

## ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL POLI (CLORURO DE VINILO) MODIFICADO MEDIANTE REACCIONES DE HIDROGENACIÓN Y CLORACIÓN

**Dr. Jesús Miguel Contreras Ramírez<sup>1\*</sup>, Dr. Gerardo Martínez Albillos<sup>2</sup>, Dr. José Luís Millán Rodríguez<sup>2+</sup>**

<sup>1</sup>Grupo de polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-5101-Venezuela.

<sup>2</sup>C.S.I.C., Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid, España.

\*Autor para la correspondencia. E-mail: jeco@ula.ve, jecoraster@gmail.com

<sup>+</sup>In Memoriam

Recibido: 7-2-2018 / Aceptado: 15-5-2018

### RESUMEN

En este trabajo se estudió la degradación térmica del poli(cloruro de vinilo) (PVC) después de ser sometido a: i) hidrogenación parcial usando como agentes reductores el tetrahidruro de litio y aluminio (HLi), el Hidruro de trietil-boro y litio (SH) y el hidruro de tri-n-butyl estaño (HSn) y ii) reacción de cloración. Las muestras fueron degradadas a 180 °C en estado sólido hasta un 0,3% y la velocidad de la degradación fue obtenida mediante el método conductimétrico; mientras que la distribución de polienos fue investigada por espectroscopia ultravioleta/visible (UV/VIS). En el caso de las muestras de PVC hidrogenadas, los datos cinéticos indicaron que se produjo una fuerte estabilización del polímero de partida como consecuencia de la hidrogenación, obteniéndose el máximo grado de estabilización a conversiones en torno al 9 %. La correlación entre la tacticidad-conversión-velocidad de degradación térmica demostró el carácter lábil de las estructuras mmr terminales de secuencias isotácticas que desaparecieron de la cadena como consecuencia de la hidrogenación. Por otra parte en el caso de las muestras cloradas, los resultados obtenidos evidenciaron que la estabilización del polímero aumenta como consecuencia de la formación de estructuras 1,2-dicloradas. Mientras que, la aparición de estructuras 1,1,2-tricloradas (-CHCl-CCl<sub>2</sub>-) representan la presencia de estructuras lábiles nuevas.

**Palabras clave:** Cloración; degradación térmica; hidrogenación; poli (cloruro de vinilo) (PVC); tacticidad.

## STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF POLY (VINYL CHLORIDE) MODIFIED BY MEAN HYDROGENATION AND CHLORINATION REACTIONS

### ABSTRACT

In this work, the thermal degradation of polyvinyl chloride (PVC) was studied after being subjected to: i) partial hydrogenation, using lithium aluminum hydride (HLi), lithium triethylborohydride (SH) and tri-n-butyltin hydride (HSn), as reducing agents; and ii) chlorination reaction. The samples were degraded at 180 °C in the solid state up to 0.3% and the degradation rate was obtained by the conductimetric method; while the distribution

of polyenes was investigated by ultraviolet/visible spectroscopy (UV/VIS). In the case of the hydrogenated PVC samples, the kinetic data indicated that there occurred a strong stabilization of the starting polymer as a consequence of the hydrogenation, obtaining the maximum degree of stabilization at conversions of around 9%. The correlation between the tacticity-conversion-degradation rate demonstrated the labile character of the mmr structures terminal of isotactic sequences that disappeared from the chain as a consequence of hydrogenation. On the other hand, in the case of the chlorinated samples, the results obtained showed that the stabilization of the polymer increases while the formation of 1,2-dichlorinated structures predominated. On the contrary, the appearance of 1,1,2-trichlorinated structures ( $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ ) represented the presence of new labile structures.

**Keywords:** Chlorination; hydrogenation; poly (vinyl chloride) (PVC); tacticity; thermal degradation.

## ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLI (CLORETO DE VINILO) MODIFICADO POR MEIO DE REACÇÕES DE HIDROGENAÇÃO E CLORAÇÃO

### RESUMO

Neste trabalho, a degradação térmica do poli (cloreto de vinilo) (PVC) foi estudada após ser submetida a: i) hidrogenação parcial utilizando-se como agentes redutores tetraidreto de alumínio e lítio (HLi), hidreto de trietil boro e lítio. (SH) e hidreto de tri-n-butil-estanho (HSn) e ii) reação de cloração. As amostras foram degradadas a 180 ° C no estado sólido até 0,3% e a velocidade de degradação obtida pelo método condutimétrico; enquanto a distribuição de polienos foi investigada por espectroscopia ultravioleta / visível (UV / VIS). No caso das amostras de PVC hidrogenadas, os dados cinéticos indicaram que houve uma forte estabilização do polímero de partida como consequência da hidrogenação, obtendo-se o grau máximo de estabilização nas conversões em torno de 9%. A correlação entre a taticidade-conversão-velocidade de degradação térmica demonstrou o caráter lábil das estruturas mmr terminais das seqüências isotáticas que desapareceram da cadeia como consequência da hidrogenação. Por outro lado, no caso de amostras cloradas, os resultados obtidos mostraram que a estabilização do polímero aumenta como consequência da formação de estruturas 1,2-dicloradas. Considerando que, o aparecimento de estruturas 1,1,2-tricloradas ( $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ ) representam a presença de novas estruturas lábeis.

**Palavras-chave:** Cloração; degradação térmica; hidrogenação; poli (cloreto de vinilo) (PVC); taticidade.

### 1. INTRODUCCIÓN

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es un material que se caracteriza por ser dúctil y tenaz; presenta estabilidad dimensional y resistencia ambiental y además, es reciclable por varios métodos. Estas características le han permitido alcanzar su estado actual, como uno de los polímeros comerciales más importantes (Yu, Sun, Ma & Qiao, 2016). No obstante, a pesar de su enorme importancia técnica y económica, este material muestra una baja estabilidad cuando se somete a la influencia del calor y la luz, lo que trae consigo decoloración, pérdida de cloruro de hidrógeno y fenómenos de corrosión graves (Braun, 1981; Tahira, Khan, Saeed & Akhwan, 2014; Shi, Zhang, Shi & Jiang, 2008); además provoca cambios en las propiedades mecánicas de los utensilios fabricados con este polímero junto con una

disminución o un aumento en su masa molar, como consecuencia de la ruptura de la cadena o la reticulación de las moléculas del polímero, respectivamente (Hawkins, 1972; Wypich, 2015).

