

SÍNTESIS Y POLIMERIZACIÓN RADICAL DE ALGUNOS DERIVADOS DEL ÁCIDO ITACÓNICO

Issa Katime

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Campus de Lejona. Vizcaya. España.
Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

In Memoriam al Prof. Henry Benoit

Recibido: Diciembre de 2008; Aceptado: Abril de 2009

RESUMEN

Se han sintetizado y caracterizado por espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) y resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C RMN) tres derivados del ácido itacónico, los monoitaconato de fenilo, bencilo y 2-feniletilo. Se han determinado las constantes de velocidad global de los tres monómeros en el intervalo 100-130°C.

La polimerización por radicales libres de los monoitaconatos de fenilo, bencilo y 2-feniletilo, a conversiones muy altas, se han estudiado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de temperatura de 100 a 130°C, empleando 1,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. Se han obtenido que las energías de activación oscilaban del 97,1 (itaconato de fenilo) a 116,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (monoitaconato de 2-feniletilo). También se ha calculado los órdenes de reacción de los tres monómeros.

Palabras claves: Ácido itacónico, monoitaconato de fenilo, monoitaconato de bencilo, monoitaconato de 2-feniletilo, orden de reacción, cinética de polimerización.

SUMMARY

Has been synthesized and characterized by *Fourier* Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), ^1H Nuclear Magnetic Resonance (^1H RMN) and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C RMN) three derived of the itaconic acid, the monophenyl, monobenzyl and mono-2-phenylethyl itaconates. The constants of global rate of the three monomers have been determined in the temperature interval 100-130°C.

The free-radical polymerisation of mono-phenyl, monobenzyl and mono-2-phenylethyl itaconates at very high conversions were studied by differential scanning calorimetry (DSC) in the temperature range 100 to 130°C using 1,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. It has also been calculated the orders of reaction of the three monomers. The rate of polymerisation was found to be 3/4 (for mono-phenyl itaconate), 4/5 (for mono-benzyl itaconate) and 3/4 - 9/10 (for mono-2-phenylethyl itaconate) order in monomer concentration and the polymerisation enthalpy ranged from -6.4 to -13.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The activation energy ranged from 97.1 (mono-phenyl itaconate) to 116.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (mono-2-phenylethyl itaconate).

Keywords: Itaconic acid, mono-phenyl itaconate, monobenzyl itaconate, mono-2-phenylethyl itaconate, order reaction, polymerisation kinetic.

INTRODUCCIÓN

Los derivados del ácido itacónico constituyen una interesante familia de monómeros de origen no fósil. El ácido itacónico, materia prima principal en la síntesis de los itaconatos, se obtiene mediante procesos de fermentación a gran escala de melazas [1]. La esterificación del ácido itacónico fue descrita por primera vez en 1873 [2], mientras que la polimerización

de estos compuestos no apareció publicada hasta 1967 por Tate [3]. El origen no fósil de estas sustancias y su similitud estructural con los derivados acrílicos, les hacen sumamente interesantes como posible alternativa a ciertos monómeros de uso frecuente en la industria.

En este trabajo se han estudiado las cinéticas de polimerización en bloque por vía radical, utilizando α,α' -azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, de tres monoitaconatos aromáticos: monofenilo, monobencilo y mono-2-feniletilo. El propósito de este estudio es cuantificar la influencia que el grupo lateral ejerce sobre el proceso de polimerización de estos monómeros.

Se ha utilizado la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para seguir el comportamiento cinético de estas reacciones. Esta técnica calorimétrica basa sus medidas en la determinación de las diferencias de entalpía producidas entre la muestra y un material de referencia inerte, cuando ambos son calentados o enfriados de forma simultánea. Mediante el tratamiento de la señal DSC se puede obtener información de la constante de velocidad global y del mecanismo que controla el proceso de polimerización [4].

