

MANUEL HIDALGO FIERRO

TESIS DOCTORAL

**POLÍMEROS ENTRECruzADOS A BASE DE PVC:
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES**

Director:

Carmen Mijangos Ugarte
Investigador Científico del CSIC



* 5 3 0 9 8 2 4 9 9 7 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Física

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS



21.743

Madrid, Julio 1997

Este trabajo ha sido realizado en el departamento de Química Macromolecular del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, bajo la dirección de la Dra. Carmen Mijangos Ugarte, a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su confianza al darme esta oportunidad y por su dedicación al trabajo.

Quisiera agradecer también al Dr. Antonio Marcilla y la Dra. María Isabel Beltrán, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, su colaboración y ayuda en el desarrollo del estudio de la estabilidad térmica de compuestos de PVC entrecruzados con organosilanos.

Igualmente a la Dra. V. Vittoria, del Departamento de Ingeniería Química y Alimentaria de la Universidad de Salerno (Italia), deseo agradecerle su ofrecimiento y colaboración en las medidas de absorción de vapor.

También quiero agradecer a los doctores Luis González y Andrés Rodríguez, y a Dña. Celia Chamorro, del Departamento de Caucho del ICTP-CSIC su ayuda, su interés y sus ideas para el desarrollo de este trabajo.

Por supuesto, creo que debo dar gracias a las empresas que han hecho posible la realización de este trabajo mediante importantes aportaciones económicas que han permitido la concesión de becas a mi nombre.

Vuelvo a agradecer a Carmen su confianza, su paciencia y su trabajo, pero también su amistad y todas las cosas que he aprendido con ella. No quiero olvidarme de expresar mi agradecimiento más sincero a Jose y Mari Carmen, que junto con Carmen, me enseñaron todo lo que sé sobre "como salir adelante en un laboratorio".

Además quiero dar gracias a todos mis compañeros en el Centro Nacional de Química Orgánica, que son mis amigos fuera de él: a todos los "grijander's boys", es decir, el doctor López, "el conservata", que juntos derramamos nuestra sangre en la guerra serbo-bosnia; al doctor Reinecke, "el maldito alemán", por no volar el laboratorio antes de que yo acabase la tesis; a Esther, por su comprensión en mi desesperación informática de fin de tesis; a aquellos que pasaron por el laboratorio, en especial a Maribel y Mari Sol, por el ánimo y la alegría que trajeron. Al resto de personas del departamento, empezando por los jefes (como buen pelota), Javier "el amo del calabozo", Jose "no sé lo que quieres, pero no lo tenemos", Julio "doctor fiestas", que siempre me escucharon y ayudaron, a pesar de estar ocupadísimos; al Departamento de Informática, Jose y Cholo, que hace años me enseñaron a usar el WP 5.1 para dos y luego no se pudieron deshacer de mí; a David "Dave el agonías", que siempre me ha reservado sus mejores pullas y puyas (no conviene atolondrarse); a Carolina y Jorge, que no saben lo que les queda, pero siempre te reciben con una sonrisa; Carmen, Conchi y Cristina, "las Marias", que se lo pasaron fenomenal tomándose el pelo, y me alegraron la vida; a Blanca, que me remolcó 10 Km por la nieve, a pesar de la diferencia de peso. A todos los que ya se fueron, Marité "la muda" (¡Que paz dejaste!), J. Pino (al final lo consiguió), Julio Cesar y José Miguel "los comuneros" (que me atrastraron por los montes), Marta "Madame Bourbon" (que se va a perder la fiesta) y Marina "la del deportivo rojo" (que me debe una cena), les agradezco que me enseñaran el camino a seguir.

También quiero agradecer su ánimo a "los fotoquímicos": Rosa, Gloria Asun, María, Jorge, Paula y Fernando, que me "adoptaron" en algunos de sus cafés, pero en especial a Teresa, Nuria y Javier, con los que compartí muy buenos ratos. A "los de caucho", Angel, Pilar y Jose, que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme. Mi agradecimiento a Eva y Eva, "las evas" (las penas entre dos son menos penas), que me enseñaron a reirme de la propia desgracia. A Guiri Ellis (un español con acento inglés) y Pilar (croata de toda la vida), grandes amigos y consejeros espectroscópicos. Agradezco su amistad a toda esa otra gente que ronda por el instituto: Cristina, Nekane, Isabel, Mari Fe, Jose, Javier, Igor, Javier (el físico)... Doy gracias también a la "chusmita de orgánica" (Paco, la girl, la yemi, la gloria, Ricardo, Alejandro, Marta, Eva, María, Quique, Germán, Monterol, Julián, etc.) por transmitirme su alegría, pero en especial a María José, Araceli, Marisa y Maribel, por su amistad especial y su cariño.

Gracias a mis amigos de toda la vida: Javier y Nuria, Olga, Adela, Gonzalo y Almudena, Pepe, Nacho y Elena, Nacho y Toñi, Pedro, el Lunas, Antonio y Cristina... A todos les dejé "colgados" más de una vez, pero siempre estuvieron ahí para apoyarme.

Finalmente agradecer y dedicar especialmente esta tesis:

A Carlos, Alberto y Angel, que no son mis amigos: El Pine, alias el boludito, the only friend of Mr. No Friends, que es mi hermano gemelo (tipo Dami de Vito), y si es verdad que los gemelos golpean dos veces...ánimo, que tu eres el siguiente; el Dr. Gallardo "el lazao", mi amigo hipocóndrico, incansable trabajador (aunque digan lo contrario); Cholo, Angel Emilio para los amigos, que se morirá con un sublimador en la mano y un teclado en la otra. A ellos les agradezco todos los buenos y malos momentos que pasamos juntos, que nos han hecho algo MAS que amigos, y les dedico este trabajo.

A Eva, que me ayuda, me comprende, alegra día a día mi vida y siempre ha estado ahí para darme su cariño. Por todo lo que pasamos y pasaremos. Va por ti.

A Dña. Pilar Fierro, doctora en la ciencia de la vida, que me ha traído hasta aquí y se ha sacrificado dándomelo todo por encima de cualquier cosa. Tu hijo te dedica especialmente a ti esta tesis.

ÍNDICE

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS	1
---	---

CAPÍTULO I

ENTRECRUZAMIENTO DE POLICLORURO DE VINILO. REVISIÓN CRÍTICA ..	7
---	---

I.1 INTRODUCCIÓN	9
------------------------	---

I.2 REACCIONES DE ENTRECRUZAMIENTO DE POLICLORURO DE VINILO	10
---	----

I.2.1 Entrecruzamiento de PVC en un paso	11
--	----

Derivados de s-triazina	11
-------------------------------	----

Derivados de tiolcarboxilato	14
------------------------------------	----

Derivados de tiouramdisulfuro	16
-------------------------------------	----

I.2.2 Entrecruzamiento de PVC en dos pasos con organosilanos	17
--	----

Aminosilanos	18
--------------------	----

Mercaptosilanos	19
-----------------------	----

Otros organosilanos	20
---------------------------	----

I.3 CONCLUSIONES	22
------------------------	----

CAPÍTULO II

ENTRECRUZAMIENTO DE POLICLORURO DE VINILO CON ORGANOSILANOS	
--	--

EN ESTADO FUNDIDO	23
--------------------------------	----

II.1 INTRODUCCIÓN	25
-------------------------	----

Estudios previos de las reacciones de sustitución de PVC en estado fundido	25
---	----

Entrecruzamiento de PVC en estado fundido	27
---	----

II.2 EXPERIMENTAL	29
-------------------------	----

II.2.1 Materiales	29
-------------------------	----

II.2.2 Reacciones de sustitución en estado fundido	31
--	----

II.2.3 Caracterización de los polímeros modificados y entrecruzados	35
---	----

II.2.4 Determinación de propiedades de los polímeros modificados y entrecruzados	37
II.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
II.3.1 Reacción de injerto y entrecruzamiento	39
II.3.2 Procesabilidad	42
II.3.3 Caracterización IR	45
II.3.4 Dimensiones de la red	48
II.3.5 Propiedades de polímeros modificados y entrecruzados	53
Estabilidad térmica	53
Propiedades mecánicas	59
II.3.6 Aplicación de las reacciones de entrecruzamiento con siloxanos a polietileno	65
II.4 CONCLUSIONES	66

CAPÍTULO III

ENTRECruzAMIENTO DE POLICLORURO DE VINILO EN DISOLUCIÓN EN

DOS PASOS	67
III.1 INTRODUCCIÓN	69
III.1.1 Reacciones de sustitución de policloruro de vinilo en disolución	70
III.2 EXPERIMENTAL	72
III.2.1 Síntesis de reactivos difuncionales	72
III.2.2 Reacciones de modificación de PVC	74
Productos	74
Reacciones de sustitución nucleófila	75
Caracterización de los polímeros modificados	76
Determinación de propiedades mecánicas	80
III.2.3 Reacciones de entrecruzamiento	81
Productos	81
Reacción de entrecruzamiento	81
Caracterización de los polímeros entrecruzados	82

Determinación de propiedades de los polímeros entrecruzados	84
III.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
III.3.1 Síntesis de alcohol <i>p</i> -mercaptobencílico	87
III.3.2 Reacciones de modificación de PVC con alcohol <i>p</i> -mercaptobencílico	88
Cinética de modificación	88
Composición química	90
Microestructura	92
Estudio calorimétrico	95
Peso molecular	97
III.3.3 Reacciones de entrecruzamiento de los PVC-OH	100
Cinética de entrecruzamiento de PVC-OH	100
Cinética de entrecruzamiento de PVC-OH comercial	106
Dimensiones de la red	108
III.3.4 Propiedades de polímeros modificados y polímeros entrecruzados	112
Estabilidad térmica	112
Análisis termodinamomecánico	116
Dimensiones de red: comparación valores de	
M_c hinchamiento- M_c calculado- M_c DMTA	122
Ensayos de tracción	124
III.4 CONCLUSIONES	131

CAPÍTULO IV

PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN POLICLORURO DE VINILO MODIFICADO (PVC-OH) Y PVC-OH ENTRECruzADO.

IV.1 INTRODUCCIÓN	135
IV.1.1 Membranas para la separación de gases	136
IV.1.2 Membranas para la separación de mezclas binarias de líquidos . . .	137
IV.1.3 Membranas para la separación de iones metálicos	142

IV.1.4 Membranas para aplicaciones potenciométricas	146
IV.1.5 Membranas para aplicaciones biomédicas	148
IV.1.6 Aplicaciones tecnológicas	150
IV.1.7 Conclusiones del estudio previo y objetivo del trabajo	151
IV.2 EXPERIMENTAL	152
IV.2.1 Experimentos de permeación	152
Productos	152
Preparación de membranas de PVC y PVC-OH	152
Preparación de membranas de PVC-OH entrecruzado	152
Ensayos de permeación	153
IV.2.2 Experimentos de absorción	154
IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	156
IV.3.1 Permeación	156
Propiedades de transporte en matrices de PVC-OH	159
Propiedades de transporte en matrices de PVC-OH completamente entrecruzado	162
Propiedades de transporte en matrices de PVC-OH parcialmente entrecruzado	165
IV.3.2 Absorción	168
IV.4 CONCLUSIONES	173
CONCLUSIONES GENERALES.	175
BIBLIOGRAFÍA.	181

INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

El desarrollo de nuevos polímeros para introducir en el mercado materiales con nuevas y definidas propiedades se ha convertido en un proceso largo y costoso, por lo que hoy en día los nuevos avances en estos materiales pasan por la búsqueda de procesos de fabricación más eficaces (rapidez, sencillez, menor coste energético y económico). Es por ello que la modificación química de los polímeros convencionales con determinados reactivos representa en la actualidad uno de los principales métodos para diseñar materiales con propiedades específicas para las múltiples necesidades del mundo que nos rodea. Con este propósito se han llevado a cabo en distintos laboratorios numerosos estudios sobre las reacciones de modificación de polímeros como poliacetato de vinilo, polietileno, poliestireno, policloruro de vinilo y otros, con el objeto de preparar polímeros que no se pueden obtener vía polimerización, polímeros con mejores propiedades químicas, mecánicas o térmicas, y polímeros para aplicaciones específicas como la obtención de membranas de separación, membranas intercambiadoras de iones, etc. Más recientemente se están empleado esta serie de procesos para la preparación de polímeros funcionalizados, ésto es, portadores de determinadas funciones químicas, grupos OH, COOH, NH₂, etc., y de esta forma favorecer su adhesión, compatibilización, y otras propiedades.

A partir de mediados de los 80 se ha desarrollado en la industria de polímeros un método alternativo para mejorar las propiedades del polímero, denominado *Procesado Reactivo*, que consiste en la modificación química del polímero durante el proceso de transformación del mismo. Este método supone un gran ahorro de tiempo y energía, y una gran reducción de la agresión química al medio ambiente —sin disolventes ni purificaciones— respecto al método clásico de modificación. Este tipo de procesos se está aplicando en la actualidad a polímeros convencionales capaces de reaccionar químicamente por sustitución, como en el caso del policloruro de vinilo, o por vía radicalica, como en el caso de polietileno, polipropileno y otras poliolefinas.*

El policloruro de vinilo, aparte de ser un polímero en constante superación, en cuanto a

* El interés tecnológico de este tipo de estudios se ha visto reflejado en la firma y desarrollo por nuestra parte de tres contratos de investigación con sendas industrias españolas.

calidad y diversificación de propiedades, y todavía en crecimiento —segundo en la cuota de mercado—, es ideal para la modificación química debido a su estructura, ya que los cloros de la cadena pueden reaccionar con compuestos nucleófilos al igual que otros derivados halogenados alifáticos. Debido a sus propiedades mecánicas este material encuentra numerosas aplicaciones en campos tan diversos como la construcción, la industria del cable, medicina, revestimientos y otros, aunque tiene una gran limitación a causa de sus relativamente bajas propiedades mecánicas a alta temperatura. De ahí el interés industrial en paliar los inconvenientes de este polímero, pero manteniendo en todo caso sus cualidades intrínsecas, como su carácter *barrera*, y sin disminuir en el proceso su ya limitada estabilidad térmica.

Aunque son muchos los estudios que se han llevado a cabo sobre las reacciones de modificación del policloruro de vinilo, principalmente en disolución y en algunos casos particulares en estado fundido, no se han realizado estudios sistemáticos sobre reacciones de entrecruzamiento controladas en el PVC, ni mucho menos de la relación [estructura del polímero/ dimensiones de red/propiedades del polímero]. Dada la experiencia de nuestro grupo en el estudio de las reacciones de modificación de este polímero, así como de la determinación de sus propiedades en función de la estructura, hemos realizado un amplio estudio del entrecruzamiento del policloruro de vinilo, tanto en estado fundido como en disolución, con objeto de conseguir un material con propiedades mejoradas, introduciendo en el polímero una red tridimensional mediante el injerto de un reactivo difuncional. Una aplicación de este estudio es la obtención de un material de alta resistencia mecánica y adecuada estabilidad térmica, que puede ser utilizado en cables, en aplicaciones médicas, o que puede formar filmes para membranas de separación de mezclas.

La memoria de este trabajo se presenta en forma de cuatro capítulos, cada uno de ellos con un objetivo parcial:

Capítulo I.- Antecedentes de entrecruzamiento del policloruro de vinilo.

El objetivo de este capítulo ha sido realizar una exhaustiva revisión bibliográfica sobre los reactivos y procesos empleados con anterioridad en el entrecruzamiento

de PVC, así como un examen crítico de los resultados obtenidos, en cuanto a las propiedades de los compuestos obtenidos y su relación con la estructura del polímero.

Capítulo II.- Entrecruzamiento de policloruro de vinilo con reactivos comerciales

El objetivo de este capítulo ha sido realizar un profundo estudio del entrecruzamiento de PVC con reactivos comerciales en condiciones de procesado industrial, realizando una caracterización lo más detallada posible de los compuestos obtenidos, tanto a nivel de composición como de la relación estructura/propiedades, así como una optimización del proceso de cara a su aplicación a nivel industrial.

Capítulo III.- Entrecruzamiento controlado de policloruro de vinilo con reactivos *hechos a medida*.

El objetivo de este capítulo ha sido la obtención de PVCs entrecruzados sobre los que posteriores estudios han permitido establecer una inequívoca relación entre su composición química, estructura del polímero, dimensiones de la red obtenida, y de todos estos factores con las propiedades macroscópicas de los compuestos obtenidos. Para ello se ha llevado a cabo la síntesis de un reactivo difuncional apropiado para a estos propósitos.

Capítulo IV.- Breve estudio de las propiedades barrera de los compuestos obtenidos por entrecruzamiento controlado de policloruro vinilo.

El objetivo de este capítulo ha sido, por una parte, realizar una revisión bibliográfica de las aplicaciones de este polímero en membranas, para evaluar su

potencial interés tecnológico, y por otra parte, llevar a cabo el estudio sobre el efecto de la modificación y el entrecruzamiento del PVC en las propiedades de transporte del mismo, en las que predomina el carácter barrera.

CAPÍTULO I

ENTRECRUZAMIENTO DE POLICLORURO DE VINILO. REVISIÓN CRÍTICA

I.1 INTRODUCCIÓN

La modificación química de polímeros es una de las vías más ampliamente utilizadas para conseguir la mejora de propiedades y la diversificación de aplicaciones de estos^{1,2,3,4}. Para llevar a cabo estas reacciones de modificación existen dos posibilidades: reacciones en disolución y reacciones en estado fundido. Generalmente, el empleo de disolventes o medios dispersantes facilita un mayor control de la reacción entre el polímero y el resto de componentes del sistema. Por contra, la baja concentración de polímero empleada, así como los posteriores procesos de separación y purificación, que tienen una gran influencia en el coste final de los polímeros modificados, son las dos grandes desventajas de las reacciones de modificación de polímeros en disolución a nivel industrial. Estos inconvenientes pueden ser evitados realizando la modificación en estado fundido, donde el polímero es el propio medio de reacción. Este método es además muy atractivo desde el punto de vista industrial, ya que, debido a las altas temperaturas empleadas y la alta concentración, las reacciones transcurren con gran rapidez.

Las reacciones de modificación de polímeros en estado fundido pueden llevarse a cabo mediante procesos continuos o discontinuos, definiéndose como continuo aquel proceso en el que la adición o extracción de los componentes del sistema reactivo no implica la parada del reactor. En caso contrario, se dice que el proceso es discontinuo. Los equipos de procesado discontinuo, - mezcladores internos tipo Brabender o Haake, mezclador de cilindros y calandra-, han sido generalmente empleados para estudios preliminares a escala de laboratorio, mientras que los equipos de procesado continuo, - máquinas extrusoras -, tienen un carácter marcadamente industrial, aunque desde mediados de los 80 también han comenzado a ser utilizados a nivel de laboratorio.

Debido a las ventajas que presenta la modificación de polímeros en fundido frente a la modificación en disolución, tanto para la aplicación directa de estos procesos a la industria, como desde el punto de vista científico, durante las últimas décadas su estudio ha adquirido gran importancia. Como resultado de esto, se ha realizado un gran número de investigaciones dentro de este campo y prueba de ello son las extensas revisiones bibliográficas y publicaciones

monográficas que han aparecido recientemente^{5,6,7,8,9,10}. En ellas se recoge un amplio espectro de procesos que abarcan todo tipo de polímeros y reacciones de modificación. Dentro de estas últimas pueden hacerse los siguientes grupos:

- Reacciones de funcionalización y modificación de grupos funcionales de polímeros
- Reacciones de degradación controlada de polímeros
- Reacciones de injerto
- Reacciones de entrecruzamiento
- Mezclas reactivas de polímeros

En todos estos trabajos se pone de manifiesto que, en función del equipo empleado, el tipo de reacción y del sistema reaccionante, es necesario llegar a un compromiso entre las condiciones de procesado y las condiciones de reacción. Esto no ha supuesto una limitación para la aplicación de estos procesos, como demuestra la gran variedad de polímeros que han sido modificados mediante procesado reactivo: poliolefinas (PE, PP), poliacrilatos y copolímeros acrílicos, otros polímeros vinílicos (PS, PVA, PVC), elastómeros (caucho natural, poliisobutileno) y policondensados, como poliamidas y poliésteres. En el caso del policloruro de vinilo se ha llevado a cabo algunos estudios sobre reacciones de entrecruzamiento, aunque todos ellos son de carácter empírico, como veremos a continuación.

I.2 REACCIONES DE ENTRECruzAMIENTO DEL POLICLORURO DE VINILO

El policloruro de vinilo es uno de los termoplásticos de mayor uso en el mundo por su bajo coste, buena resistencia química y gran versatilidad. Pero lógicamente presenta algunos inconvenientes, como son su bajo punto de reblandecimiento y una pobre estabilidad dimensional a altas temperaturas, es decir, el PVC tiene una temperatura límite superior de servicio relativamente baja. El entrecruzamiento es una de las formas de superar estos inconvenientes, consiguiendo así un polímero con mejores propiedades mecánicas a alta temperatura y una mejor resistencia al calor y a los disolventes.

Existen principalmente dos métodos para obtener un PVC entrecruzado: entrecruzamiento por radiación y entrecruzamiento químico. El primero utiliza una radiación de alta energía que induce la aparición de radicales a lo largo de las cadenas del polímero, que se recombinan entre si para dar lugar a la formación de una red. Este sistema de entrecruzamiento supone altos costes en equipos y un gran consumo energético. Además, el entrecruzamiento por radiación va acompañado de cierto grado de deshidrocloración y no permite el control microestructural de la red obtenida, pues la formación de radicales es completamente al azar. El segundo método, el entrecruzamiento químico, consiste en el empleo de un agente entrecruzante que reaccione bien con un comonomero incorporado en la cadena, bien con una cadena lateral injertada en la cadena principal, o con la propia cadena directamente. Esta segunda vía de entrecruzamiento permite un mayor control de la red obtenida y, por consiguiente, un control de las propiedades físicas, químicas y fisico-químicas. No obstante, es muy importante la elección del reactivo entrecruzante, pues el proceso de entrecruzamiento debe ser controlable, ausente de reacciones secundarias y lo más limpio posible.

Debido a las ventajas que presenta el entrecruzamiento químico de PVC frente al entrecruzamiento por radiación, han aparecido gran número de trabajos sobre este tema. A la hora de realizar un repaso general de éstos, los clasificaremos en función del número de procesos consecutivos a los que se debe someter al polímero para conseguir su entrecruzamiento

I.2.1 Entrecruzamiento de PVC en un paso

Derivados de s-triazina

Si nos remontamos a los últimos años, encontramos primero los trabajos de Mori y Nakamura¹¹, en los que se estudia el entrecruzamiento de PVC con 2-alkil-4,6-ditioiltriazina (DT) en presencia de sales metálicas, mediante una reacción en fundido que da lugar a la formación de uniones polímero-DT-polímero (Esquema 1.1). La presencia del compuesto metálico es requerida para que los grupos mercapto sean activados preferentemente y la reacción

de entrecruzamiento tenga lugar por los grupos mercapto.

Se realizó un estudio sobre la influencia del sustituyente alquílico de la s-triazina, así como del tipo de sal metálica empleada¹². En lo referente al grupo alquílico (R), los autores encontraron que la reactividad de los tioles de la triazina aumentaba con el carácter electroceptor del grupo R, lo que supone un efecto normal en términos de pK_a . En cuanto al compuesto metálico, se observó primeramente una gran influencia del estado físico del compuesto inorgánico, debido a la necesidad de una buena dispersión del activador en la mezcla reaccionante. En segundo lugar, se encontró un aumento de la velocidad de reacción en función del contra-ión del metal en el orden

carboxilatos < carbonatos << óxidos

y que la activación del tiol dependía de la electronegatividad del metal en el orden

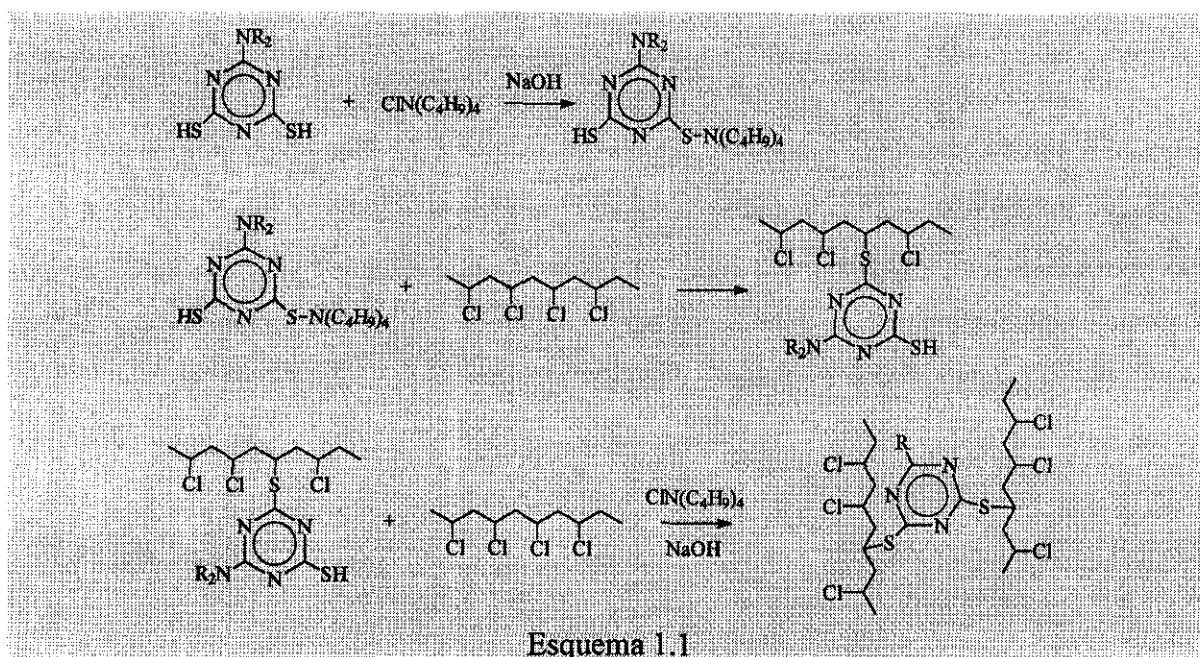
Sn < Pb < Mg < Ca < Ba < Na

así como que la eficiencia del entrecruzamiento solo depende del metal activador y no del grupo R de la s-triazina.

Más recientemente Mori y Jandó¹³ han estudiado esta reacción, para el entrecruzamiento en agua de fibras de PVC, utilizando como catalizador de transferencia de fase (CTF) un halogenuro de tetrabutilamonio, en medio básico. Los autores encontraron que, debido al requerimiento de una mínima movilidad de las cadenas para que la reacción de entrecruzamiento tenga lugar, la temperatura debe ser superior a la T_g del PVC. Por el contrario, no se observó efecto alguno del metal del alcalí, aunque la presencia del hidróxido era imprescindible para que la reacción ocurra.

En cuanto a los aspectos cinéticos y mecanísticos de esta reacción, el mecanismo propuesto (esquema 1.1) pasa por la aparición de un intermedio de reacción resultante de la reacción de la triazina con el CTF, que a continuación se une a la cadena de PVC por el grupo mercapto, liberándose el CTF, y posteriormente el nuevo injerto reacciona por el segundo grupo tiol para unirse a otra cadena de PVC.

En lo referente a la mejora de propiedades, los autores observaron que la resistencia a disolventes de las fibras de PVC entrecruzadas aumentó significativamente, pues éstas conservaban su estructura tras ser hinchadas en THF, mientras que las no entrecruzadas se disolvían completamente. Para las propiedades mecánicas pusieron de manifiesto que por encima de un 40% de gel se produce un cambio, ya que los valores de tensión y alargamiento a la rotura a temperatura ambiente decrecen, debido a la formación de una red densa por entrecruzamiento. Además encontraron un aumento en el valor del módulo, que indica la formación de enlaces covalentes entre las cadenas, así como una mejora en la resistencia a la deformación por calor de las fibras entrecruzadas.



Mori y Nakamura¹⁴ estudiaron el empleo sinérgico de derivados de *s*-triazina y sulfenamidas en el entrecruzamiento de PVC y elastómeros clorados, observando que combinando distintas sulfenamidas y *s*-triazinas, se puede obtener, en función del tipo de elastómero, polímeros entrecruzados con distinta longitud de segmento entrecruzante. Finalmente, Mori y col.¹⁵ estudiaron una modificación del entrecruzamiento de PVC con *s*-triazina en presencia de un CTF, para llevar a cabo el entrecruzamiento cruzado de mezclas de PVC y NBR, obteniendo mezclas en las que se aprecia una ostensible mejora de propiedades

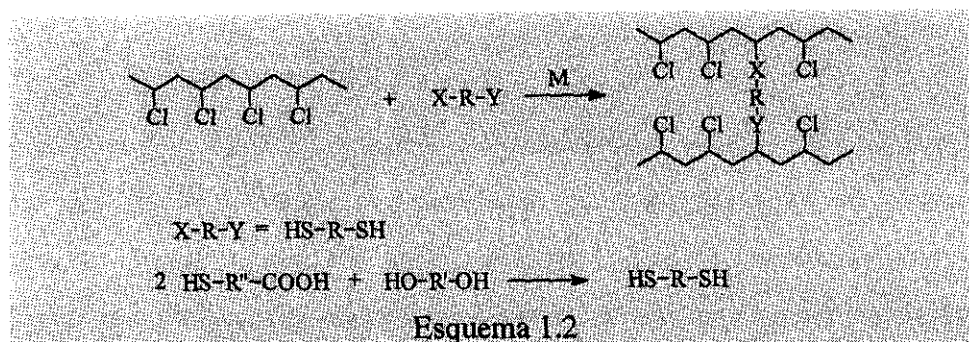
mecánicas.

Simultáneamente Klier¹⁶ y Hjertberg y col.^{17,18} han estudiado el mismo sistema entrecruzante a base de s-triazinas. Dentro de estos trabajos cabe destacar los resultados obtenidos por Hjertberg, que vienen a completar las investigaciones iniciadas por Mori y Nakamura¹⁹ sobre el empleo de poliéteres y alcoholes polifuncionales como acelerantes de la reacción de entrecruzamiento de PVC con s-triazinas en presencia de MgO. En ambos trabajos se postula la aparición de un complejo entre el catión metálico y los poliéteres y polialcoholes, mediante la coordinación de los átomos de oxígeno con el Mg^{+2} , lo que activa la nucleofilia de los tiolatos magnésicos y conduce a un aumento de la velocidad de reacción.

Hjertberg y col. además realizaron un estudio combinado de GPC y RMN-H que pone de manifiesto que, durante el entrecruzamiento de PVC por esta vía, se produce la pérdida de los pesos moleculares bajos en la distribución de pesos moleculares, aún cuando los polímeros no han completado la reacción de entrecruzamiento. Esto ha sido justificado por los autores en base a la mayor reactividad de la s-triazina con los cloros alílicos presentes en extremos de cadena, lo que daría como resultado la variación de la distribución de pesos moleculares.

Derivados de tiolcarboxilato

Dentro de la misma filosofía del empleo de reactivos difuncionales como agentes entrecruzantes de PVC, Michel y col.²⁰ han estudiado el entrecruzamiento en fundido de PVC sobre un esquema general de reacción bastante similar al del proceso con s-triazina (esquema 1.2), en el que aparece un agente entrecruzante, X-R-Y, que se obtiene por duplicación de un tiolcarboxiácido.



En los estudios realizados sobre este proceso, se encontró que un aumento de la concentración de agente entrecruzante conduce a una disminución del tiempo de inducción y además se observó que la velocidad de entrecruzamiento es proporcional a dicha concentración. En cuanto al tipo de sal metálica empleada, se observó que su reactividad aumenta en el orden sales de transición < sales alcalino-térreas < sales alcalinas

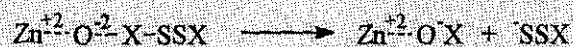
y dentro de cada grupo, al aumentar el peso atómico del metal. En lo referente a la naturaleza química de los dioles de acoplamiento empleados en la síntesis del ditiol, se encontró un aumento de la reactividad y de la efectividad del entrecruzamiento al aumentar la longitud de cadena en alcoholes alifáticos, debido a que una mayor flexibilidad del ditiol facilita que tenga lugar el entrecruzamiento, y, por otro lado, se apreció una alta eficiencia cuando se emplean dioles con uniones éter, debido a su mayor compatibilidad con la matriz polimérica.

Del estudio de las propiedades mecánicas del polímero entrecruzado, los autores concluyen en la coexistencia de dos redes interpenetradas: una de carácter físico, que domina el comportamiento del polímero hasta temperaturas cercanas a la T_g , y otra de carácter químico, -el entrecruzamiento-, que gobierna dichas propiedades a partir de ese punto. Se postula además, que para poder mejorar las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, es necesario que la fracción de gel alcance el 100%, de forma que la densidad de la red química sea mayor que la de la red física.

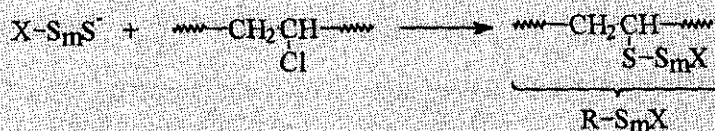
Derivados de tiouramdisulfuro

Otro de los métodos de entrecruzamiento químico de PVC que ha aparecido en los últimos años, es el propuesto por Ducháček y Kuta,²¹ en el que se emplea tetrametiltiouramdisulfuro (TMTDS), en presencia de ZnO, como agente entrecruzante. La reacción transcurre por un mecanismo similar al proceso de vulcanización del caucho natural (esquema 1.3). En un estudio posterior realizado por Behal y Ducháček,²² los autores sugieren la existencia del complejo ZnO-TMTDS que actúa, tanto como iniciador del entrecruzamiento, como de estabilizante térmico. Además, los autores observaron que la adición de compuestos organosulfurados produce un aumento de la velocidad de reacción y una disminución del tiempo de inducción. Esto se explica, en base a otros estudios citados por los autores, porque la presencia de azufre o de compuestos organosulfurados favorece la formación del complejo ZnO-TMTDS.

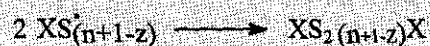
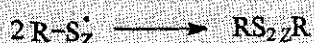
Formación de la especie entrecruzante



Formación de la rama entrecruzante



Entrecruzamiento



Esquema 1.3

Rodríguez-Fernández y col.²³ estudiaron este mismo sistema, observando que los polímeros entrecruzados así obtenidos presentan una mayor estabilidad térmica y una mayor resistencia a la tracción que los no entrecruzados, pero también encontraron que las propiedades mecánicas decaen fuertemente con el uso de grandes cantidades TMTDS, mientras que el contenido en gel no aumenta, por lo que los autores sugieren la existencia de un número limitado de puntos reactivos en el polímero. En un trabajo posterior,²⁴ se estudia el efecto de la adición de azufre en el entrecruzamiento de PVC con TMTDS, encontrando que en presencia de azufre, las propiedades mecánicas de los PVCs entrecruzados son aún mejores que las de PVC entrecruzados solamente con TMTDS, debido a una mayor calidad de la red formada.

I.2.2 Entrecruzamiento de PVC en dos pasos con organosilanos

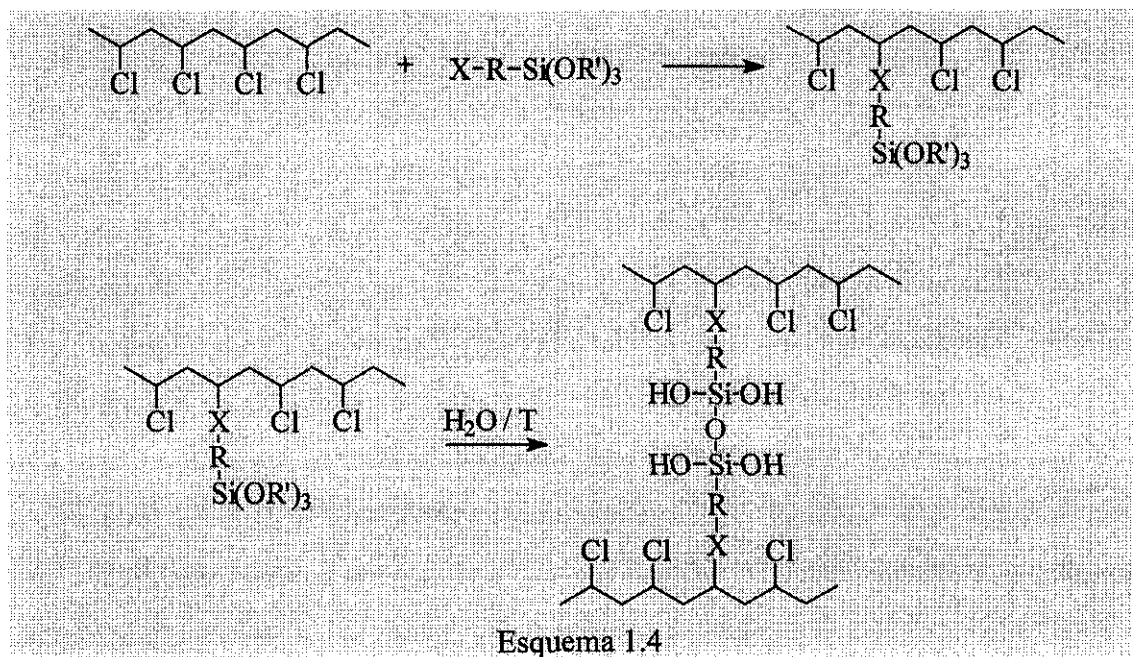
El entrecruzamiento de PVC en varios pasos surge como consecuencia de la necesidad de un mayor control sobre la reacción de entrecruzamiento, ya que los reactivos empleados primeramente se injertan en la cadena polimérica y, posteriormente, en una segunda etapa, se produce el entrecruzamiento. Este segundo paso puede tener lugar, bien por una reacción directa de los injertos entre sí, o bien por reacción de éstos con un compuesto adicionado al efecto. Esto tiene una gran importancia desde el punto de vista industrial, ya que permite el procesado del material como cualquier otro termoplástico y su posterior entrecruzamiento, evitando así los problemas derivados de un entrecruzamiento durante el procesado. Desde el punto de vista científico, el empleo del entrecruzamiento en dos pasos tiene también un gran interés, pues posibilita la caracterización química y físico-química del producto intermedio, —el polímero modificado por injerto—, lo que se traduce en un mejor conocimiento de la red final obtenida.

Fue precisamente del campo industrial donde surgió la iniciativa del empleo de organosilanos vinílicos como agentes entrecruzantes de PVC, pues éstos se venían empleando con éxito en el entrecruzamiento de PE, mediante su injerto radicalico y posterior entrecruzamiento en presencia de humedad. Pero este método ha sido ensayado sin demasiada fortuna, debido a las dificultades que el PVC presenta para reaccionar por la vía radicalica

convencional. Uno de los primeros intentos de conseguir un PVC entrecruzado mediante organosilanos fue descrito en la patente presentada por la compañía Dow Corning²⁵ para la copolimerización de un vinilsilano con cloruro de vinilo. Otra de las alternativas que se ha encontrado es evidente, pues como se ha comentado con anterioridad, el PVC reacciona con facilidad por sustitución nucleófila, por lo que es posible realizar el entrecruzamiento de PVC con organosilanos portadores de grupos susceptibles de producir un ataque nucleófilo sobre los cloros del PVC.

Aminoalcoxisilanos

Recientemente han aparecido varios trabajos en los que, partiendo de un PVC comercial, se produce el injerto de organosilanos, vía sustitución nucleófila, y posteriormente se entrecruza el material en presencia de humedad (esquema 1.4).



Así, Gilbert y col.²⁶ y Rodríguez-Fernández²⁷ estudiaron el entrecruzamiento de PVC con 3(2-amino-etilamino)propiltrimetoxisilano. Encontraron que la reacción de injerto del

organosilano tiene lugar durante el procesado normal del polímero en un mezclador de alta velocidad, empleando diisooctilftalato (DIOP) como plastificante y en presencia de varios estabilizantes térmicos. El polímero así obtenido es transformado en planchas y éstas son sumergidas en un baño de agua a 80° C para su entrecruzamiento. Los resultados obtenidos por los autores indican que existe degradación y entrecruzamiento prematuro por efecto del calor y la cizalla durante el procesado. Señalan que este entrecruzamiento prematuro puede ser evitado y reducida la degradación, mediante el empleo de un sistema estabilizante y un procesado adecuados. Con el fin de acelerar el proceso de entrecruzamiento, emplearon un catalizador, dibutildilaureato de estaño (DBTDL), que puede ser adicionado en el baño de agua o directamente en el procesado, pero en este último caso se advierte que una dispersión inadecuada puede ocasionar la pérdida de uniformidad en el entrecruzamiento de la muestra.

En lo referente a las propiedades mecánicas de los PVCs entrecruzados, observaron que a temperatura ambiente son muy similares a las del PVC de partida. Por el contrario, en los ensayos a 130° C se apreció una pronunciada mejora en la resistencia a la tracción en rotura y, sobre todo, en el alargamiento a la rotura. Además, aunque los mayores contenidos en gel se alcanzaron en las muestras procesadas sin cargas, el contenido en gel de las muestras con cargas es suficiente para producir una mejora sustancial de las propiedades mecánicas a alta temperatura.

Mercaptoalcoxisilanos

Kelnar y Schätz han realizado un amplio estudio sobre el entrecruzamiento de PVC con varios organosilanos en presencia o no de plastificantes. En un primer trabajo²⁸ sobre entrecruzamiento con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 5-mercaptopentiltriethoxisilano, encontraron que, para que tenga lugar el injerto de estos organosilanos vía sustitución nucleófila, es imprescindible la presencia de sales básicas de plomo, dando lugar a la formación de un tiolato de plomo, que es el verdadero agente nucleófilo. La velocidad de injerto es suficiente como para que dicho injerto se produzca durante el procesado normal del PVC. En este sentido, se observó

que la reacción de injerto no se ve impedida por la presencia de porcentajes relativamente altos de plastificante, aunque disminuye el contenido final en gel de la muestra, y que la presencia de estabilizantes térmicos tiene un mínimo efecto desacelerante sobre ella.

En cuanto al tipo de silano, los resultados encontrados por los autores indican que, al aumentar la longitud de la cadena alquílica del silano, es necesario emplear una mayor cantidad de éste para alcanzar el mismo porcentaje de gel, y que se produce una disminución de la velocidad de entrecruzamiento.

En el estudio de las propiedades mecánicas se observó que los valores de resistencia mecánica y ductilidad a altas temperaturas indican que los PVCs entrecruzados por este sistema son materiales con propiedades mecánicas mejoradas y una estabilidad térmica satisfactoria.

En un segundo trabajo de los mismos autores²⁹ se realizó un estudio comparativo entre aminoalquil- y mercaptoalquil- trialcoxisilanos. Se encontró que el entrecruzamiento de PVCs plastificados es más rápido cuando se emplean aminosilanos, aunque con éstos existen problemas de degradación. En los mercaptosilanos se observó una marcada dependencia de la velocidad de entrecruzamiento con la estructura del silano, de forma que la velocidad disminuye al aumentar la longitud de cadena del mercaptosilano. Por otro lado, al comparar el entrecruzamiento de PVCs plastificados con el de PVCs rígidos, se apreció una ausencia de entrecruzamiento si éste se lleva a cabo a temperaturas por debajo de T_g , en el caso de PVC rígido, mientras que por encima de esta temperatura los niveles de entrecruzamiento de PVCs plastificados y rígidos son comparables.

Otros organosilanos

Finalmente citaremos el trabajo presentado por Dahl y col^{30,31}, en el que exponen el entrecruzamiento de PVC con organosilanos, mediante una modificación del polímero de partida previa al injerto del silano. La reacción está descrita por los autores solo a grandes rasgos, pues

se trata de un "proceso industrial cerrado" (Key Process). Se basa en la obtención de una resina modificada de PVC y su posterior tratamiento con organosilanos, obteniendo así un material que puede ser extruido, entrecruzándolo posteriormente por exposición a agua caliente o vapor. Los autores señalan que este largo tiempo de entrecruzamiento puede ser reducido a unas pocas horas mediante la adición de un catalizador. En lo referente a las propiedades mecánicas del polímero entrecruzado, los autores encuentran que, aunque la flexibilidad a bajas temperaturas disminuye, la resistencia química, la resistencia a la abrasión, las propiedades mecánicas a alta temperatura y la resistencia al envejecimiento por calor se ven ampliamente mejoradas.

En resumen, estos trabajos parecen indicar que el entrecruzamiento de PVC con organosilanos es un método efectivo, pero en los estudios realizados no se ha conseguido un control exhaustivo de la reacción, en la que todo parece indicar que en realidad no existen dos pasos bien diferenciados, y, al igual que en otros procesos de entrecruzamiento de PVC descritos, no se han caracterizado las redes obtenidas ni se ha establecido una relación estructura/propiedades.

I.3. CONCLUSIONES

A la vista de todo lo expuesto hasta aquí, queda claro que la modificación química de PVC con vistas a la mejora de propiedades y, en particular el entrecruzamiento, es un tema de gran actualidad a nivel científico e industrial. Por ello, varios grupos repartidos a lo largo del mundo trabajan activamente con este objetivo. Esta serie de trabajos, junto con otros no citados, demuestran que el PVC es capaz de reaccionar con reactivos nucleófilos, obteniendo eficacias altas en tiempos de reacción cortos. A pesar de esto, hasta ahora no se han obtenido resultados completamente satisfactorios por varios motivos. Por un lado, no se ha conseguido un control exhaustivo del proceso, produciéndose en muchos casos efectos no deseados, como la degradación o el entrecruzamiento prematuro del polímero. En consecuencia, no existe una optimización del proceso de cara a su aplicación industrial. Además, no se ha llevado a cabo una verdadera correlación entre la estructura de los PVCs entrecruzados y sus propiedades, ni una caracterización de las redes obtenidas.

Por todo esto, hemos considerado de gran interés realizar una serie de estudios con la finalidad de contribuir a la solución de estas cuestiones.

CAPÍTULO II

ENTRECRUZAMIENTO DE POLICLORURO DE VINILO CON ORGANOSILANOS EN ESTADO FUNDIDO

II.1 INTRODUCCIÓN

El estudio de la reacción de entrecruzamiento del policloruro de vinilo con organosilanos en estado fundido, está motivado, como ya hemos dicho, por un interés tecnológico planteado por la industria para aplicaciones del polímero en recubrimientos, cables, fibras, etc., y también, buscando una aplicación práctica a los conocimientos fundamentales que habíamos desarrollado previamente en el laboratorio sobre las reacciones de modificación del PVC en estado fundido. La forma de plantear este estudio se basa en los resultados previos, tanto de las reacciones en discontinuo, como en continuo, que se han recogido ampliamente en la bibliografía.^{32,33,34,35,36,37,38} En el siguiente apartado resumimos las conclusiones más importantes de estos estudios.

Estudios previos sobre las reacciones de modificación de policloruro de vinilo en estado fundido

El estudio de las reacciones de modificación de PVC en estado fundido en proceso discontinuo se inició a mediados de los años 80 con una doble finalidad: primeramente, realizar estudios fundamentales de las reacciones de sustitución del polímero en estado fundido, ya que no existía ningún trabajo dedicado a la correlación y transposición de resultados desde la disolución al fundido, ni se tenía conocimiento sobre la naturaleza de los factores que rigen las cinéticas y los mecanismos de reacción; y segundo, buscar una aplicación práctica a las reacciones de sustitución en disolución con reactivos específicos, como método para modificar y mejorar las propiedades en el polímero de partida.

El procedimiento seleccionado para el estudio de las cinéticas de reacción, se basó en el seguimiento de las mismas en un reómetro de par de torsión, que actúa como reactor. Este equipo permite registrar mediante un dinamómetro, en función del tiempo, el par de fuerzas que se genera en el medio de reacción. Esta variable depende del estado de agregación del polímero, el cual viene a su vez determinado por la naturaleza y concentración del polímero y reactivos,

temperatura y velocidad de giro. El conjunto de la información que suministra este equipo en el reograma, junto con el análisis microestructural del polímero obtenido, permite estudiar en paralelo la evolución de los procesos que experimenta el polímero —fusión gelificación y flujo— y la cinética de la reacción de modificación, en función de las distintas variables elegidas —concentración de reactivos, temperatura, cizalla—. Todo este estudio ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- Se ha establecido la existencia de una correlación entre el proceso de fusión/gelificación del polímero y la reactividad química del mismo en estado fundido.

- Las variables de procesado (temperatura, carga, cizalla) afectan a la cinética de la reacción, puesto que son ellas las que controlan la movilidad de las cadenas del polímero, por lo que la elección de estos parámetros es fundamental para determinar las condiciones apropiadas para proceso químico, evitando de esta amnera las reacciones secundarias o paralelas.

- El estudio de la microestructura de los polímeros modificados ha permitido establecer que el mecanismo de reacción en estado fundido está controlado por la estereoregularidad del polímero, y es idéntico cuali- y cuantitativamente al encontrado en disolución.

- El proceso con reactivos nucleófilos aromáticos es altamente eficaz, pues transcurre en tiempos relativamente cortos — alrededor de 10 minutos— con eficacias del 85 % o más. Además el policloruro de vinilo es susceptible de la sustitución de al menos el 50 % de los cloros de sus cadenas.

Buscando aplicaciones particulares con reactivos específicos, se estudió la obtención de PVCs "marcados" de cara al proceso de reciclaje de plásticos, mediante el injerto de 2-tionaftolato sódico y *p*-tiocresolato sódico. Al igual que en trabajos anteriores se demostró la existencia de una relación entre el proceso de fusión/gelificación del polímero y la evolución de la reacción. Así, la concentración de plastificante es el principal factor controlante de la cinética de la reacción, de forma que la reacción no tiene lugar en su ausencia, mientras que la

temperatura tiene un efecto mínimo. Al igual que en otros trabajos, se apreció que el grado de injerto final es función de la concentración de nucleófilo. Una posible aplicación de este proceso es marcaje de PVCs con 2-tionaftol y *p*-tiocresol para la identificación de este polímero mediante dispositivos UV frente a poliolefinas plastificadas y no plastificadas, respectivamente, aunque el método presenta ciertas limitaciones debido a las posibles interferencias de otros materiales.

La transposición de estos procesos a condiciones industriales, es decir, a procesos en continuo, se inició a principios de los años 90 empleando como equipos extrusoras de doble husillo. El objetivo era trasladar y correlacionar los resultados obtenidos en el proceso discontinuo al proceso de extrusión. Igualmente se estableció una nueva serie de variables de procesado —distribución de tiempos de residencia, calidad de la mezcla, perfil de temperaturas y configuración de la extrusora— relacionadas con la reactividad del polímero. Como aplicación particular, se ha estudiado el injerto de funciones plastificantes, como isooctiltiosalicilatos, mediante extrusión reactiva. Las conclusiones de este estudio demuestran que las reacciones de sustitución de PVC en proceso continuo siguen el mismo mecanismo que el encontrado para el proceso discontinuo, permitiendo el injerto controlado de reactivos nucleófilos, con alta eficacia y en ausencia de reacciones paralelas.

En resumen, el conjunto de estudios realizados, ponen de manifiesto que las reacciones de modificación de PVC en estado fundido, permiten, mediante la selección del reactivo y de las variables de procesado adecuadas, el incremento de las propiedades del polímero de forma controlada.

Entrecruzamiento de PVC en estado fundido

Como se ha descrito en el capítulo anterior la obtención de polímeros entrecruzados por procesado reactivo con siloxanos organofuncionales ha despertado últimamente grán interés debido a la búsqueda de una mejora de propiedades mecánicas a alta temperatura. En el caso de poliolefinas esto se ha conseguido fácilmente con vinil y acriloxisiloxanos en presencia de

iniciadores peroxídicos, y en el caso del policloruro de vinilo, se está iniciando su estudio en la actualidad mediante reacciones de sustitución con mercapto- y aminopropilsiloxanos, y otros siloxanos de este tipo, sin que se hayan establecido relaciones definidas en el entorno proceso/estructura/propiedades.