El conocimiento de las causas y los mecanismos de la de degradación del PVC, sigue siendo un campo de investigación abierto, por lo que el interés científico e industrial de este importante aspecto de la química macromolecular explica la existencia de varios miles de publicaciones y numerosos libros y monografías. Buena parte de las investigaciones se han centrado en la búsqueda de la naturaleza de los puntos de iniciación (estructuras lábiles) de la degradación que justifiquen la inestabilidad del polímero, lo que resulta inexplicable en un hidrocarburo halogenado como es el PVC (Mayer, 1974; Hjertberg & Sörvik, 1984; Hermansson, Hjertberg & Sultan, 2003). Se destacan dos líneas de investigación, la primera es el estudio de las posibles estructuras de las posibles estructuras anómalas, susceptibles de producirse durante la polimerización, tales como restos de iniciador, insaturaciones en los extremos de la cadena, cloros alílicos, ramificaciones de diferente longitud, cloros terciarios, estructuras cabeza-cabeza, etc. (Guyot, 1985; Yassin & Sabaa, 1990; Wypich, 2015; Yu *et al.*, 2016). La segunda línea de investigación destaca la influencia de la tacticidad en la estabilidad del polímero. En esta línea, apenas cultivada por unos cuantos grupos (Troitskii, 1997), se enmarcan los trabajos de Millán *et al.* (Millán, Madruga & Martínez, 1975a, 1975b; Martínez & Millan, 1979; Martínez, Mijangos, Millán, Gerrard & Maddams, 1979; Millán, Martínez, Gómez-Elvira, Guarrotxena & Tiemblo, 1996) en los que fue comprobado que cuando se degradan polímeros de diferente contenido de tacticidad, los polímeros más sindiotácticos e isotácticos son más inestables, mientras que la estabilidad es mayor cuando los polímeros son atácticos (distribución bernouilliana de la tacticidad). Este original resultado, sugiere que la inestabilidad del PVC debe asociarse a la distribución de secuencias tácticas en el polímero, según se refiere en los trabajos de Millán *et al.*, 1975a, 1975b; Martínez, Millán, Bert, Michel & Guyot, 1978.

Adicionalmente, Millán *et al.* descubrieron que la distribución de los polienos formados en la degradación, está directamente relacionada con la distribución de la tacticidad en el polímero. Demostraron, a su vez que a igual porcentaje de degradación, los polímeros sindiotácticos tienen mayor longitud de polienos que los polímeros atácticos, mientras que los polímeros más isotácticos presentan una distribución bastante estrecha de polienos y centrada alrededor de una longitud de secuencias de 7-9 enlaces conjugados (Millán *et al.*, 1975; Martínez *et al.*, 1978; Martínez *et al.*, 1979; Millán, Martínez & Mijangos, 1980; Martínez, Mijangos & Millán, 1983; Martínez, Mijangos, Millán, Gerrard & Maddams, 1984). Estos

resultados, les permitió a estos investigadores llegar a la importante conclusión de que la etapa de propagación (formación de dobles enlaces conjugados) y la distribución de polienos, dependen de la tacticidad del polímero.

Sin embargo, el avance definitivo en el conocimiento del mecanismo de degradación del PVC se dio cuando fue puesto de manifiesto, mediante la reacción de sustitución estereoselectiva, la existencia de cloros lábiles localizados en conformaciones locales de la cadena, en particular la conformación GTTG- correspondiente a una triada isotáctica (Millán, Martínez & Mijangos, 1981; Martínez, Mijangos & Millán, 1982; Martínez, Mijangos & Millán, 1985; Millán, Martínez & Mijangos, 1985; Martínez, Mijangos & Millán, 1984; Martínez, Mijangos, Terroba & Millán, 1988; Millán, Martínez, Mijangos, Gómez-Elvira, 1989). En este punto, resulta importante resaltar que el diferente contenido en la conformación GTTG- de los polímeros estudiados, se produjo mediante la eliminación de dichas conformaciones a través de la reacción de sustitución estereoespecífica  $S_N2$  en el PVC. Este hecho, les permitió a estos investigadores, llegar a la importante conclusión de que la conformación GTTG- isotáctica aporta una gran inestabilidad a la cadena del PVC.

También, en el caso de la reacción de hidrogenación del PVC, los resultados obtenidos indicaron que la reacción es de naturaleza estereoselectiva en cuanto a que la misma ocurre, de forma predominante, a través de los átomos de cloro centrales en las triadas isotácticas (mm) en tétradas mmr o las triadas heterotácticas (rm o mr) en las pentadas rmmr. Además, para que estas estructuras reaccionen, sus respectivas conformaciones deben ser GTTG- y GTTT (Contreras, Martínez & Millán, 2001). Por otra parte, en el caso de la reacción de cloración del PVC, se determinó que el mecanismo de reacción es menos estereoselectivo que el de la reacción de hidrogenación y que las unidades cloradas en el polímero modificado fueron  $-CHClCHCl-$  y  $-CHClCCl_2-$  (Martínez, Millán & Contreras, 2003).

De esta manera, el carácter estereoselectivo de la reacción de hidrogenación y la variación de la microestructura composicional en la reacción de cloración permiten generar polímeros modelo cuyo comportamiento en degradación térmica puede proporcionar nuevos argumentos en favor de los mecanismos propuestos a la luz de los trabajos desarrollados por Millán et al. Por esta razón, en el presente trabajo se estudió la variación de la velocidad de degradación térmica de PVC modificado por reacciones de hidrogenación y cloración, lo cual se relacionada con el contenido de estructuras lábiles, así como el estudio del espectro UV-visible de los polímeros degradados en porcentajes similares, de manera de determinar la influencia de la microestructura derivada de la tacticidad en las reacciones de hidrogenación del polímero, o de la microestructura composicional en el caso de las reacciones de cloración.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Reactivos y materiales

El polímero objeto de estudio fue un PVC comercial sintetizado mediante polimerización en masa del cloruro de vinilo, a 70 °C en ausencia de aditivos, empleando peróxidos como sistema iniciador y sin tratamiento térmico al final de la polimerización. Los diferentes reactivos usados como agentes de hidrogenación del PVC, fueron: tetrahidruro de aluminio y litio, ( $\text{H}_4\text{LiAl}$ , Merck, 95 %) (HLi), hidruro de trietil-boro y litio, ( $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$ , Aldrich, 95 %) (SH) e hidruro de tri-n-butyl estaño, ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{HSn}$ , Aldrich, 98 %) (HSn); y los mismos se usaron sin purificación previa.

