

## La polimerización catiónica de los 2-Alquenilfuranos. 4. La cinética y el mecanismo de la polimerización del 2-propenilfurano

A. GANDINI\* Y R. MARTÍNEZ

*Facultad de Química, Universidad de la Habana, Ciudad de la Habana, Cuba*

*Recibido: 21 de enero de 1982*

*Recibido: 1 de noviembre de 1983*

**ABSTRACT.** The kinetics and mechanism of polymerization of 2-propenylfuran with trifluoroacetic acid were investigated. At 36.45°C the kinetic law:  $R_p = k' [M]^2$ , where  $k' = k_1 [I]_0^2 [M]_0^{-1}$ , was determined. A decrease in catalyst concentration and the alkylation at the C-5 position of the furan ring by an active species were observed during polymerization. Alkylation per cent stand almost constant until about 85 % conversion is reached. A pseudocopolymerization mechanism is suggested in order to explain this phenomenon.

**RESUMEN.** Se investigó la cinética y el mecanismo de la polimerización del 2-propenilfurano con el ácido trifluoroacético. A 36.45°C se determinó la ley cinética:  $R_p = k' [M]^2$ , donde  $k' = k_1 [I]_0^2 [M]_0^{-1}$ . Se observó durante la polimerización el decremento de la concentración del catalizador y la alquilación del anillo furánico en la posición C-5 por un centro activo. El por ciento de alquilación permanece casi constante hasta que se alcanza cerca del 85 % de conversión. Se propone un mecanismo de pseudocopolimerización para explicar este fenómeno.

### INTRODUCCION

En los primeros artículos de esta serie<sup>1-3</sup> se describen dos reacciones colaterales a la propagación: la transferencia de hidruros con formación de iones carbenio estables<sup>1,2</sup> y la alquilación del anillo furánico en la posición C-5<sup>1,3</sup>.

Esta última reacción, presente en la polimerización del 2-propenilfurano, introduce un nuevo elemento de complejidad en la ya difícil tarea del estudio de la polimerización catiónica.

### MATERIALES Y METODOS

**Materiales.** 2-propenilfurano (PF). Su obtención, purificación y manipulación, así como sus propiedades físicas, se reportaron anteriormente<sup>2,4</sup>.

El ácido trifluoroacético (TFA), de la firma Fluka y el diclorometano (DCM) de la Schuhardt se purificaron y manipularon como se describe en un trabajo anterior<sup>2</sup>.

\* Dirección actual: Laboratoire de Chimie des Polymeres, Ecole Française de Papeterie, B.P. 3, 38 400 St Martin d'Herès, France

*Métodos.* A menos que se especifique lo contrario, las experiencias se realizaron en ausencia de aire y humedad debido al empleo de las técnicas de alto vacío.

La cinética de las reacciones a 36,45°C se siguió por dilatometría y en algunos casos por gravimetría, usando un equipo como el que se muestra en la figura 1. Este equipo sólo se extraía del baño termostático al comienzo de la reacción en que se rompe la ampolleta del catalizador con el martillo magnético *f* y cuando se cambiaba el balón colector *e* después de sacar la muestra contenida en el bulbo calibrado *c* (2,57 mL) abriendo la llave *b* y aplicando vacío. Las operaciones fuera del baño se hacían rápidamente de modo que no se alteraba apreciablemente la constancia de la temperatura. Para detener la polimerización se colocaba en el recipiente colector un exceso de solución acuosa de hidróxido de amonio.

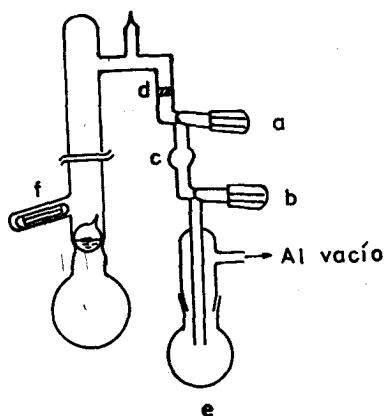


Fig. 1. Reactor gravimétrico para trabajar a temperatura constante. a y b Llaves Rotaflo; c. bulbo calibrado; d. frita; e. colector y f. Martillo magnético

