

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

**POLIMERIZACION Y ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA  
SULFURO DE PROPILENO-SOLVENTE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER  
EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
MARCO ANTONIO PONCE VELEZ

- 1 9 7 3 -

M-165619



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

PRESIDENTE: Prof. HECTOR SOBOL ZASLAV  
VOCAL: Prof. HELIO FLORES RAMIREZ  
SECRETARIO: Prof. ENRIQUE CAMPOS LOPEZ  
1er. SUPLENTE: Prof. JOSE JUAN MORALES ROMAN  
2do. SUPLENTE: Prof. MARGARITA GONZALEZ TERAN

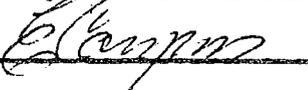
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES  
DE LA FACULTAD DE QUIMICA  
U.N.A.M.

Sustentante: MARCO ANTONIO PONCE VELEZ



Asesor: ENRIQUE CAMPOS LOPEZ



A MIS PADRES:

A LOS CUALES DEBO TODO

LO QUE SOY.

# I N D I C E

	pag
I.- INTRODUCCION .....	1
II.- GENERALIDADES .....	3
1.a.- Polimerización aniónica .....	5
1.b.- Polímeros vivientes .....	7
1.c.- Sulfuro de propileno .....	10
2.- Termodinámica .....	12
2.a.- Teoría de soluciones binarias de - líquidos simples y poliméricas ....	12
III,- PARTE EXPERIMENTAL .....	20
1.- Síntesis .....	20
1.a.- Sistema de alto vacío .....	20
1.b.- Purificación y preparación de reac- tivos y solventes .....	21
1.c.- Procedimiento de polimerización ...	24
2.- Caracterización .....	26
2.a.- Infrarrojo .....	26
2.b.- Resonancia Magnética Nuclear .....	26
2.c.- Difracción de Rayos X .....	27
2.d.- Osmometría .....	27

2.e.- Determinación de pesos moleculares..	27
3.- Diagrama de fases .....	28
4.- Determinación de la temperatura $\Theta$ y -- cálculo de los coeficientes viriales -- por osmometría .....	29
5.- figuras .....	31
6.- gráficas .....	35
IV.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....	44
V.- BIBLIOGRAFIA .....	46

## I.- INTRODUCCION

Monómeros cíclicos, en los cuales participa un átomo de azufre, han ocupado la atención de numerosos investigadores (1,2,3,4) destacando principalmente los siguientes: sulfuro de etileno, sulfuro de propileno y sulfuro de butileno.

Los polímeros formados por dichas unidades monoméricas, contienen dentro de su esqueleto un átomo de azufre divalente, que les imparte resistencia a la oxidación, a la degradación producida por radiaciones de alta energía, además de presentar en algunos casos propiedades elastoméricas.

Polimerización aniónica empleando compuestos organometálicos tales como: butilo de litio, dimetil zinc, son los mas estudiados, destacando tambien compuestos de cadmio en forma de tartratos. Los productos obtenidos varían en estereorregularidad, obteniéndose polímeros con diferentes grados de tacticidad dependiendo de la estereoselectividad del iniciador.

En el presente trabajo, se preparó polisulfuro de propileno empleando n-butilo de litio como ini-

ciador, por el sistema denominado "polímeros vivos"; una vez caracterizado el polímero obtenido, se estudio el comportamiento de soluciones diluidas - principalmente en lo que se refiere a coeficientes viriales; y como parte medular se determino el diagrama de fases, observándose, de su comportamiento, la presencia de fases microcristalinas, que implican la existencia de cierto grado de cristalinidad y - que a la temperatura de trabajo no fue posible destruirlas; esto coincide con observaciones posteriormente realizadas por calorimetría (5).

## II.- GENERALIDADES.

Este estudio comprende diferentes aspectos que son: la síntesis del polímero, su caracterización físicoquímica, la determinación de la temperatura  $\theta$  de Flory y el diagrama de fases de soluciones diluidas. Por lo cual, es conveniente introducir en este capítulo algunas de generalidades de los temas relacionados.

### II.1.-SINTESIS.

El proceso de obtención de un polímero, incluye la participación de un iniciador que oriente la polimerización por alguno de los mecanismos conocidos:

- a) Radicales libres.
- b) Aniónica.
- c) Cationica.
- d) Coordinación.

Cada uno de estos mecanismos involucra diferentes etapas comunes, las cuales son: iniciación, propagación y terminación; cada una de ellas con sus características cinéticas y termodinámicas. Paralelamente al desarrollo de la polimerización, el tipo de -

iniciador orienta la estereorregularidad del polímero resultante, llegando a obtener compuestos -- atácticos, isotácticos y sindiotácticos, que provocan diferentes propiedades físicas y térmicas, principalmente en lo referente a cristalinidad, coeficiente de expansión térmica, capacidad calorífica y el comportamiento en soluciones.

En cuanto a las diferentes etapas involucradas en la polimerización es conveniente mencionar que, en algunos casos, como el de radicales libres, es imposible eliminar la etapa de terminación, la cual esta provocada tanto por acoplamiento de radicales libres como por desproporción. En otros casos, tales como las polimerizaciones aniónica y catiónica, es posible, con las condiciones de pureza necesaria, eliminar la etapa de terminación dando como resultado un sistema permanentemente activo, el cual ha permitido la síntesis de polímeros novedosos, no solo en cuanto a estructura (polímeros en bloque) sino también en cuanto a la monodispersidad de la distribución de sus pesos moleculares,

siendo esta una de las principales razones por la cual se seleccionó la polimerización aniónica para la obtención del polímero objeto de este estudio.

### II.1.a.-POLIMERIZACION ANIONICA.

Este tipo de polimerización generalmente es inducida mediante bases fuertes. Los iniciadores usualmente empleados son: metales alcalinos, alquilos y amidas de metales alcalinos y reactivos de Grignard.

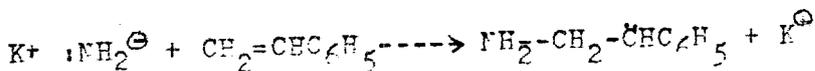
La polimerización aniónica se lleva a efecto si los sustituyentes del carbanión intermediario formado, puede estabilizar el anión. Sustituyentes con gran afinidad electrónica incrementan la reactividad del monómero hacia la polimerización aniónica. Por lo tanto la etapa de iniciación puede realizarse por dos métodos generales: adición de un carbanión y transferencia de un electrón a un monómero con alta afinidad electrónica. Este ataque inicial origina centros electronegativos, altamente reactivos, encargados de propagar la reacción mediante su combinación con el resto de unidades monoméricas.

Los elementos mas usados tanto en su estado basal como formando los compuestos enunciados anteriormente son: litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y zinc.

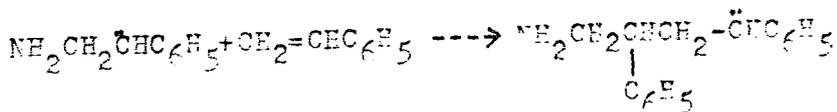
Los compuestos mas comunmente usados son: butilo de litio, naftaleno de sodio, etilo de litio, etc.

No todos los mecanismos de las polimerizaciones iniciadas anionicamente son iguales, pero se pueden resumir basicamente en la participación de tres etapas:

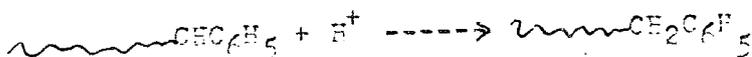
Etapa de iniciación



Etapa de propagación



Etapa de terminación



Si pueden evitarse toda clase de impurezas -- que puedan ceder protones, esto nos lleva a la formación de los llamados "polímeros vivientes" o sea en los cuales no existe la etapa de terminación.

### II.1.b.-POLIMEROS VIVIENTES.

Como una consecuencia directa de la manipulación de la técnica de alto vacío tenemos la creación de polímeros vivientes que Szwarc(7) los define como: "un polímero viviente es aquél, en el cual la etapa de terminación de un proceso de polimerización es determinada por el experimentador, por lo general esta es efectuada después de que la concentración de monómero se haya agotado".

Los polímeros vivientes, al permanecer activos crecen estadísticamente cuando se les adiciona unidades monoméricas. En tales condiciones, el grado de polimerización (DPn) puede expresarse como:

$$DPn = \frac{\text{número total de moles de monómero}}{\text{número total de moles de polímero viviente}}$$

En donde (DPn) equivale al primer momento (Mn) del peso molecular. Manteniendo las condiciones experimentales adecuadas, existe una gran coincidencia entre (DPn) y (Mn), lo cual se obtenido experimental-

mente como se puede apreciar en la tabla ( 1 ).

POLIMERO	DPn(Ms)	Mn
Poliestireno	$3 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$
Poliestireno	$6.2 \times 10^5$	$6.5 \times 10^5$
Poliestireno	$4.7 \times 10^3$	$4.9 \times 10^3$

Dpn (Ms) significa el peso molecular calculado -- estequiométricamente a partir de las cantidades iniciales.

Para la creación de un polímero viviente se -- deben de tomar en cuenta tres aspectos fundamenta-- les, ya que la actividad de las especies debe de -- ser mantenida:

- 1) Debe de evitarse el trabajo a altas temperaturas, ya que en algunos casos como por ejemplo: el polime til metacrilato viviente, es estable unicamente a -- temperaturas inferiores a  $-60^{\circ}\text{C}$ .
- 2) Los medios de polimerización o sea los disolven tes, deben de ser cuidadosamente seleccionados ya -- que, aquellos que son donadores de protones, como -- por ejemplo: alcoholes, amoníaco líquido, etc, origi-- nan reacciones de terminación.
- 3) El equipo empleado en el proceso de polimeriza-- ción debe de estar totalmente exento de impurezas--

tanto de agua, como de oxígeno y anhídrido carbónico. Esta purificación incluye solventes y reactivos que intervengan en el proceso.

Las ventajas principales de trabajar con "polímeros vivientes" son:

1) Obtención de muestras que tienden a la monodispersidad, lo cual facilita su estudio termodinámico ya que no son necesarias, tediosas fraccionaciones como en el caso de muestras obtenidas via radicales libres.