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de los monoitaconatos. Para sintetizar los monoitaconatos de fenilo, bencilo y 2-feniletilo, cuyas estructuras moleculares se muestran en la Figura 1, se ha seguido el siguiente procedimiento experimental. Aproximadamente 5 cm^3 de cloruro de acetilo destilado recientemente se añaden gota a gota sobre la mezcla, mantenida a reflujo, del alcohol adecuado (3 moles) y del ácido itacónico (1 mol). La mezcla reaccionante se mantiene a reflujo hasta que reaccione todo el ácido itacónico, el proceso se monitoriza mediante cromatografía de capa fina, c.c.f., llevada a cabo en cromatofolios de silica gel 60 GF-254 de 0,2 mm suministrados por la casa *Merck*, utilizando como agente revelador una lámpara de luz ultravioleta.

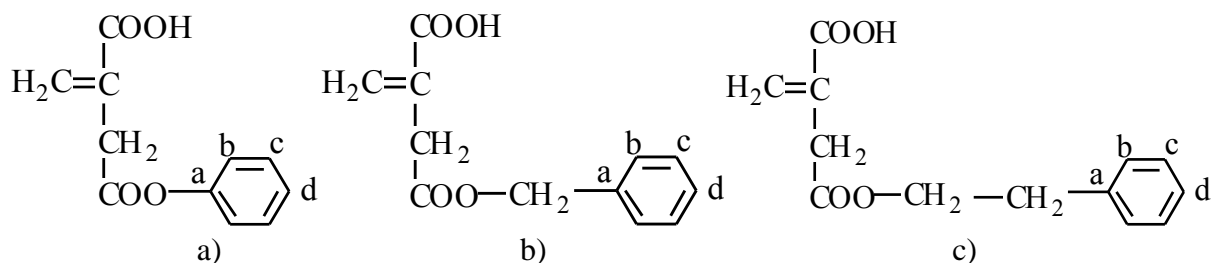


Figura 1. Estructura molecular del monoitaconato de fenilo (MFI), bencilo (MBI) y 2-feniletilo (MFEI).

Una vez concluida la reacción, se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente, eliminándose después el exceso de alcohol mediante destilación a presión reducida. Una vez eliminada la mayor parte del alcohol, se añade al bruto de reacción diclorometano y se lava con NaOH (0,5 M). Se separa la fase acuosa, que contiene el monoéster, y se trata con HCl (0,5 M), extrayéndose a continuación con diclorometano.

Una vez terminadas las extracciones, el disolvente se elimina mediante destilación a presión reducida, obteniéndose el correspondiente monoitaconato. El monoitaconato así obtenido fue purificado en columna cromatográfica de silica gel 60 Merck (granulometría 0,063-0,200 nm, 70-230 Mesh ASTM) utilizando como eluyente una mezcla de diclorometano/metanol (9,8/0,2), con el fin de obtener el monoitaconato con la suficiente pureza como para cristalizar en mezcla de tolueno/n-hexano. Las características físicas más relevantes de los tres monoitaconatos obtenidos pueden verse en la Tabla 1.

Tabla 1. Características físicas de los monoitaconatos de fenilo, bencilo y 2-feniletilo.

Monómero	M $g.mol^{-1}$	R_f^a	$T_{fusión}$ K	ΔH_f $kJ.mol^{-1}$	Rdto. % ^b
Monoitaconato de fenilo	206	0,38	367,4	-27,8	58
Monoitaconato de bencilo	220	0,54	352,5	-26,4	71
Monoitaconato de 2-feniletilo	234	0,41	355,3	-19,4	63

a) CH₂Cl₂/MeOH (9,8/0,2); b) Compuesto puro cristalizado

Tabla 2. Resultados de los espectros ¹H-RMN para los monoitaconatos de fenilo (MFI), bencilo (MBI) y, 2-feniletilo (MFEI).

