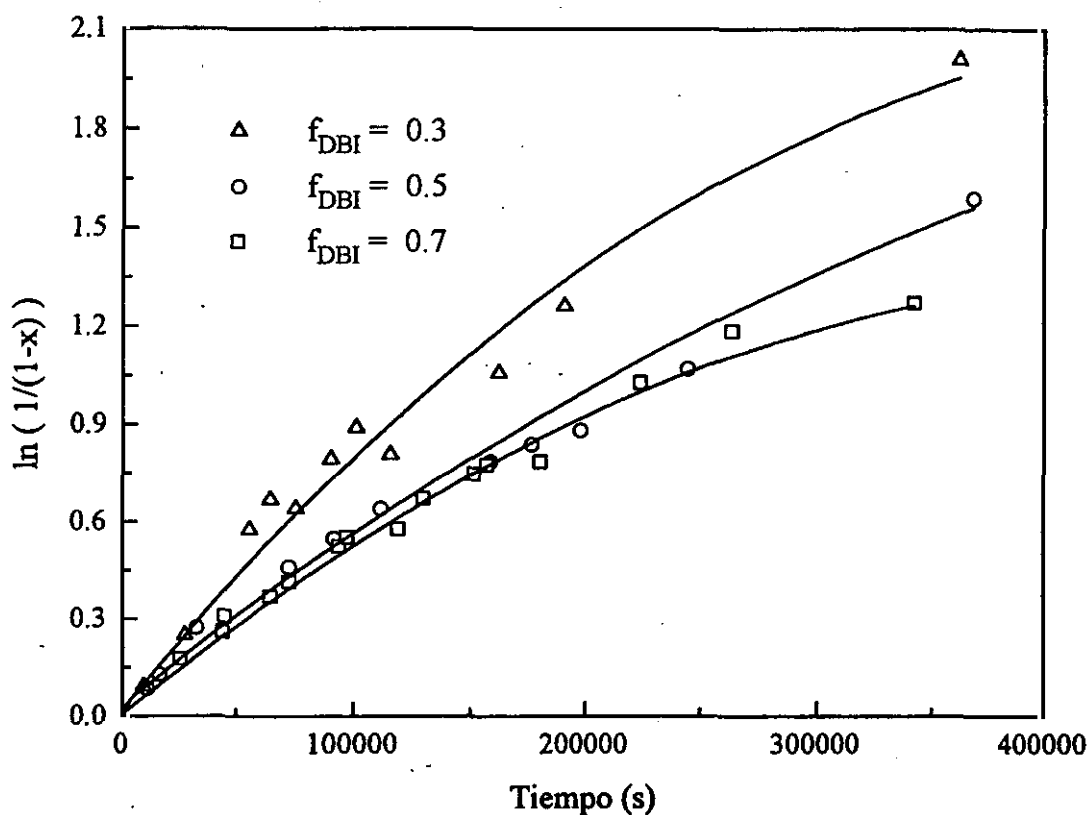


Figura 41. Representación de $\ln(1/(1-x))$ frente al tiempo

Los datos experimentales para cada una de las composiciones se ajustaron empíricamente a ecuaciones del tipo exponencial, con las cuales, empleando la ecuación [121] y su posterior derivación, es posible determinar la relación $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ como una función de la conversión. Para ello se utilizaron los valores calculados para las constantes

de iniciación, ya que, para el sistema de copolimerización y las condiciones experimentales en las que se trabaja, la constante de velocidad de descomposición del iniciador y el factor de eficacia no cambian con el tiempo. Además, la concentración de iniciador disminuye con el tiempo. La representación de la variación de \bar{w} con la conversión para los datos experimentales es la de trazo discontinuo en la Figura 42.

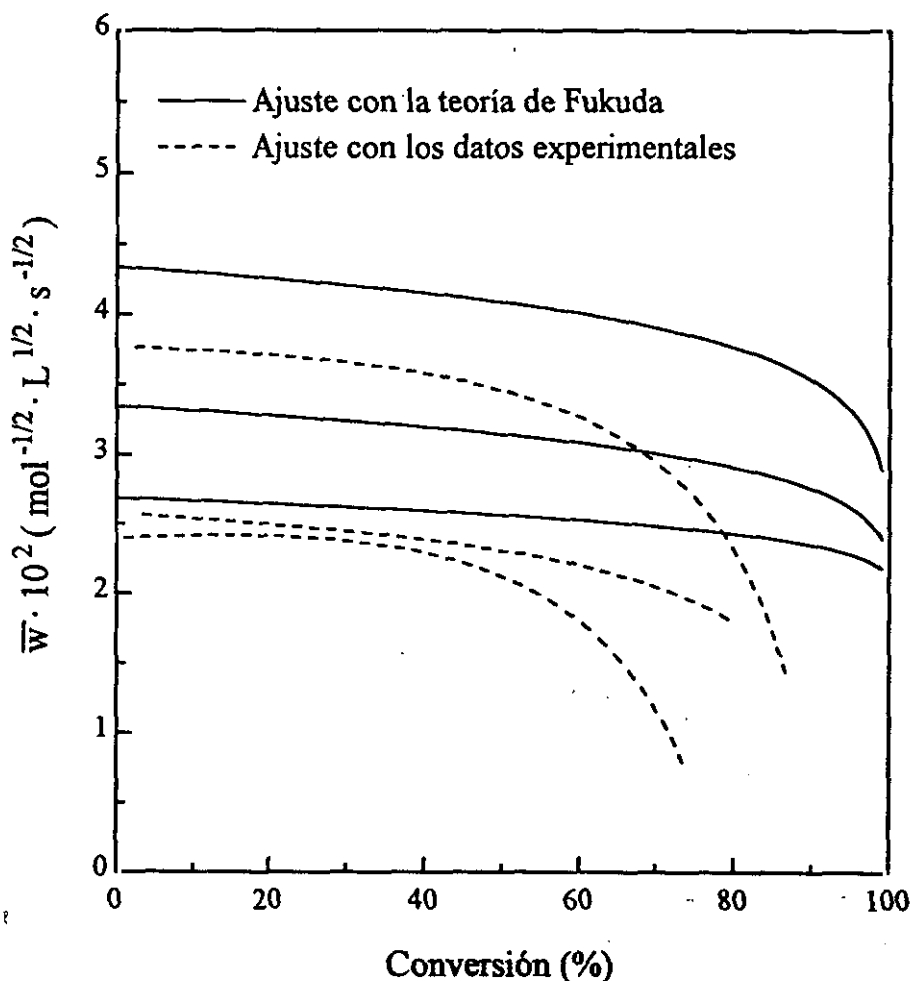


Figura 42. Variación de $\bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ en función de la conversión para el sistema DBI-MMA

Considerando, igual que para el sistema anterior, que la cinética de copolimerización sigue el modelo de penúltima unidad propuesto por Fukuda *et al.*¹¹⁹, la variación $\bar{w} = \bar{k}_p/\bar{k}_t^{1/2}$ con la conversión se calculó mediante las ecuaciones [123] y [124]. Para ello se tuvo en cuenta la composición de monómeros instantánea en la alimentación en el transcurso de la polimerización y las relaciones calculadas

anteriormente de reactividad de final de cadena, $s_{DBI} = 0.691$ y $s_{MMA} = 1.379$, las relaciones de reactividad y los parámetros cinéticos de homopolimerización, $w_i = k_p/k_t^{1/2}$, de 0.021 y 0.072 para el DBI y MMA, respectivamente, que se suponen invariables con la conversión de monómeros. Su representación se muestra en la Figura 42 en trazo continuo.

Como se puede observar, el valor de \bar{w} disminuye con la conversión para todas las fracciones molares de itaconato de di-n-butilo. No obstante, el descenso de dicho valor es más acusado en los valores experimentales que en los calculados teóricamente. Estas diferencias existentes pueden relacionarse, como ya se ha indicado anteriormente, con parámetros que afectan a la constante de velocidad de terminación.

De la misma manera que en el sistema anterior, se determinó la conversión de cada monómero en función del tiempo de reacción. La representación se encuentra en la Figura 43, donde se aprecia que, de acuerdo con los valores previamente calculados de las relaciones de reactividad, el MMA es el monómero que se agota más rápidamente, independientemente de la fracción molar de DBI en la alimentación.

Igualmente, la conversión molar de cada uno de los monómeros puede calcularse como una función de la conversión molar global. En la Figura 44 se observa el buen acuerdo que existe al comparar los valores experimentales con los teóricos calculados con las relaciones de reactividad, hecho que de nuevo indica que el sistema DBI-MMA sigue el modelo de Mayo-Lewis no solo a bajas sino también a altas conversiones.

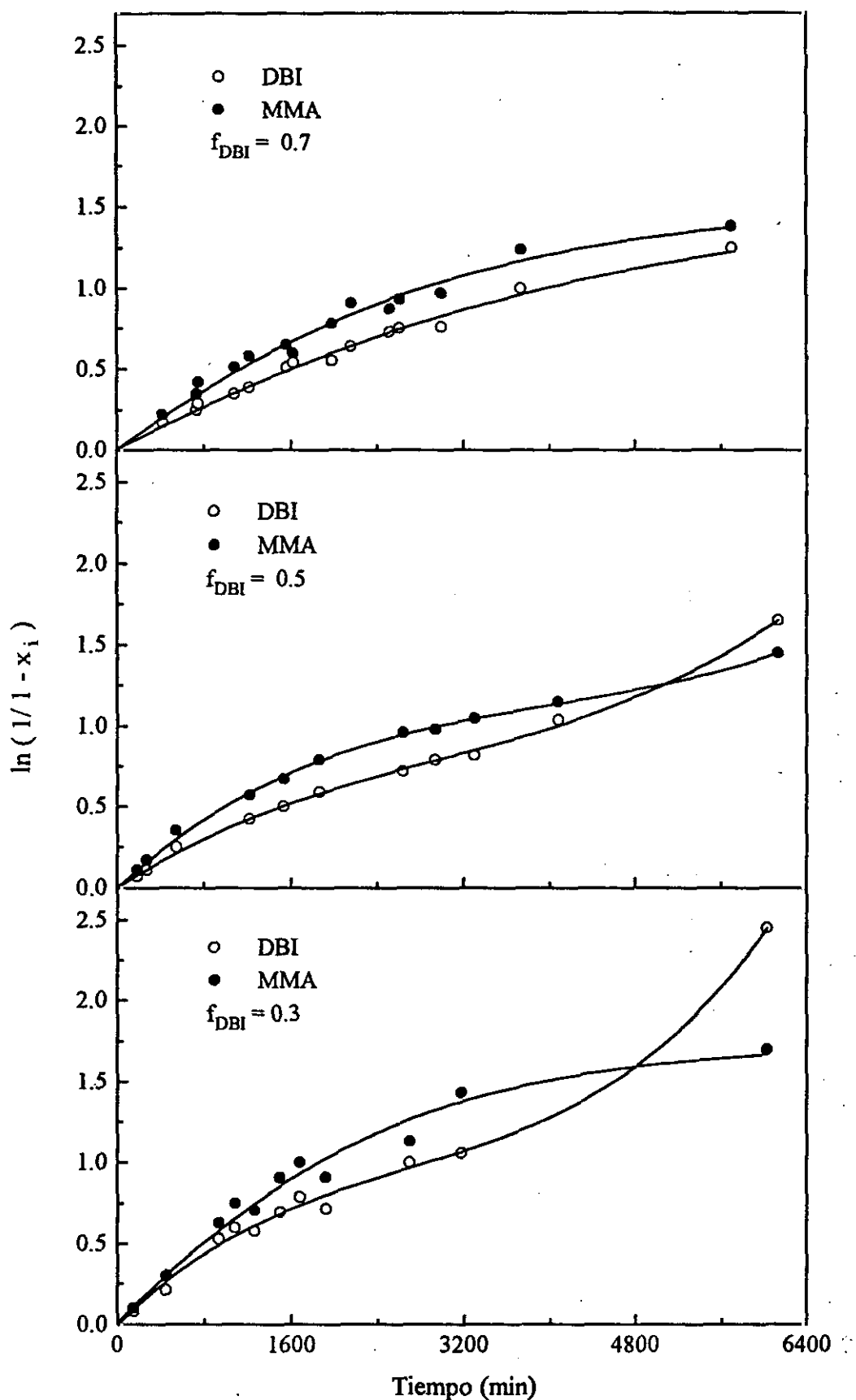


Figura 43. Conversión individual de cada monómero en función del tiempo de reacción

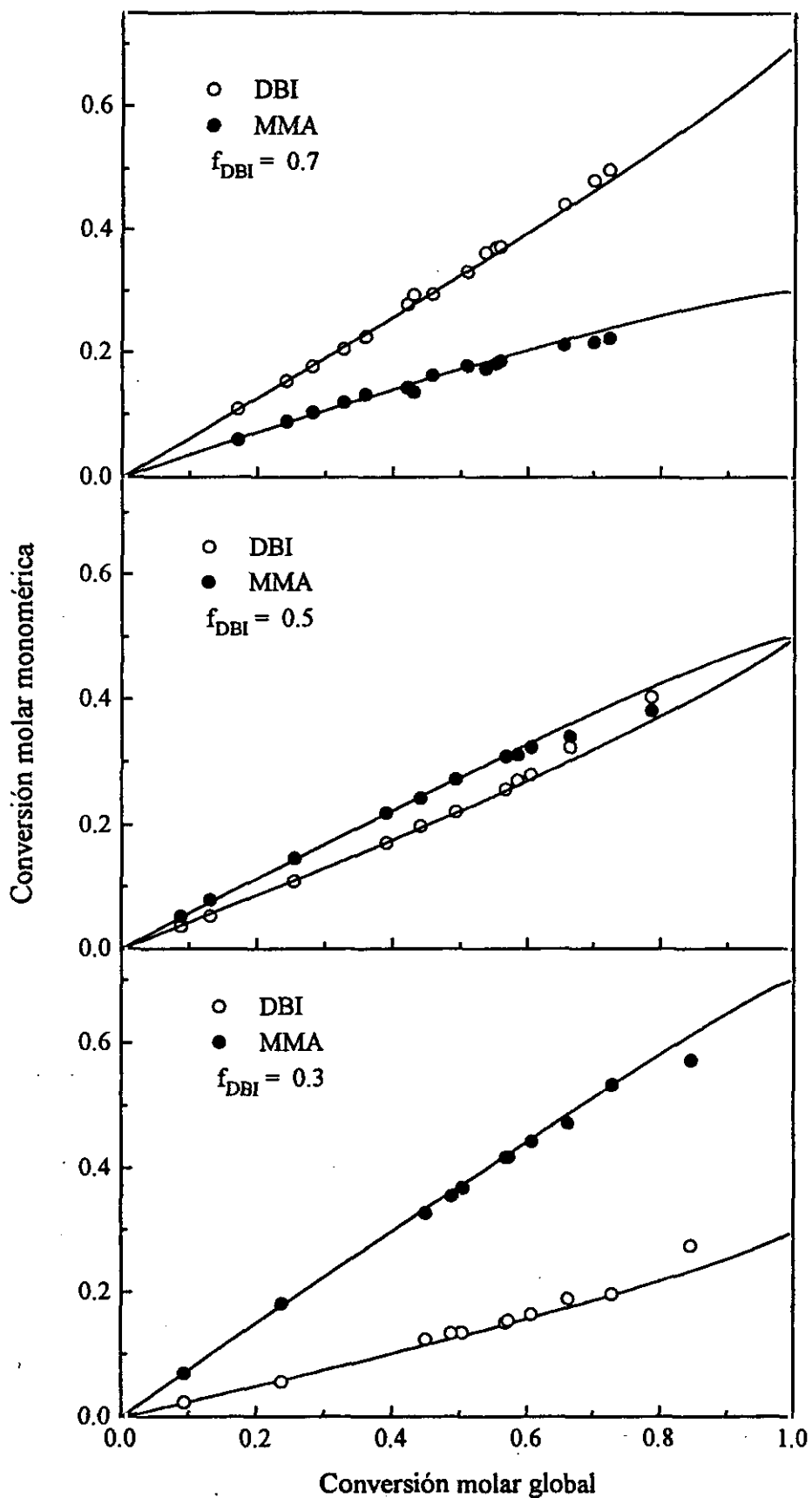


Figura 44. Conversión molar de cada monómero en función de la conversión molar global para las tres composiciones elegidas