La cinética de la polimerización a  $-78^{\circ}\text{C}$  se efectuó en un reactor (Fig. 2) con el que se podían realizar paralelamente a la toma de alícuotas, medidas de la conductividad de la solución. Para controlar la temperatura se preparó una camiseta removible de espuma de poliestireno, que cubría todas las partes del reactor continentales de la solución, y se llenó con hielo seco pulverizado. La extracción de las muestras se hizo similarmente al caso anterior, sólo que se usó como recipiente colector una pipeta de 5 mL con boca esmerilada y sellada en su extremo, que servía para medir la cantidad de solución y como agente neutralizante la trietil amina.

Las mediciones espectroscópicas en la región visible y ultravioleta se efectuaron en celdas de cuarzo de 1; 5; 10 y 40 mm de paso óptico. Las experiencias en ausencia de aire y humedad se realizaron en un equipo como el reportado anteriormente<sup>2</sup>. En estas determinaciones se emplearon los espectrofotómetros Unicam SP-700 y SP-800.

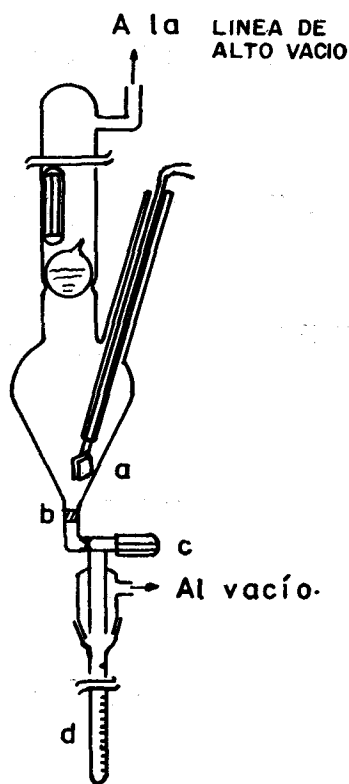


Fig. 2. Reactor gravimétrico para trabajar a  $-78^{\circ}\text{C}$  a. Celda de conductividad de Pt; b. frita; c. llave rotaflo y d. colector-pipeta de 5 mL

Las medidas de la conductividad se realizaron en un conductímetro Radelkis OK-102/1. Los espectrogramas de RMN se registraron en un equipo Hitachi H-60.

Las masas moleculares promedio se determinaron con un osmómetro de presión de vapor Knauer.

## RESULTADOS

### *Orden interno y externo*

La aplicabilidad del método dilatométrico al estudio de la cinética de la polimerización a  $36,45^{\circ}\text{C}$  fue comprobada mediante tres polimerizaciones en igualdad de condiciones: PF-G2 y PF-3 y 8 (Tabla I). La primera seguida por gravimetría y las otras por dilatometría. Estas polimerizaciones mostraron concordancia.

En general, se pudo apreciar que las reacciones alcanzaban el 100 % de conversión y que las curvas de concentración de monómeros (o de altura en el capilar) contra tiempo no presentaban período de inducción. El grado de polimerización promedio fue de 8 a 12.