Monómero	¹ H-RMN (CDCl ₃ /TMS) δ (ppm), J (Hz)
Monoitaconato de fenilo	9,3 (s, 1H, OH) ^b ; 7,36 (m, 2H, Ar-H _C); 7,21 (m, 1H, Ar-H _D); 7,08 (m, 2H, Ar-H _B); 6,55 (s, 1H, CH ₂ =C) ^c ; 5,95 (s, 1H, CH ₂ =C) ^c ; 3,59 (s, 2H, -CH ₂ -COO)
Monoitaconato de bencilo	10,2 (s, 1H, OH) ^b ; 7,32(s, 5H, Ar-H); 6,45(s, 1H, CH ₂ =C) ^c ; 5,82 (s, 1H, CH ₂ =C) ^c ; 5,14(s, 2H, -COO-CH ₂); 3,38 (s, 2H, -CH ₂ -COO)
Monoitaconato de 2-feniletilo	11,9 (s, 1H, OH) ^b ; 7,25 (m, 5H, Ar-H); 6,45 (s, 1H, CH ₂ =C) ^c ; 5,70 (s, 1H, CH ₂ =C) ^c ; 4,30(t, 2H, J=7, COO-CH ₂); 3,30 (s, 2H, -CH ₂ -COO); 2,90 (t, 2H, J=7, -CH ₂ -Ar)

b) Intercambiables con D₂O; c) Indistinguible.

Caracterización espectroscópica de los monoitaconatos. Cada monómero ha sido caracterizado mediante FTIR, ^1H RMN y ^{13}C RMN. Los espectros FTIR se han obtenido con un espectrofotómetro *Nicolet* modelo 520. El equipo utilizado para realizar los análisis de RMN ha sido un *Brucker* 250. Los resultados de FTIR y RMN están en consonancia con las estructuras esperadas y pueden verse en las Tablas 2, 3 y 4.

Tabla 3. Resultados de los espectros ^{13}C -RMN para los monoitaconatos de fenilo (MFI), bencilo (MBI) y, 2-feniletilo (MFEI).

Monómero	^{13}C -RMN (CDCl_3/TMS) δ (ppm)
Monoitaconato de fenilo	171,52(COOH); 169,05(COOR); 150,57 (C^{a}); 132,85 ($\text{C}=\text{CH}_2$); 131,40 (C^{c}); 129,30 (C^{d}); 125,80 ($\text{C}=\text{CH}_2$); 121,30 (C^{b}); 37,38 ($-\text{CH}_2-$)
Monoitaconato de bencilo	171,35(COOH); 170,40(COOR); 135,56 (C^{a}); 133,14 ($\text{C}=\text{CH}_2$); 130,76 (C^{c}); 128,45 (C^{d}); 128,16 (C^{b}); 128,05 ($\text{C}=\text{CH}_2$); 66,69 ($\text{O}-\text{CH}_2$); 37,21 ($-\text{CH}_2-$)
Monoitaconato de 2-feniletilo	171,51 (COOH); 170,44 (COOR); 137,57 (C^{a}); 133,15 ($\text{C}=\text{CH}_2$); 130,81 (C^{c}); 128,84 (C^{b}); 128,42 (C^{d}); 126,50 ($\text{C}=\text{CH}_2$); 65,45 ($\text{O}-\text{CH}_2-$); 37,38 ($-\text{CH}_2-$); 34,89($-\text{CH}_2-\text{Ar}$)

a, b, c y d: véase la Figura 1.

Tabla 4. Resultados FTIR para los monoitaconatos de fenilo (MFI), bencilo (MBI) y, 2-feniletilo (MFEI).

Monómero	FTIR (KBr) ν (cm^{-1})
Monoitaconato de fenilo	3071,7 y 3041,7 (st, ArC-H); 2925 (st, C-H); 1763,7 (st, C=O); 1633,2 (st, C=C); 1197 (st as, C-O)
Monoitaconato de bencilo	3063,5 y 3034,3 (st, ArC-H); 2933,4 (st, C-H); 1723,5 (st, C=O); 1634,5 (st, C=C); 1191,7 (st as, C-O)
Monoitaconato de 2-feniletilo	3064,5 y 3029,1 (st, ArC-H); 2937,2 (st, C-H); 1731,8 (st, C=O); 1633,1 (st, C=C), 1207,4 (st as, C-O)