El cloro gaseoso (AGA, grado UAP) se purificó haciéndole pasar, en primer lugar, a través de agua destilada para fijar el cloruro de hidrógeno, y posteriormente, por ácido sulfúrico concentrado a fin de retener el agua que se hubiera absorbido en el paso anterior.

Los disolventes usados: ciclohexanona (Ferosa, 95 %), o-diclorobenceno (Merck, 99 %), hexametilfosfotriamida (HMPT, Fluka, 97 %), tetracloruro de carbono (Quimicen, 95 %), tetrahidrofurano (Ferosa, 95 %); fueron purificados mediante métodos convencionales (Furniss, Hannaford, Smith & Tatchel, 1989).

### 2.2. Reacciones de modificación química del PVC:

La reacción de hidrogenación o deshalogenación reductiva del PVC, mediante la cual se obtiene un material que desde el punto de vista composicional es idéntico a un copolímero etileno-cloruro de vinilo; se llevó a cabo en solución de THF a 40 °C en una atmósfera de nitrógeno purificado, usando como agentes reductores: HLi, SH y HSn (Contreras *et al.*, 2001). Mientras que en el caso de la cloración, el PVC reacciona con cloro, mediante una reacción tipo radical libre para dar lugar a un polímero con un mayor contenido de cloro. Para llevar a cabo la misma, el PVC fue disuelto en una mezcla de  $\text{CCl}_4$  y o-diclorobenceno a la temperatura de 70 °C y posteriormente a la solución se le burbujeó  $\text{Cl}_2(\text{g})$  en presencia de 2,2'-Azobisisobutironitrilo (Martínez *et al.*, 2003).

En ambas reacciones de modificación química, tanto el grado de conversión como la tacticidad, fueron determinados mediante espectroscopia RMN.

### 2.3. Estudio de la degradación térmica de los polímeros modificados

#### 2.3.1. Degradación térmica de las muestras

La degradación térmica fue seguida por la medición continua de la conductividad de la solución acuosa del HCl producido durante la degradación (Millán *et al.*, 1975a). Todas las degradaciones se hicieron en atmósfera de nitrógeno purificado, usando 50 mg de PVC (o la cantidad equivalente del polímero modificado); a la temperatura de 180 °C y la reacción se extendió hasta 0,3%. A este grado de degradación, la manipulación de las muestras degradadas para las operaciones de análisis y propiedades posteriores, es sencilla al no tener lugar reacciones de entrecruzamiento.

### 2.3.2. Determinación de la distribución de polienos mediante espectroscopia UV-Visible (Daniel & Rees, 1974; Braun & Sonderhof, 1985)

Los espectros de las muestras degradadas fueron registrados a partir de disoluciones de 4 g/l en HMPT en un espectrofotómetro Perkin Elmer 554. Por otra parte, para la obtención de los espectros ultravioleta de algunas de las muestras modificadas antes de realizar la degradación térmica, se usaron disoluciones de 4 g/l en THF como disolvente.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Polímeros hidrogenados

#### 3.1.1. Velocidad de degradación

En las **Tablas 1, 2 y 3** se presentan los valores de la velocidad de degradación térmica de las muestras de PVC hidrogenadas con cada uno de los reactivos estudiados, en función del grado de modificación. En ellas se puede observar que se produce una fuerte estabilización del PVC de partida como consecuencia del proceso de hidrogenación. Dos aspectos son importantes de resaltar: por una parte, los porcentajes de máxima estabilización se consiguieron con el HSn y el SH, con los que se obtuvieron mejoras superiores al 70 %. Una estabilización mucho más reducida se alcanzó con el HLi (sólo valores próximos al 40 %). Por otra parte, el valor de conversión al que se logró el máximo de estabilización se desplaza desde el 7-8 % para el HLi, hasta el 13,5 % del HSn.

**Tabla 1.** Velocidades de degradación térmica de PVC con diferentes grados de modificación mediante hidrogenación con HLi.

Conversión (mol-%)	0	1,3	2,7	3,4	5,2	9,4	10,6	12,3
$P_{mm} (\%)^{(a)}$	19,2	18,5	18,2	18,1	17,3	15,6	15,5	14,8
$V_{deg.} \times 10^3 (\% \cdot \text{min}^{-1})$	7,6	6,3	5,2	5,0	4,6	4,6	4,9	5,5
Estabilización (%)	-	17,1	31,6	34,2	39,5	39,5	35,5	27,6

<sup>(a)</sup>Contenido de triadas isotácticas, obtenido mediante  $^{13}\text{C}$ -RMN;  $V_{deg}$ = Velocidad de degradación



**Tabla 2.** Velocidades de degradación térmica de PVC con diferentes grados de modificación mediante hidrogenación con HSn

Conversión (mol-%)	0	5,1	7,4	10,8	13,5	16,4
$P_{mm} (\%)^{(a)}$	19,2	18,5	18,3	17,9	17,5	16,2
$V_{deg.} \times 10^3$ (%·min <sup>-1</sup> )	7,6	5,2	3,2	2,1	4,6	4,6
Estabilización (%)	-	31,6	57,9	72,4	75,0	72,4

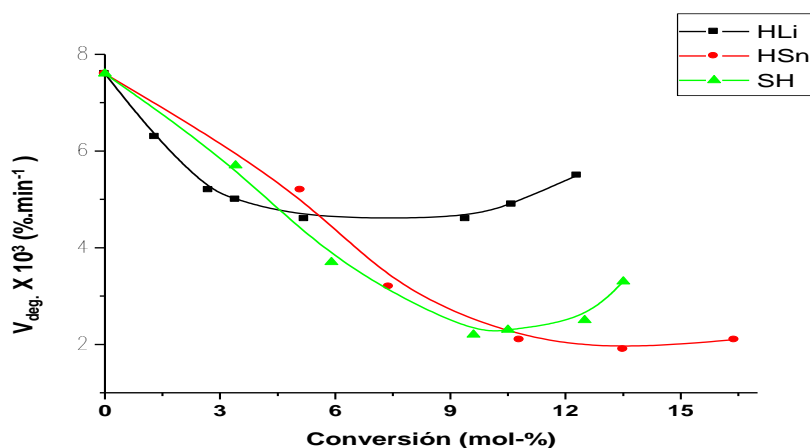
<sup>(a)</sup>Contenido de triadas isotácticas, obtenido mediante <sup>13</sup>C-RMN.  $V_{deg}$ = Velocidad de degradación

**Tabla 3.** Velocidades de degradación térmica de PVC con diferentes grados de modificación mediante hidrogenación con SH