TABLA I  
Resultados de las polymerizaciones del PF

| Poli-<br>rización | $[M]_0$<br>(mol/L) | $[I]_0$<br>( $\cdot 10^3$ )<br>(mol/L) | $\frac{h_0 - h_\infty}{[M]_0}$<br>(mm $\cdot$ L/mol) | $k'$<br>( $\cdot 10^2$ )<br>(L/mol $\cdot$ min) | $\frac{[I]_0^2}{[M]}$<br>( $\cdot 10^6$ ) | $k_1$<br>( $\cdot 10^{-3}$ )<br>(L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> $\cdot$ min) | $V_0$<br>( $\cdot 10^{-3}$ )<br>(mol/L $\cdot$ min) | $[I]_0^2 [M]_0$<br>( $\cdot 10^6$ ) | $k_2$<br>( $\cdot 10^{-3}$ )<br>(L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> $\cdot$ min) |  |
|-------------------|--------------------|--|--|---|---|--|---|-------------------------------------|--|--|
| PF 0              | 0,47               | 0,0                                    | 0,0  | 0,0   | 0,0                                       | —  | 0,0   | 0,0                                 | —  |  |
| 1                 | 0,94               | 3,7                                    | 122,2  | 4,0   | 14,8                                      | 2,7  | 23,8  | 13,1                                | 1,8  |  |
| 2                 | 0,23               | 3,5                                    | 116,0  | 19,0  | 53,3                                      | 3,6  | 7,8   | 2,8                                 | 2,8  |  |
| 3                 | 0,47               | 3,5                                    | 121,5  | 11,2  | 26,1                                      | 4,3  | 17,3  | 5,8                                 | 3,0  |  |
| *4                | 0,47               | 5,0                                    | 142,0  | 21,1  | 52,3                                      | 4,1  | **  |                                     |  |  |
| 5                 | 0,47               | 4,8(3,5)                               | 142,0  | 10,2  | 48,9(26,1)                                | 2,1(3,9)   |   |                                     |  |  |
| 6                 | 0,47               | 4,5                                    | 121,5  | 21,4  | 43,7                                      | 4,9  | 27,8  | 9,6                                 | 2,9  |  |
| 7                 | 0,47               | 2,1                                    | 120,5  | 2,5   | 9,4                                       | 2,7  | 4,2   | 2,1                                 | 2,0  |  |
| 8                 | 0,47               | 3,5                                    | 118,2  | 8,6   | 26,1                                      | 3,3  | 12,9  | 5,7                                 | 2,3  |  |
| 9                 | 0,47               | 4,7                                    | 129,0  | 18,2  | 47,0                                      | 3,9  | 23,0  | 10,4                                | 2,2  |  |
| 10                | 0,47               | 2,1                                    | 120,5  | 2,9   | 9,4                                       | 3,1  | 4,4   | 2,1                                 | 2,0  |  |
| 11                | 0,47               | 4,2                                    | 121,7  | 12,3  | 35,5                                      | 3,1  | 18,1  | 7,5                                 | 2,4  |  |
| 16                | 0,47               | 4,7                                    | 60,8   | 17,4  | 47,0                                      | 3,7  | **  |                                     |  |  |
| G 2               | 0,47               | 3,5                                    | —  | 8,6   | 26,1                                      | 3,3  | 12,9  | 5,7                                 | 2,3  |  |
|                   |                    |  |  |   |   |  | $k_1 = 3,5 (\pm 0,8) \cdot 10^3$                    | $k_2 = 2,4 (\pm 0,5) \cdot 10^3$    |  |  |

\* Véase el texto.

\*\* No se pudo obtener la variación de  $h$  al inicio de la reacción. La diferencia marcada entre los valores de  $(h_0 - h_\infty) / [M]_0$  de las polymerizaciones 4 y 5; 16 y las restantes se debe a que se emplearon tres dilatómetros diferentes. La temperatura en todas las experiencias fue de 36,45°C

El análisis cinético de los resultados mostró que las polymerizaciones del PF presentaban un comportamiento del pseudo segundo orden (Fig. 3). Los valores de la pseudo constante del segundo orden,  $k'$ , se presentan en la Tabla I, e indican una dependencia con las concentraciones iniciales de monómero e iniciador. Esta dependencia puede apreciarse gráficamente en la figura 4 de donde se obtiene:

$$k' = k_1 \frac{[\text{TFA}]_0^{2,2}}{[\text{PF}]_0^{1,1}} \approx k_1 \frac{[\text{TFA}]_0^2}{[\text{PF}]_0} \quad (1)$$

y por tanto:

$$\frac{d[\text{PF}]}{dt} = k_1 \frac{[\text{TFA}]_0^2}{[\text{PF}]_0} [\text{PF}]^2 \quad (2)$$

Los valores de  $k_1$  aparecen también en la Tabla I.