2) La predicción del peso molecular de la muestra obtenida mediante las siguientes ecuaciones:

$$PM = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{número de moles de iniciador}} \quad *$$

$$PM = \frac{\text{gramos de monómero}}{\frac{1}{2} \text{ número de moles de iniciador}} \quad **$$

\*\* para iniciadores bifuncionales.

\* para iniciadores monofuncionales.

## II.1.c.- SULFURO DE PROPILENO.

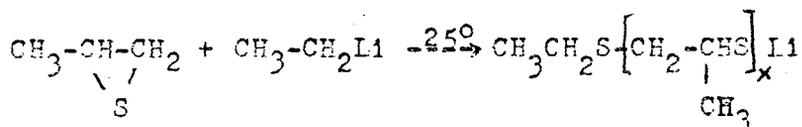
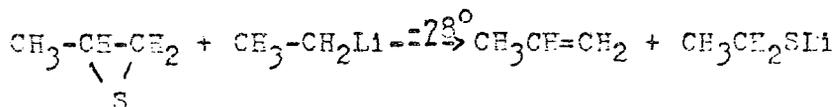
Uno de los primeros trabajos sobre polimerización de sulfuros cíclicos fueron efectuados por Delepine (1), el cual observó la polimerización espontánea del sulfuro de etileno en presencia de aminas, Marvel (2) estudio la polimerización del sulfuro de propileno, empleando como iniciador un alcoholato de sodio.

Estudios mas detallados fueron efectuados por Sigwalt (3), el cual encontró que empleando la técnica de alto vacío se eliminaba la etapa de terminación. Estos últimos trabajos fueron efectuados empleando iniciadores bifuncionales.

El primer trabajo realizado empleando iniciadores monofuncionales, fue publicado por Kammereck (4) quién estudio la polimerización de tioiranos, usando como iniciador diferentes alquilos de litio, las reacciones se llevaron a cabo en líneas de alto vacío, variando el tipo de disolvente. Kammereck (7) propuso las estructuras de los productos resultantes de la iniciación del sulfuro de propileno mediante etilo de litio y empleando como disolven-

te el tetrahidrofurano (THF).

Las reacciones efectuadas fueron las siguientes:

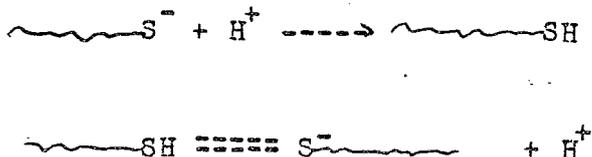


El mecanismo de propagación ha sido ampliamente discutido (4,8,9) no existiendo pruebas experimentales que lo comprueben.

Se han encontrado experimentalmente grados de asociación entre los finales reactivos (10,11) pero a diferencia del estireno, isopreno y butadieno en los cuales la asociación forma estructuras definidas (dímeros principalmente), el grado de asociación en el sulfuro de propileno depende de la concentración de iniciador lo cual complica el trata-

miento cinético.

La etapa de terminación es efectuada por sustancias donadoras de protones:



Como consecuencia la estructura terminal es inestable y factible a la oxidación ocasionando reacciones de transferencia (12,13) mucho menores que --- aquellas producidas por polimerizaciones iniciadas por radicales libres:



Ademas la velocidad de oxidación (13) depende del tamaño del contraión y de la constante dieléctrica del medio. Se han realizados estudios introduciendo cantidades de agua durante la polimerización (10) -- observándose variaciones entre el peso molecular -- teórico y el real.

## II.2.- TERMODINAMICA.

### a) TEORIA DE SOLUCIONES BINARIAS DE LIQUIDOS SIMPLES.

Existen diferentes clases de soluciones de acuerdo con los comportamientos que las caracterizan.

**SOLUCIONES IDEALES.-** Son aquellas en las cuales los dos líquidos que forman la solución tienen un tamaño de molécula aproximadamente iguales, además no interaccionan entre sí, y, por lo tanto obedecen la ley de Raoult, la cual nos dice:

$$p_a = P_a^{\circ} \left( \frac{N_a}{N_a + N_b} \right) = P_a^{\circ} n_a \quad (1)$$

donde:

$p_a$  = presión parcial del componente (a).

$P_a^{\circ}$  = presión de vapor del componente (a) puro.

$n_a$  = fracción mol.

Se puede derivar una ecuación para la energía libre de mezcla, la cual contiene dos contribuciones:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

como consecuencia de la no-interacción entre moléculas, el calor de mezcla es igual a cero  $\Delta H = 0$ , por lo tanto la energía libre nos queda:

$$\Delta F = - T \Delta S \quad (3)$$

de donde:

$$\begin{aligned} \Delta F &= N_a \Delta F_a + N_b \Delta F_b \\ &= kT ( N_a \ln n_a + N_b \ln n_b ) \quad (4) \end{aligned}$$

1) Soluciones atómicas.- Las cuales están caracterizadas porque el calor de mezcla  $\Delta H = 0$  pero la variación en entropía ( $\Delta S$ ) no se ajusta al valor de la ecuación (4).

2) Soluciones regulares.- Este tipo de soluciones cumple con el término entrópico de la ley de Raoult pero el calor de mezcla es  $\Delta H \neq 0$ .

3) Soluciones irregulares.- Son aquellas en las cuales no se cumple la ley de Raoult, o sea, su calor de mezcla  $\Delta H \neq 0$  y además  $\Delta S = k(N_a \ln n_a + N_b \ln n_b)$ .

Las soluciones poliméricas pertenecen a las soluciones irregulares, primordialmente por la gran diferencia que existe entre las moléculas del sol-

vente y las del polímero respecto del tamaño.

Soluciones en las cuales el soluto es un polímero de alto peso molecular, muestran grandes desviaciones del comportamiento ideal.

Se han formulado diversas teorías (14,15), -tratando de correlacionar los resultados encontrados experimentalmente, respecto a las funciones termodinámicas clásicas. Las soluciones poliméricas difieren principalmente respecto a las que obedecen la ley de Raoult, por la diferencia en volumen ocupado entre la molécula de disolvente y la del polímero, ya que estas, en la mayoría de los casos es de miles de veces el tamaño de la del disolvente. Para facilitar la resolución de este problema por lo general se trabaja a bajas concentraciones porque estas tienen como límite asintótico el comportamiento ideal.

Una de las teorías más aceptadas es la referente al volumen excluido (16), cuya contribución a las relaciones termodinámicas de soluciones poliméricas diluidas, puede expresarse como:

$$\Delta F_m = -n_2KT \left[ \ln v - (u/2) (n_2/v) \right] \quad (5)$$

donde:

$n_2$  = número de moles del polímero.

$u$  = volumen excluido de la cadena polimérica.

$v$  = volumen total de la solución.

partiendo de esta ecuación, puede efectuarse operaciones usualmente desarrolladas, hasta llegar a la contribución de la presión osmótica:

$$\pi = - (\mu_1 - \mu_1^0) / v = kT \left[ n_2/v + (u/2) (n_2/v)^2 \right] \quad (6)$$

llegando a:

$$\pi/c = RT (A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots) \quad (7)$$

donde:

$\pi$  = presión osmótica.

$c$  = concentración g/litro.

$A_1, A_2, A_3$  = coeficientes viriales.

en donde los coeficientes viriales son una medida de la desviación de la idealidad, es decir, de la intensidad de las interacciones existentes entre los componentes de la solución. Desde el punto de vista

experimental, ( $A_2$ ) es el coeficiente mas asequible-  
 existiendo diferentes métodos para su determina-  
 ción; a partir de las presiones osmóticas, técnicas  
 de dispersión luminosa, así como propiedades de flu-  
 jo en soluciones diluidas (ya que estas dependen -  
 de las dimensiones que adopte la macromolécula y -  
 a su vez, estas, están asociadas con las interaccio-  
 nes de la cadena y el medio en el cual se encuen-  
 tra).

El coeficiente virial depende en gran medida-  
 con la naturaleza de los componentes (polaridad, es-  
 tereoquímica, etc) y además de la temperatura. Exis-  
 tiendo numerosas evidencias experimentales de la -  
 dependencia de este coeficiente con la temperatura.  
 Por lo general a temperaturas elevadas  $A_2 > 0$ , y -  
 conforme se va disminuyendo la temperatura,  $A_2$  de-  
 crece, hasta llegar a una temperatura tal, en la que  
 $A_2 = 0$ , o sea una temperatura de idealidad desde el  
 punto de vista de su comportamiento termodinámico  
 en la solución; si continuamos disminuyendo la tem-  
 peratura,  $A_2 < 0$  hasta llegar a la incompatibilidad

termodinámica del sistema y por consiguiente la separación de fases.

Todos estos aspectos controlan el comportamiento en cuanto a solubilidad de los sistemas poliméricos y existen diferentes teorías ( 17, 18 ), - que correlacionan  $A_2$  con los diferentes momentos - de los pesos moleculares y la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de las soluciones poliméricas.

La solubilidad de un polímero esta controlada por la energía libre de mezcla de la solución, expresada como:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

en donde:

$$\Delta H_m = RT \chi_{1,2} X_1 \phi_2$$

y

$$\Delta S_m = -R (X_1 \ln \phi_1 + X_2 \ln \phi_2)$$

siendo

$$\chi_{1,2} = \frac{V (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

$\delta_1$  y  $\delta_2$  son conocidos como parámetros de solubilidad de polímero y solvente respectivamente. El parámetro de interacción  $\chi_{1,2}$ , es uno de los principales factores que gobiernan la solubilidad.

Los potenciales químicos,  $\mu_1$  y  $\mu_2$ , para polímero y solvente respectivamente, pueden ser expresados como:

$$\Delta\mu_1/RT = \ln \phi_1 + (1-R^{-1}) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2$$

Y

$$\Delta\mu_2/RT = \ln \phi_2 + (r-1) (1-\phi_2) + \chi_{12} \phi_1^2$$

donde:

$R$  = grado de polimerización.

$\phi_1$  = fracción volumen del solvente.