Los vinilsiloxanos no han sido injertados satisfactoriamente en el policloruro de vinilo, ya que las reacciones iniciadas por radicales libres son poco eficaces en este polímero e implican muchas reacciones paralelas inconvenientes. En cambio, los aminosiloxanos apuntan como agentes de entrecruzamiento eficaces, conduciendo a altos porcentajes de gel y a una mejora de la tenacidad, si bien la estabilidad térmica del polímero entrecruzado es inferior a la del original. Por otra parte, el mercaptosiloxano es también un agente de entrecruzamiento importante aunque requiera la presencia de un activador, como las sales básicas de plomo, para formar el agente nucleófilo. Además, como se recoge en la bibliografía, la modificación de policloruro de vinilo con tioles en general mejora su estabilidad térmica.

Con la finalidad de paliar los inconvenientes anteriores, nosotros hemos propuesto dos métodos de entrecruzamiento de policloruro de vinilo en condiciones de procesado del polímero. Uno de estos métodos implica el entrecruzamiento del PVC por reacción de sustitución con sales sódicas de mercaptosiloxanos y su comparación con el obtenido con aminosiloxanos, y el otro, por reacciones radicáticas de un PVC modificado con el grupo azida (PVC-N₃), con monómeros vinílicos de base silano, como son los acriloxi- y vinilsiloxanos. Esta última reacción implica el injerto previo en la cadena del PVC de un grupo químico, el grupo azida, capaz de descomponerse y formar radicales libres por vía térmica, haciendo posible la introducción en la cadena de monómeros vinílicos de varios tipos, como ya se ha coseguido, por ejemplo, con estireno o monómeros acrílicos.

En este capítulo se estudia el entrecruzamiento del policloruro de vinilo con los organosilanos anteriores, en reómetros de par de torsión, así como las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros reticulados

II.2 EXPERIMENTAL

II.2.1 Materiales

Polímero inicial

Como material de partida se utilizó un policloruro de vinilo (PVC) obtenido por polimerización en bloque, suministrado desinteresadamente por Elf AtoChem. Su peso molecular promedio en número, determinado por osmometría, es $M_n=38000$ g/mol y su peso molecular promedio en peso, obtenido por difusión de luz, es $M_w=66000$ g/mol. La tacticidad del polímero, medida por RMN- ^{13}C es la siguiente: $i=0.19$, $h=0.50$ y $s=0.31$.

Para el entrecruzamiento con mercapto- y aminosiloxanos se empleó directamente este polímero. En el caso de entrecruzamiento con vinil- y acriloxisiloxanos, el PVC de partida fue sometido a una modificación previa, con la finalidad de injertar grupos azida en la cadena, según se describe en el apartado siguiente.

Modificación de PVC con azida sódica:

Este proceso se ha llevado a cabo según lo descrito con anterioridad por Millán y col.^{39,40}. Como condiciones de reacción se eligieron: temperatura de 45° C, dimetilformamida (DMF) como disolvente y una relación molar polímero/nucleófilo de 1:1, con una concentración de polímero de 8 g/l.

Las reacciones de sustitución del PVC con NaN_3 se realizaron en un reactor de doble camisa y tres bocas de 1 l de capacidad, conectado a un baño termostático, y con agitación mecánica. La mezcla de reacción se mantuvo a 45° C durante diferentes tiempos, con el objeto de preparar copolímeros de diferente composición.

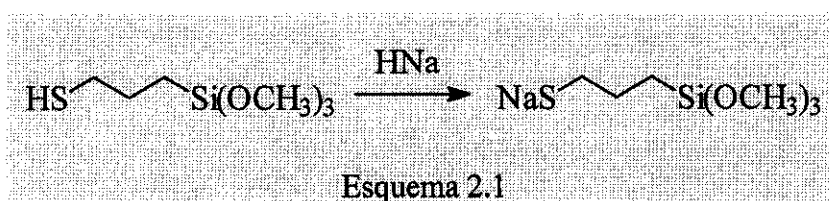
Una vez alcanzado el tiempo de reacción deseado, la mezcla de reacción fue vertida lentamente sobre metanol frío con fuerte agitación, al que se le había adicionado previamente un 10 % de agua para disolver los restos de NaN_3 , con el fin de recuperar el polímero por precipitación, y se mantuvo la mezcla en agitación durante 1 hora.

Las muestras así obtenidas, se purificaron dos veces con THF-Metanol como sistema disolvente-precipitante y se secaron en estufa de vacío a 40°C durante un día. Los polímeros modificados se caracterizaron por espectroscopía infrarroja según se encuentra descrito en la referencia 40.

Reactivos

Los reactivos empleados como agentes de entrecruzamiento fueron: sal sódica de γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (A-189Na o MPS), γ -aminopropiltriethoxisilano (A-1100 o APS), vinil(2-metoxietoxi)silano (A-172 o VS) y γ -acriloxipropiltrimetoxisilano (A-174 o AS), productos suministrados desinteresadamente por Quimidroga S.A.

Síntesis de sal sódica del γ -mercaptopropiltrimetoxisilano



Los reactivos y disolventes empleados fueron: γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, hidruro sódico (dispersión en aceite mineral al 60% en peso), producto comercial Aldrich, y heptano (mezcla de alcanos), producto Scharlau. Todos ellos fueron utilizados directamente, sin purificación previa.

La sal sódica del γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (A-189Na o NaMPS), fue sintetizada a partir del correspondiente tiol de acuerdo con el siguiente procedimiento (esquema 2.1): se preparó una suspensión de HNa en heptano con una concentración 50 g/l, termostatizada a 20° C. Sobre esta suspensión, se adicionó, bajo agitación mecánica y gota a gota, una cantidad equimolecular de γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, observándose la formación de pequeñas burbujas de H₂. Una vez finalizada la adición, se mantuvo la reacción bajo agitación durante 6 h, durante las cuales se adicionó más heptano para contrarrestar el aumento de viscosidad de la masa de reacción. El precipitado blanco que se obtuvo se filtró rápidamente y se lavó varias veces con heptano, evitando lo más posible su exposición al aire, pues es un compuesto altamente higroscópico. Finalmente se secó a vacío a temperatura ambiente durante 12 h.

Otros productos

Disolventes

- Tetrahidrofurano (THF), producto Scharlau. Destilado en presencia H₄LiAl.
- Metanol, producto Panreac.

Aditivos de procesado

- Ftalato de dioctilo (DOP), producto Jaber. Plastificante.
- Ácido esteárico, producto Fluka. Lubrificante.

Catalizador

- Dibutildilaureato de estaño (DBTDL), producto Fluka. Catalizador de entrecruzamiento.

II.2.2 Reacciones de sustitución en estado fundido

Las reacciones de sustitución de PVC en estado fundido se realizaron en los equipos siguientes:

- Mezclador interno Haake Rheocord 9000 con cámara de 69 cm³ y calefacción eléctrica.
- Mezclador interno Brabender Plasticorder con cámara de 80 cm³ y calefacción por circulación de aceite.
- Mini-mezclador interno de laboratorio con cámara de 5 cm³ y calefacción eléctrica.

En todos los casos, el procedimiento seguido fue el siguiente: primeramente se realizó una premezcla en frío en la que se fueron adicionando todos los componentes en el siguiente orden: polímero, lubricante, plastificante y siloxano. El DBTDL generalmente fue adicionado al final de la reacción, salvo en los estudios cinéticos, en los que se puso inicialmente con el resto de componentes. En éstos, a tiempos adecuados, se extrajeron muestras del reactor.

Las muestras obtenidas fueron prensadas en caliente, a la temperatura de reacción, con la finalidad de obtener láminas de 0,5 - 1 mm de espesor, que se emplearon en estudios posteriores.

Una fracción de cada una de las láminas así obtenidas fue introducida en un baño de agua a 80° C durante 5 h para completar su entrecruzamiento. Por otro lado, una parte de cada muestra, antes de ser entrecruzada en agua, se intentó purificar dos veces con THF-Metanol como sistema disolvente-precipitante, y posteriormente fue secada en estufa de vacío a 40°C durante 24h, aunque en muchos de los casos, las muestras resultaron ser insolubles.

En las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 se recogen las reacciones realizadas en presencia de mercapto-, amino- y vinilsilanos, respectivamente. En dichas tablas se presentan los datos de las distintas formulaciones ensayadas, de sus correspondientes condiciones de reacción y del equipo de procesado empleado.

Tabla 2.1. Reacciones de entrecruzamiento de PVC con γ -mercaptopropiltrimetoxisilano.

	<i>Silano</i> <i>A-189Na</i> <i>(ppcc)</i>	<i>Polímero</i> <i>PVC</i> <i>(g)</i>	<i>DOP</i> <i>(g)</i>	<i>DBTDL</i> <i>(g)</i>	<i>Ac.</i> <i>esteárico</i> <i>(g)</i>	<i>Temp</i> <i>(°C)</i>	<i>Equipo mezclador</i>	<i>t</i> <i>procesado</i> <i>(min)</i>
8	0	50	15	1.5	0.5	140	Haake Rheocord	20
9	2	51.5	15.4	1.7	0.51	140	Haake Rheocord	20
10	4	50.6	15.2	1.6	0.51	140	Haake Rheocord	20
11	6	49.9	15	1.6	0.5	140	Haake Rheocord	20
12	8	49.2	14.8	1.6	0.5	140	Haake Rheocord	20
13	10	48.5	14.6	1.6	0.5	140	Haake Rheocord	20
14	30	43	13	1.4	0.4	140	Haake Rheocord	20
15	45	40	12	1.3	0.4	140	Haake Rheocord	20
16	6	49.9	15	1.6	0.5	160	Haake Rheocord	30
17	10	48.5	14.6	1.6	0.5	140	Haake Rheocord	50
18	10	48.5	14.6	1.6	0.5	160	Haake Rheocord	30
19	10	48.5	14.6	1.6	0.5	160	Haake Rheocord	50
20	21	52	16.6	5.2	0.5	140	Brabender Plasticorder	60
21	21	52	16.6	0	0.5	140	Brabender Plasticorder	60
22	21	52	16.6	5.2	0.5	160	Brabender Plasticorder	60

Tabla 2.2. Reacciones de entrecruzamiento de PVC con γ -aminopropiltrietoxisilano

<i>Silano</i> A-1100 (ppcc)	<i>Polímero</i> PVC (g)	<i>DOP</i> (g)	<i>DBTDL</i> (g)	<i>Ac. esteárico</i> (g)	<i>Temp</i> (°C)	<i>Equipo</i> <i>mezclador</i>	<i>t</i> <i>procesado</i> (min)	
0	0	50	15	1.5	0.5	140	Haake Rheocord	20
1	2	52	16	1.7	0.52	140	Haake Rheocord	20
2	4	51	15	1.6	0.51	140	Haake Rheocord	20
3	6	50.5	15	1.6	0.5	140	Haake Rheocord	20
4	8	50	15	1.6	0.5	140	Haake Rheocord	20
5	10	50	15	1.6	0.5	140	Haake Rheocord	20
6	30	43	13	1.4	0.4	140	Haake Rheocord	20
7	45	40	12	1.3	0.4	140	Haake Rheocord	20

Tabla 2.3. Reacciones de entrecruzamiento de PVC-N₃ con silanos vinílicos

<i>Tipo de</i> <i>Silano</i> (% molar)	<i>Polímero</i> % molar N ₃	<i>DOP</i> (g)	<i>Ac.</i> <i>esteárico</i> (g)	<i>Temp</i> (°C)	<i>Equipo</i> <i>mezclador</i>	<i>t</i> <i>procesado</i> (min)		
23	-	6.8	4	1.2	0.1	110	Mini-mezclador	5
24	A-172 (5.5%)	5.5	4	1.2	0.1	120	Mini-mezclador	10
25	A-174 (6.8%)	6.8	4	1.3	0.1	110	Mini-mezclador	10
26	A-174 (10%)	15	52	16.6	0.5	120	Brabender Plasticorder	30

II.2.3 Caracterización de los polímeros modificados y entrecruzados

Espectroscopía infrarroja

El estudio infrarrojo de los polímeros modificados se realizó en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 520, a partir de filmes de polímero de unos 15-40 μm de espesor, obtenidos por disolución de 20 mg de polímero purificado en 0,5 ml THF y posterior evaporación de disolvente sobre una placa petri.

El registro del espectro infrarrojo del polímero nos permitió realizar un estudio cualitativo de la incorporación del reactivo, y en algunos casos fue posible realizar un estudio semi-cuantitativo, mediante el seguimiento de la evolución de determinadas bandas con el tiempo de reacción y/o la concentración de reactivo.

El estudio infrarrojo de los polímeros entrecruzados, una vez extraídos y secos como se describe más adelante en el apartado *Hinchamiento*, se llevó a cabo en un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer 457, empleando como soporte pastillas de bromuro potásico con una concentración en polímero de 3 mg/200 mg KBr .

Hinchamiento y fracción de gel

Los experimentos para la determinación del grado de hinchamiento y del porcentaje de gel de los polímeros entrecruzados con alcoxisilanos se llevaron a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento: sobre las láminas de polímero entrecruzado se cortaron piezas circulares de 2 cm de diámetro. Una vez pesadas (W_0), las piezas fueron extraídas en un aparato Soxhlet durante 24 h en THF y posteriormente 12 h en éter etílico. Tras secar las muestras durante 12 h a 40° C, estas fueron nuevamente pesadas (W_{0E}) y se introdujeron en THF a 40° C durante 48 h. Transcurrido este periodo, las piezas fueron sacadas del disolvente, secadas con suavidad para eliminar el exceso de disolvente superficial y rápidamente pesadas en una cápsula cerrada (W_G),

empleando para todo el proceso un tiempo no superior 30 segundos. Finalmente, las muestras fueron secadas durante 24 h a 60° C. Este procedimiento se realizó por duplicado para cada uno de los polímeros entrecruzados.

El tanto por ciento de gel de cada una de las muestras fue calculado, a partir de los datos obtenidos, aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de gel} = \frac{W_{oE}}{W_{oR}} \times 100$$

donde W_{oE} es el peso de la muestra tras la extracción, y W_{oR} representa el peso resultante de eliminar en W_0 (peso inicial de la muestra) la fracción correspondiente al plastificante y otros aditivos (lubrificante, catalizador, etc), a excepción del reactivo entrecruzante y el polímero.

En cuanto al grado de hinchamiento (α), la ecuación aplicada para su cálculo fue:

$$\alpha = \frac{W_s - W_{oE}}{W_{oE}} \times \frac{1}{\rho_1} \times 100$$

donde W_s es el peso de la muestra hinchada, y ρ_1 es la densidad del disolvente. Finalmente, los valores del peso molecular entre nudos (M_c) y la densidad de entrecruzamiento se calcularon a partir de la teoría de Flory-Rehner^{41,42}, de la que derivan la siguientes expresiones:

$$M_c = \frac{\rho_2 \cdot \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \cdot V_1 \cdot v_2^{1/3}}{\frac{\ln(1 - v_2)}{v_2} + \chi \cdot v_2^2 + v_2}$$

$$v_e = \frac{\rho_2}{2 M_c}$$

donde ρ_2 es la densidad del polímero, ϕ es la funcionalidad de entrecruzamiento, V_1 es el volumen molar del disolvente, y χ es el parámetro de interacción polímero-disolvente. Los valores empleados para estos parámetros han sido tomados de la bibliografía y fueron, $\rho_{PVC} =$

1.39 g/cm³, $V_1 = 82.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\chi = 0.21$, y $\phi = 4$. v_2 es la fracción de volumen de polímero en la muestra hinchada, y viene dada por la expresión:

$$v_2 = \frac{1}{1 + \rho_2 \left(\frac{\alpha}{100} \right)}$$

II.2.4 Determinación de propiedades de los polímeros modificados y entrecruzados

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los polímeros obtenidos por reacción en fundido con alcoxisilanos se realizó en colaboración con los Profs. A. Marcilla y M.I. Beltrán del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante. El equipo empleado fue una termobalanza Perkin-Elmer TGA-T7, con la que se realizó un barrido de temperaturas desde 35 a 400°C a una velocidad de 2, 5, 10 y 25 °C/min, para cada una de las muestras. Como gas de purga se empleó N₂ (L-48). En cada experiencia fueron introducidos, junto con la muestra, pequeños hilos de alumel y níquel como patrón interno de temperatura (Pto. de Curie a 163 y 354°C, respectivamente). Los termogramas finales se obtuvieron mediante un procesado informático que corrige la temperatura respecto a los puntos de Curie de los patrones y elimina las variaciones de peso debidas a éstos.

Determinación de propiedades Mecánicas

Ensayos de tracción

El estudio de las propiedades mecánicas de los polímeros entrecruzados se llevó a cabo mediante la obtención de curvas esfuerzo-deformación en un dinamómetro universal Instron con

cámara termostática, empleando un célula de carga de 100 N y una velocidad de separación de mordazas de 50 mm/min. Los ensayos se llevaron a cabo a T_{amb} y a 110°C, obteniendo datos del módulo de Young, tensión en rotura y alargamiento a la rotura.

La preparación de las muestras para esos ensayos fue la siguiente: sobre las láminas de polímero entrecruzado, obtenidas como se ha descrito con anterioridad, se cortaron probetas tipo halterio de 0.6 - 1.2 mm de espesor y 4 mm de anchura en la zona de alargamiento. En el caso de las medidas realizadas a 110° C, las probetas fueron previamente termostatizadas a dicha temperatura. En cada muestra se ensayaron un mínimo de 4 probetas.

II.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.3.1 Reacción de injerto y entrecruzamiento

El estudio de la reacción de entrecruzamiento de PVC con los alcoxisilanos anteriormente descritos ha dado lugar a la obtención de resultados óptimos en todos los casos, aunque ha puesto de manifiesto la existencia de ciertas diferencias, tanto en los aspectos cinéticos, como en cuanto a las características de los compuestos obtenidos, en función del alcoxisilano empleado. En el esquema 2.2 se muestran las reacciones implicadas en el entrecruzamiento de PVC con cada uno de dichos alcoxisilanos.

Aunque se describirá detalladamente más adelante, el estudio comparativo de los resultados experimentales obtenidos que se muestra en la tabla 2.4, pone de manifiesto que, a igualdad del resto de condiciones experimentales, la reacción de entrecruzamiento es más efectiva con el γ -aminopropiltriétoxosilano (o aminosilano) que en el caso del γ -mercaptopropiltrimetoxosilano sódico (o mercaptosilano). Por contra, como se verá posteriormente, se aprecia una mayor degradación en los polímeros procesados con aminosilano frente a los de mercaptosilano. Este diferente comportamiento se ha justificado por la mayor capacidad reactiva en fundido del grupo $-NH_2$ frente al $-SNa$, lo que hará que la reacción con el primero sea más rápida, pero la mayor basicidad de éste dará lugar a un cierto grado de degradación en el polímero. En otras palabras, el aminosilano es un reactivo mucho más agresivo, mientras que el mercaptosilano es más selectivo de cara a la reacción de sustitución. De esta forma, el carácter puramente nucleófilo del tiolato, permite llevar a cabo el procesado a temperaturas más altas, con la finalidad de obtener con mercaptosilano grados de injerto y entrecruzamiento similares a los conseguidos inicialmente con aminosilano, sin que esto se traduzca en una mayor degradación del compuesto obtenido.

En cuanto a los PVC entrecruzados con silanos vinílicos, vía injerto previo de N_3 , se observa una alta eficiencia del proceso y, debido al empleo de temperaturas más bajas que en el entrecruzamiento vía sustitución, un grado aún menor de degradación. A la hora de plantear un esquema de reacción para la formación del enlace entre los grupos N_3 de la cadena polimérica

y las moléculas del vinilalcoxisilano, surgen varias alternativas debido a la gran reactividad del grupo azida. Tanto la bibliografía consultada^{43,44}, como los hechos experimentales, indican la formación de un enlace tipo imina, C=N, pues en los correspondientes espectros IR aparece la banda de tensión asociada a este tipo de enlace.

Tabla 2.4. Resultados de entrecruzamiento de PVC y PVC-N₃ con alcoxisilanos.

Reacción	Composición		Condiciones procesado		% Gel	% Gel (H ₂ O/ 80°C)
	Polímero	Conc.siloxano (ppcc)	Temp (°C)	Tiempo (min)		
0	PVC	---	140	20	0	0
1	PVC	amino, 2	140	20	0	0
2	PVC	amino, 4	140	20	0	59
3	PVC	amino, 6	140	20	0	90
4	PVC	amino, 8	140	20	37	92
5	PVC	amino, 10	140	20	100	100
9	PVC	mercapto, 2	140	20	0	0
10	PVC	mercapto, 4	140	20	0	0
11	PVC	mercapto, 6	140	20	0	0
12	PVC	mercapto, 8	140	20	0	59
13	PVC	mercapto, 10	140	20	0	100
	Polímero (% sust)	Conc.siloxano (% molar)				
23	PVC-N ₃ , 6.8	---	110	5	0	0
24	PVC-N ₃ , 5.5	vinil, 5.5	120	10	95	99
26	PVC-N ₃ , 10	acriloxi, 10	120	10	47	100

II.3.2 Procesabilidad

En lo referente a la procesabilidad de las mezclas reactivas implicadas en estos procesos, como podemos ver en la figura 2.1, en donde se muestran los reogramas del procesado de PVC con amino y mercaptosilano, se observa inicialmente que el área bajo la curva, o lo que es lo mismo, el coste energético es menor para el aminosilano, frente al PVC y al PVC-mercaptosilano. Esto es debido sin duda al distinto estado físico de ambos reactivos, pues mientras que el aminosilano es un compuesto líquido, el mercaptosilano es un sólido.

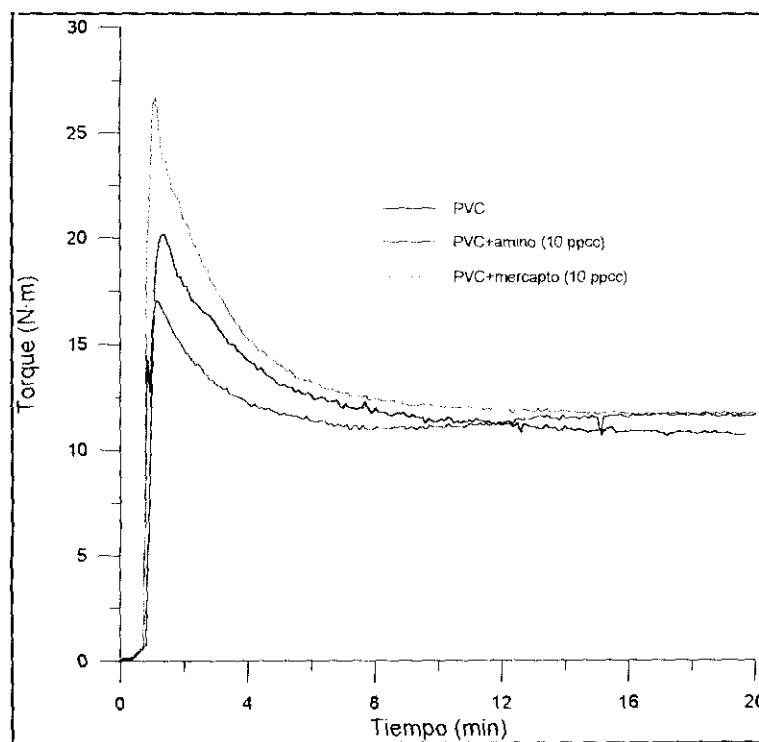


Figura 2.1. Reogramas de procesado de PVC a 140°C y 40 rpm con distintos alcoxisilanos, DOP y DBTDL.

En cuanto al comportamiento a largos tiempos, se puede observar claramente que, mientras que para PVC y PVC-mercaptosilano tras el pico de fusión tiene lugar una estabilización del par, en el caso del PVC-aminosilano se produce un aumento progresivo de este parámetro, debido a un entrecruzamiento prematuro del compuesto. Este entrecruzamiento durante el procesado, puede ser debido a la existencia de una catálisis de la hidrólisis y

condensación de los grupos alcoxisilano, por parte del HCl desprendido en la degradación del PVC. De hecho, como veremos posteriormente, se obtienen porcentajes de gel muy cercanos al 100 %.

En la figura 2.2a se muestran los reogramas del procesado de PVC a 140°C con distintas cantidades de aminosilano. En ella se aprecia que un aumento de la concentración del reactivo da lugar a fusiones más rápidas y con menor coste energético, pero por contra el entrecruzamiento prematuro ocurre a tiempos más cortos. Por otro lado, en una comparación similar para el mercaptosilano, como la que representa la figura 2.2b, se advierte que un aumento en la concentración del silano conlleva un aumento de la energía empleada en el proceso de fusión. Sin embargo, se observa que, tras la fusión, todas las mezclas alcanzan un mismo valor del par y que este se mantiene constante con el tiempo, mientras que en el caso del PVC la curva decae lentamente como consecuencia de la degradación.

Finalmente, en la figura 2.3 se muestran los reogramas del procesado de PVC en presencia de 10 ppcc de mercaptosilano a distintas temperaturas. En ella se aprecia que, lógicamente, al aumentar la temperatura a 160°C se facilita el procesado, pero por otro lado, por encima de 20 minutos de reacción, existen signos de entrecruzamiento prematuro de la mezcla PVC-mercaptosilano.

En conclusión, el injerto en fundido de mercaptosilano en PVC es un proceso más selectivo que el de aminosilanos, obteniendo compuestos con menor grado de degradación, incluso en comparación con PVC procesado en solitario. Sin embargo, el injerto de mercaptosilano en fundido es también un proceso más lento que para el aminosilano, lo que puede resolverse mediante un aumento de la temperatura de reacción, sin que ello provoque una mayor degradación del polímero.

En lo sucesivo nos referiremos a *condiciones estándar* de procesado, cuando éste se realice a 140°C, 40 rpm, DOP 30 % (w/w) y DBTDL x % (w/w).

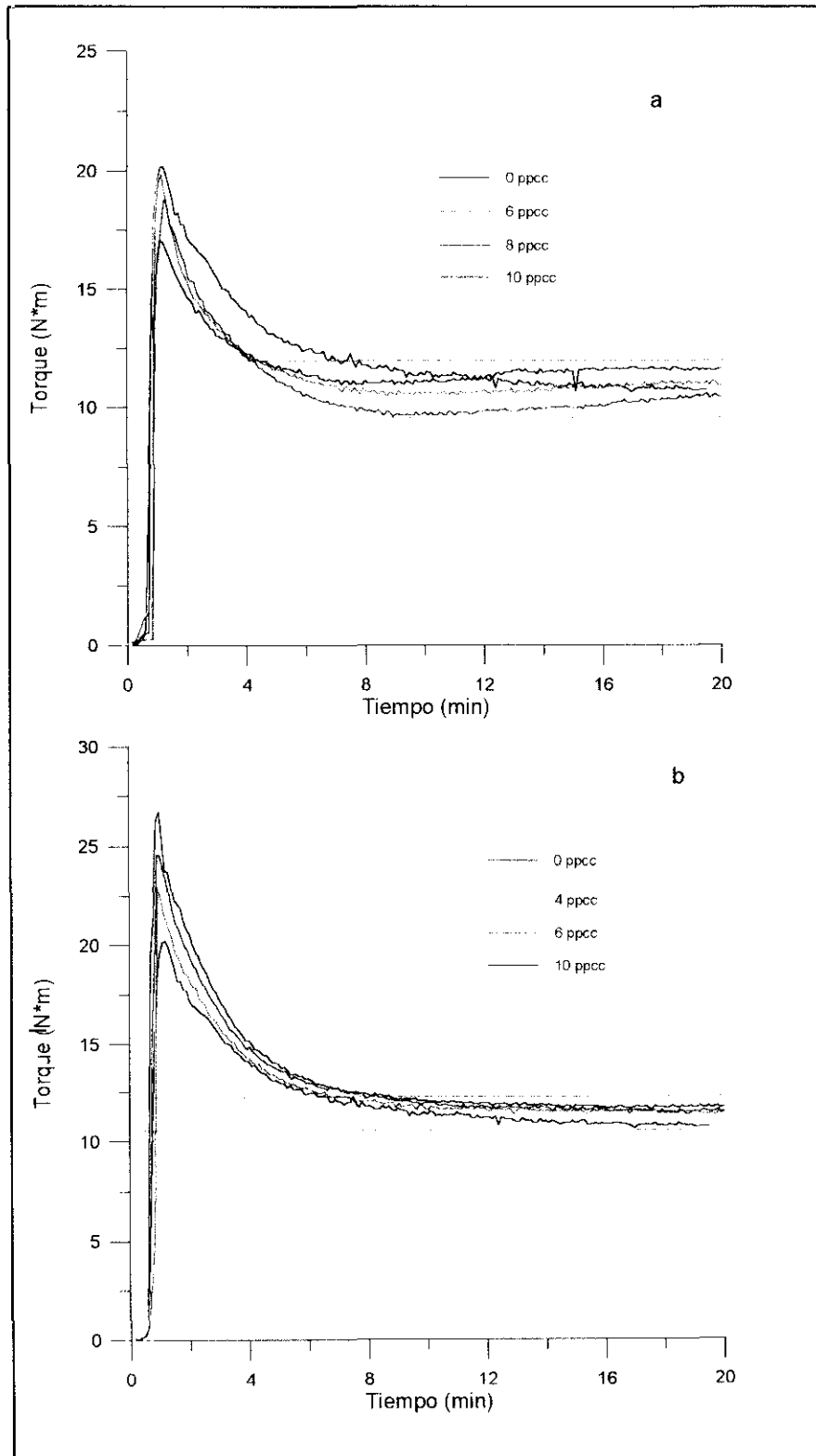


Figura 2.2. Procesado de PVC a 140°C y 40 rpm, con DOP y DBTDL, en presencia de distintas concentraciones de alcoxisilano. a) aminosilano; b) mercaptosilano.

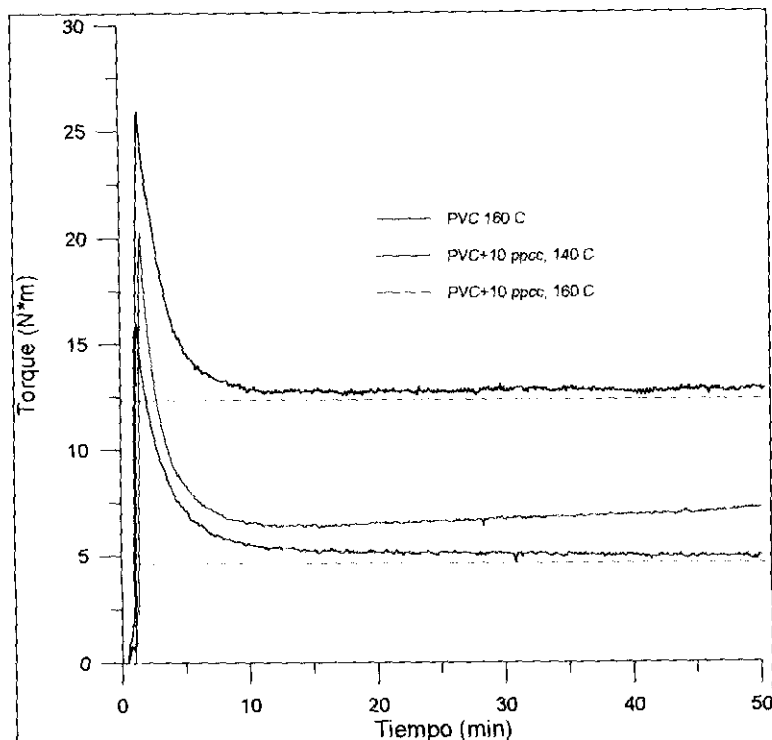


Figura 2.3. Reogramas de procesamiento de PVC y PVC + 10 ppec de mercaptosilano a 40 rpm. con DOP y DBTDL a distintas temperaturas.

II.3.3 Caracterización IR

A excepción de los PVC procesados con mercaptosilano, la caracterización IR se ha visto limitada a los polímeros entrecruzados. Esto se ha debido a la imposibilidad de obtener polímeros modificados no reticulados, a consecuencia de la existencia de cierto grado de entrecruzamiento aún antes de su tratamiento en agua a 80°C.

En la figura 2.4a se muestran los espectros IR de PVCs modificados con NaN_3 y entrecruzados con alcoxisilanos vinílicos. En ella se puede observar, en comparación con el espectro de PVC- N_3 , que el injerto y entrecruzamiento de dichos polímeros, da lugar a la aparición de absorciones características de los reactivos empleados. En concreto, se aprecia la aparición de nuevas bandas a $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (tensión -OH), 1625 cm^{-1} (tensión C=N) y $1150\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ (tensión Si-O y tensión Si-O-Si), junto con la disminución de la absorción a 2110 cm^{-1}

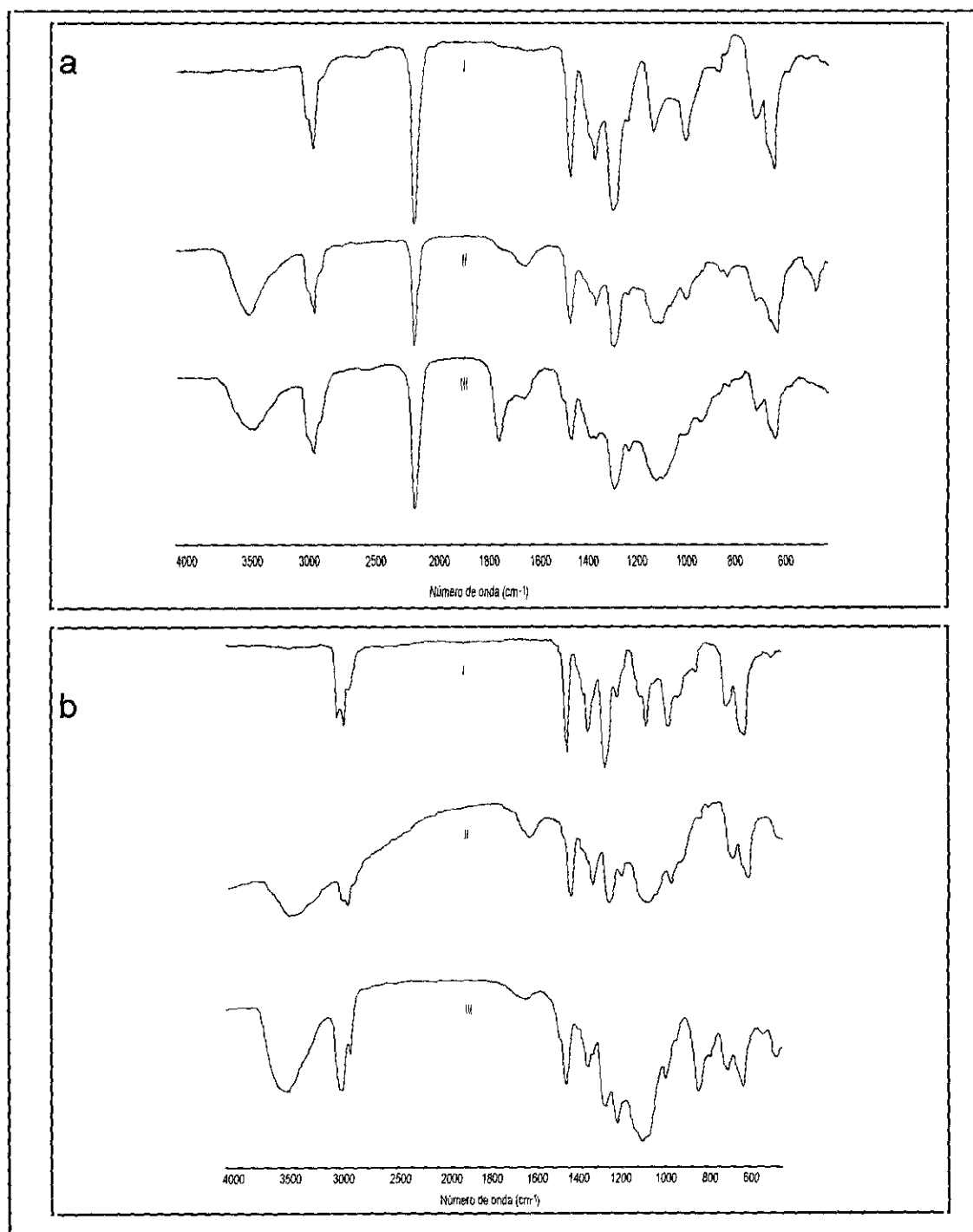


Figura 2.4. Espectros IR de PVC entrecruzados con alcoxisilanos, tras su tratamiento en agua a 80°C. a) PVC-N₃ entrecruzado con alcoxisilanos vinílicos: I) PVC-N₃ (15 % molar); II) PVC-N₃ (5.5 % molar) procesado a 120°C durante 10 min con un 5.5 % (molar) de vinilsilano; III) PVC-N₃ (15 % molar) procesado a 120°C durante 10 min con un 10 % (molar) de acriloxisilano. b) PVC entrecruzado con alcoxisilanos por sustitución: I) PVC; II) PVC procesado durante 20 min con 30 ppcc de aminosilano; III) PVC procesado durante 20 min con 30 ppcc de mercaptosilano.

(tensión -N_3). En el caso del PVC-acriloxisilano (espectro III) aparecen además las bandas a 1720 cm^{-1} (tensión C=O) y dentro del intervalo $1150\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ (tensión C-O-C), por la presencia del grupo éster.

Por otro lado, en la figura 2.4b se comparan los espectros IR de PVCs entrecruzados con amino y mercaptosilano con el del polímero de partida. Al igual que en el caso anterior, la reacción de injerto y entrecruzamiento da lugar a la aparición de nuevas absorciones, como son las bandas a $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (tensión -OH) y $1150\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ (tensión Si-O y tensión Si-O-Si). En el caso del sistema PVC-aminosilano, la tensión NH queda incluida dentro de la banda ancha de la tensión OH , pero su intervalo de aparición se ensancha desde 3600 hasta 3130 , pues la tensión NH se sitúa a números de onda más bajos que para el OH . La absorción a 1640 corresponde a la tensión C=C , y nos permite evaluar semi-cuantitativamente el nivel de degradación tras el procesado. Esto nos permite afirmar que los polímeros entrecruzados con aminosilano sufren una degradación sustancialmente mayor que los procesados con mercaptosilano, debido a la mayor agresividad del grupo amino, como ya se ha comentado.

En el caso de PVC procesados en condiciones estándar con mercaptosilano a concentraciones no superiores a 10 ppcc, es posible diferenciar entre polímeros modificados y polímeros entrecruzados, pues no tiene lugar el entrecruzamiento espontáneo durante el procesado. De esta forma, en la figura 2.5 se muestra la evolución del espectro IR de PVC procesado en presencia de distintas concentraciones de mercaptosilano. Se observa un progresivo aumento de la absorción situada a 1116 cm^{-1} , correspondiente a la tensión Si-O del grupo Si-OR . Apoyándonos en esta banda, solo nos ha sido posible realizar un estudio semi-cuantitativo del injerto, pues no se trata de una señal aislada al encontrarse en la misma zona otras absorciones, como son la tensión Si-O-Si , en el caso de ligeros entrecruzamientos, y la otra tensión Si-O cuando los grupos alcoxisilano están parcialmente hidrolizados a siloxano (Si-OH). Además se observa la aparición de una banda a 1380 cm^{-1} correspondiente a la deformación simétrica de los metilos del grupo $\text{CH}_3\text{O-}$, pero su pequeña intensidad y baja sensibilidad no le confieren ninguna utilidad práctica.

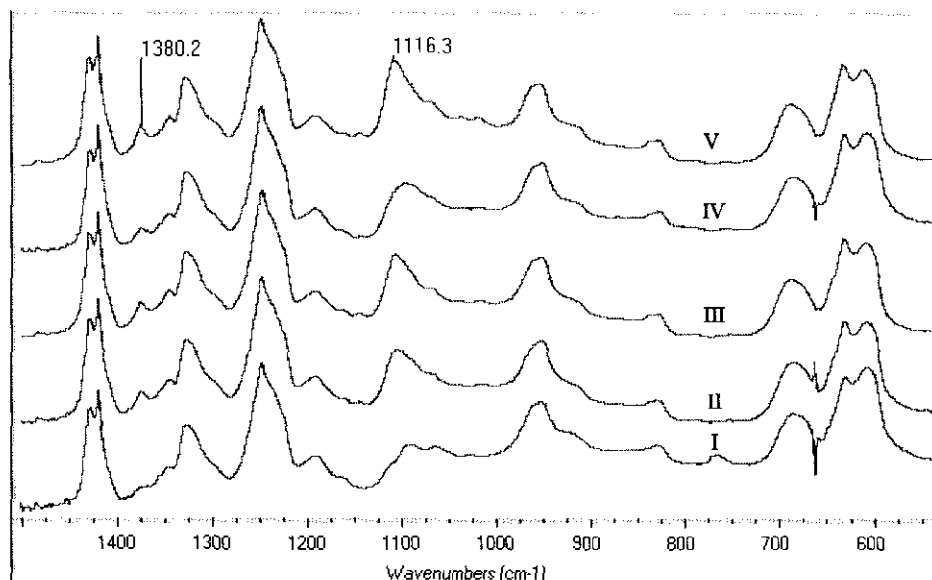


Figura 2.5. Evolución del espectro IR con la concentración de mercaptosilano, para un PVC procesado en condiciones estándar durante 20 min. I) PVC de partida; II) 2 ppcc; III) 4 ppcc; IV) 6 ppcc; V) 10 ppcc.

II.3.4 Dimensiones de la red

Mediante experimentos de extracción e hinchamiento se ha estudiado la variación del contenido en gel y las dimensiones de la red, en función de varios parámetros, de los polímeros entrecruzados con los distintos alcoxisilanos.

En la figura 2.6 se representa la evolución del contenido en gel (fig. 2.6a) y del M_c (fig. 2.6b) con el tiempo de procesado, para PVC procesado en las condiciones indicadas en la figura, en presencia o no de DBTDL, tras el tratamiento de las muestras en agua a 80°C durante 5h. A primera vista se observa una gran diferencia entre los tres procesos comparados. En el caso de la reacción a 140°C con DBTDL, el contenido en gel aumenta rápidamente hasta un máximo cercano al 100%. Sin embargo, para la reacción a la misma temperatura en ausencia de DBTDL, aunque inicialmente se alcanzan valores similares de contenido en gel, tras los primeros minutos de procesado esta magnitud decae progresivamente con el tiempo. Esto puede ser debido, bien a una degradación en la cadena principal, o bien a una escisión de los entrecruzamientos.

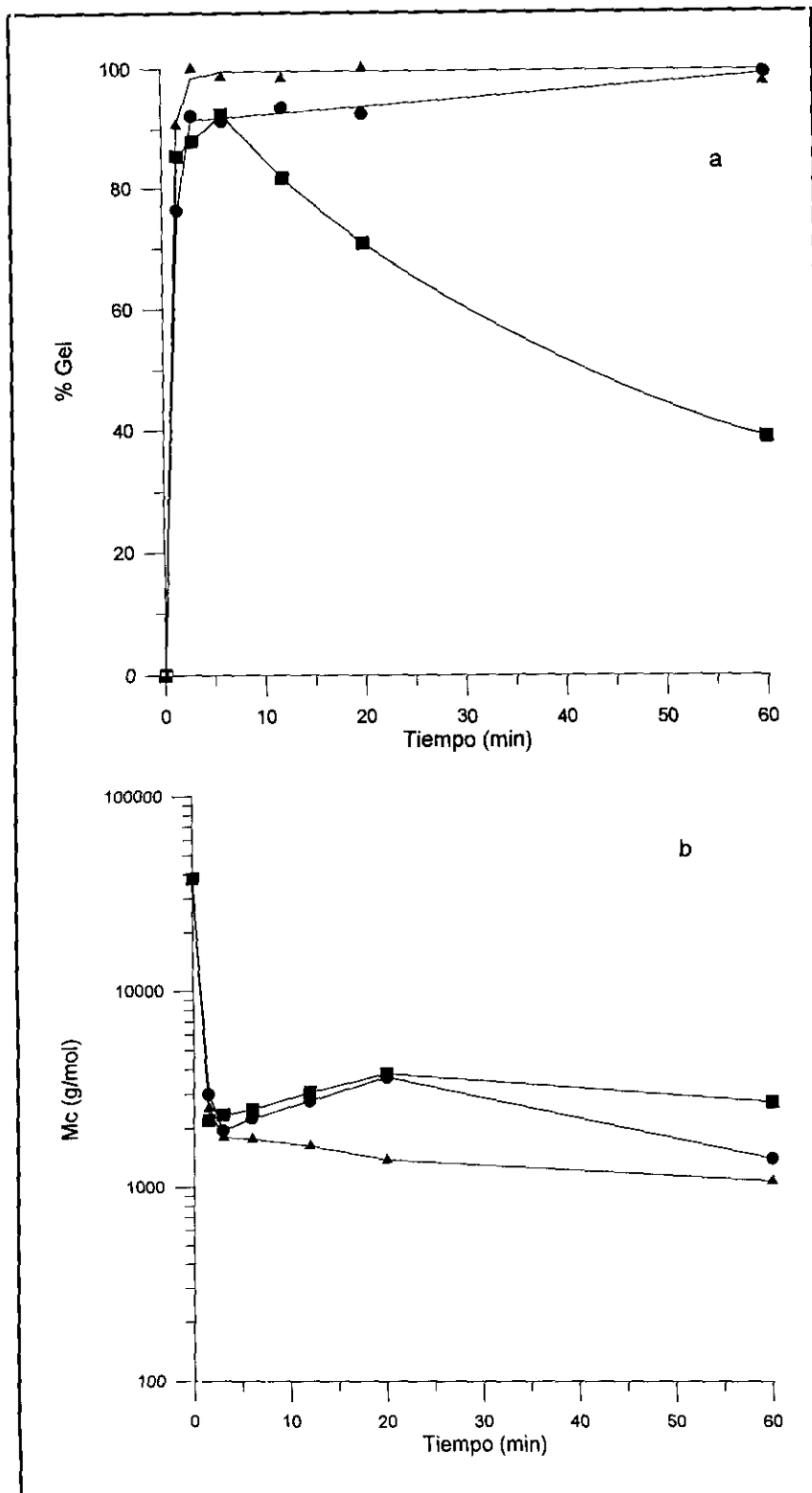


Figura 2.6. Evolución del grado de entrecruzamiento de PVC procesado con 21 ppcc de mercaptosilano y tratado 5h en agua a 80°C, en función del tiempo de procesado. a) Contenido en gel. b) Peso molecular entre nudos, Mc. ● Procesado con DOP y DBTDL a 140°C; ■ procesado con DOP sin DBTDL a 140°C; ▲ procesado con DOP y DBTDL a 160°C.

Si observamos la evolución del peso molecular entre nudos para ambos procesos, se aprecia que es muy similar en ambos procesos: se alcanza rápidamente un mínimo en M_c debido al entrecruzamiento prematuro del polímero en la máquina; a continuación se produce un aumento en M_c que puede ser debido a una lenta ruptura de los entrecruzamientos por la cizalla existente. Finalmente, a tiempos muy largos se alcanza un nuevo mínimo en M_c , provocado probablemente por un nuevo entrecruzamiento por degradación.

Admitiendo que en ambos casos existe una degradación de los entrecruzamientos con el tiempo, debemos considerar por tanto, que la progresiva pérdida del contenido en gel del proceso en ausencia de DBTDL, es debida a la existencia además de una degradación de las cadenas de PVC. Esto indica que el DBTDL no solamente interviene en el proceso de entrecruzamiento de los grupos alcoxisilano, sino que además impide la degradación de las cadenas. Este efecto puede deberse a una mayor lubricación del medio, que provocará una disminución de la cizalla, o a que el DBTDL actúe también como estabilizante frente a la degradación térmica del PVC, dada su naturaleza química de carboxilato metálico.

Si se comparan ahora los procesos realizados a 140°C y 160°C con DBTDL, se observa que en ambos casos se alcanza rápidamente un alto contenido en gel y que este se mantiene con el tiempo. En lo referente al peso molecular entre nudos, mientras que a 140°C se produce la degradación de parte de los entrecruzamientos, a 160°C esto no ocurre así, y el M_c se mantiene constante. Esto se puede justificar pues, una vez que se ha establecido que la presencia de DBTDL impide la degradación de la cadena principal, el aumento de temperatura producirá una disminución de la viscosidad del medio, menor cizalla y por lo tanto se evita la degradación de los entrecruzamientos.

Por otro lado, se ha estudiado la evolución del contenido en gel y las dimensiones de red con la concentración de alcoxisilano. En la figura 2.7 se muestra la variación del % de gel (fig. 2.7a) y de M_c (fig. 2.7b) con la concentración de aminosilano, para un PVC procesado en condiciones estándar durante 20 min. De esta figura se deduce que el entrecruzamiento comienza a ser eficaz a partir de concentraciones de aminosilano superiores a un 0,6 % (molar) (2 ppcc),

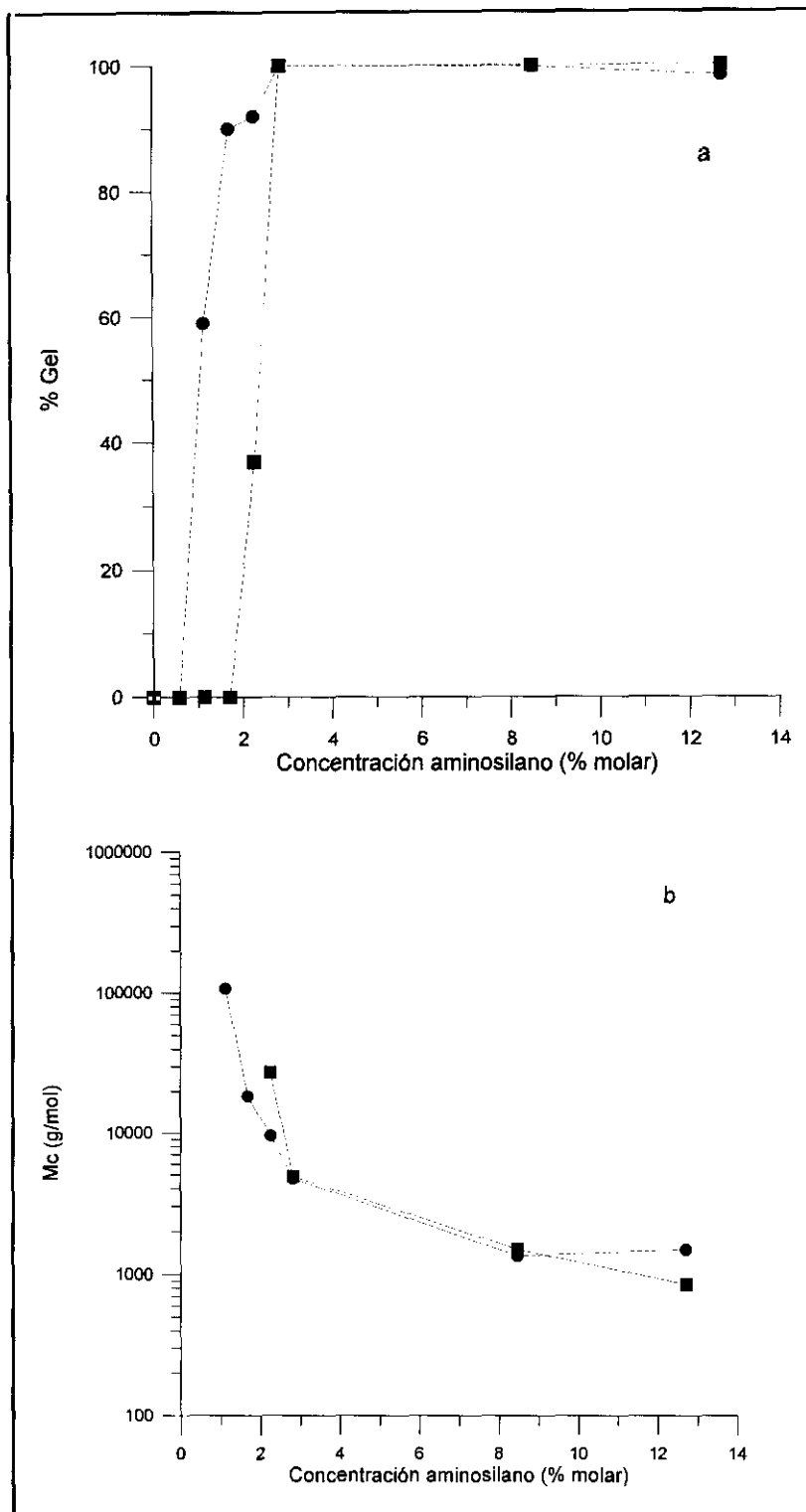


Figura 2.7. Evolución del grado de entrecruzamiento con la concentración de aminosilano, para PVC procesado en condiciones estándar durante 20 minutos. a) Contenido en gel. b) Peso molecular entre nudos. -■ Muestras directamente del fundido; -● tras su tratamiento 5h en agua a 80°C.

y que a partir de un 2.8 %(molar) (10 ppcc) se alcanzan contenidos en gel entorno al 100 %. Se observa también que a concentraciones inferiores a un 2.4 %(molar) (8 ppcc) existen diferencias entre las muestras tratadas en agua a 80°C y las no tratadas. Dicho de otra forma, a bajas concentraciones de aminosilano se puede evitar en gran medida el entrecruzamiento prematuro durante el procesado, como ya se ha comprobado en apartados anteriores.