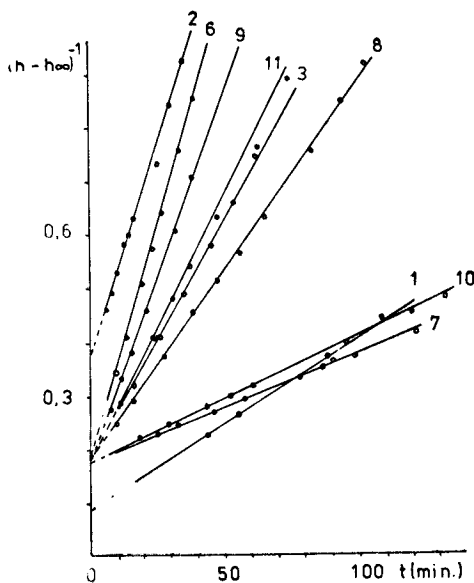


Fig. 3. Polimerización del PF

En cuanto a la dependencia de la velocidad inicial con las concentraciones iniciales de monómero e iniciador, la figura 5 permite obtener:

$$V_0 = k_2 = [\text{TFA}]_0^{2,2} [\text{PF}]_0^{0,9}$$

$$V_0 = k_2 [\text{TFA}]_0^2 [\text{PF}]_0$$

Los valores de  $k_2$  aparecen calculados en la Tabla I.

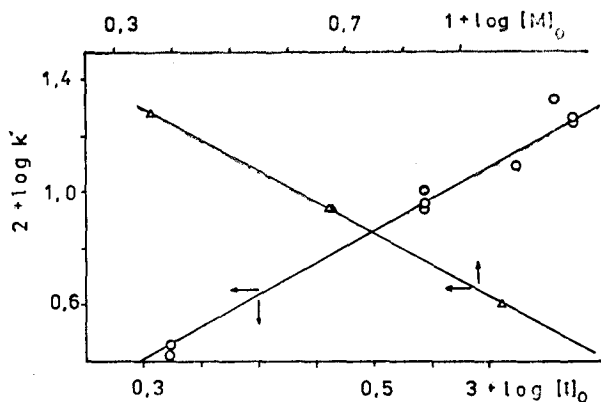


Fig. 4. Dependencia de  $k'$  con las concentraciones de iniciador (I) y monómero (M)

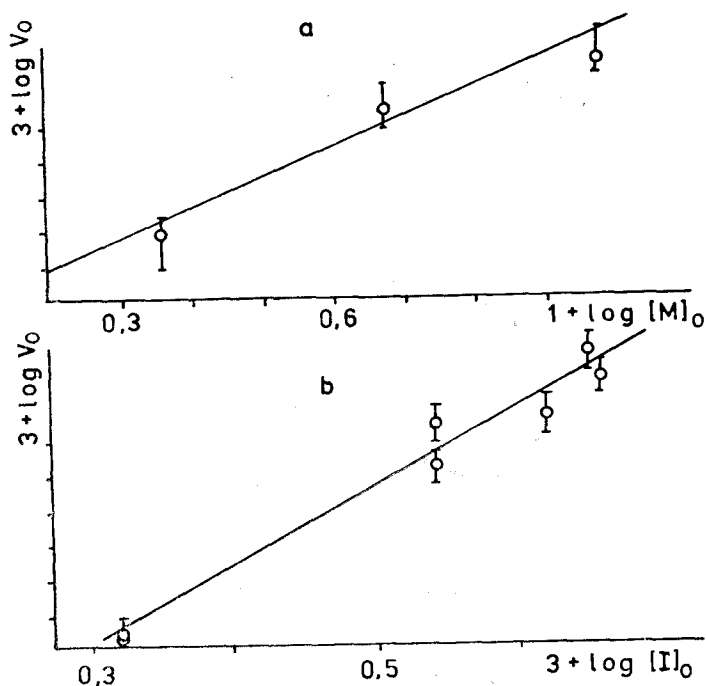


Fig. 5. a. Dependencia de la velocidad inicial de la polimerización del PF con la concentración de monómero. b. Dependencia de la velocidad inicial con la concentración de iniciador

#### *La concentración del ácido y la polimerización*

En la mayor parte de los experimentos se valoró la solución al final de la polimerización encontrándose siempre que la  $[TFA]$  determinada coincidía, dentro de los límites del error experimental, con la inicial.