$\phi_2$  = fracción volumen del polímero.

$\chi_{12}$  = parámetro de interacción.

Cuando se tiene:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_2} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} = 0$$

el sistema se encuentra en un estado de separación incipiente, (20).

## I<sup>1</sup>II.- PARTE EXPERIMENTAL.

### III.1.- SINTESIS.

La polimerización del sulfuro de propileno se llevo a cabo empleando el método de los polímeros-vivientes, que requiere el empleo de un sistema de alto vacío, en el cual se realizan todas las operaciones que incluye: purificación de reactivos, solventes y purga; preparación de las ampollas correspondientes, así como evacuación del reactor.

#### III.1.a.- SISTEMA DE ALTO VACIO.

Un sistema de este tipo funciona en un intervalo de  $10^{-4}$  a  $10^{-8}$  torr. (19) y consta (figura 1) de una bomba de aspersion (aceite), de la cual se obtiene una presión de  $10^{-2}$  torr. (a); una trampa (b) conteniendo aire líquido, la cual sirve para atrapar gases condensables y vapores de mercurio; la bomba de difusión de mercurio (c) conectada en serie con la bomba de aspersion a través de una trampa, con este sistema de acoplamiento se obtiene una presión de  $10^{-6}$  torr.; un manometro McLeod (Kontes-Glass Co.) (d) con un límite de  $10^{-6}$  torr.

La línea de alto vacío consta de una línea -- principal de recolección y una línea secundaria, - la cual se dividió en tres secciones para efectuar el trabajo requerido.

Para la unión de la línea principal con la línea secundaria se usaron llaves de vidrio para alto vacío (Corning Glass Co.) de 8 mm (e), 4 mm (f), y 2 mm (g,h) colocadas adecuadamente para aislar una sección cuando fuere requerido.

En la línea secundaria se emplearon llaves de teflón para alto vacío (Kontes Glass Co.), con anillo de vitón y propileno-etileno para sustancias polares y no-polares respectivamente, con una graduación de 0-4 mm (i). El objeto de lo anterior fue para evitar la contaminación con la grasa utilizada en las llaves de vidrio.

### III.1.b.- PURIFICACION Y PREPARACION DE REACTIVOS - Y DISOLVENTES, (21).

#### MONOMERO.

Sulfuro de propileno (Aldrich Chemical Co.) - se degasificó (esta operación se efectúa mediante congelaciones sucesivas hasta alcanzar una presión de  $10^{-6}$  sin variaciones) y se destiló sobre  $\text{CaH}_2$  -

(Merck), agitándose hasta polimerización incipiente (4 horas), destilándose a las ampollas correspondientes (figura 2), se congeló nuevamente mediante la acción del aire líquido, para evitar pirólisis cuando se sella la constricción para separar la ampolla de la línea.

#### INICIADOR.

El iniciador, n-butilo de litio en hexano (--- Schuchardt Munchen), se destilo y titulo segun la tecnica de Gilman & Haubein (22). En atmósfera inerte de nitrógeno, se colocaron 0.66 ml de la solución inicial del iniciador en una ampolla, se degasificó hasta una presión de  $10^{-6}$  torr y se destilaron 9.4 ml de hexano. Esta dilución se hizo con el fin de facilitar la transferencia del iniciador en el aparato correspondiente (figura 3), la ampolla así obtenida se separo de la línea y se soldó al aparato descrito, este se flameo para eliminar trazas de humedad y gases, sellándose y separándose de la línea. El sello de la ampolla se rompió con el martillador y la solución se distribuyo en las ampollas inferiores las cuales se congelaron sellán-

dose y separándose del aparato.

#### DISOLVENTE.

Tetrahidrofurano (Matheson, Coleman & Bell) -- grado cromatográfico, se degasificó hasta una presión de  $10^{-6}$  torr, destilándose a matraces cubiertos interiormente con una película de sodio metálico, esta operación se repitió hasta la no-desaparición de la película, la cual elimina trazas de agua. Después se destiló el disolvente a un matraz el cual contenía el conservador, cuya finalidad es impedir la formación de peróxidos. Cuando el disolvente iba a ser utilizado se destilaba de la ampolla con el conservador la cantidad necesaria a otra ampolla se degasificaba y se sellaba separándola de la línea de alto vacío, montándose esta en el sitio correspondiente en el reactor.

#### CONSERVADOR.

Naftaleno (Baker Chemicals) se purificó por sublimación a presión reducida, mezclándose posteriormente con sodio metálico (Baker Chemicals).

TERMINADOR.

Metanol (merck), se degasificó hasta  $10^{-6}$  torr se destiló 0.1 ml a las ampollas, congelándolas, sellándolas y separándolas de la línea de alto vacío.

## III.1.c.- PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION.

Una vez purificados los reactivos componentes de la polimerización se colocan como lo indica la figura ( 4 ). El reactor así obtenido se coloca en la línea de vacío a una presión de  $10^{-6}$  torr por espacio de 6 horas, después de las cuales, se sella y se separa de la línea de alto vacío.

Para iniciar el proceso de polimerización, el reactor se lava mediante una solución de purga --- compuesta por iniciador y hexano, posteriormente se devuelve a su ampolla original, se destila el disolvente de dicha solución al seno del reactor y se lava completamente para eliminar cualquier traza de iniciador, se introduce el disolvente a su ampolla, separando esta del reactor mediante el sellado de la constricción, manteniendo congelada la solución de purga. Inmediatamente después, se introduce

el iniciador rompiendo el sello de vidrio con el martillador, la solución se deposita en recipiente principal del reactor, el solvente que contenía al iniciador se destila a su ampolla original, se congela y se separa del reactor. Una vez que ha sido efectuado esto, se introduce el monómero al reactor reemplazando su respectivo sello de vidrio de la ampolla que lo contiene, formándose una mezcla a la que posteriormente se le adiciona el disolvente; hecho esto, el reactor se mantiene sumergido en un baño de temperatura constante a  $25^{\circ}\text{C}$  y se deja polimerizando por espacio de 72 horas (11), tiempo después del cual se introduce el terminador finalizando así el proceso de polimerización.

Después de hecha esta operación el reactor se vuelve a conectar a la línea de vacío destilando el disolvente a otro recipiente y dejando secar la muestra por espacio de tres días, hasta alcanzar una presión constante de  $10^{-6}$  torr, la cual deja a la muestra libre de disolvente y terminador.

### III.2.- CARACTERIZACION.

Muestras del polimero obtenido se usaron para la determinacion de los espectros de:infrarrojo, resonancia magnética nuclear, difracción de rayos X, -determinación de peso molecular y su distribución.

#### III.2.a.- INFRARROJO.

La muestra del polímero se colocó entre dos -placas de KBr para la obtención del espectro. El --aparato usado fue un Perkin-Elmer modelo 521. El es-pectro presenta las siguientes señales mas importantes (gráfica 1 ):

C-H de CH <sub>3</sub> :	2950 cm <sup>-1</sup> (fuerte)
	1460 cm <sup>-1</sup> (mediana)
	1380 cm <sup>-1</sup> (fuerte)
C-H de CH <sub>2</sub> :	2915 cm <sup>-1</sup> (fuerte)
	2858 cm <sup>-1</sup> (fuerte)
C-S :	700 cm <sup>-1</sup> (mediana)

#### III.2.b.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Una muestra del polímero se disolvió en cloroformo deuterado para la obtención del espectro. El aparato usado, fue un Varian A-60 con tetrametilsilano como referencia. Las señales obtenidas son: un doblete centrado en 1.39 ppm correspondiendo a pro

tones de metilo y un multiplete centrado en 2.83ppm correspondiente a protones de metileno y metino como podrá apreciarse en la gráfica ( 2 ).

### III.2.c.- DIFRACCION DE RAYOS "X".

Se preparó una película de 1 mm de espesor -- del polímero, para la obtención del espectro. El aparato empleado fue un Philips modelo LZ-5 con fuente de cobre y filtro de níquel. El espectro corresponde a un polímero parcialmente cristalino, gráfica 3.

### III.2.d.- OSMOMETRIA.

De una muestra del polímero se hicieron soluciones de 2,5,8,10 g/litro respectivamente, usando como disolvente, tolueno a 35°C. Para la determinación del peso molecular se usó un aparato Mecholab - 502 High Speed con membranas de cellofan 600 D, el espectro se encuentra en la gráfica ( 4 ).

### III.2.e.- DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES.

Se preparó una solución de 2 g/litro del polímero para la obtención de la gráfica de pesos moleculares. Se usó un aparato ALC/GPC 501 equipado con tres columnas empacadas con gel de poliestireno de

350,  $10^3$ ,  $10^5$  A° respectivamente. Esto corresponde a la separación en la red formada por el gel. Se uso un flujo en las columnas de 2.4 ml/minuto, (gráfica 5).

### III.3.- DIAGRAMA DE FASES Y DETERMINACION DE LA TEMPERATURA "θ".

Con muestras del polímero obtenido se prepararon soluciones al 1,2,3,4,5 % en peso respectivamente, empleando como disolvente tolueno (bker).

El volumen de las soluciones fue aproximadamente de 4 ml, estas soluciones se introdujeron en tubos, a los cuales se les efectuó una constricción y además se les introdujo una canica de vidrio. Estos tubos se mentaron en la línea de alto vacío; se degasificarán las soluciones hasta una presión de  $10^{-5}$  torr, se congelaron y se sellaron por la constricción separandolos de la línea de vacío.

Se monto un baño de glicerina a temperatura constante obteniéndose una aproximación de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , en este baño se introdujeron los tubos con las soluciones y se determino mediante la elevación o -- disminución de la temperatura a una velocidad de --

variación de 1°C/hora, su temperatura de opalescencia. La agitación se proporcionó por medio de la canica de vidrio. Los resultados se muestran en la gráfica ( 6 ). El diagrama del experimento se muestra en la gráfica ( 7 ).

#### III.4.- DETERMINACION DE LA TEMPERATURA "θ" Y CALCULO DE LOS COEFICIENTES VIRIALES POR OSMOMETRIA.

La determinación de la temperatura "θ" se obtuvo en el osmómetro descrito anteriormente.