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para la realización de los análisis calorimétricos, se han pesado entre 6 y 9 mg de muestra en un crisol de aluminio utilizando una microbalanza *Mettler* de 0,000005 g de precisión. El sistema DSC empleado ha sido un calorímetro diferencial de barrido *Mettler* TA 8000, que se calibró utilizando como patrón el *Indio* ($\Delta H_f = 28,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ y $T_f = 156,4^\circ\text{C}$) como sustancia estándar. Para cada monómero se

han llevado a cabo experimentos dinámicos con el fin de establecer los intervalos de las temperaturas de fusión y polimerización. En ausencia de iniciador, los monómeros no presentan el típico proceso exotérmico correspondiente a la reacción de polimerización, por lo que se han repetido los análisis dinámicos en presencia de AIBN. En este caso aparece una señal exotérmica correspondiente a la entalpía de reacción (entalpía de polimerización) que tiene lugar a temperatura superior a la de fusión de los monómeros. Una vez definido el intervalo de polimerización, se han realizado análisis isotermos a diferentes temperaturas con el fin de calcular diferentes parámetros cinéticos de la reacción de polimerización. El cálculo de los parámetros cinéticos se basa en la aceptación de que la cinética de la reacción puede ser descrita mediante la ecuación diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

donde α es el grado de conversión de monómero a polímero, el cual viene dado en términos de intercambio de calor producido $\alpha = \left[\frac{\Delta H_{\text{total}} - \Delta H_t}{\Delta H_{\text{total}}} \right]$, $k(T)$ es la constante de velocidad global de la reacción de polimerización (dependiente de la temperatura) y $f(\alpha)$ es una función que representa el modelo hipotético del mecanismo de reacción. En las reacciones de polimerización, con el fin de obtener el orden de reacción, se supone que el calor de reacción, H , es proporcional al número de moles de monómero que pasan a polímero en cada instante. Por lo tanto, la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H_{\text{sp}}}$$

donde ΔH_{sp} es la entalpía específica de la reacción y $d\alpha/dt$ puede ser obtenido a partir de la curva DSC.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra las curvas calorimétricas dinámicas para el MFI(1), MBI(2) y MFEI(3) en el intervalo de temperatura de 50 a 250°C en ausencia de iniciador. El primer pico endotérmico, para cada uno de los monómeros que aparecen en la Figura 2, corresponde al proceso de fusión. A partir de estos picos se puede calcular la temperatura de fusión (tomada como el máximo del pico) y la entalpía de fusión (del área encerrada por el pico), que se corresponden con los valores que aparecen recogidos en la Tabla 1. El resto de los

procesos endotérmicos que ocurren a temperaturas más altas corresponden a reacciones de degradación del monómero.

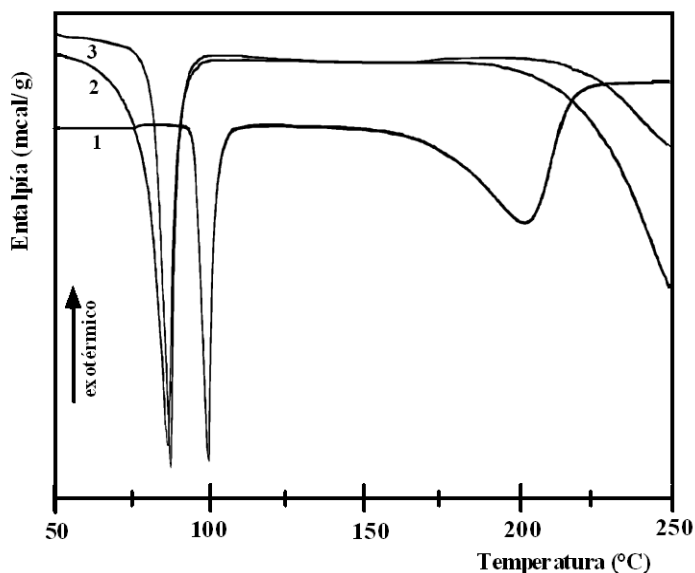


Figura 2. Curvas calorimétricas para el MFI (1), MBI (2) y MFEI (3) en ausencia de AIBN.