En la figura 2.8 se representa un estudio similar al anterior, empleando esta vez mercaptosilano como agente entrecruzante. En este caso se aprecia que la concentración mínima para que el entrecruzamiento sea efectivo es de 2.3 %(molar) (8 ppcc) y que se pueden emplear concentraciones algo mayores sin que tenga lugar el entrecruzamiento prematuro. Por lo tanto, se observa una menor eficacia del proceso de cara al entrecruzamiento, respecto al aminosilano, que es debido sin duda a una menor velocidad de la reacción de injerto del mercaptosilano, como ya se sugirió en otro momento. Pero como ya se ha visto anteriormente, en el caso del mercaptosilano es posible emplear tiempos de reacción más largos o mayores temperaturas, sin que se produzca degradación, y compensar así la menor velocidad de injerto de este reactivo.

Finalmente, en la figura 2.9 se representa la evolución del contenido en gel (fig. 2.9a) y del Mc (fig. 2.9b) con el tiempo, para el procesado en condiciones estándar de PVC-N₃ en presencia de γ -acriloxipropiltrimetoxisilano. Se advierte una alta eficacia del proceso, obteniéndose altos % de gel incluso a cortos tiempos de reacción. Por otro lado se observa que, para tiempos de procesado superiores a 6 minutos, comienza a aparecer entrecruzamiento prematuro en la máquina. Por debajo de este tiempo es posible separar la reacción de injerto de la de entrecruzamiento, obteniendo igualmente grados de entrecruzamiento similares a los de mayores tiempos de reacción.

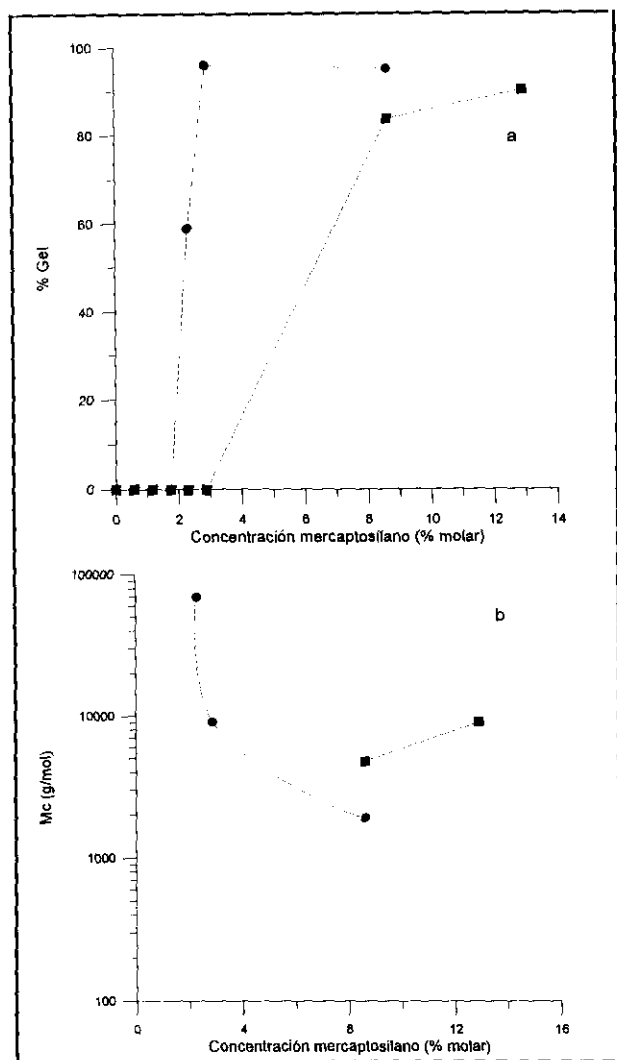


Figura 2.8. Evolución del grado de entrecruzamiento con la concentración de mercaptosilano, para un PVC procesado en condiciones estándar durante 20 minutos. a) Contenido en gel. b) Peso molecular entre nudos. ■ Muestras directamente del fundido; ● tras su tratamiento 5h en agua a 80°C.

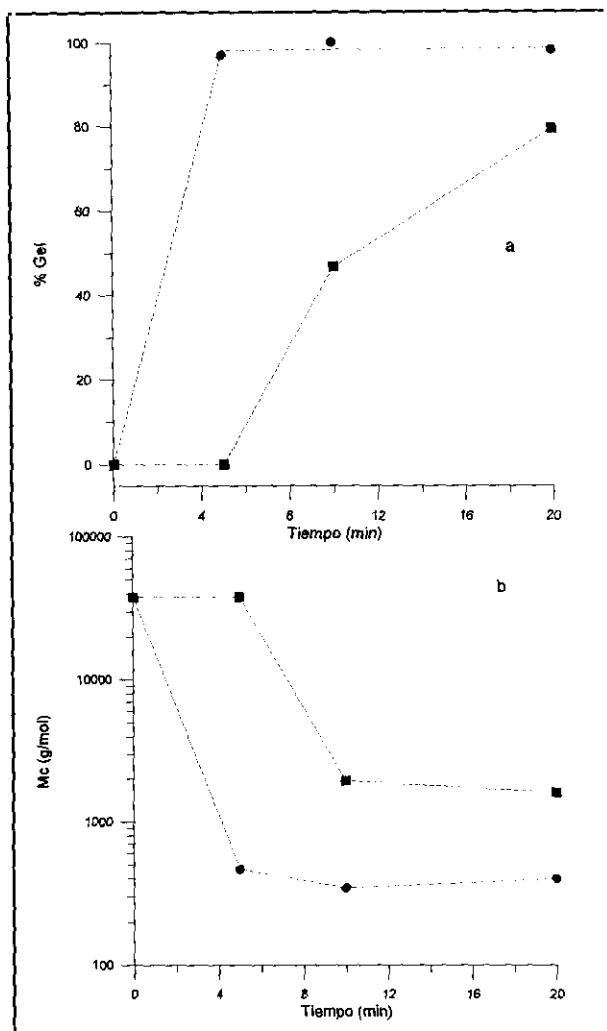


Figura 2.9. Evolución del grado de entrecruzamiento con el tiempo de procesado, para un PVC-N₃ (15 %) procesado a 120°C con 10 % molar (respecto al polímero) de γ -acriloxipropiltrimetoxisilano. a) Contenido en gel. b) Peso molecular entre nudos. ■ Muestras directamente del fundido; ● tras su tratamiento 5h en agua a 80°C.

II.3.5 Propiedades de los polímeros modificados y entrecruzados

Estabilidad térmica

En la figura 2.10 se muestran, a título de ejemplo, los termogramas, en forma diferencial, de PVC y PVC procesado con distintas concentraciones de aminosilano a 140°C y 40 rpm., para

muestras sin tratar en agua a 80°C, registrados a 2°C/min. En ella se aprecia una clara diferencia entre la estabilidad de las muestras PVC-aminosilano y el PVC. En el caso de este último, la degradación tiene lugar en tres pasos bien diferenciados, donde el primero corresponde principalmente a la pérdida del plastificante, y los dos siguientes se deben al desprendimiento de HCl y a la degradación de la cadena hidrocarbonada del PVC. Sin embargo, en el caso de los compuestos de PVC-aminosilano, la degradación se produce mediante lo que parece ser un único proceso, que da lugar a un pico ancho. En realidad, lo que ocurre es un desplazamiento del segundo pico a temperaturas considerablemente más bajas, de forma que la pérdida del plastificante queda solapada por la degradación del polímero.

Por lo tanto, es evidente que la reacción de PVC con aminosilanos da lugar a compuestos de menor estabilidad térmica que el polímero de partida, siendo esta desestabilización tanto mayor cuanto mayor es la concentración de aminosilano en la reacción. En el caso de las muestras entrecruzadas en agua a 80°C el comportamiento es el mismo, con una pérdida de estabilidad del mismo orden que en las no tratadas. Tanto en unas, como en otras, se aprecia que el residuo final de los PVC-aminosilanos es mayor que el del PVC, y aumenta conforme lo hace la concentración de aminosilano.

En cuanto a la estabilidad de los compuesto a base de PVC-mercaptosilano, primeramente hay que señalar que, al igual que en el caso anterior, no hay grandes diferencias entre los polímeros tratados en agua y los no tratados. En la figura 2.11 se muestran, a título de ejemplo, los termogramas, en forma diferencial, de PVC y PVC procesado con distintas concentraciones de mercaptosilano a 140°C y 40 rpm para muestras tratadas en agua a 80°C, registrados a 2°C/min. En ella se observa que el comportamiento de los PVC-mercaptosilano es muy similar al del PVC, pues en ambos casos el termograma tiene idéntico número de picos. El primero de ellos, que como ya se ha mencionado corresponde a la pérdida del plastificante y además a la degradación de parte de las secuencias menos estables del polímero, sufre un estrechamiento respecto al PVC. Esto puede estar debido a una mayor interacción polímero-plastificante o a una estabilización de dichas secuencias menos estables. En cuanto la segundo pico, que corresponde a la gran degradación del polímero, sufre también un estrechamiento respecto al PVC, junto con

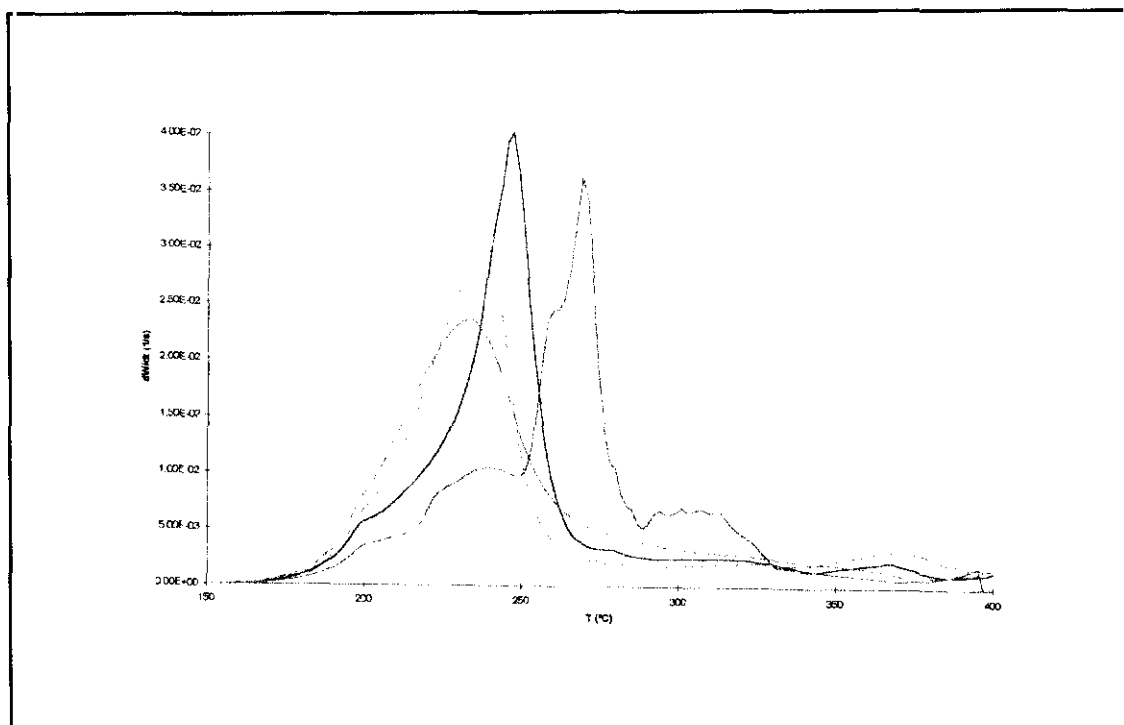


Figura 2.10. Termogramas de TGA (derivada) de PVC procesado a 140°C y 40 rpm en presencia de distintas concentraciones de aminosilano, obtenidos a 2°C/min. Rojo: 0 ppcc; azul: 2 ppcc; verde: 6 ppcc; violeta: 10 ppcc. Muestras sin tratar en agua a 80°C.

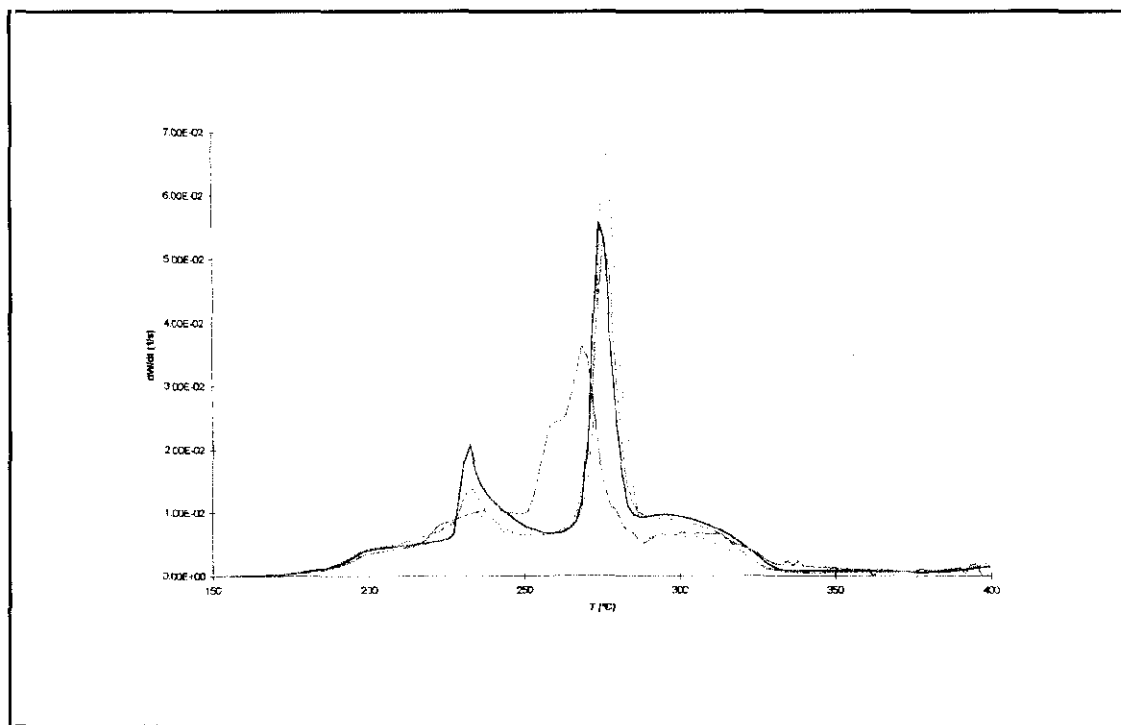


Figura 2.11. Termogramas de TGA (derivada) de PVC procesado a 140°C y 40 rpm en presencia de distintas concentraciones de mercaptosilano, obtenidos a 2°C/min. Rojo: 0 ppcc; azul: 2 ppcc; verde: 6 ppcc; violeta: 10 ppcc. Muestras tratadas en agua a 80°C.

un ligero desplazamiento a mayores temperaturas, lo que sugiere una estabilización de los PVC-mercaptosilano respecto al PVC. Al igual que en los compuestos a base de PVC-aminosilano, se produce aquí un aumento del residuo final al aumentar la concentración de mercaptosilano, y éste es en todos los casos mayor que el del PVC.

En el aspecto cinético de la degradación, se ha determinado la energía de activación del proceso correspondiente a la degradación principal del polímero (2º pico en PVC y PVC-mercaptosilano, y 1º en PVC-aminosilano). La determinación de la energía de activación se realizó mediante la aplicación del modelo de análisis cinético de Flynn y Wall⁴⁵. En éste, se parte de una ecuación general del tipo

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{Z}{\phi} \right) \cdot f(\alpha) \cdot e^{-E/RT}$$

donde α es el grado de conversión o peso perdido, Z es el factor pre-exponencial, ϕ es la velocidad de calentamiento, E es la energía de activación del proceso y $f(\alpha)$ es una función que depende del grado de conversión, y se considera que Z , $f(\alpha)$ y E son independientes de T , mientras que Z y E son independientes de α , obteniéndose como ecuación final

$$E = - \frac{R \cdot d \ln \phi}{b \cdot d(1/T)}$$

El procedimiento consiste en el registro de la pérdida de peso con la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento, generalmente entre 1 y 20°C/min. Si se aplica la ecuación anterior, representando $1/T$ frente a $\ln \phi$ para un determinado porcentaje de pérdida de peso, se obtiene una recta de la cual se determina E . Este procedimiento se aplica a varios porcentajes fijos de pérdida de peso, obteniendo así una serie de valores de E_a bastante similares entre sí, de los que se promedia un valor final. En nuestro caso, como para los compuestos de PVC-aminosilano los procesos de pérdida de plastificante y degradación macromolecular están solapados, solamente hemos podido tomar la temperatura en el máximo de velocidad de

degradación y no a distintas conversiones. En la figura 2.12 se muestra, a modo de ejemplo, la representación de $1/T$ frente a $\text{Ln}\phi$ para PVC y PVC-aminosilano a distintas concentraciones. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las tablas 2.5 y 2.6.

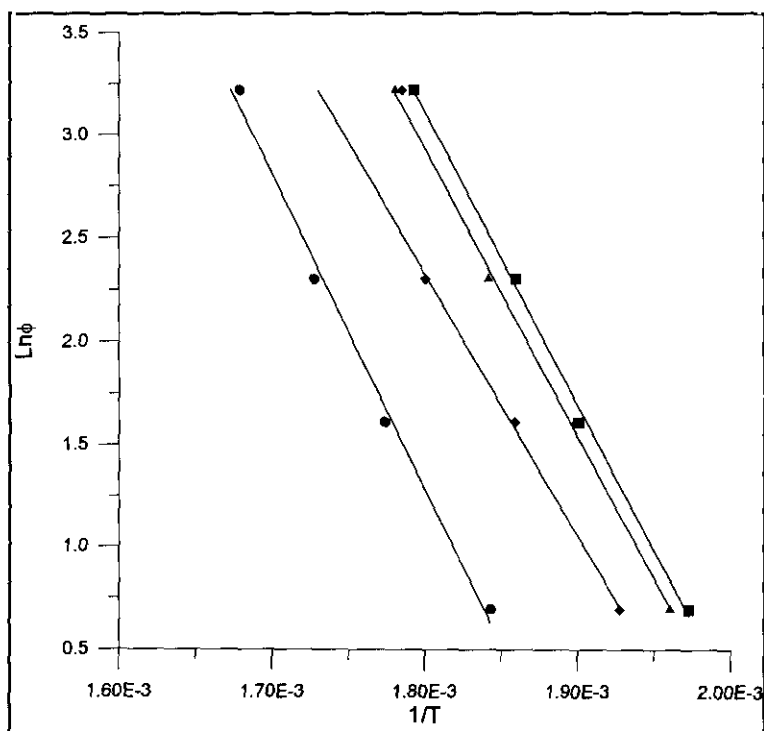


Figura 2.12. Determinación de la energía de activación de la degradación de PVC procesado con distintas concentraciones de aminosilano a 140°C y 40 rpm. ● 0 ppcc; ◆ 2 ppcc; ▲ 6 ppcc; ■ 10 ppcc.

Tabla 2.5. Energía de activación de la degradación de compuestos de PVC-aminosilano

Concentración aminosilano (ppcc)	E_a (kJ/mol) muestras no tratadas en agua	E_a (kJ/mol) muestras tratadas en agua
0	103.2	103.2
2	86.0	88.1
6	90.7	94.1
10	96.0	82.2

Tabla 2.6. Energía de activación de la degradación de compuestos de PVC-mercaptosilano

Concentración mercaptosilano (ppcc)	E_a (kJ/mol) muestras no tratadas en agua	E_a (kJ/mol) muestras tratadas en agua
0	103.2	103.2
2	107.6	-
6	105.3	100.9
10	104.1	102.6

De estos datos se deduce que, mientras que las degradaciones de PVC y PVC-mercaptosilano tienen E_a similares, en el caso de los compuesto de PVC-aminosilano son ligeramente menores, como muestra la figura 2.13.

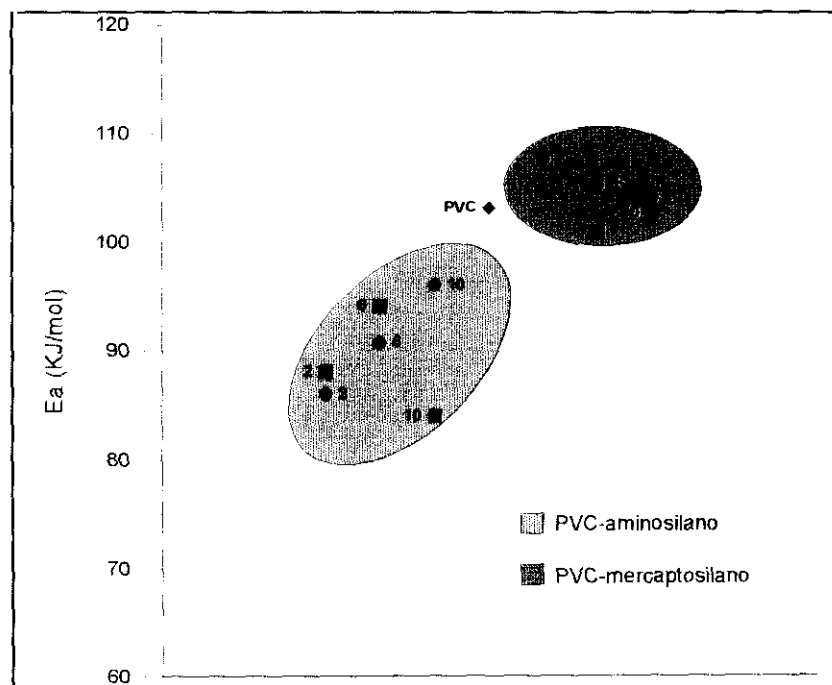


Figura 2.13. Energías de activación de la degradación de PVC procesado en condiciones estándar con distintas concentraciones de alcoxisilanos. ● Muestras directamente del fundido; ■ muestras tratadas en agua a 80°C.

Como conclusión, y sin entrar en un análisis más profundo sobre el mecanismo de degradación del PVC, del cual se pueden encontrar miles de referencias, podemos decir que, mientras que por la introducción de mercaptosilano en el PVC y su posterior entrecruzamiento, la estabilidad térmica se mantiene o se ve ligeramente aumentada, en el caso del procesado de PVC con aminosilano, los polímeros obtenidos son menos estables.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los distintos compuestos obtenidos por procesado de PVC en presencia de alcoxisilanos, se evaluaron a partir de las curvas tensión-deformación a 110°C, obtenidas como se ha descrito en la parte experimental. Las medidas se han realizado a dicha temperatura, pues es por encima de la T_g donde debe ser más patente la mejora de propiedades, respecto al PVC, por la formación de una red tridimensional en él. A título de ejemplo, en la figura 2.14 se presentan las curvas obtenidas para las diferentes probetas de una misma muestra, con el fin de reflejar la repetitividad de los ensayos.

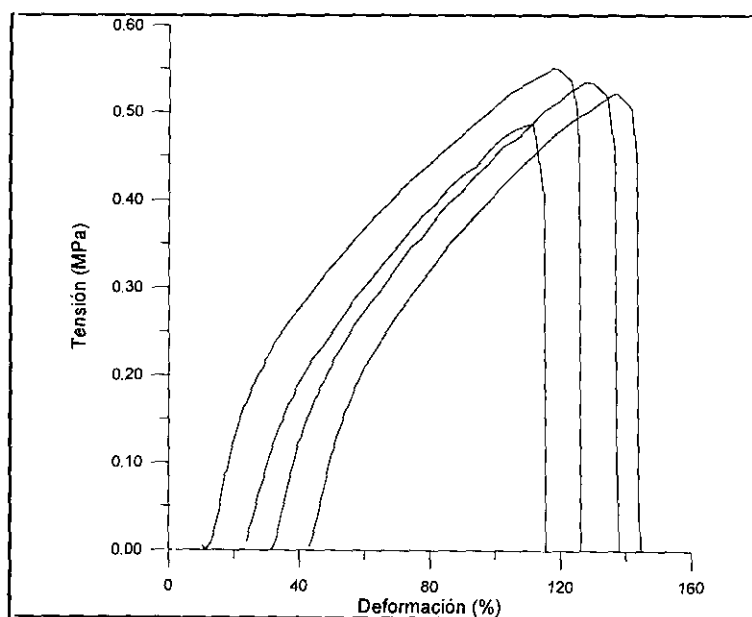


Figura 2.14. Curvas esfuerzo-deformación a 110°C de PVC entrecruzado con alcoxisilanos. Ejemplo de repetitividad de los ensayos: PVC-mercaptosilano (4 ppcc), procesado en condiciones estándar durante 20 minutos.

Se ha estudiado la evolución de estas curvas en función de la concentración de alcoxisilano, apreciándose una significativa variación del comportamiento, como muestra la figura 2.15. Es de esperar por tanto, que las magnitudes obtenidas a partir de estas curvas, —módulo de Young, tensión a la rotura y deformación a la rotura—, también variarán. En las tablas 2.7 y 2.8 se recogen los datos obtenidos a partir de estos ensayos, para los PVCs entrecruzados con amino y mercaptosilano, respectivamente.

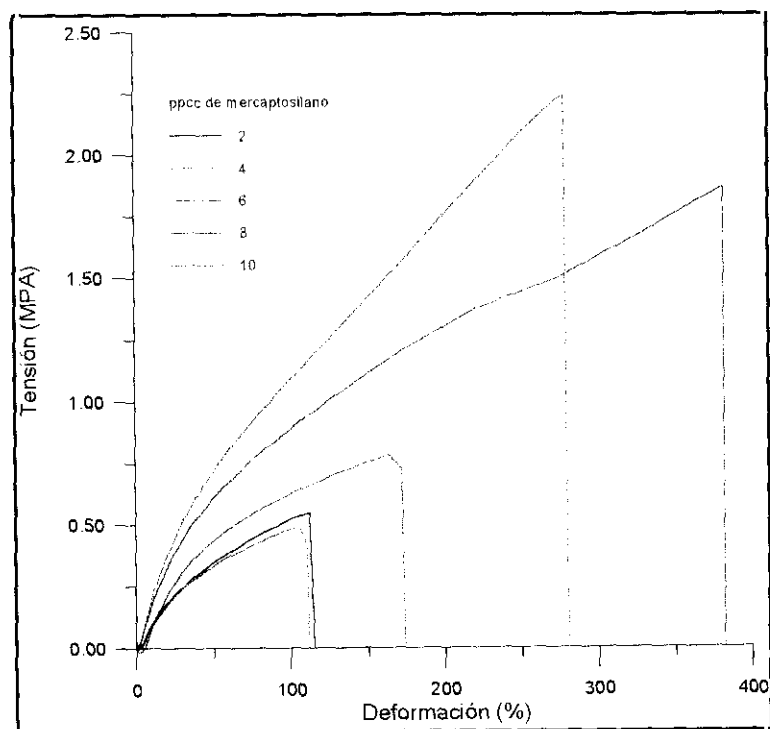


Figura 2.15. Evolución de las curvas esfuerzo-deformación a 110°C. en función de la concentración de alcoxisilano, para PVC entrecruzado con mercaptosilano, procesado en condiciones estándar durante 20 minutos, y tras su tratamiento en agua a 80°C.

En las figura 2.16 y 2.17 se muestra la evolución con la concentración de alcoxisilano, de las propiedades mecánicas de PVCs entrecruzados con amino- y mercaptosilano, respectivamente. La línea punteada indica lo que hemos denominado como *límite de concentración gel*, que define la concentración de alcoxisilano a partir de la cual, las muestras tratadas en agua a 80°C han resultado estar entrecruzadas en los experimentos de hinchamiento.

Tabla 2.7. Propiedades mecánicas a 110°C de PVC entrecruzado con aminosilano.

Concentración (ppcc)	Tratamiento en agua 80°C 5h	Módulo de Young (MPa)	Tensión en rotura (MPa)	Deformación en rotura (%)
0	-	1.68	0.62	93
2	No	1.86	0.80	163
	Si	2.06	0.98	198
4	No	1.88	2.30	444
	Si	1.96	2.49	435
6	No	2.04	2.71	350
	Si	1.93	2.59	259
8	No	2.34	2.79	286
	Si	2.53	2.81	199
10	No	2.31	2.98	174
	Si	3.15	2.03	120
30	No	7.74	1.85	31
	Si	5.58	1.22	24
45	No	15.28	1.45	13
	Si	-	-	5

Tabla 2.8. Propiedades mecánicas a 110°C de PVC entrecruzado con mercaptosilano.

Concentración (ppcc)	Tratamiento en agua 80°C 5h	Módulo de Young (MPa)	Tensión en rotura (MPa)	Deformación en rotura (%)
0	-	1.68	0.62	93
2	No	1.38	0.54	99
	Si	1.34	0.56	115
4	No	1.70	0.53	99
	Si	1.45	0.51	103
6	No	1.75	0.67	87
	Si	1.86	0.80	164
8	No	1.68	0.60	91
	Si	2.21	1.84	382
10	No	2.30	0.73	111
	Si	2.54	2.19	278
30	No	4.48	1.53	96
	Si	4.38	1.58	68

En primer lugar se observa que en el caso del PVC-aminosilano no existen grandes diferencias entre las muestras tratadas en agua a 80°C y las no tratadas. Esto es debido a que, como ya se ha sugerido, la mayor parte del entrecruzamiento tiene lugar espontáneamente durante el procesado. Sin embargo, para el sistema PVC-mercaptosilano si se observa un distinto comportamiento entre ambas series de muestras, pues, como ya hemos dicho, existe un mejor control de la reacción.

En cuanto al módulo de Young, para ambos reactivos se puede apreciar que a concentraciones inferiores a 2.8 % (molar) (10 ppcc) solo existen pequeñas variaciones, mientras que a concentraciones más altas los valores son significativamente superiores a los del PVC, debido a la existencia de una red mucho más densa y por lo tanto más rígida.

Para la tensión en rotura se refleja en ambos casos dos tipos de comportamiento. A concentraciones por debajo de 2.8 % (molar) (10 ppcc), la tensión sufre un gran aumento respecto al PVC, como consecuencia de la formación de la red, y este aumento es mayor cuanto mayor es la concentración del alcoxisilano. Se aprecia, incluso, una ligera mejora para las muestras que se encuentran justo por debajo del límite de concentración gel. Esto nos lleva a suponer que en esos casos existe un pequeño número de entrecruzamientos entre las cadenas, que aunque no lleguen a formar una red densa e insoluble, si dan lugar a una pequeña variación de la tensión a la rotura. Por otro lado, a concentraciones superiores a 2.8 % (molar) (10 ppcc), tiene lugar una progresiva disminución de la tensión al aumentar la concentración. Esto se puede justificar por la presencia en las muestras de cierta cantidad de reactivo no reaccionado, que actuará como carga (en el sentido tecnológico) y producirá un empobrecimiento del valor de la tensión a la rotura, debido a la heterogeneidad de la muestra.

Por último, en lo referente a la deformación en rotura, se vuelve a observar un doble comportamiento. Por debajo del límite de concentración gel tiene lugar un claro aumento de la deformación, debido a la existencia de una red muy poco densa que permite el deslizamiento de cadenas sin que la muestra llegue a romper. No cabe pensar en la posibilidad de un efecto plastificante de los injertos, pues ésto daría lugar a una disminución de la tensión en rotura, y el

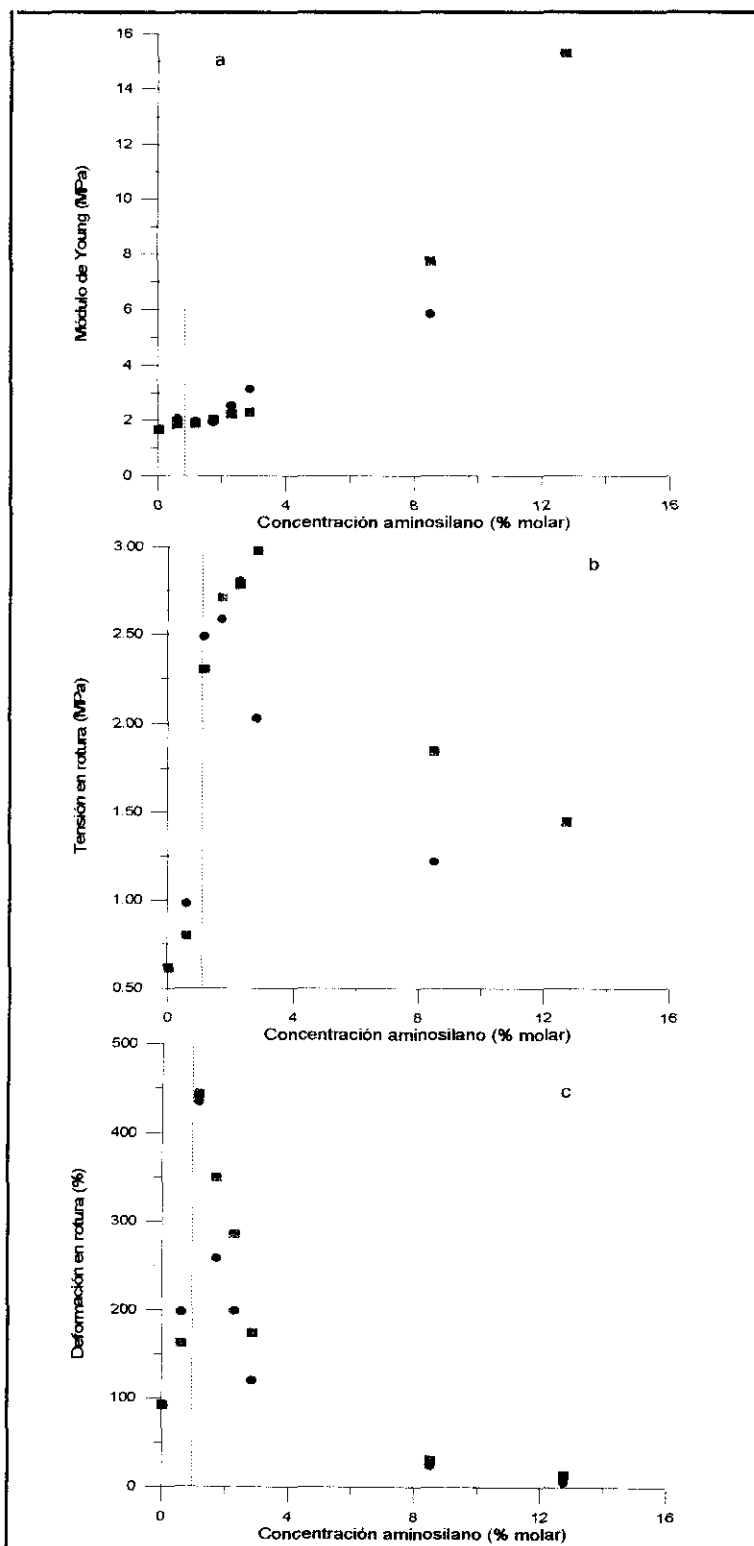


Figura 2.16. Evolución de la propiedades mecánicas a 110°C, con la concentración de aminosilano, para PVC procesado en condiciones estándar durante 20 minutos. a) Módulo de Young. b) Tensión en la rotura. c) Deformación en la rotura. ■ Muestras directamente del fundido; ● tras su tratamiento 5h en agua a 80°C.

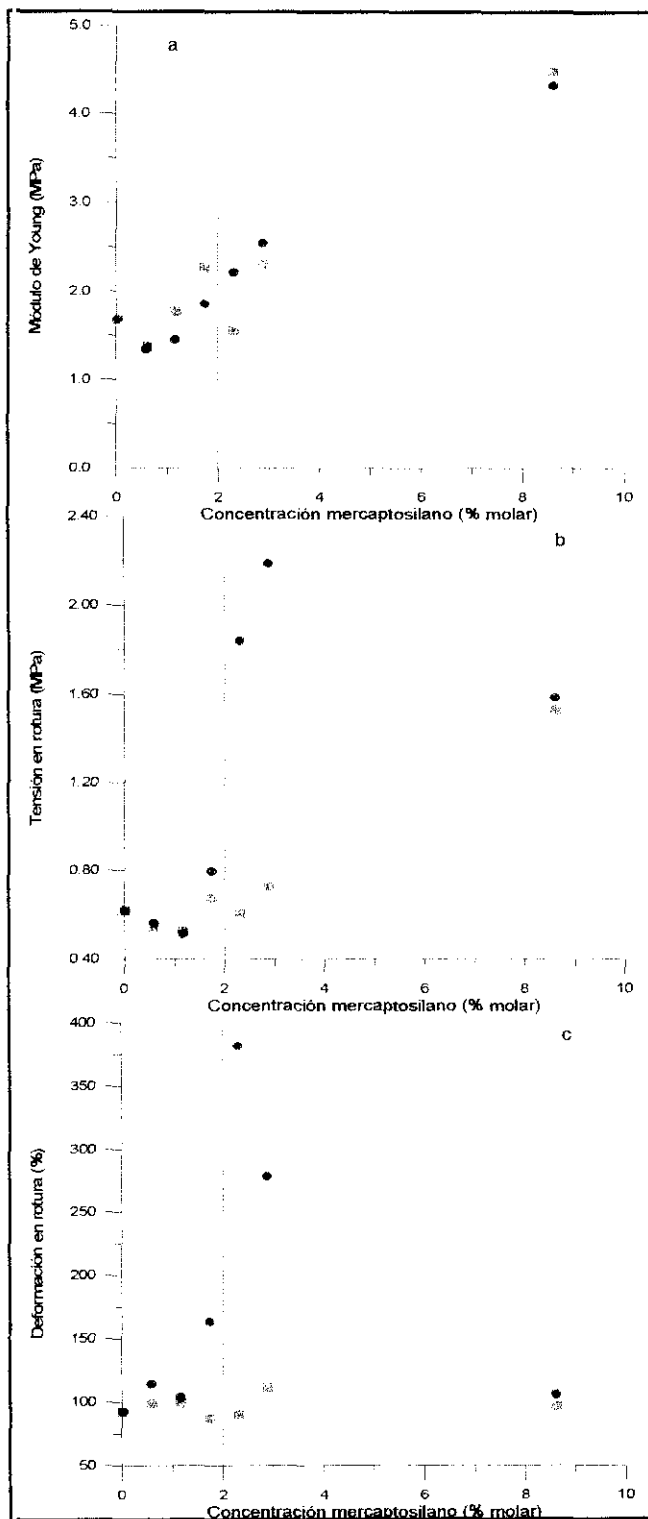


Figura 2.17. Evolución de la propiedades mecánicas a 110°C, con la concentración de mercaptosilano, para PVC procesado en condiciones estándar durante 20 minutos. a) Módulo de Young. b) Tensión en la rotura. c) Deformación en la rotura. * Muestras directamente del fundido; ● tras su tratamiento 5h en agua a 80°C.

efecto observado ha sido el contrario. Por otro lado, a partir del límite de concentración gel, la deformación en rotura disminuye rápidamente al aumentar la concentración de silano, pues en este sentido aumenta la densidad de la red.

En el caso de las muestras del sistema PVC-mercaptosilano, hay que resaltar que, excepto a altas concentraciones de alcoxisilano, la ausencia de entrecruzamiento prematuro de las muestras no tratadas con agua a 80°C, se pone de manifiesto por la práctica invariabilidad de los tres parámetros estudiados.

II.3.6 Aplicación de las reacciones de entrecruzamiento con siloxanos a polietileno

Los conocimientos adquiridos sobre el entrecruzamiento de PVC en fundido con estos reactivos, en condiciones de procesado industrial, nos ha permitido realizar en paralelo, mediante un contrato con una empresa española, el estudio del entrecruzamiento de polietileno con sistemas similares, durante el procesado de este polímero. El objetivo ha sido la optimización de las condiciones del entrecruzamiento en un proceso en continuo (extrusora), con la finalidad de aumentar la resistencia de este material a alta temperatura, pues no tiene ninguna.

No es posible dar ningún resultado concreto, pero si podemos afirmar que durante la extrusión de PE, es decir, en tiempos de 2-3 minutos, y tras un proceso de hidrólisis acelerada, se ha podido obtener una serie de compuestos de polietileno entrecruzado que cumplen determinadas especificaciones de resistencia a alta temperatura.

II.4 CONCLUSIONES

Las reacciones de PVC con alcoxisilanos en estado fundido han permitido la obtención de polímeros entrecruzados en condiciones de procesado industrial, sin un aumento sustancial de los costes. Sobre estos polímeros reticulados se ha llevado a cabo una caracterización que no había sido realizada hasta ahora, tanto en el seguimiento de la reacción, como en la caracterización y medida de propiedades. Se ha demostrado que, salvo a bajas concentraciones de agente entrecruzante, no es posible separar el proceso de injerto del de entrecruzamiento, por lo que la clasificación de este proceso como *entrecruzamiento en dos pasos* no es del todo correcta, al menos en el caso del PVC.

Las reacciones de injerto y entrecruzamiento transcurren con alta eficacia, pues pequeños porcentajes de entrecruzante dan lugar a altos contenidos en gel en cortos tiempos de reacción. En este sentido, los resultados indican una mayor reactividad del aminosilano, mientras que la reacción con mercaptosilano es más lenta pero a la vez más selectiva, por lo que en el primer caso la tendencia al entrecruzamiento prematuro durante el procesado es más acusada. En el caso del entrecruzamiento con vinilsilanos, la reacción transcurre con eficiencia y selectividad aún mayores y en tiempos más cortos.

Este procedimiento conduce a la obtención de polímeros con mejores propiedades mecánicas a alta temperatura en todos los casos, pero debido a la mayor agresividad del aminosilano, los compuestos obtenidos con este reactivo han mostrado tener una menor estabilidad térmica. Sin embargo, en el caso de los compuestos PVC-mercaptosilano, la estabilidad térmica se ve incluso ligeramente mejorada, respecto a la del polímero de partida.

La experiencia obtenida con agentes entrecruzantes similares durante el procesado en continuo de polietileno, indica la potencial aplicación de los compuestos de PVC obtenidos a la extrusión de productos en los que las especificaciones requieren unas buenas propiedades a alta temperatura, como es el caso de la industria del cable.

CAPÍTULO III

ENTRECRUZAMIENTO DE POLICLORURO DE VINILO EN DISOLUCIÓN EN DOS PASOS

III.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, se han llevado a cabo numerosos estudios para el entrecruzamiento del PVC sin que se hayan obtenido polímeros reticulados con tamaño de red definido y controlado. Está claro que el entrecruzamiento en un paso en estado fundido, donde el PVC reacciona con un compuesto bifuncional conduciendo directamente a una estructura tridimensional, es un método interesante desde el punto de vista industrial, pero no permite controlar el tamaño de la red, y además los productos entrecruzados son inaccesibles a una caracterización detallada, debido a su insolubilidad.

Un método válido para solventar este problema, sería la modificación del polímero en un primer paso, introduciendo grupos reactivos en la cadena de PVC, que posteriormente se entrecruzan en una segunda reacción. La ventaja de este segundo método es que posibilita la caracterización del PVC modificado, es decir, el número de puntos de entrecruzamiento y su localización, conduciendo de este modo a redes definidas y controladas. Sin embargo, hasta la fecha no se ha recogido en la bibliografía ningún ejemplo de este tipo, muy probablemente porque los reactivos bifuncionales comerciales den lugar a entrecruzamientos en un solo paso. No hay que olvidar que, aunque los organosilanos son reactivos definidos como agentes de entrecruzamiento en dos pasos, injerto y condensación, esta última tiene lugar espontáneamente por efecto de la humedad ambiental.

Por tanto, a la hora de seleccionar un reactivo, con vistas a la obtención de PVCs entrecruzados por este nuevo método, ha de buscarse un compuesto bifuncional, en el que un grupo químico sea capaz de modificar selectivamente al PVC y un segundo grupo permanezca disponible para el proceso de entrecruzamiento. Los numerosos estudios realizados sobre la modificación del PVC se encuentran recogidos en extensas revisiones bibliográficas.^{46,47} Nuestro laboratorio se sumó a la investigación en este campo desde sus inicios. Fruto de ello es el gran número de trabajos publicados por nosotros sobre la modificación de este polímero. Describiremos brevemente a continuación algunos de los más recientes, pues los conocimientos

adquiridos nos han permitido el diseño de un nuevo reactivo que cumpla los requisitos necesarios para llevar a cabo el entrecruzamiento controlado de PVC.

III.1.1 Reacciones de sustitución de policloruro de vinilo en disolución

Durante los últimos años hemos analizado en profundidad las reacciones de sustitución nucleófila, reducción, eliminación y otras, tanto en disolución como en fundido (según se ha descrito en el capítulo anterior), en función de la naturaleza y concentración del reactivo, disolvente y temperatura. Estos estudios se llevaron a cabo por varias razones:

En primer lugar para la determinación del mecanismo de reacción^{48,49,50,51}. La caracterización microestructural de los diferentes polímeros obtenidos, distribución de composición, tacticidad y peso molecular, nos llevó a demostrar que el mecanismo de la reacción es estereoespecífico en cualquier medio de reacción y el mismo para todos los reactivos, disolventes y temperaturas. Estas reacciones pueden conducir a grados de sustitución de cloro del 50% o más, sin reacciones paralelas no deseadas. De esta forma hemos podido obtener series homólogas de PVC de fórmula general $(\text{CH}_2\text{-CHCl})_{1-n}\text{---}(\text{CH}_2\text{-CHX})_n$, donde X se distribuye preferentemente al azar en el copolímero, y puede provenir de un reactivo comercial o de uno hecho a medida, y n depende de las condiciones de reacción.

En segundo lugar, como método para mejorar las propiedades del polímero^{38,39,40,52,53}. De esta forma hemos podido obtener, con la ayuda de reactivos hechos a medida, la plastificación interna del polímero (X tiene naturaleza plastificante), polímeros "marcados" para su empleo en la identificación del polímero durante el reciclado (X es un grupo que absorbe en el UV), polímeros precursores de radicales libres (X se descompone frente al calor), funcionalización del polímero, etc.

Y en tercer lugar como método para realizar estudios fundamentales de la relación estructura/propiedades, reemplazando gradualmente los átomos de cloro de la cadena y

determinando la evolución de la correspondiente propiedad. De esta forma hemos realizado estudios sobre el mecanismo de gelificación del policloruro de vinilo, sobre su transición vítrea y otros.^{54,55,56,57,58,59,60,61}

De toda esta serie de estudios sobre las reacciones de modificación controlada del PVC podemos deducir que los tioles aromáticos que lleven incorporados alcoholes alifáticos son los reactivos más apropiados para una reacción de entrecruzamiento en dos pasos, ya que con los primeros se pueden alcanzar grados de sustitución de hasta el 60 %, sin reacciones paralelas, mientras que los segundos no reaccionan en estas condiciones. Ello nos va a permitir preparar polímeros entrecruzados con un número de puntos de entrecruzamiento variable, n , localizados al azar, y, en principio, con buenas propiedades mecánicas.

Como además el número de unidades monoméricas del polímero y de cualquiera de sus copolímeros es el mismo, (lo que no se puede conseguir por copolimerización), permite estudiar la relación entre la estructura del polímero, el tamaño de la red obtenida y las propiedades de la misma. En este sentido, estamos interesados en estudiar las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica.

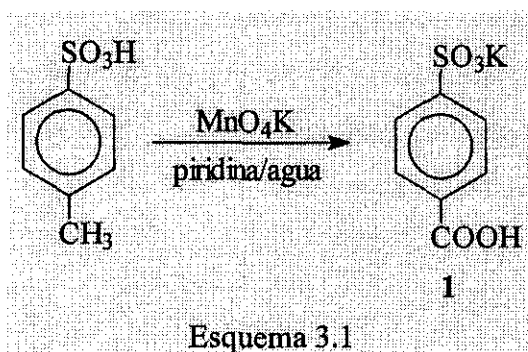
El objetivo del presente capítulo es obtener policloruro de vinilo reticulado de forma controlada, con tamaño de red ajustable, y buenas propiedades mecánicas y térmicas. La clave está en sintetizar un reactivo difuncional que reúna los requisitos anteriormente descritos, que en la actualidad no existe comercialmente.

III.2 EXPERIMENTAL

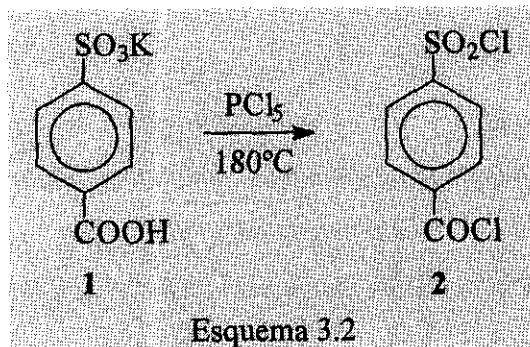
III.2.1 Síntesis de reactivos difuncionales

Se han sintetizado varios reactivos difuncionales y ensayado otros muchos comerciales, que por razones de brevedad no describimos aquí, pero sólo el alcohol *p*-mercaptobencílico ha resultado cumplir los requisitos exigidos para conseguir rendimientos de reacción altos y de forma selectiva. La síntesis de este producto consta de tres etapas que se detallan a continuación.