A las soluciones empleadas para la determinación del peso molecular, se les midió su presión osmótica a diferentes temperaturas, calculandose la presión osmótica reducida ( $\pi/c$ ) con las cuales se elaboraron la grafica ( 8 ). Como se puede apreciar las pendientes de las rectas son funciones de la temperatura. Si partimos de la ecuación:

$$\pi/C = RT (A_1 + A_2 C + \dots)$$

y de que las pendientes de las rectas no es otra cosa que:  $\frac{\Delta (\pi/c)}{\Delta c}$  podremos obtener  $A_2$  o --

sea el coeficiente virial. Podremos tambien grafi--

car la variacion del coeficiente virial con la temperatura y este cambiara de un valor positivo a a uno negativo cuando esta variacion ocurre o sea -- cuando el valor pasa por  $A_2 = 0$  se puede determi--nar la temperatura "θ". Esto se puede apreciar en - la grafica ( 9 ).

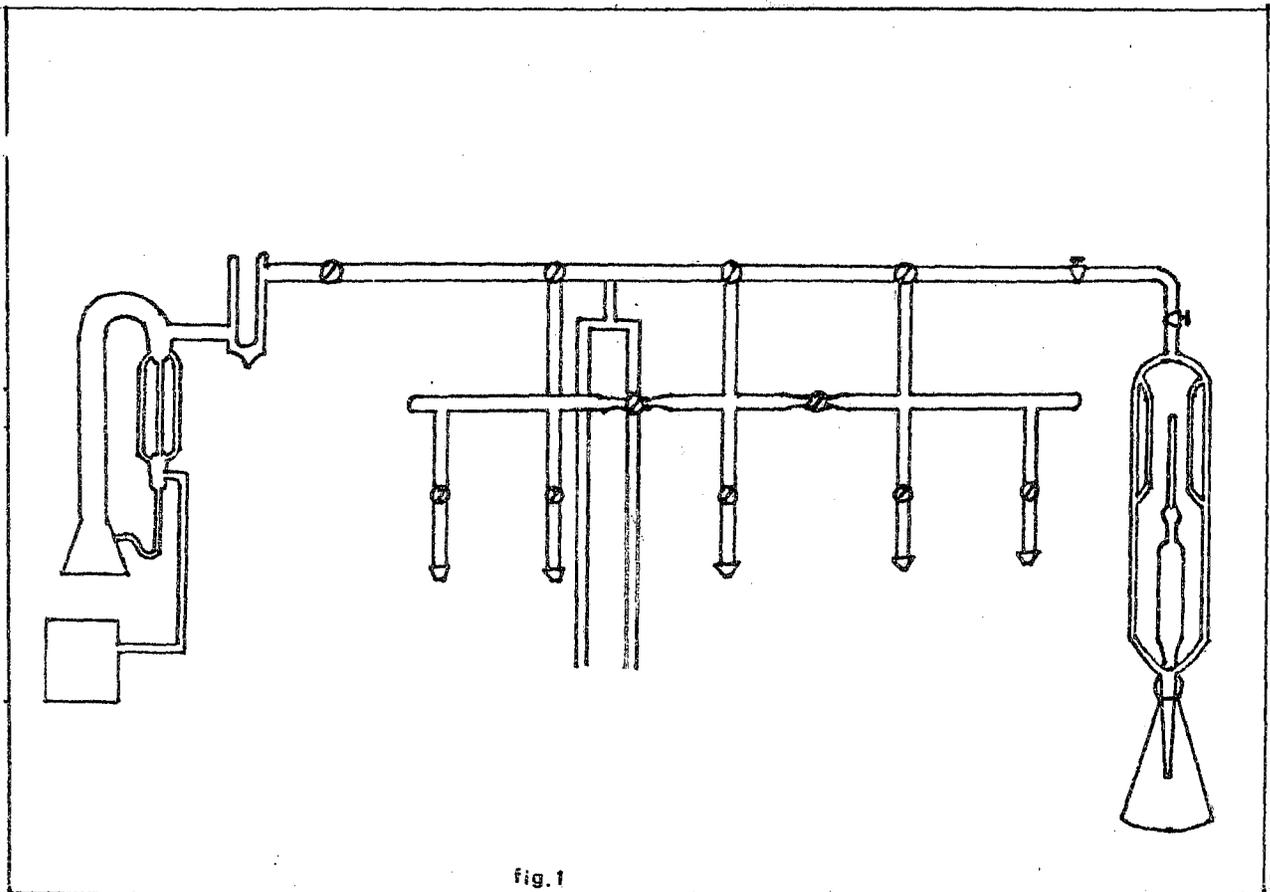


fig. 1

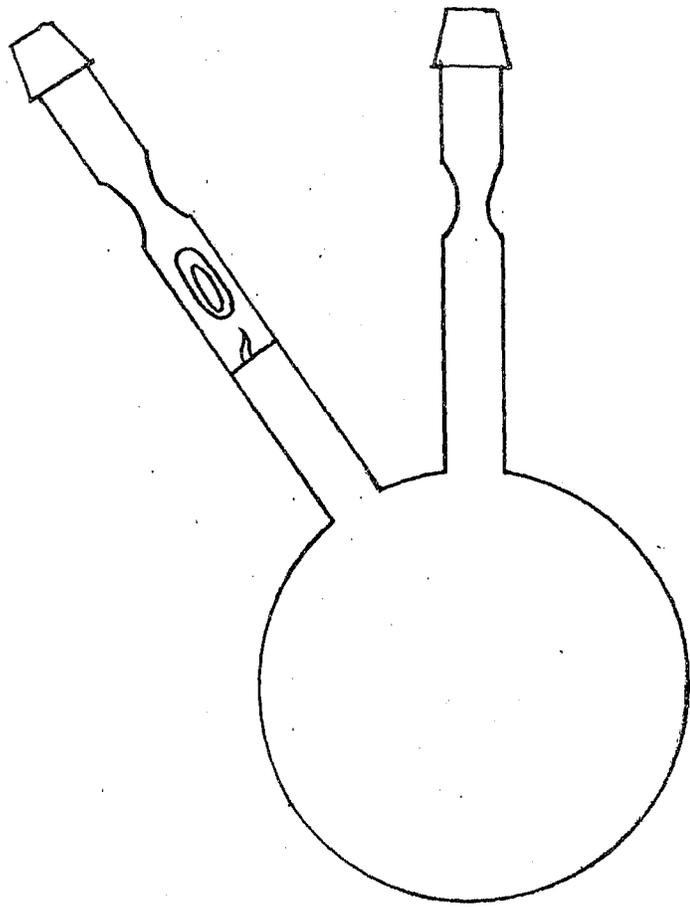
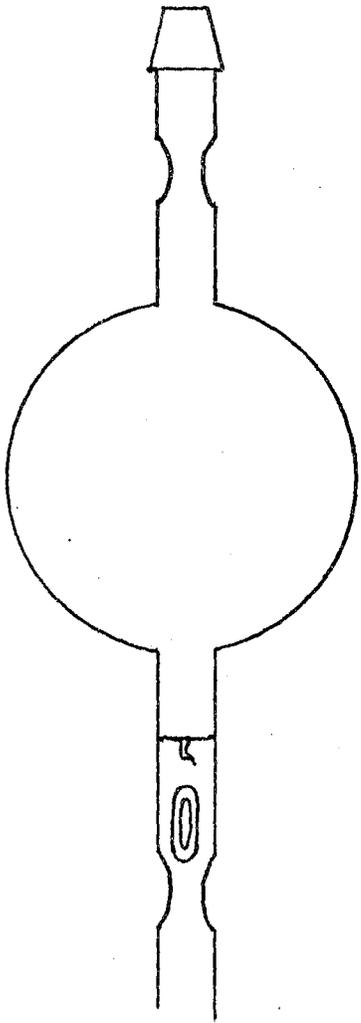