Tal y como se observa en la Figura 3, la entalpía de fusión de los monoitaconatos estudiados se hace mayor a medida que aumenta el peso molecular del monómero. Este comportamiento hace suponer que a medida que aumenta el tamaño del sustituyente lateral el empaquetamiento de las moléculas es peor, probablemente debido al hecho de que los grupos metileno ofrecen mayores posibilidades de rotación, lo que dificulta la cristalización del correspondiente monómero.

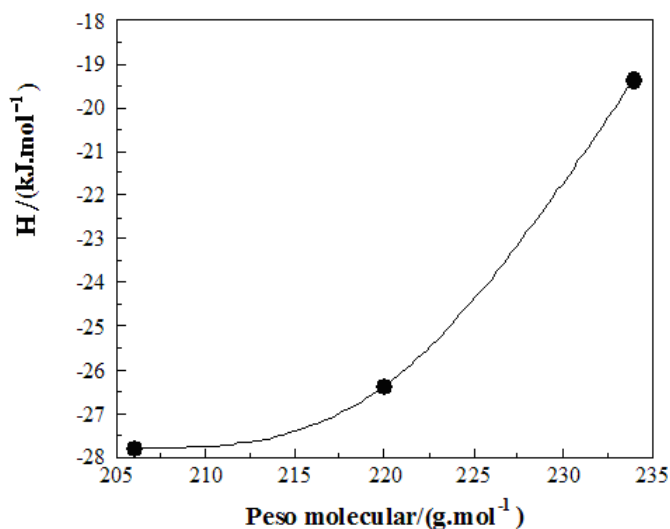


Figura 3. Entalpía de fusión de los tres monoitaconatos estudiados en función del peso molecular del monómero.

A la vista del comportamiento de los monómeros (no polimerizan térmicamente) se han repetido los análisis dinámicos añadiendo al monómero un iniciador de reacciones radical, como es el AIBN. La Figura 4 muestra las curvas calorimétricas obtenidas para el MFI(1), MBI(2) y MFEI(3). Como se puede apreciar, en todos los casos aparece un claro pico exotérmico a temperaturas superiores a las de fusión. Estos picos calorimétricos corresponden al proceso de polimerización del monómero. De forma análoga al proceso de fusión, del área del pico de polimerización podemos calcular la entalpía de polimerización. Asimismo, también podemos conocer el intervalo de temperatura en el que la polimerización esta más favorecida. Estos valores, así como el máximo del pico, aparecen resumidos en la Tabla 5.