CAPITULO IV
TRANSICION VITREA

VI.1. INTRODUCCION

El efecto de la temperatura sobre los polímeros es relativamente complejo y juega un papel fundamental en las propiedades de los mismos. Los polímeros cristalinos presentan una temperatura a la cual desaparecen las entidades cristalinas, ocurriendo un cambio de fase desde la estructura ordenada cristalina al estado fundido amorfo. Este cambio corresponde a una transición de primer orden. Cuando el polímero es amorfo no existe esta transición pero sí existe una temperatura, temperatura de transición vítrea, a la que tienen lugar cambios esenciales en su comportamiento reológico, que, de un material vítreo sólido y relativamente denso, se transforma en un material fluido flexible y blando. Obviamente, los polímeros semicristalinos, que constituyen la mayoría, presentan ambos tipos de transición caracterizadas por las respectivas temperaturas de fusión y vítrea.

En ambos tipos de transición se presentan discontinuidades muy acusadas en los coeficientes de expansión, calores específicos, propiedades dieléctricas y propiedades mecánicas de estos materiales, lo que ha permitido su detección haciendo uso de técnicas experimentales relacionadas directamente con estos parámetros.

Teniendo en cuenta los cambios de textura física y de propiedades que se produce cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea de un material polimérico, el determinar su valor no solo es importante para fijar las condiciones de procesado sino también para conocer el límite de utilización práctica del mismo.

Como es suficientemente conocido, la temperatura de transición vítrea de un polímero refleja la flexibilidad global de la cadena polimérica y la naturaleza de los grupos laterales presentes en la misma, consecuencia de fenómenos de relajación. Esta propiedad, intrínseca de cada polímero, puede modificarse física o químicamente. En el primer caso mediante adición de plastificantes y, en el segundo, mediante reacciones de modificación que incorporen unidades estructurales diferentes a las cadenas poliméricas. Una de las formas de modificación más común es la obtención de copolímeros.

De forma general, las propiedades de los copolímeros son función de la estructura de las cadenas y de su composición. Una vez elegidas las unidades monoméricas que dan lugar al copolímero, la variación estructural del mismo es función del orden en que estas unidades se agrupan en la cadena. Por tanto, es razonable esperar que la distribución de secuencias se refleje en las propiedades físicas de los copolímeros y especialmente en su temperatura de transición vítrea¹²¹.

La variación de la temperatura de transición vítrea con la composición de un copolímero se intentó prever suponiendo que cualquier propiedad del copolímero es una combinación aditiva de las propiedades de los respectivos homopolímeros. Sin embargo, se ha comprobado que este tipo de relaciones tienen un uso y aplicación limitadas¹²². Posteriormente, y teniendo en cuenta que en un copolímero formado por dos monómeros, A y B, existen cuatro tipos de diadas AA, AB, BA y BB, donde lógicamente la rigidez de una diada AB (o su equivalente BA) será diferente de la rigidez de las diadas AA o BB, se establecieron relaciones basadas en estos hechos que resultaron ser más útiles que las anteriormente propuestas^{123,124,125}.

Obviamente, la distribución de secuencias está íntimamente relacionada con la cinética de copolimerización. Así, si los monómeros no son convertidos a polímero a la misma velocidad para ambos, se producirá una variación en la composición en la alimentación que dará lugar a una variación en la composición del copolímero a lo largo de todo el proceso. Teniendo en cuenta que en polimerización radical las macromoléculas se forman en la escala de tiempos de ms, la microestructura de cada molécula está directamente relacionada con la composición monomérica en la alimentación que existe en cada momento. Por tanto, el producto final será una mezcla compleja de macromoléculas cuya microestructura y, por consiguiente, sus propiedades, serán más o menos diferentes dependiendo de la variación de la composición que se haya producido a lo largo de todo el proceso. En definitiva, copolímeros que tengan la misma composición química global pueden tener diferentes temperaturas de transición vítrea¹²⁶.

Teniendo en cuenta que, desde un punto de vista técnico, los copolímeros se sintetizan a elevadas conversiones y que sin duda tendrán una distribución heterogénea en composición, en este Capítulo se estudia la variación de la temperatura de transición vítrea a lo largo de todo el proceso. Para ello se utilizan la relación entre la temperatura de transición vítrea y la composición microestructural instantánea en el copolímero propuesta por Johnston¹²³ y mediante un modelo matemático que permite obtener los valores instantáneos, se logra, por posterior integración, obtener los resultados globales a lo largo de todo el intervalo de conversiones.

IV.2. FUNDAMENTO TEORICO

La relación empleada más comúnmente para predecir la temperatura de transición vítrea de los copolímeros es la ecuación de Fox¹²², supone que la T_g depende del peso relativo de los monómeros en la cadena del copolímero y de las T_g de los homopolímeros respectivos, de la siguiente forma:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad [128]$$

en donde T_g , T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea del copolímero y de los homopolímeros, respectivamente; w_1 y w_2 son las fracciones en peso de los monómeros M_1 y M_2 en el copolímero.

Otra relación simple, que describe el efecto de la composición de las unidades monoméricas de un copolímero lineal sobre la temperatura de transición vítrea, es la ecuación de DiMarzio-Gibbs¹²⁷, que puede expresarse como:

$$T_g = m_1 T_{g1} + m_2 T_{g2} \quad [129]$$

siendo m_i la fracción molar correspondiente.

Sin embargo, muchos copolímeros no obedecen estas reglas tan simples, en particular, los monómeros polares tales como los acrilatos. Se han propuesto varias ecuaciones para este propósito, las cuales incluyen parámetros adicionales ajustables; tal es el caso de la ecuación de Gordon-Taylor-Wood¹²⁸, (GTW), que viene dada por:

$$T_g = \frac{T_{g1} + (kT_{g2} - T_{g1})w_2}{1 - (1 - k)w_2} \quad [130]$$

En esta ecuación, basada en el concepto de "volumen libre", la constante k puede expresarse en términos del coeficiente de expansión térmica de los homopolímeros en estado líquido y vítreo, α^l y α^g , siendo $\alpha = d\nu/dT$, y ν el volumen específico. Así pues,

$$k = \frac{\alpha_1^i - \alpha_1^g}{\alpha_2^i - \alpha_2^g} \quad [131]$$

Una descripción más precisa de la dependencia de la T_g de los copolímeros con la composición exige la introducción de consideraciones acerca de la distribución de secuencias. Existen ecuaciones que no solo tienen en cuenta la T_g de los homopolímeros en función de la fracción en peso sino que, también, incluyen un término que considera el efecto que produce la diada en la T_g del copolímero, a cuyo efecto se introduce la temperatura de transición vítrea de un copolímero imaginario alternante. Hirooka y Kato¹²⁹ observaron que la T_{g12} calculada para una diada en una serie de copolímeros al azar de composiciones variadas no siempre se corresponde con la de un copolímero alternante sintetizado químicamente¹³⁰. Otros autores han encontrado que dicha T_{g12} calculada es mayor, menor o similar a la determinada experimentalmente para un copolímero alternante. Para esclarecer estas desviaciones Tonelli¹³¹ hizo uso de la entropía conformacional como parámetro característico de la flexibilidad intramolecular de la cadena del polímero. Estas desviaciones pueden ser positivas, negativas o nulas para volúmenes aditivos, y se producen cuando la entropía conformacional para un copolímero al azar dado es mayor, menor o similar, respectivamente, a la de uno cuya entropía total es calculada a partir de sus respectivos componentes de la cadena homopolímera.

Existen varias ecuaciones, tales como las de Johnston¹³², Barton¹²⁴ y Couchman¹²⁵, que describen la dependencia de la temperatura de transición vítrea con la distribución de secuencias de los copolímeros. Johnston¹³² y Barton¹²⁴ modifican las ecuaciones de Fox¹²² y DiMarzio-Gibbs¹²⁷, respectivamente, añadiendo un término empírico y ponderal que tiene en cuenta la influencia de la diada. Johnston considera que las diadas M_1M_1 , M_1M_2 o M_2M_1 y M_2M_2 tienen su propia T_{gij} , debido a que la formación de diadas ij en el copolímero dan lugar a nuevas interacciones que, en muchos de los casos, aumentan o disminuyen la contribución de la temperatura de transición vítrea de la unidad i . Por el contrario, la diada ii en la mayoría de los casos tiene las

mismas interacciones que en los homopolímeros de i , por lo que se puede considerar la T_g del homopolímero como la debida a la contribución de las diadas ii a la T_g . Las probabilidades P_{11} , P_{12} , o bien, P_{21} y P_{22} , pueden calcularse para una composición monomérica en la alimentación usando las relaciones de reactividad, mediante consideraciones estadísticas³⁵:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1 P_{11}}{T_{g11}} + \frac{w_1 P_{12} + w_2 P_{21}}{T_{g12}} + \frac{w_2 P_{22}}{T_{g22}} \quad [132]$$

Con iguales argumentos Barton tiene en cuenta el efecto sobre la T_g de los diferentes tipos de enlaces entre las unidades de repetición de las diferentes diadas, llegando a la siguiente ecuación:

$$T_g = n'_{11} T_{g11} + (n'_{12} + n'_{21}) T_{g12} + n'_{22} T_{g22} \quad [133]$$

donde n'_{ij} es la fracción molar de las secuencias ij , teniendo en cuenta el número de enlaces con giro libre, α_{ij} , dentro del copolímero, n_{ij} , y viene definida como:

$$n'_{ij} = \frac{n_{ij} \alpha_{ij}}{\sum_{ij} (n_{ij} \alpha_{ij})} \quad [134]$$

Couchman¹²⁵ ha desarrollado una teoría termodinámica para la variación de la temperatura de transición vítrea con la composición, basada en la entropía de disolución y sin incluir parámetros ajustables. El copolímero puede considerarse como una mezcla de los homopolímeros y de un copolímero alternante. Por tanto, de una forma simplificada, la temperatura de transición vítrea se expresa como una función del incremento de la capacidad calorífica y de la distribución de diadas, que se relacionan de la siguiente manera:

$$\ln T_g = \frac{r_1 f_1^2 \Delta C_{p11} \ln T_{g11} + r_2 f_2^2 \Delta C_{p22} \ln T_{g22} + 2f_1 f_2 \Delta C_{p12} \ln T_{g12}}{r_1 f_1^2 \Delta C_{p11} + r_2 f_2^2 \Delta C_{p22} + 2f_1 f_2 \Delta C_{p12}} \quad [135]$$

donde ΔC_{p11} , ΔC_{p22} y ΔC_{p12} son los incrementos de la capacidad calorífica de la

temperatura de transición vítrea para los homopolímeros y el copolímero alternante, respectivamente.

Por otra parte, Ham¹³³ ha extendido el modelo de diada de Barton¹²⁴ a un modelo de triada cuya ecuación formal es:

$$T_g = m_{111}T_{g111} + m_{222}T_{g222} + m_{112}T_{g112} + m_{211}T_{g211} + m_{122}T_{g122} + m_{221}T_{g221} + m_{121}T_{g121} + m_{212}T_{g212} \quad [136]$$

donde m_x y T_{gx} son, respectivamente, la fracción molar y T_g de la secuencia especificada con el subíndice x . Pese a las suposiciones y simplificaciones que se introducen no parece una teoría muy factible. Uematsu y Honda¹³⁴ llegaron a la misma conclusión al reducir las ocho triadas diferentes a tres grupos, que se relacionaban con las correspondientes T_{g11} , T_{g22} y T_{g12} . En general se puede afirmar que el modelo de diada parece suficiente para describir la dependencia de la temperatura de transición vítrea con la composición y la distribución de secuencias.

Existen pocos estudios comparativos entre las diferentes expresiones que permiten calcular la temperatura de transición vítrea de un copolímero en función de su composición y de la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros. De los estudios realizados^{135,126} se deduce que las ecuaciones de Gordon-Taylor-Wood, Johnston y Barton describen con precisión la temperatura de transición vítrea con la composición en un amplio intervalo de conversiones.

IV.3. PARTE EXPERIMENTAL

IV.3.1. HOMOPOLIMEROS

Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros se determinaron por calorimetría diferencial de barrido, (DSC), mediante un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7/TAC/DX, serie PC, equipado con un sistema de circulación de agua Julabo FP40 y, en el caso de temperaturas subambientales, mediante un Perkin-Elmer DSC-2C con unidad de frío de nitrógeno líquido (B012-8743) y un sistema de adquisición de datos Perkin-Elmer TADS 3700. La respuesta en temperatura se calibró con las temperaturas de fusión de sustancias químicamente puras (>99.95%), tales como indio, ácido esteárico y láurico, y mediante las temperaturas de transición sólido-sólido y fusión de ciclohexano, respectivamente para los rangos alto (DSC7) y bajo de temperaturas (DSC2). En ambos casos la respuesta en energía se calibró mediante la entalpía de fusión de indio de alta pureza, >99.999%. Las muestras, de peso alrededor de 15 ± 0.002 mg, pesadas con una balanza electrónica Perkin-Elmer AD4, se sometieron a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo purga de nitrógeno seco de 20 cc/min. Con el fin de eliminar la historia previa, las muestras sufrieron un calentamiento inicial hasta superar su transición vítrea en unos 40°C y un posterior enfriamiento a velocidades de 10 K/min, de manera que los resultados puedan considerarse comparables.