Sin embargo, si en lugar de valorar la solución final se destilaba la parte volátil y se valoraba ésta, sólo se detectaba alrededor del 72 % de la cantidad de ácido inicial. Este secuestro del TFA durante la polimerización se comprobó también mediante dos polimerizaciones consecutivas, las PF-4 y 5 (Tabla I). Al finalizar la primera polimerización se rompió una ampolleta de PF, con una cantidad tal que hacía las concentraciones de monómero iguales en ambas reacciones y se observó una disminución de  $k'$  demasiado grande como para atribuirse a la dilución del TFA producida por la adición del monómero.

En cambio, si se asume que la [TFA] en la PF-5 era igual al 72 % de la correspondiente a la PF-4 se puede calcular su valor de  $k_1$  que está dentro del rango típico del resto de las polimerizaciones (véase los valores entre paréntesis en la Tabla I para la PF-5).

La variación de la [TFA] en el tiempo se observó realizando la polimerización PF-G3 en un reactor como el de la figura 1. Para ello las muestras se llevaron a la línea de alto vacío donde se destiló rápidamente la parte volátil (de 8 a 10 min) y se valoró con solución de NaOH 0,01N. Al polímero residual se le determinó el por ciento de alquilación de los anillos mediante su espectro de RMN. La concentración de monómero correspondiente a la del ácido se obtuvo a partir de la ecuación integrada de 2 tomando como valor del tiempo la semisuma de los tiempos de inicio y fin de la destilación. Los resultados se encuentran en la Tabla II y un gráfico de  $[I]^2$  vs  $[M]$  da una línea recta que obedece a la expresión  $[I]^2 = 1,2 \cdot 10^{-5} [M] + 2,4 \cdot 10^{-6}$ . Este resultado debe tenerse en cuenta más en su aspecto cualitativo que en el cuantitativo, dado los errores que se cometen en la determinación de  $[I]$  a un tiempo dado, y permite concluir que durante la polimerización parte del ácido está libre y su concentración depende linealmente de la concentración del monómero.

TABLA II

*Resultados de la polimerización PF-G3*

| t<br>(h) | [M]<br>(mol/L) | [I] · 10 <sup>-3</sup><br>(mol/L) | % alquilación | % conversión |
|----------|----------------|-----------------------------------|---------------|--------------|
| 0,00     | 0,94           | 3,74                              | —             | —            |
| 0,08     | 0,82           | 3,58                              | 36            | 13           |
| 0,38     | 0,51           | 2,84                              | 32            | 46           |
| 0,63     | 0,39           | 1,96                              | 38            | 59           |
| 0,98     | 0,29           | 2,46                              | 35            | 69           |
| 3,18     | 0,13           | 1,96                              | 38            | 86           |
| 3,50     | 0,11           | 1,71                              | 42            | 88           |
| 23,00    | 0,02           | 1,60                              | 45            | 98           |

Temperatura: 23°C

### Polimerización a $-78^{\circ}\text{C}$

Una de las polimerizaciones realizadas a  $-78^{\circ}\text{C}$  fue seguida por gravimetría y conductimetría en un reactor como el de la figura 2. Las concentraciones iniciales de PF y TFA fueron  $0,5$  y  $4,6 \cdot 10^{-2}$  mol/L respectivamente. En la figura 6a puede observarse que la reacción sigue un comportamiento cinético de primer orden. El valor de la constante, que debe ser una pseudoconstante que incluya la  $[\text{TFA}]^n$ ; es de  $7,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . La conductividad eléctrica de la solución crece hasta llegar a un valor constante antes de que la reacción llegue a su fin (Fig. 6b)

Como se reportó anteriormente<sup>1,5</sup> el polímero no posee anillos disustituidos de acuerdo a los espectros IR y de RMN.