fig.2

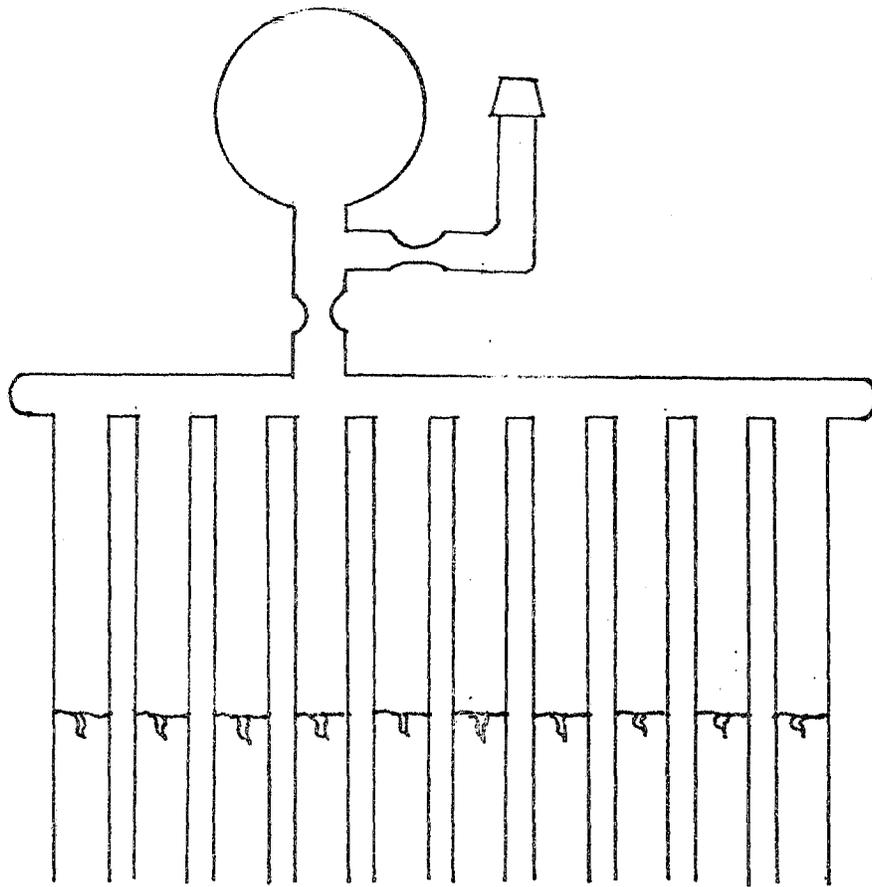


fig.3

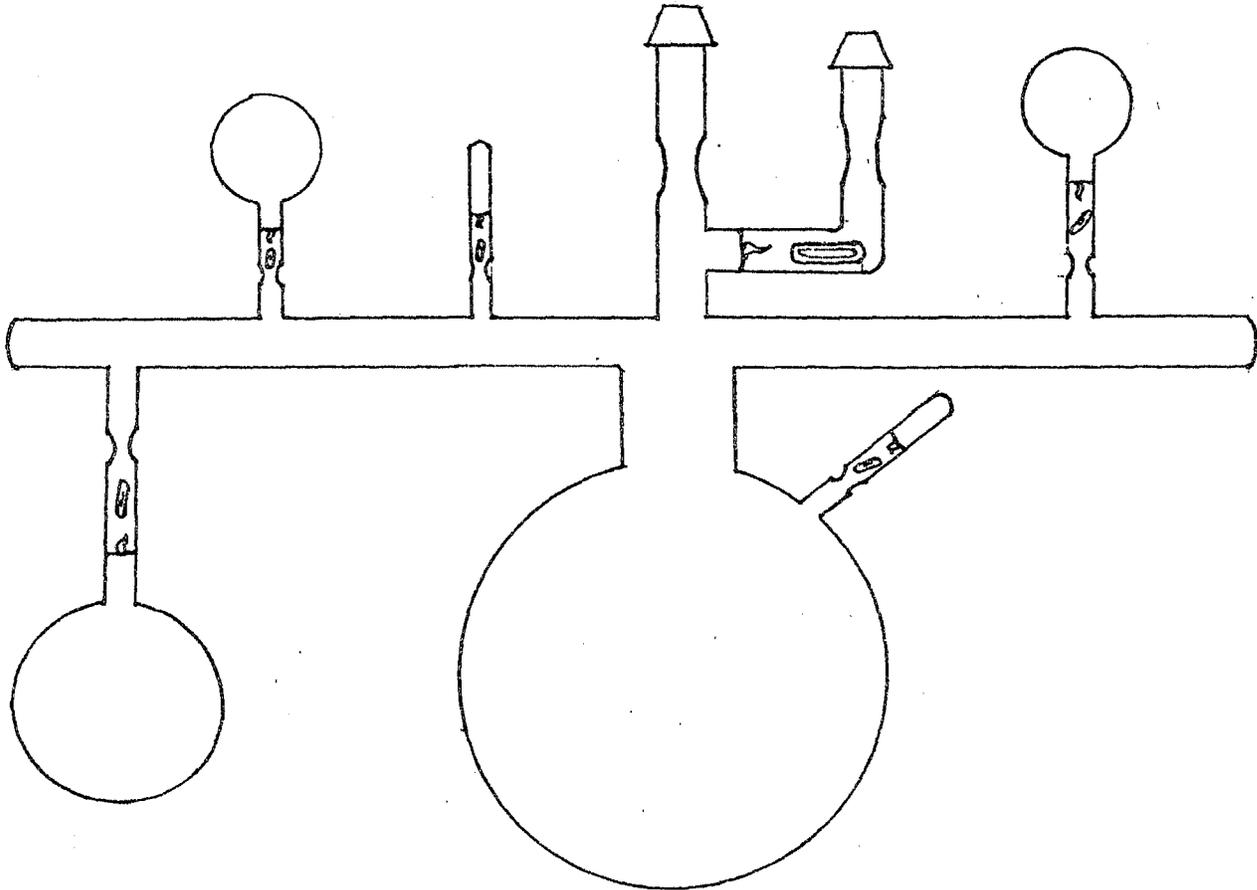
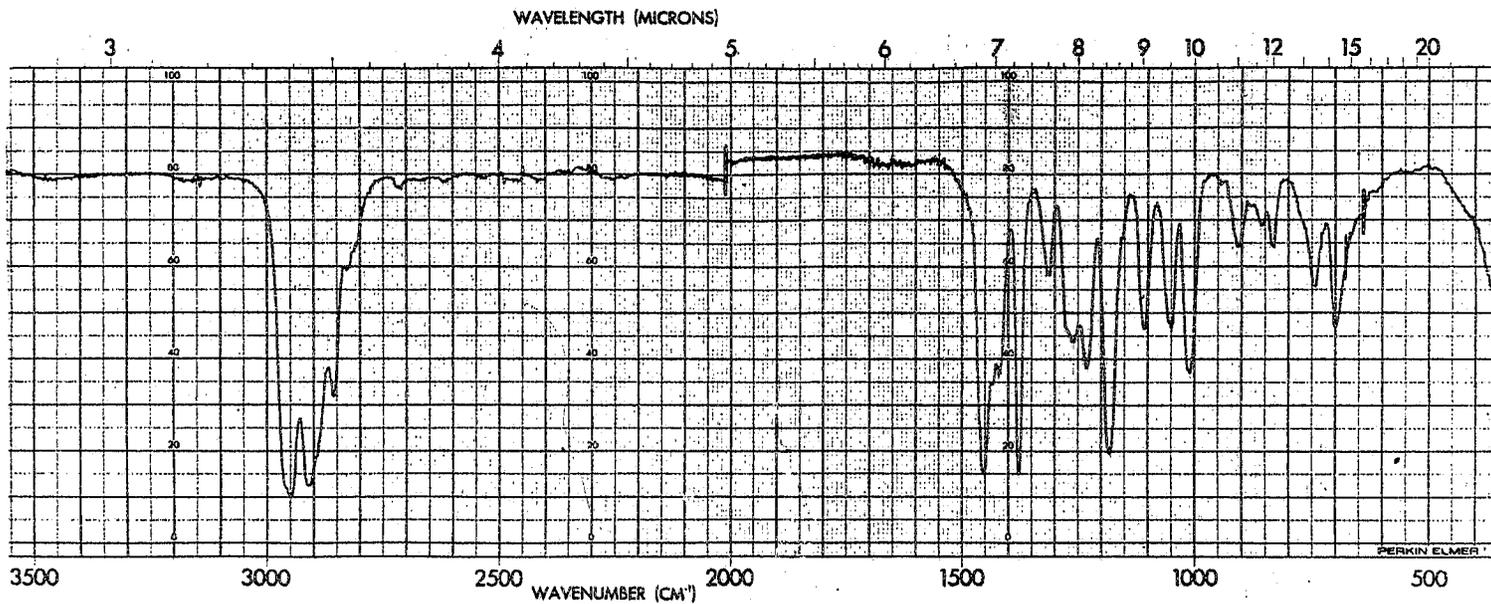
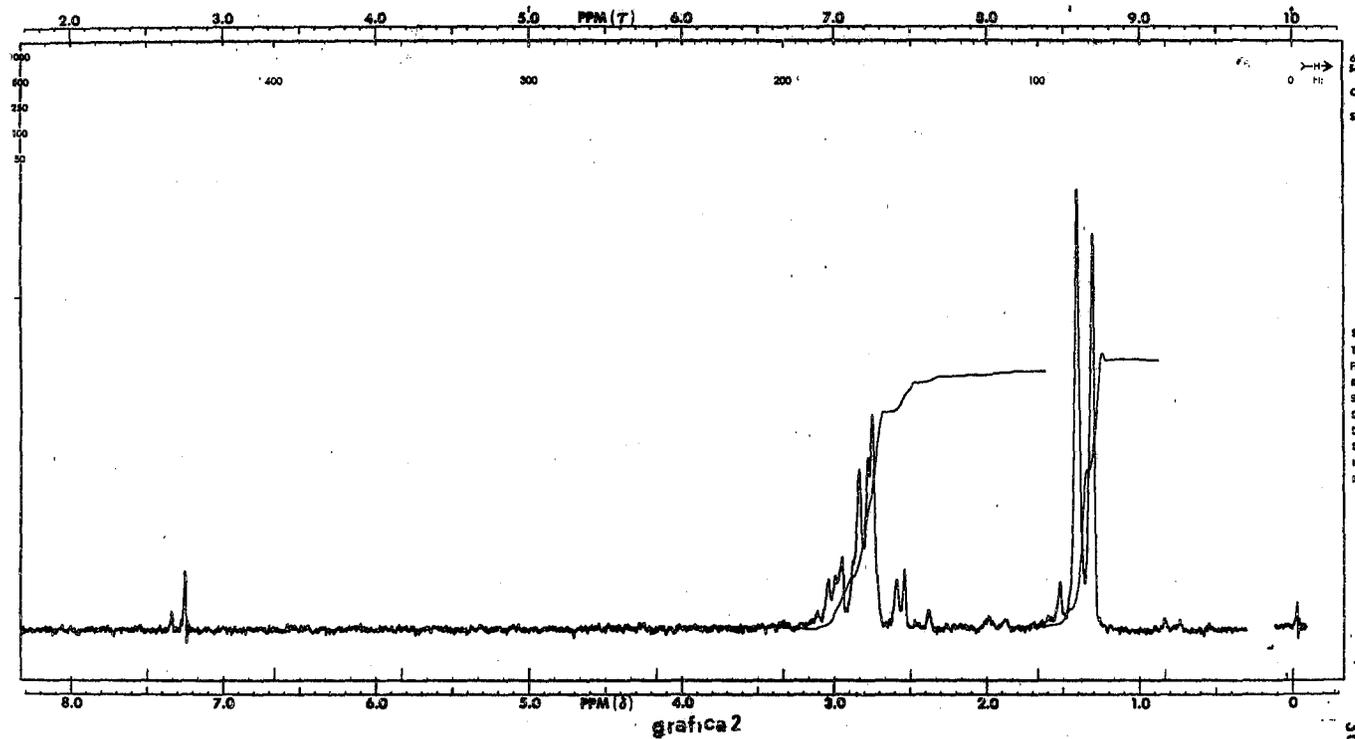