IV.3.2. COPOLIMEROS

Las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros sintetizados a bajas y a altas conversiones se determinaron por calorimetría diferencial de barrido, (DSC), en las mismas condiciones experimentales que para las medidas en los homopolímeros.

En todas las muestras estudiadas el valor de la temperatura de transición vítrea se estimó a partir de la variación de C_p en función de la temperatura, tomándose como T_g la temperatura del punto medio de la línea trazada entre la temperatura de intersección de la tangente inicial con la tangente trazada en el punto de inflexión del

DSCgrama y la temperatura de intersección correspondiente a la tangente final. Este criterio deberá tenerse en cuenta a la hora de comparar estos resultados con otros datos bibliográficos, por si estos últimos responden a otros criterios. Utilizando un método similar Faldi *et al.*¹³⁶ obtienen una temperatura de transición vítrea promedio con nueve DSCgramas de 392 K sobre tres muestras de polimetacrilato de metilo.

A modo de ejemplo, en la Figura 45 se muestran los DSCgramas, normalizados a la unidad de masa, de los distintos copolímeros DMI-MMA obtenidos a bajos grados de conversión y en la Figura 46 los correspondientes a los distintos copolímeros ABU-MMA obtenidos a altos grados de conversión.

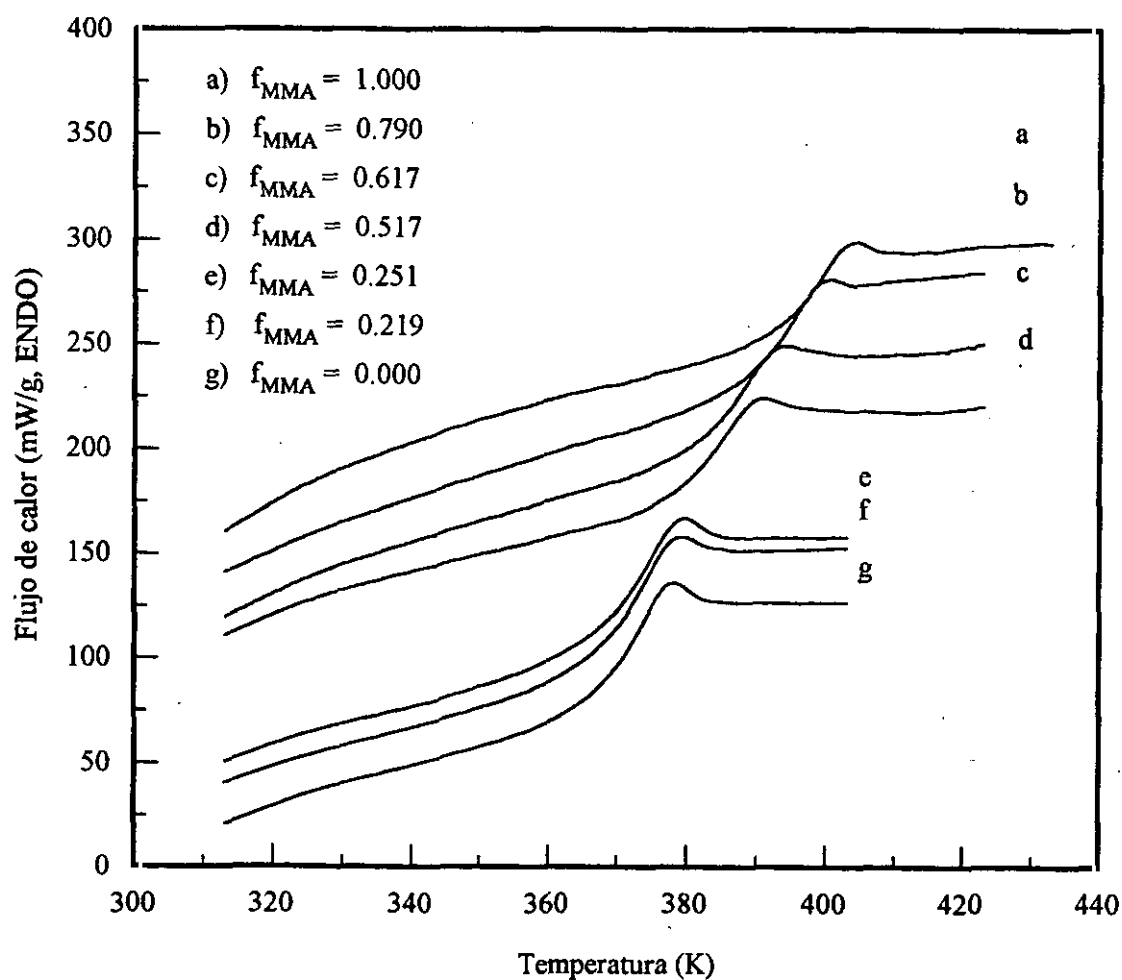


Figura 45. DSCgramas normalizados de los diversos copolímeros DMI-MMA obtenidos a bajos grados de conversión

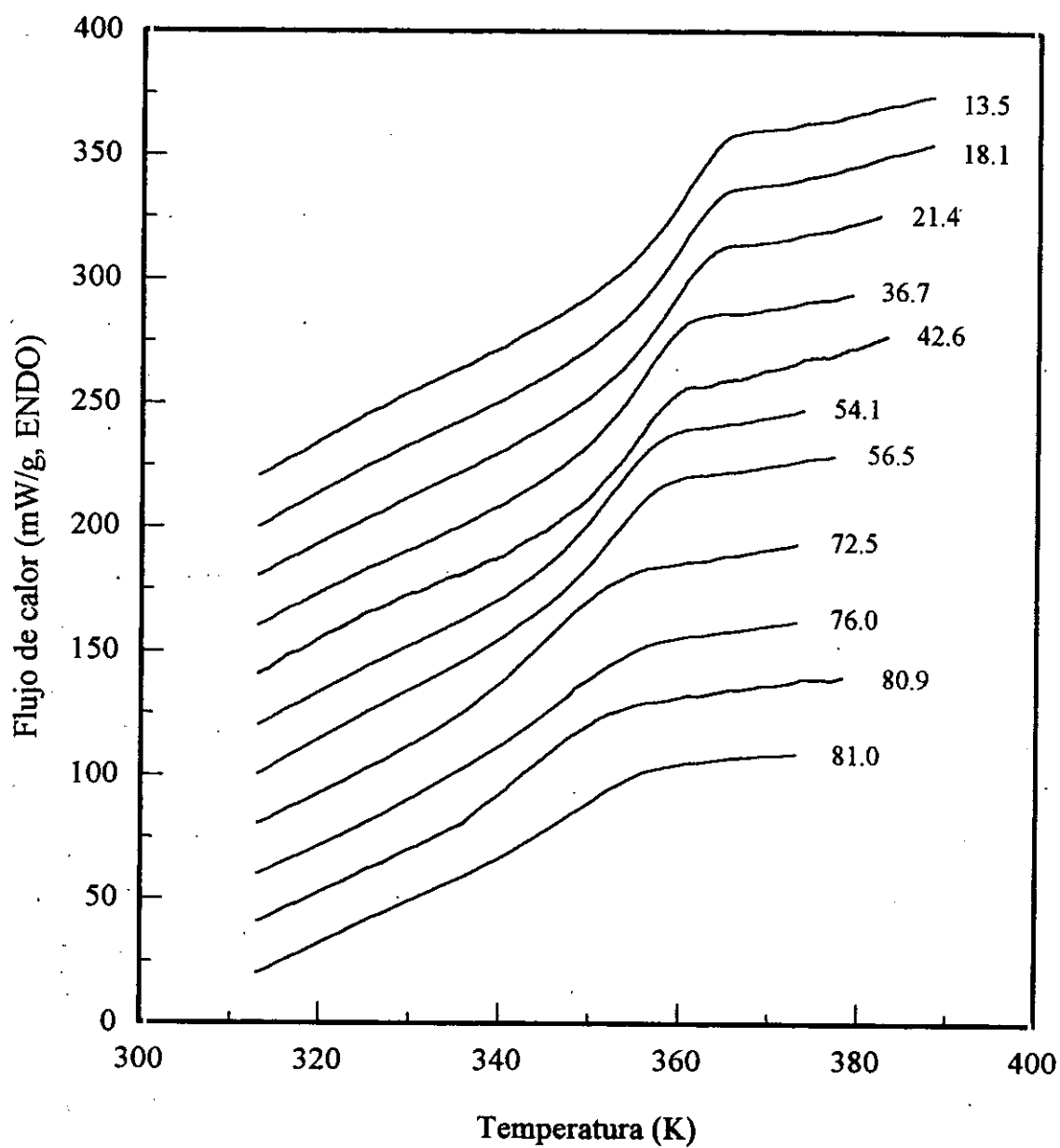


Figura 46. DSCgramas normalizados de los diversos copolímeros ABU-MMA con $f_{\text{MMA}}=0.7$ obtenidos a elevados grados de conversión

IV.4. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

IV.4.1. HOMOPOLIMEROS

La temperatura de transición vítrea depende de cual sea la estructura del monómero, por este motivo se realizó un estudio de la variación de la temperatura de transición vítrea de polímeros cuya estructura puede considerarse la de un acrilato en el que se ha sustituido el hidrógeno del carbono en posición α por distintos grupos y, dentro de ellos, se ha variado la longitud de la cadena del grupo alquilo del ester.

También, como ya se ha indicado, a medida que aumenta la longitud de la cadena lateral se produce una disminución de la T_g , pero la magnitud de este efecto depende en gran medida de la naturaleza del grupo lateral con respecto a la cadena principal. En el caso de los polialquilviniléteres¹³⁷ la T_g disminuye 34 K al pasar desde el metil hasta el n-butil, mientras que iguales longitudes de cadena lateral producen una reducción de 83 K (2.5 mayor) en los policloroésteres acrílicos¹³⁸. Similar disminución se observa en la T_g de los polialquilmecrilatos¹³⁹ y polialquilacrilatos¹⁴⁰, que es de 110 y 67 K, respectivamente, en el intervalo del metil al hexil. Esta depresión en la temperatura de transición vítrea parece que se observa más obviamente cuando la flexibilidad de la cadena lateral es sustancialmente mayor que la de la cadena principal.

Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros estudiados se encuentran recogidas en la Tabla 35.

Tabla 35
Temperatura de transición vítrea de los homopolímeros

Polímero	T_g (K)
PMMA	396.2
PMBU	311.6
PMA	287.0
PABU	221.5
PDMI	371.3
PDBI	287.8

Para el estudio de estos homopolímeros se tomó como referencia la temperatura de transición vítrea del poliacrilato de n-butilo, PABU. Si se sustituye el grupo n-butilo por el grupo metilo, PMA, se produce un aumento de la rigidez del polímero debido a la disminución de la longitud de la cadena lateral del grupo ester y, por tanto, un incremento de la T_g de alrededor de 66 K.

Si la sustitución se realiza con un grupo metilo sobre el hidrógeno del carbono en posición α con respecto al grupo carbonilo, en lugar de en el propio grupo ester, se produce un impedimento en la rotación que da lugar a un mayor aumento de T_g , alrededor de 90 K, entre PABU y PMBU. Como en el caso de los poliacrilatos, la sustitución del grupo n-butilo del polimetacrilato de metilo por un grupo metilo, caso del polimetacrilato de metilo, produce un aumento de la rigidez, presentando una T_g de 85 K más elevada que la del PMBU.

Los poliitaconatos de alquilo pueden parecerse a una estructura de polimetacrilato de metilo en la que un hidrógeno del grupo α -metilo se sustituye por una cadena que contiene un grupo ester, y esto hace que aumente la flexibilidad de la cadena de tal forma que la T_g de los poliitaconatos de dialquilo es inferior a la que presentan

los polimetacrilatos de alquilo. El número de grupos $-\text{CH}_2-$ que contiene la cadena lateral afecta al valor de la T_g de tal manera que, al igual que sucede en los polimetacrilatos, a medida que aumenta la longitud del grupo alquilo disminuye la temperatura de transición vítrea. Aunque esto es así, la introducción de un segundo ester en la unidad monomérica no parece tener un efecto muy grande en el proceso de relajación. Así, la variación de T_g del PMMA con respecto a la del PDMI es similar a la variación que existe entre PMBU y PDBI, aproximadamente 25 K. Sin embargo, si se comparan los valores de T_g del PDMI y PDBI se observa que al aumentar la longitud de las cadenas laterales la disminución de la T_g es similar a la que se observa al comparar la T_g del PMMA con la del PMBU, esto es, alrededor de 85 K. Las medidas de densidad nos indican que los volúmenes específicos de los polialquilitaconatos¹⁴¹ son mayores que los de los metacrilatos¹³⁹. Es decir, existe una diferencia de empaquetamiento de la cadena en el estado amorfo, lo cual parece ser la explicación para este pequeño efecto en las magnitudes relativas de la T_g .

IV.4.2. COPOLIMEROS

IV.4.2.1. COPOLIMEROS A BAJAS CONVERSIONES

IV.4.2.1.1. Sistema ABU-MMA

Las temperaturas de transición vítrea para los copolímeros se determinaron por DSC y sus valores para los copolímeros obtenidos en benceno con concentraciones globales de monómeros de 3 y 5 mol/L se presentan en las Tablas 36 y 37, respectivamente. Teniendo en cuenta el posible efecto de dilución en este sistema se analizó independientemente cada composición. La representación en función de la fracción en peso de MMA en el copolímero, para 3 y 5 mol/L, se encuentra en las Figuras 47 y 48, respectivamente.