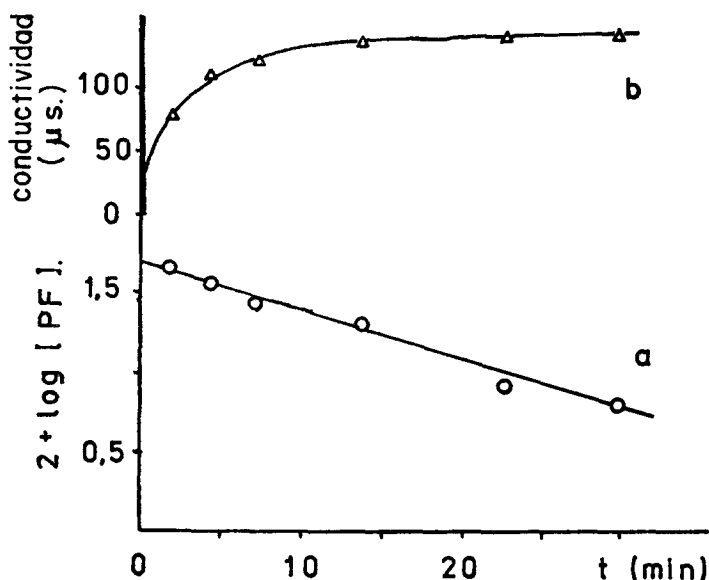


Fig. 6. Polimerización del PF a  $-78^{\circ}\text{C}$ . a. Curva cinética. b. Variación de la conductividad en el tiempo

### Experiencias con exceso de ácido

En la Tabla III se recopila un grupo de experiencias seguidas por espectroscopia UV. Las dimensiones de  $k''$  y  $k_1'$  son las mismas de  $k'$  y  $k_1$  en la Tabla I.

En la IP-2 se produjo la desaparición del monómero tan rápidamente que no pudo detectarse cómo se produjo el cambio.

En la figura 7 se muestran los espectros UV de la solución del monómero antes de romper la ampollita y las soluciones finales antes y después de la neutralización.

La disminución de la concentración inicial del ácido permitió observar en la IP-3 y 4 que la concentración del monómero disminuía

gradualmente, siguiendo un comportamiento cinético de segundo orden. En la Tabla III se reportan los valores de las pseudoconstantes  $k''$  y el que tendría  $k'_1$  si al igual que en las polymerizaciones que aparecen en la Tabla I,  $k''$  fuera igual a  $k' [TFA]_0^2 [PF]_0^{-1}$

TABLA III

*Experiencias con exceso de TFA*

| Exp. | $[PF]_0$<br>( $\cdot 10^{-4}$ ) | $[TFA]_0$<br>( $\cdot 10^{-3}$ ) | $k''$<br>( $\cdot 10^{-2}$ ) | $k'_1$<br>( $\cdot 10^{-3}$ ) |
|------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| IP-2 | 5,7                             | 100                              | —                            | —                             |
| IP-3 | 0,3                             | 4,5                              | 4,3                          | 0,7                           |
| IP-4 | 9,8                             | 4,7                              | 2,0                          | 9,1                           |

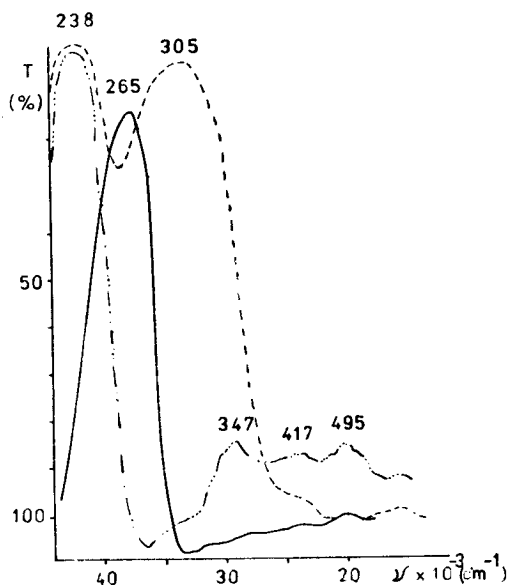


Fig. 7. Polimerización IP 2. ——— Espectro de la solución del monómero — — — Espectro de la solución final antes de neutralizar - · - · - Espectro de la solución final después de neutralizar

### DISCUSION

La ausencia de un período de inducción durante la polimerización del PF y la presencia de una reacción de terminación, indican que la concentración de centros activos es máxima al inicio y que decrece en el transcurso de la polimerización sin llegar a ser cero, pues se alcanza el 100 % de conversión.



donde:

—Fu representa el anillo furánico monosustituido (en C-2)