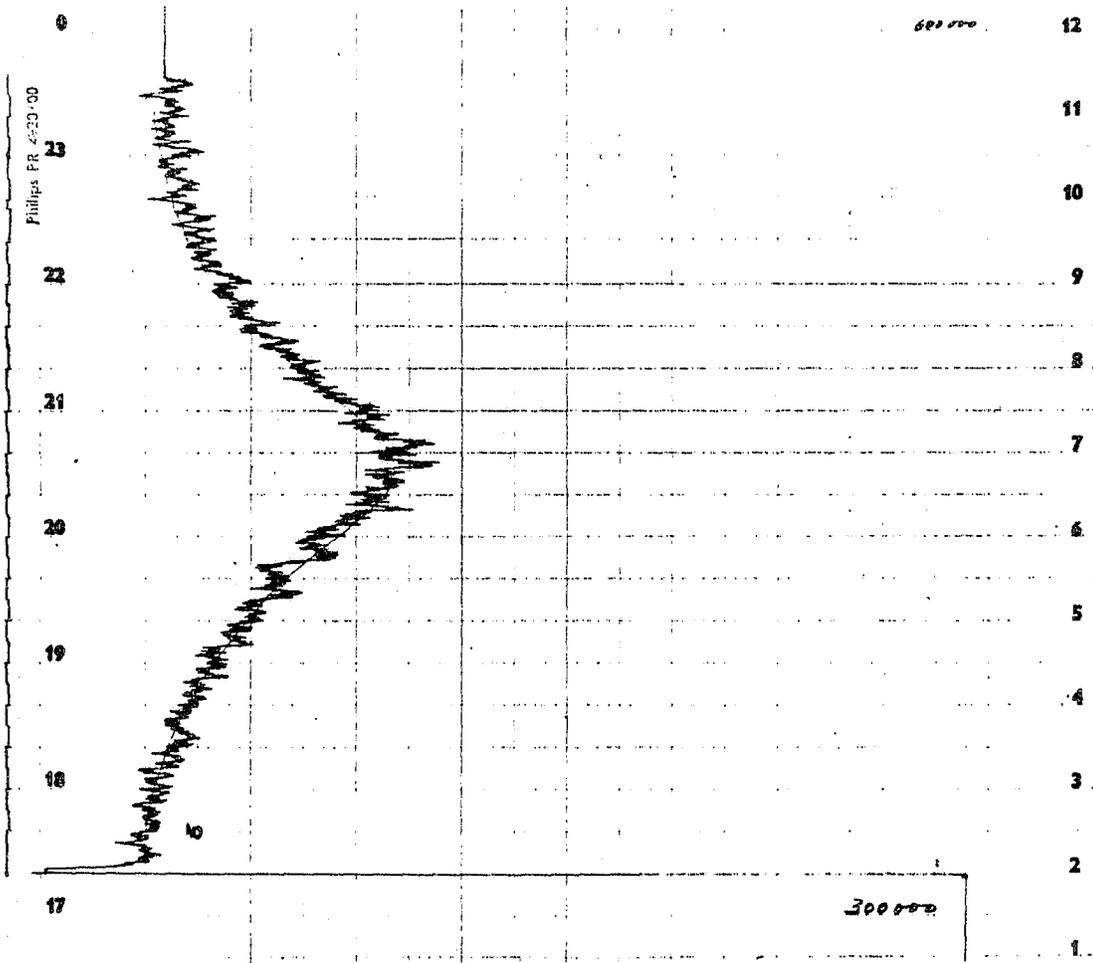
fig. 4

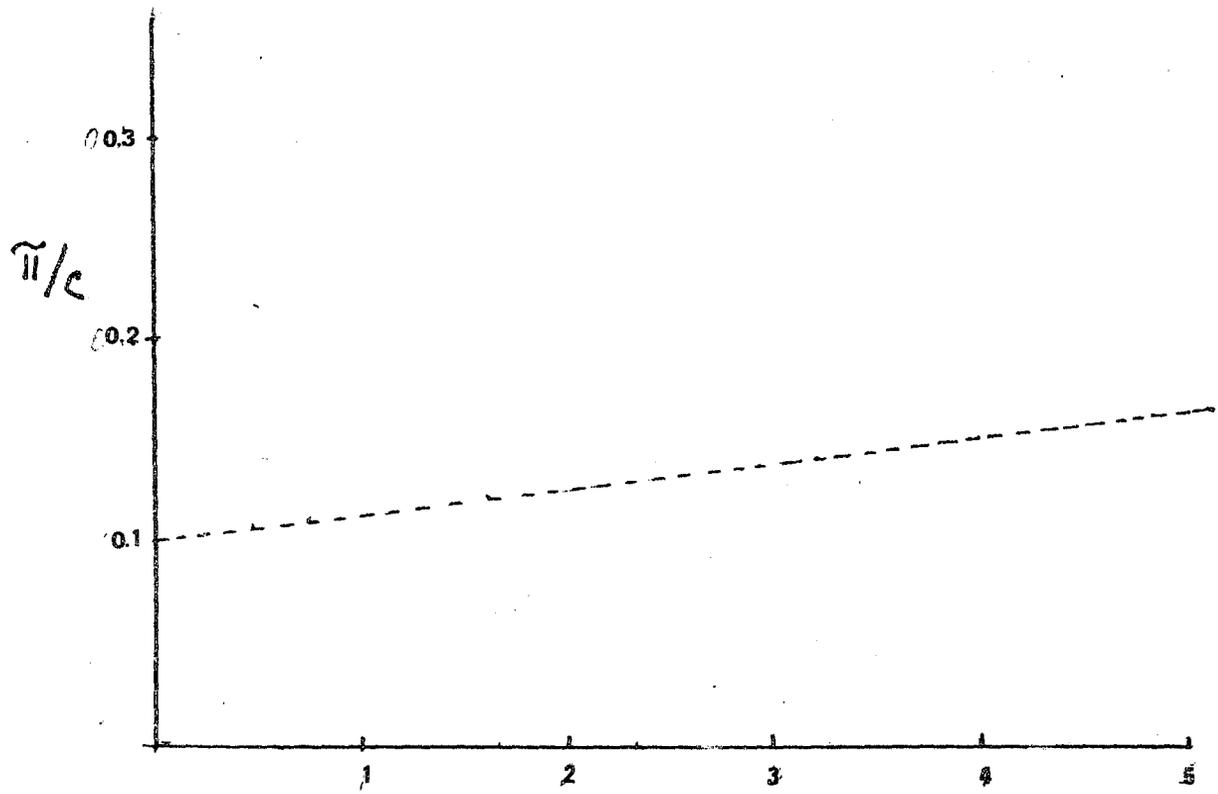


grafica f



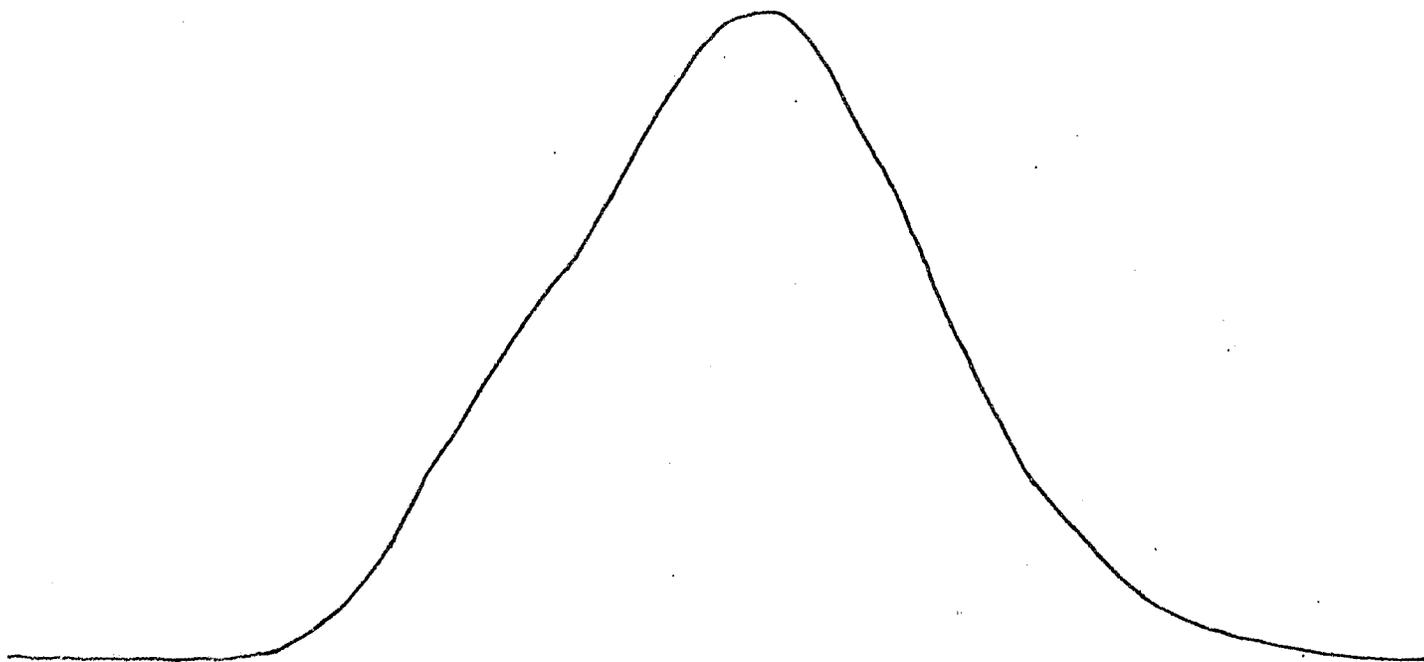
grafica 3





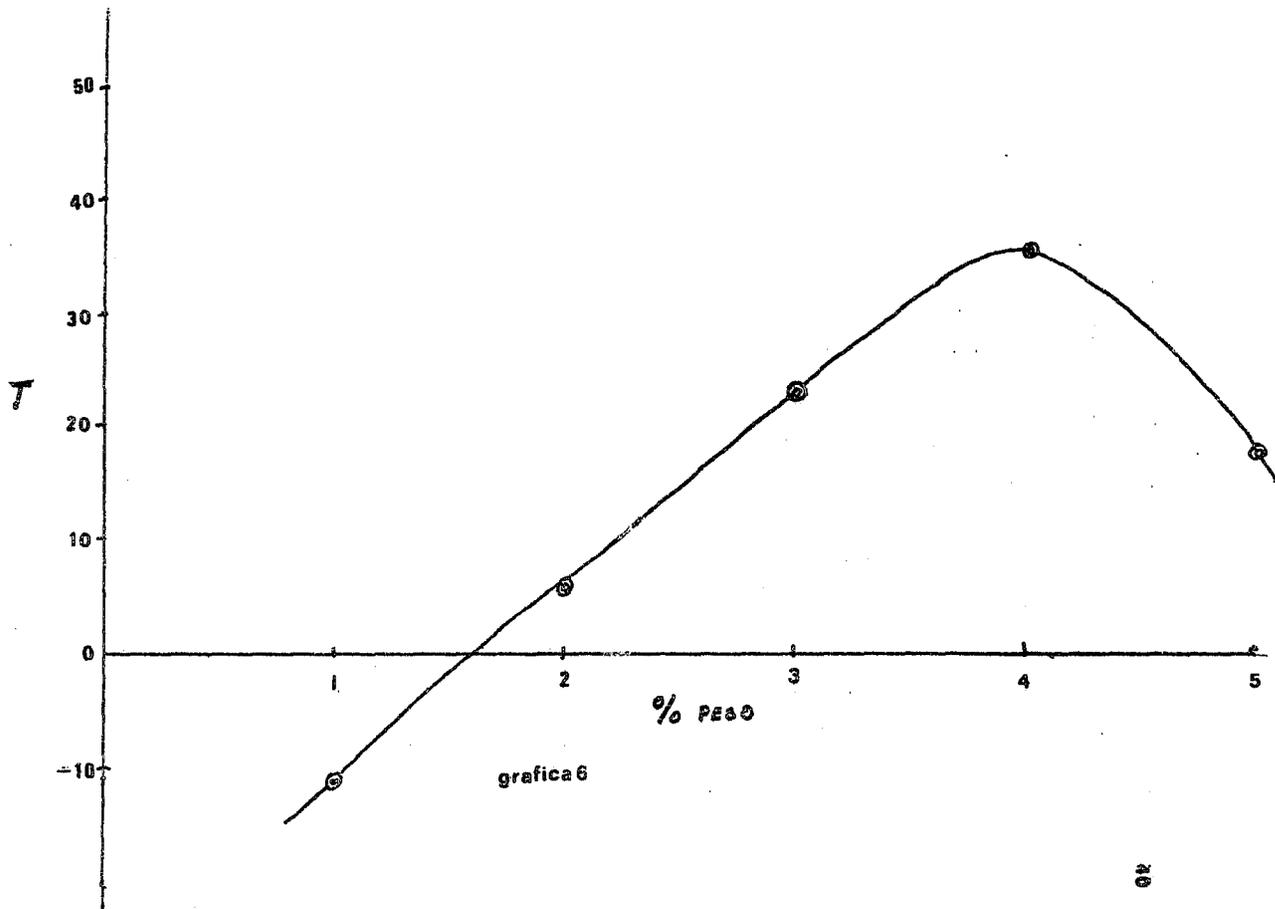
grafica 4

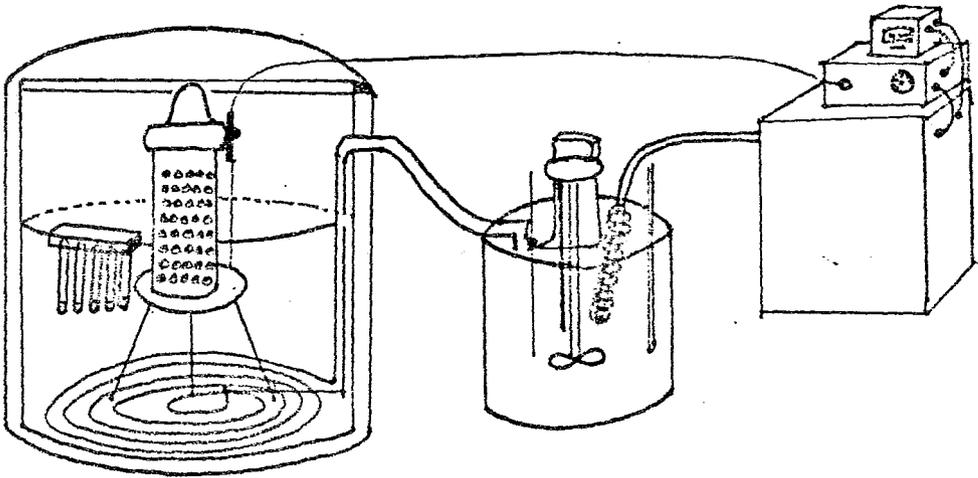
c



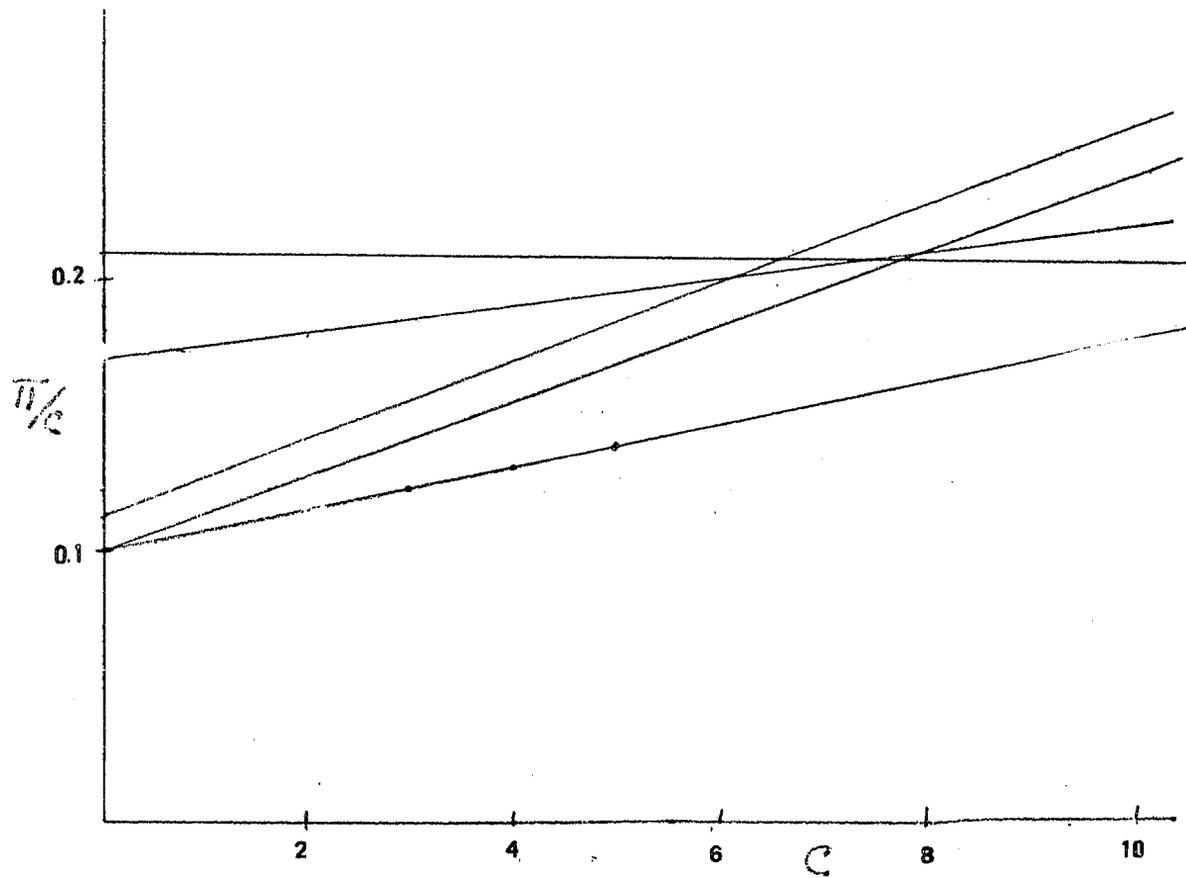
volumen de exclusión

grafica 5

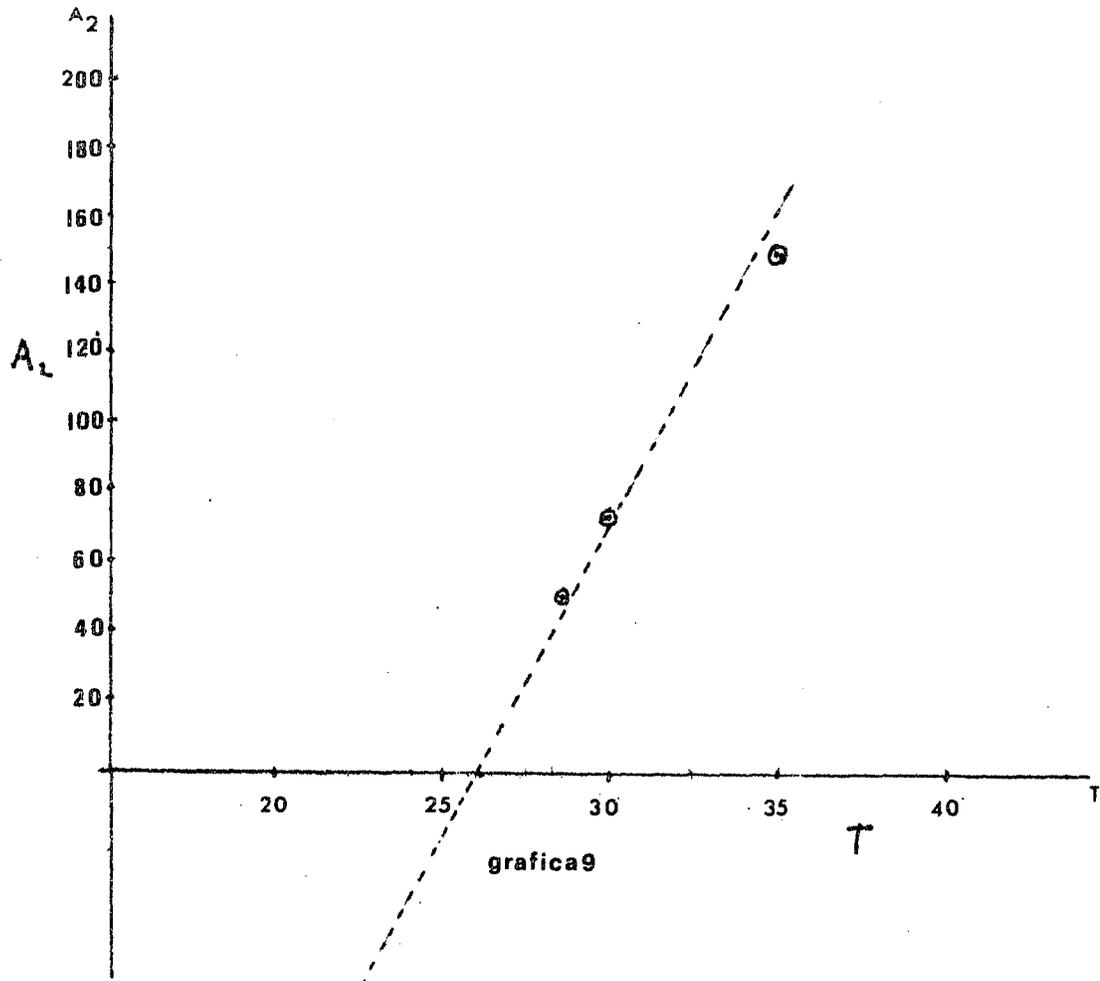




grafica 7



grafica 8



## IV.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

El sistema estudiado, polimerizado en las condiciones descritas, proporciona los siguientes datos:

$$\begin{array}{ccc} \text{Mn} & [\text{RLi}] & \text{Ms} \\ 3 \times 10^5 & 3 \times 10^{-3} \text{M} & 3 \times 10^5 \end{array}$$

donde Mn es el peso molecular determinado por osmometría, Ms es peso molecular calculado estequiométricamente,  $[\text{RLi}]$  es la concentración molar de iniciador. La concordancia entre Mn y Ms, permite suponer ausencia de reacciones de transferencia o terminación.

La determinación de la temperatura  $\Theta$ , mediante el cálculo de  $A_2$  y graficando este contra la temperatura, difiere de la temperatura determinada por medio de los diagramas de fase a la concentración crítica de 4% en peso, o sea la primera es de  $26^\circ\text{C}$  y la segunda de  $35.5^\circ\text{C}$ , esto podría ser debido a que en la separación de fases se observó la presencia de fases microcristalinas las cuales desplazan el equilibrio termodinámico y como consecuen--