Conversión (mol-%)	0	3,4	5,9	9,6	10,5	12,5	13,5
$P_{mm} (\%)^{(a)}$	19,2	18,3	17,5	15,7	14,8	14,2	14,0
$V_{deg.} \times 10^3$ (%·min <sup>-1</sup> )	7,6	5,7	3,7	2,2	2,3	2,5	3,3
Estabilización (%)	-	25,0	51,3	71,1	69,7	67,1	56,6

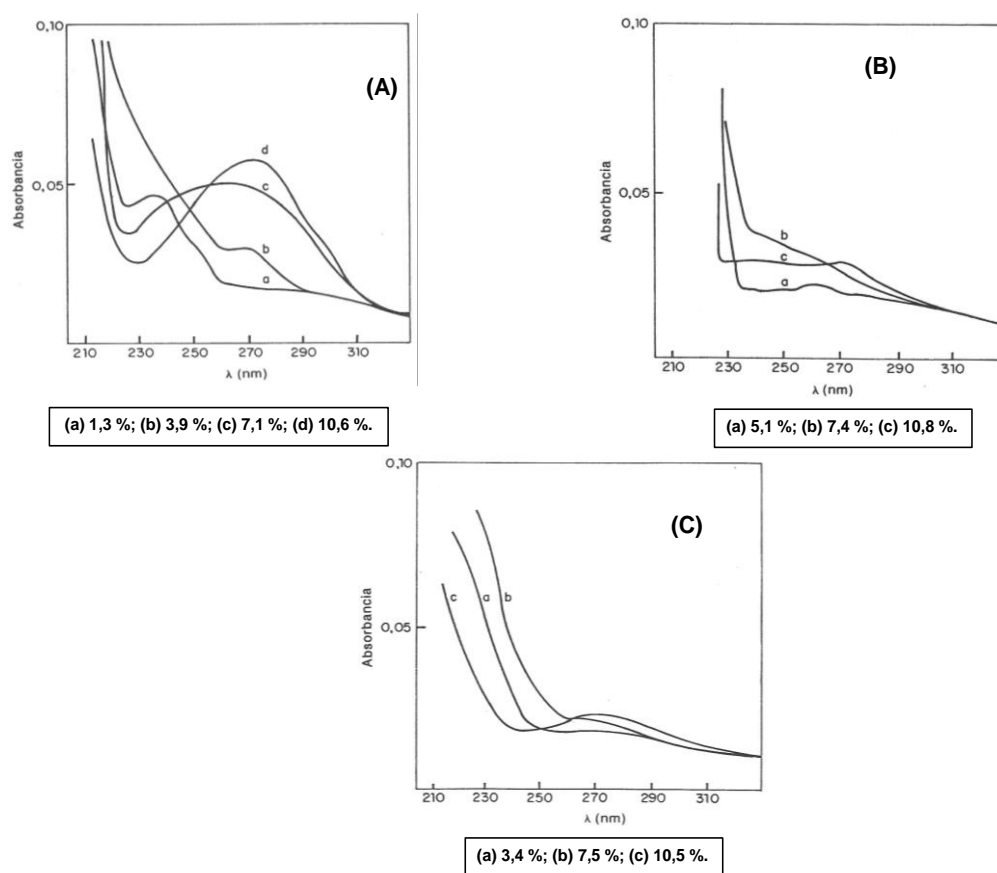
<sup>(a)</sup>Contenido de triadas isotácticas, obtenido mediante <sup>13</sup>C-RMN.  $V_{deg}$ = Velocidad de degradación

Para ilustrar mejor el efecto que tiene esta modificación química sobre la estabilidad térmica del PVC, en la **Figura 1** se representó la velocidad de degradación en función del grado de modificación. Como se puede observar, en todos los casos la velocidad disminuyó fuertemente al aumentar la conversión, hasta un valor que depende del reactivo utilizado; a continuación, la estabilidad decreció con la conversión. De esta forma, se originó un mínimo en la velocidad de degradación que permitió definir el máximo del grado de estabilización, siendo este la característica más peculiar de la reacción de degradación que posee cada sistema estudiado.



**Figura 1.** Dependencia de la velocidad de degradación térmica a 180 °C con la conversión, para muestras hidrogenadas

Teniendo en cuenta que el carácter estereoespecífico de la hidrogenación fue superior en el HLi (Contreras *et al.*, 2001); estos resultados, aunque confirmaron globalmente los mecanismos de degradación previamente mencionados (Martínez *et al.*, 1984; Martínez *et al.*, 1985; Millán *et al.*, 1989; Millán *et al.*, 1996), son de alguna forma inesperados. En efecto, el grado de estabilización debiera ser en principio superior en el caso del HLi (Martínez *et al.*, 1984; Martínez *et al.*, 1985; Millán *et al.*, 1989; Millán *et al.*, 1996). La primera hipótesis para explicar esta aparente anomalía es la existencia de alguna reacción secundaria que pudiese ser más favorable en el caso del HLi. Es conocido, en efecto, que la reacción de eliminación es concomitante con la reacción de sustitución nucleofílica. Para ilustrar la posible reacción secundaria fueron registrados los espectros UV de las diferentes muestras hidrogenadas antes de efectuar la reacción de degradación. El resultado se muestra en la **Figura 2**.



**Figura 2.** Espectros UV-Visible de los polímeros hidrogenados (sin degradar): (A) HLi; (B) HSn; (C) SH

De esta Figura fue posible deducir que en el caso del HLi, a la vista de la existencia de una clara absorción a 270 nm que corresponde a una longitud de secuencias poliénicas de 3 dobles enlaces conjugados, existe una evidente reacción de eliminación competitiva de la



sustitución nucleofílica. Los otros dos reactivos presentaron una absorción mucho más reducida y sólo se apreciaron pequeñas concentraciones de secuencias muy cortas, por lo que se llegó a la conclusión de que la reacción de eliminación se desarrolló muy ligeramente para los niveles de conversión estudiados. Por lo tanto, con estos dos reactivos los valores de estabilización fueron considerados exclusivamente como fruto de la reacción de hidrogenación.