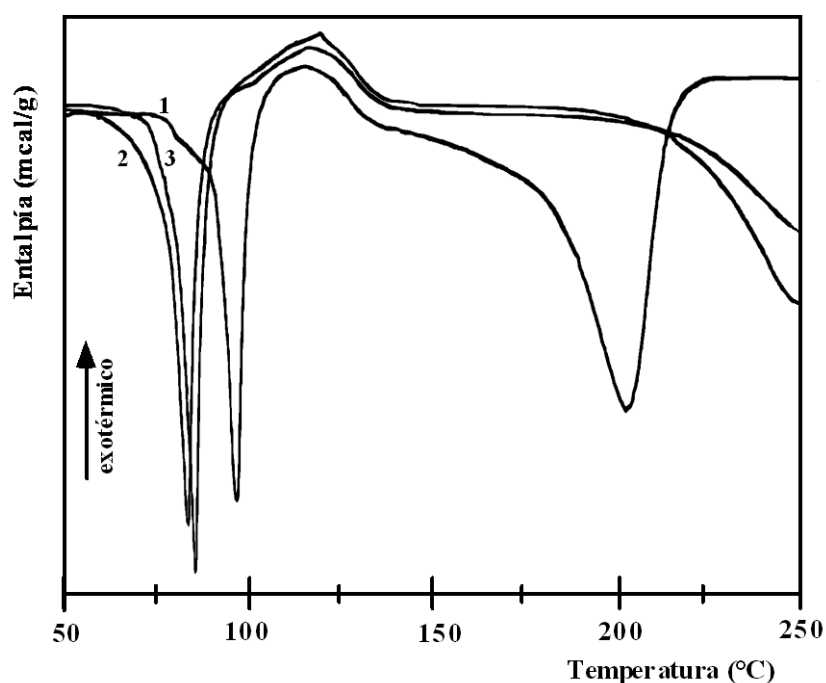


Figura 4. Curvas calorimétricas del MFI (1), MBI (2) y MFEI (3) en presencia de AIBN.

Tabla 5. Principales características de la polimerización de los monómeros monoitaconato de fenilo (MFI), bencilo (MBI) y, 2-feniletilo (MFEI).

<i>Monómero</i>	<i>Intervalo de T_p °C</i>	<i>Temperatura del máximo °C</i>	<i>$-\Delta H_p$ kJ.mol⁻¹</i>
Monoitaconato de fenilo	108-140	115,4	13,2
Monoitaconato de bencilo	95-145	115,8	12,4
Monoitaconato de 2-feniletilo	97-140	114,8	6,4

Como es bien sabido, la polimerización de monómeros vinílicos consta de la apertura de un doble enlace (608,77 kJ.mol⁻¹) y la formación de dos enlaces sigma C-C (702,91 kJ.mol⁻¹). La

diferencia entre estas energías determina el calor desprendido en la reacción de polimerización ($94,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En el caso que nos ocupa, los calores de polimerización son considerablemente más bajos, la desviación que se produce del valor teórico puede ser explicada teniendo en cuenta dos factores diferentes: i) pérdida de energía de conjugación al pasar de monómero a polímero y, ii) pérdida de energía asociada con la aparición de tensiones en la cadena macromolecular debido a las interacciones de los sustituyentes laterales:

$$-\Delta H = 94,14 - Q_{\text{conj}} - Q_{\text{tens}}$$

En este caso los electrones π del doble enlace están en conjugación con los electrones π del grupo carbonilo de los monoitaconatos.

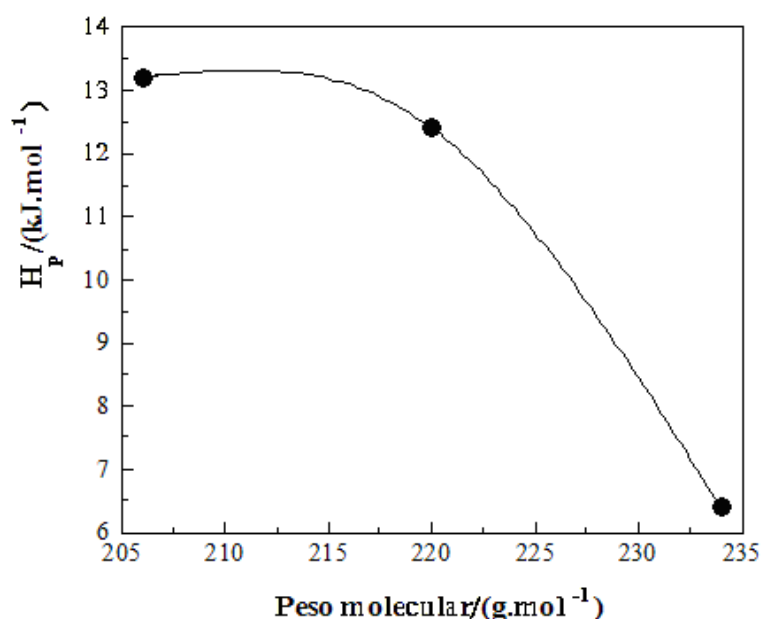


Figura 5. Variación de la entalpía de polimerización en función del peso molecular del monómero.