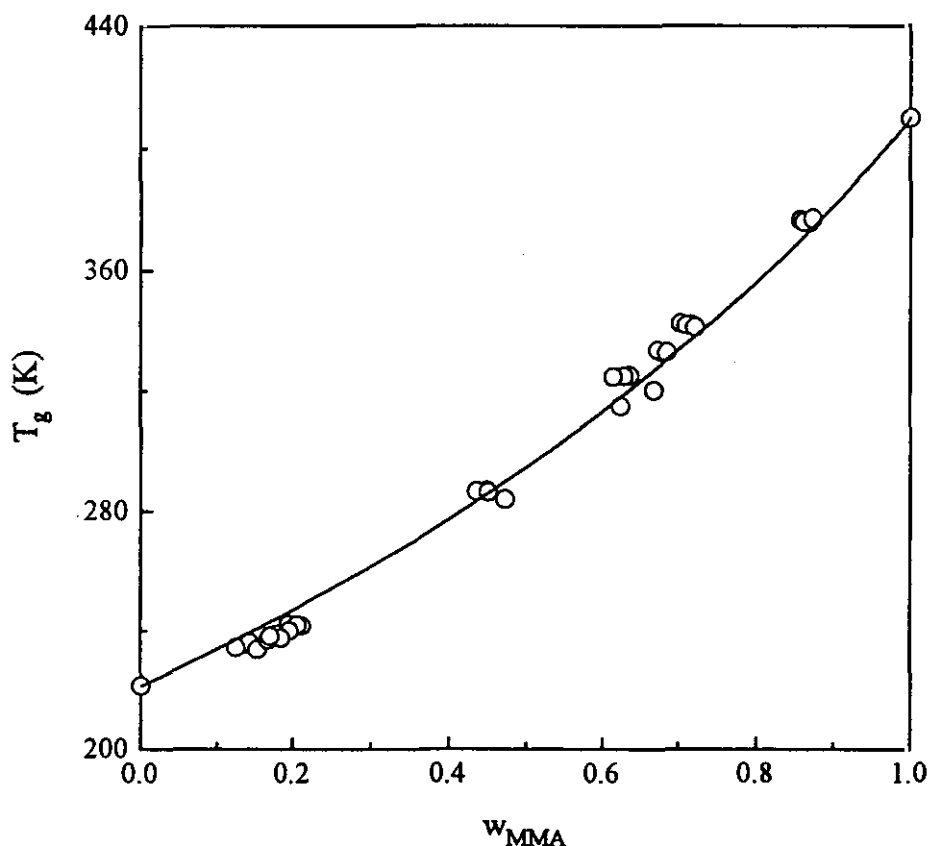


Figura 47. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros ABU-MMA sintetizados en benceno, con concentración global monomérica de 3 mol/L, en función de w_{MMA}

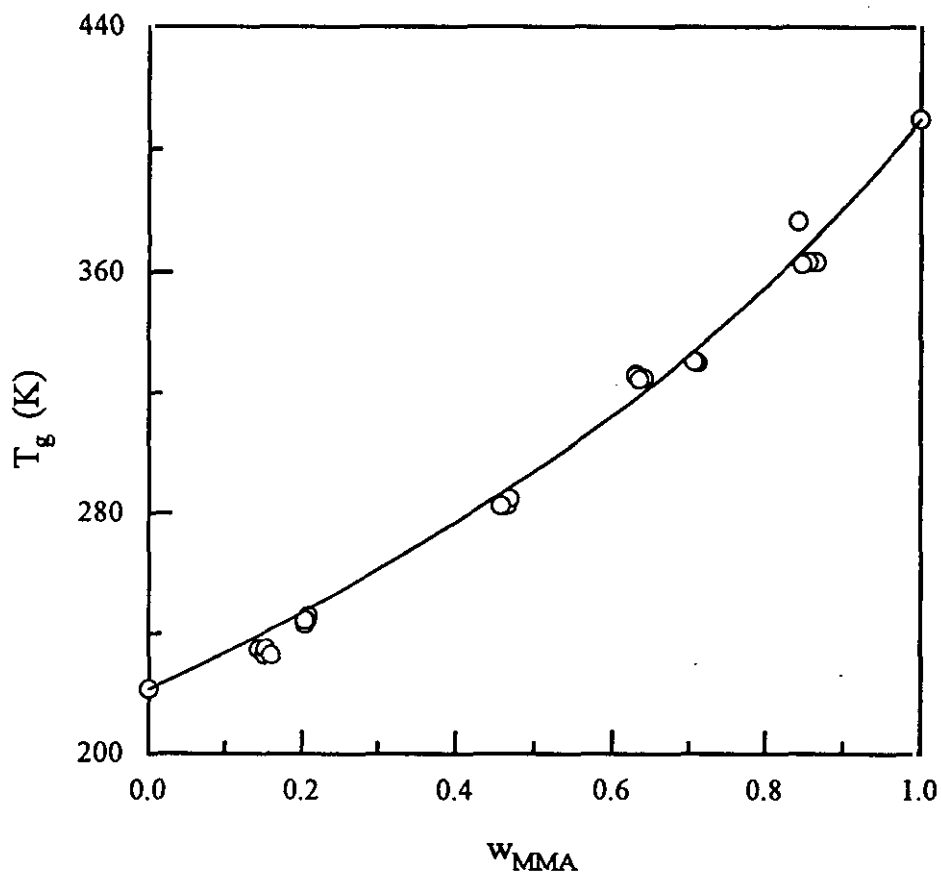


Figura 48. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros ABU-MMA sintetizados en benceno con una concentración total de monómeros de 5 mol/L, en función de w_{MMA}

Los resultados obtenidos se ajustaron a la ecuación de Johnston¹³², suponiendo que las diadas M_1M_1 , M_1M_2 o M_2M_1 y M_2M_2 tienen su propia temperatura de transición vítrea. Las probabilidades P_{11} , P_{12} , P_{21} y P_{22} , se calcularon mediante consideraciones estadísticas, haciendo uso de la composición molar en la alimentación y de las relaciones de reactividad determinadas anteriormente. Las fracciones en peso de los monómeros en el copolímero se obtuvieron a partir de la composición de los mismos.

Tabla 36

Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros ABU-MMA obtenidos en benceno con una concentración total de monómeros de 3 mol/L, en función de su composición

F_{MMA} copolímero	T_g (K)
0.00 ₀	221.5
0.16 ₇	234.3
0.17 ₄	235.5
0.17 ₆	236.2
0.18 ₈	233.9
0.20 ₅	237.0
0.20 ₈	238.3
0.21 ₈	238.8
0.22 ₅	237.7
0.23 ₇	242.3
0.23 ₈	240.3
0.24 ₉	242.1
0.25 ₆	242.0
0.49 ₉	286.6
0.51 ₂	286.9
0.51 ₃	286.4
0.53 ₅	284.0
0.67 ₂	324.7
0.68 ₁	341.5
0.68 ₅	325.0
0.69 ₂	325.1
0.72 ₁	320.3
0.72 ₆	333.7
0.73 ₁	333.1
0.73 ₇	333.1
0.75 ₃	342.4
0.75 ₉	342.6
0.76 ₃	342.0
0.76 ₉	341.5
0.88 ₅	376.7
0.88 ₈	376.0
0.89 ₅	375.8
0.89 ₈	377.1
1.00 ₀	396.2

Tabla 37

Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros ABU-MMA obtenidos en benceno con una concentración total de monómeros de 5 mol/L, en función de su composición

F_{MMA} copolímero	T_g (K)
0.00 ₀	221.5
0.17 ₇	234.9
0.18 ₅	233.0
0.18 ₆	235.1
0.19 ₅	232.9
0.24 ₇	243.2
0.24 ₇	244.5
0.25 ₀	244.6
0.25 ₁	245.9
0.52 ₀	282.5
0.52 ₀	282.5
0.52 ₈	282.6
0.53 ₁	284.9
0.68 ₆	325.9
0.68 ₆	326.4
0.69 ₀	324.8
0.69 ₆	325.2
0.75 ₅	330.7
0.75 ₆	330.7
0.75 ₉	330.5
0.76 ₀	330.4
0.87 ₃	376.8
0.87 ₇	362.8
0.88 ₄	363.5
0.89 ₂	363.8
1.00 ₀	396.2

Para determinar la temperatura de transición vítrea de la diada alternante, a cada composición molar total, se reordenó la ecuación de Johnston [132] de la forma siguiente:

$$\frac{1}{T_g} - \frac{w_1 P_{11}}{T_{g11}} - \frac{w_2 P_{22}}{T_{g22}} = \frac{w_1 P_{12} + w_2 P_{21}}{T_{g12}} \quad [137]$$

La representación del primer miembro frente al numerador del segundo proporciona una recta de cuya pendiente se obtiene el valor de T_{g12} . Las respectivas linearizaciones se encuentran en las Figuras 49 y 50, respectivamente. Para el caso de la serie obtenida con concentración total de 5 mol/L se han tomado como T_{g11} y T_{g22} las correspondientes a los homopolímeros sintetizados con una concentración global de monómeros de 3 mol/L en benceno.

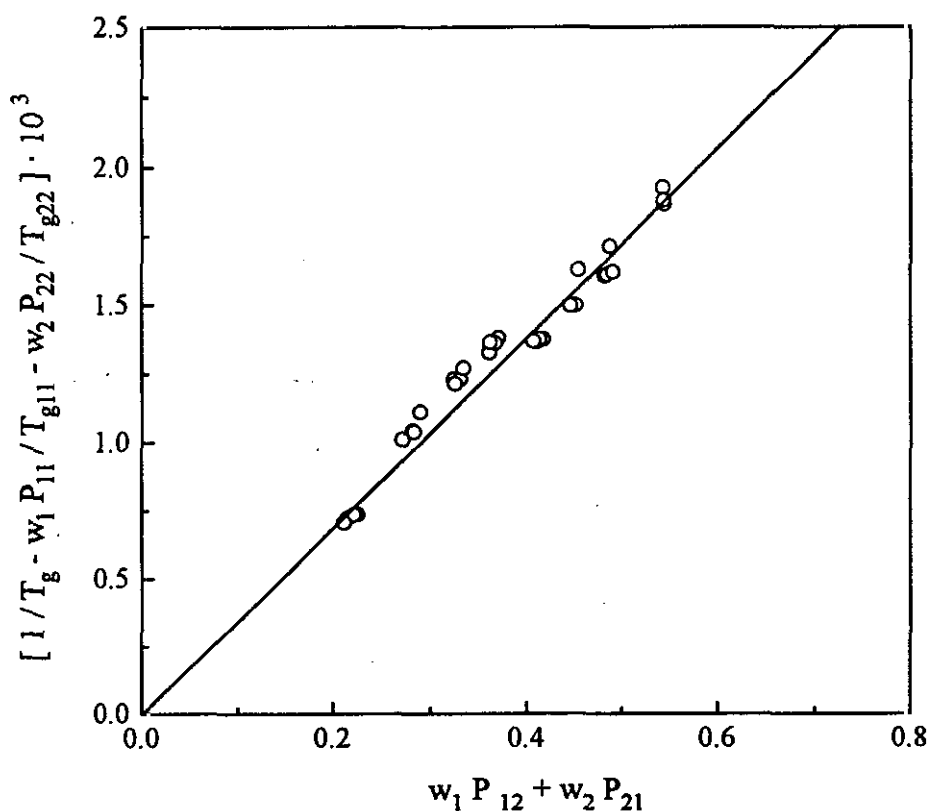


Figura 49. Representación de la ecuación linearizada de Johnston para los copolímeros ABU-MMA sintetizados en benceno, utilizando una concentración global de monómeros de 3 mol/L

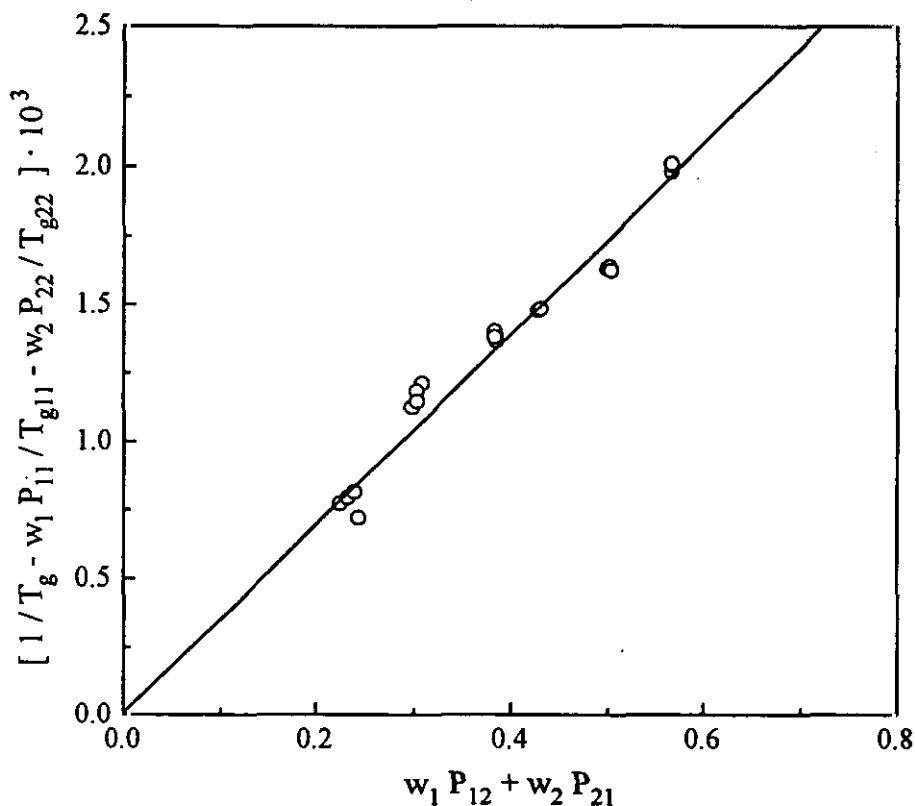


Figura 50. Representación de la ecuación linealizada de Johnston para los copolímeros ABU-MMA sintetizados en benceno, utilizando una concentración global de monómeros de 5 mol/L

En dichas figuras se observa que este tipo de procesamiento de datos produce una suavización de los mismos y, consecuentemente, facilita la estimación del valor de la pendiente. La temperatura de transición vítrea de diada alternante para la serie obtenida con concentración total de monómeros de 3 mol/L fue 289.7 K, y 289.5 K para la obtenida con 5 mol/L. Estos resultados permiten predecir teóricamente la T_g de los copolímeros ABU-MMA obtenidos. Dicha T_{g12} tiene, en ambos casos, un valor muy inferior a la semisuma de las T_g de los homopolímeros, aprox. 25 K, es decir, existe una mayor flexibilidad en el sistema debido a un efecto de plastificación del mismo por incorporación de un segundo monómero dentro de la cadena.

Por otra parte, la T_{g12} determinada para la serie 3 mol/L es prácticamente igual

que la de la serie 5 mol/L, lo que indica que, en las condiciones en que se realizaron las experiencias, el peso molecular de los copolímeros no afecta a su temperatura de transición vítrea o, dicho de otra manera, el diferente peso molecular que presentan los copolímeros obtenidos con diferentes concentraciones monoméricas en la alimentación se encuentra en la zona de pesos moleculares que no afecta a las propiedades físicas de los mismos.