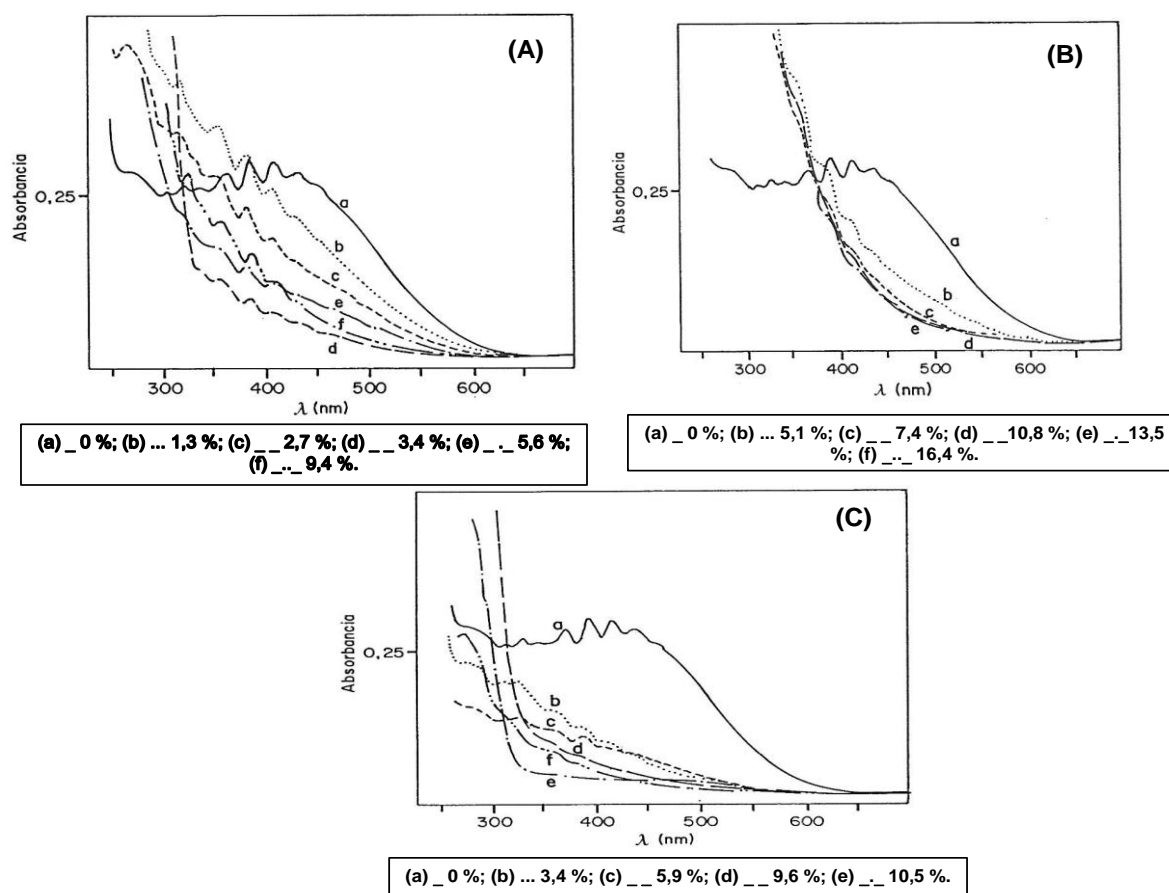
Así pues, la existencia de dobles enlaces presentes en las muestras hidrogenadas con HLi aportó inestabilidad a las mismas lo que provocó un efecto negativo en el porcentaje de estabilización. Esta es la razón por la que el valor de este último para el HLi fue el menor de los tres reactivos. En consecuencia, la aparente anomalía de que el grado de estabilización con el reactivo HLi fue inferior al correspondiente a los reactivos SH y HSn quedó explicada y la estabilización para los tres reactivos fue una confirmación más de los mecanismos de degradación propuestos por Martínez *et al.*, 1984; Martínez *et al.*, 1985; Millán *et al.*, 1989; Millán *et al.*, 1996.

### 3.1.2. Distribución de polienos de las muestras degradadas

La **Figura 3** ilustra la evolución de los espectros ultravioleta-visible de las muestras hidrogenadas después de su degradación térmica y se comparan con el correspondiente al PVC sin modificar. Lo primero que resalta es que con todos los reactivos existió una contundente disminución de polienos con respecto al PVC original, en concordancia con la fuerte estabilización comentada anteriormente. Sin embargo, conviene apuntar las peculiaridades de cada caso.

En general, podría decirse que:

- i) La hidrogenación condujo a un efecto global de aumento de la relación polienos cortos/polienos largos.
- ii) Este aumento fue más gradual en el caso del HLi probablemente porque hay más iniciación por dos tipos de estructuras lábiles, la **GTTG-TT** en secuencias largas (cuya concentración disminuyó con el grado de hidrogenación) y los enlaces dobles cuya proporción aumentó con la hidrogenación. Por el contrario, el efecto fue más radical en los otros dos hidruros, en particular el HSn.



**Figura 3.** Espectros UV-Visible de las muestras hidrogenadas, degradadas a 180 °C

### 3.2. Polímeros clorados

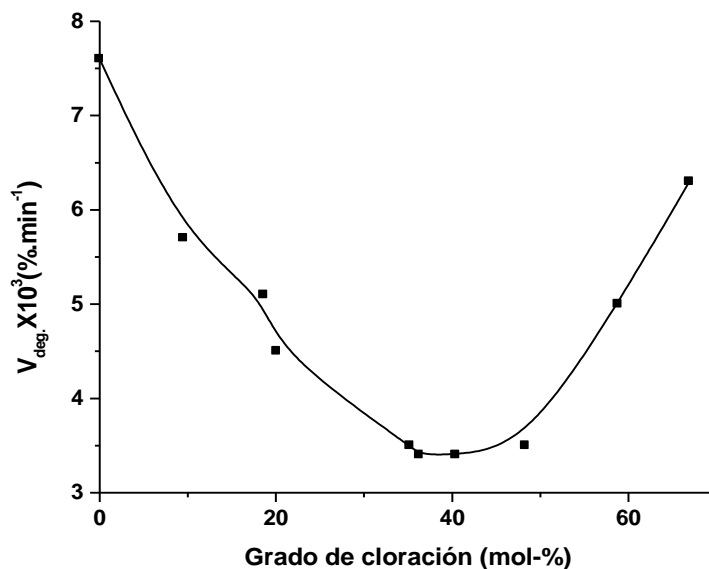
#### 3.2.1. Velocidad de degradación

Los valores de las velocidades de degradación térmica de las muestras cloradas (PVCC) en disolución, están recogidos en la **Tabla 4**. Los resultados muestran que la velocidad de degradación decrece al aumentar el grado de cloración, lo que indica que las muestras de PVCC son más estables que el PVC sin modificar.