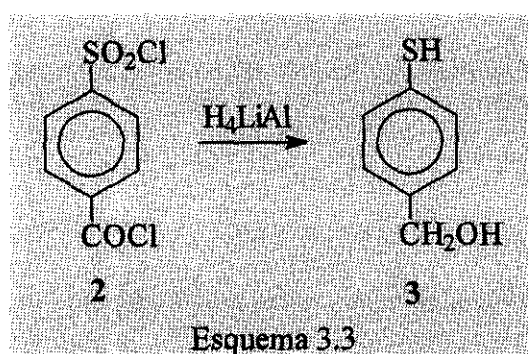
Síntesis de la sal potásica del ácido p-sulfobenzoico (1)



La sal potásica del ácido *p*-sulfobenzoico se sintetizó mediante la oxidación del ácido *p*-toluensulfónico (Aldrich) con KMnO₄ a 90°C en mezcla agua/piridina (1:1). Se empleó un exceso molar de KMnO₄ de 10:1, adicionándose en pequeñas porciones durante 6 horas. Una vez finalizada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 90°C durante 24 horas. El MnO₂ formado durante la reacción fue eliminado por filtrado y la disolución obtenida se concentró, tras lo cual se adicionó HCl, lo que condujo a la aparición de un precipitado blanco. Éste, una vez aislado por filtrado y secado a vacío sobre P₂O₅ a 70°C, se identificó como el producto 1. Rendimiento: 60 %. Recientemente este producto también fue obtenido como producto comercial (Aldrich).

Síntesis de Cloruro del ácido *p*-clorosulfonilbenzoico (2)

El cloruro del ácido *p*-clorosulfonilbenzoico se preparó por calentamiento de la sal potásica del ácido *p*-sulfobenzoico (1) en presencia de doble cantidad molar de PCl₅ a 180°C durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se diluyó con tolueno para lograr una buena agitación, y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 12 horas. Tras el filtrado en caliente de la masa de reacción, se eliminó el tolueno y el POCl₃ de la disolución obtenida, aislándose un sólido, que por destilación a vacío conduce a un producto blanco, de punto de fusión 57° C, identificado como 2. Rendimiento: 90 %.

Síntesis de alcohol *p*-mercaptobencílico (3)

El alcohol *p*-mercaptobencílico fue preparado por reducción del cloruro del ácido *p*-clorosulfonilbenzoico. Sobre una suspensión de 4,5 mol H₄LiAl (Aldrich) en éter etílico en constante agitación y mantenida a -20°C, se adicionó, bajo atmósfera de N₂, una disolución del dicloruro 2 en el mismo disolvente. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se

mantuvo a reflujo durante 1 hora. Trascurrido este tiempo, se destruyó el exceso de H_4LiAl vertiendo lentamente la masa de reacción sobre una mezcla de agua/hielo en agitación y se neutralizaron los hidróxidos formados con H_2SO_4 al 20% hasta obtener un pH ligeramente ácido. La fase orgánica fue separada y extraída repetidas veces con éter etílico. Una vez reunidas todas las fracciones orgánicas, se lavaron con agua y la fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 . Finalmente se eliminó el éter y el residuo se destiló a vacío, obteniéndose un sólido blanco que se identificó por RMN- 1H (δ ppm [$SO(CD_3)_2$]: 7.25 (d, 2 ArH), 7.2 (d, 2 ArH), 5.3 (s, SH), 5.2 (t, OH), 4.45 (s, CH_2) como el producto 3. P.f.: 47- 48° C, (45- 47° C ⁶²). Rendimiento: 60 %

III.2.2 Reacciones de modificación de PVC

Productos

PVC inicial

El polímero utilizado como material de partida es un policloruro de vinilo (PVC) obtenido por polimerización en bloque, suministrado desinteresadamente por Elf AtoChem. Su peso molecular promedio en número, determinado por osmometría, es $M_n=38000$ g/mol y su peso molecular promedio en peso, obtenido por medidas de difusión de luz, es $M_w=66000$ g/mol. La tacticidad del polímero, medida por RMN- ^{13}C es la siguiente: $i=0.19$, $h=0.50$ y $s=0.31$.

Reactivos

El reactivo utilizado fue el alcohol *p*-mercaptobencílico, sintetizado como se ha descrito anteriormente.

Otros productos

- N,N-Dimetilformamida (DMF). Scharlau.

- Ciclohexanona (CH). Scharlau.
- Tetrahidrofurano(THF). Scharlau.
- Metanol. Panreac.
- Carbonato potásico. Panreac.

El tetrahidrofurano fue purificado por destilación fraccionada en atmósfera de nitrógeno en presencia de H_4LiAl , para la eliminación de agua y peróxidos. La ciclohexanona fue purificada por doble destilación fraccionada. La dimetilformamida fue purificada por destilación simple.

Reacciones de sustitución nucleófila

Las reacciones de sustitución del PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico en disolución se realizaron en un reactor de doble camisa y tres bocas, conectado a un baño termostático, y con agitación mecánica.

Para llevar a cabo las reacciones se empleó el siguiente procedimiento: la muestra de PVC se disolvió ($c = 16$ g/l) dentro del reactor, en DMF y, una vez conseguida la disolución total, fue añadido el CO_3K_2 en una relación molar $tiol/CO_3K_2$ de 1:1. Tras unos minutos se consiguió una buena dispersión del carbonato y se adicionó el alcohol *p*-mercaptobencílico, previamente disuelto en DMF, bajo flujo estacionario de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura deseada durante diferentes tiempos, con el objeto de preparar PVCs modificados con porcentajes variables de grupos OH.

Una vez alcanzado el tiempo de reacción deseado, la mezcla de reacción fue vertida lentamente sobre metanol frío con fuerte agitación, con el fin de recuperar el polímero por precipitación. A continuación se añadieron unos ml de agua destilada para disolver el exceso de carbonato que no ha reaccionado, y se mantuvo la mezcla con agitación durante 1 hora.

Las muestras de polímero así obtenidas, se purificaron dos veces con THF-Metanol como sistema disolvente-precipitante y fueron secadas en estufa de vacío a 40°C durante 24h.

El mismo procedimiento se siguió en las reacciones realizadas en ciclohexanona (CH).

Sobre el procedimiento general seguido se emplearon distintas concentraciones de los reactivos y distintos disolventes, con la finalidad de obtener un amplio rango de conversiones. Con objeto de optimizar la reacción, se realizaron estudios cinéticos en función del disolvente, la concentración de reactivos y la temperatura, tomando muestras a diferentes tiempos a lo largo de la reacción, que fueron tratadas según se ha descrito anteriormente.

Caracterización de los polímeros modificados

Composición química

La composición química de las muestras obtenidas por modificación de PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico se determinó mediante espectroscopía de RMN-¹H. Los espectros se obtuvieron a 200 MHz en un espectrómetro Varian XL200, a partir de disoluciones al 5% (w/v) en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆), a 25° C y en condiciones de operación estándar. El tanto por ciento de unidades de (*p*-bencil alcohol)vinilsulfuro, o lo que es lo mismo, la composición química del copolímero, expresada en % molar, se puede calcular mediante la siguiente relación:

$$Conversion(\%) = \frac{S_{CHS}}{S_{CHCl} + S_{CHS}}$$

donde S_{CHS} representa el área de las bandas correspondientes a protones metínicos de triadas centradas en azufre, y S_{CHCl} al de las triadas centradas en cloro. El área S_{CHS} puede medirse directamente sobre el espectro o, en el caso de que la señal correspondiente se encuentre solapada

por otras, calcularla de forma indirecta por medio de la relación

$$S_{CHS} = \frac{S_{CH_2OH}}{2} = \frac{S_{arH}}{4}$$

siendo S_{CH_2OH} el área de los protones metilénicos del grupo CH_2OH , y S_{arH} el área total de los protones aromáticos.

Todas las áreas de las bandas de resonancia se midieron utilizando un planímetro polar compensado.

Estereoestructura

La estructura estereoquímica, tanto del polímero inicial como la de los obtenidos por modificación química, ha sido analizada a 90° C mediante espectroscopía de RMN- ^{13}C , a partir de disoluciones en dioxano deuterado, en un espectrómetro de 300 MHz XL Varian operando a 75.5 MHz, bajo condiciones ya descritas³³. De acuerdo con estudios realizados con anterioridad en nuestro laboratorio^{57,60,61,63}, los cálculos de las proporciones relativas de triadas se realizaron a partir de la siguiente relación:

$$\% \text{ Triadas XCIX} = \frac{S_{XCIX}}{S_a \times (1 + \alpha)}$$

donde S_{XCIX} representa el área de la triada sobre la que se realiza el cálculo, S_a es el área correspondiente a la zona A del espectro (carbonos metínicos unidos a Cl) y el parámetro α , que es el grado de conversión por RMN- ^{13}C , se calcula de acuerdo a la expresión

$$\alpha = \frac{S_b - S_a}{S_a + S_b}$$

donde S_b representa el área de la zona B (carbonos metínicos unidos a S y metilénicos). Las asignaciones correspondientes a cada triada y zona del espectro se indican en la figura 3.1.

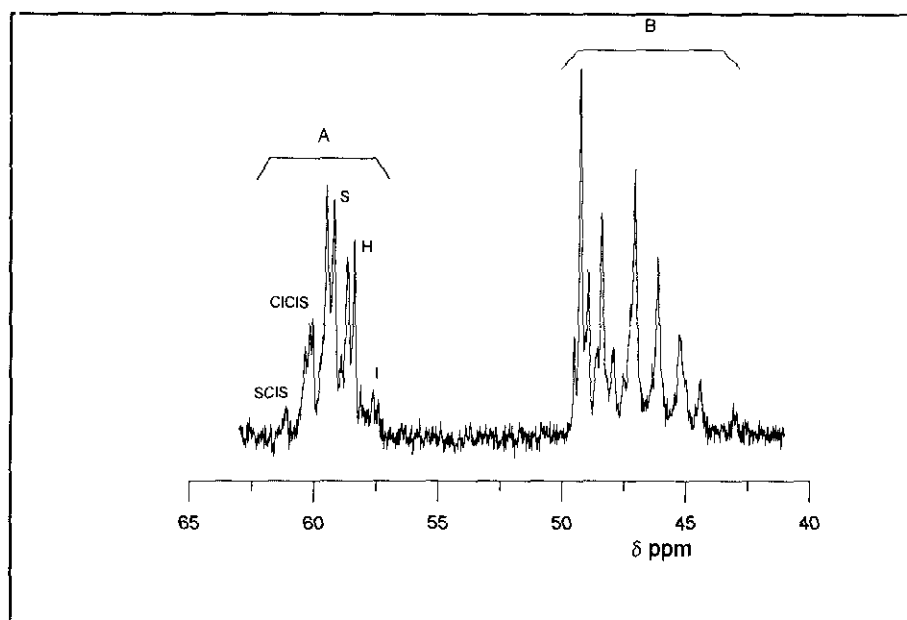


Figura 3.1. Asignación de señales en RMN- ^{13}C para el cálculo del porcentaje de triadas.

Esto nos ha permitido determinar la distribución composicional de los polímeros modificados, expresada en % de triadas CICI (iso-, hetero- y sindiotácticas), CICI y SCIS. La medida de las áreas de las bandas correspondientes a estas triadas se realizó utilizando un planímetro polar compensado.

Calorimetría diferencial de barrido

Las medidas calorimétricas de los PVCs modificados, se han realizado en un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-7. Los termogramas DSC finales se obtuvieron tras dos barridos entre 40° y 150° C a una velocidad de calentamiento de 10° C/min. Los valores de T_g , obtenidos a partir del segundo barrido, corresponden la altura en el punto medio entre las tangentes de la línea base anterior y posterior a la transición.

Peso molecular

Se han utilizado dos técnicas para determinar los pesos moleculares promedio de los copolímeros formados.

El peso molecular promedio en número, determinado únicamente para el polímero de partida, fue obtenido mediante medidas osmométricas realizadas a 34° C con disoluciones de los polímeros en ciclohexanona a cinco concentraciones diferentes, utilizando un osmómetro de membrana Knauer.

El peso molecular promedio en peso fue determinado por dispersión de luz⁶⁴. Esta técnica se basa en el hecho de que cuando un rayo de luz de intensidad I_0 atraviesa una disolución, parte se transmite, I , y parte es dispersada en todas direcciones, I' . Tratándose de sistemas polidispersos y considerando las desviaciones de la idealidad, la expresión que relaciona las dimensiones macromoleculares con la dispersión de luz es

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2 A_2 \cdot c + 3 A_3 \cdot c^2 + \dots$$

donde c es la concentración de la disolución, M_w es el peso molecular del soluto (polímero), K es la constante óptica del sistema, y ΔR_{θ} la diferencia entre las relaciones de Rayleigh de la disolución y el disolvente. Teniendo en cuenta las dimensiones y características de los ovillos macromoleculares, se presentarán fenómenos de interferencia en función de θ , que vienen cuantificados por el denominado factor de forma, $P(\theta)$, cuyo valor es la unidad cuando $\theta=0$. Así, la expresión final queda como

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w \cdot P(\theta)} + 2 A_2 \cdot c$$

$$P(\theta)^{-1} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda} \cdot \langle r^2 \rangle \cdot \text{Sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

El procedimiento habitual es la construcción de los conocidos diagramas de Zimm, en los que se representa $K \cdot c / \Delta R_{\theta}$ en función de $\text{Sen}^2(\theta/2)$, donde la extrapolación a $c=0$ y $\theta=0$ permite obtener el valor de \bar{M}_W .

El peso molecular promedio en peso se determinó para el polímero de partida y los polímeros modificados en disoluciones de THF a cinco concentraciones diferentes, en un aparato Wyatt Dawn-F. Los valores de la variación del índice de refracción con la concentración (dn/dc) de las disoluciones de los polímeros, necesarios para la calibración de la dispersión de luz, fueron determinados a partir de medidas a la misma longitud de onda del dispersor de luz (632,8 nm) utilizando un refractómetro diferencial KMX-16 (Chromatix Inc).

Determinación de las propiedades mecánicas

Ensayos de tracción

El estudio de las propiedades mecánicas de los polímeros modificados se llevó a cabo mediante la obtención de curvas esfuerzo-deformación en un dinamómetro universal Instron con cámara termostática, empleando un célula de carga de 100 N y una velocidad de separación de mordazas de 50 mm/min. Los ensayos se llevaron a cabo a T_{amb} y a 90°C, obteniendo datos de tensión en rotura, alargamiento a la rotura y módulo de Young

La preparación de las muestras para estos ensayos fue la siguiente: sobre las láminas polímero, obtenidas por preparación de filmes en disolución, se cortaron probetas tipo halterio de 0,05 - 0,1 mm de espesor y 2 mm de anchura en la zona de alargamiento. En el caso de las medidas realizadas a 90° C las probetas fueron previamente termostalizadas a dicha temperatura. En cada muestra se ensayaron un mínimo de 4 probetas.

III.2.3 Reacciones de entrecruzamiento

Productos

Polímeros

Los polímeros utilizados fueron los copolímeros obtenidos en el apartado anterior por modificación de PVC con alcohol p-mercaptobencílico. Se emplearon diversos copolímeros con distinto grado de modificación.

Reactivos y disolventes

El principal agente entrecruzante empleado fue hexametildiisocianato, producto comercial de Aldrich, que se destiló previamente a su uso. Otro reactivo entrecruzante empleado fue difenildiisocianato, producto comercial de Aldrich, que también fue destilado previamente a su uso. Como disolvente se empleó tetrahidrofurano (THF), que fue purificado por destilación fraccionada en presencia de H_4LiAl y atmósfera de nitrógeno, para eliminar agua y peróxidos. Otro disolvente empleado fue éter etílico, el cual fue secado sobre $CaCl_2$ durante 48 h.

Reacción de entrecruzamiento

Las reacciones de entrecruzamiento se llevaron a cabo en el interior de pequeños reactores de vidrio de 5 ml de capacidad y cierre hermético.

El procedimiento seguido fue el siguiente: se preparó una disolución del polímero, PVC-OH, en THF (anhidro) de concentración 50 mg/ml y sobre ella se adicionó la cantidad requerida de hexametildiisocianato, en proporción 2:1 (grupos OH del polímero/diisocianato). Inmediatamente se cerró el frasco y se introdujo en un baño termostático a 60° C, sometiendo a

la muestra a agitación durante 1 h. Transcurrido este tiempo la disolución fue vertida sobre un molde inerte y se dejó evaporar el disolvente. Una vez eliminado todo el disolvente, se introdujo el molde en una estufa a 60° C durante 6 h.

La purificación de los polímeros entrecruzados así obtenidos, se realizó mediante extracción en aparato Soxhlet con THF (anhidro) durante 24 h y posterior extracción en aparato Soxhlet con éter etílico (anhidro) durante 24 h. Finalmente los polímeros entrecruzados fueron secados en estufa de vacío a 40° C durante 24 h.

Sobre este procedimiento se realizaron diversos estudios variando el tiempo de reacción, el número de grupos OH presentes en los copolímeros de PVC utilizados, así como la concentración y estructura del agente entrecruzante, con la finalidad de obtener diferentes tipos de redes con distintivo grado de entrecruzamiento y número de grupos OH libres.

Caracterización de los polímeros entrecruzados

Espectroscopía Infrarroja

El estudio infrarrojo de los polímeros entrecruzados, una vez extraídos y secos, se llevó a cabo en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 520, empleando muestras en forma de película de 15-40 μm de espesor, preparadas por disolución de 20 mg polímero en 0,5 ml THF y entrecruzamiento posterior sobre una placa petri de 6 cm de diámetro, en las condiciones descritas con anterioridad.

El registro del espectro infrarrojo del polímero nos permitió realizar un estudio cualitativo de la incorporación del reactivo y un estudio cuantitativo de la misma, mediante el seguimiento de la evolución de determinadas bandas con el tiempo de reacción y la concentración de reactivos.

Para el estudio cuantitativo se empleó una curva de calibrado construida para la banda

del grupo NCO, mediante la medida del área correspondiente a esta absorción. Para ello, se preparó una serie de películas de polímero con concentración de diisocianato perfectamente conocida. Para eliminar la influencia del espesor de dichas películas en la intensidad de la banda, se referenció ésta al área de una absorción característica del polímero, y por lo tanto función del espesor. De esta forma, la curva de calibrado representa la relación S_{2277}/S_{2990} frente a la concentración de grupos NCO, expresada en % molar. Dicho calibrado se muestra en la figura 3.2.

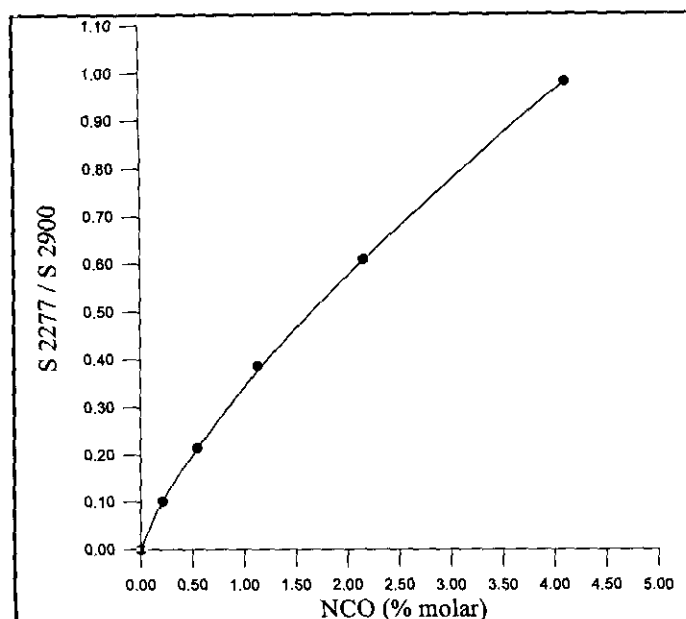


Figura 3.2. Calibrado IR para muestras de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico y entrecruzado con hexametildiisocianato.

Hinchamiento

Los experimentos para la determinación del grado de hinchamiento y del porcentaje de gel de los polímeros entrecruzados se llevaron a cabo mediante el siguiente procedimiento: de acuerdo con el procedimiento de entrecruzamiento descrito previamente, se prepararon probetas circulares de 1,3 cm de diámetro y 0,3 mm de espesor. Las piezas así obtenidas fueron extraídas en un aparato Soxhlet durante 12 h con éter etílico. Tras su secado durante 12 h a 40° C, fueron pesadas (W_0). Seguidamente se realizó su extracción durante 24 h en THF y posteriormente 12 h

en éter etílico. Tras secar las muestras durante 12 h a 40° C, éstas fueron nuevamente pesadas (W_{0E}) y se introdujeron en THF a 40° C durante 48 h. Transcurrido este periodo, las piezas fueron sacadas del disolvente, secadas con suavidad para eliminar el exceso de disolvente superficial y rápidamente pesadas en una cápsula cerrada (W_G), empleado para todo ello un tiempo no superior 30 segundos. Finalmente, las muestras fueron secadas durante 24 h a 60° C. Este procedimiento se realizó por duplicado para cada una de las muestras de polímero entrecruzado.

El tanto por ciento de gel de cada una de las muestras fue calculado, a partir de los datos obtenidos, aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de gel} = \frac{W_{0E}}{W_0}$$

Para el grado de hinchamiento (α), el peso molecular entre nudos (M_c) y la densidad de entrecruzamiento (ν_e), se emplearon las mismas expresiones que las aplicadas en el caso de PVCs entrecruzados mediante alcoxisilanos (cap. II, apdo. II.2.3).

Determinación de las propiedades de los polímeros entrecruzados

Análisis termogravimétrico

Las medidas termogravimétricas de los PVCs entrecruzados, una vez sometidos a extracción y secado, se realizaron en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7. Las curvas TGA se obtuvieron utilizando velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20 y 30° C/min y realizando un barrido de temperaturas entre 50° y 600° C. Los valores de la temperatura de cada salto se obtuvieron a partir del punto de corte entre las tangentes de las pendientes anterior y posterior a dicho salto (Onset). La determinación de la energía de activación de los procesos degradativos se realizó mediante la aplicación del modelo de análisis cinético de Flynn y Wall⁴⁵, descrito en el capítulo II (apdo. II.3.5), a varios porcentajes fijos de pérdida de peso, obteniéndose así una

serie de valores de E_a bastante similares entre sí, de los que se promedia un valor final.

Análisis termodinamomecánico (DMTA)

El análisis dinamomecánico de polímeros se basa en el hecho de que al someter el polímero a un esfuerzo cíclico existe un desfase entre el esfuerzo aplicado a la muestra y la deformación que experimenta el sistema, debido a su carácter viscoelástico. El cociente entre esfuerzo y deformación se denomina módulo, que en este caso resulta ser una magnitud compleja. Dicho módulo puede descomponerse en una componente elástica, en fase con el esfuerzo, denominada módulo de almacenamiento o E' , y una componente viscosa, desfasada, conocida como módulo de pérdida o E'' . El cociente entre ambas componentes es la tangente del ángulo de desfase, $\tan \delta$, y expresa la relación entre la energía almacenada y disipada por el material.

El estudio del comportamiento dinamomecánico de los PVC-OH entrecruzados se realizó en un analizador termodinamomecánico Polymer Laboratories DMTA MKII. Los ensayos se llevaron a cabo en tensión a fuerza constante con un sistema de reducción de fuerza, empleando frecuencias de 3, 5 10 y 30 Hz, y con un barrido de temperaturas de 30 a 120°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Las muestras se prepararon por troquelado de probetas rectangulares sobre filmes de polímero entrecruzado de 100-120 μm de espesor, siendo éstos preparados en moldes de teflón, siguiendo el procedimiento general de entrecruzamiento descrito con anterioridad.

Ensayos de tracción

El estudio de las propiedades mecánicas en tracción de los polímeros entrecruzados se llevó a cabo en el mismo equipo y condiciones experimentales que en el caso de los PVCs modificados con alcohol *p*-mercaptobencílico. Los ensayos se llevaron a cabo a T_{amb} y a 90°C,

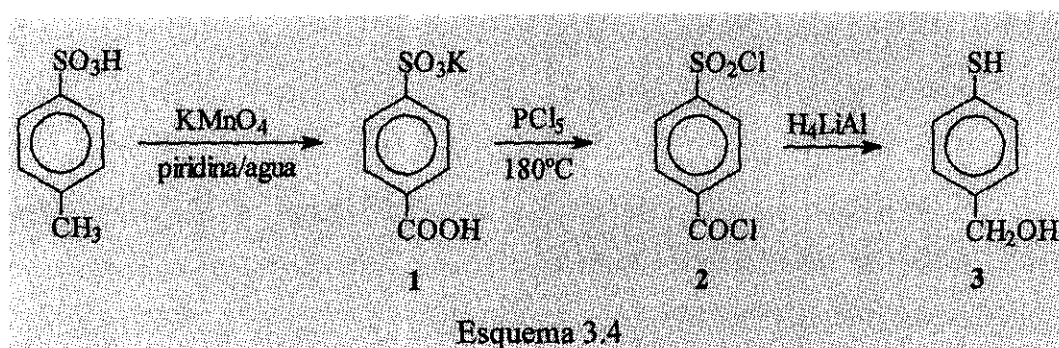
obteniendo datos de tensión en rotura, alargamiento a la rotura y módulo de Young.

La preparación de las muestras para esos ensayos fue la siguiente: sobre láminas del polímero entrecruzado, obtenidas en moldes de teflón siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad, se cortaron probetas tipo halterio de 0,1 - 0,2 mm de espesor y 2 mm de anchura en la zona de alargamiento. En el caso de las medidas realizadas a 90° C las probetas fueron previamente termostatizadas a dicha temperatura. En cada muestra se ensayaron un mínimo de 4 probetas.

III.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.3.1 Síntesis de alcohol *p*-mercaptobencílico

La ruta sintética que se muestra en el esquema 3.4, nos ha permitido la obtención un reactivo para la sustitución nucleófila de PVC altamente selectivo y eficaz. Como se ha descrito en la parte experimental, en cada uno de los tres pasos de que consta el proceso de síntesis se han obtenido rendimientos superiores a un 60%.



El primer paso consiste en la oxidación del ácido *p*-toluensulfónico a ácido *p*-sulfobenzóico, que se obtiene en forma de sal potásica. Como es habitual en este tipo de reacciones, es necesario el empleo de un gran exeso de agente oxidante que garantice la completa oxidación del producto de partida y el rendimiento es moderadamente alto (60%). Por contra, la separación y purificación del producto final **1** es muy sencilla. En cualquier caso, este paso se puede obviar, pues recientemente el compuesto **1** ha aparecido como producto comercial. El segundo paso supone la transformación de éste en el correspondiente dicloruro de diácido (**2**), por reacción con un agente clorante, el PCl_5 . El rendimiento en este caso es muy alto, alcanzando el 90%. El último paso, la reducción del producto **2** a alcohol *p*-mercaptobencílico (**3**), es un paso crítico, pues en las condiciones de reacción empleadas, el alcohol bencílico que se forma puede ser fácilmente reducido a metilo. Por este motivo es necesario verificar regularmente el avance de la reacción, deteniéndola en el momento preciso en el que el balance [dicloruro de

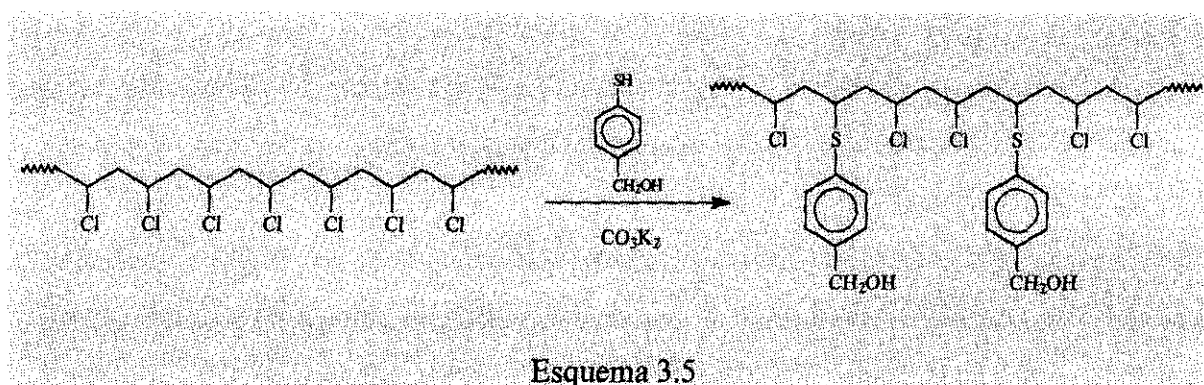
diácido/alcohol/metilo] sea más favorable para la obtención del alcohol. Esto supone el sacrificio de parte del rendimiento de la reacción, pero a pesar de ello se alcanzan rendimientos superiores al 60%.

En resumen, podemos concluir que la ruta de síntesis planteada para la obtención del alcohol *p*-mercaptobencílico permite, de forma sencilla y mediante procesos ampliamente conocidos, sintetizar dicho producto con rendimientos aceptables y un alto grado de pureza.

III.3.2 Reacciones de modificación de PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico

Cinética de modificación

Se ha estudiado la sustitución nucleófila de los cloros del PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico en disolución en presencia de carbonato potásico, empleando diversas condiciones de reacción, con el fin de optimizarla y obtener un proceso rápido, controlable y que transcurra en ausencia de reacciones secundarias. En el esquema 3.5 se describe la reacción de modificación.



Esquema 3.5

En la figura 3.3 se recogen los resultados más importantes de este estudio. En ella representa la evolución del grado de modificación del PVC frente al tiempo, en función de la temperatura, la concentración de reactivos y el disolvente empleado. En esta figura se observa

primeramente que, en todos los casos, existe una etapa inicial rápida seguida de una más lenta, hasta alcanzar una zona en la que la conversión se mantiene prácticamente constante con el tiempo. En segundo lugar, a igualdad del resto de condiciones experimentales (curvas a y b), en presencia de un disolvente más polar, la reacción transcurre con mayor rapidez y se alcanzan mayores conversiones, lo que puede explicarse tanto por la mayor solubilidad del carbonato, como del tiolato que se forma por reacción del tiol con aquel.

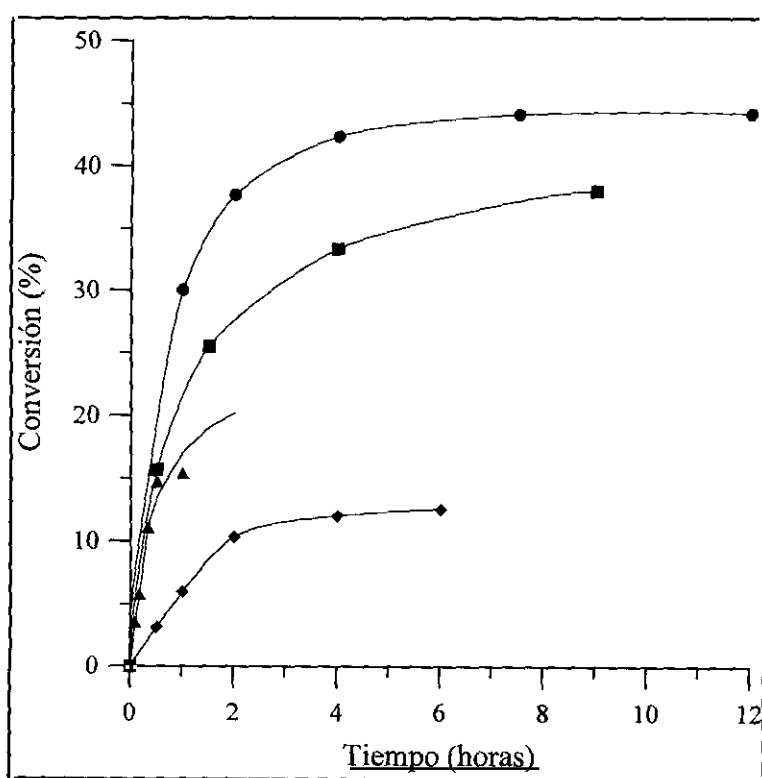


Figura 3.3. Cinéticas de modificación en disolución de PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico: a) ◆ ciclohexanona 45°C, [tiol]/[PVC] = 0,5; b) ▲ DMF 45°C, [tiol]/[PVC] = 0,5; c) ■ ciclohexanona 60°C, [tiol]/[PVC] = 1; d) ● DMF 45°C, [tiol]/[PVC] = 1.

Por otro lado, si se comparan reacciones con distinta concentración de reactivos (curvas b y d), se puede observar que la velocidad inicial es independiente de dichas concentraciones, pero que la conversión final alcanzada es función de éstas, siendo mayor cuanto mayor es la concentración del tiol. Esto nos viene a indicar que dicha etapa inicial no está controlada por la concentración de tiolato, sino por el número de cloros más reactivos del polímero, que es igual en ambos casos. Finalmente, comparando las curvas c y d, se aprecia que predomina el efecto

de la polaridad del disolvente sobre el efecto de la temperatura. Esto es justificable ya que, una vez que se ha establecido que a igualdad de concentraciones la solubilidad del carbonato y del nucleófilo es la que marca las diferencias cinéticas, es lógico considerar que los cambios en la polaridad del disolvente tengan mayor repercusión en la solubilidad de compuestos de carácter inorgánico, que ligeros cambios en la temperatura de la reacción.

En resumen, la reacción de sustitución nucleófila de PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico nos permite obtener PVCs modificados (PVC-OH) en un amplio rango de conversiones y en cortos tiempos de reacción. Una vez finalizado el estudio de la reacción, se seleccionó la cinética b para la preparación de la mayor parte de los polímeros, pues nos permitió alcanzar conversiones de hasta un 20 % en muy cortos tiempos de reacción, en condiciones suaves y con un considerable ahorro de reactivo.

Composición química

Como ya se ha descrito en la parte experimental, la composición química de los polímeros modificados se determinó mediante RMN-¹H. En la tabla 3.1 se recogen los desplazamientos químicos obtenidos para cada una de las funciones presentes en el PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico. En la figura 3.4 se muestra los espectros de RMN-¹H de varios PVC-OH, junto a los del PVC de partida y del alcohol *p*-mercaptobencílico. En ella se puede apreciar que, respecto al espectro del tiol puro, en los espectros de los polímeros modificados existe un ligero desplazamiento de las señales correspondientes a dicho reactivo a menor campo. Estos desplazamientos son habituales en el injerto de moléculas sencillas en polímeros, pues el entorno macromolecular que rodea al injerto puede tener efectos diversos sobre su espectro RMN. En cualquier caso, se aprecia claramente que la intensidad relativa de estas señales aumenta al hacerlo el grado de modificación del polímero. Obviamente, la señal correspondiente al protón del tiol no aparece en los espectros de los PVC-OH, pues la reacción de sustitución supone su eliminación.

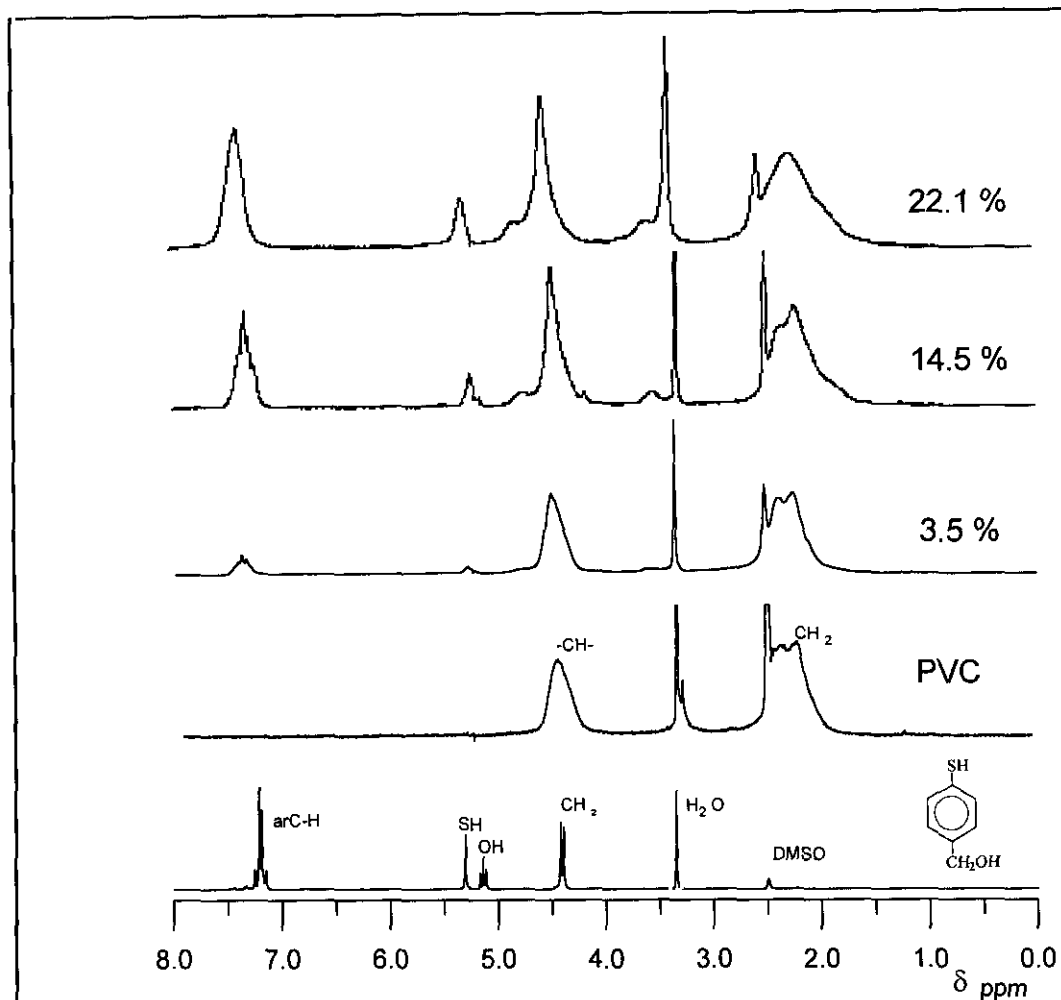


Figura 3.4. Evolución del espectro RMN-¹H con el grado de conversión, para PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico.

Tabla 3.1. Desplazamientos químicos en RMN-¹H de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico.

Función	CH ₂ (cadena)	CHS (CISCI)	CHS (SSCI)	CHCl* (CICICI)	CHCl (CICIS)	CHCl (SCIS)	OH	ArC-H
Desplazamiento (δ ppm)	2.20	3.54	3.74	4.50	4.74	4.97	5.24	7.32

* Dentro de esta banda se encuentra la señal correspondiente al CH₂ del grupo CH₂OH

Por otro lado, se puede observar que la señal correspondiente a los protones metilénicos del grupo -CH₂OH (4.40 ppm) queda completamente solapada por las bandas correspondientes a los protones metínicos -CHCl- de las triadas CICICI (4.20 - 4.65 ppm), lo que se ha tenido en

cuenta a la hora del cálculo de la composición, como ha quedado expresado en la parte experimental.

De igual forma, se aprecia claramente la aparición de otras nuevas bandas en los polímeros modificados. Estas corresponden a protones metínicos -CHCl- de triadas ClCIS y SCIS (4.74 y 4.97 ppm, respectivamente), mientras que la banda correspondiente a los protones metínicos -CHSR- de triadas X₂SX (con X= S, Cl), aparece a 3.60 ppm y se encuentra parcialmente solapada por la señal del disolvente.

Microestructura

En la figura 3.5 se muestra la evolución del espectro RMN-¹³C del PVC con el grado de modificación. Como ya ha sido descrito ampliamente por López y col.^{57,61,63}, las nuevas bandas que aparecen en la región entre 60.0 - 62.0 ppm se asignan a carbonos metínicos -CHCl de triadas ClCIS (~ 60.0 ppm) y SCIS (~ 61.5 ppm), junto con una banda, denominada X, correspondiente también a triadas ClCIS, que se encuentra situada entre las señales de los carbonos metínicos -CHCl- de las triadas sindiotácticas ClCICl. Este hecho ha sido considerado a la hora de la realización de los cálculos sobre estos espectros. El resto de bandas que aparecen en la zona de carbonos metínicos son: 57.5 ppm, triadas ClCICl isotácticas; 58.4 ppm triadas ClCICl heterotácticas; 59.0 ppm triadas sindiotácticas.

Por otro lado, en la zona de los carbonos metilénicos (49.0 - 44.0 ppm) se observa también la aparición de nuevas señales como consecuencia de la modificación. De acuerdo con los trabajos anteriormente citados, han sido asignadas a los carbonos metínicos (47.0 - 46.0 ppm) y metilénicos (45.5 - 44.0 ppm) de triadas X₂SX (con X= S, Cl).

Los resultados del cálculo de la distribución de triadas realizado sobre estos espectros, tal y como se encuentra descrito en la parte experimental, aparecen recogidos en la tabla 3.2. En base a estos datos se puede afirmar que, mientras que la reacción de injerto produce una

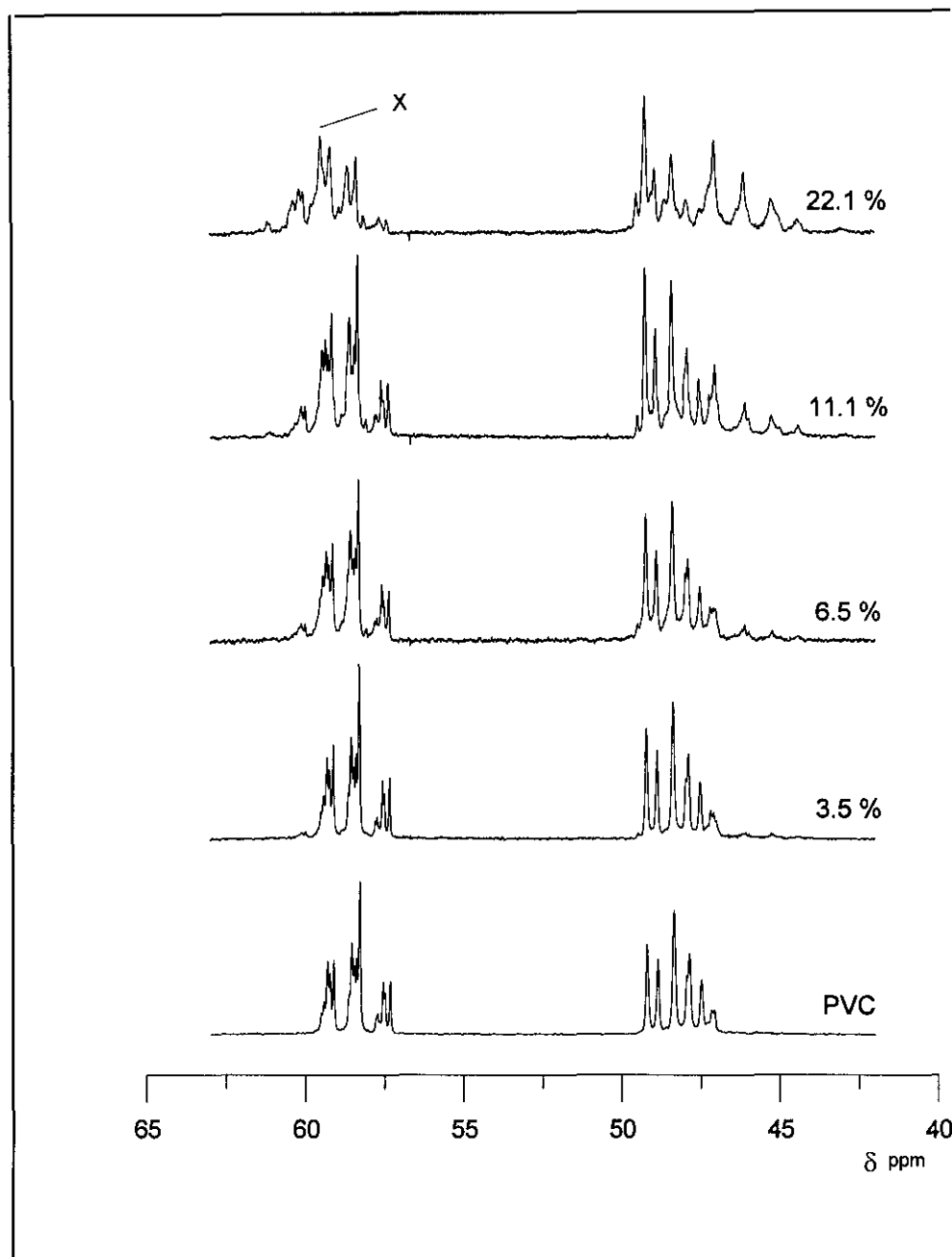


Figura 3.5. Evolución del espectro RMN- ^{13}C con el grado de conversión, de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico.

disminución del porcentaje de triadas CICICI iso y heterotácticas, el porcentaje de triadas sindiotácticas permanece prácticamente constante. Por lo tanto, se puede afirmar que, como ya se ha descrito en multitud de trabajos anteriores, son aquellos los cloros sobre los que tiene lugar la reacción de sustitución.

Tabla 3.2. Distribución composición de triadas de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico, obtenida por RMN-¹³C.

Conversión (%)	CICICI			Total CICICI (%)	CICIS (%)	SCIS (%)
	I (%)	H (%)	S (%)			
0	19.4	49.8	30.6	100	-	-
3.5	17.3	47.5	29.6	94.4	5.6	-
6.5	15.0	41.5	27.6	84.1	10.4	-
11.1	12.3	38.9	27.6	78.8	13.3	1.0
13.1	11.0	34.3	27.5	72.8	15.9	1.2
22.1	4.9	24.7	28.4	58.0	25.3	1.9

Estos resultados sobre la evolución de la estereoregularidad (% triadas CICICI iso, sindio y heterotácticas) y de la distribución de composición (% triadas CICICI, CICIS y SCIS), se correlacionan perfectamente con los encontrados recientemente en la modificación de PVC con tiofenolato sódico, tionaftolato sódico, tiocresolato sódico y otros.^{57,61,63} En la figura 3.6 se muestra de forma comparativa la evolución de la distribución de composición con el grado de conversión, de los datos obtenidos en el presente estudio y los obtenidos en trabajos anteriores. En éstos se realizó un estudio por espectroscopía de correlación inversa heteronuclear de doble dimensión ¹³C-¹H de los copolímeros obtenidos por modificación y de los homopolímeros de cada uno de los comonómeros, que por razones de brevedad no describimos en profundidad, lo que permitió deducir que la distribución de las unidades sustituidas en el polímero era al azar. En el presente trabajo no hemos realizado un estudio tan completo, pero por analogía con los anteriores suponemos que la distribución de unidades CH₂-CHS(C₆H₄)CH₂OH en los polímeros modificados es al azar. Este supuesto es de gran importancia a la hora del cálculo del peso

molecular entre nudos de las redes que obtendremos posteriormente.

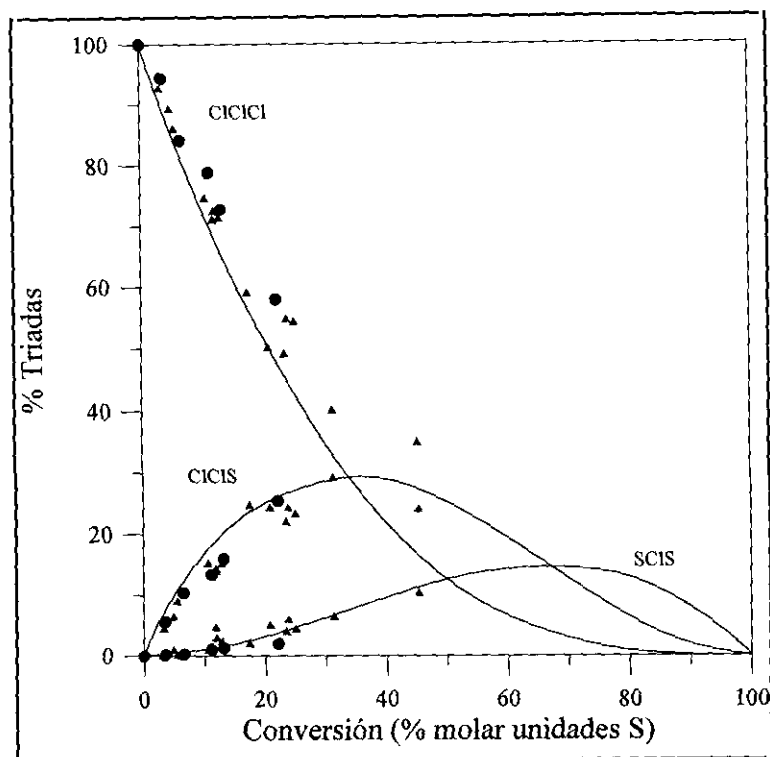


Figura 3.6. Distribución de triadas CICICI, CICIS y SCIS, en función de la composición molar.— distribución al azar de los comonomeros; los símbolos representan los datos experimentales obtenidos por RMN.¹³C: ● PVC modificado con alcohol *p*-mecaptobencílico. ▲ PVC modificado con otros tioles aromáticos en trabajos anteriores.

Estudio calorimétrico

En la figura 3.7 se muestran, a título de ejemplo, los termogramas de DSC de PVC y varios PVCs con distinto grado de modificación, obtenidos en las condiciones que se indican en la parte experimental. Se puede observar a grandes rasgos que la sustitución de cloros por grupos tiolato de *p*-bencilalcohol produce un aumento de la temperatura de transición vítrea, T_g . En la figura 3.8 se muestra la evolución de la temperatura de transición vítrea con el grado de modificación para polímeros modificados con este reactivo y con *p*-tiocresol. De acuerdo con estudios realizados en paralelo^{58,59, 60}, la modificación de PVC con moléculas análogas al *p*-mercaptobencil alcohol, como son tiofenol, *p*-tiocresol y otras, da lugar a una disminución de

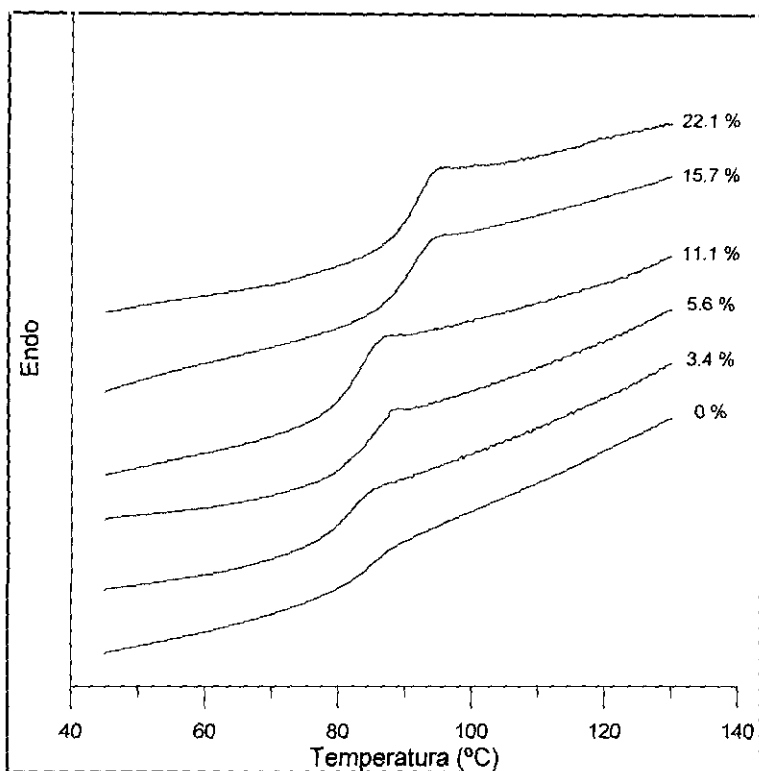


Figura 3.7. Evolución en función del grado de conversión del termograma de DSC, de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico

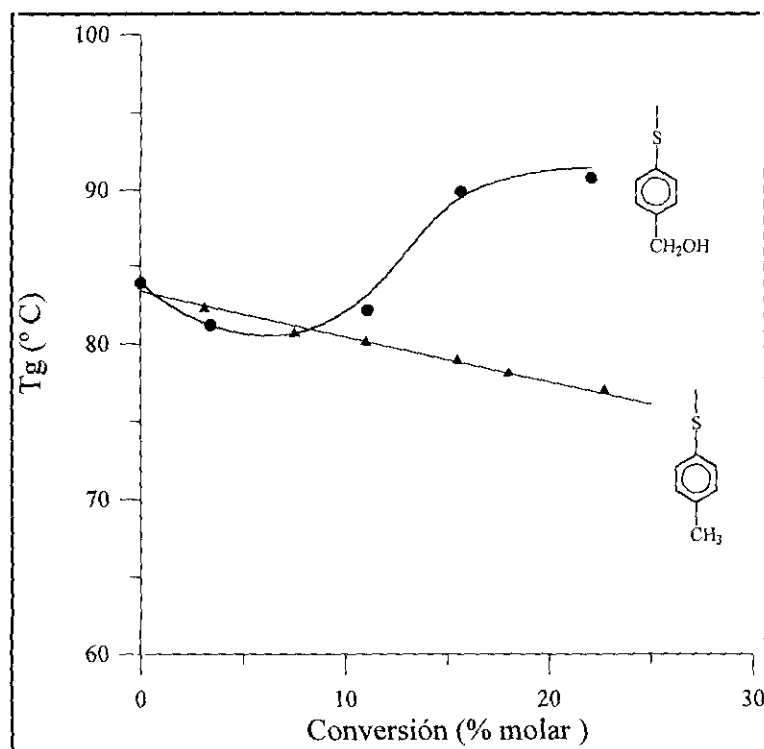


Figura 3.8. Evolución de la temperatura de transición vítrea con el grado de conversión, de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico (●) y con tiocresol (■).

la T_g del copolímero al aumentar el grado de sustitución. Este es un comportamiento normal que corresponde al efecto causado, por un lado, por la disminución del número de cloros, y por tanto de las interacciones en el polímero y, por otro lado, por la introducción en la cadena macromolecular de un grupo voluminoso que tiende a separar las cadenas, de forma que el aumento entrópico del sistema conduce a un menor valor de la T_g .