Como se ve en las Figura 47 y 48, las curvas teóricas de trazo continuo obtenidas a partir de las correspondientes relaciones de reactividad y T_{g12} ajustan bien los datos experimentales respectivos. Esto permite pensar que la suposición del modelo terminal de Mayo-Lewis¹¹ para la determinación de las composiciones de los copolímeros es correcta y que, además, no es necesario incluir secuencias mayores de diadas para la predicción de la temperatura de transición vítrea de estos copolímeros.

IV.4.2.1.2. Sistema DMI-MMA

Las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros se midieron por DSC y los valores experimentales se encuentran representadas en la Figura 51 en función de la fracción en peso de MMA en el copolímero, w_{MMA} y recogidos en la Tabla 38. En ambas, se puede observar que la T_g aumenta a medida que disminuye la concentración de DMI en la composición del copolímero.

Como es suficientemente conocido, un aumento del peso molecular de un polímero produce un aumento en su T_g hasta que se alcanza un determinado peso molecular a partir del cual la T_g permanece constante¹⁴². Como puede observarse en la Tabla 38 la concentración de iniciador utilizada en la síntesis de los copolímeros no presenta efectos significativos sobre los valores de T_g , lo que indicaría que los pesos moleculares obtenidos se encuentran en la zona en la que la longitud de la cadena no influye en las propiedades de estos copolímeros.

Tabla 38

Temperaturas de transición vítrea de copolímeros DMI-MMA obtenidos con dos diferentes concentraciones de iniciador, en función de su composición

$[I] \cdot 10^3$ (mol/L)	F_{MMA} copolímero	T_g (K)
1.5	0.00 ₀	371.3
1.5	0.27 ₈	370.8
15	0.31 ₀	370.1
1.5	0.31 ₆	368.5
15	0.31 ₈	372.8
1.5	0.33 ₈	372.8
15	0.34 ₇	372.7
15	0.35 ₀	372.8
1.5	0.36 ₁	373.1
1.5	0.39 ₃	370.7
15	0.39 ₄	371.5
1.5	0.39 ₅	373.8
15	0.39 ₆	374.2
15	0.61 ₃	383.2
15	0.62 ₅	383.3
1.5	0.62 ₆	382.9
1.5	0.62 ₆	383.3
1.5	0.65 ₉	383.3
1.5	0.66 ₀	384.6
15	0.67 ₃	384.8
15	0.67 ₈	385.3
15	0.71 ₆	387.0
1.5	0.72 ₁	385.3
1.5	0.72 ₃	387.7
15	0.73 ₂	387.8
15	0.83 ₂	389.6
15	0.83 ₄	392.2
1.5	0.83 ₈	394.7
1.5	0.84 ₆	392.6
1.5	1.00 ₀	396.2

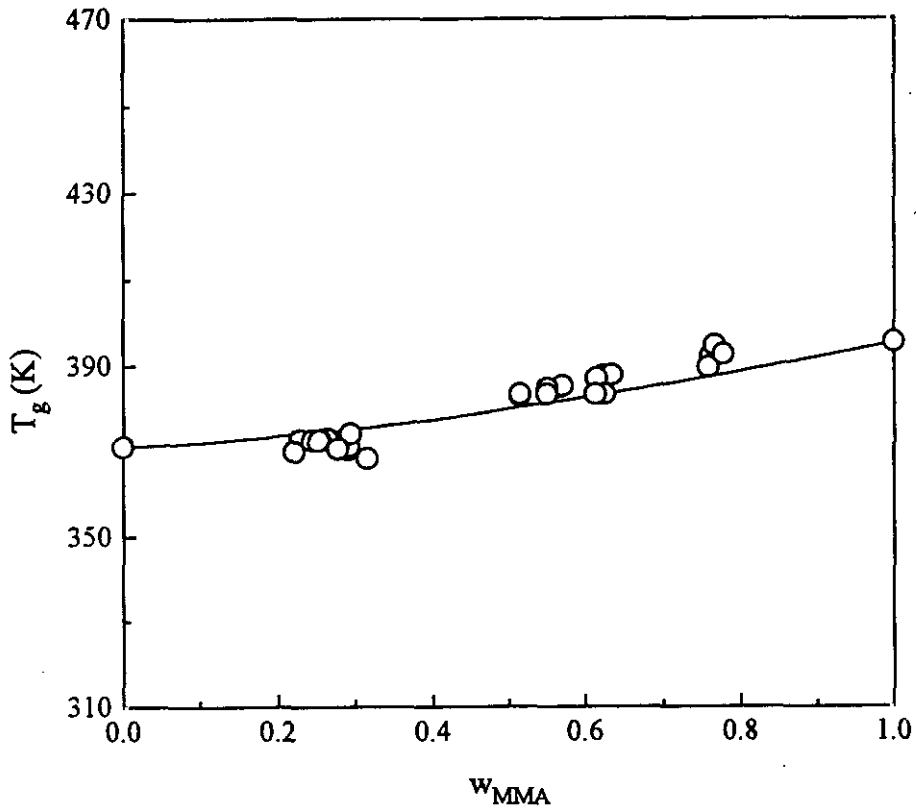


Figura 51. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros DMI-MMA en función de la fracción en peso de MMA

Mediante linearización de la ecuación propuesta por Johnston¹³², cuya representación se encuentra en la Figura 52, se calculó el valor 375.1 K para T_{g12} .

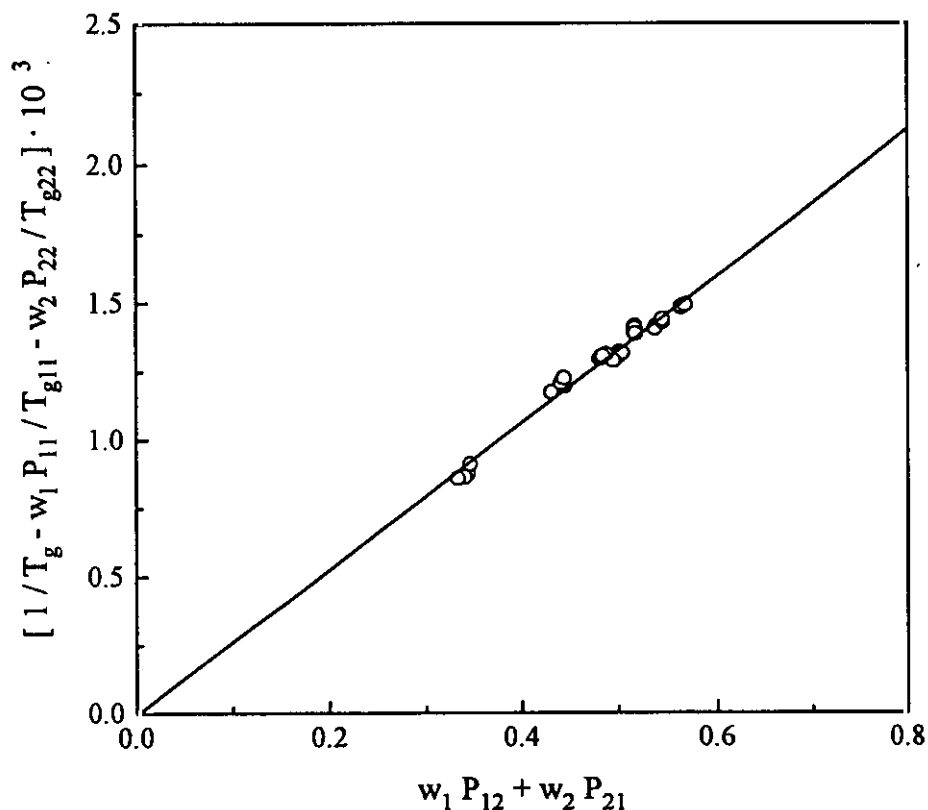


Figura 52. Representación de la ecuación linealizada de Johnston para los copolímeros DMI-MMA

Utilizando dicha ecuación, se puede observar en la Figura 51, que la curva teórica obtenida a partir de las relaciones de reactividad, de sus composiciones molares en el copolímero y de la T_{g12} calculada para el sistema, se ajusta bien a los datos experimentales. En definitiva, se puede decir que la ecuación de Johnston junto con el modelo terminal son válidos para definir nuestros resultados experimentales, y que no existe un efecto apreciable de secuencias mayores a las diadas sobre las temperaturas de transición vítrea.

Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros, como se ha visto anteriormente, difieren en un orden de 25 K, aprox., lo cual hace que las variaciones de las T_g de los copolímeros no sean muy acusadas, dado que la naturaleza de los comonómeros es similar y la introducción de un nuevo grupo ester no influye de manera drástica en su temperatura de transición. La T_{g12} tiene un valor muy aproximado pero inferior a la semisuma de las T_g de los homopolímeros, es decir, existe una mayor

flexibilidad en el sistema.

IV.4.2.1.3. Sistema DBI-MMA

Las temperaturas de transición vítrea para los copolímeros obtenidos en benceno con concentraciones totales de monómeros de 3 y 5 mol/L se determinaron por DSC, y los valores experimentales de las mismas se encuentran recogidas en la Tabla 39, y representadas en la Figura 53, en función de la fracción en peso de MMA en el copolímero, w_{MMA} .

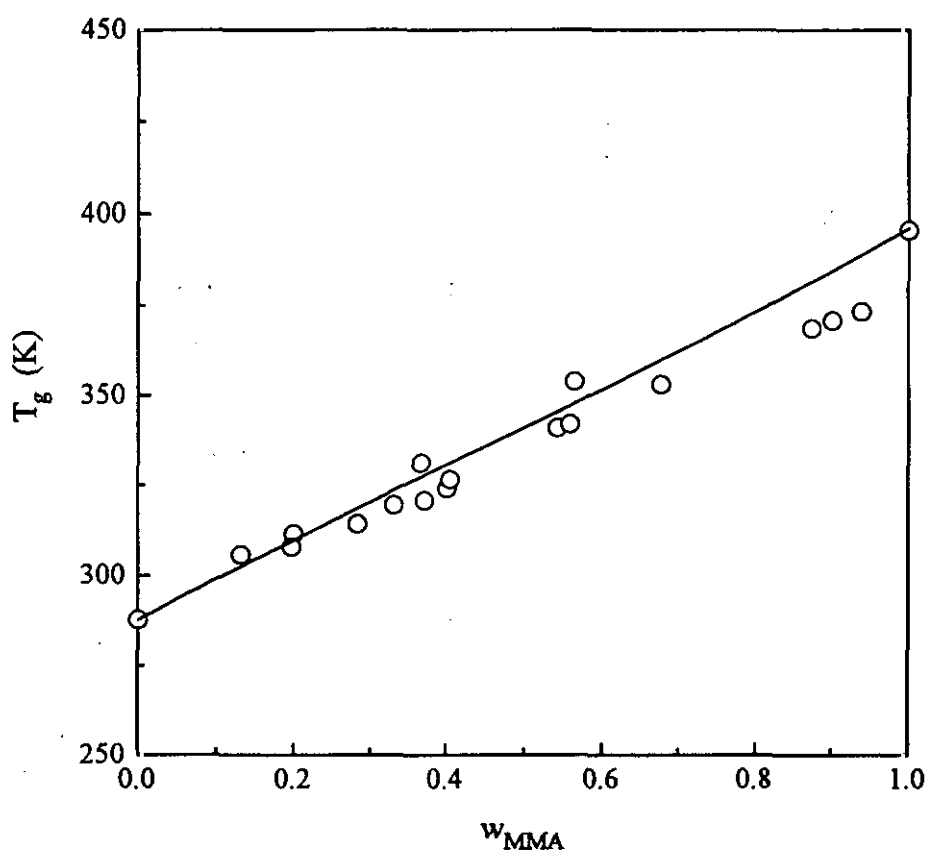


Figura 53. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros DBI-MMA en función de la fracción en peso de MMA

Tabla 39

Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros en función de su composición
 ($[M] = [DBI] + [MMA]$)

$[M]$ (mol/L)	F_{MMA} copolímero	T_g (K)
3.0	0.00 ₀	287.8
	0.26 ₈	305.8
	0.37 ₇	311.7
	0.48 ₈	315.1
	0.54 ₁	319.5
	0.58 ₉	320.8
	0.61 ₈	324.1
	0.62 ₃	326.6
	0.74 ₁	341.0
	0.75 ₄	343.8
	0.83 ₅	353.1
	0.94 ₄	365.9
	0.95 ₇	370.8
	0.97 ₄	372.0
1.00 ₀	396.2	
5.0	0.37 ₂	308.0
	0.58 ₄	331.2
	0.75 ₈	353.9

Los resultados obtenidos se ajustaron a la ecuación de Johnston¹³², haciendo uso de las relaciones de reactividad anteriormente calculadas y de la composición molar en la alimentación. Las fracciones en peso de los monómeros en el copolímero se obtuvieron a partir de la composición de los mismos. Para determinar la T_{g12} en este sistema se hizo uso de la ecuación de Johnston reordenada según la ecuación [137], y su representación gráfica se encuentra en la Figura 54.