**Tabla 4.** Velocidad de degradación térmica a 180 °C de muestras de PVCC con diferentes grados de cloración

%Cl	56,8	59,1	61,1	61,4	64,3	65,2	66,5	68,1	69,2
<b>Grado de cloración (mol-%)</b>	0	9,5	18,6	20,1	35,2	40,4	48,3	58,8	66,9
<b>-CHClCHCl- (mol-%)</b>	0	9,5	14,4	15,9	27,4	31,2	37,1	43,8	51,7
<b>-CHClCCl<sub>2</sub>- (mol-%)</b>	0	0	3,8	4,2	7,8	9,2	11,2	13,2	15,0
<b>V<sub>deg</sub> × 10<sup>+3</sup> (%.min<sup>-1</sup>)</b>	7,6	5,7	5,1	4,5	3,5	3,4	3,5	5,0	6,3
<b>estabilización (%)</b>	-	25,0	32,9	40,8	53,9	55,3	53,9	34,2	17,1

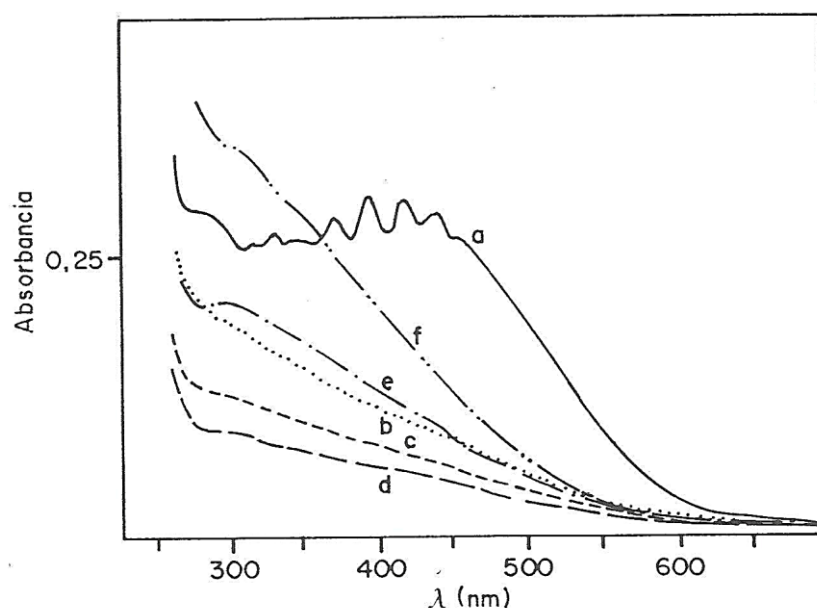
La variación de la velocidad de degradación con el grado de cloración se representa en la **Figura 4**, siendo posible observar una disminución de la misma desde el inicio de la reacción hasta un mínimo situado aproximadamente a un grado de cloración del 40 mol-%. A continuación, la velocidad de degradación aumentó con lo que se obtuvo un máximo de estabilización que corresponde a un 55 %.



**Figura 4.** Dependencia de la velocidad de degradación térmica a 180 °C, con el grado de cloración de las muestras de PVCC

### 3.2.2. Distribución de polienos

La **Figura 5** muestra los espectros UV-Visible de los polímeros clorados en disolución después de su degradación, junto al correspondiente del PVC sin clorar para su comparación. Se pudo observar que al aumentar el grado de cloración la distribución de polienos cambió, predominando la concentración de secuencias cortas. Esta tendencia se prolongó hasta un punto a partir del cual vuelve a producirse un aumento de polienos, fundamentalmente de longitud media y corta. Estos cambios estuvieron de acuerdo con las coloraciones que ofrecen las muestras degradadas, que en este caso cambiaron de color rojizo para el PVC de partida hasta amarillo claro de las muestras cloradas, en consonancia con la mayor estabilidad de las muestras de PVCC hasta un 40 mol-% de grado de cloración y la distribución más estrecha de polienos.



**Figura 5.** Espectros UV-Visible de las muestras de PVCC (en disolución) degradadas a 180 °C: (a) \_ 0 %; (b) ... 9,4 %; (c) \_\_ 35,1 %; (d) \_\_ 36,5 %; (e) \_ 58,5 %; (f) \_\_ 66,9 %.

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. Polímeros hidrogenados

Los hechos fundamentales de los resultados reflejados en las **Figura 1** son: 1) se produjo una fuerte estabilización del polímero de partida como consecuencia de la hidrogenación; y 2) el máximo grado de estabilización se alcanzó a conversiones en torno al 9 % y la desviación de este valor dependió del tipo de agente de hidrogenación. Si se tiene en cuenta la variación de la microestructura-tacticidad con la conversión (Contreras *et al.*, 2001) así como el hecho de que la aparición de grupos  $-CH_2-$  en la cadena no implica aumento de puntos lábiles en la cadena, aquellos resultados demostraron el carácter lábil de las estructuras **mmr** terminales de secuencias isotácticas que han desaparecido de la cadena como consecuencia de la hidrogenación. Ello confirmó los mecanismos de degradación propuestos en trabajos anteriores (Millán, Martínez & Mijangos, 1981; Martínez, Mijangos & Millán, 1982; Martínez, Mijangos & Millán, 1984; Millán, Martínez & Mijangos, 1985; Millán, Martínez, Mijangos & Gómez-Elvira, 1989; Millán *et al.*, 1996). Interesante resulta referir el porcentaje de estabilización por unidad de conversión para cada uno de los agentes de hidrogenación. Los valores obtenidos fueron los siguientes: 7,4 % para el SH, y de 5,6 % para el HLi y el HSn. Se observó una apreciación de la eficacia de estabilización por parte del HLi, o lo que es lo mismo, el HLi ofrece una estabilización fuerte durante los primeros grados de

conversión. Esta afirmación se verifica fácilmente analizando simplemente las pendientes de las representaciones de la velocidad de degradación frente a la conversión (**Figura 1**). La conclusión a la que se llega es que la reacción con HLi presentó una estabilización muy importante, y que de no ser por la contribución negativa de la reacción de eliminación, el resultado sería muy superior, existiendo en ese caso una correlación perfecta entre el carácter estereoselectivo de la reacción nucleofílica y la estabilización conseguida.