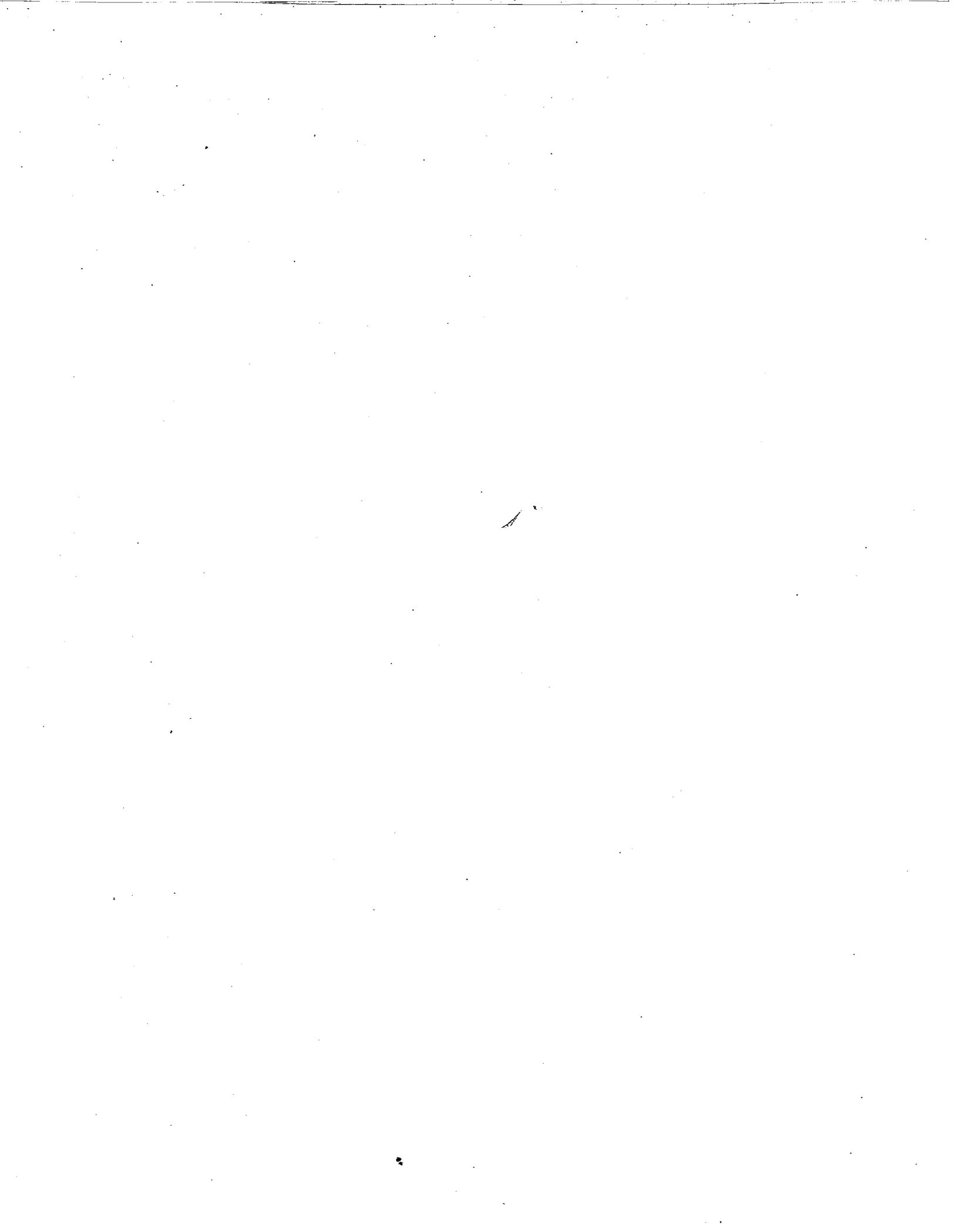
cia de ello existe un desplazamiento en la temperatura de equilibrio.

Una posible continuación de este trabajo puede ser ampliar el intervalo de trabajo con muestras de diferente peso molecular para que así poder ver la variación de la temperatura  $\ominus$  respecto a la concentración crítica, a su vez con estos datos poder calcular el parámetro de interacción, del sistema - polisulfuro de propileno-tolueno.

## V.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Delepine M., Compt. Rendus, 117, 36 (1920).
- 2.- Marvel C.S. y E.D. Weil, J. Am. Chem. Soc. 76, 61 (1954).
- 3.- Sigwalt P. y Boileau S., Compt. Rendus, 252, - 882 (1961).
- 4.- Kammereck R.F. Ph. D. tesis, Universidad de -- Akron (1970).
- 5.- Palacios J. datos no publicados.
- 6.- Reich L. y A. Schindler; Polimerization by Organometallic Compounds, Interscience Publ. New York (1968).
- 7.- Szwarc M.; Carbanions living polymers and electron processes, Interscience Publ. (1969).
- 8.- Adams R.M. y C.A. Vander Wert, J. Am. Chem. Soc. 72, 4368 (1950).
- 9.- Citwood H.C. y B. T. Fremre, J. Am. Chem. Soc. 68, 680 (1946).
