

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

POLIMERIZACION ANIONICA:
SINTESIS DE POLI(α -METILESTIRENOS)

223

TESIS QUE PARA OPTAR AL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA
GENARO ANTONIO GUTIERREZ PAREDES

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

CLAS. Vesii
ADQ. 1976
FECHA 11-1
PROC. 224



11-1-76

JURADO:

Presidente: DR. HELIO FLORES RAMIREZ
Vocal: I. Q. HECTOR SOBOL ZASLAV
Secretario: DR. JOSE A. BELLIDO VELASCO
1er. Suplente: I. Q. ROLANDO BARRON RUIZ
2do. Suplente: I. Q. ABELARDO GARCIA LEON

Este trabajo se desarrolló en el Centro de
Investigación de Materiales de la U.N.A.M.

Sustentante: GENARO ANTONIO GUTIERREZ PAREDES

Asesor del tema: DR. JOSE A. BELLIDO VELASCO

Agradezco al Centro de Investigación de Materiales de la UNAM el haberme permitido hacer uso de sus instalaciones y servicios para la realización de este trabajo, y a la UNAM - misma por la beca que me otorgó durante su desarrollo.

Mi especial reconocimiento al doctor José A. Bellido Velasco.

CONTENIDO

	página
1. INTRODUCCION	1
2. PARTE TEORICA	3
3. PARTE EXPERIMENTAL	30
4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	50
5. BIBLIOGRAFIA	53

1. INTRODUCCION

1.1 Objetivo

El objeto del presente trabajo es el de preparar varias muestras de poli(alfa-metilestireno), sintetizadas por vía aniónica, variando sistemáticamente las condiciones de síntesis: relación monómero-disolvente y la concentración del iniciador. La variación de esas condiciones se llevará a cabo de acuerdo a un diseño de experimento (matriz) que se describe en la siguiente sección. Las muestras así preparadas servirán de base a un estudio posterior que relacionará a las condiciones de la síntesis con la estereoquímica de los polímeros resultantes.

1.2 Plan de trabajo

El proyecto se desarrolló en apego al plan siguiente:

a) información bibliográfica; b) consecución y purificación de reactivos; c) síntesis de 36 muestras de poli(alfa-metilestireno)*.

A cada muestra de polímero (P) se le asociaron tres parámetros (ijk) que la identificaran, siendo i = relación monómero-disolven

te

j = concentración del iniciador de la polimerización

k = temperatura de síntesis.

Las 36 muestras representan a los elementos de la matriz

* Las 36 muestras fueron sintetizadas en grupos de 6 elementos cada una.

P ₁₁₁	P ₁₂₁	P ₁₃₁	P ₁₄₁	P ₁₅₁	P ₁₆₁
P ₂₁₁	P ₂₂₁	P ₂₃₁			
P ₃₁₁	P ₃₂₁				
P ₄₁₁					
P ₅₁₁					
P ₆₁₁					P ₆₆₁

cuyo diseño permitirá en un trabajo posterior analizar las variaciones en la estereoquímica de los polímeros en función de los - parámetros *i, j, k*; d) caracterización de las muestras obtenidas determinando sus pesos moleculares por medio de la viscosimetría capilar; e) interpretación de resultados y conclusiones.

2. PARTE TEORICA

2.1 Polimerización iónica

2.1.1 Concepto y propiedades

La polimerización por adición, en términos generales, no sólo ocurre por mecanismos que involucren centros activos con carácter de radicales libres sino también por la presencia de un iniciador de cadena suficientemente activo como para permitir un crecimiento que vaya más allá de un simple oligómero. Estos iniciadores pueden ser iones (cationes o aniones), compuestos de coordinación u otros catalizadores.

Los mecanismos de estas reacciones no han sido del todo comprendidos, pero sus etapas generales de reacción son similares a las conocidas para la polimerización por radicales libres. (En esta última, la reacción se desarrolla haciendo intervenir especies activas -radicales libres- capaces de incorporar sucesivamente un número elevado de moléculas monoméricas formando una cadena polimérica.) La diferencia entre las distintas reacciones de adición que originan polímeros está dada por la naturaleza del centro activo. Así pues, la polimerización iónica toma su nombre porque los centros activos que intervienen en la reacción son iones. Se distinguen luego dos clases de polimerización iónica: catiónica y aniónica. Los iones carbonio son a las polimerizaciones catiónicas como los carbaniones a las aniónicas.

El mecanismo de polimerización iónica está relacionado con la polaridad del monómero y con el carácter ácido-base del

ion formado. Monómeros con grupos donadores de electrones unidos a carbonos que presentan insaturaciones forman iones carbonio estables y polimerizan mejor con iniciadores catiónicos. Por el contrario, monómeros con sustituyentes electrofílicos forman aniones estables y requieren de iniciadores aniónicos. Dentro de lo que puede considerarse el caso intermedio, la polimerización vía radicales libres se ve favorecida por el carácter de la doble ligadura y por la conjugación en el monómero. Un gran número de monómeros puede polimerizar por más de un mecanismo, incluyendo a la polimerización por coordinación.