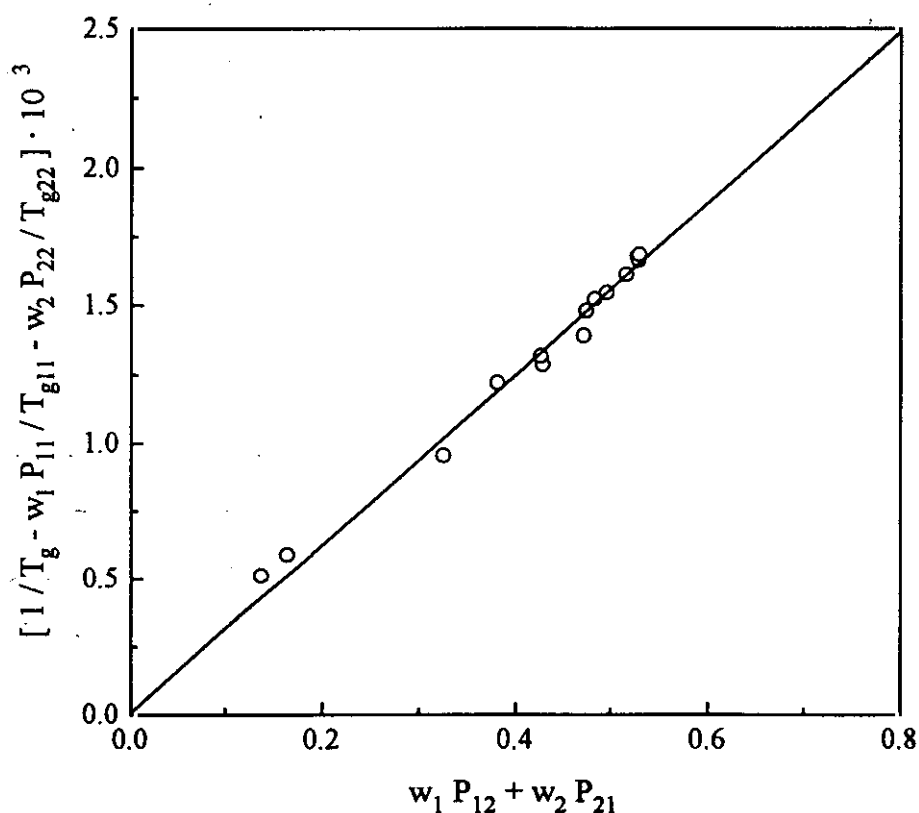


Figura 54. Representación de la ecuación linealizada de Johnston para los copolímeros DBI-MMA

De la pendiente de la recta se obtuvo el valor 326.8 K para T_{g12} , cuyo dato permite predecir teóricamente la T_g de los copolímeros DBI-MMA obtenidos. El valor de T_{g12} es inferior a la semisuma de las T_g de los homopolímeros, aprox. 15 K, es decir, existe una mayor flexibilidad en el sistema.

Es conocido que la dilución puede influir en la composición del copolímero y modificar el peso molecular de los mismos, dando lugar a variaciones en la temperatura

de transición vítrea. En este caso concreto, y como se ha visto anteriormente, la dilución no influye en la composición de los copolímeros y, dado que no se aprecia variación alguna en dicha T_g , el peso molecular de los copolímeros debe encontrarse en la zona en que este parámetro no afecta a dicha temperatura. Como se observa en la Figura 53, la curva teórica obtenida se presenta como trazo continuo y ajusta bien los datos experimentales, con lo que no resulta necesario considerar contribuciones de secuencias más largas a las temperaturas de transición vítrea. Por consiguiente, el modelo terminal a través de las relaciones de reactividad puede usarse para describir la dependencia de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros con su distribución de secuencias, independientemente de la concentración monomérica global en las condiciones de trabajo aquí descritas.

IV.4.2.1.4. Estudio comparativo

Las temperaturas de transición vítrea de numerosos sistemas de copolimerización y terpolimerización se desvían hacia valores superiores o inferiores a los que cabría esperar usando los esquemas de predicción de T_g convencionales, tales como la ecuación de Fox o la de Gibbs-DiMarzio. Muchas de estas desviaciones pueden explicarse considerando la distribución de secuencias en el polímero, como sucede en los casos descritos en esta Memoria.

Tabla 40

Temperaturas de transición vítrea de las diadas M_1M_2 y T_g promedio

Sistema	T_{g12} (K)	$T_g = (T_{g11} + T_{g22})/2$ (K)
MA-MMA ¹¹²	304.3	348.7
ABU-MMA	289.7	308.9
DMI-MMA	375.1	383.8
DBI-MMA	326.8	342.0

La temperatura de transición vítrea de la diada alternante nos da idea de la flexibilidad de la cadena, y este parámetro es, en gran medida, un reflejo de la barrera de rotación del enlace en la unión de las dos unidades monoméricas. En los copolímeros obtenidos existen cadenas con uniones M_1-M_1 , M_1-M_2 o M_2-M_1 y M_2-M_2 . La introducción de la unión M_1-M_2 afecta a la flexibilidad global de la cadena dependiendo de que la barrera rotacional del enlace M_1-M_2 sea similar, mayor o menor a la barrera rotacional del promedio de los enlaces M_1-M_1 y M_2-M_2 , de forma que el comportamiento de la T_g respecto a la composición del copolímero será lineal o con desviaciones positivas o negativas de la linearidad, respectivamente. Por consiguiente, estas desviaciones pueden preverse cuando el número de uniones diferentes es grande y cuando la barrera de rotación de M_1-M_2 es significativamente diferente del promedio de la barrera rotacional de los enlaces M_1-M_1 y M_2-M_2 .

En todas las copolimerizaciones estudiadas T_{g12} es menor que T_g promedio, es decir, la variación de la T_g frente a la composición sufre desviaciones negativas de la linearidad. En las copolimerizaciones con acrilatos estas diferencias son mayores que en las de los itaconatos, debido posiblemente a que las uniones acrilato-metacrilato de metilo son mucho más flexibles, con mayor facilidad de giro, que las uniones itaconato-metacrilato de metilo, en las que se ve dificultada la rotación por impedimento estérico.

IV.4.2.2. COPOLIMEROS A ALTAS CONVERSIONES

IV.4.2.2.1. Sistema ABU-MMA

Las temperaturas de transición vítrea de copolímeros obtenidos con distintas composiciones en la alimentación utilizando una concentración total de monómeros de 3 mol/L se midieron, en un amplio intervalo de conversión, mediante calorimetría diferencial de barrido y los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las Tablas 41, 42 y 43.

Tabla 41

Temperaturas de transición vítrea en función de la conversión de los copolímeros con fracción molar 0.3 de MMA en la alimentación, obtenidos en benceno con una concentración global de monómeros de 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F _{MMA} copolímero	T _g (K)
180	16.2	0.48 ₇	276.6
242	20.2	0.49 ₇	277.0
420	32.4	0.46 ₁	276.3
540	41.0	0.45 ₁	273.8
720	51.6	0.43 ₁	267.6
840	52.7	0.42 ₄	270.6
1020	69.2	0.38 ₄	267.4
1200	73.7	0.37 ₀	266.8
1320	80.8	0.35 ₇	272.4
1440	85.2	0.32 ₄	267.5
2150	91.8	0.30 ₆	266.0
2340	91.7	0.30 ₈	268.7

Tabla 42

Temperaturas de transición vítrea en función de la conversión de los copolímeros con $f_{\text{MMA}} 0.5$, obtenidos en benceno con una concentración global de monómeros 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{MMA} copolímero	T_g (K)
240	14.2	0.70 ₅	326.0
370	21.4	0.69 ₇	322.7
480	26.4	0.67 ₄	318.8
720	37.6	0.66 ₁	316.9
900	46.8	0.64 ₃	315.1
1020	50.8	0.63 ₂	305.9
1320	63.3	0.62 ₂	310.1
1440	59.1	0.61 ₂	310.9
1620	72.0	0.60 ₀	309.6
2140	78.9	0.58 ₃	306.2
2580	87.1	0.53 ₄	305.2
3000	90.4	0.54 ₄	306.8

Tabla 43

Temperaturas de transición vítrea en función de la conversión de los copolímeros con $f_{\text{MMA}} 0.7$, obtenidos en benceno con una concentración global de monómeros 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{MMA} copolímero	T_g (K)
250	13.5	0.85 ₃	359.5
360	18.1	0.82 ₂	358.9
480	21.4	0.80 ₅	358.0
780	36.7	0.80 ₀	355.2
1020	42.6	0.82 ₆	354.0
1320	54.1	0.80 ₃	352.6
1530	56.5	0.79 ₀	351.9
2130	72.5	0.78 ₈	346.1
2400	76.0	0.76 ₈	350.4
2715	80.9	0.76 ₃	349.5
3045	81.0	0.75 ₂	351.6

Existen numerosos estudios acerca de la variación de la T_g con la composición de los copolímeros, pero solamente unos pocos son los que muestran la dependencia de la temperatura de transición vítrea con la conversión^{126,135,143,144}. En este estudio se pretende extender el tratamiento propuesto por Johnston de la temperatura de transición vítrea de copolímeros a distintas conversiones, a partir de los datos obtenidos a bajas conversiones.

Se siguió el modelo de simulación propuesto por Guillot *et al.*¹²⁶, con el objeto de reproducir el comportamiento de la mezcla de las macromoléculas del copolímero a través del proceso de copolimerización. Básicamente, lo que el modelo propone es que una macromolécula dentro de un copolímero tiene su propia temperatura de transición vítrea, la cual depende de la distribución de diadas y de las temperaturas de transición

vítrea de los homopolímeros.

Para calcular las curvas teóricas que describen la dependencia de la T_g en función del grado de conversión para tres composiciones molares en la alimentación de ABU/MMA, 70/30, 50/50 y 30/70, se hizo uso de la ecuación de Johnston, teniendo en consideración las siguientes puntualizaciones:

- La composición en la alimentación cambia con la conversión, por tanto, a un determinado grado de conversión se obtiene un copolímero con una composición diferente que a otro grado de conversión.

- En el medio de reacción existe una mezcla de copolímeros con distinta composición, aunque lo que se determina finalmente es la composición global de la mezcla.

- La composición instantánea y global de la mezcla, para una fracción molar en la alimentación dada, puede conocerse en todo momento de la manera que se describió en el Capítulo II.2.3.

- El valor de T_{g12} se tiene que calcular previamente, a partir de los datos de T_g obtenidos para los copolímeros sintetizados a bajas conversiones.

- Teniendo en cuenta los puntos anteriores, a cada composición instantánea del copolímero se le aplica la ecuación de Johnston, obteniéndose así la T_g del copolímero sintetizado en cada instante.

- Para determinar la T_g global del copolímero se integran las T_g de los copolímeros obtenidos en cada momento de la reacción.

Los datos experimentales junto con las curvas estimadas teóricamente se presentan en la Figura 55.

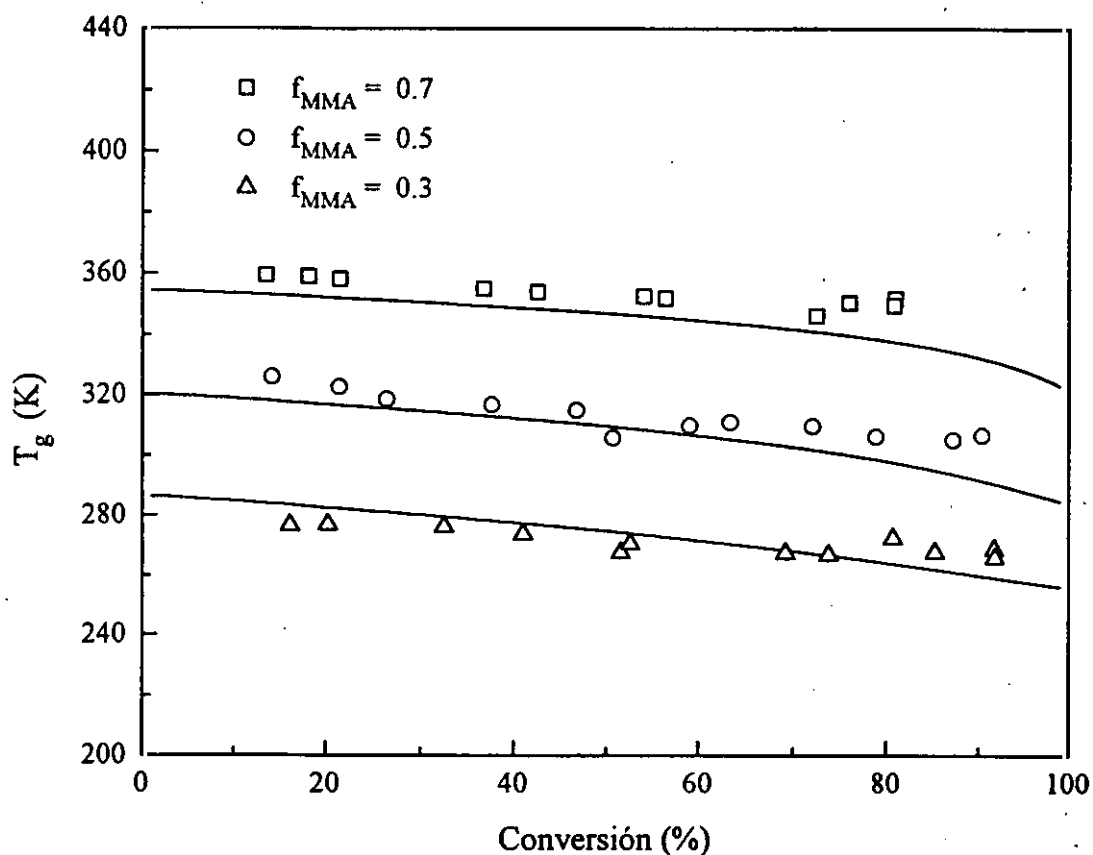


Figura 55. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros ABU-MMA en función de la conversión

Según se puede observar en dicha figura, no existen diferencias significativas entre los valores experimentales y los teóricos, así pues, este hecho parece confirmar no solo que el sistema ABU-MMA sigue el modelo propuesto de Mayo y Lewis¹¹ para la composición de los copolímeros, sino también que la ecuación de Johnston¹³² para la temperatura de transición vítrea de los copolímeros es capaz de explicar la dependencia de dicha temperatura de transición vítrea en función de las composiciones en la alimentación y de la conversión. En cualquier caso, y como se ha puesto de manifiesto anteriormente, hay que tener en cuenta que la T_{g12} deducida a partir de la linearización de la ecuación de Johnston¹³², considerando la T_g de una serie de copolímeros de diferente composición, no es la que corresponde a un copolímero alternante sintetizado químicamente, pero dicho tratamiento sí fija adecuadamente la variación de la T_g con la composición, tanto a bajas como a altas conversiones.

IV.4.2.2.2 Sistema DBI-MMA

Las temperaturas de transición vítrea de copolímeros obtenidos con distintas composiciones en la alimentación utilizando una concentración total de monómeros de 3 mol/L se midieron, en un amplio intervalo de conversión, mediante DSC y los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las Tablas 44, 45 y 46.