La pérdida de energía de conjugación en la polimerización de los tres monoitaconatos es aproximadamente igual debido a la similitud de sus estructuras moleculares. Por lo tanto, la pérdida de energía debido al efecto estérico debe ser muy importante. Esta pérdida parece ser mayor para el MFEI, disminuyendo a medida que lo hace el tamaño del sustituyente lateral, como puede verse en la Figura 5.

Los experimentos DSC llevados a cabo con los tres monómeros nos han permitido calcular la constante de velocidad global de la reacción en función de la temperatura. Los valores obtenidos pueden verse en la Tabla 6.

Tabla 6. Constantes cinéticas para los monómeros monoitaconato de fenilo (MFI), bencilo (MBI) y, 2-feniletilo (MFEI), a diferentes temperaturas.

<i>Monoitaconato de fenilo</i>		<i>Monoitaconato de bencilo</i>		<i>Monoitaconato de 2-feniletilo</i>	
T/(°C)	$k \cdot 10^3$ (mol/L) ^{1/4} /s	T/(°C)	$k \cdot 10^3$ (mol/L) ^{1/5} /s	T/(°C)	$k \cdot 10^3$ (mol/L) ^{1/4} /s
110	7,44	105	3,61	100	1,69
115	10,0	110	5,35	105	3,58
120	14,2	115	9,21	110	5,04
125	19,3	120	13,0	115	7,18
130	35,6	125	18,0	120	14,1 *
		130	28,9	125	20,4 *
		135	34,3	130	29,5 *
		140	44,4		

*) en unidades (mol/L)^{1/10}/s

Para calcular la energía de activación y el factor preexponencial hemos utilizado la ecuación de *Arrhenius*. Los resultados obtenidos, así como los valores de los órdenes de reacción (n), aparecen resumidos en la Tabla 7.

Las energías de activación son similares para el monoitaconato de fenilo y el monoitaconato de bencilo, la pequeña diferencia observada puede ser debida a la asociación más fuerte existente entre las moléculas de monoitaconato de fenilo (debidas, probablemente a interacciones de tipo enlace de hidrógeno). En el caso del monoitaconato de 2-feniletilo el efecto estérico es mayor que en los otros dos monómeros, esa dificultad adicional puede explicar el incremento en la energía de activación respecto a los otros monómeros.

Tabla 7. Parámetros cinéticos para los monómeros monoitaconato de fenilo (MFI), bencilo (MBI) y, 2-feniletilo (MFEI).

Monómero	n	E _a /(kJ.mol ⁻¹)	Ln A
Monoitaconato de fenilo	3/4	97,1	25,5
Monoitaconato de bencilo	4/5	94,8	24,6
Monoitaconato de 2-feniletilo	3/4 - 9/10*	116,9	31,4

*) El primer valor se corresponde con el intervalo de temperatura 100 a 115°C, el segundo valor tiene validez en el intervalo 120 a 130°C.

En el caso más simple, la cinética de una polimerización por vía radical está compuesta de tres partes que se corresponden con la iniciación, propagación y terminación.

Para una polimerización radical iniciada con iniciador, la velocidad de polimerización se puede expresar como sigue:

$$v_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} (fk_d)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = k[M]$$

donde k_p , k_t y k_d son las constantes de velocidad de propagación, de terminación y de descomposición, respectivamente, y k la constante de velocidad global de reacción. De acuerdo con este esquema cinético, las reacciones de polimerización de este tipo deberían seguir una cinética de orden 1 respecto a la concentración de monómero. Las diferencias halladas entre los órdenes de reacción teóricos y experimentales se pueden deber a la existencia de fenómenos de difusión del monómero en el sistema reaccionante, tal y como han señalado *North* y colaboradores [5-7]. En cualquiera de los casos, el fenómeno de difusión no es un proceso sencillo, existiendo al menos dos tipos de mecanismos de difusión que juegan un papel importante en la terminación de tipo bimolecular: la difusión translacional de los centros activos y la difusión segmental intermolecular de los mismos [5-7]. Trabajos más recientes indican que la difusión segmental intermolecular es el fenómeno más lento en el proceso de terminación y, por tanto, el determinante de la velocidad [5].