2.1.2 Mecanismo (1*)

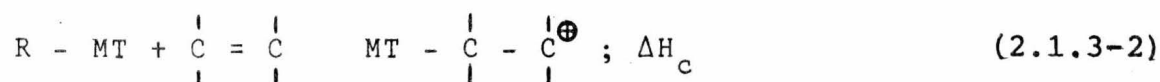
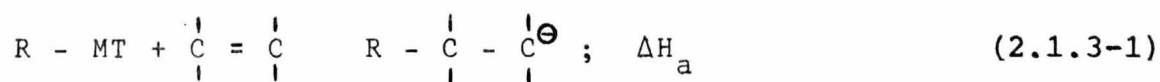
Al igual que para todos los mecanismos de polimerización, las reacciones iónicas constan de tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación. La iniciación de las polimerizaciones iónicas generalmente involucra la transferencia de un ion o un electrón hacia o desde el monómero, con la formación de un par iónico. Se sabe que los iones que integran este par permanecen próximos en el extremo de la cadena creciente a lo largo de la reacción, particularmente en medios de constante dieléctrica baja. En contraste a la polimerización radical libre, la terminación nunca sucede al reaccionar dos cadenas presentes, sino que involucra la reacción unimolecular de un macroanion con una especie de carga contraria, por ejemplo, un protón; o bien una reacción de transferencia que libera una especie demasiado débil para propagarse. Un agente, como el oxígeno, que retarda la polimeri-

zación vía radicales libres altera las reacciones de iniciación y propagación de las polimerizaciones iónicas. Asimismo, las impurezas que neutralizan al iniciador inhiben la reacción de polimerización. Muchos compuestos aromáticos, heterocíclicos, olefínicos o acetilénicos retardan o terminan la polimerización iónica. (2*)

2.1.3 Iniciadores (3*)

Los iniciadores que actúan por el mecanismo de polimerización iónica se disocian heterolíticamente en dos especies (iones) de carga contraria susceptibles a los efectos electrostáticos y de solvatación (ver 2.1.5). Sólo uno de los iones puede, por razones termodinámicas, iniciar la polimerización de un cierto monómero. En los compuestos organometálicos R-MT podría iniciarse ya sea una polimerización aniónica o una catiónica de acuerdo a (2.1.3-1) y (2.1.3-2). Sin embargo, las entalpías de reacción ΔH_a y ΔH_c son quienes determinan al ion que dará comienzo a la polimerización. (Para ambas posibilidades de reacción las proporciones estequiométricas son las mismas y con ello, sus entropías ΔS_a y ΔS_c son aproximadamente de la misma magnitud. Por esta razón deben considerarse únicamente a las entalpías de reacción.)

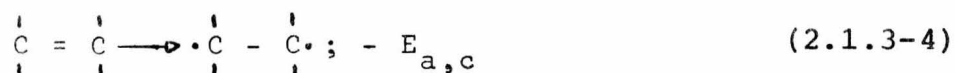
Dichas cantidades se pueden calcular a partir de la secuencia (hipotética) del proceso:



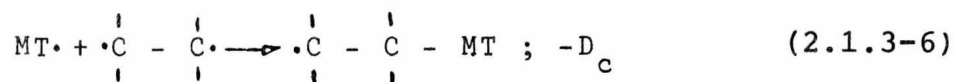
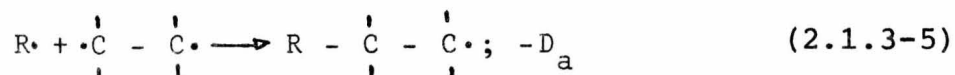
- 1) disociación del compuesto organometálico en dos radicales



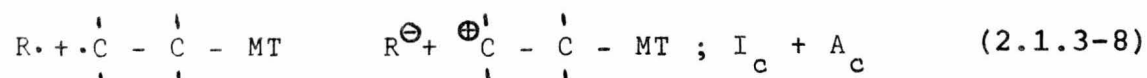
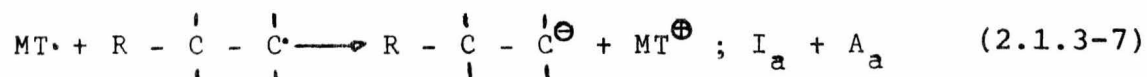
- 2) formación de un bi-radical a partir del monómero



- 3) reacción del bi-radical con los radicales del iniciador



- 4) transferencia de electrones



Con las energías de disociación D , energías de enlace E , potenciales de ionización I y afinidades electrónicas A , se calculan las entalpías de reacción

$$\Delta H_a = D_{a,c} - E_{a,c} - D_a + I_a + A_a \quad (2.1.3-9)$$

$$\Delta H_c = D_{a,c} - E_{a,c} - D_c + I_c + A_c \quad (2.1.3-10)$$

y un sencillo análisis termodinámico permite concluir si de acuerdo al tipo de iniciadores y de monómeros que se utilicen, la polimerización será comenzada por un carbanion y no a través

de un ion carbonio o viceversa. (La energía de Coulomb de los pares iónicos así como las distintas energías de solvatación han sido despreciables en esta estimación ya que para ambas posibilidades de la reacción influyen en forma casi igual.)