Sin embargo, se puede observar en la misma figura que, en el caso del PVC-OH, a partir de conversiones entorno al 5 % existe una desviación respecto a este comportamiento, de forma que la T_g tiende a aumentar. Esto se ha justificado por la aparición de interacciones de tipo físico, — con toda probabilidad puentes de hidrógeno—, entre los grupos $-CH_2OH$ del PVC-OH con un grado de modificación suficiente para que dichos grupos se encuentren a distancias que permitan dicha interacción. Esta deberá ponerse de manifiesto necesariamente en otras características y propiedades del polímero, como se verá más adelante.

Por otro lado, la existencia de un único valor de T_g en cada muestra, viene a confirmar los datos microestructurales obtenidos por RMN, que indicaban la ausencia de bloques en el copolímero y su carácter bernouillano, es decir, con una distribución al azar.

Peso molecular

La determinación del peso molecular de los polímeros modificados se realizó, como se ha descrito en la parte experimental, mediante medidas de difusión de luz que permiten la construcción de diagramas como el que se muestra en la figura 3.9, conocido como diagrama de Zimm.

En los estudios anteriores realizados hasta el momento con otros reactivos^{61,65} sobre este punto, como tiofenol o *p*-tiocresol, se ha demostrado, bien mediante difusión de luz u otras técnicas (osmometría de membrana, GPC), que la reacción de sustitución nucleófila de PVC con tioles aromáticos transcurre en ausencia de reacciones secundarias de degradación o

entrecruzamiento, por lo que el peso molecular de los polímeros modificados se ajustaba al predicho teóricamente a partir del PVC de partida.

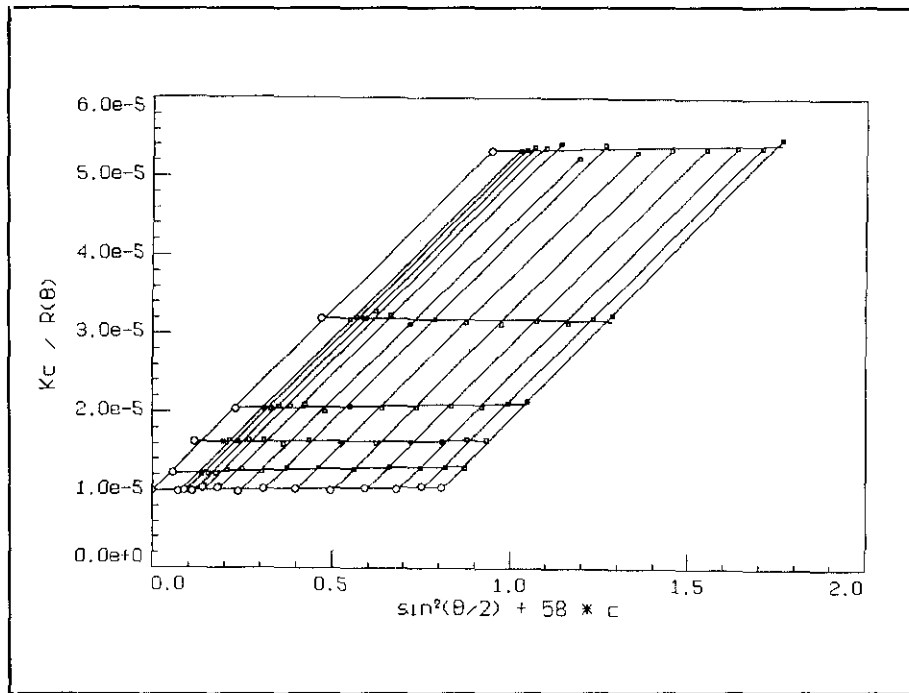


Figura 3.9. Ejemplo de diagrama de Zimm obtenido por medidas de difusión de luz para un PVC-OH 11.1%

En la figura 3.10 se muestra la evolución teórica y experimental del \bar{M}_w con el grado de conversión de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico. En ella se puede observar como, a partir de conversiones entorno a un 5 %, existe una clara desviación entre el valor teórico y el determinado experimentalmente, siendo ésta más acentuada cuanto mayor es el grado de modificación del polímero, como sucedió con los valores de T_g . Puesto que las muestras empleadas fueron completamente solubles y su caracterización demostró la ausencia de procesos degradativos u otros que conduzcan a la formación de entrecruzamientos químicos, es necesario volver a considerar aquí la existencia de asociaciones de tipo físico, como las interacciones por puente de hidrógeno que se postularon en el estudio calorimétrico. Esto justificaría que al aumentar el número de OH en el polímero la desviación respecto al valor teórico sea mayor, pues aumentará el número de posibles interacciones.

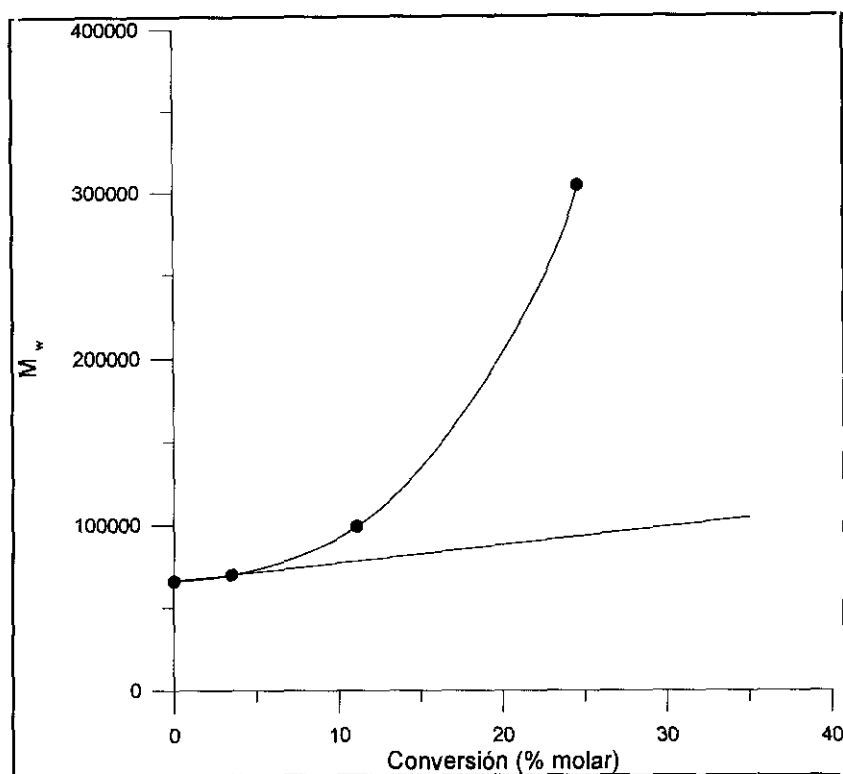


Figura 3.10. Evolución del peso molecular promedio en peso frente al grado de modificación, de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico. Evolución teórica (—). Evolución experimental (●).

Resumiendo todo lo expuesto en los apartados anteriores, podemos concluir diciendo que el estudio de la reacción de modificación de PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico nos ha permitido obtener polímeros modificados a base de PVC, funcionalizados con grupos OH, en un amplio rango de conversiones, de forma controlada y con ausencia de reacciones secundarias, de forma que la caracterización de estos PVC-OH nos ha permitido conocer perfectamente su composición y su distribución composicional.

Por otro lado, el estudio microestructural de los polímeros modificados, junto con los datos calorimétricos de éstos, permite afirmar que la reacción de sustitución transcurre por un mecanismo idéntico al descrito anteriormente en la bibliografía, dando lugar a la formación de un copolímero de distribución al azar.

Además, se ha apreciado la existencia de interacciones intermoleculares por medio de los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ injertados, lo que se reflejará posteriormente en las propiedades de los polímeros modificados.

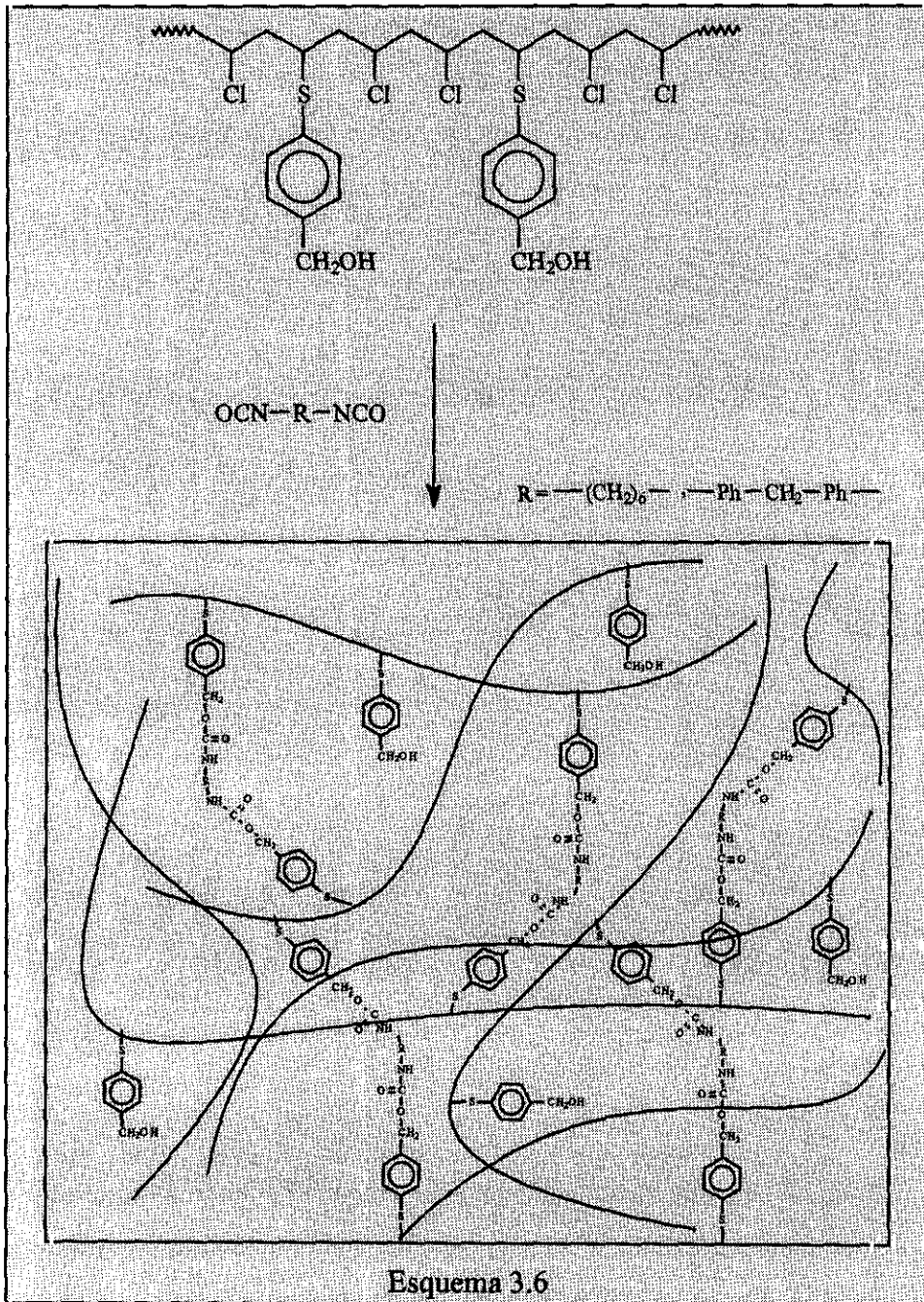
III.3.3 Reacciones de entrecruzamiento de los PVC-OH

Cinética de entrecruzamiento de PVC-OH

El seguimiento de la reacción entre los grupos hidroxilo del PVC modificado con *p*-mercaptobencil alcohol (PVC-OH) y los grupos isocianato del hexametilendiisocianato (HMDI), para dar lugar al entrecruzamiento del polímero, se llevó a cabo mediante el estudio de la evolución de determinadas bandas en los espectros IR de las muestras, durante su entrecruzamiento. En el esquema 3.6 se encuentra descrita la reacción que da lugar al entrecruzamiento.

En la figura 3.11 se muestran comparativamente los espectros del PVC (I), de un PVC-OH (II) y del mismo PVC-OH entrecruzado con HMDI (III), señalándose en ellos las bandas más significativas. En la figura se puede apreciar que el injerto de *p*-mercaptobencil alcohol en el PVC produce la aparición de nuevas bandas en el espectro IR, siendo las más significativas las situadas a 3597 cm^{-1} (tensión -OH libre), 3420 cm^{-1} (tensión -OH asociado), 3032 cm^{-1} (tensión arC-H), 1601 y 1494 cm^{-1} (arC-C), 1041 y 1017 cm^{-1} (tensión C-O) y 805 cm^{-1} (δ_{oop} arC-H). Por otro lado, durante el entrecruzamiento del polímero anterior, se puede apreciar en la figura que, la adición de HMDI y su reacción con los grupos hidroxilo del PVC-OH, da lugar a la formación de nuevas especies, lo que se ve reflejado en su espectro IR por la aparición de las bandas a 3440 cm^{-1} (tensión N-H), 2277 cm^{-1} (tensión -NCO), 1729 cm^{-1} (tensión C=O, Amida I), 1527 cm^{-1} (δNH y tensión simétrica C=O, Amida II) y 775 cm^{-1} ($\gamma\text{ CH}_2$, rocking).

En la figura 3.12 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de determinadas partes del espectro IR durante el entrecruzamiento de un PVC-OH con HMDI. En base a esto, el empleo de una curva de calibrado apropiada ha permitido el estudio cinético de la reacción de



entrecruzamiento. En la misma figura se aprecia una progresiva disminución de la banda de los grupos isocianato que responde a la aparición y crecimiento de la banda Amida I. En la zona del espectro situada entre $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ el solapamiento y amplitud de las señales impide su empleo con fines de cuantificación, pero se puede observar la progresiva aparición de la banda correspondiente a la tensión N-H. Por tanto, se seleccionó una banda bastante sensible y aislada, la situada a 2277 cm^{-1} (tensión -NCO), para construir dicha curva de calibrado según ha quedado descrito en la parte experimental. De esta forma, la evolución del entrecruzamiento con el tiempo fue seguida en función de la desaparición de grupos isocianato empleados.

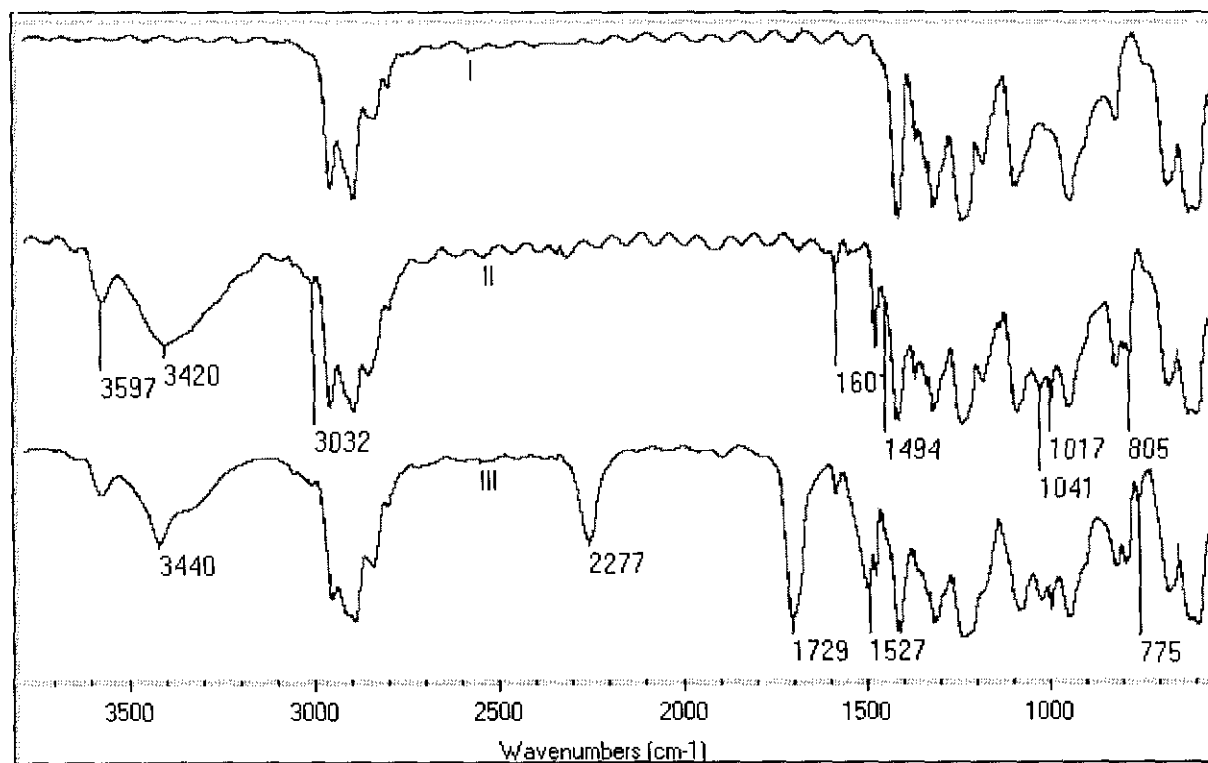


Figura 3.11. Comparación de los espectros de PVC (I), PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencilico 6.5 % (II) y de este polímero entrecruzado con HMDI (III).

Se ha estudiado el entrecruzamiento de distintos PVC-OH con diferentes porcentajes de HMDI. La nomenclatura seguida a la hora de identificar las muestras entrecruzadas se basa en indicar primeramente el % molar de OH presente en el polímero, seguido del % molar de grupos isocianato adicionados, es decir, PVC-OH $x\%$ NCO $y\%$, o en una forma aun más abreviada, PVC-OH x E y . Es importante resaltar aquí, que en todas las representaciones se referirá el grado

de entrecruzamiento, o conversión de la reacción, al % de grupos NCO, que no debe confundirse con el porcentaje de diisocianato.

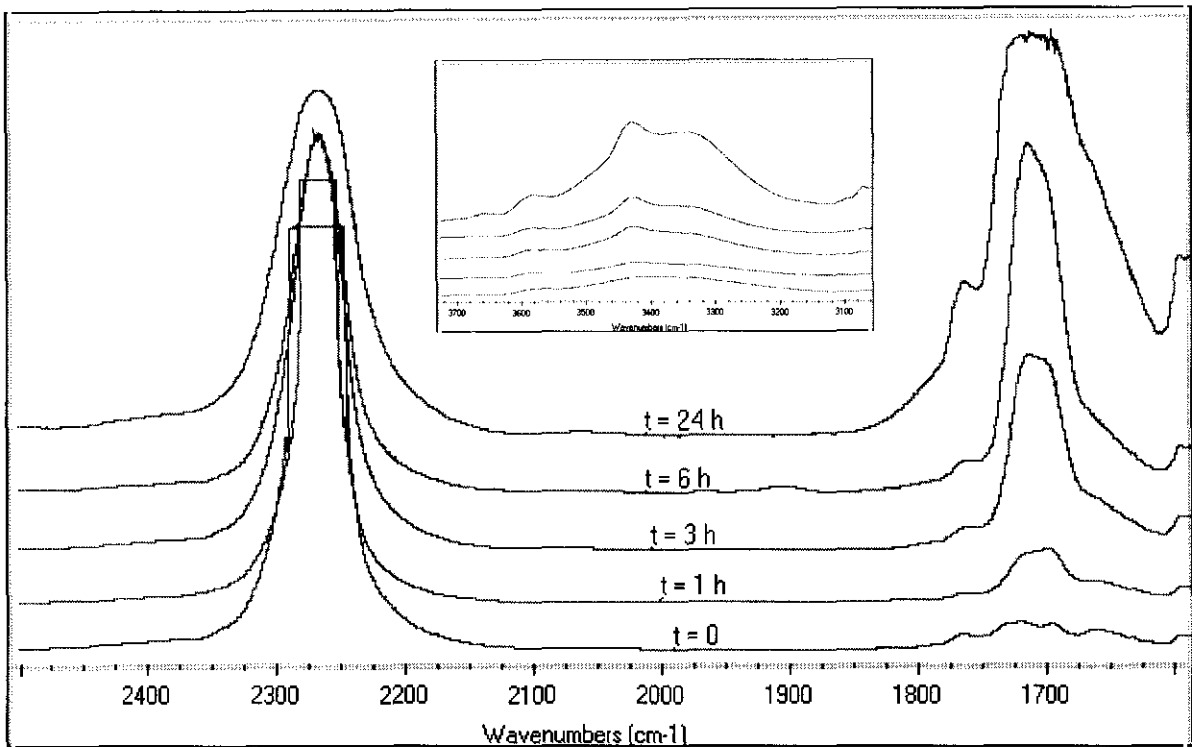


Figura 3.12. Evolución del espectro IR durante el entrecruzamiento de la muestra PVC-OH 13.1 E 13.1

En la figura 3.13 se representa, para la muestra PVC-OH 13.1 E 13.1, la evolución del entrecruzamiento con el tiempo, expresado como grado de conversión de la reacción a partir de la concentración de grupos isocianato. En dicha figura se observa que la mayor parte de la reacción transcurre durante la etapa en disolución y que, una vez que la muestra es transformada en forma de película por evaporación del disolvente, la reacción en estado sólido transcurre con mayor lentitud.

Además, hemos comprobado que, tanto en el caso de muestras con bajo porcentaje de grupos hidroxilo, como en el de muestras con alto contenido en HMDI, solo se alcanzan valores próximos al 100% de conversión tras largos tiempos de reacción, si bien en 6 h se alcanzan conversiones entorno al 90 %. Esto se ha explicado en base a que, para que la reacción tenga lugar, es necesario que existan dos grupos hidroxilo suficientemente próximos.

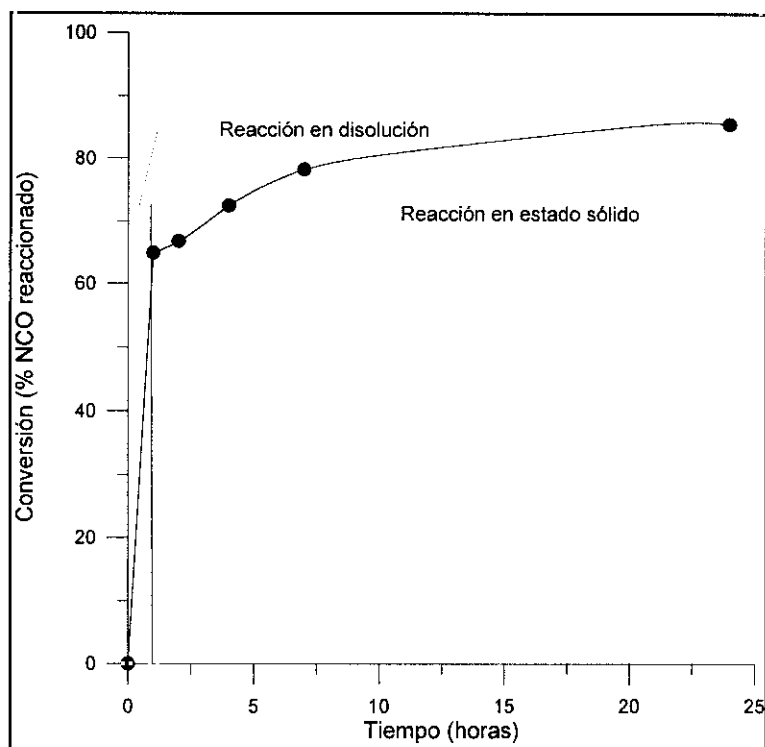


Figura 3.13. Cinética de entrecruzamiento de la muestra PVC-OH 13.1 E 13.1

En la figura 3.14 se muestra el grado de conversión alcanzado en la reacción de entrecruzamiento de PVC-OH 7.3% en presencia de distintos porcentajes de HMDI. En ella se aprecia claramente que, si existe un exceso molar de grupos OH respecto a los grupos isocianato, la reacción transcurre con mayor rapidez, alcanzándose prácticamente el 100% de conversión. Sin embargo, al hacerse menor dicho exceso, el valor final de la conversión disminuye.

Por consiguiente hay que considerar que, tanto en el caso de un bajo porcentaje de OH, como en el de alto porcentaje de NCO, transcurrido un 80-90 % de la reacción, el número de OH es ya muy pequeño, y, debido a que la reacción tiene lugar en estado sólido, la probabilidad de que estos grupos se encuentren también lo es. Por este motivo, a la hora de seleccionar el reactivo entrecruzante se consideró conveniente el empleo de un compuesto en el que existieran dos grupos funcionales de gran reactividad frente a alcoholes, separados por una cadena larga y flexible, como es el hexametildiisocianato, cuya movilidad facilitara el encuentro de los grupos

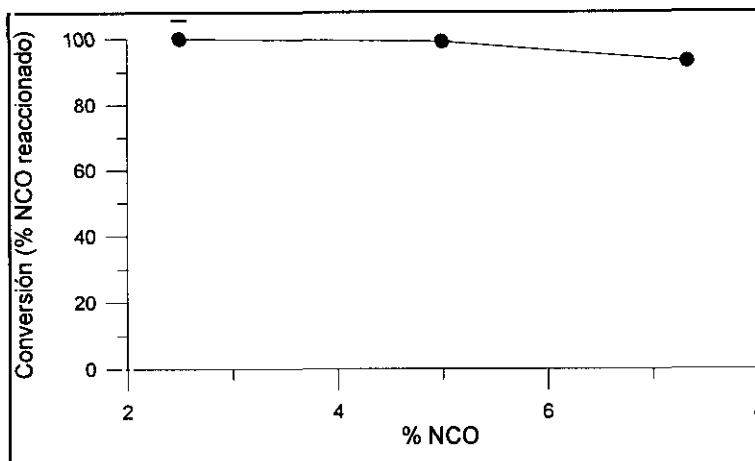


Figura 3.14. Grado de conversión alcanzado en la reacción de entrecruzamiento en función de la concentración inicial de grupos isocianato, de un PVC-OH 7.3% entrecruzado con distintos porcentajes de HMDI.

reaccionantes. Sin embargo, este factor no ha sido suficiente como para obtener porcentajes de un 100 % de reacción en tiempos cortos y condiciones suaves. En ensayos realizados utilizando difenilendiisocianato como agente entrecruzante se ha observado que, aunque la reacción es inicialmente más rápida, el grado de entrecruzamiento final es igual o menor que en el caso del empleo de HMDI, pues la mayor rigidez de la molécula poliaromática dificulta la reacción en estado sólido.

Una posible solución a este efecto no deseado, consistió en intentar alargar el tiempo de reacción en disolución, pero se observó que el empleo de tiempos superiores a 1 h da lugar a la gelificación de la muestra, imposibilitando un tratamiento posterior. Una segunda opción fue el aumento de la temperatura del entrecruzamiento en estado sólido hasta una temperatura cercana a la T_g del polímero, consiguiendo así una relajación del sistema. Aunque se ha comprobado que, como muestra la figura 3.15, la reacción a 80°C es más rápida, la diferencia de conversión entre las reacciones a 60 y 80°C a cortos tiempos de reacción es pequeña. Sin embargo a largos tiempos si se observan mayores diferencias, pero el empleo de tiempos largos a altas temperaturas, además de poco práctico, da lugar a la aparición de cierto grado de degradación en el polímero. En conclusión, la dificultad para alcanzar grados de conversión cercanos al 100% se ha interpretado en base a que el progresivo entrecruzamiento conlleva un aumento de la rigidez del

sistema, y en consecuencia de su T_g , reduciéndose la movilidad del sistema.

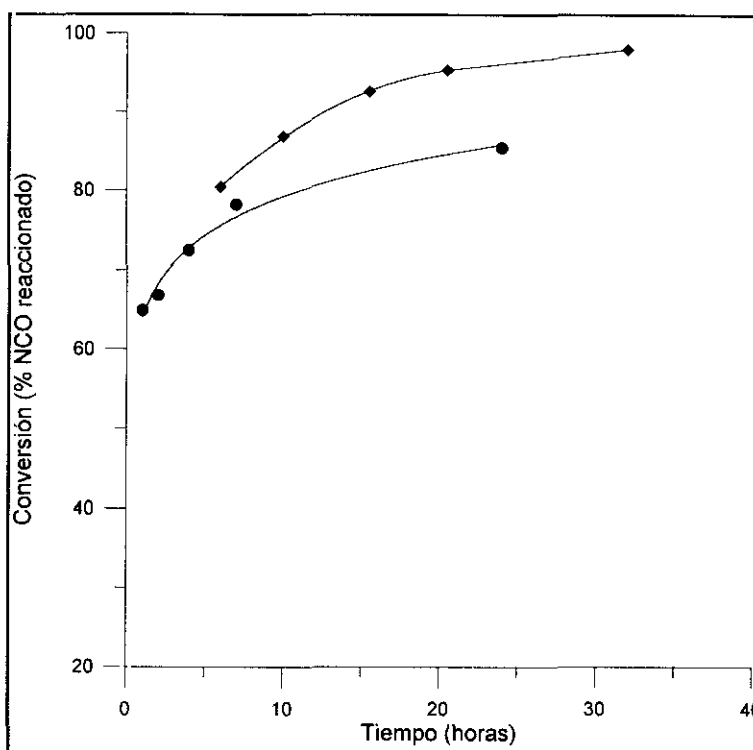


Figura 3.15. Evolución del grado de conversión de la reacción de entrecruzamiento frente al tiempo. ◆ PVC-OH 6.5 E 6.5 entrecruzado a 80°C; ● PVC-OH 13.1 E 13.1 entrecruzado a 60°C.

Por lo tanto, se ha preferido sacrificar esta diferencia entre el rendimiento teórico y el experimental de la reacción de entrecruzamiento, en beneficio de la homogeneidad y estabilidad térmica de las muestras.

Cinética de entrecruzamiento con PVC-OH comercial

Con la finalidad de evaluar el grado de reactividad o eficacia de nuestro polímero en el entrecruzamiento con diisocianatos, se ha comparado la cinética de esta reacción para el PVC-OH y para un PVC comercial con grupos hidroxilo. En concreto, el polímero seleccionado ha sido el terpolímero [cloruro de vinilo (91%)-alcohol vinílico (6 %)-acetato de vinilo (3%)], de Scientific Polymer Products Inc. (Canadá)⁶⁶. Las características de este terpolímero, suministradas por el proveedor, $M_w = 70000$, $\rho = 1.39$ y $T_g = 79^\circ\text{C}$, son en principio muy

similares a las de nuestro PVC-OH.

En la figura 3.16 se muestra la evolución frente al tiempo del grado de conversión de la reacción de entrecruzamiento, expresado éste como % de grupos NCO reaccionados. En ella se compara dicha cinética para el terpolímero (VC-VA-VAc) con la de un PVC-OH 6.5%, procediendo en ambos casos a implicar en la reacción a la totalidad de los grupos hidroxilo presentes en el polímero. Se puede apreciar que existe una marcada diferencia entre ambas cinéticas, siendo la del PVC-OH claramente más rápida y eficaz.

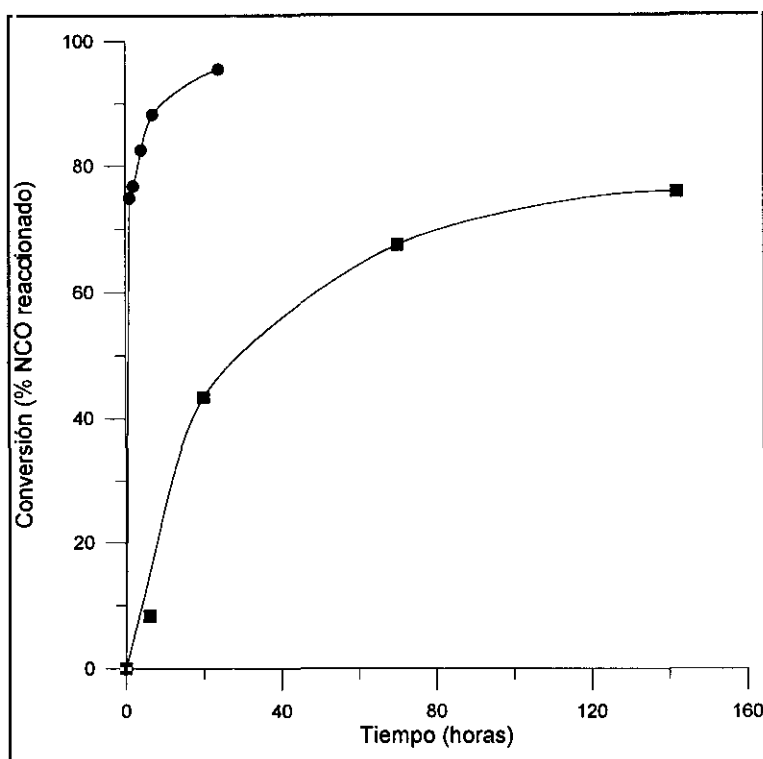


Figura 3.16. Cinética de entrecruzamiento con hexametildiisocianato a 60°C. ● PVC-OH 6.5 E 6.5 %; ■ Terpolímero (VC-VA-VAc) E 6 %.

Este resultado está de acuerdo con la distinta reactividad de los grupos hidroxilo presentes en ambos polímeros. Los hidroxilos del PVC-OH tienen carácter primario y se encuentran alejados de la cadena principal por el grupo tiofenolato, que actúa como espaciador. En el caso de los grupos OH de la unidad VA del terpolímero, se encuentran directamente unidos a la cadena macromolecular y tienen carácter secundario. Por lo tanto, en función de su mayor acidez

y menor impedimento estérico, los hidroxilos del PVC-OH serán mas reactivos que los del terpolímero, como de hecho se comprueba en la práctica.

Por lo tanto, podemos afirmar que el policloruro de vinilo modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico tiene un mejor comportamiento frente a la reacción de entrecruzamiento con diisocianatos, en comparación con otros PVC-OH con alcoholes vinílicos comerciales.

Por otro lado, mientras que se conoce la microestructura del PVC-OH obtenido por modificación química del PVC, en el caso del PVC-OH comercial, desconocemos su distribución de composición. Los grupos OH que incorpora este último polímero creemos que provienen de la hidrólisis de los grupos acetato de un copolímero poli(cloruro de vinilo-acetato de vinilo). Aún conociendo la distribución de este copolímero, tras la hidrólisis sería necesario volver a determinarla, pues se desconoce que grupos acetato se han hidrolizado para dar lugar a la aparición de nuevos grupos OH.

Dimensiones de la red

Con la finalidad de conocer las dimensiones de las redes obtenidas, se realizaron una serie de experimentos de hinchamiento de los polímeros entrecruzados. De acuerdo a lo descrito en la parte experimental, se han obtenido datos del peso molecular promedio entre nudos, \bar{M}_c , y de la densidad de entrecruzamiento, ν_e , que se encuentran recogidos en la tabla 3.3. No se han incluido aquí los resultados del % gel, pues para todas las muestras resultó ser del 100 %.

En la figura 3.17 se comparan, frente a diversos factores, los resultados experimentales de los \bar{M}_c con las curvas teóricas, determinadas a partir del número de OH presentes en el PVC-OH a entrecruzar. En la figura 3.17a se muestra la variación de \bar{M}_c con el % molar de NCO adicionado a la muestra, para un PVC-OH 22.1 %. En ella se aprecia una clara discordancia entre los valores teóricos y los obtenidos experimentalmente. Existen varios factores que pueden dar lugar a este tipo de desviaciones:

- Una baja efectividad de la reacción de entrecruzamiento.

- Existencia de reacciones intramoleculares que no darán lugar a entrecruzamientos de tipo intermolecular.
- Existencia de una reacción secundaria de entrecruzamiento, bien por degradación o por otras vías.
- Entrecruzamiento físico por efectos de lazo, es decir, entrecruzamiento de una o varias cadenas formando un nudo o lazo en el que queda atrapada otra.
- Entrecruzamiento físico por algún tipo de interacciones inter o intramoleculares.

Tabla 3.3. Dimensiones de red de PVC-OH entrecruzado con HMDI, medidas por experimentos de hinchamiento.

Muestra	M_c (g/mol)	v_e (mol/cm ³)
PVC-OH 6.5 % NCO 6.5 %	660	$1.05 \cdot 10^{-3}$
PVC-OH 11.2 % NCO 11.2 %	480	$1.48 \cdot 10^{-3}$
PVC-OH 3.4 % NCO 2 %	1000	$6.95 \cdot 10^{-4}$
PVC-OH 11.1 % NCO 2 %	440	$1.58 \cdot 10^{-3}$
PVC-OH 22.1 % NCO 2 %	210	$3.31 \cdot 10^{-3}$
PVC-OH 22.1 % NCO 5 %	340	$2.04 \cdot 10^{-3}$
PVC-OH 22.1 % NCO 10 %	180	$3.86 \cdot 10^{-3}$
PVC-OH 22.1 % NCO 15 %	150	$4.63 \cdot 10^{-3}$
PVC-OH 22.1 % NCO 22.1 %	240	$2.90 \cdot 10^{-3}$

Debemos descartar los dos primeros factores, pues estos conducirían a valores experimentales de \bar{M}_c superiores a los teóricos, mientras que en nuestro caso la desviación sigue un sentido opuesto. En cuanto a la posibilidad de entrecruzamiento por degradación, la caracterización de los polímeros entrecruzados no muestra la existencia de ningún tipo de reacción secundaria. Finalmente, admitiendo la formación de nudos de origen físico por efectos de lazo, este factor no tiene magnitud suficiente como para justificar tan acusadas diferencias entre datos teóricos y experimentales. Por lo tanto, solo nos queda considerar la posibilidad de la existencia de una serie de interacciones que den lugar a la aparición de una red física que coexiste con la red de origen químico, hecho que ya se ha estudiado en otros sistemas similares.²⁰

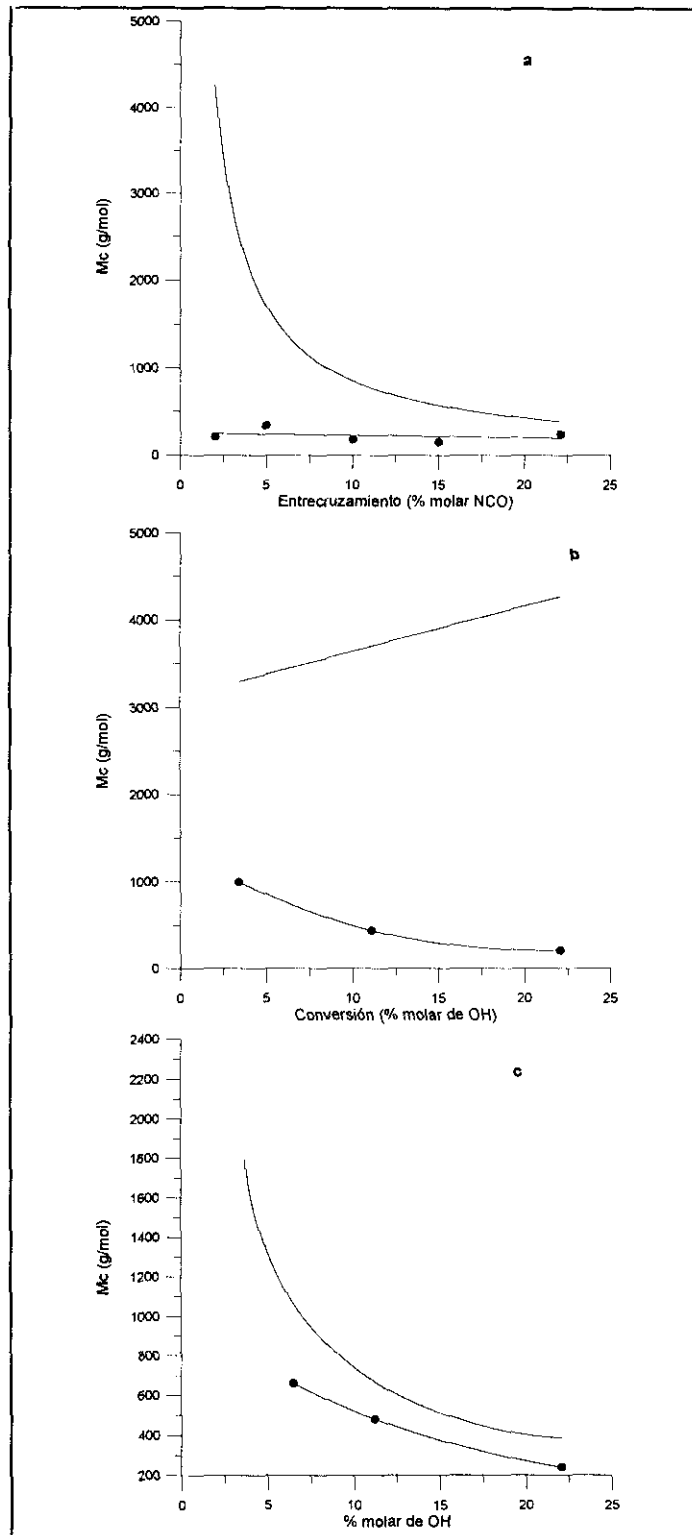


Figura 3.17. Comparación de la evolución de los valores teóricos (—) y experimentales (●) de \bar{M}_c . a) Evolución con el grado de entrecruzamiento de un PVC-OH 22.1 %. b) Evolución para un grado de entrecruzamiento del 2 % en distintos PVC-OH. c) Evolución para polímeros con todos los grupos hidroxilo reaccionados

En la figura 3.17b se representa el valor de \bar{M}_c en función del porcentaje inicial de grupos hidroxilo, para distintos PVC-OH entrecruzados todos ellos en presencia de un 2 % de grupos NCO. Se puede apreciar como la evolución de \bar{M}_c es completamente divergente entre las curvas teórica y experimental, pues mientras que en la primera tiende a ascender con el % de OH, la segunda desciende. Esto significa que, en contra de lo que cabría esperar, para un grado de entrecruzamiento químico fijo, la densidad de la red aumenta al hacerlo el número de grupos hidroxilo.

En apartados anteriores se ha demostrado la existencia de interacciones entre los grupos hidroxilo de los PVC-OH. Por tanto es lógico considerar aquí que, en el caso de que exista en los PVC-OH entrecruzados un número suficiente de grupos hidroxilo remanentes para que aparezcan dichas interacciones, podamos postular la existencia de una red física formada por interacciones de los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ del alcohol *p*-mercaptobencílico injertado, que se superpone a la red química. De hecho, volviendo sobre la figura 3.17a, se puede apreciar como, para un PVC-OH dado al aumentar la concentración de agente entrecruzante en la muestra, la diferencia entre las curvas se va haciendo menor, pues esa variación supone una disminución del número de hidroxilos remanentes en el polímero entrecruzado.

Como confirmación de lo anteriormente expuesto, se muestra la figura 3.17c, donde se representa el valor de \bar{M}_c frente al grado de modificación de polímeros totalmente entrecruzados, es decir, para muestras entrecruzadas en presencia de porcentajes de isocianato equimoleculares al número de OH, de forma que en la reacción de entrecruzamiento intervengan todos los grupos hidroxilo y no queden remanentes. Se puede observar ahora que la diferencia entre las curvas teórica y experimental es inversa respecto a las figuras 3.17a y 3.17b, pues el grado de entrecruzamiento alcanzado experimentalmente es menor que el teórico. Desviaciones de este tipo son más frecuentes en esta clase de reacciones de entrecruzamiento. El comportamiento reflejado en esta figura tiene dos significados: en primer lugar, cuando se involucra en la reacción de entrecruzamiento a la mayor parte los grupos hidroxilo, esto supone la desaparición de la red de carácter físico, lo que confirma su origen; y en segundo lugar, como ya se vió en el estudio cinético del entrecruzamiento, al intentar entrecruzar la totalidad de grupos OH del polímero, la

gran rigidez introducida en la estructura da lugar a que la eficacia de entrecruzamiento disminuya. Esto se debe a la baja probabilidad de que en estado sólido los grupos aislados que permanecen sin reaccionar lleguen a encontrarse para hacerlo.

Una consecuencia que podemos sacar de todo este estudio es que la reacción de entrecruzamiento con hexametildiisocianato de polímeros modificados con alcohol *p*-mercaptobencílico, permite la obtención de redes de tamaño ajustable, en función del número de grupos OH iniciales y de la cantidad de reactivo entrecruzante, perfectamente caracterizadas tanto a nivel de composición, como de dimensiones de red, con efectividades de entrecruzamiento que oscilan entre un 80-100 %. Se aprecia la existencia de una red de origen físico que se encuentra interpenetrada con la red química. Esta red está directamente relacionada con la presencia de interacciones debidas a los grupos hidroxilo presentes en el polímero y, por consiguiente, desaparece al eliminar la mayor parte de dichos grupos.

III.3.4 Propiedades de polímeros modificados y polímeros entrecruzados

Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los polímeros modificados y entrecruzados fue estudiada por análisis termogravimétrico. Los estudios de la degradación térmica de PVCs modificados con tioles realizados con anterioridad por distintos autores^{67,68,69} indican que a bajos grados de modificación existe una estabilización del polímero, debido a la sustitución de los cloros más lábiles, pero a grados de modificación mayores tiene lugar una desestabilización. Como puede verse en la figura 3.18, donde aparecen los termogramas de varios PVC-OH, el comportamiento es similar al descrito. Se puede apreciar que los termogramas de PVC y PVC-OH son muy similares, y, aunque se observa a grandes rasgos un comienzo de la degradación a temperaturas ligeramente inferiores, también se pone de manifiesto una menor velocidad de los procesos degradativos de los PVC-OH.

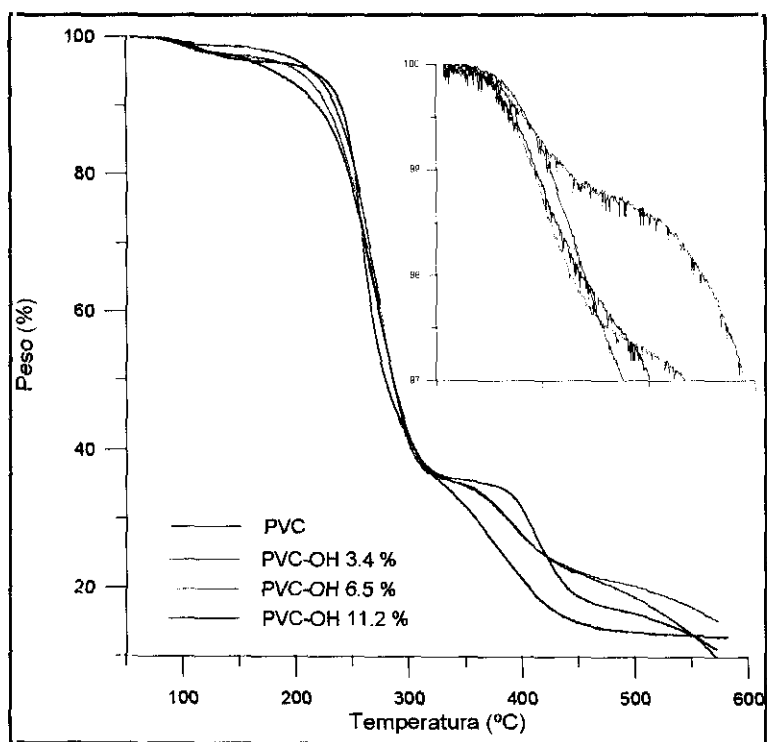


Figura 3.18. Comparación de los termogramas de PVC modificado con distintos porcentajes de alcohol *p*-mercaptobencílico.

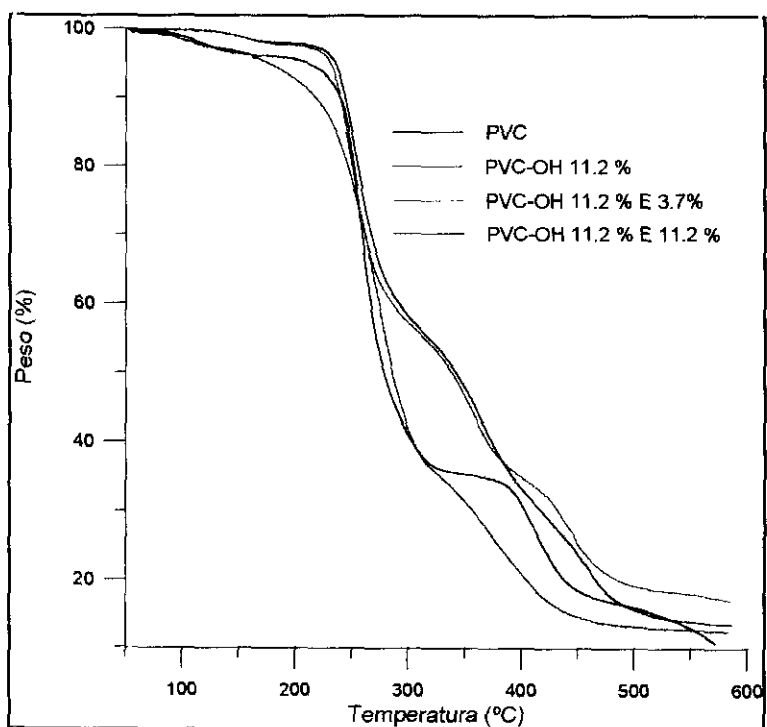


Figura 3.19. Influencia del grado de entrecruzamiento en los termogramas de DMTA de un PVC-OH 11.2 % entrecruzado con distintos porcentajes de HMDI.

En lo referente a los polímeros entrecruzados, en la figura 3.19 se muestran los termogramas de un PVC-OH entrecruzado con distintos porcentajes de HMDI. En este caso se aprecia una marcada diferencia entre los termogramas de polímeros entrecruzados y no entrecruzados, observándose un desplazamiento de todos los saltos a mayores temperaturas, siendo éste más acusado en el primer salto.

De los dos primeros saltos de los termogramas, se ha considerado el segundo, entre 180 y 300°C, como el más representativo de la degradación, y por ello se ha centrado en éste el análisis termogravimétrico.