—Fu— representa el anillo furánico disustituido (en C-2 y C-5)

Como puede observarse los centros activos designados por  $M_1^*$  y  $M_2^*$  no son iguales y de acuerdo a cómo se produzca el próximo paso de adición  $M_1^*$ , puede convertirse en  $M_2^*$  o viceversa. Así, si llamamos  $M_1$  al PF que es atacado por el doble enlace vinílico y  $M_2$  al adicionado por la posición 5 del anillo, se podrán presentar los pasos de propagación siguientes:

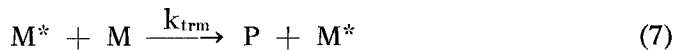


que dan lugar a un esquema de copolimerización en el que en todo momento:

$$[M_1] = [M_2] = [M] \equiv [PF]$$

La terminación, por su parte, está reflejada por el consumo de ácido durante la polimerización, que, sin embargo, no llega a ser total. Las polimerizaciones sucesivas PF-4 y 5, están de acuerdo conque al inicio de la PF-5 se tuviese alrededor de un 70 % de  $[TFA]_0$  de la PF-4. Lo más lógico es esperar que el ácido se consuma formando un éster inactivo, al reaccionar con algún doble enlace; la estabilidad de este éster no es lo suficiente como para soportar la presencia de una base y se descompondrá para dar los productos que le dieron origen por lo que al final de las polimerizaciones puede valorarse el ácido completamente. El comportamiento ilustrado en la figura 7, sólo podría explicarse sobre la base de la formación de un éster de esas características.

El mecanismo de la reacción se completaría con las reacciones de transferencia comunes en polimerización cationica:



con la reacción de alquilación sobre los anillos del polímero



donde  $M^*$  puede ser cualquiera de los centros activos y P representa las macromoléculas y con la terminación



De acuerdo con el mecanismo propuesto la velocidad de propagación sería:

$R_p = k_{p1} [M_1^*] [M_1] + k_{p2} [M_1^*] [M_2] + k_{p3} [M_2^*] [M_1] + k_{p4} [M_2^*] [M_2]$   
pero a los efectos cinéticos  $M_1$  y  $M_2$  son indistinguibles e iguales a  $M$  por lo que:

$$R_p = \{ (k_{p1} + k_{p2}) [M_1^*] + (k_{p3} + k_{p4}) [M_2^*] \} [M] \quad (4)$$

Aunque la concentración de los centros activos no pudo medirse, sí puede afirmarse que es pequeña. En las experiencias con exceso de ácido no se observó una disminución de la  $[M]_0$  que pudiera atribuirse a la formación de centros activos, cuya concentración máxima se alcanzaría al inicio, lo que indica que aún en esas condiciones más drásticas la concentración de centros activos es pequeña. Si se aplica la hipótesis del estado estacionario, considerando la  $[M^*]$  despreciable frente a la de  $M$  y polímero, en todo momento se obtendría:

$$[M_1^*] = \frac{k_1 K_e [M] [AH]^2}{\left( k_{p2} + k_{t1} - \frac{k_{p2} k_{p3}}{k_{p3} + k_{t2}} \right) [M] + k_{-1}} \quad (5)$$

$$[M_2^*] = \frac{k_{p2} [M_1^*]}{k_{p3} + k_{t2}} \quad (6)$$

Si se admite que el consumo de PF se produce fundamentalmente en la propagación, sustituyendo 5 y 6 en 4 se tiene:

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{K_1 [AH]^2 [M]^2}{K_2 [M] + k_{-1}} \quad (7)$$

donde:

$$K_1 = k_{p1} + k_{p2} + \frac{(k_{p3} + k_{p4}) k_{p2}}{k_{p3} + k_{t2}} k_1 K_e$$

$$K_2 = k_{p2} + k_{t1} - \frac{k_{p2} k_{p3}}{k_{p3} + k_{t2}}$$

La ecuación 7 explica:

- El orden interno con respecto al monómero
- El orden externo con relación al monómero y al iniciador