- 10.- P. Guerin, S. Boileau y P. Sigwalt, Europ. Polymer J., 7, 1119 (1971).
- 11.- Leon-@oss A. tesis maetria U.N.A.M. (1972).

- 12.- Barringer C.M., Ind.Eng. Chem., 47, 1022 (1955).
- 13.- Wallace T.J. y A. Schriesheim, J. Org. Chem. -  
27,1514 (1962).
- 14.- M.L. Huggins, J. Phys. Chem., 46,151 (1942). Ann  
N.Y. Acad. Sci. 41,1 (1942). L.Am. Chem. Soc.  
10,51 (1942).
- 15.- P.J. Flory , J. Chem. Phys. 64, 1712 (1942).
- 16.- P.J. Flory and W.R. Krigbaum, J. Chem. Phys. 18,  
1086 (1950). P.J.Flory,J. Chem. Phys.17,1347  
(1949).
- 17.- Yamakawa H.; Modern Theory of Polymer Solutions  
Haper & Row, New York (1971).
- 18.- W.R. Krigbaum y P.J.Flory, J. Am. Chem. Soc.--  
75,1775 (1953).
- 19.- Oelke W.C. y R.W. Zuehlke;Laboratory Physical  
Chemistry, Van Nostrand,Reinhold Co. (1969).
- 20.- Allen G.; Koningsveld R.; Characterization in -  
macromolecular Structure;pag. 157-257, Natio-  
nal Academic of Science (1968).
- 21.- Fetters L.J. J. Res. Nat. Stand.,70A,421 (1966).
- 22.- Gilman y A.A. Haubein,J. Am. Chem. Soc.66,1515 (1944).



**Esta Tesis se imprimió en Febrero de 1973  
empleando el sistema de reproducción Xerox-Offset,  
en los Talleres de Impresos Offsali-G, S. A., Av.  
Colonia del Valle No. 531 (Esq. Adolfo Prieto),  
Tel. 523-21-05      Oficinas Mier y Pesado 349-A  
Tel. 523-03-33      México 12, D. F.**