En la figura 3.20 se muestra la evolución de la temperatura de inicio del segundo salto de las termogravimetrías realizadas a 10°C/min, para una serie de polímeros modificados y polímeros entrecruzados. En ella se puede observar que la reacción de modificación con alcohol p-mercaptobencílico produce una ligera desestabilización de los polímeros. En cuanto a los polímeros entrecruzados, se aprecia en todos un ligero aumento de la estabilidad al hacerlo el grado de entrecruzamiento, siendo ésta, en el peor de los casos, del mismo orden que la del PVC-OH de partida.

Por otro lado, de acuerdo con lo descrito en la parte experimental, se realizó un estudio cinético del proceso degradativo que tiene lugar en este segundo salto, obteniéndose datos de su energía de activación, E_{a2} . En la figura 3.21 se muestran los resultados obtenidos. Se representa en ella los valores de E_{a2} agrupados en tres series de polímeros: polímeros modificados, polímeros parcialmente entrecruzados (con grupos OH remanentes) y polímeros completamente entrecruzados (sin grupos OH remanentes). Se puede apreciar que el entrecruzamiento conduce a mayores valores de E_{a2} . Sin embargo, en la figura se puede observar con claridad que los valores que se obtienen para los polímeros parcialmente entrecruzados, se encuentran muy por encima de los otros dos grupos. Aunque es difícil establecer una explicación para este hecho, la diferencia de comportamiento entre los dos grupos de polímeros entrecruzados puede ser debida a que, tal como ya ha quedado establecido con anterioridad, en los polímeros parcialmente entrecruzados, la reacción de entrecruzamiento tiene lugar prácticamente al 100 %. Por contra,

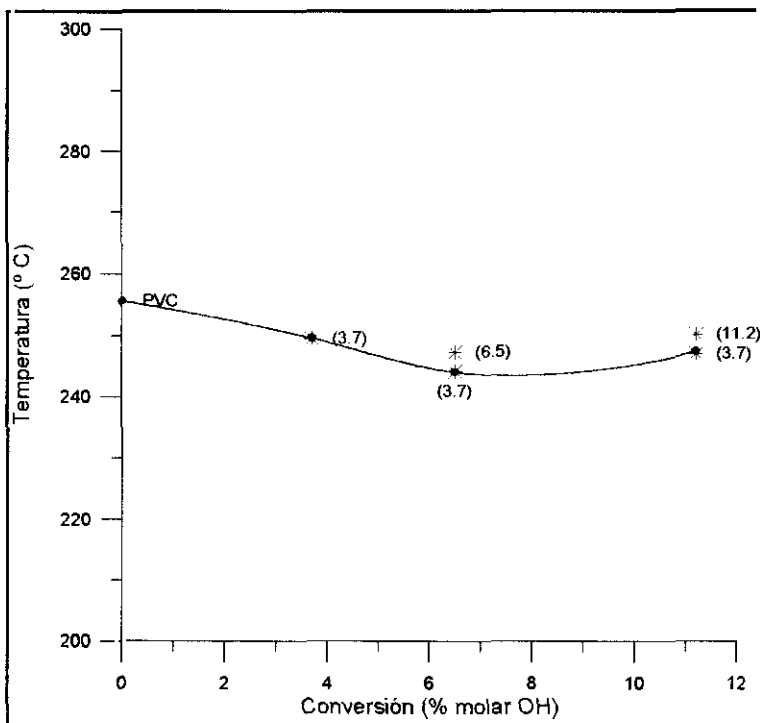


Figura 3.20. Evolución de la temperatura del onset del 2º salto de los termogramas de distintos PVC-OH (●) y de los mismos polímeros entrecruzados (*) (el porcentaje de grupos isocianato entrecruzantes se indica entre paréntesis).

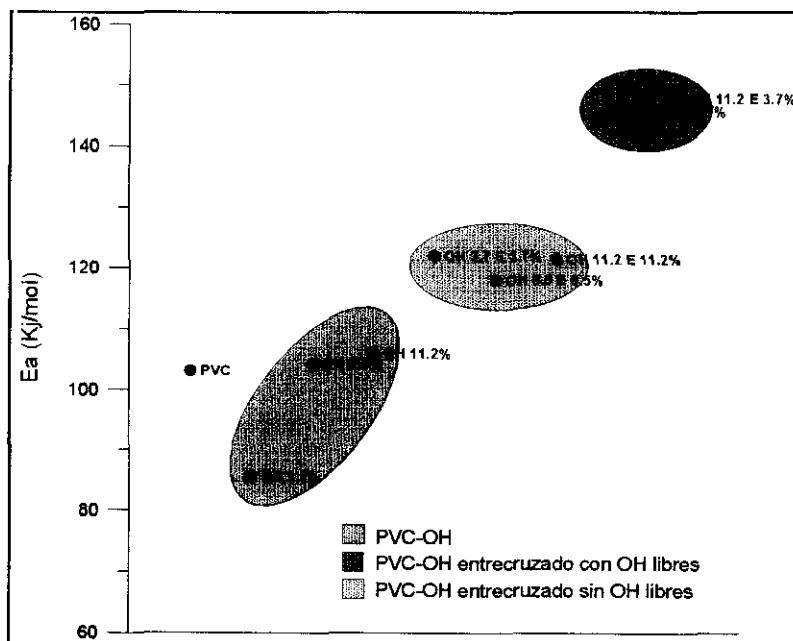


Figura 3.21. Energía de activación del 2º salto (E_{a2}) de PVC-OH y PVC-OH entrecruzados.

en el caso de los polímeros en los que se pretende la reacción de la totalidad de los grupos hidroxilo, las condiciones de reacción no permiten alcanzar eficacias superiores al 90 %, de forma que en estas muestras existen estructuras más lábiles, como pueden ser cadenas de HMDI parcialmente unidas a las cadenas poliméricas. Por otro lado, cabría pensar que la presencia de los grupos OH sin reaccionar de PVC-OH parcialmente entrecruzados, pudiera dar lugar a interacciones con los grupos uretano de los entrecruzamientos, estabilizando la estructura, aunque es difícil que, de existir dichas interacciones, persistan a temperaturas tan altas.

Análisis termodinamomecánico

Se ha estudiado el comportamiento viscoelástico de los PVC-OH entrecruzados con objeto de evaluar la influencia del entrecruzamiento sobre las propiedades físicas del polímero, y como ruta alternativa para determinar las dimensiones de las redes obtenidas. En particular se han estudiado polímeros entrecruzados en los que se ha hecho reaccionar la totalidad de grupos hidroxilo, con el fin de eliminar las posibles interferencias debidas a interacciones de origen físico, a las que ya nos hemos referido con anterioridad.

En la figura 3.22 se muestran, a título de ejemplo, los espectros de relajación de DMTA, para PVC y dos polímeros entrecruzados. En todos ellos se aprecia un comportamiento similar, con una progresiva disminución del módulo a bajas temperaturas, hasta la aparición de una gran relajación del sistema, tras la cual el módulo decae a valores mínimos. Si comparamos la evolución de cada una de las componentes del módulo para distintos PVC-OH entrecruzados, como muestra la figura 3.23, se observan ciertas diferencias en función del grado de entrecruzamiento. Por un lado, el entrecruzamiento produce un desplazamiento de la relajación principal a mayores temperaturas, y por otro lado, tiene lugar un aumento de la componente elástica del módulo, siendo ambos efectos mayores cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento.

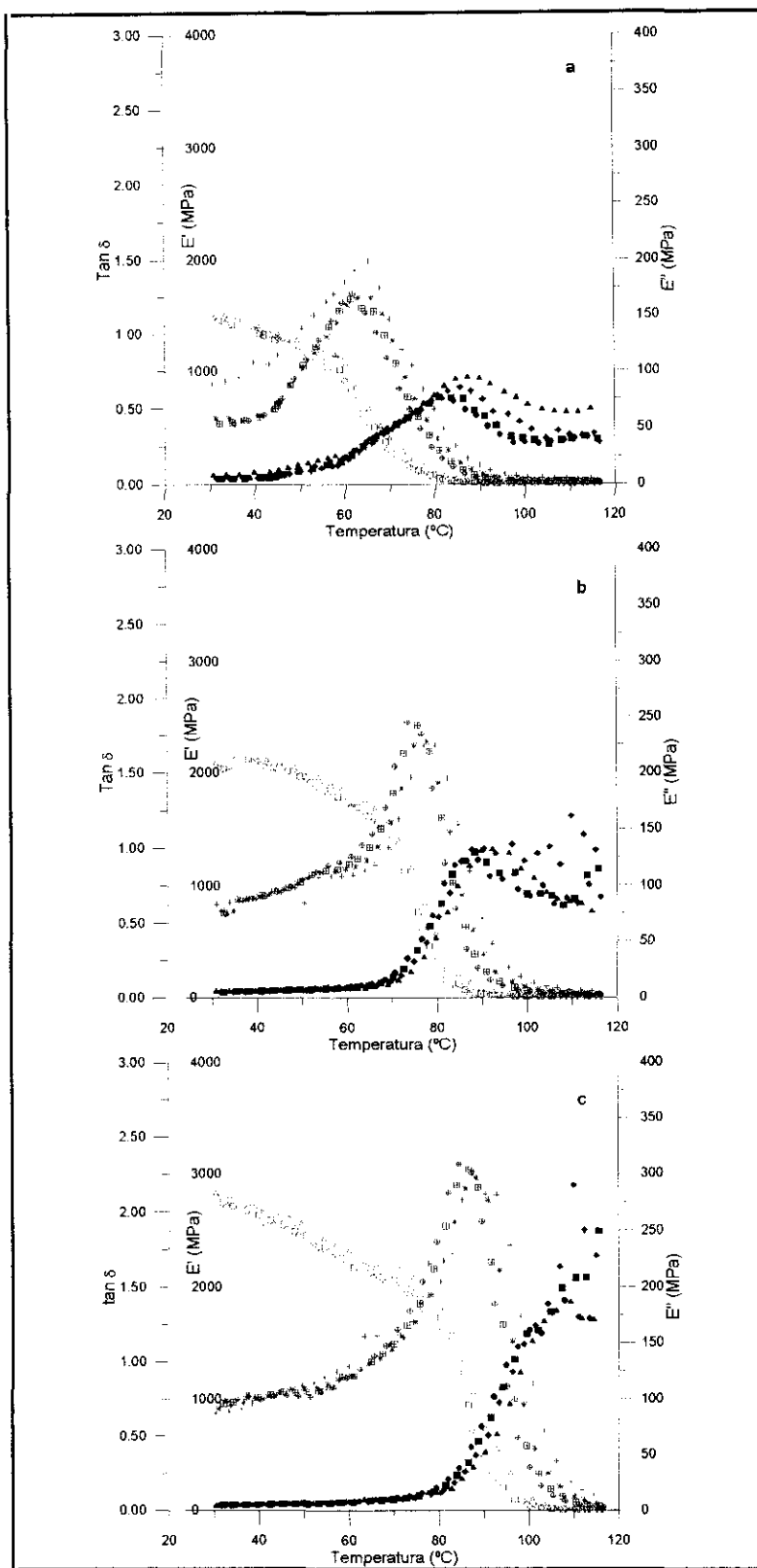


Figura 3.22. Comportamiento viscoelástico de a) PVC, b) PVC-OH 3.7 E 3.7, c) PVC-OH 11.2 E 11.2, registrado entre 30 y 120°C a 3, 5, 10 y 30 Hz. Rojo: E'. Azul: E''. Negro: Tan δ.

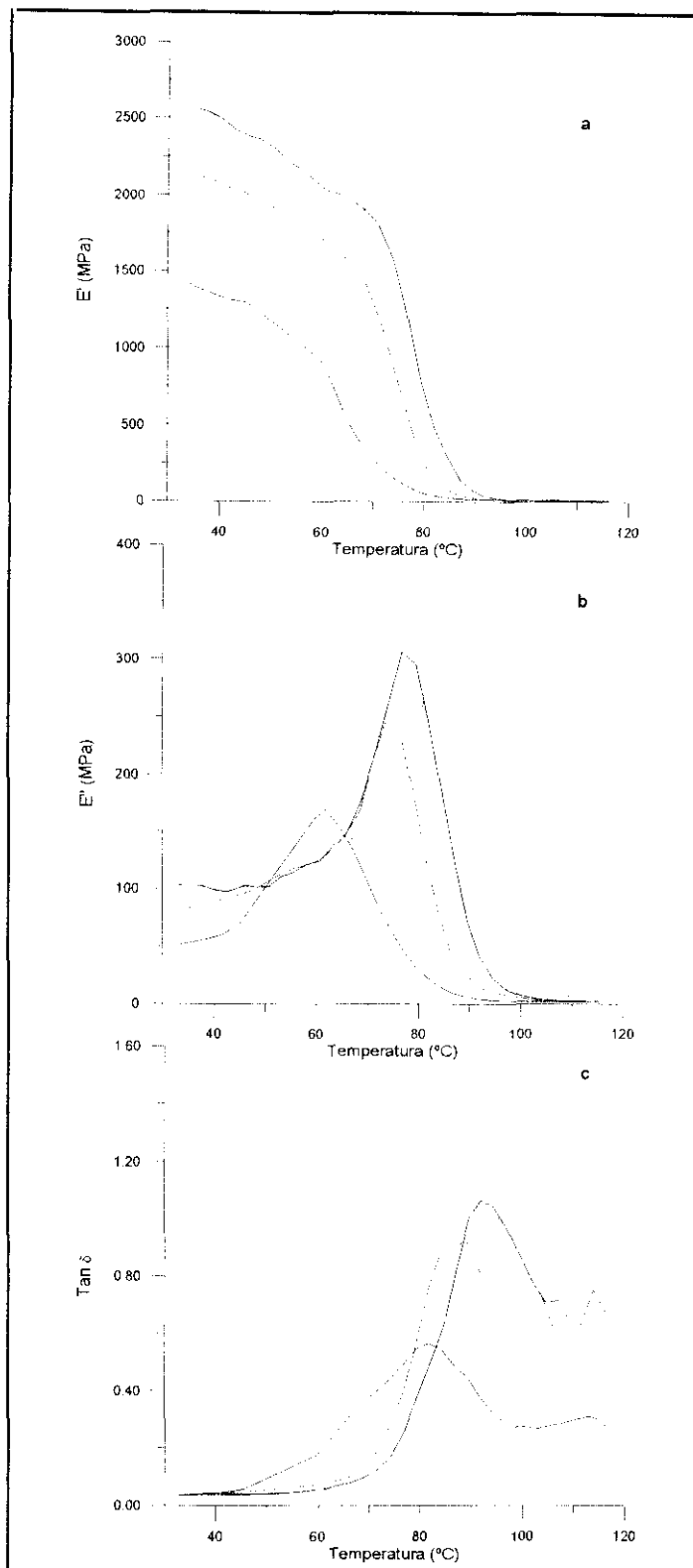


Figura 3.23. Comparación de las propiedades viscoelásticas: a) módulo de almacenamiento (E'); b) módulo de pérdida (E''); c) $\text{Tan } \delta$. — PVC; - - - PVC-OH 3.7 E 3.7; ···· PVC-OH 6.5 E 6.5; - · - PVC-OH 11.2 E 11.2.

La relajación a la que nos hemos referido es supuestamente la transición vítrea del sistema, pues tiene lugar inmediatamente antes de la completa pérdida de las propiedades mecánicas de la muestra, por lo que ha sido denominada *relajación α* . Una forma de comprobar la veracidad de esta afirmación consiste en constatar que la energía de activación asociada a dichas relajaciones en los polímeros entrecruzados es similar a la del PVC. Esto es posible realizarlo cuando, como en nuestro caso, en el análisis dinamomecánico, realizado mediante un barrido de temperaturas y sometiendo la muestra a un reducido número de frecuencias de deformación, se observa que las relajaciones del material se desplazan a mayores temperaturas conforme aumenta la frecuencia. Este fenómeno sigue una ecuación de Arrhenius del tipo

$$V = V_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

lo que permite obtener la energía de activación del proceso, ΔH , a partir de la pendiente de la representación de $\ln v$ frente a T^{-1} , aunque en el caso de relajaciones que impliquen movimientos cooperativos de grandes segmentos de la cadena, como es el caso de la T_g , los datos se apartan de la linealidad, salvo a frecuencias bajas e intervalos cortos.

En la figura 3.24 se representa el logaritmo neperiano de la frecuencia de ensayo frente al inverso de la temperatura del máximo de la relajación a dicha frecuencia, para los polímeros entrecruzados y el PVC de partida. Los resultados obtenidos a partir de esta representación se encuentran recogidos en la tabla 3.4, e indican que la relajación que tiene lugar en los polímeros entrecruzados es del mismo orden de energías que la relajación asociada a la T_g del PVC, por lo que podemos confirmar que la relajación principal que aparece en los polímeros entrecruzados corresponde a la transición vítrea de éstos. El ligero aumento de la energía de activación, pensamos, es debido al entrecruzamiento.

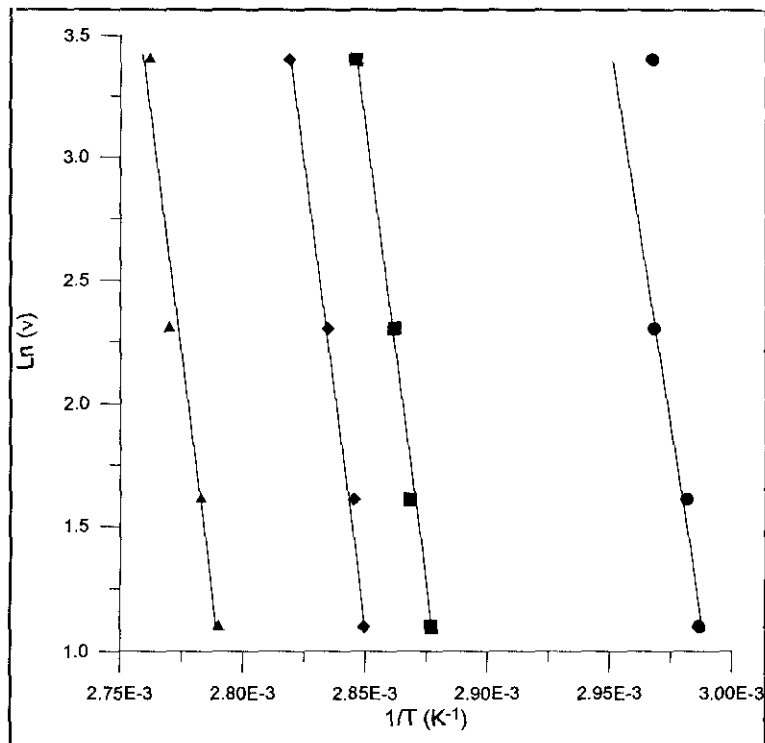


Figura 3.24. Determinación de la energía de activación de la transición α , mediante la representación del $\ln v$ frente al inverso de la temperatura de transición.

Tabla 3.4. Energía de activación y temperatura, de la transición vítrea por DMTA, de PVC-OH entrecruzados.

Polímero	E_a (Kcal/mol)	T_g (°C)
PVC	123.2	63.8
PVC-OH 3.7 E 3.7	146.8	74.0
PVC-OH 6.5 E 6.5	148.5	77.0
PVC-OH 11.2 E 11.2	153.2	84.2

Una vez establecida con certeza la naturaleza de la relajación α , se determinó la T_g de los polímeros entrecruzados, por ajuste lineal de los valores de T_g a las distintas frecuencias y extrapolación a frecuencia cero, como muestra la figura 3.25. Los resultados obtenidos de esta forma, se encuentran recogidos en la tabla 3.4.

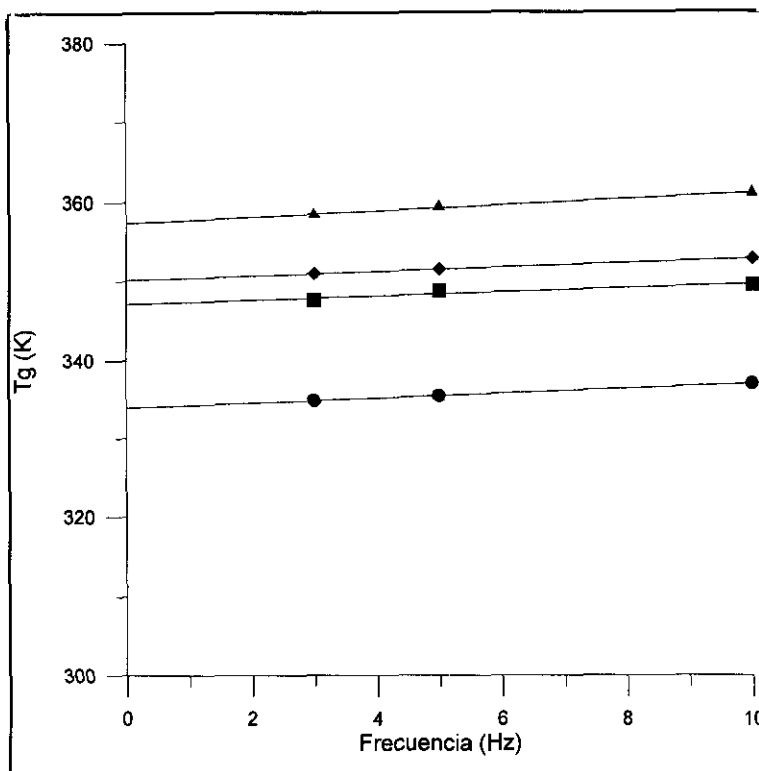


Figura 3.25. Dependencia de la temperatura de transición vítrea con la frecuencia de ensayo, para-● PVC,-■ PVC-OH 3.7 E 3.7,-◆ PVC-OH 6.5 E 6.5,-▲ PVC-OH 11.2 E 11.2.

A primera vista sorprenden los bajos valores obtenidos, sobre todo en el caso del PVC, pues el valor por DSC para este polímero es de 83.9°C (a 10°C/min), frente a los 63.8°C por DMTA. Esta gran diferencia radica en la distinta naturaleza de las muestras ensayadas, pues mientras que en el caso de los ensayos por DMTA se trata de filmes obtenidos por lenta evaporación de disolvente, en las medidas de DSC se empleó polímero en polvo obtenido por precipitación y secado posterior. En efecto, la determinación de la temperatura de transición vítrea de filmes de PVC por DSC (a 10°C/min), resulta en un nuevo valor de 71.9°C. Los distintos valores de T_g obtenidos se recogen en la tabla 3.5. La diferencia existente entre los dos valores obtenidos por DSC para el polvo y el filme, sólo es justificable admitiendo una

plastificación de los filmes por presencia de estructuras menos densas, causadas probablemente por la evaporación de los restos de disolvente una vez que el filme ya se ha formado.

Tabla 3.5. Temperatura de transición vítrea de PVC en función del origen de la muestra y la técnica empleada para su determinación.

T _g de PVC (°C)		
Polvo, por DSC	Filme, por DSC	Filme, por DMTA
83.9	71.9	63.8

Por lo tanto, debemos tener en cuenta que los valores de valores de T_g que hemos obtenido por DMTA se encuentran distorsionados por la presencia de un efecto plastificante y que son inferiores a los reales en unos 10°C, aproximadamente.

Dimensiones de la red: comparación valores de M_c hinchamiento- M_c calculado -M_c DMTA

Uno de los objetivos de este análisis dinamomecánico era la determinación de las dimensiones de las redes obtenidas. La teoría de la elasticidad del caucho⁷⁰ predice la existencia de una relación entre el módulo de equilibrio de una red polimérica y el número de puntos de entrecruzamiento. El modelo de red ideal propone la expresión

$$M_c = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{G_e}$$

donde M_c es el peso molecular entre nudos, ρ la densidad del polímero, R la constante de los gases, T la temperatura de ensayo y G_e el módulo de equilibrio.

En la tabla 3.6 se recogen los resultados de la aplicación de esta ecuación a los datos obtenidos por DMTA y en la figura 3.26, en la que se representa la evolución de M_c con el grado de entrecruzamiento, se comparan éstos con los obtenidos anteriormente en los ensayos de

hinchamiento y con los valores calculados, observándose una buena concordancia. Esta buena correlación entre valores obtenidos por distintas técnicas, demuestra que los entrecruzamientos tienen lugar de forma controlada y la prácticamente total ausencia de imperfecciones en la red, debidas a entrecruzamiento intracadena o puntos sin entrecruzar, es decir, que todos los puntos de entrecruzamiento son eficaces. No hemos encontrado en la bibliografía ningún ejemplo de reticulación del PVC en el que se haya llevado a cabo este tipo de estudios, pero si comparamos estos datos con otros obtenidos de la bibliografía reciente, vemos que en el entrecruzamiento de EPDM⁷¹ no existe una buena correlación entre los M_c teóricos y experimentales, mientras que para el entrecruzamiento de EVA y EMA⁷² si existe una concordancia, aunque según los autores existen pequeñas desviaciones debido a la tendencia de los grupos reactivos a formar bloques.

Tabla 3.6. Módulo elástico, a 106°C en la frecuencia de 30Hz, y peso molecular entre nudos de PVC-OH entrecruzados.

Polímero	E' (MPa)	M_c (g/mol)
PVC	0	-
PVC-OH 3.7 E 3.7	1.99	2200
PVC-OH 6.5 E 6.5	3.07	1430
PVC-OH 11.2 E 11.2	22.38	200

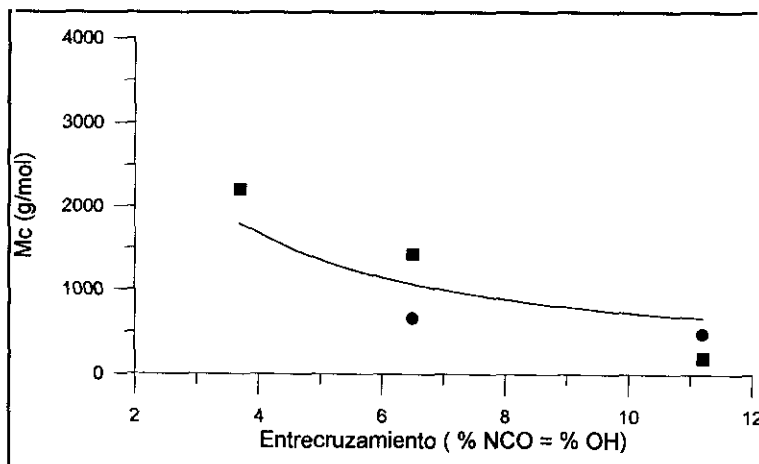


Figura 3.26. Comparación de M_c de PVC-OH en el que se han entrecruzado la totalidad de grupos hidroxilo, determinado por varios métodos: — teórico, ● por medidas de hinchamiento, ■ por análisis termodinamomecánico.

Como conclusión de este estudio podemos decir, por tanto, que es posible predecir el tamaño de las redes obtenidas por entrecruzamiento de PVC-OH con HMDI, en función de la cantidad de reactivo entrecruzante, número de OH en el polímero inicial y condiciones de reacción, lo que puede permitir el empleo de estas redes como modelo para estudios teóricos de las dimensiones de red.

Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción realizados en un dinamómetro universal han permitido la evaluación de ciertas propiedades mecánicas de los PVC-OH y PVC-OH entrecruzados. Las curvas tensión-deformación, como las mostradas en la figura 3.27, suministran directamente valores del módulo de Young, tensión máxima, tensión en rotura y deformación en rotura.

Dichos ensayos se realizaron a temperatura ambiente y a 90°C. Sobre las medidas a temperatura ambiente solamente cabe comentar que, aunque, tanto para polímeros modificados como entrecruzados, se obtiene valores del módulo de Young ligeramente superiores a los del PVC, la alta rigidez introducida en los sistemas hace que éstos no soporten alargamientos superiores a un 4%, por lo que, en ausencia de cierto grado de fluencia, no es posible realizar un estudio comparativo en profundidad.

Por el contrario, como se puede observar en la figura 3.27, cuando los ensayos se realizan a 90°C se aprecian significativas diferencias de comportamiento, tanto en los polímeros modificados (fig. 3.27a), como en los entrecruzados (fig. 3.27b).

En la tabla 3.7 se recogen los resultados de los ensayos realizados sobre probetas de diferentes PVC-OH, junto con los de PVC y PVC modificado con *p*-tiocresol (PVC-CRE). El estudio de esta nueva serie de PVCs modificados se incluye aquí, pues como se verá más adelante, resulta muy interesante como complemento al estudio de los PVC-OH.

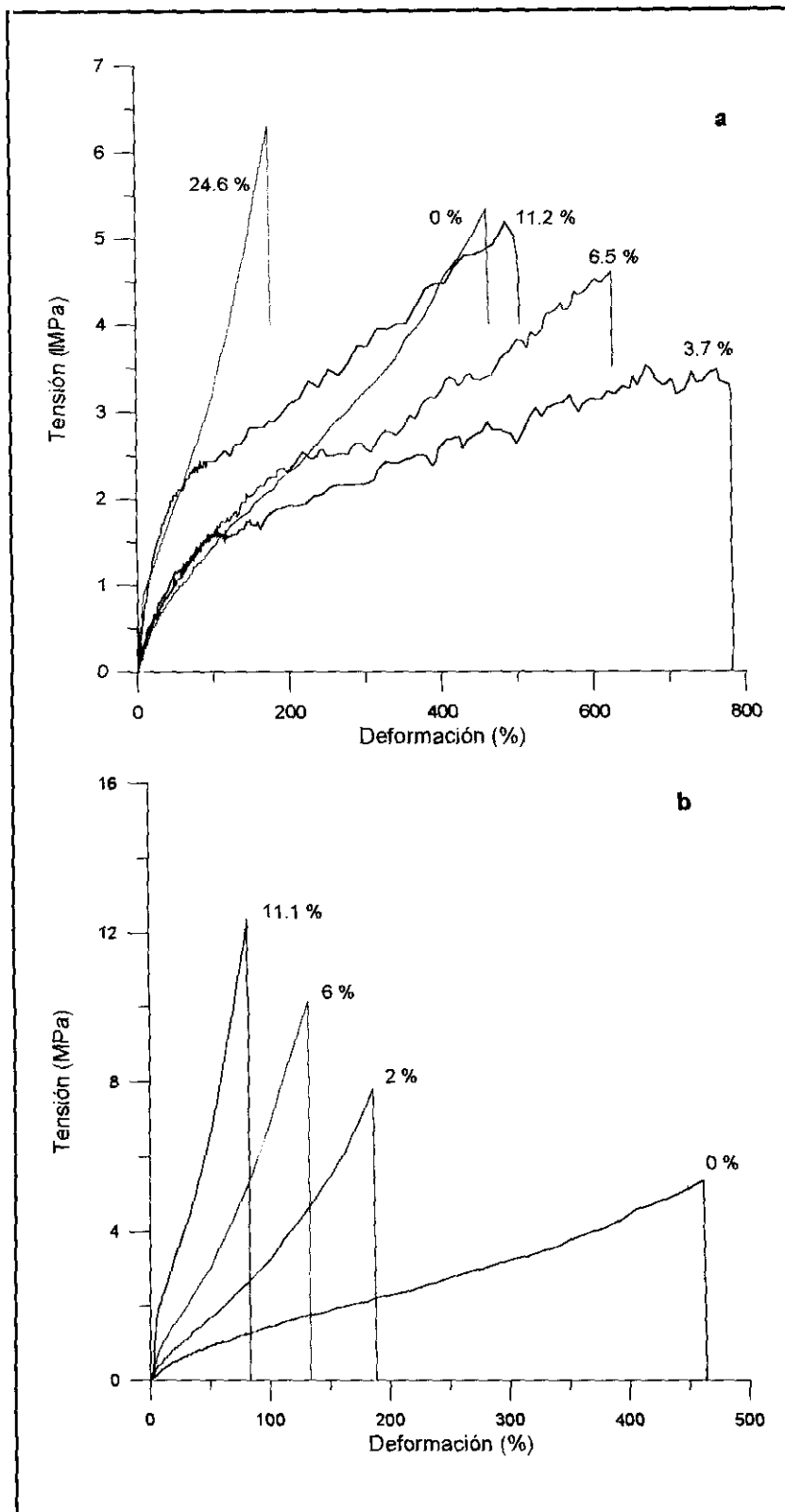


Figura 3.27. a) Curvas tensión-deformación a 90°C de PVC-OH en función del grado de modificación. b) Curvas tensión-deformación a 90°C de PVC-OH 11.2 % en función del entrecruzamiento.

En la tabla 3.8 aparecen recogidos los datos correspondientes a los ensayos realizados con probetas de PVC-OH entrecruzado.

Tabla 3.7. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción en Instron a 110°C, para PVC y PVCs modificados con *p*-tiocresol y alcohol *p*-mercaptobencílico.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Tensión Rotura (MPa)	Deformación Rotura (%)
PVC	7.81	5.15	513
Serie PVC modificado con <i>p</i> -tiocresol			
PVC-CRE 3.2%	3.54	3.90	562
PVC-CRE 6.0%	2.49	2.31	644
PVC-CRE 11.0%	1.49	1.15	772
Serie PVC modificado con alcohol <i>p</i> -mercaptobencílico [PVC-OH]			
PVC-OH 3.7%	3.00	3.50	780
PVC-OH 6.5%	3.69	4.70	605
PVC-OH 11.2%	4.37	4.98	447
PVC-OH 13.2%	6.41	5.20	413
PVC-OH 24.6%	22.20	6.37	173

Respecto a las propiedades mecánicas de los polímeros modificados, en la figura 3.28 se muestra la evolución del módulo de Young y la deformación a la rotura con el grado de modificación de PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico y con *p*-tiocresol. En el primer caso se puede apreciar que, a bajos grados de conversión, la modificación produce una disminución del módulo y un aumento de la deformación respecto al PVC. Sin embargo, a partir de grados de conversión superiores a un 4-5%, la evolución de ambas magnitudes se invierte, alcanzándose módulos mucho mayores y deformaciones mucho más cortas que en el PVC de partida.

A priori se puede considerar que éste es un comportamiento anómalo, pues es de esperar que el injerto de un grupo voluminoso de lugar a una disminución de la interacción

intermolecular, lo que podríamos denominar formalmente como una plastificación. Este efecto traería consigo una disminución en el módulo y un aumento en la deformación, que en ambos casos sería más acusado cuanto mayor fuese el grado de modificación. Con el fin de confirmar este supuesto, se realizaron idénticos ensayos sobre probetas de PVC modificado con *p*-tiocresol. Se seleccionó esta serie de polímeros debido a la analogía existente entre las estructuras de *p*-mercaptobencilalcohol y *p*-tiocresol. Como se puede apreciar en la figura 3.28, la evolución obtenida para el módulo de Young y la deformación en rotura con el grado de modificación, sigue el comportamiento previsto.

Tabla 3.8. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción en Instron a 110°C, para PVC y PVC-OH entrecruzado con HMDI.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Tensión en Rotura (MPa)	Deformación en Rotura (%)
PVC	7.81	5.15	513
Serie PVC-OH entrecruzado con $(\text{CH}_2)_6(\text{NCO})_2$			
OH 11.2% E 2%	10.13	7.99	186
OH 11.2% E 3.7%	15.35	8.65	144
OH 11.2% E 6.5%	25.22	9.63	101
OH 11.2% E 11.2%	58.92	12.03	84
OH 3.7% E 3.7%	6.60	6.44	332
OH 6.5% E 3.7%	13.51	7.10	180
OH 6.5% E 6.5%	24.06	8.03	105

Por lo tanto, para explicar el comportamiento anómalo observado en el caso de los PVC-OH, debemos volver a apoyarnos en la presencia de interacciones intermoleculares por medio de los grupos hidroxilo del polímero. De hecho, ésto explica perfectamente los datos experimentales, pues el incremento en el grado de modificación, dará lugar a un número mayor de esas interacciones, y por lo tanto se producirá un aumento en el módulo y una disminución de la deformación.

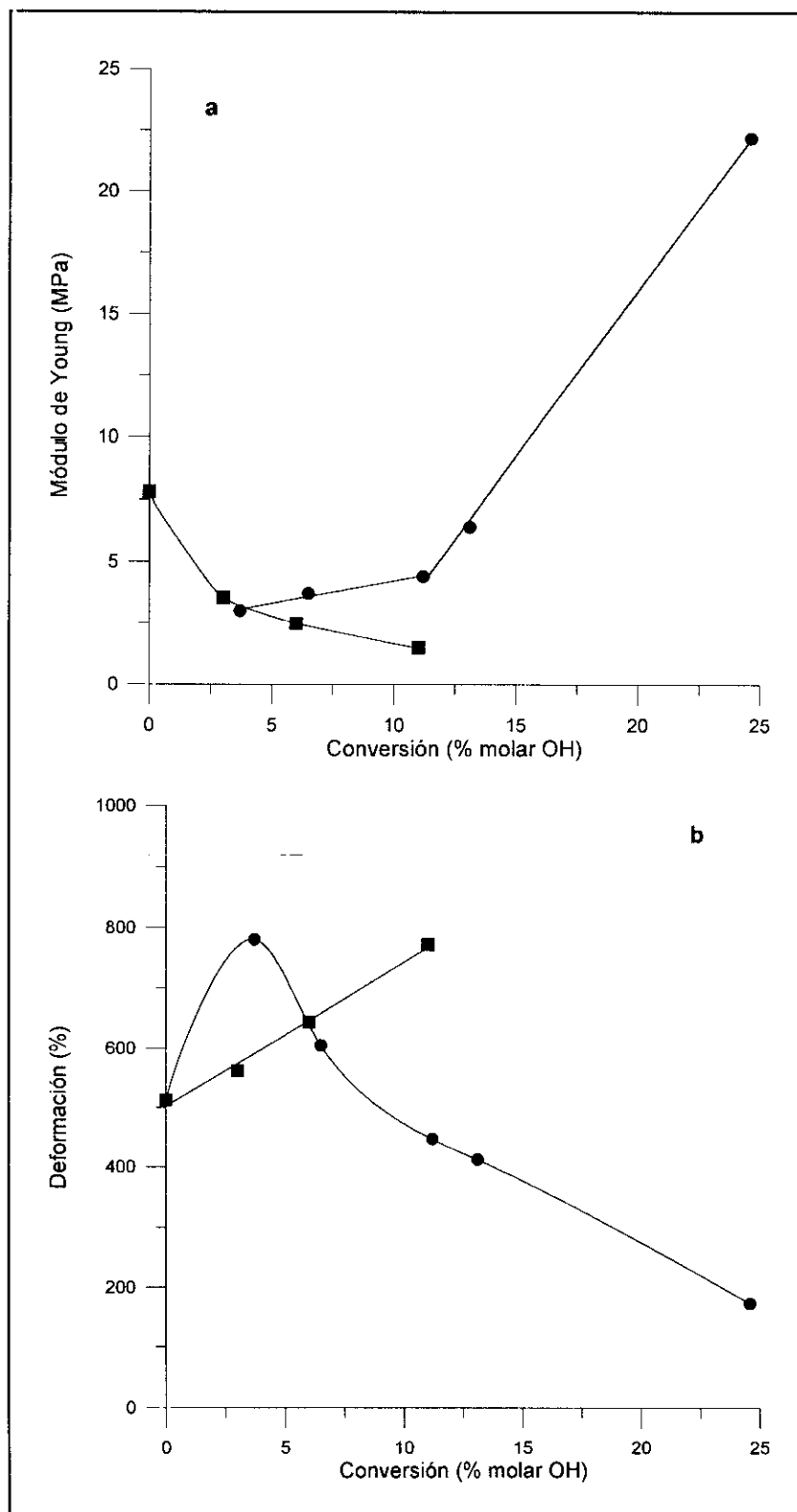


Figura 3.28. Evolución de las propiedades mecánicas a 90°C con el grado de conversión para PVCs modificados con alcohol *p*-mercaptobenzilico (●) y con *p*-tiocrisol (■). a) Módulo de Young. b) Deformación en la rotura.

En cuanto a los PVC-OH entrecruzados, en las figuras 3.29 y 3.30 se muestran la evolución del módulo de Young y la deformación a la rotura en función del entrecruzamiento, para varios PVC-OH entrecruzados. El grado de entrecruzamiento se ha expresado como % molar de grupos NCO adicionados. A modo comparativo se incluye también la evolución de ambos parámetros en función del grado de modificación, para los PVC-OH sin entrecruzar. Se puede observar, en general, que el entrecruzamiento conduce a módulos considerablemente mayores y a deformaciones mucho menores que los de los respectivos PVC-OH y PVC. Asimismo, se puede apreciar que, dentro de un mismo PVC-OH, el aumento el grado de entrecruzamiento produce un aumento del módulo y de la deformación, como era de esperar. Igualmente, si se comparan distintos PVC-OH entrecruzados a un mismo porcentaje de NCO, se puede observar la existencia de pequeñas diferencias debidas al distinto contenido en grupos hidroxilo remanente, de forma que se obtienen módulos ligeramente mayores y menores deformaciones cuanto mayor es el número de OH que permanecen tras el entrecruzamiento, lo que está de acuerdo con lo visto anteriormente.

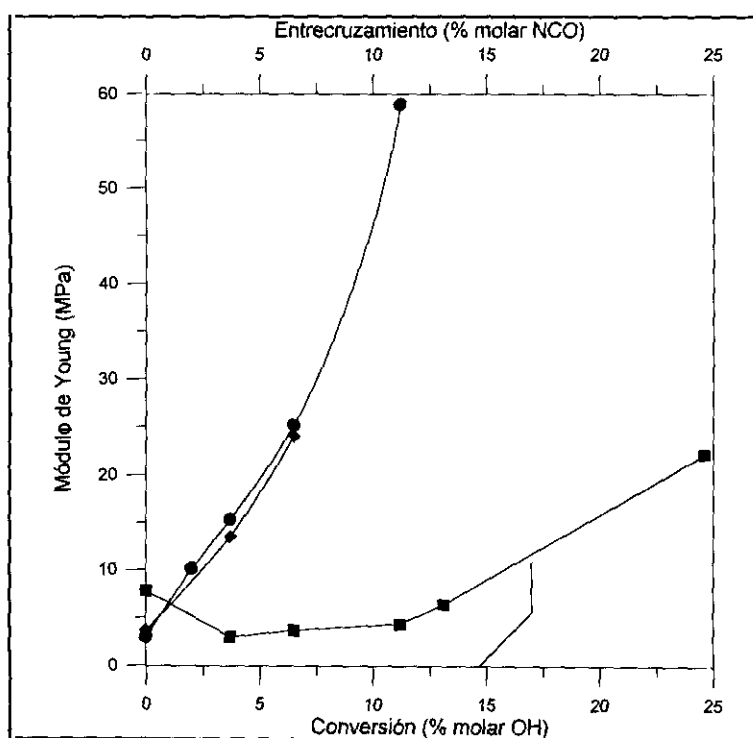


Figura 3.29. Evolución del módulo de Young a 90°C para PVC-OH 11.2% con el entrecruzamiento (●), PVC-OH 6.5% con el entrecruzamiento (◆), PVC-OH con el grado de modificación (■).

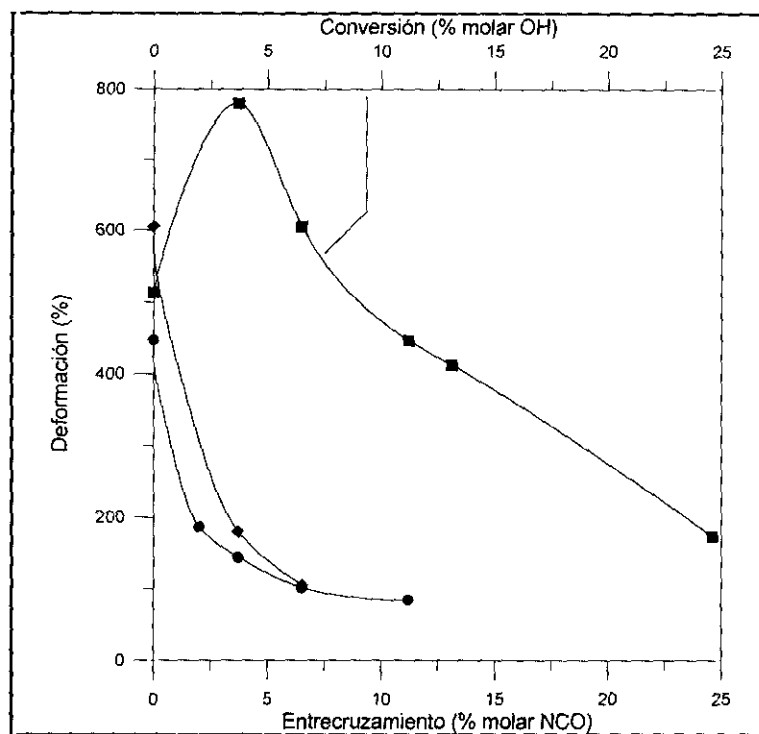


Figura 3.30. Evolución de la deformación a la rotura a 90°C para PVC-OH 11.2% con el entrecruzamiento (●), PVC-OH 6.5% con el entrecruzamiento (◆), PVC-OH con el grado de modificación (■).

En resumen, el estudio de las propiedades de los polímeros modificados y entrecruzados, nos permite afirmar que se han obtenido una serie de materiales con propiedades mejoradas, ya que, en lo referente a su estabilidad térmica, si bien se observa una ligera pérdida en su aspecto termodinámico, en el aspecto cinético de la degradación se muestra una apreciable mejora de los polímeros entrecruzados. Por otro lado, en cuanto a las propiedades mecánicas, los resultados obtenidos indican una mejora sustancial de éstas a temperaturas por encima de la T_g del PVC, tanto para los polímeros modificados, como para los entrecruzados.

III.4 CONCLUSIONES

El estudio de la reacción de modificación de PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico nos ha permitido, por un lado, obtener polímeros modificados a base de PVC, funcionalizados con grupos OH, en un amplio rango de conversiones, de forma controlada y con ausencia de reacciones secundarias, y por otro lado, conocer perfectamente su composición y su distribución composicional. El estudio microestructural de los polímeros modificados, permite afirmar que la reacción de sustitución transcurre por un mecanismo idéntico al descrito anteriormente en la bibliografía, dando lugar a la formación de un copolímero de distribución al azar. Además, se ha apreciado la existencia de interacciones intermoleculares por medio de los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ injertados, que afecta directamente a las propiedades de los polímeros modificados.

Por otro lado, mediante la modificación de PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico se ha conseguido una serie de polímeros funcionalizados con grupos OH, cuya reactividad específica permite su posterior transformación en otras funciones químicas o el injerto de nuevos reactivos. Además, aunque no se ha estudiado aquí, la introducción de grupos polares en las cadenas del polímero debe dar lugar a una variación en propiedades como la adhesión y la miscibilidad con otros polímeros.

La reacción de entrecruzamiento con hexametildiisocianato de PVCs modificados con alcohol *p*-mercaptobencílico, permite la obtención de redes de tamaño ajustable, en función del número de grupos OH iniciales, de la cantidad de reactivo entrecruzante y de las condiciones de reacción, con efectividades de entrecruzamiento que oscilan entre 80-100 %. Las redes obtenidas han sido completamente caracterizadas tanto a nivel de composición, como de dimensiones de red, apreciándose la existencia de una red de origen físico que se encuentra interpenetrada con la red química. Esta red está directamente relacionada con la presencia de interacciones debidas a los grupos hidroxilo presentes en el polímero y, por consiguiente, desaparece al eliminar la mayor parte de dichos grupos. Por lo tanto este estudio sobre las reacciones de modificación y entrecruzamiento controlado de policloruro de vinilo permite el empleo de estas redes como modelo para estudios teóricos de dimensiones de red. Por otro lado se ha comprobado que el

policloruro de vinilo modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico tiene un mejor comportamiento frente a la reacción de entrecruzamiento con diisocianatos, en comparación con otros PVC-OH con alcoholes vinílicos comerciales.

El estudio de las propiedades de los polímeros modificados y entrecruzados muestra que se han obtenido una serie de materiales con propiedades mejoradas, en los que la estabilidad térmica se mantiene inalterada, respecto al polímero de partida, mientras que en las propiedades mecánicas se produce una mejora sustancial a temperaturas por encima de la T_g del policloruro de vinilo.

CAPÍTULO IV

PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN POLICLORURO DE VINILO MODIFICADO (PVC-OH) Y PVC-OH ENTRECruzADO

IV.1 INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los materiales poliméricos poseen un carácter intrínseco como barrera debido a la resistencia que oponen a ser atravesados por un fluido. En función de su composición química y estructura interna, estas barreras poliméricas pueden ser total o parcialmente impermeables frente a determinados compuestos. Es por ello que, jugando con ambos factores, existe una amplia gama de aplicaciones basadas en los fenómenos de transporte que tienen lugar en el interior de membranas poliméricas.

Debido al gran incremento en los costes energéticos en la década de los 70, el empleo de métodos de separación criogénica y térmica ha disminuido. Aunque los precios de la energía se han estabilizado, la reducción de costes sigue siendo la fuerza impulsora de los métodos de separación por membrana de mezclas de líquidos y de gases. Además existe un gran número de mezclas en las que los métodos clásicos de separación no son aplicables por las características de la propia mezcla (mezclas con pto. de ebullición próximo, mezclas sensibles a la temperatura, mezclas reactivas, mezclas azeotrópicas, etc.)

Pero la tecnología de membranas no se ha detenido ahí. Por el contrario, han surgido nuevas aplicaciones derivadas del carácter intrínseco de las membranas como barreras atravesadas por un fluido. Así, se han diseñado membranas capaces de atrapar y/o separar iones, lo que se ha aplicado a la obtención de resinas de intercambio iónico, a la construcción de sensores potenciométricos y electrodos, y al campo biomédico.^{73,74}

Es dentro de este último campo, donde las membranas poliméricas juegan un papel predominante sobre otros materiales, debido al carácter biocompatible de muchos polímeros. De esta forma, se diseñan entre otras, membranas para procesos de diálisis y membranas para la dosificación controlada de fármacos.

El principal elemento de una membrana polimérica es la cadena macromolecular. Durante las últimas décadas, junto con la tecnología de membranas, se han desarrollado una gran variedad

de nuevos materiales poliméricos acordes con los requisitos necesarios para las propiedades de dichas membranas. Pero, sin olvidar el objetivo de la reducción de costes, también se han empleado polímeros convencionales, como PE, PP, PDMS, y PVC, bien directamente o con pequeñas modificaciones físicas o químicas. Dentro de este grupo de polímeros, el policloruro de vinilo no posee una bibliografía muy extensa, pero a partir de los años 90 se han presentado cierto número de trabajos, tanto en estudios fundamentales de la tecnología de membranas, como en aplicaciones específicas, bien empleando PVC como tal, o realizando sobre el polímero modificaciones físicas o químicas con objeto de modificar sus propiedades de transporte o barrera. A continuación presentamos una revisión de los trabajos más relevantes aparecidos en los últimos años sobre la tecnología de membranas de PVC y sus aplicaciones.

IV.1.1 Membranas para separación de gases

Durante los últimos 40 años un gran número de investigadores han demostrado que los coeficientes de difusión de pequeñas moléculas penetrantes en polímeros se pueden correlacionar con el volumen libre de éstos, por lo que la estructura interna del polímero jugará un papel básico en los fenómenos de transporte. Como muestra de esto, Barrer y col.⁷⁵ midieron los coeficientes de difusión y solubilidad de H₂ y Ne en el PVC observando que la adición de un plastificante (tricresilfosfato) conduce a un aumento en el coeficiente de difusión, pero disminuye la solubilidad de los gases en la membrana.