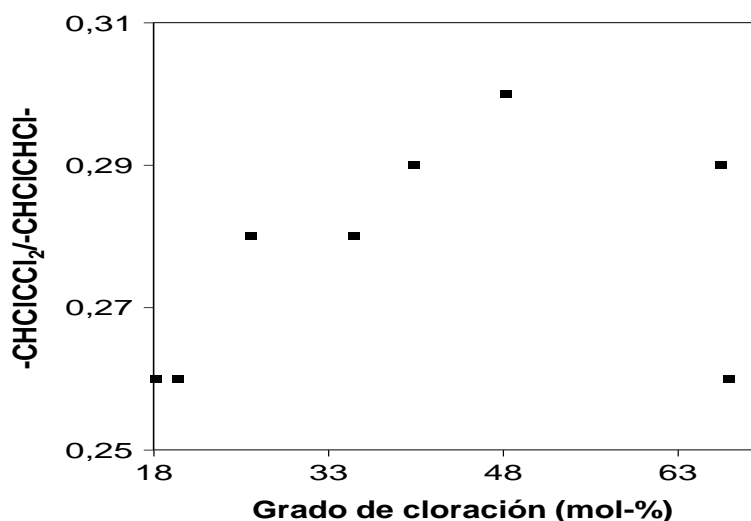
La desestabilización térmica que se produjo a conversiones superiores a la del mínimo en las **Figura 1**, indican que se produjo una disminución de interacciones intercadena, acompañada en el caso presente de un aumento de movilidad local, que condujo a un aumento de actos de iniciación al azar por las partes estables del polímero (Guarrotxena, Martínez, Gómez-Elvira & Millán, 1994; Millán *et al.*, 1996). El hecho de que la velocidad de degradación aumente sin que se produzca un aumento paralelo de la formación de polienos largos (**Figura 3**), corrobora nuestra hipótesis.

Es importante señalar, la diferencia observada con respecto a los resultados obtenidos en las reacciones de sustitución nucleofílica, donde la desestabilización posterior al máximo de estabilización estuvo acompañada de formación de polienos largos, como consecuencia de la contribución a la propagación por parte de las secuencias sindiotáticas de conformación trans que reemplazan a las estructuras **mmr** (Guarrotxena *et al.*, 1994). Este efecto no es aplicable a la hidrogenación, y además la presencia de tres grupos  $-CH_2-$ , se contrapone a la rigidez de la secuencia trans y a las interacciones intercadena por secuencias de puentes de hidrógeno.

#### 4.2. Polímeros clorados

Como indica la **Figura 4** la estabilización máxima del polímero se produjo a un grado de cloración de alrededor del 40 mol-%. Este hecho está estrechamente relacionado con la evolución de los distintos grupos y unidades que constituyen el esqueleto de la cadena del PVCC (Martínez *et al.*, 2003). Como se ha comentado la cloración es un ejemplo idóneo para el estudio de la influencia de la microestructura- composición. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la estabilización del polímero aumentó mientras predominó la formación de estructuras 1,2-dicloradas. Por el contrario, la aparición de estructuras 1,1,2-tricloradas ( $-CHCl-CCl_2-$ ) representa la presencia de estructuras lábiles nuevas. La inestabilidad de los grupos  $-CCl_2-$  es en efecto tan conocido como la estabilidad de la estructura  $-CHClCHCl-$  (Liebman, Ahlstrom, Quinn, Geigley & Meluskey, 1971). En apoyo de estas conclusiones están los datos reflejados por la **Figura 6** que muestran la correlación entre las propiedades

del PVCC y la relación entre los contenidos de aquellas estructuras cloradas para cada grado de cloración.



**Figura 6.** Evolución de la relación de unidades monoméricas -CHClCCl<sub>2</sub>-/-CHClCHCl- con el grado de cloración en las reacciones de cloración del PVC en disolución.

Finalmente hay que señalar que la presencia de partes sindiotáticas aisladas en el PVCC (Martínez *et al.*, 2003) favorece la propagación, lo que podría contribuir tanto a la desestabilización como a la formación de polienos medios, de acuerdo con lo mostrado en la **Figura 5**.

## 5. CONCLUSIONES

El estudio del efecto que tienen las reacciones de hidrogenación y de cloración sobre la estabilidad térmica del PVC, se llevó a cabo. De forma general, se puede decir que ambas reacciones traen consigo un aumento de la estabilización térmica del polímero.

En el caso de la reacción de hidrogenación, la utilización de diferentes agentes de hidrogenación (HLi, SH y HSn) ha permitido disponer de polímeros-modelo, en los que la eliminación relativa de las estructuras **mmr** y **rrmr** ha tenido lugar a una velocidad diferente. El estudio de la degradación térmica de estos polímeros ha demostrado que para cada agente de hidrogenación existe una conversión crítica en la que tanto la velocidad de degradación como el contenido de secuencias poliénicas, a un porcentaje de degradación fijo, pasan por un mínimo (máxima estabilidad). La posición de dicho mínimo está en torno al 9 mol-% de conversión y la desviación con respecto a este valor depende del agente de hidrogenación.



Por otro lado, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de la evolución de la microestructura-tacticidad los resultados comentados anteriormente demuestran el carácter lábil de las estructuras **mmr** (bajo la conformación **GTTG-TT**) terminales de secuencias isotácticas que desaparecen como consecuencia del proceso de hidrogenación, lo que a su vez, viene a confirmar los mecanismos de degradación propuestos en trabajos previos desarrollados por Millán et al.

En el caso de los resultados obtenidos del estudio de la estabilidad térmica de las diferentes muestras de PVCC, los mismos han permitido demostrar la influencia que tiene la microestructura composicional sobre la misma. En efecto, se ha podido apreciar que la estabilidad térmica aumenta con el contenido de estructuras -CHClCHCl-. Además, de la evolución de la microestructura derivada de la tacticidad se puede indicar que a medida que avanza la reacción de cloración aumenta el contenido de partes sindiotácticas aisladas en el polímero clorado. Este hecho, junto con el incremento del contenido de estructuras lábiles -CHClCCl<sub>2</sub>-, contribuye a la desestabilización del PVCC lo que ocurre a partir del 40 mol-% de grado de cloración.