2.1.4 Mecanismos de comienzo de reacción (3*)

Como se indicó en un principio, las polimerizaciones iónicas clásicas son iniciadas por aniones o por cationes los cuales se adicionan al monómero en el momento del inicio de la reacción. Sin embargo, las polimerizaciones iónicas pueden ser originadas - mediante otros varios mecanismos de iniciación. Las posibilidades hasta ahora conocidas se pueden resumir como siguen:

a) Los aniones R^{\ominus} se juntan con un monómero adecuado desencadenando una polimerización aniónica directa. Un ejemplo es la polimerización del estireno con el amilo de potasio



b) Ciertos aniones (pseudo-radicalaniones) producen, mediante transferencia de electrones, un radical anión que puede, por ejemplo dimerizarse a un dianión. Un ejemplo de ello es la polimerización del estireno en THF iniciada a través del anión del naftaleno. (Ver 2.3)

c) Un aceptor de electrones L produce, por reacción con el monómero, un radical catión y el aceptor mismo queda transformado en anión



d) Un catión W^{\oplus} reacciona con el monómero almacenándolo, transfiriendo hidruros o formando un radical catiónico.

2.1.5 Influencia del medio

Es necesario señalar que los compuestos iónicos disueltos en disolventes de baja constante dieléctrica* como son comúnmente empleados en trabajos de polimerización, no existen en forma de iones libres. Las especies predominantes presentes a concentraciones usuales de operación ($<10^{-1}$ mol/l) son pares iónicos formados por la asociación de los iones positivo y negativo. En equilibrio con estos pares iónicos está un reducido número de iones libres que pueden moverse independientemente uno de otro explicando con ello la baja conductividad eléctrica que presenta la solución. La situación opuesta es encontrada en disolventes de elevada constante dieléctrica, como son los éteres y el agua. En estos sistemas, la disociación de compuestos iónicos en iones libres es por lo general considerable mientras que la formación del par iónico es de menor importancia que en los disolventes de constante dieléctrica baja. Frecuentemente, los pares iónicos (e iones libres donde éstos constituyan un elemento importante del sistema) - están solvatados. Esto es: las moléculas de disolvente están liga

* La constante dieléctrica o permitividad relativa (ϵ_r) mide el efecto que el medio ejerce sobre la fuerza con la cual dos placas con carga de signo contrario se atraen.

dos a uno o varios constituyentes de par iónico en forma tal que disolvente y par iónico reaccionan como un todo. En los disolventes de uso común para polimerizaciones iónicas -hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres y aminas- las preguntas relacionadas con solvatación, su extensión, el tipo de enlace químico, el número de moléculas de disolvente involucradas, etcétera, presentan grandes problemas experimentales que hasta el momento no han sido aclarados completamente.

De acuerdo a lo arriba expuesto, es evidente que el tipo de disolvente empleado tiene considerable influencia sobre la cinética de la polimerización iónica. Dejando a un lado los efectos específicos de solvatación, consideremos únicamente a la constante dieléctrica del disolvente: este parámetro altera no sólo al grado de disociación de los pares iónicos sino las energías de activación de los diferentes pasos elementales. De una manera muy general, puede decirse que el sistema monómero/disolvente/iniciador/temperatura/concentraciones determina las propiedades electrostáticas y en consecuencia las características observables de la reacción.

2.2 Polimerización aniónica

2.2.1 Generalidades

La polimerización aniónica se trabajó a escala comercial durante muchos años en Alemania y Rusia, en la producción de hules sintéticos tipo buna por la polimerización del butadieno con

sodio o potasio como catalizadores, antes de que la naturaleza de la polimerización estuviese comprendida. La primera reacción aniónica en cadena identificada fue la polimerización del metacrilonitrilo con sodio en amoníaco líquido a -75°C . (4*)

Algunos de los monómeros más comunes que pueden polimerizarse por métodos aniónicos junto con los iniciadores y disolventes más empleados se mencionan en la tabla I.