Es importante considerar que la fabricación de productos poliméricos frecuentemente involucra una serie de tratamientos térmicos y mecánicos que inevitablemente afectan a las propiedades físicas finales del polímero. Además de la cristalinidad, la orientación molecular es uno de los aspectos estructurales importantes del polímero. Los efectos de la orientación molecular en el transporte de gases con frecuencia implica la participación simultánea de varios factores, como cristalinidad, orientación amorfa, orientación cristalina, etc., lo que hace difícil asignar cada contribución particular separadamente. Varios autores han estudiado estos fenómenos.^{76,77,78} En estos trabajos, se ha observado que para el PVC los fenómenos de

solubilidad y movilidad del gas se ven afectados por los procesos de orientación, haciendo hincapié en la necesidad de conocer no sólo la extensión de la orientación, sino además las condiciones bajo las que la orientación se ha realizado. Como ejemplo, citaremos el trabajo de El-Hibri y Paul ⁷⁹. Los autores realizaron medidas de absorción y transporte de varios gases (He, Ar, N₂, CH₄, CO₂) en PVC rígido sometido a estiramiento uniaxial y tratamiento térmico, encontrando que tanto el templado, como la orientación molecular, reducen la difusión y permeación de gases a través del polímero, aunque lo hacen por mecanismos diferentes.

IV.1.2 Membranas para separación de mezclas binarias de líquidos

Las membranas poliméricas para separación se han considerado en varios campos. La separación y concentración de mezclas de líquidos orgánicos es muy importante en la industria química. Es bien conocido que la pervaporación ha supuesto un gran avance frente a otros procesos de separación como destilación, extracción cromatográfica y otros, desde el punto de vista de sus bajos costes y bajos requerimientos energéticos. En esta técnica una de las caras de la membrana se encuentra en contacto directo con el líquido de la mezcla a separar, mientras que por la cara opuesta fluye el vapor permeado.

La pervaporación se encuentra influenciada por la solubilidad de cada uno de los líquidos en la membrana de polímero y de su difusividad en ella. En otras palabras, en mezclas binarias la selectividad de pervaporación está estrechamente ligada a la absorción preferencial en la cara mojada de la membrana, y a la diferencia de difusividades de las moléculas permeantes. Si la afinidad entre el permeante y la membrana de polímero es alta, la solubilidad del permeante es alta. Cuando el tamaño molecular del permeante es pequeño, la difusividad será alta. Ambos factores, solubilidad y difusividad, son determinantes en la separación de mezclas por pervaporación.

El parámetro de solubilidad es una medida adecuada de la afinidad entre polímero y permeante. La diferencia entre los parámetros de solubilidad de polímero y permeante es

habitualmente empleada para caracterizar el comportamiento de absorción del permeante en la membrana. La solubilidad del permeante es alta cuando la diferencia de parámetros de solubilidad es baja.

En los últimos años se ha propuesto una técnica, llamada "evapomeación", como una nueva técnica de separación por membrana que tiene todas las ventajas de la pervaporación y que la mejora en algunos aspectos. En esta técnica ambas caras de la membrana se encuentran en contacto con vapor: una con el vapor de la mezcla a separar y otra con el vapor permeado.

Separación de mezclas etanol/agua en membranas de PVC

Varios autores han estudiado la separación de mezclas etanol/agua por pervaporación. El etanol concentrado se espera que sea una nueva fuente de energía de la biomasa. La separación de estas mezclas se ha venido realizando por métodos de separación clásicos que requieren una considerable cantidad de energía, por lo que se ha dado gran importancia al estudio de la separación y concentración de las mezclas etanol/agua mediante el económico proceso de separación por membrana.

Es un hecho conocido que la fuerte afinidad por la molécula de agua de los polímeros hidrofílicos conduce a una baja selectividad en la separación por membrana, mientras que las membranas de polímero hidrofóbico tienen una alta permselectividad debida a la alta difusividad de la molécula de agua en ellas. Recientemente se ha iniciado el estudio de la separación de mezclas hidroalcohólicas mediante membranas de polímero hidrofóbico. Así, Uragami y col.⁸⁰ han seleccionado membranas de PVC y PS para realizar un estudio sobre la relación de las características de permeación y separación, y la estructura de la membrana, tanto en pervaporación como en evapomeación.

Estos autores ha comprobado que dichas membranas hidrofóbicas permean predominantemente las moléculas de agua de las disoluciones hidroalcohólicas, tanto en

pervaporación como en evapomeación, y que las velocidades de permeación son aproximadamente iguales en ambos métodos, pero el factor de separación es mayor en evapomeación. Además se observa que la velocidad de permeación disminuye y el factor de separación aumenta cuando aumenta el tamaño de la molécula de alcohol. En cuanto al papel del soporte polimérico, se aprecia un aumento en la velocidad de permeación y una disminución en el factor de separación, al aumentar el grado de polimerización del PVC, lo que se justifica por una disminución de la densidad de empaquetamiento de las macromoléculas al aumentar su grado de polimerización. Por otro lado, se encontró que la afinidad entre el PVC y el etanol es alta, por lo que la permselectividad al agua en estas membranas mediante pervaporación, depende significativamente de la alta difusividad del agua, debida a su pequeño volumen y débil interacción con el PVC.

Los mismos autores han estudiado la evapomeación de vapores de agua y etanol puros⁸¹, así como los de la mezcla binaria, en la membrana de PVC, comparando los resultados obtenidos para este último caso con los predichos en base a los datos obtenidos para los vapores puros. Aplicando el modelo de transporte dual⁸² a este comportamiento, encontraron que el coeficiente de difusión del vapor de agua en la membrana de PVC es mayor que el del vapor de etanol. Sin embargo, los datos experimentales en la mezcla binaria de vapor de agua y de etanol, indican que la permeabilidad del vapor de agua es mayor y la del vapor de etanol menor que lo predicho por el modelo, por lo que el factor de separación es mucho mayor que el esperado.

Separación de mezclas Ac. acético/agua en membranas de PVC

La eliminación de agua de las disoluciones de ácido acético es importante en muchos campos, como por ejemplo en la deshidratación durante la síntesis de acetato de celulosa a partir de celulosa. Tanto el agua como el ácido acético tienen una relativamente baja volatilidad, por lo que es necesaria una gran cantidad de energía para su separación por destilación. Por esta razón se considera que la separación por membrana de estas mezclas es una buena técnica.

Se han realizado varios estudios de separación por pervaporación de estas disoluciones con membranas de polímero hidrófilas, pero poco se ha investigado sobre la separación de estas mezclas con membranas hidrofóbicas. Como ya se ha dicho, la permselectividad de las membranas hidrofóbicas viene dada por la absorción preferencial de los alcoholes en la membrana y la alta difusividad del agua a través de ésta. Uragami y col.⁸³ han estudiado membranas de PVC para la separación de mezclas de ác. orgánicos y agua, y sus características de permeación y separación, tanto por pervaporación como por evapomeación.

Como resultado de estos estudios, se ha observado que la membrana de PVC incorpora preferencialmente ácidos orgánicos y permea agua de las disoluciones. La explicación de la permselectividad del agua es, al igual que en el caso de las mezclas hidroalcohólicas, la alta difusividad de la molécula de agua en el PVC.

En cuanto a la comparación entre distintos ácidos, se observó que la membrana de PVC permea predominantemente agua para cualquiera de las disoluciones acuosas de ác. fórmico, ác. acético y ác. propiónico, tanto en pervaporación como en evapomeación. La solubilidad de un ácido orgánico en una membrana de PVC es mayor que la del agua y sigue el orden

ác. Fórmico < ác. Acético < ác. Propiónico

Este orden depende de la afinidad entre PVC y el ácido orgánico.

Separación de mezclas Ac. acético/agua en membranas de PVC modificado

En un trabajo anteriormente citado Uragami y col.⁸³ consideraron interesante el estudio la separación de mezclas ác. acético/agua teniendo en cuenta el efecto de la introducción de grupos vinilacetato en la membrana de PVC, para lo que obtuvieron membranas de poli(cloruro de vinilo-co-acetato de vinilo). Observaron que en estas membranas, respecto a las membranas de PVC, la velocidad de permeación aumenta con el contenido en acetato de vinilo, debido al gran volumen libre de la matriz polimérica. Se encontró que, para el agua, la velocidad de permeación aumenta y el factor de separación disminuye al aumentar el contenido de acetato de

vinilo en el polímero de la membrana. Por el contrario, la solubilidad preferencial del ác. acético aumenta. Esto es explicable por la fuerte afinidad entre el ác. acético y el acetato de vinilo en la membrana.

Separación de mezclas orgánicas en membranas de PVC

Las absorciones preferenciales y las selectividades de pervaporación de mezclas binarias de alcoholes en membranas de PVC no pueden ser explicadas únicamente en función del parámetro de solubilidad. Por ejemplo, en una mezcla metanol/n-propanol, la solubilidad del metanol en la membrana es mayor que la del n-propanol, en contra de lo predicho por la diferencia entre parámetros de solubilidad entre los pares PVC/metanol y PVC/n-propanol. Con el fin de estudiar la absorciones preferenciales y selectividades en membranas de PVC en pervaporación, Uragami y col.⁸⁴ seleccionaron varias mezclas de líquidos orgánicos: mezclas metanol/n-propanol, en las que el metanol es absorbido preferencialmente y permeado predominantemente, y mezclas benceno/n-hexano, en las que el benceno es absorbido y permeado preferencialmente.

En el sistema [metanol/n-propanol]/PVC, la fracción de volumen del polímero en el equilibrio de absorción es alta, y la absorción preferencial del metanol está causada por la diferencia entre los volúmenes molares de los penetrantes y por la afinidad metanol-PVC. En el sistema benceno/n-hexano/PVC, la fracción de volumen del polímero es relativamente baja, y la absorción preferencial del benceno es debida a la fuerte afinidad entre benceno y PVC.

En cuanto a la selectividad en pervaporación, según estos autores, se encuentra gobernada por la selectividad de absorción en el caso del sistema metanol/n-propanol/PVC, pues en este caso, la contribución de la selectividad por difusión es muy pequeña.

Estos mismos autores han realizado un estudio comparativo de mezclas binarias de alcoholes lineales (C_1 - C_4) y sus características de separación en pervaporación en membranas

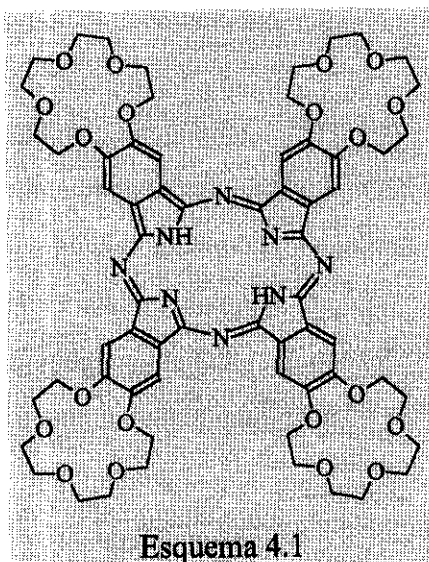
de PVC⁸⁵. En cuanto a las medidas para un solo componente, se ha encontrado que los alcoholes de pequeño tamaño tienen una mayor solubilidad y velocidad de permeación, que los de mayor número de átomos de carbono. En las mezclas binarias, el alcohol más pequeño es incorporado a la membrana preferencialmente, en todas las mezclas, y es predominantemente permeado. En conclusión, la solubilidad y difusividad de los alcoholes pequeños es mayor que para los de mayor tamaño, en todos los sistemas.

IV.1.3 Membranas para la separación de iones metálicos

Otro campo de aplicación de las membranas de PVC es la separación de iones metálicos. En estos casos, la membrana de PVC actúa como soporte de compuestos que atrapan selectivamente los iones. Dichos compuestos pueden encontrarse dispersos en la matriz polimérica o estar unidos químicamente a ella.

Separación de iones metálicos con membranas de PVC

Dentro del campo de la separación de iones, las membranas modificadas con éteres corona han sido ampliamente estudiadas por la química biométrica para su aplicación a técnicas analíticas y de separación. La propiedad más interesante de las membranas modificadas con éteres corona es su alta selectividad para atrapar y/o permear iones, en especial cationes alcalinos y alcalinotérreos, debido a la complejación selectiva receptor/huésped entre el éter corona y los cationes en la interfase membrana/solución iónica. La selectividad a iones de las membranas dopadas con éteres corona depende principalmente de la propiedad de atrapar iones del éter corona empleado, así como de la naturaleza física y química del material de la membrana y de otros aditivos.



En este contexto, es interesante citar el empleo de éteres corona sustituidos como transportadores de iones ya que la selectividad de estos éteres puede verse modificada por medio de interacciones específicas de los sustituyentes con iones, moléculas o estímulos físicos, como la luz y el campo eléctrico. Kobayasi y col.⁸⁶ obtuvieron membranas de PVC plastificado, dopado con ftalocianina-*punte-tetrakis* éter corona (CRPcH₂) (Esquema 4.1). Los estudios espectroscópicos indicaron la formación de un dímero co-facial de CRPcH₂ o de un complejo metálico, en disoluciones orgánicas. Este proceso está acompañado de cambios de color en la región visible, debido a la fuerte tendencia de la estructura central de ftalocianina a agregarse. Se ha sugerido también que en estado sólido, este compuesto se dispone en una estructura en forma de canal que permite la migración de iones. Se ha propuesto la aplicación de estas membranas de PVC dopado con CRPcH₂ a dispositivos sensibles para sensores electroquímicos y de fibra óptica.

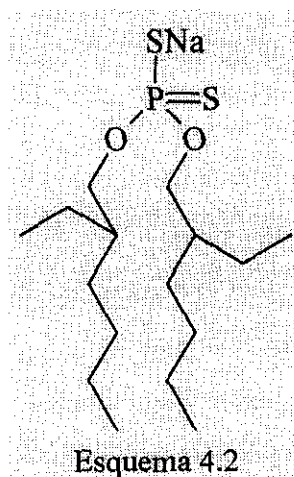
En estudios potenciométricos realizados por los mismos autores, estas membranas han mostrado una alta selectividad al ion K⁺ frente a Na⁺ y Li⁺, lo que se ha explicado por la formación de dímeros de CRPcH₂, a pesar de su baja concentración en la membrana, debido a la fuerte tendencia del grupo central de ftalocianina a formar agregados.

Separación de iones metálicos con membranas de PVC modificado

Una prometedora aplicación de la sustitución de cloros por otros grupos funcionales, es la síntesis de un material polimérico con el cual se pueda obtener una membrana gelada con un plastificante capaz de complejar selectivamente ciertos iones, de forma que pueda ser empleada en el empaquetamiento de columnas de intercambio iónico. En este sentido se ha encontrado que el ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico (DTPA) introducido en membranas de soporte líquido, puede servir como un excelente transportador de Ag, Hg y otros iones, con una secuencia de extracción



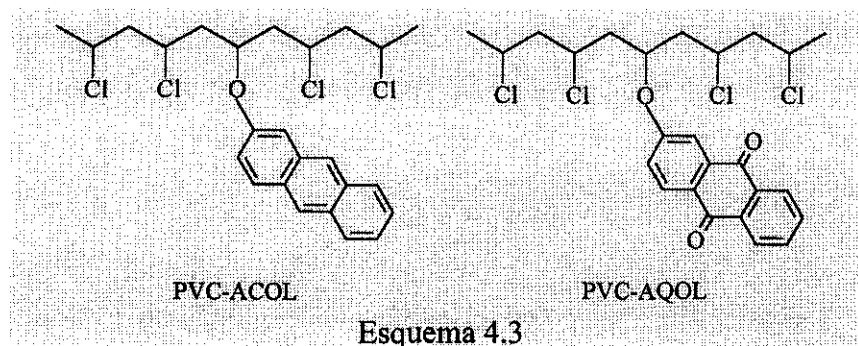
En base a esto, Levin y col.^{87,88,89} han llevado a cabo la obtención de membranas geladas de PVC modificado con DTPA, en las que además se emplea como disolvente gelificador el propio DTPA. El polímero modificado se obtiene por reacción de PVC con la sal sódica de DTPA (esquema 4.2) en disolución y conduce a un material polimérico que forma fases estables con DTPA. Los resultados obtenidos con diferentes contenidos de gel, indican que existe una estrecha relación entre la velocidad de transferencia y la estructura del gel, dependiendo ésta de la reorganización de enlaces por puente de hidrógeno. Finalmente se comprobó que este material es capaz de llevar una separación selectiva de iones metálicos bajo condiciones de extracción cromatográfica.



Una segunda opción estudiada por los mismos autores, es la sustitución de cloros del PVC con dioctilditiocarbamato (DODTC). Con este polímero modificado se han preparado membranas geladas de soporte líquido (MGSL) empleando como disolvente y agente transferidor DTPA, obteniendo una separación selectiva de iones con una relación PVC-DODTC/DTPA de hasta 1:99 o superior. Estos mismos autores han observado que en estas membranas MGSL, las propiedades de transporte dependen de la concentración del transferidor en la membrana, y que el coeficiente de difusión parece aumentar con el incremento de la concentración del componente polimérico en el gel. La conclusión final es que las MGSL preparadas son capaces de una separación selectiva de iones, y que la velocidad de transferencia del metal depende del proceso de elución, por lo que en función del agente eluyente elegido, se puede regular la selectividad de la membrana.

Desde otro punto de vista dentro de la separación de iones, recientemente Biswas y col.⁹⁰ han demostrado que el desplazamiento de cloros en el PVC es un procedimiento útil para introducir ciertos grupos en el polímero, realizando de esta forma cambios en las propiedades químico-físicas del polímero base.

Estudios selectivos indican que la naturaleza aromática o heterocíclica de los injertos ejerce una influencia significativa en las propiedades químico-físicas de los PVC modificados. En este sentido, se ha observado que la introducción de hidrocarburos aromáticos condensados, como antraceno y antraquinona, por medio de la reacción de PVC con 2-antról (ACOL) y antraquinona-2-ol (AQOL), además mejora la estabilidad térmica y produce un cambio apreciable en las propiedades dieléctricas, respecto al PVC de partida. Ambos polímeros modificados (PVC-ACOL y PVC-AQOL) son sulfonados posteriormente para obtener una resina de intercambio iónico. La sulfonación de los PVC's modificados conduce a una resina débilmente ácida con grupos ionogénicos, -COOH y -OH, pero no a grupos sulfónicos fuertemente ácidos, debido probablemente a la degradación de la matriz de PVC.



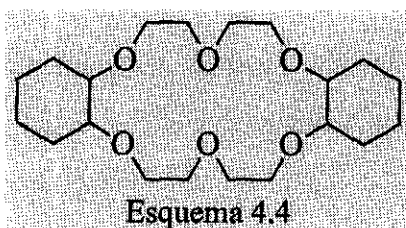
También se ha descrito por los mismos autores^{91,92} la preparación y caracterización de resinas sulfónicas intercambiadoras de cationes obtenidas a partir de PVC modificado químicamente con *m*-aminofenol (MAP), Bisfenol-A (BIS A) y fenoltaleina (PHEN), por reacción de desplazamiento de cloros. La estabilidad térmica de esas resinas sulfonadas mejora significativamente respecto a la del PVC.

Es posible también preparar intercambiadores de cationes fosforados a partir de PVC-MAP, PVC-BIS A y PVC-PHEN, que tienen una capacidad de intercambio iónico significativamente más alta que sus análogos comerciales, y que poseen un apreciable estabilidad térmica.

IV.1.4 Membranas para aplicaciones potenciométricas

El potencial de membrana a través de membranas poliméricas es otro tema de estudio en la ciencia y tecnología de membranas. Hace más de 20 años, Reboul⁹³ justificó la existencia de iones en el PVC por dos razones: primero, los iones son añadidos extrínsecamente en forma de catalizadores y estabilizadores en cantidades de hasta un 4%. Horvai y col.⁹⁴ comprobaron su presencia cuando caracterizaron la conductividad eléctrica de PVCs plastificados con dioctilsebacato, dibutilsebacato y *o*-nitrooctiléter. En segundo lugar, el PVC está sujeto intrínsecamente a procesos de degradación térmica, oxidativa y fotoinducida, que se manifiesta por el desprendimiento de HCl y la aparición de cromóforos.

Las membranas de PVC plastificado han sido ampliamente estudiadas como sensores potenciométricos de iones, mediante su dopaje con receptores y/o intercambiadores de iones, como ionóforos y sales lipofílicas. Está bien determinado que las membranas de PVC muestran una respuesta potenciométrica a una gran variedad de iones orgánicos e inorgánicos, pero no se ha estudiado en profundidad su respuesta a compuestos no iónicos. En este sentido, algunos autores^{95,96} han estudiado la respuesta potenciométrica de membranas a base de PVC a surfactantes no iónicos, tipo polietilenglicol, en presencia de iones metálicos, y se han explicado los resultados por la adsorción específica de complejos surfactante/ion metálico en la superficie de la membrana. Liu y col.⁹⁷ prepararon membranas de PVC plastificado, dopado con dicitclohexil-18-corona-6 (Esquema 4.4), observando que estas membranas muestran una respuesta potenciométrica a alcoholes no iónicos a pesar de su neutralidad eléctrica. Los autores sugieren que los cambios en el potencial de superficie, que proceden de la adsorción específica de alcoholes en la superficie de la membrana por interacción hidrofóbica, son los responsables de los cambios en el potencial de la membrana.



Varios autores^{98,99,100} han preparado membranas de PVC con transportadores de protones de base amino, que se encontraban injertados en el polímero o dispersos en la membrana. Recientemente, en un trabajo de colaboración entre la ciencia de los materiales y la electroquímica, con la finalidad de obtener membranas con conductividad iónica, Kusy y col.^{101,102} han preparado polvos de PVC aminados con dietilendiamina (piperazina), y posteriormente midieron los potenciales de fuerza electromotriz de las membranas fabricadas a partir de dichos polímeros, para su posible aplicación como membranas transportadoras de protones. Los autores observaron que estas membranas de PVC aminado pueden ser empleadas como materiales electroactivos en sensores de pH, existiendo una relación lineal entre el grado de aminación del PVC y la pendiente de las curvas de la respuesta potenciométrica.

IV.1.5 Membranas para aplicaciones biomédicas

Muchas de las membranas estudiadas en apartados anteriores pueden tener una aplicación en el campo biológico, farmacológico o en la medicina. Pero se han publicado recientemente una serie de trabajos relacionados directamente con este tema, ya que en los últimos años ha adquirido gran importancia el desarrollo de dispositivos para la liberación controlada y prolongada de sustancias químicas en medios activos. El principal elemento de diseño de estos sistemas osmóticos es la membrana polimérica, por medio de la cual se transfiere el disolvente con el que se controla el dispositivo.

Aplicaciones biomédicas de membranas de PVC

El PVC es un polímero hidrofóbico capaz de formar clusters en contacto con el agua. La baja permeabilidad de las membranas de PVC a la humedad hace posible desarrollar sistemas de ósmosis con baja velocidad de liberación de sustancias con actividad química y biológica, lo que permite la dosificación en un largo período de tiempo. Vedernikova y col.¹⁰³ han realizado un estudio sobre la influencia de la estructura del polímero en la capacidad transferidora de membranas de PVC. En particular, los autores estudiaron la influencia de la orientación del polímero en la permeabilidad de la membrana, observando que existen dos efectos contrapuestos: por un lado, al aumentar el grado de orientación la estructura se hace más ordenada y aumenta su densidad, lo que conduce a una disminución de la permeabilidad; por otro lado, la orientación de las macromoléculas de PVC causa la mutua reordenación de los grupos polares de la cadena, con lo que aumenta la permeabilidad de la membrana.

En las membranas de liberación controlada de compuestos bioactivos es importante considerar el mantenimiento a largo plazo de las propiedades de permeabilidad/difusión y de las propiedades mecánicas, pues en base a esto viene determinado el tiempo de servicio de dichas membranas. El agua, en forma de lluvia o humedad, con frecuencia entra en contacto con dichas membranas e influye en sus propiedades de transporte, por lo que ha sido elegida como molécula

de prueba para explorar las características de permeabilidad en esas membranas.

Aunque la bibliografía sobre permeación de vapor de agua (PVA) en membranas de PVC es muy limitada, recientemente Shailaja y Yaseen¹⁰⁴ realizaron un estudio con el objetivo de llegar a una matriz de PVC idónea para su aplicación en liberación controlada. Prepararon membranas de PVC con di-n-alkilftalato, observando que la velocidad de PVA decrece con el aumento del tamaño del grupo alquílico del ftalato, debido al aumento de la fuerza de las interacciones por puente de hidrógeno, pero aumenta con la concentración de éste. Los datos de PVA de membranas envejecidas indican que las que contienen concentraciones medias de plastificante (17.5-22.0%) tienen un mejor mantenimiento de la propiedad y además conservan buena resistencia mecánica. Los autores concluyen en que este estudio permite seleccionar el tamaño del plastificante presente en la membrana en función de la aplicación, las condiciones de trabajo y el período de utilidad.

Aplicaciones biomédicas de membranas modificadas de PVC

En los últimos años se ha realizado un gran progreso en el desarrollo del riñón artificial para llevar a cabo procesos de hemodiálisis. La parte mas importante de este dispositivo son unas membranas porosas que se disponen como un conjunto de fibras huecas con poros. La eliminación de toxinas es selectiva sólo en base al peso molecular y geometría de las moléculas. El paso de estas sustancias de un lado a otro de la membrana es debido a la diferencia de concentraciones entre la sangre y una disolución de electrolitos isotónica e isoiónica. En la construcción de estas fibras huecas es importante el carácter biocompatible de los materiales empleados, la distribución y tamaño de poros, así como los fenómenos de transporte a través de éstos.

Se ha descrito la preparación membranas de fibras huecas de PVC¹⁰⁵, a partir de una mezcla de PVC (15%) y PEG disuelta en DMF/DMSO (9:1) con DMSO como fluido interno. Para evitar la coagulación de la sangre al entrar en contacto con la membrana, se injertan cadenas

de poli(amido-amina) en la superficie de la membrana de PVC. La superficie es posteriormente tratada con heparina y estos injertos forman un complejo con dicha sustancia, que es la molécula que estimula la actividad de la antitrombina III.

Recientemente se ha descrito otra aplicación de las membranas porosas de PVC como soporte de otras membranas, para la fabricación de membranas compuestas de mosaico cargado (membranas CMC). Desde que fueron aplicadas por Söllner¹⁰⁶ en relación con fenómenos biológicos, varios investigadores han trabajado en la preparación de membranas CMC, utilizando la separación de microfases de copolímeros de bloque, donde la membrana contiene regiones alternantes de cargas positivas y negativas. Las membranas CMC consisten en dominios paralelos de elementos intercambiadores de aniones y cationes que pasan a través de la membrana. La teoría fenomenológica predice que una membrana CMC puede ser muy permeable a sustancias ionizadas de bajo peso molecular disueltas en agua, pero no a las no ionizadas. Ishizu y col.^{107,108} han fabricado membranas CMC en las que se construye un mosaico cargado a base de copolímeros de polialcohol vinílico y mezclas de este homopolímero con otros, y posteriormente la estructura del mosaico es depositada sobre la superficie de una membrana porosa de PVC. Esta superficie es modificada previamente para obtener en ella cierto número de grupos OH que permiten la unión posterior del mosaico cargado a la membrana soporte de PVC. El estudio del transporte de solutos orgánicos e inorgánicos a través de estas membranas CMC ha dado como resultado que la permeabilidad de un electrolito inorgánico, como KCl, es 20 veces superior a la de no-electrolitos orgánicos, como glucosa y sucrosa. Por lo tanto, estas membranas CMC tienen una potencial aplicación a procesos de separación dialítica.

IV.1.6 Aplicaciones tecnológicas

Muchos de los casos descritos en apartados anteriores tienen potenciales aplicaciones tecnológicas, pero cabe resaltar la fabricación de geomembranas de PVC. Las geomembranas son membranas poliméricas en las que, aprovechando las propiedades barrera de estos materiales, se emplean como basamento de grandes superficies en las que se almacenan diversas sustancias.

Las aplicaciones más importantes de estas geomembranas son el almacenamiento de agua y el almacenamiento de residuos sólidos urbanos. En el caso del control de basuras se da la circunstancia de que dichos residuos pueden contener sustancias potencialmente carcinógenas, como benceno, diclorometano, etc. Por este motivo, De Kee y col.¹⁰⁹ han realizado estudios de permeación de benceno, diclorometano y triclorometano en geomembranas comerciales de PVC plastificado, encontrando que el hinchamiento de la membrana, que tiene lugar en mayor o menor grado al ponerla en contacto con cada uno de los disolventes, da lugar a una reordenación de la estructura interna de la membrana, que afecta directamente a las propiedades de transporte.

IV.1.7 Conclusiones del estudio previo y objetivo del trabajo

El conjunto de trabajos recogidos aquí, y otros muchos no citados, muestran la gran diversidad de campos en los que las membranas de policloruro de vinilo han encontrado aplicación, partiendo tanto del polímero por sí sólo, o después de someterlo a ciertas transformaciones físicas o químicas. Dentro de la serie de polímeros químicamente modificados, se han realizado variados estudios con objetivos específicos, pero en la mayoría de los casos se limitan a la determinación de las propiedades de transporte sin establecer una relación entre éstas y la composición química y estructura interna del polímero.

Por ello, nuestro objetivo es realizar una correlación de este tipo en membranas obtenidas a partir de los PVC-OH obtenidos en el capítulo anterior, determinando la influencia del grado de modificación y entrecruzamiento sobre las propiedades de transporte.

IV.2 EXPERIMENTAL

IV.2.1 Experimentos de permeación

Productos

Para la preparación de membranas se utilizó PVC, PVC-OH y PVC-OH entrecruzado, sintetizados como se ha descrito en el capítulo III. Como permeantes se han empleado H₂O (dest.) y etanol absoluto.

Preparación de membranas de PVC y PVC-OH

Se prepararon disoluciones de 40 mg en 2 ml de THF, que se mantuvieron a 60°C bajo agitación durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, las disoluciones fueron microfiltradas y depositadas sobre placas petri de 6 cm de diámetro, permitiendo la lenta evaporación del disolvente. Las películas así obtenidas fueron separadas del recipiente e introducidas en una estufa a 60°C durante unos minutos, para completar la evaporación. Posteriormente, fueron sometidas a extracción Soxhlet en éter durante 24 h, tras la cual fueron secadas en estufa de vacío a 40°C. Finalmente, sobre los filmes resultantes se cortaron membranas circulares de 1.8 cm de diámetro. Los espesores medidos sobre estas membranas oscilaron entre los 35-45 µm.

Preparación de membranas de PVC-OH entrecruzado

Se prepararon disoluciones de 40 mg en 2 ml de THF, a las que se adicionó la cantidad requerida de hexametildiisocianato (HMDI), y se mantuvieron a 60°C bajo agitación durante 1 hora. Tras su microfiltrado, las disoluciones fueron vertidas sobre placas petri de 6 cm de

diámetro para evaporar lentamente el disolvente. Las películas así obtenidas fueron separadas del recipiente e introducidas en una estufa a 60°C durante 6 horas, para llevar a cabo su entrecruzamiento. Transcurrido este tiempo, fueron sometidas a extracción Soxhlet en éter durante 24h, tras la cual fueron secadas en estufa a 40°C. Finalmente, sobre los filmes resultantes se cortaron membranas circulares de 1.8 cm de diámetro. Los espesores medidos sobre estas membranas oscilaron entre los 35-45 μm .

Ensayos de permeación

Las medidas de difusión de líquidos en membranas de PVC, PVC-OH y PVC-OH entrecruzados se realizaron en un dispositivo construido al efecto, denominado célula de permeación, que ha sido empleado con éxito en trabajos anteriores realizados por otros autores^{109,110}. El sistema, descrito en la figura 4.1, consta de un recipiente cilíndrico de teflón, que actúa como depósito de permeante, en cuyo extremo abierto se coloca la membrana. La membrana queda fijada al depósito por un disco de teflón sobre la cual se ajustan los tornillos de cierre, que además realizan la función de soportes de la célula.

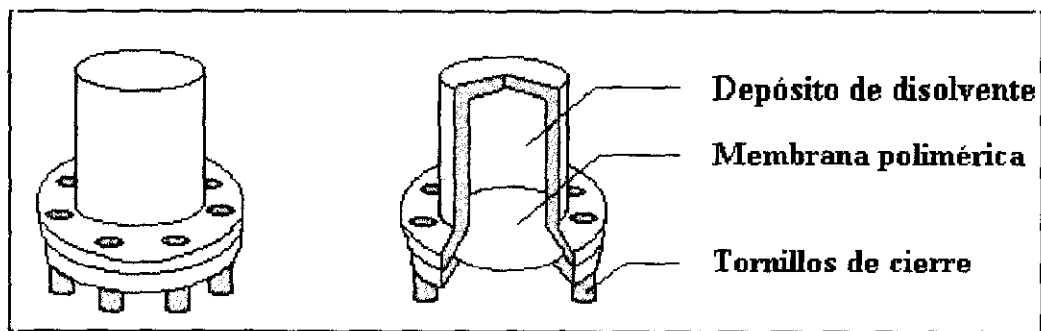


Figura 4.1. Célula de permeación.

Este dispositivo permite realizar ensayos de permeación en dos modalidades, descritas en la figura 4.2, en función de la posición vertical de la célula de difusión: si se sitúa la célula de forma que la membrana tenga la cara interior mojada (modalidad I), el fenómeno que tendrá lugar será la permeación de un líquido; por el contrario, si se coloca la célula de forma que la cara

interior de la membrana no esté en contacto directo con el permeante, sino con su vapor (modalidad II), el proceso que tendrá lugar será la permeación de vapor. Los ensayos descritos en este apartado han sido realizados empleando la modalidad I.

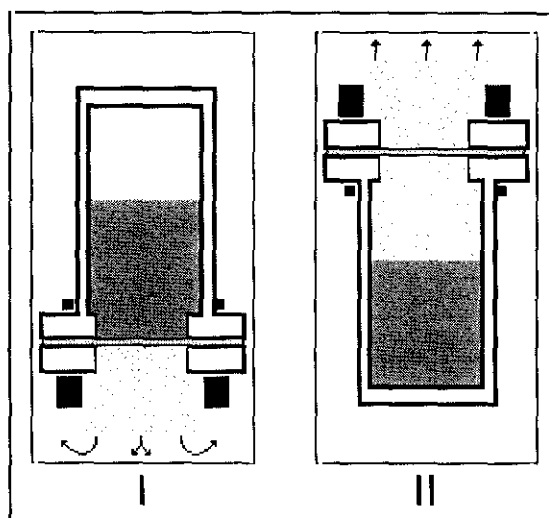


Figura 4.2. Modalidades de permeación: I) permeación líquido-vapor; II) permeación vapor-vapor.

El procedimiento seguido consistió en el llenado de la célula con el permeante seleccionado, colocación de la membrana y cierre de la célula, evitando en todo momento el contacto de la membrana con el permeante. Seguidamente la célula fue pesada con una precisión de décimas de mg, tras lo cual se depositó en el interior de un recipiente de vidrio en la posición adecuada para la modalidad de permeación elegida (modalidad I), y el recipiente se introdujo en una estufa a 40°C. A determinados intervalos de tiempo, la célula fue sacada de la estufa y pesada de nuevo, empleando para ello el mínimo tiempo posible. De esta forma se registró la pérdida de peso frente al tiempo, realizando cada uno de los ensayos por duplicado.

IV.2.2 Experimentos de absorción

Las medidas de absorción de vapor se realizaron en colaboración con la prof. V. Vittoria del Departamento de Ingeniería Química y Alimentaria de la Universidad de Salerno (Italia). Las

membranas empleadas en estos experimentos fueron obtenidas de forma idéntica al procedimiento seguido para la preparación de las membranas de los ensayos de permeación. Las medidas de absorción se llevaron a cabo empleando un método microgravimétrico utilizando una balanza con sensor de cuarzo de sensibilidad de 16 mm/mg, y a una temperatura de 40°C, utilizando diclorometano como permeante.

IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3.1 Permeación

El estudio de las propiedades de transporte de los PVC-OH y PVC-OH entrecruzados tiene como objetivo determinar la influencia de estas transformaciones sobre las propiedades barrera del polímero y, en el caso de producirse marcadas diferencias de comportamiento, considerar su aplicación a membranas separadoras. En cualquier caso, éste no pretende ser en principio un estudio exhaustivo, por lo que se ha empleado una técnica adecuada a nuestros propósitos, como es la permeación en una célula gravimétrica, que nos ha permitido, de un modo sencillo y eficaz, determinar varios parámetros de transporte.

El fundamento teórico que permite la estimación de dichos parámetros fue planteado por Rogers¹¹¹. En él se relaciona el flujo de un permeante que atraviesa una membrana polimérica (F) con su coeficiente de difusión (D) mediante la expresión

$$F(t) = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=l} = 2 c_1 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} -\text{Exp} \left[\frac{(2m+1)^2 l^2}{4Dt} \right]$$

donde c_1 es la concentración del permeante a $x=0$ (superficie de la cara mojada), y l es el espesor de la membrana. A tiempos cortos sólo tiene importancia el primer término de sumatorio, $m=0$. En este momento debemos aclarar un punto importante: es un hecho ampliamente conocido que los procesos de permeación en polímeros amorfos transcurren por un mecanismo dual, en el que, tras un primer período de hinchamiento de la membrana, se produce una reordenación de la matriz polimérica, dando lugar a una estructura más ordenada, en la que las propiedades de transporte pueden diferir en gran medida de las originales.^{109,112,113} Por ello se ha considerado necesario el empleo de tiempos más largos de los apropiados para tener en cuenta únicamente el primer término de la ecuación de flujo. No obstante, la división de los diagramas de flujo en dos etapas independientes, — una previa al cambio estructural, y otra posterior a éste—, unidas

por un período de transición, nos permite asimilar el comportamiento global de permeación a dos procesos consecutivos que tiene lugar en tiempos relativamente cortos, en los cuales podemos realizar la simplificación a la que ya se ha aludido. Así pues, la expresión final que ha sido empleada es

$$\ln(F \cdot t^{1/2}) = \left[2 C_1 \cdot \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \right] - \frac{l^2}{4D \cdot t}$$

de forma que la representación de $\ln(F \cdot t^{1/2})$ frente a $1/t$, aplicada a cada una de las etapas, permitirá obtener el coeficiente de difusión de cada una de ellas, a partir de las correspondientes pendientes.

Siguiendo esta línea de trabajo se han estimado los coeficientes de difusión para ambas fases en varias muestras de PVC, PVC-OH Y PVC-OH entrecruzado. En la tabla 4.1 se recogen los resultados obtenidos, siendo D_1 y D_2 los coeficientes de difusión de las etapas anterior y posterior, respectivamente, a la reordenación de la matriz. El valor del flujo que aparece en la tabla se refiere al régimen estacionario alcanzado en la segunda etapa, por lo que correlaciona con D_2 .

Tabla 4.1. Datos de permeación de PVC, PVC-OH y PVC-OH entrecruzados.

Polímero	$F_{\text{agua}} \cdot 10^{-7}$ (g/cm ² ·s)	D_1 agua (cm ² /s)	D_2 agua (cm ² /s)	$F_{\text{etanol}} \cdot 10^{-7}$ (g/cm ² ·s)	D_1 etanol (cm ² /s)	D_2 etanol (cm ² /s)
PVC	1.56	1.85·E -10	1.33·E-11	1.16	2.54·E -10	1.49·E-11
PVC-OH 3.7 %	1.27	6.31·E-11	1.06·E-11	0.74	1.73·E -10	7.95·E-12
PVC-OH 6.5 %	1.68	6.75·E-11	8.44·E-12	1.75	6.38·E-11	3.48·E-12
PVC-OH 11.2 %	1.91	4.13·E-11	5.22·E-12	8.88	4.12·E-11	5.60·E-12
OH 3.7 E 3.7 %	1.28	-	8.15·E-12	1.51	-	9.27·E-12
OH 6.5 E 6.5 %	1.28	4.45·E -10	7.25·E-12	1.05	3.78·E -10	7.26·E-12
OH 11.2 E 3.7 %	1.59	1.84·E -10	5.28·E-12	3.31	3.12·E -10	4.45·E-12
OH 11.2 E 11.2 %	0.85	8.77·E-11	5.05·E-12	0.49	-	3.90·E-12

Los valores de D_1 , lógicamente superiores a los de D_2 , siguen una tendencia similar a los de la segunda fase, pero, debido a que dependen en gran manera de la historia preparativa de la membrana, no son datos fiables. El motivo de esto se debe, a que por un lado es difícil garantizar una velocidad de evaporación homogénea para todas las membranas, cuando éstas se preparan por eliminación del disolvente de una disolución de polímero; por otro lado, hemos de recordar que el tratamiento aplicado para la preparación de las membranas entrecruzadas ha sido distinto al del resto. Por estas razones no se ha considerado prudente discutir las posibles variaciones de D_1 .

En cuanto a los valores obtenidos para D_2 , debemos recurrir en primer lugar a evaluar su precisión comparándolos con los que aparecen tabulados en la bibliografía. Ésto sólo es posible en el caso del PVC. Para este polímero el valor encontrado para la permeación de agua ha sido de $D_{\text{agua}}=2.4 \cdot E-8 \text{ cm}^2/\text{s}$, frente al valor estimado por nosotros, que es de $1.33 \cdot E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$. Convertir nuestro valor en un dato del mismo orden del tabulado, supondría introducir nuevos términos en el sumatorio de la ecuación de Rogers, hasta $m=10$, con lo que obtendríamos una nueva serie de valores para los coeficientes de difusión, que aparecen recogidos en la tabla 4.2. Sin embargo, se ha considerado que la diferencia inicial entre ambos valores no es debida tanto a un defecto en el planteamiento del número de términos del sumatorio a considerar, como a que ambos valores han sido obtenidos para polímeros de distintas características, con historias físicas distintas y empleando otras condiciones y métodos de determinación.

En cualquier caso, la consideración de un mayor o menor número de términos en la ecuación tiene una influencia igualmente proporcional sobre todos los valores de D estimados, por lo que con fines comparativos, como los que nos ocupan, no es un factor primordial. Por contra, se ha de admitir que los valores de D obtenidos no son absolutos, sino relativos a nuestro sistema. Teniendo en cuenta todo esto, en los siguientes apartados haremos referencia a los datos recogidos en la tabla 4.1.

Tabla 4.2. Datos de permeación de PVC, PVC-OH y PVC-OH entrecruzados, considerando hasta el término $m=10$ en la ec. de Rogers.

Polímero	$F_{\text{agua}} \cdot 10^{-7}$ (g/cm ² ·s)	D_1 agua (cm ² /s)	D_2 agua (cm ² /s)	$F_{\text{etanol}} \cdot 10^{-7}$ (g/cm ² ·s)	D_1 etanol (cm ² /s)	D_2 etanol (cm ² /s)
PVC	1.56	3.28·E -7	2.35·E-8	1.16	4.50·E -8	2.64·E-8
PVC-OH 3.7 %	1.27	1.12·E-7	1.88·E-8	0.74	3.06·E -7	1.41·E-8
PVC-OH 6.5 %	1.68	1.19·E-7	1.49·E-8	1.75	1.13·E-7	6.16·E-9
PVC-OH 11.2 %	1.91	7.31·E-8	9.24·E-9	8.88	7.30·E-8	9.92·E-9
OH 3.7 E 3.7 %	1.28	-	1.44·E-8	1.51	-	1.64·E-8
OH 6.5 E 6.5 %	1.28	7.88·E -7	1.28·E-8	1.05	6.69·E -7	1.29·E-8
OH 11.2 E 3.7 %	1.59	3.26·E -7	9.35·E-9	3.31	5.53·E -7	7.88·E-9
OH 11.2 E 11.2 %	0.85	1.55·E-7	8.94·E-9	0.49	-	6.91·E-9

Propiedades de transporte en matrices de PVC-OH

La introducción en la cadenas macromoleculares de estructuras que incorporan grupos polares debe afectar en cierto grado a la difusión de compuestos en dichas matrices. En las figuras 4.3a y 4.3b se muestra la evolución de la cantidad de disolvente permeado en función del tiempo, para distintos PVC-OH, empleando como permeantes agua y etanol, respectivamente. Se puede apreciar con claridad que, mientras que en la permeación de agua el aumento del número de grupos injertados produce tan sólo pequeños cambios en la velocidad de permeación, en el caso del sistema etanol/PVC-OH estas diferencias son más acusadas, así como que relativamente altos porcentajes de modificación dan lugar a grandes cambios en la permeación.

En las figuras 4.4a y 4.4b se muestra la evolución del flujo de permeación y del coeficiente de difusión (D_2) con el grado de conversión, para los sistemas agua/PVC y etanol/PVC, respectivamente. Se observa en ambos casos que el aumento del grado de injerto da lugar a una disminución del coeficiente de difusión, mientras que el flujo aumenta ligeramente. Es ampliamente conocida la relación existente entre los parámetros de difusión, establecida en

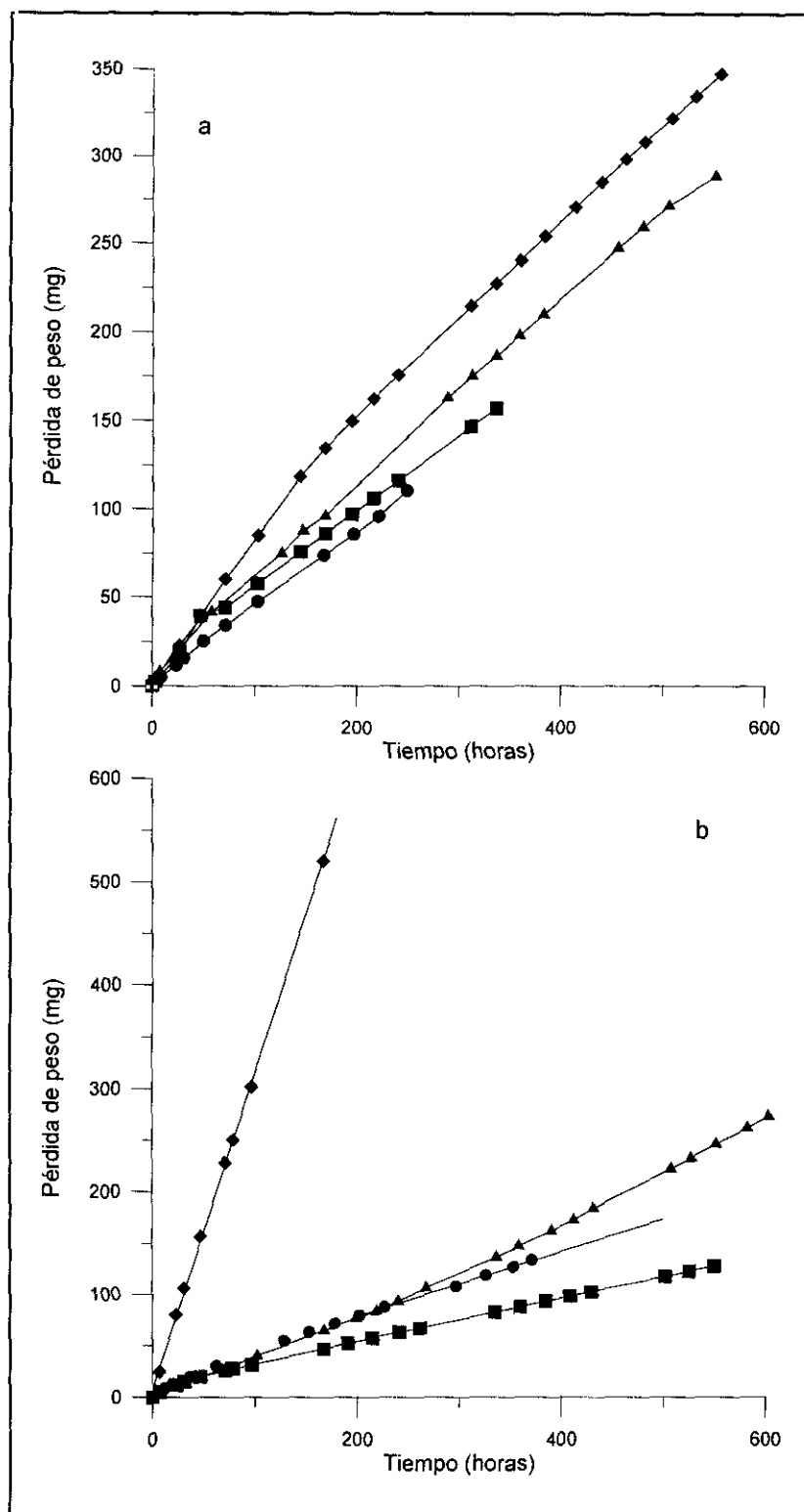


Figura 4.3. Evolución de la permeación con el tiempo, para distintos PVC-OH. a) Permeación de agua. b) Permeación de etanol. ● PVC; ■ PVC-OH 3.7%; ▲ PVC-OH 6.5%; ◆ PVC-OH 11.2 %.

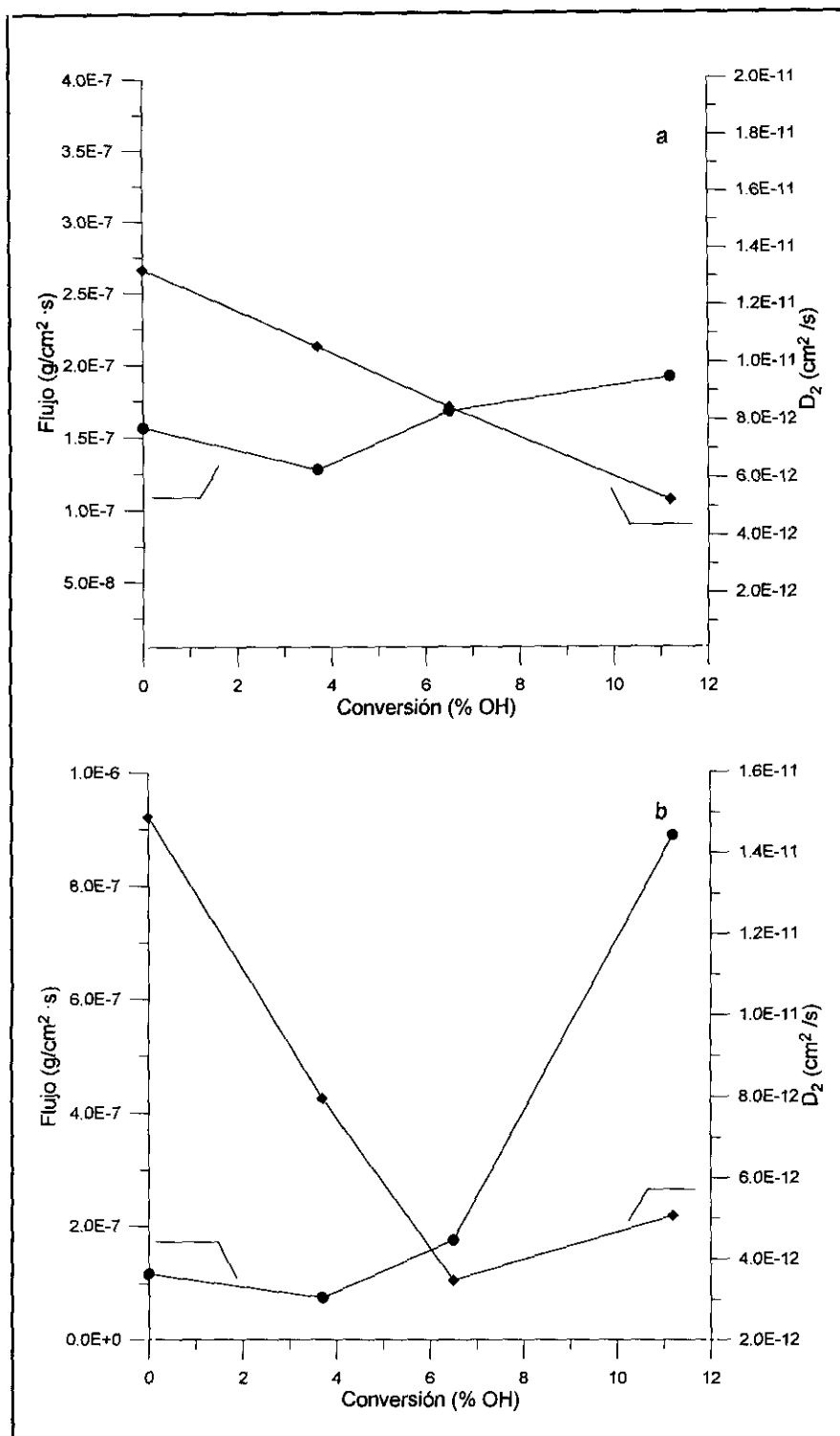


Figura 4.4. Evolución del flujo de permeación y del coeficiente de difusión con el grado de conversión (% molar de OH), para PVC modificado con alcohol *p*-mercaptobencílico. a) Permeación de agua; b) Permeación de etanol. ● Flujo; ◆ Coeficiente de difusión, D₂.

la teoría de Fick para transporte de fluidos a través de membranas,¹¹⁴

$$P=D \cdot S$$

Siendo la permeabilidad, P , proporcional al flujo, los resultados aquí obtenidos indican que la pérdida de difusividad que experimenta el sistema por la introducción de los injertos, se ve compensada por el aumento de la solubilidad de los permeantes, tanto en el caso de agua como en el de etanol, debido a un aumento de la afinidad permeante/polímero que supone la introducción de grupos OH en las cadenas del polímero.