Tabla 44

Temperaturas de transición vítrea en función de la conversión de los copolímeros con $f_{\text{MMA}} 0.3$, obtenidos en benceno con una concentración global de monómeros 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{MMA} copolímero	T_g (K)
420	16.3	0.35 ₅	309.1
735	23.1	0.36 ₆	305.3
750	26.7	0.36 ₆	300.1
1080	31.0	0.36 ₉	303.8
1215	34.1	0.36 ₈	303.3
1560	40.9	0.33 ₉	297.6
1620	42.5	0.31 ₆	296.8
1980	44.0	0.35 ₅	306.0
2160	49.1	0.35 ₁	304.6
2520	52.7	0.32 ₅	300.7
2610	54.0	0.33 ₀	306.2
3000	54.5	0.33 ₄	304.7
3735	64.3	0.32 ₅	304.1
4395	69.4	0.31 ₂	302.8
5700	71.8	0.31 ₀	306.3

Tabla 45

Temperaturas de transición vítrea en función de la conversión de los copolímeros con $f_{\text{MMA}} 0.5$, obtenidos en benceno con una concentración global de monómeros 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{MMA} copolímero	T_g (K)
180	8.1	0.59 ₅	332.7
270	12.0	0.59 ₉	333.8
540	24.0	0.57 ₃	
1215	37.0	0.56 ₁	326.4
1530	42.2	0.55 ₂	324.3
1860	47.3	0.55 ₂	324.2
2640	54.5	0.54 ₆	324.2
2940	56.8	0.53 ₄	324.2
3300	58.7	0.53 ₆	320.2
4080	65.8	0.51 ₃	321.4
6135	79.6	0.48 ₆	316.1

Tabla 46

Temperaturas de transición vítrea en función de la conversión de los copolímeros con $f_{\text{MMA}} 0.7$, obtenidos en benceno con una concentración global de monómeros 3 mol/L

Tiempo (min)	Conversión (%)	F_{MMA} copolímero	T_g (K)
150	8.8	0.75 ₀	354.5
450	22.2	0.76 ₃	354.0
930	43.8	0.72 ₇	349.5
1080	48.8	0.73 ₂	347.1
1260	47.4	0.72 ₈	349.5
1500	54.8	0.73 ₅	348.2
1680	58.9	0.73 ₀	348.9
1920	55.4	0.73 ₁	344.1
2700	65.3	0.71 ₄	346.2
3180	70.6	0.73 ₁	343.9
6030	86.6	0.67 ₆	344.4

De forma similar a como se realizó para el sistema anterior, se estudió el comportamiento de la T_g en un amplio intervalo de conversión. Se calcularon las curvas teóricas que describen la dependencia de la T_g en función del grado de conversión, para tres composiciones molares en la alimentación de DBI/MMA, de 70/30, 50/50 y 30/70. Análogamente al caso anterior se siguió el modelo de simulación propuesto por Guillot *et al.*¹²⁶, para lo cual se usaron las relaciones de reactividad del sistema y la T_{g12} calculada con los datos de los copolímeros obtenidos a bajas conversiones.

Los resultados experimentales junto con las curvas estimadas teóricamente se presentan en la Figura 56. En dicha figura no se aprecian diferencias significativas entre los valores experimentales y los teóricos, por lo que puede afirmarse que el sistema DBI-MMA sigue el modelo terminal y que, por otra parte, la ecuación de Johnston para la

temperatura de transición vítrea de los copolímeros explica la dependencia de la misma en función de las composiciones en la alimentación y de la conversión.

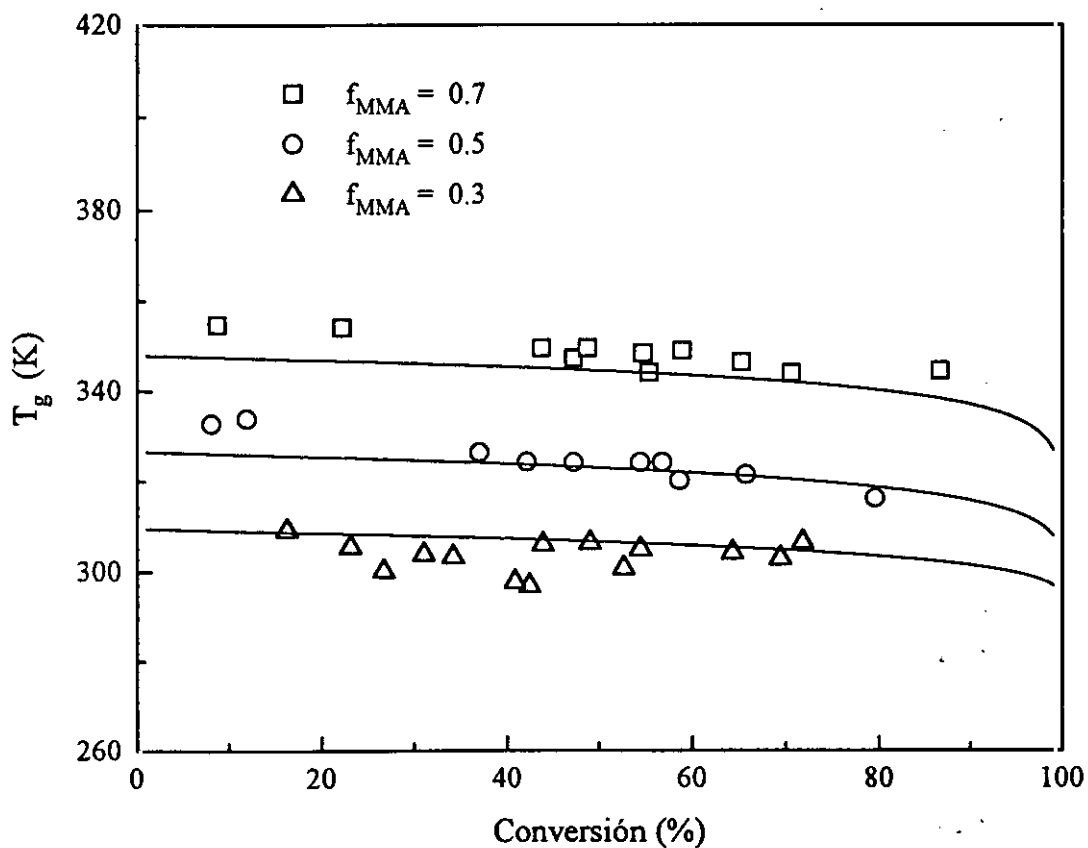


Figura 56. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros DBI-MMA en función de la conversión

CONCLUSIONES

En esta Memoria se ha estudiado la cinética de homopolimerización, copolimerización de diferentes sistemas y alguna de sus propiedades físicas, obteniéndose como resultados más destacados los siguientes:

1.- En las reacciones de homopolimerización radical de derivados n-alquílicos de monómeros acrílicos y de itaconatos di-n-sustituídos se observa que la velocidad de polimerización sigue el orden:

acrilatos > metacrilatos > itaconatos

2.- Para cada una de las familias mencionadas la longitud de cadena del grupo alquilo condiciona los valores de los parámetros cinéticos, observándose que un aumento de la longitud de cadena de dicho grupo alquilo da lugar a un aumento de la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$. Este fenómeno se debe, probablemente, a la disminución del coeficiente de terminación que se produce al descender la fluidez del medio de reacción.

3.- La composición de los copolímeros que se obtienen mediante reacciones de copolimerización radical de metacrilato de metilo con monómeros acrílicos y de metacrilato de metilo con monómeros derivados del ácido itacónico cumplen el modelo cinético terminal a bajas conversiones.

4.- La precisión de los valores de las relaciones de reactividad en este tipo de copolimerizaciones está fuertemente influenciada por el diseño de experiencias, de tal manera que un adecuado diseño permite aplicar algunos de los métodos lineales para la determinación de las relaciones de reactividad con tanta precisión como los métodos de análisis no lineal.

5.- Teniendo en cuenta los valores de las relaciones de reactividad de los pares monoméricos metacrilato de metilo-acrilato de metilo, metacrilato de metilo-acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo-itaconato de dimetilo y metacrilato de di-n-butilo puede concluirse que:

a.- La reactividad de los monómeros acrílicos es ligeramente inferior a la

reactividad de los monómeros derivados del ácido itacónico.

b.- La reactividad de los radicales acrílicos es muy superior a la reactividad de los radicales itacónicos.

c.- La reactividad de los radicales disminuye en los derivados itacónicos al aumentar la longitud de la cadena lateral de los sustituyentes.

6.- Los factores de estabilización por resonancia, Q , y los factores polares, e , obtenidos indican que, tanto los monómeros acrílicos como los itacónicos, tienen un carácter electrón-aceptor y están estabilizados por resonancia. Los valores obtenidos para los monómeros acrílicos están en concordancia con los descritos en la bibliografía. Sin embargo, los valores de e para los monómeros itacónicos difieren de los deducidos para estos monómeros en su copolimerización con estireno.

7.- El sistema metacrilato de metilo-acrilato de *n*-butilo puede presentar un efecto de absorción preferencial, ya que la diferente concentración global de monómeros en la alimentación modifica los valores de las relaciones de reactividad. Dicho efecto no se observa en el sistema metacrilato de metilo-itaconato de di-*n*-butilo.

8.- La velocidad de copolimerización es función de la composición monomérica en la alimentación, de tal forma que, para los sistemas metacrilato de metilo-itaconato de dimetilo y metacrilato de metilo-itaconato de di-*n*-butilo, dicha velocidad aumenta al hacerlo la fracción molar de metacrilato de metilo en la alimentación, mientras que en el sistema metacrilato de metilo-acrilato de *n*-butilo, la velocidad aumenta al aumentar la fracción molar de acrilato de *n*-butilo en la alimentación.

9.- Ninguno de los sistemas indicados anteriormente puede explicar la variación de la velocidad de copolimerización al variar la composición monomérica en la alimentación a partir del modelo terminal. Sin embargo, dicha variación concuerda con el modelo penúltimo, cuyo efecto está determinado por los valores de las relaciones de reactividad de los finales de cadena.

10.- De los valores de las relaciones de reactividad de los finales de cadena se deduce que los radicales itacónicos con unidad penúltima de metacrilato de metilo presentan una reactividad similar a los monómeros itacónicos, mientras que el radical metacrilato de metilo con una unidad penúltima itaconato de dimetilo es menos reactivo frente al metacrilato de metilo que cuando la unidad penúltima es itaconato de di-n-butilo. Por otro lado, la reactividad del radical del metacrilato-acrilato es menos reactivo frente al monómero acrilato de n-butilo que el radical acrilato-acrilato, mientras que el radical acrilato-metacrilato es más reactivo que el radical metacrilato-metacrilato frente al metacrilato de metilo monómero.

Todos estos fenómenos podrían estar relacionados con los cambios de flexibilidad que se producen como consecuencia del efecto de la unidad penúltima en los radicales implicados.

11.- Los sistemas de copolimerización descritos presentan, en la nomenclatura de Fukuda, un EFECTO PENULTIMO IMPLICITO, es decir, la unidad penúltima solo influye en los valores de la constante de la reacción de propagación pero no presenta ningún efecto sobre los valores de las relaciones de reactividad.

12.- Para los sistemas estudiados a elevados grados de conversión, metacrilato de metilo-acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo-itaconato de di-n-butilo, se observa, de acuerdo con los valores estimados para las relaciones de reactividad, que el monómero que se consume con mayor velocidad es el metacrilato de metilo independientemente de cual sea la fracción molar empleada en la alimentación.

13.- Los datos experimentales de composición, a diferentes grados de conversión, concuerdan con los que se obtienen teóricamente utilizando el modelo terminal. La variación experimental del parámetro cinético $k_p/k_t^{1/2}$ con la conversión coincide apreciablemente con el que puede obtenerse teóricamente utilizando el modelo penúltimo hasta grados de conversión intermedios (40-50%). Para conversiones superiores, los resultados experimentales se desvían de los teóricos, probablemente, como

consecuencia de la influencia que presentan los factores físicos en la etapa de terminación.

14.- La introducción mediante reacciones de estructuras acrílicas o itacónicas en la cadena de polimetacrilato de metilo aumenta la flexibilidad de la cadena polimérica, hecho que se refleja en una disminución de la temperatura de transición vítrea. La flexibilidad del heteroenlace aumenta al hacerlo la longitud de la cadena del grupo alquilo y es mayor cuando se introducen estructuras acrílicas.

15.- La variación de la temperatura de transición vítrea es función de la composición y distribución de secuencias de los copolímeros y, en todos los casos, sus valores que deducidos teóricamente con la ecuación de Johnston ajustan los datos experimentales.

16.- Teniendo en cuenta que las relaciones de reactividad son diferentes entre sí, durante el proceso de copolimerización se produce un enriquecimiento en el monómero menos reactivo que da lugar a una variación en sus propiedades. En el caso de los sistemas metacrilato de metilo-acrilato de *n*-butilo y metacrilato de metilo-itaconato de di-*n*-butilo se produce un enriquecimiento de acrilato o itaconato a medida que aumenta la conversión, lo que se traduce en una disminución de la temperatura de transición vítrea, que puede preverse teóricamente con la ecuación de Johnston y el modelo cinético terminal de copolimerización.

17.- Los estudios descritos en esta Memoria constituyen una aportación original al esclarecimiento de la cinética y mecanismos de las reacciones de copolimerización, así como a la interpretación de propiedades de materiales poliméricos en función de su composición estructural.