En las condiciones iniciales si  $k_{-1}$  es despreciable frente a  $K_2 [M]_0$  la ecuación 7 se reduce a

$$V_0 = \frac{K_1}{K_2} [AH]_0^2 [M]_0 \quad (8)$$

Dependencia de la pseudoconstante con las concentraciones iniciales de TFA y PF

$$k' \approx K_1 [\text{AH}]_0^2 [\text{M}]_0^{-1}$$

Dependencia de la pseudoconstante con las concentraciones de TFA y PF durante la reacción:

$$k' = \frac{K_1 [\text{AH}]^2}{K_2 [\text{M}] + k_{-1}}$$

La diferencia observada entre los valores de  $K_1$  y  $K_2$  es una consecuencia de que la relación  $[\text{AH}]^2/[\text{M}]$  no es verdaderamente constante, como se desprende de los resultados de la polimerización PF-G3 y de que el término  $k_{-1}$  en la ecuación 7 no es estrictamente despreciable.

En el tratamiento cinético que se ha desarrollado no se ha tenido en cuenta las reacciones de transferencia. Esto es correcto si el equilibrio 2 se alcanza rápidamente; de no considerarlo así, hay que incluir las reacciones de transferencia, pues retardarían la iniciación. Al hacer esto se encuentra que si en las reacciones de transferencia 8 y 9 participa el centro activo 2 la expresión de la  $R_p$  es cualitativamente diferente a la ecuación 7 y no explica los resultados experimentales; mientras que si en ellas participa sólo  $M_1^*$ , sí se obtiene una ecuación equivalente a la 7, donde las  $k_1$  y  $k_2$  tienen otra equivalencia. Esto implica que para el centro activo 2 la transferencia favorecida, de acuerdo a la cinética, es con el monómero.

Sobre el esquema de pseudocopolimerización propuesto se cree que es la forma más racional de explicar, no sólo el elevado por ciento de alquilación de los anillos furánicos en el polímero, sino también que permanezca prácticamente constante durante la polimerización (Tabla II), pues la composición del "copolímero" vendría dada por

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

y como  $[M_1] = [M_2]$  en todo momento:  $f_1 = f_2$  y

$$F_1 = \frac{r_1 + 1}{r_1 + r_2 + 2} = \text{constante}$$

La constancia en el por ciento de alquilación no puede explicarse por una reacción como la 9, pues en ella la relación entre las concentraciones de los anillos alquilados y la del monómero inicial sería:

$$\frac{[\text{Apa}]}{[\text{M}]_0} = \frac{k_a}{[\text{M}]_0} \int [\text{M}^*] [\text{Ap}] dt$$

que evidentemente crecería en el tiempo

## CONCLUSIONES

La complejidad mostrada por la polimerización del PF a 36,45°C hace muy difícil la obtención de una información más exacta acerca de los procesos de iniciación, transferencia y terminación, y mucho más la determinación de los valores de las constantes de algunas de esas reacciones.

Es a  $-78^{\circ}\text{C}$  que el sistema parece simplificarse, al eliminarse las reacciones de alquilación y obtenerse un primer orden en la cinética de la polimerización que hace suponer que el esquema de iniciación y/o terminación se simplifican, de modo que la  $[M^*]$  es sólo función de la  $[\text{TFA}]_0^n$ .

## REFERENCIAS

1. GANDINI A. AND MARTÍNEZ R. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 56, 79, 1976.
2. ALVAREZ R., GANDINI A. Y MARTÍNEZ R. *Makromol. Chem.* 183, 2399, 1982.
3. GANDINI A. Y MARTÍNEZ R. *Makromol. Chem.* 184, 1189, 1983.
4. GANDINI A. Y MARTÍNEZ R. *Revista de Ciencias Químicas*, 14, 111, 1983.
5. GANDINI A. Y MARTÍNEZ R. Y SÁNCHEZ R. *Revista CENIC, Ciencias Físicas* 10, 13, 1979.
6. KIRSZEMBAUM M., CORSET J. AND JOSIEN M.L. *J. Phy. Chem.* 75, 1327, 1971.
7. PENICHE C. Y GANDINI A. *Revista CENIC, Ciencias Físicas* 4, 59, 1973.
8. BARTON J.M. AND PEPPER D.C. *J. Chem. Soc.* 1573, 1964.