Una vez calculados los parámetros de la ecuación de *Arrhenius*, se han calculado otras magnitudes termodinámicas relativas al estado activado. *Eyring* [5] ha propuesto un tratamiento cuantitativo para la teoría del complejo activado que es muy utilizado para la interpretación y predicción de velocidades de reacción. En la teoría de *Eyring* se supone que los complejos activados están en equilibrio con los reactantes. Este hecho permite definir una constante de equilibrio del estado activado, k^\ddagger , que se relaciona con las constantes cinéticas calculadas de forma experimental por la expresión:

$$k = \frac{K \cdot T}{h} k^\ddagger$$

teniendo en cuenta que

$$k^\ddagger = \exp(\Delta G^\ddagger / RT)$$

resulta:

$$k = \frac{K \cdot T}{h} \exp(\Delta G^\ddagger / RT)$$

donde

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$k = \frac{K \cdot T}{h} \exp(-\Delta H^{\#0}/RT) \exp(\Delta S^{\#0}/R)$$

o, tomando logaritmos neperianos obtenemos que

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{K}{h} \right) - \frac{\Delta H^{\#0}}{RT} + \frac{\Delta S^{\#0}}{R}$$

donde $\Delta S^{\#0}$ es la entropía de activación, $\Delta H^{\#0}$ la entalpía de activación, K la constante de Boltzman y h la constante de Planck. Representando $\ln(k/T)$ en función a $1/T$, la pendiente y la ordenada en el origen permiten obtener los valores de $\Delta H^{\#0}$ y $\Delta S^{\#0}$, respectivamente. En la Tabla 8 se encuentran resumidos los valores de $\Delta H^{\#0}$ y $\Delta S^{\#0}$ calculados con las ecuaciones arriba descritas.

Tabla 8. Entalpías y entropías de activación para los monómeros monoitaconato de fenilo (MFI), bencilo (MBI) y, 2-feniletilo (MFEI).

Monómero	$\Delta H^{\#0}/\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta S^{\#0}/\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Monoitaconato de fenilo	78,08	-83,85
Monoitaconato de bencilo	91,52	-50,77
Monoitaconato de -2-feniletilo	113,67	5,90

Para los tres monómeros la entalpía de activación, $\Delta H^{\#0}$, es positiva, observándose un crecimiento de esta magnitud a medida que crece el peso molecular de la unidad monómerica. La entropía de activación, $\Delta S^{\#0}$, se comporta de igual modo llegando a tomar valor positivo para el monómero de mayor peso molecular. En cualquier caso, se mantiene un perfecto equilibrio entre el término entrópico y el entálpico (que es el término dominante del balance energético para el estado activado). Este hecho da como resultado unas energías libres de activación similares para los tres monómeros y que no varían de forma apreciable con la temperatura. Esta similitud hace suponer que el mecanismo que rige la reacción es idéntico en los tres casos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pfizer Chemical, Product Information Sheet No 404
2. Swarts S, *Bull. Acad. Royal. Belg.*, **36**, 64 (1873)

3. Tate BE, *Ad. Polym. Sci.*, **5**, 214 (1967)
4. Kambe H, Mita I, Horie K, Proc. 2° Int. Conf. Thermal Analysis. Academic Press, Londres 1969
5. Benson SW, North AM, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 935 (1962)
6. Benson SW, North AM., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1339 (1959)
7. North AM, Reed GA, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 1311 (1963)
8. North AM, Reed GA, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 859 (1961)
9. North AM, *Makromol Chem.*, **49**, 241 (1961)
10. Patrick CR, *Makromol Chem.*, **43**, 248 (1961)
11. Katime I, Nuño T, *Thermochim. Acta*, **124**, 247 (1988)
12. Eyring H, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935)