BIBLIOGRAFIA

- 1 H. Staudinger, W. Frost; *Z. Phys. Chem. Abt. B29*, 235 (1935)
- 2 G.V. Schulz; *Z. Phys. Chem. B30*, 379 (1935)
- 3 G.V. Schulz, E. Husemann; *Z. Phys. Chem. Abt. 36*, 183 (1937)
- 4 P.J. Flory; *J. Am. Soc.* **59**, 241 (1937)
- 5 R.G.W. Norrish, R.R. Smith; *Nature*, **150**, 336 (1940)
- 6 T.G. Wagner-Jauregg; *Ber.* **63**, 3213 (1930)
- 7 E. Tschunkur, W. Boch; *Ger. Pat.* **570**, 980 (Feb. 27, 1933)
- 8 M. Hunt, C.S. Marvel; *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1641 (1935)
- 9 H. Staudinger, B. Ritzenthaler; *Ber.* **68**, 455 (1935)
- 10 H. Dostal; *Monatsh, Chem.* **69**, 424 (1936)
- 11 F.R. Mayo, F.M. Lewis; *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944)
- 12 T. Alfrey Jr., G. Goldfinger; *J. Chem. Phys.* **12**, 205 (1944)
- 13 T. Alfrey, Jr, C.C. Price; *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947)
- 14 F.M. Lewis, M.S. Matheson; *J. Am. Soc.* **71**, 747 (1943)
- 15 J.C. Bevington, H.W. Melville, R.P. Taylor; *J. Polym. Sci.* **12**, 449; **14**, 476 (1954)
- 16 G.M. Burnett, H.W. Melville; *Proc. R. Soc. London Ser. A189*, 956 (1947)
- 17 W. Chalmers; *J. Am. Soc.* **56**, 912 (1934)
- 18 R. B. Mesrobian, A.V. Tobolsky; *J. Polym. Sci.* **2**, 463 (1947)
- 19 F.S. Daiton, K.J. Ivin; *Nature*, **162**, 705 (1948)
- 20 A.M. North, G.A. Reed; *Trans. Faraday Soc.* **57**, 859 (1961)
- 21 D.B. Anderson, G.M. Burnett, A.C. Cowan; *J. Polym. Sci.* **A1**, 1465 (1963)
- 22 M. Kamachi; *Adv. Polym. Sci.* **38**, 55 (1981)
- 23 T. Ito, T. Otsu; *J. Macromol. Sci. Chem.* **A3**, 197 (1969)
- 24 K. Plochocka; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C20**, 67 (1981)
- 25 C.H. Bamford; *Molecular Behaviour and the Development of Polymeric Materials*,

- Ed. A. Lewth, A.M. North. Chapman and Hall, London 1975
- 26 M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nagaguchi; *J. Polym. Sci. B5*, 47 (1967)
- 27 C.H. Bamford; *Alternating Copolymers*, Ed. J.M.G. Cowie. Plenum Press, New York (1985)
- 28 J.N. Cardenas, K.F. O'Driscoll; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 15, 1883 (1977)
- 29 F.L. Marten, A.E. Hamielec; *ACS Symp. Ser.* 104, 43 (1979)
- 30 T. J. Tulig, M. Tirrell; *Macromolecules*, 14, 1501 (1981)
- 31 M. Buback, R.G. Gilbert, G.T. Russell, D.J.T. Hill, G. Moad, K.F. O'Driscoll, J. Shen, M.A. Winnik; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 30, 851 (1992)
- 32 D.A. Tirrel; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^a Ed., 4, 192 (1986)
- 33 T. Fukuda, Y.D. Ma, H. Inagaki; *Macromolecules*, 18, 17 (1985)
- 34 K. O'Driscoll; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 53, 53 (1992)
- 35 H.J. Harwood, W.M. Ritchey; *J. Polym. Sci., Part C*, 30, 573 (1970)
- 36 *Polymer Handbook*, 3^a Ed. J. Bandrup, E.H. Immergut Eds. Wiley-Interscience, New York 1989
- 37 G.C. Eastmond; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 10/11, 71 (1987)
- 38 M. Buback, L.H. García-Rubio, R.G. Gilbert, D.H. Napper, J. Guillot, A.E. Hamielec, D.J.T. Hill, K.F. O'Driscoll, O.F. Olaj, J. Shen, D. Solomon, G. Moad, M. Stickler, M. Tirrell, M.A. Winnik; *J. Polym. Sci. Polym. Letter*, 26, 293 (1988)
- 39 H.K. Mahabadi, F.K. O'Driscoll; *J. Macromol. Sci. Chem.* A11, 967 (1977)
- 40 R.A. Hutchison, M.T. Aronson, J.R. Richards; *Macromolecules*, 26, 6410 (1993)
- 41 K.F. O'Driscoll, H.K. Mahabadi; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 11, 869 (1976)
- 42 T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik; *Macromolecules*, 23, 2113 (1990)
- 43 T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik; *Polym. Inter.* 24, 65 (1991)

- 44 M. Buback, B. Degener; *Makromol. Chem.* **194**, 2875 (1993)
- 45 T. Sato, Y. Hirose, M. Seno, H. Tanaka, N. Uchiumi, M. Matsumoto; *Eur. Polym. J.* **30**, 347 (1994)
- 46 T. Sato, S. Inui, H. Tanaka, T. Ota, M. Kamachi, K. Tanaka; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **25**, 637 (1987)
- 47 T. Sato, K. Morino, H. Tanaka, T. Ota; *Makromol. Chem.* **188**, 2951 (1987)
- 48 T. Sato, Y. Takahashi, M. Seno, H. Nakamura, H. Tanaka, T. Ota; *Makromol. Chem.* **192**, 2909 (1991)
- 49 T. Otsu, K. Kamagishi, M. Yoshioka; *Macromolecules*, **25**, 2713 (1992)
- 50 M.P. Tonge, R.J. Place, R.G. Gilbert; *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3159 (1994)
- 51 I. Tánzos, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdos; *Eur. Polym. J.* **19**, 153 (1983)
- 52 M.H. Mackay, H.W. Melville; *Trans. Faraday. Soc.* **45**, 323 (1949)
- 53 N.A. Plate, A.G. Ponomarenko; *J. Polym. Sci. USSR*, **16**, 3067 (1974)
- 54 C. Arias, M.M.C. López-González, M. Fernández-García, J.M. Barrales-Rienda, E.L. Madruga; *Polymer*, **34**, 1786 (1993)
- 55 A. Nagy, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdos; *Eur. Polym. J.* **20**, 25 (1984)
- 56 M. Buback, B. Degener, B. Huckestein; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10**, 311 (1989)
- 57 A. Crosato-Arnaldi, P. Gasparini, G. Talamini; *Makromol. Chem.* **117**, 140 (1968)
- 58 G.M. Burnett, P. Evans, H.W. Melville; *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1096 (1953)
- 59 D.H. Grant, N. Grassie; *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1042 (1959)
- 60 T. Otsu, T. Ito, M. Imoto; *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 2901 (1964)
- 61 T. Otsu, T. Ito, M. Imoto; *J. Polym. Sci. Part B*, **3**, 113 (1965)
- 62 T. Otsu, T. Ito, M. Imoto; *J. Polym. Sci. Part C*, **16**, 2121 (1967)
- 63 K. Yokota, M. Kaniy, I. Ishii; *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 1325 (1968)
- 64 A. Fehérvári, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdos; *Eur. Polym. J.* **16**, 185 (1980)

- 65 T. Otsu, H. Watanabe; *Eur. Polym. J.* **29**, 167 (1993)
- 66 A.M. North, G.A. Reed; *Trans. Faraday Soc.* **57**, 859 (1961)
- 67 H.K. Mahabadi, K.F. O'Driscoll; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **15**, 283 (1977)
- 68 H.K. Mahabadi, K.F. O'Driscoll; *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.* **16**, 351 (1978)
- 69 K.F. O'Driscoll, P.M. Reilly; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **10/11**, 355 (1987)
- 70 P.W. Tidwell, G.A. Mortimer; *J. Polym. Sci.* **A3**, 369 (1965)
- 71 R.C. Mc. Farlane, P.M. Reilly, K.F. O'Driscoll; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **18**, 251 (1980)
- 72 M. Fineman, S.D. Ross; *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950)
- 73 T. Kelen, F. Tüdös; *J. Macromol. Sci. Chem.* **9**, 1 (1975)
- 74 A.J. Jezrielev, E.L. Brokhina, J.S. Roskin; *Vysokomol. Soedin. Ser A*, **11**, 1670 (1969)
- 75 R.M. Joshi, S.G. Joshi; *J. Macromol. Sci. Chem.* **5**, 1329 (1971)
- 76 R. Leicht, J. Fuhrman; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **21**, 2215 (1983)
- 77 N. Grassie, B.J.D. Torrance, J.D. Fortune, J.D. Gemmell; *Polymer*, **6**, 653 (1965)
- 78 J.C. Bevington, D.O. Harris; *J. Polym. Sci. Letters*, **5**, 799 (1967)
- 79 J.C. Brosse, J.M. Gauthier, J.C. Lenain; *Makromol. Chem.* **184**, 505 (1983)
- 80 B.E. Tate; *Adv. Polym. Sci.* **5**, 214 (1967)
- 81 T. Sato, N. Morita, H. Tanaka, T. Ota; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **27**, 2497 (1989)
- 82 T. Otsu, K. Kamagishi, J.Z. Yang, M. Yoshioka, M. Matsumoto; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **63**, 87 (1992)
- 83 E.L. Madruga, J. San Román; *Rev. Plást. Mod.* **354**, 726 (1985)
- 84 F.T. Wall; *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 2050 (1944)
- 85 P.W. Tidwell, G.A. Mortimer; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C-4**, 281 (1970)

- 86 G.E.P. Box; *Bull. Inst. Intern. Statistique*, **36**, 215 (1958)
- 87 C.H. Bamford; *Comprehensive Polymer Science*, **3**, Part I, 231G. Allen, J.C. Bevington Edts, Pergamon Press, UK 1989
- 88 T. Ito, T. Otsu, M. Imoto; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **4**, 81 (1966)
- 89 J.J. Herman, Ph. Teyssie; *Macromolecules*, **11**, 839 (1978)
- 90 I. Skeist; *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1781 (1946)
- 91 M.M. Coleman, W.D. Varnell; *J. Chem. Ed.* **59**, 847 (1972)
- 92 J. Guillot; *Makromol. Chem.* **183**, 619 (1983)
- 93 P. Kratochvil, D. Straková, J. Stejskal, Z. Tuzar; *Macromolecules*, **16**, 1136 (1983)
- 94 G.C. Laurier, K.F. O'Driscoll, P.M. Reilly; *J. Polym. Sci., Polym. Symposium*, **72**, 17 (1985)
- 95 L.J. Young; *J. Polym. Sci.* **54**, 411 (1961)
- 96 R. Greenley; *J. Macromol. Sci.* **A9**, 505 (1975); **A14**, 427 (1980)
- 97 Yu D. Semchikov, L.A. Smirnova, T.Ye. Knyazeva, S.A. Bulgakova, V.I. Sherstyanykh; *Eur. Polym. J.* **26**, 883 (1990)
- 98 H.W. Melville, B. Noble, W.F. Watson; *J. Polym. Sci.* **2**, 229 (1947)
- 99 C.J. Walling; *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1930 (1949)
- 100 K.S. Bagdasaryan; *Theory of Free Radical Polymerization*, Israel Program for Scientific Translation. Jerusalem, Israel 1968
- 101 J.N. Atherton, A.M. North; *Trans. Faraday Soc.* **58**, 2049 (1962)
- 102 S. Russo, S. Munari; *J. Macromol. Sci. Chem.* **A2**, 1321 (1968)
- 103 Y.D. Ma, T. Fukuda, H. Inagaki; *Macromolecules*, **18**, 26 (1985)
- 104 T. Fukuda, Y.D. Ma, H. Inagaki; *Makromol. Chem. Supl.* **12**, 125 (1985)
- 105 T. Fukuda, K. Kubo, Y.D. Ma, H. Inagaki; *Polym. J.* **19**, 523 (1987)
- 106 E. Merz, T. Alfrey Jr., G. Goldfinger; *J. Polym. Sci.* **1**, 75 (1946)
- 107 G.E. Ham; *Copolymerization*, Wiley Interscience, New York 1964

- 108 F.P. Price; *J. Chem. Phys.* **36**, 209 (1962)
- 109 P.D. Bartlett, K. Nozaki; *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1495 (1946)
- 110 J.A. Seiner, M. Litt; *Macromolecules*, **4**, 308 (1971)
- 111 G.E. Ham; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **4**, 165 (1966)
- 112 T. Fukuda, Y.D. Ma, H. Inagaki; *Macromolecules*, **24**, 370 (1991)
- 113 T. Fukuda, Y.D. Ma, H. Inagaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 495 (1987)
- 114 K.F. O'Driscoll, J. Huang; *Eur. Polym. J.* **25**, 629 (1989)
- 115 T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Pitton, M.A. Winnik; *Polym. Inter.* **24**, 65 (1991)
- 116 K. Ito, K.F. O'Driscoll; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 3913 (1979)
- 117 O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, P. Kremminger; *Eur. Polym. J.* **25**, 535 (1989)
- 118 E.L. Madruga, J. San Roman; *Eur. Polym. J.* **25**, 1269 (1989)
- 119 T. Fukuda, Y.D. Ma, K. Kubo, A. Takada; *Polym. J.* **21**, 1003 (1989)
- 120 H.K. Mahabadi, K.F. O'Driscoll; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* **15**, 283 (1977)
- 121 I.J. McEwen, A.F. Johnson; *Alternating Copolymers*, Ed. J.M.G. Cowie; Plenum Press, New York 1985
- 122 T.G. Fox; *Bull. Am. Phys. Soc.* **1**, 123 (1956)
- 123 N.W. Johnston; *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **14**, 46 (1973)
- 124 J.M. Barton; *J. Polym. Sci. Part C, Polym. Sympos.* **30**, 573 (1970)
- 125 P.R. Couchman; *Macromolecules*, **15**, 770 (1982)
- 126 J. Guillot, B. Emilie; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 117 (1991)
- 127 E.A. DiMarzio, J.H. Gibbs; *J. Polym. Sci.*, **40**, 121 (1959)
- 128 a) M. Gordon, J.S. Taylor; *J. Appl. Chem.* **2**, 493 (1952)
b) L.A. Wood; *J. Polym. Sci.* **28**, 319 (1958)
- 129 M. Hirooka, T. Kato; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **12**, 31 (1974)
- 130 M. Hirooka, H. Yabuuchi, J. Iseki, Y. Nakay; *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 1381 (1968)

- 131 A. Tonelli; *Macromolecules*, **10**, 716 (1977)
- 132 a) N. W. Johnston; *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **C14** (2), 215 (1976)
b) N. W. Johnston; *Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **10** (2), 609 (1969)
- 133 G.E. Ham; *J. Macromol. Sci., Chem.* **A9**, 461 (1975)
- 134 I. Uematsu, K. Honda; *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **8**, 111 (1965)
- 135 M. Fernández-García, M.M.C. López-González, J.M. Barrales-Rienda, E.L. Madruga, C. Arias; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **32**, 1191 (1994)
- 136 A. Faldi, M. Tirrell, T.P. Lodge, E. von Meerwall; *Macromolecules*, **27**, 4184 (1994)
- 137 R.A. Haldon, W.J. Schell, R. Shimha; *J. Macromol. Sci. (B)*, **1**, 759 (1967)
- 138 E.A. Hoff, D.W. Robinson, A.H. Wilbourn; *J. Polym. Sci.* **18**, 161 (1955)
- 139 S.S. Rogers, L. Mandelkern; *J. Phys. Chem.* **61**, 985 (1957)
- 140 J. Brandrup, E.H. Immergut; *Polymer Handbook*, 2nd Edn, Wiley-Interscience, New York, 1975
- 141 J.M.G. Cowie, S.A.E. Henshall, I.J. McEwen, J. Velickvic; *Polymer*, **18**, 612 (1977)
- 142 J.R. Martin, J.F. Johnson, A.R. Cooper; *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.* **C8**, 57 (1972)
- 143 J. Guillot, B. Emilie; *XVI^{eme} Congress AFTPV*, 179, Cannes 1983
- 144 J. Guillot; *Makromol. Chem., Makromol. Sympos.* **35/36**, 269 (1990)