La disminución de la difusividad puede ser debida a la formación de una estructura más compacta como consecuencia de la presencia de los injertos. Esto explicaría el mayor efecto que el aumento del grado de conversión tiene sobre el sistema etanol/PVC-OH, pues la molécula de etanol tiene un tamaño considerablemente mayor que la de agua y, por tanto acusará más una reducción del volumen libre de la matriz. Sin embargo esto no podría explicar el efecto que tiene lugar en el sistema etanol/PVC-OH a altos grados de conversión, donde la permeabilidad se dispara y parece tener lugar un aumento del desorden de la estructura polimérica.

Propiedades de transporte en matrices de PVC-OH completamente entrecruzado

Es de esperar que la formación de una red tridimensional en una matriz polimérica tenga un marcado efecto sobre las propiedades de transporte. En las figuras 4.5a y 4.5b se representa la evolución de la permeación agua y etanol, respectivamente, con el tiempo, para PVC y polímero entrecruzados, obtenidos por reacción de distintos PVC-OH con HMDI, haciendo reaccionar en ellos la totalidad de grupos hidroxilo. De esta forma, se evita que en las redes obtenidas existan grupos OH remanentes que puedan enmascarar el efecto de la formación de la red química sobre los coeficientes de transporte. A primera vista no se observan grandes variaciones entre unos polímeros y otras, salvo en el caso de redes muy densas (PVC-OH 11.2 E 11.2), en donde se puede apreciar una considerable disminución de la velocidad de permeación de los dos sistemas, agua/PVC-OH E y etanol/PVC-OH E.

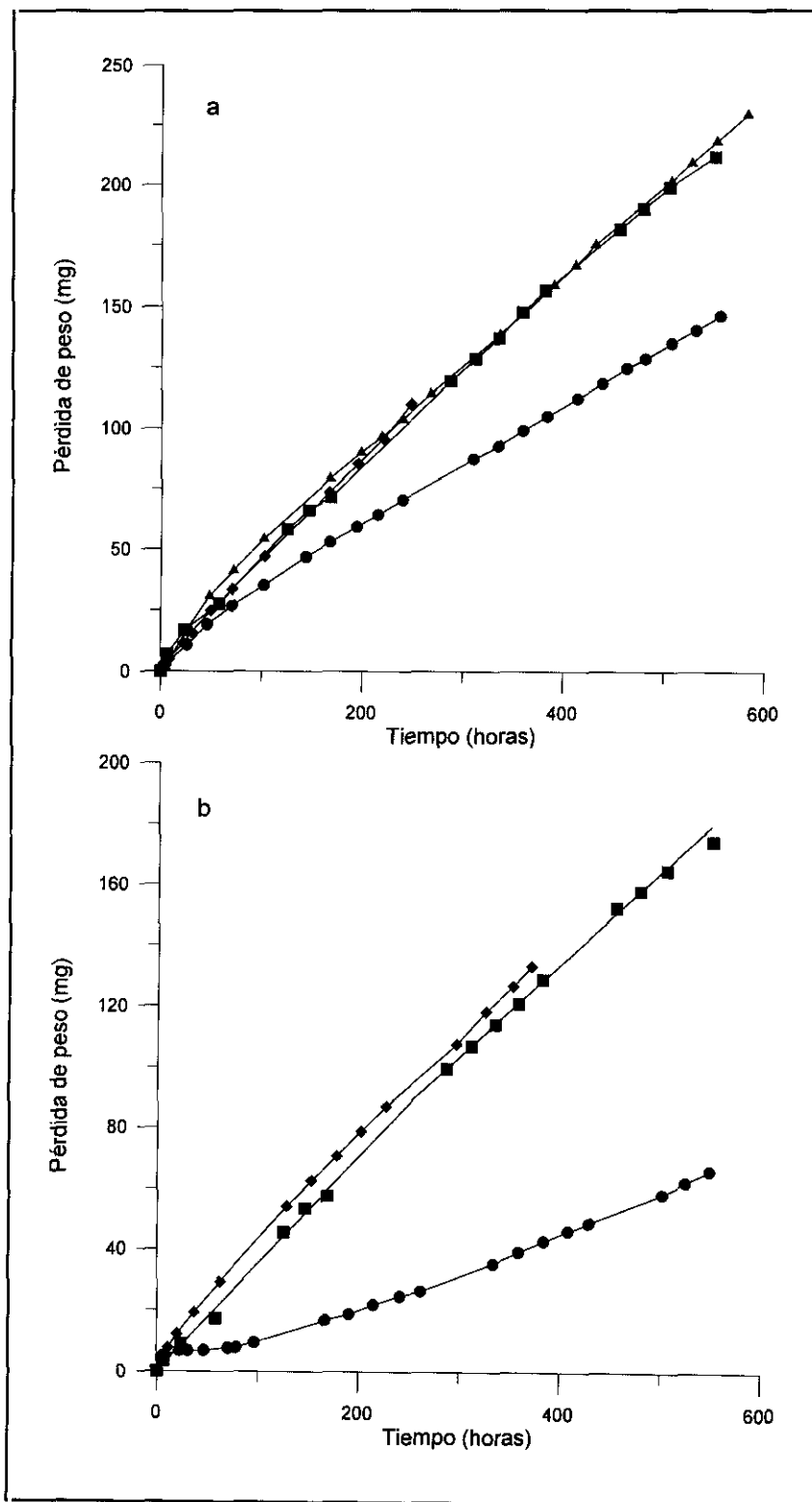


Figura 4.5. Evolución de la permeación con el tiempo, para distintos PVC-OH entrecruzados. a) Permeación de agua. b) Permeación de etanol.; ◆ PVC; ▲ PVC-OH 3.7 E 3.7%; ■ PVC-OH 6.5 E 6.5% ● PVC 11.2 E 11.2%.

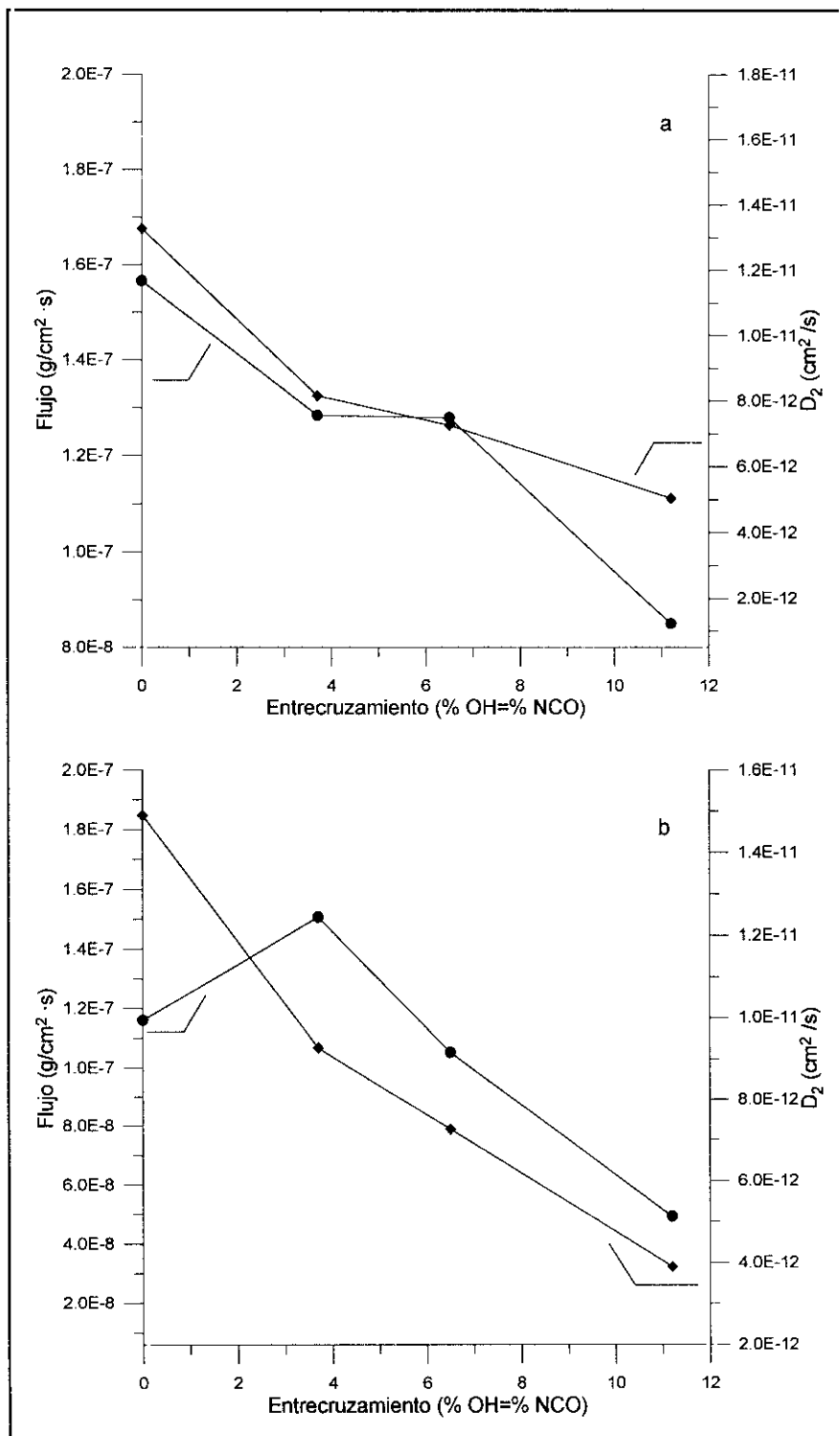


Figura 4.6. Evolución del flujo de permeación y del coeficiente de difusión con el grado de entrecruzamiento, para distintos PVC-OH entrecruzados. a) Permeación de agua; b) Permeación de etanol. ● Flujo; ◆ Coeficiente de difusión, D_2

Sin embargo, en la figura 4.6, donde se muestra la evolución del flujo de permeación y del coeficiente de difusión en función del grado de entrecruzamiento, para ambos sistemas, se aprecia un claro efecto barrera al aumentar el entrecruzamiento. Se producen simultáneamente una disminución de flujo y del coeficiente de difusión. Cabría esperar cierto efecto de los grupos uretano formados durante el entrecruzamiento, en el sentido de un aumento de la solubilidad de los permeantes en el polímero, como de hecho se observa a bajos grados de entrecruzamiento. Pero a grados de entrecruzamiento mayores, este efecto no es suficiente para compensar la pérdida de difusividad de los permeantes, como consecuencia de la reducción del volumen libre en la matriz por la formación de la red. Al igual que en el apartado anterior, este efecto es más acusado en el sistema etanol/PVC-OH E debido al mayor tamaño de la molécula permeante.

Propiedades de transporte en matrices de PVC-OH parcialmente entrecruzado

Finalmente se ha estudiado el caso particular en el que, partiendo de un PVC-OH de una conversión determinada, se ha hecho reaccionar progresivamente en distintas muestras parte de los grupos hidroxilo presentes, hasta alcanzar un grado un grado de entrecruzamiento del 100 % (referido al número de OH inicial). Es de esperar que existan efectos contrapuestos debidos al aumento de solubilidad producido por la presencia de los hidroxilos remantes, simultaneado con la disminución de la difusividad por la formación de la red.

Así, en la figura 4.7a y 4.7b se representa la evolución de la permeación de agua y etanol, respectivamente, en función del tiempo, para PVC y un PVC-OH 11.2% que ha sido entrecruzado a distintos grados. En la figura se puede apreciar como, en el polímero parcialmente entrecruzado (PVC-OH 11.2 E 3.7), la formación de la red química da lugar a una disminución de la velocidad de permeación, respecto al PVC-OH de partida (PVC-OH 11.2%). Pero a pesar de ello, ésta es considerablemente superior a la del PVC, debido a la presencia de grupos OH remanentes. Por contra, el entrecruzamiento completo de los hidroxilos produce una fuerte disminución de esta magnitud, tanto en el sistema agua/PVC-OH E como en el etanol/PVC-OH E.

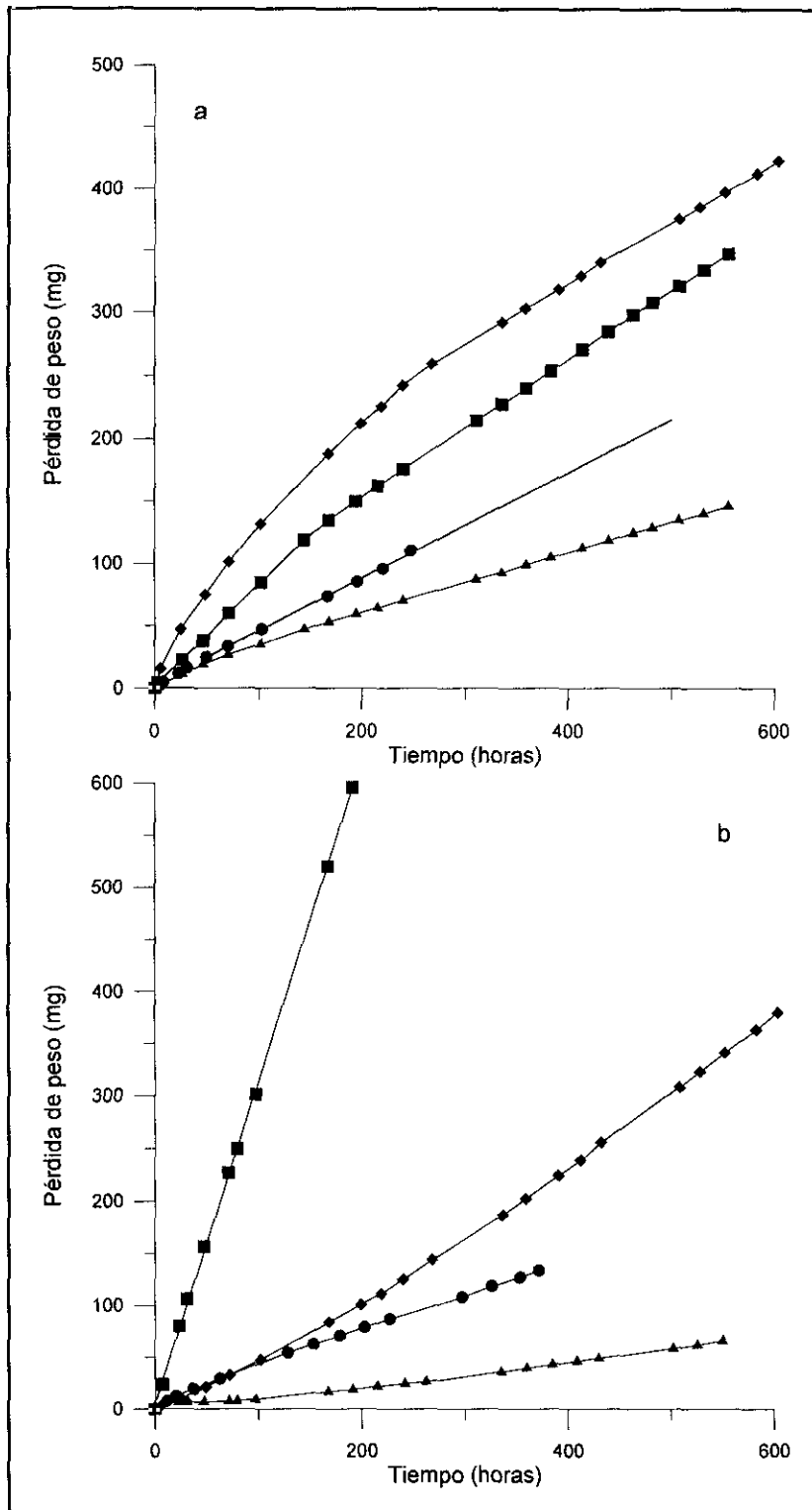


Figura 4.7. Evolución de la permeación con el tiempo, para un PVC-OH 11.2 % entrecruzado con distintos porcentajes de NCO. a) Permeación de agua. b) Permeación de etanol.; ● PVC; ■ PVC-OH 11.2 %; ◆ PVC-OH 11.2 E 3.7 %; ▲ PVC-OH 11.2 E 11.2 %.

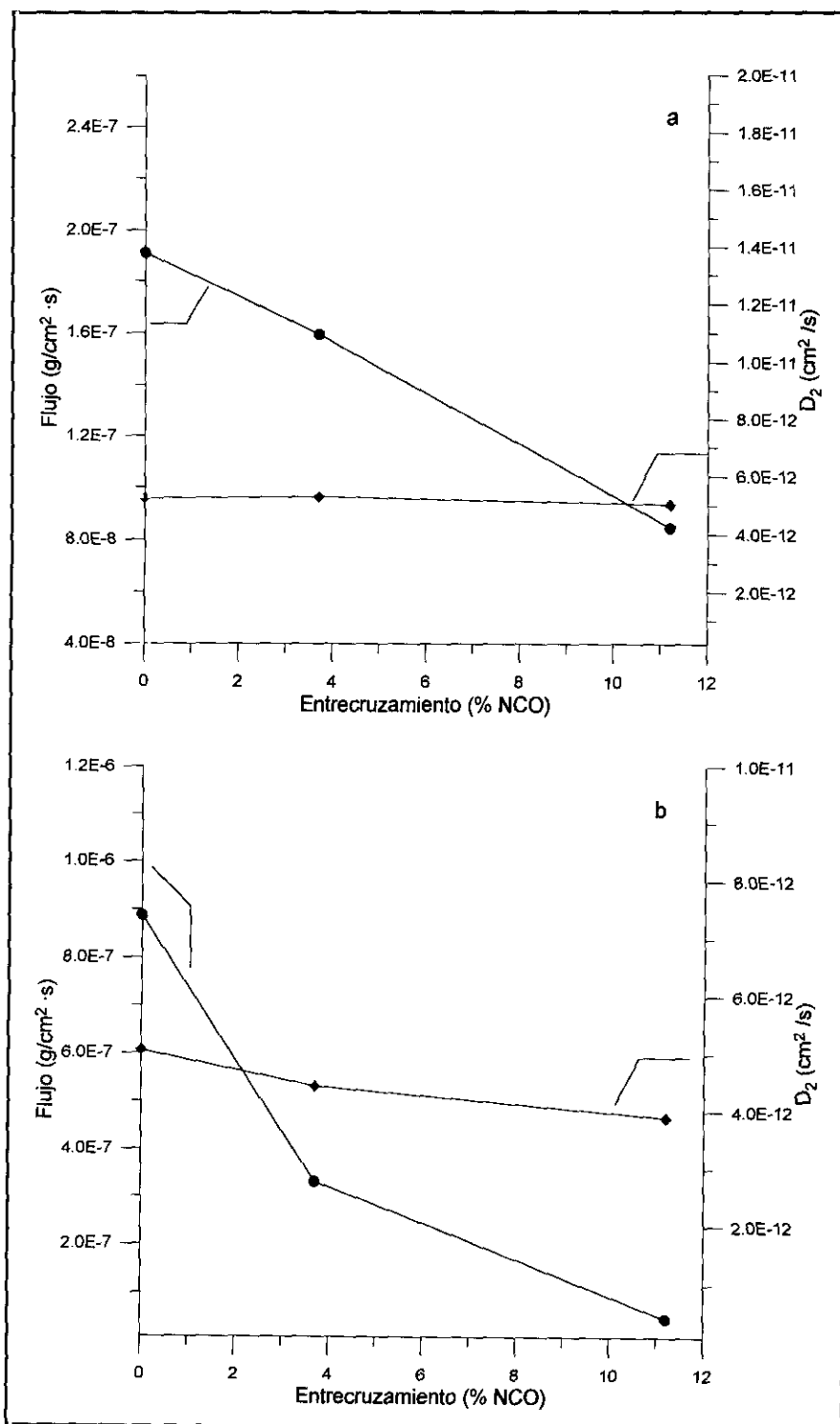


Figura 4.8. Evolución del flujo de permeación y del coeficiente de difusión con el grado de entrecruzamiento, para un PVC-OH 11.2 % entrecruzado con distintos porcentajes de NCO. a) Permeación de agua; b) Permeación de etanol. ● Flujo; ◆ Coeficiente de difusión, D₂

Podemos ver ésto con más detalle en la figura 4.8, donde se representa para ambos sistemas, la evolución del flujo y del coeficiente de difusión con el grado de entrecruzamiento alcanzado, para un PVC-OH 11.2 %. Se puede observar con total claridad que a medida que disminuye el número de OH, también lo hace el flujo. Ésto es debido a un descenso en la solubilidad de los permeantes en la matriz polimérica. Sin embargo, el coeficiente de difusión permanece prácticamente invariable. Este hecho experimental viene a reforzar la hipótesis de una estructura tridimensional más compacta, como consecuencia del injerto del grupo mercaptobencil alcohol, pues el coeficiente de difusión depende directamente del volumen libre. Podemos afirmar por tanto, que las medidas de permeación reflejan de nuevo la existencia de una red de origen físico, independiente de la red química, como ya se apuntó por otros estudios realizados en los capítulos anteriores.

IV.3.2 Absorción

En los experimentos de absorción realizados se ha elegido como permeante diclorometano. Debido a la naturaleza química de éste, es de esperar un bajo grado de interacción con las membranas, por lo que estos ensayos nos darán información principalmente sobre la estructura interna de éstas, en cuanto a grado de ordenación de las cadenas y volumen libre entre ellas.

En la figura 4.9 se muestran las curvas de absorción reducida de CH_2Cl_2 con $a=0.22$, para PVC y PVC-OH 6.5 E 6.5. En ambos casos se aprecia un comportamiento no-Fickiano similar, ya que existen dos regímenes unidos por una fase de transición. Cada una de estas dos zonas se puede aproximar a un comportamiento Fickiano, representado por la ecuación

$$\frac{C_t}{C_e} = \frac{4}{d} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$$

donde C_e y C_t son las concentraciones de permeante en la membrana en el equilibrio y a tiempo t , respectivamente, y d es el espesor, lo que permite determinar para cada una de ellas un

coeficiente de difusión, D , a la actividad mencionada. En la tabla 4.3 se recogen los valores de D para ambas muestras en cada uno de los dos regímenes de absorción (D_1 y D_2). Estos datos indican que a esta actividad la absorción de la membrana entrecruzada es mayor.

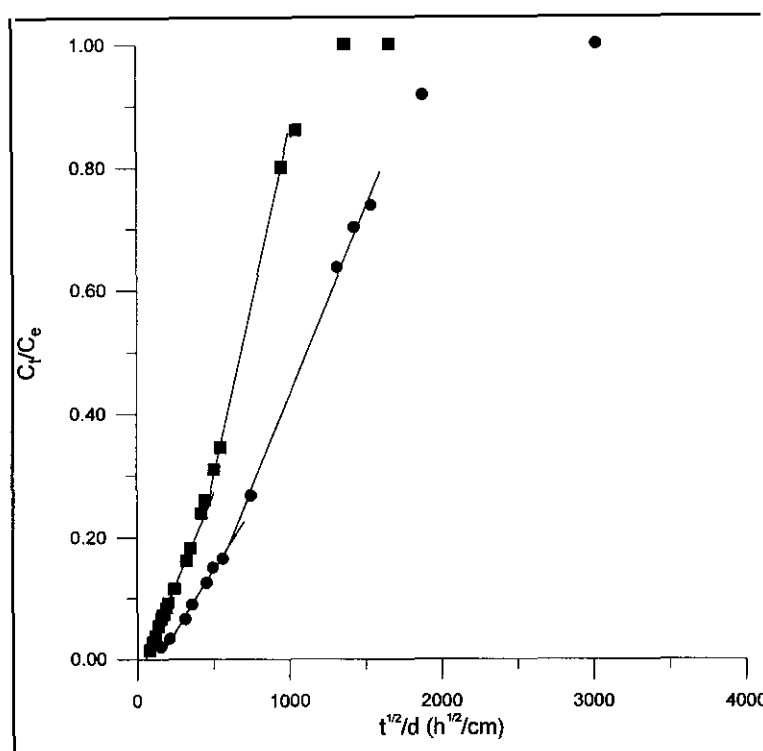


Figura 4.9. Curvas de absorción reducida de diclorometano para -●- PVC ($d=36\mu\text{m}$) y -■- PVC-OH 6.5 E 6.5 ($d=50\mu\text{m}$).

Tabla 4.3. Coeficientes de difusión de CH_2Cl_2 ($a=0.22$)

Muestra	D_1 (cm/s)	D_2 (cm/s)
PVC	$8.82 \cdot 10^{-12}$	$2.00 \cdot 10^{-11}$
PVC-OH 6.5 E 6.5	$2.01 \cdot 10^{-11}$	$6.89 \cdot 10^{-11}$

En la figura 4.10 se representa la evolución de los dos coeficientes de difusión a distintas concentraciones de permeante. En ella se observa que cada uno de los dos coeficientes, D_1 y D_2 , sigue una evolución que se ajusta a la misma recta independientemente del tipo de muestra, lo que indica que no existen diferencias en el comportamiento de difusión de ambas.

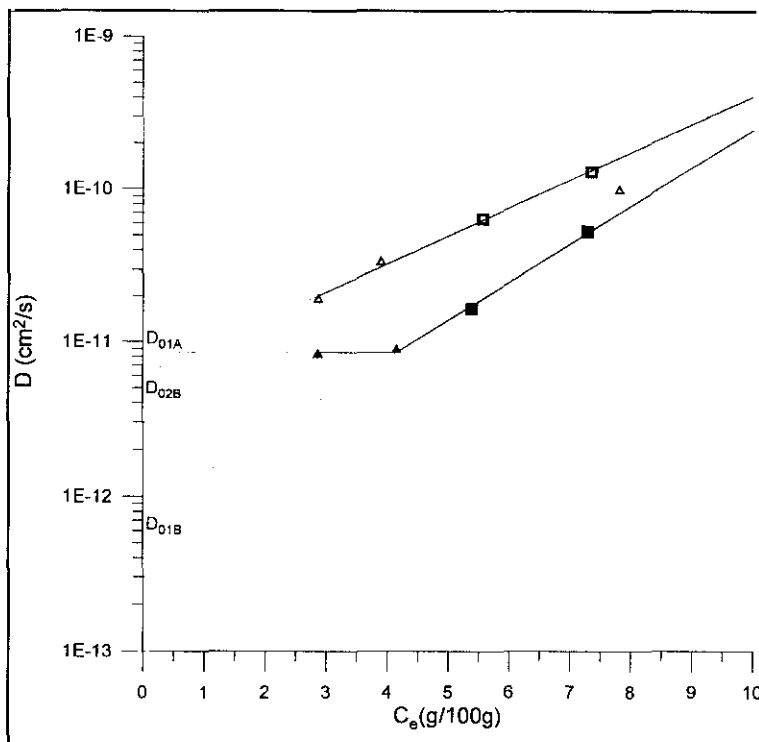


Figura 4.10. Dependencia de D_1 y D_2 con la concentración de permeante. Símbolos cerrados: D_1 , ■ PVC, ▲ PVC-OH 6.5 E 6.5; símbolos abiertos: D_2 , □ PVC, △ PVC-OH 6.5 E 6.5.

Generalmente la dependencia de D de C_{eq} viene dada por

$$D = D_0 \cdot \text{Exp}(\gamma \cdot c)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión a concentración de permeante 0, c es la concentración de permeante, y γ es el coeficiente de concentración, relacionado con el volumen libre y la efectividad con que el permeante plastifica el polímero. En la figura podemos apreciar que para D_1 existe una zona a baja concentración, que corresponde a una baja actividad del vapor, en la que D es independiente de ésta, por lo que para la evolución de D_1 con C_{eq} tendremos dos comportamientos: uno a bajas concentraciones y otro a altas. Esto no ocurre así para D_2 , probablemente porque no se han realizado experimentos a concentraciones suficientemente bajas. Los valores correspondientes se encuentran recogidos en la tabla 4.4.

El mayor valor de γ en el régimen de difusión inicial (D_1), indica que a altas actividades se producen interacciones de cierta entidad que facilitan la movilidad de segmentos de las cadenas, lo que se traduce en una mayor dependencia de D_1 con la concentración. En la figura

se aprecia además la tendencia de D_1 y D_2 a igualarse a altas concentraciones, con lo que en estas condiciones se obtendrá un único régimen.

Tabla 4.4. Coeficientes de difusión: dependencia con la concentración

D_x	D_{0xA}	D_{0xB}	γ
D_1	$8.55 \cdot 10^{-12}$	$7.94 \cdot 10^{-13}$	0.57
D_2	-	$6.06 \cdot 10^{-12}$	0.42

En la figura 4.11 se representa la concentración de equilibrio de absorción del vapor de diclorometano en función de la actividad, para las dos muestras referidas. En el caso de la muestra entrecruzada se aprecia una evolución lineal en todo el rango de actividades, típico de un sistema ideal en el que no existen interacciones fuertes polímero-permeante. Por contra, en el caso del PVC se aprecia una desviación de ese comportamiento a bajas actividades, que indica que la mayor interacción polímero-permeante da lugar a cambios estructurales en el polímero hasta alcanzar el mismo régimen que en la muestra entrecruzada. En definitiva, esto significa que la muestra entrecruzada posee una estructura menos interactiva con el permeante y/o más desordenada.

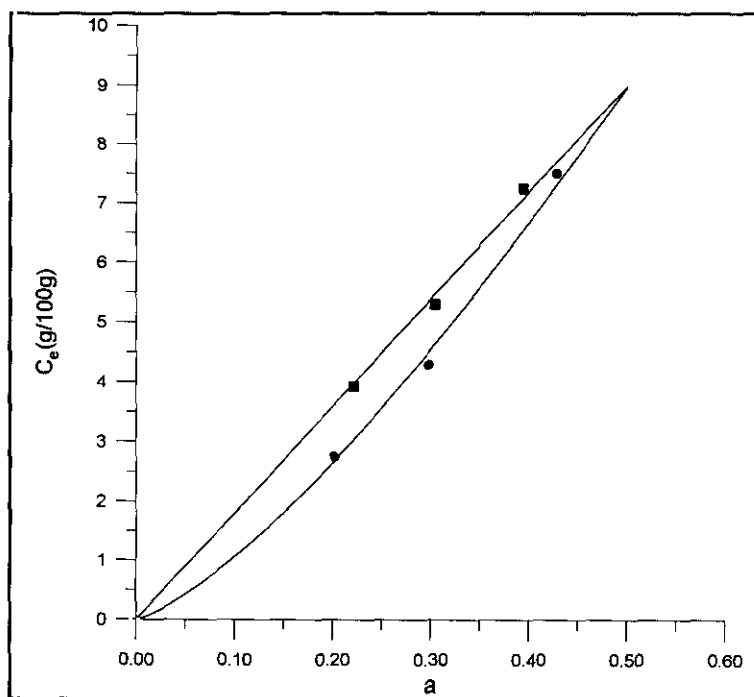


Figura 4.11. Dependencia de la concentración de equilibrio, C_e , de la actividad del vapor. ● PVC; ■ PVC-OH 6.5 E 6.5.

En resumen, los experimentos de absorción de vapor realizados indican la ausencia de diferencias sustanciales entre PVC y polímero entrecruzado en el comportamiento de absorción y difusión de permeantes no interaccionantes con la matriz, sobre todo a altas actividades, aunque a bajos valores de este parámetro se aprecia la presencia una estructura ligeramente más desordenada en el caso de los polímeros entrecruzados.

IV.4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los experimentos de permeación líquido-vapor indican que el injerto de alcohol *p*-mercaptobencílico en las cadenas de PVC provoca a un aumento de la solubilidad de permeantes polares, lo que se traduce en una mayor permeabilidad frente a éstos, mientras que el entrecruzamiento de dichos polímeros da lugar a un aumento del carácter barrera de dichos materiales, por lo que la selección de la adecuada relación [nº hidroxilos/grado de entrecruzamiento] permite la obtención de membranas con unas propiedades de transporte determinadas. En segundo lugar, los resultados muestran de nuevo la existencia de una red física por la presencia de grupos hidroxilo en el polímero, tal como se ha observado repetidamente en otros ensayos.

Por otro lado, los experimentos de absorción de vapor no indican grandes diferencias entre el PVC y los polímeros entrecruzados, debido al carácter no polar del permeante empleado. En cualquier caso, solamente han sido presentados aquí los primeros resultados de un estudio más amplio, que se está desarrollando en la actualidad.

CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo de investigación *Polímeros Entrecruzados a Base de Policloruro de Vinilo: Síntesis, Caracterización y Propiedades*, descrito ampliamente en esta memoria, constituye, por una parte, una contribución al estudio de las reacciones químicas de polímeros convencionales como método para modificar controladamente la estructura química y las propiedades del polímero de partida. Por otra parte, este trabajo representa un avance tecnológico puesto que la mejora de propiedades de estos polímeros es uno de los objetivos principales a nivel industrial.

Los resultados obtenidos en el presente estudio nos han permitido establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- La exhaustiva revisión bibliográfica realizada sobre los recientes estudios llevados a cabo sobre el policloruro de vinilo indica que la modificación química de PVC con vistas a la mejora de propiedades y, en particular el entrecruzamiento, es un tema de gran actualidad a nivel científico e industrial. Por ello, varios grupos repartidos a lo largo del mundo trabajan activamente con este objetivo. A pesar de esto, en la mayoría de los casos, no existe una optimización del proceso de cara a su aplicación industrial, y en ninguno de ellos se ha llevado a cabo una verdadera correlación entre la estructura de los PVCs entrecruzados y sus propiedades, ni una caracterización de las redes obtenidas.
- 2.- Las reacciones de PVC con alcoxisilanos en estado fundido han permitido la obtención de polímeros entrecruzados en condiciones de procesado industrial, sin un aumento sustancial de los costes. El proceso transcurre con alta eficacia, pues pequeños porcentajes de entrecruzante dan lugar a altos contenidos en gel en cortos tiempos de reacción. En este sentido, los resultados indican una mayor reactividad del aminosilano, mientras que la reacción con mercaptosilano es más lenta pero a la vez más selectiva, por lo que en el primer caso la tendencia al entrecruzamiento prematuro durante el procesado es más acusada. En el caso del entrecruzamiento con vinilsilanos, la reacción transcurre con eficiencia y selectividad aún mayores y en tiempos más cortos.

- 3.- Las reacciones de PVC con alcoxisilanos en estado fundido han permitido la obtención de polímeros con mejores propiedades mecánicas a alta temperatura en todos los casos. En los compuestos PVC-mercaptosilano, la estabilidad térmica se ve incluso ligeramente mejorada. Sin embargo, debido a la mayor agresividad del aminosilano, los compuestos obtenidos con este reactivo han mostrado tener una menor estabilidad térmica, respecto al polímero de partida.
- 4.- El estudio de la reacción de modificación de PVC con alcohol *p*-mercaptobencílico nos ha permitido obtener polímeros modificados a base de PVC, funcionalizados con grupos OH, en un amplio rango de conversiones, de forma controlada y con ausencia de reacciones secundarias, en los que se conoce perfectamente su composición y su distribución composicional. El estudio microestructural de los polímeros modificados, permite afirmar que la reacción de sustitución transcurre por un mecanismo idéntico al descrito anteriormente en la bibliografía, dando lugar a la formación de un copolímero de distribución al azar. Además, se ha apreciado la existencia de interacciones intermoleculares por medio de los grupos -CH₂OH injertados, que afecta directamente a las propiedades de los polímeros modificados.
- 5.- La reacción de entrecruzamiento con hexametildiisocianato de PVCs modificados con alcohol *p*-mercaptobencílico, permite la obtención de redes de tamaño ajustable, en función del número de grupos OH iniciales, de la cantidad de reactivo entrecruzante y de las condiciones de reacción, con efectividades de entrecruzamiento alrededor del 90 %. Las redes obtenidas son fácilmente caracterizables tanto a nivel de composición, como de dimensiones de red, apreciándose la existencia de una red de origen físico que se encuentra interpenetrada con la red química. El estudio de las propiedades de los polímeros modificados y entrecruzados muestra que se han obtenido una serie de materiales con propiedades mejoradas, en los que la estabilidad térmica se mantiene inalterada, respecto al polímero de partida, mientras que en las propiedades mecánicas se produce una mejora sustancial a temperaturas por encima de la T_g del PVC.

- 6.- Los resultados obtenidos en el breve estudio realizado de las propiedades de transporte indican que el injerto de alcohol *p*-mercaptobencílico en las cadenas de PVC provoca un aumento de la solubilidad de permeantes polares, lo que se traduce en una mayor permeabilidad frente a éstos, mientras que el entrecruzamiento de dichos polímeros da lugar a un aumento del carácter barrera de dichos materiales, por lo que la selección de la adecuada relación [nº hidroxilos/grado de entrecruzamiento] permite la obtención de membranas con unas propiedades de transporte determinadas. En segundo lugar, los resultados muestran de nuevo la existencia de una red física por la presencia de grupos hidroxilo en el polímero.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- C.L.E. Carraher y M. Tsuda, *Modification of Polymers*, ACS Symp. Se., (1980)
- 2.- C.L.E. Carraher y J. Moore, *Modification of Polymers*, Polym. Sci. Tech., (1983)
- 3.- M. Lazar, T. Bleha y J. Rychlý, *Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers*, Kemp, T.J., Ellis Horwood Ltd. Chichester, (1989)
- 4.- E. Marechal, *Comprehensive Polymer Science, vol 6, cap. 1, Chemical modification of synthetic polymers*, Pergamon Press, Oxford, (1989)
- 5.- M. Lambla, *Comprehensive Polymer Science, First supplement, Cap 21, Reactive processing of thermoplastic polymers*, Pergamon Press. Oxford. (1992)
6. - M. Lambla, *Macromol. Symp.* **83**, 37 (1994)
- 7.- C. Mijangos, *Fundamento y aplicaciones de la ciencia de materiales polímeros*, pag. 59 y ss. Ed. Universidad de Pais Vasco (1990)
- 8.- C. Tzoganakis, *Adv. Polym. Tech.* **9**, 321 (1989)
- 9.- M. Xanthos, *Reactive Extrusion*. Ed. Hanser (1992)
- 10.- M. Ratzsch, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **12**, 165 (1987)
- 11.- K. Mori y Y. Nakamura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **16** 1981 (1978)
- 12.- K. Mori y Y. Nakamura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **16** 2055 (1978)
- 13.- T. Jandó y K. Mori, *Polym. J.* **22**, 793 (1990)
- 14.- K. Mori y Y. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 1049 (1985)
- 15.- J. Oravec, Y. Oishi, H. Hirahara y K. Mori, *Polym. Inter.* **32**, 303 (1993)
- 16.- I. Klier, *Inter. Polym. Sci & Tech.* **20**, T/65 (1993)
- 17.- T. Hjertberg, R. Dahl y E. Sörvik, *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 1239 (1989)
- 18.- T. Hertberg y R. Dahl, *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 107 (1991)
- 19.- K. Mori y Y. Nakamura, *Rubb. Chem. & Tech.* **57**, 34 (1984)
- 20.- M. Gonnu y M. Michel, *Makromol. Chem, Macromol. Symp.* **25**, 219 (1989)
- 21.- V. Ducháček y A. Kuta, *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 1549 (1982)
- 22.- M. Behal y V. Ducháček, *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 429 (1989)

- 23.- O. Rodríguez-Fernández y M. Sánchez-Adame, *J. Vinyl Tech.* **13** (4), 184 (1991)
- 24.- E. Arias-Marín, L.F. Ramos del Valle, O. Rodríguez-Fernández y J. Rodríguez-Velázquez, *J. Vinyl & Addit. Tech.* **1** (4), 217 (1995)
- 25.- J.C. Saam y B. Thomas, UK Patent 1485263, (1973)
- 26.- M.S. Hearn, J.D. Baird, L.P. Nethsinghe y M. Gilbert, *Polym. Comm.* **31**, 194 (1990)
- 27.- O. Rodríguez-Fernández, "*Aminosilane crosslinking of plasticized poly(vinylchloride): processing, properties and characterization*". Tesis doctoral. Loughborough University of Technology. Inglaterra. (1994)
- 28.- I. Kelnar y M. Schätz, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 657 (1993)
- 29.- I. Kelnar y M. Schätz, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 669 (1993)
- 30.- R. Dahl, Å. Rynningen, M. Lundquist y M. Rodgestedt, *PVC 93. The future. Technical, commercial, environmental strategy for survival.* April 93, Brighton. U.K. (1992)
- 31.- P.W. Dufton, *Recent developments for wire and cable* pag. 35, Ed. Rapra Technology Limited, Reino Unido (1995)
- 32.- C. Mijangos, G. Martínez, A. Michel, J. Millán y A. Guyot, *Eur. Polym. J.* **20**, 1 (1984)
- 33.- C. Mijangos, J.M. Gómez-Elvira, G. Martínez y J. Millán, *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 1685 (1989)
- 34.- C. Mijangos, P. Cassagnau y A. Michel, *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 2019 (1992)
- 35.- P. Cassagnau, C. Mijangos y A. Michel, *Polym. Eng. Sci.* **31**, 772 (1991)
- 36.- C. Mijangos, A. Martínez y A. Michel, *Eur. Polym. J.* **22**, 417 (1986)
- 37.- P. Cassagnau, M. Bert y A. Michel, *J. Vinyl Tech.* **13**, 114 (1991)
- 38.- M. Hidalgo, D. López y C. Mijangos, *J. Vinyl Tech.* **16** 162 (1994)
- 39.- J.L. Millán, G. Martínez, C. Mijangos y M. Gomez-Daza, *Makromol. Chem.* **190**, 223 (1989)
- 40.- G. Martínez, C. Mijangos, M. Gomez-Daza y J. Millán, *Rev. Plas. Moder.* **398**, 213 (1989)
- 41.- P.J. Flory y J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943)
- 42.- P.J. Flory, *J. Chem. Phys.* **18**, 108 (1950)
- 43.- R.A. Abramovitch y E.P. Kyba, *The Chemistry of the Azido group.* Cap. 5 Ed. Saul Patai. Interscience Publishers. Londres (1971).

- 44.- T. Sheradsky, *The Chemistry of the Azido group*. Cap. 6 Ed. Saul Patai. Interscience Publishers. Londres (1971).
- 45.- J.H. Flynn y L.A. Wall, *Polym. Lett.* **4**, 323 (1966)
- 46.- T. Suzuki, *Pure & Appl. Chem.* **49**, 539 (1977)
- 47.- M.K. Naqvi, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C27**, 559 (1987)
- 48.- J. Millán, G. Martínez, y C. Mijangos, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **23** 1077 (1985)
- 49.- G. Martínez, C. Mijangos, y J. Millán, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A17** 1129 (1982)
- 50.- G. Martínez, P. Terracoba, C. Mijangos y J. Millán, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **26**, 1629 (1988)
- 51.- J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, A. Méndez, J.M. Gómez-Elvira y M. Gómez-Daza *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **20/21**, 49 (1988)
- 52.- C. Mijangos, G. Martínez, J. Millán, *Eur. Polym. J.* **22**, 423 (1986)
- 53.- H. Reinecke y C. Mijangos, *Polym. Bull.* **36**, 13 (1996)
- 54.- C. Mijangos, D. López, M.E. Muñoz y A. Santamaría, *Macromolecules* **26**, 5693 (1993)
- 55.- D. López, C. Mijangos, M.E. Muñoz y A. Santamaría, *Macromolecules* **29**, 7108 (1996)
- 56.- D. López, M. Dahmani, C. Mijangos, A. Brûlet y J.M. Guenet, *Macromolecules* **28**, 7415 (1994)
- 57.- C. Mijangos y D. López, *Macromolecules* **28**, 1364 (1995)
- 58.- C. Mijangos y M. Hidalgo, *Polymer* **35**, 348 (1994)
- 59.- D. López y C. Mijangos, *Colloid Polym. Sci.* **272**, 159 (1994)
- 60.- M. Hidalgo y C. Mijangos, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **33**, 2941 (1995)
- 61.- D. López, *Gelificación del Policloruro de Vinilo. Influencia de la microestructura del polímero*. Tesis doctoral. F.CC. Químicas. UCM. Madrid (1995)
- 62.- B. Pierson, *J. Polym. Sci.* **17**, 221 (1955)
- 63.- D. López, M. Hidalgo, H. Reinecke, C. Mijangos. *Polym. Inter.* xxx (1997) (en prensa)
- 64.- P.J. Wyatt, *Anal. Chem. Acta* **272**, 1 (1990)

- 65.- M. Hidalgo, *Contribución al Estudio de la Formación y Caracterización de Geles en el PVC Mediante Reacciones de Modificación con Derivados de Tioles Aromáticos*. Tesina de Licenciatura. F. CC. Químicas. UCM. Madrid. (1992)
- 66.- E.R. Hensema y J. Berger, *Die Angew. Makromol. Chem.* **209**, 145 (1993)
- 67.- J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos y J.M. Gómez-Elvira, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **29**, 185 (1989)
- 68.- G. Martínez, C. Mijangos y J. Millán, *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 1735 (1989)
- 69.- G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, D.L. Gerrard y W.F. Maddams, *Makromol. Chem.* **185**, 1277 (1984)
- 70.- L.R.G. Treolar, *Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press. Oxford (1975)
- 71.- Z.H. Murgić, J. Jelenčić y M. Bravar, *Kautchuk+Gummi Kunsts.* **45**, 491 (1992)
- 72.- I. Espinasse, P. Cassagnau, M. Bert y M.J. Michel, *Appl. Polym. Sci.* **54**, 2083 (1994)
- 73.- T.V. Naylor, *Comprehensive Polymer Properties*, vol. 2, cap. 20, *Permeation Properties*, Eds. C. Rooth y C. Price. Pergamon Press. Nueva York (1989)
- 74.- S.A. Stern, *J. Membrane Sci.* **94**, 1 (1994)
- 75.- R.M. Barrer y R. Mallinder, P. S-L. Wong, *Polymer* **8**, 321 (1967)
- 76.- T.E. Brady, S.A. Jabarin y G.W. Miller en "*Permeability of Plastic films and coatings to gases, vapors and liquids*" pag. 301-320. H.B. Hopfenberg, Ed. Plenum, New York (1974)
- 77.- R.E. Barker, R.C. Tsai y R.A. Willency, *J. Polym. Sci. Polym. Sym. Ed.* **63**, 109 (1978)
- 78.- L.H. Wang y R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **22**, 1645 (1984)
- 79.- M.J. El-Hibri y D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3649 (1985)
- 80.- T. Uragami, T. Morikawa y H. Okuno, *Polymer* **30**, 1117 (1989)
- 81.- H. Okuno, K. Renzo y T. Uragami, *J. Memb. Sci.* **103**, 31 (1995)
- 82.- D.R. Paul, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 294 (1979)
- 83.- H. Okuno, H. Nishimoto, T. Miyata y T. Uragami, *Makromol. Chem.* **194**, 927 (1993)
- 84.- H. Okuno, T. Nishida y T. Uragami, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **33**, 299 (1995)
- 85.- H. Okuno, K. Morimoto y T. Uragami, *Polym. Bull.* **28**, 683 (1992)

- 86.- J.I. Anzai, C.C. Liu y N. Kobayashi, *Polym. Comm.* **31**, 223 (1990)
- 87.- L. Bromberg y G. Levin, *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1529 (1993)
- 88.- G. Levin, L. Bromberg y V. Brumfeld, *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1865 (1993)
- 89.- G. Levin y L. Bromberg, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 335 (1993)
- 90.- M. Biswas y A. Majumdar, *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 1641 (1989)
- 91.- S. Moitra y M. Biswas, *Polum. Bull.* **17**, 361 (1987)
- 92.- M. Biswas y S. Moitra, *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 1703 (1990)
- 93.- J.P. Reboul, *J. Appl. Phys.* **46**, 2961 (1975)
- 94.- G. Horvai, E. Graf, K. Toth, E. Pungor y R.P. Buck, *Anal. Chem.* **58**, 2735 (1986)
- 95.- D.L Jones, G.J. Moody, J.D. Thomas y B.J. Birch, *Analyst* **106**, 183 (1984)
- 96.- K. Kojima, M. Sukawara y Y. Umezawa, *Anal. Sci.* **1**, 477 (1985)
- 97.- J.I. Anzai y C.C. Liu, *Polym. Comm.* **31**, 346 (1992)
- 98.- A.E. Gurgiolo, M.E. Winquist, T.M. Knobel y D.C. Teeters, US Pat. 4774294 (1988)
- 99.- S.C. Ma, N.A. Chaniotakis y M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **60**, 2293 (1988)
- 100.- S.C. Ma y M.E. Meyerhoff, *Mikrochim. Acta (Wien)* **I**, 197 (1990)
- 101.- R. P. Kusy, J. Q. Whitley, R. P. Buck, V.V. Cosofret y E. Lindner, *Polymer* **35**, 2141 (1994)
- 102.- R.P. Kusy, J.Q. Whitley, R. P. Buck, V.V. Cosofret y E. Lindner, *J. Mat. Sci. Lett.* **13**, 849 (1994)
- 103.- O.L. Vedernikova, L.N. Chernykh, S.V. Vlasov, A. G. Balabushevich y I.K. Grigor'yants, *Intern. Polym. Sci. & Tech.* **16**, T/56 (1989)
- 104.- D. Shailaja y M. Yaseen, *Polym. Intern.* **32**, 247 (1993)
- 105.- D. Paul, *Prog. Polym. Sci.* **14**, 597 (1989)
- 106.- K. Söllner, *Biochem. Z.* **244**, 370 (1932)
- 107.- K. Ishizu y M. Iwade, *J. Appl. Polym. Sci.* **52**, 1 (1994)
- 108.- K. Ishizu, M. Iwade, H. Kuniwa y J. Watanabe, *J. Memb. Sci.* **109**, 35 (1996)

-
- 109.- S. Xiao, C. Moresoli, J. Bovenkamp y D. De Kee, *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 1189 (1997)
- 110.- C.J Guo, D. De Kee, B. Harrison, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 823 (1995)
- 111.- C.E. Rogers, *Engineering desing of plastics*. Pag. 609 E. Baer, Ed. Robert E. Krieger Publishing Co. Inc., New York, (1975)
- 112.- V. Vittoria, R. Russo y F. de Candia, *Polymer* **32**, 3371 (1991)
- 113.- A.R. Berens y H.B. Hopfenberg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 1757 (1979)
- 114.- E.R. Hensema, *Adv. Mater.* **6**, 269 (1994)