## 6. REFERENCIAS

- Braun, D. (1981). Thermal Degradation of Poly (Vinyl Chloride). In N. Grassie (Ed.) Developments in Polymer Degradation, Vol. 3, Applied Science Publishers, London, pag. 101.
- Braun, D. & Sonderhof, D. (1985). Assignment of UV-absorption maxima of degraded PVC. Polymer Bulletin, 14(1), 39-43.
- Contreras, J.M., Martínez, G. & Millán, J. (2001). Local chain configuration dependences of the mechanisms of chemical reactions of PVC. 8. New results from the reductive dechlorination reaction. Polymer, 42, 9867-9876.
- Daniels, V.D. & Rees, N.H. (1974). Analysis of the ultraviolet/visible spectrum of degraded poly(vinyl chloride) to determine polyene concentrations. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 12(9), 2115-2122.
- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W. & Tatchel, A.R. (1989). Vogel's: Textbook of practical organic chemistry. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- Guarrotxena, N., Martínez, G., Gómez-Elvira, J.M. & Millán, J.L. (1994). Effect of some tacticity-depending local chain conformations on the behaviour of poly(vinyl chloride). Changes of glass transition temperature through stereoselective substitution in solution. Macromolecular Rapid Communications, 15(3), 189-196.
- Guyot, A. (1985). Defects in the molecular structure of polyvinylchloride and their relation to thermal stability. Pure and Applied Chemistry, 57, 833-844.
- Hawkins, W.L. (1972). Polymer Stabilization. New York, USA, Wiley-Interscience.
- Hermansson, A, Hjertberg, T. & Sultan, B. (2003). The flame retardant mechanism of polyolefins modified with chalk and silicone elastomer. Fire and Materials, 27, 51-70

- Hjertberg, T. & Sörvik, E.M. (1984). Thermal Degradation of PVC. In E.D. Owen (Ed). Degradation and Stabilization of PVC. Elsevier Applied Science Publishers, London, England. Pag 21-81.
- Liebman, S.A., Ahlstrom, D.H., Quinn, E.J., Geigley, A.G. & Meluskey, J.T. (1971). Thermal decomposition of poly(vinyl chloride) and chlorinated poly(vinyl chloride). II. Organic analysis. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 9(7), 1921-1935.
- Martínez, G., Millán, J., Bert, M., Michel, A. & Guyot, A. (1978). Initial Steps in Thermal Degradation of Fractions of PVC with Different Tacticities. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 12(4), 489-501.
- Martínez, G., Mijangos, C., Millán, J., Gerrard, D.L. & Maddams, W.F. (1979). Polyene sequence distribution in degraded poly(vinyl chloride) as a function of the tacticity. Macromolecular Chemistry and Physics, 180(12), 2937-2945.
- Martínez, G. & Millan, J. (1979). The influence of the tacticity on thermal degradation of PVC. III. Verification by ozonization of degraded samples. Angewandte Makromolekulare Chemie, 75(1), 215-22.
- Martínez, G., Mijangos, C. & Millán, J. (1982). Selective Substitution Reactions on PVC. Lability of Some "Normal" Structures. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 17(7), 1129-1148.
- Martínez, G., Mijangos, C. & Millán, J. (1983). Influence of Tacticity on Thermal Degradation of PVC. V. Relation between the Nature of Labile Conformations and the Polyene Distribution in the Degraded Polymer. Journal of Applied Polymer Science, 28, 33-43.
- Martínez, G., Mijangos, C. & Millán, J. (1984). Influence of tacticity on the thermal degradation of PVC. VI. New advances in the degradation process through the behavior of modified PVC samples. Journal of Applied Polymer Science, 29(5), 1735-1741.
- Martínez, G., Mijangos, C., Millán, J., Gerrard, D.L. & Maddams, W.F. (1984). Polyene sequence distribution in modified poly(vinyl chloride) after thermal degradation. Die Makromolekulare Chemie, 185(7), 1277-1284.
- Martínez, G., Mijangos, C. & Millán, J. (1985). Correlation between tacticity and thermal stability in comparison with other defects structure in PVC. European Polymer Journal, 21(4), 387-391.
- Martínez, G., Mijangos, C., Terroba P. & Millán, J. (1988). Stereoselective substitution on PVC using phase transfer catalysts. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 26, 1629-1637.
- Martínez, G., Millán, J. & Contreras, J. (2003). Local Chain-Configuration Dependence of the Mechanisms of the Chemical Reaction of Poly(vinyl chloride). IX. Novel Results on Stereoselectivity of Chlorination Reaction. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 41, 508-519.
- Mayer, Z. (1974). Thermal decomposition of poly(vinyl chloride) and of its low-molecular-weight model compounds. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Review, 10(2), 263-292.
- Millán, J., Madruga, E. & Martínez, G. (1975). The Influence of the Tacticity on Thermal Degradation of PVC. II. New Results Obtained with Fractionated Polymers. Angewandte Makromolekulare Chemie, 45, 177-184.
- Millán, J., Madruga, E. & Martínez, G. (1975). The effect of molecular weight on the thermal degradation of fractionated PVC. Angewandte Makromolekulare Chemie, 46(1), 81-87.
- Millán, J., Martínez, G. & Mijangos, C. (1980). Influence of the tacticity on thermal degradation of PVC. IV. Degradation in solution in comparison with degradation at solid state. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18(2), 505-513.
- Millán, J., Martínez, G. & Mijangos, C. (1981). Nucleophilic substitution on PVC effect of tacticity. Polymer Bulletin, 5(7), 407-411.
- Millán, J., Martínez, G. & Mijangos, C. (1985). Chemical modification of poly(vinyl chloride): A conclusive study of the influence of tacticity. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 23(4), 1077-1087.

## **Estudio de la Degradación Térmica del Poli (Cloruro De Vinilo) Modificado Mediante Reacciones de Hidrogenación y Cloración**

- Millán, J., Martínez, G., Mijangos, C. & Gómez-Elvira, J.M. (1989). Configurational and conformational control of chemical modification and thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 29(1), 185-196.
- Millán, J., Martínez, G., Gómez-Elvira, J.M., Guarrotxena, N. & Tiemblo, P. (1996). Influence of tacticity on thermal degradation of PVC. 8. A comprehensive study of the local isotactic GTTG- conformation dependence of the mechanism of initiation. *Polymer*, 37(2), 219-230.
- Shi, W., Zhang, J., Shi, X & Jong, G. (2008). Different Photodegradation Processes of PVC with Different Average Degrees of Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 528-540.
- Tahira, B.E., Khan, M.I., Saeed, R, Akhwan Sh. (2014). A review: thermal degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). *International Journal of Research*, 1(6), 732-750.
- Troitskii, B.B., Yakhnov, A.S., Novikova, M.A., Ganyukhina, T.G. & Denisova, V.N. (1997). effect of tacticity on thermal degradation of poly(vinyl chloride). *European Polymer Journal*, 33(4), 505-511.
- Yassin, A.A. & Sabaa, M.W. (1990). Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Review*, 30(3-4), 491-558.
- Wypich, G. (2015). *PVC Degradation and Stabilization*. Toronto, Canada, Chemtec Publishing.
- Yu, J., Sun, L., Ma, Ch. & Qiao, Y. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste management*, 48, 300-314.