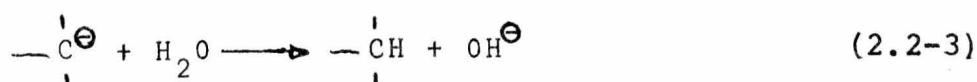
Tabla I

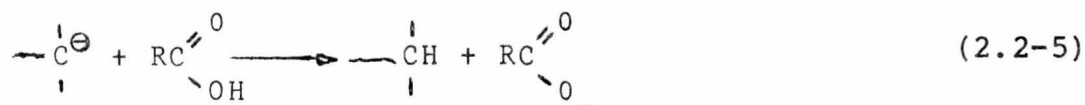
<u>Monómeros</u>	<u>Iniciadores</u>	<u>Disolventes</u>
Butadieno	Metales alcalinos	Hexano
Isopreno	Naftaluro de sodio	Benceno
Estireno	n-butil litio	Tetrahidrofurano
α -metilestireno	Amiduro de potasio	Dioxano
Metilmetacrilato	n-bromuro de butil magnesio	Diethyl éter
Cloruro de vinilo	Mono benzofenona de potasio	Dimetil formamida
Acrilonitrilo	Metóxido de sodio	Amoníaco líquido

Esta serie de compuestos no es de manera alguna exhaustiva; en particular, un gran número de disolventes puede ser empleado en lugar de los anotados siempre y cuando sean compatibles con los centros activos poliméricos y el iniciador. Se debe subrayar el hecho de que algunos de los iniciadores reportados sólo inician la polimerización de ciertos monómeros, mientras que el n-butil litio inicia la polimerización de casi todos los monómeros vinílicos y diénicos - en una amplia variedad de disolventes; los reactivos alquilo de Grignard son únicamente efectivos para aquellos monómeros que contienen sustituyentes altamente electronegativos, por ejemplo, metilmetacrilato, cloruro de vinilo y acrilonitrilo. (5*) Un último punto

a remarcar consiste en que todos los iniciadores son compuestos de los metales más electropositivos. Son los iones derivados de estos metales, solvatados o en otra forma, los que constituyen los iones contrarios positivos.

Los iniciadores aniónicos típicos son compuestos que contienen enlace metal-carbón como en el caso del n-butil litio y n-butil bromuro de magnesio. Compuestos organometálicos de esta clase son por lo general destruídos rápidamente por agua, alcoholes, dióxido de carbono y oxígeno, así que las técnicas de trabajo en este campo requieren de cuidados extremos como son condiciones de vacío o atmósferas protectoras de nitrógeno, helio o argón. Purgar el sistema de polimerización de estas impurezas y de compuestos protónicos es también imperioso por su reactividad con los carbaniones, lo cual motiva reacciones anómalas de terminación (ecs. 2.2-1 y 2.2-2) y reacciones de transferencia (ecs. 2.2-3 a 2.2-5) que modifican el esquema cinético. El grado en que estas reacciones interfieran dependerá de la relación de las velocidades de propagación o iniciación a la velocidad de las reacciones respectivas. (1*)





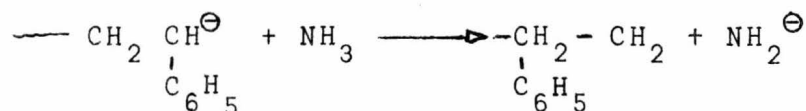
2.2.2 Reacción de iniciación

Básicamente existen dos procesos por los cuales las polimerizaciones aniónicas pueden ser desencadenadas: el primero consiste en adicionar un ion o grupo negativo a la molécula de monómero ("adición de grupo"). Los iniciadores típicos que funcionan bajo este mecanismo son las amidas de metales alcalinos, compuestos alquil-litio, reactivos de Grignad y acetiluros de metales alcalinos. El segundo se basa en la transferencia de un electrón al monómero para producir un radical-ion. (Ver 2.2.1) Los iniciadores que actúan por "transferencia de electrón" son los metales alcalinos y los complejos metal alcalino-hidrocarburo aromático.

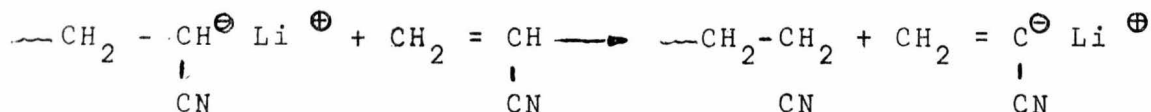
2.2.3 Reacciones de propagación y transferencia

Como ya se ha dicho, en la reacción de propagación los centros activos son pares iónicos o iones libres susceptibles o no de solvatación dependiendo del tipo de disolvente empleado. En ambos casos se trata de reacciones de transferencia de protones. Este fenómeno, aunado al gran número de interacciones estéricas y eléctricas entre moléculas crecientes, hacen de la propagación un proceso más lento respecto a la iniciación.

En general, las reacciones de transferencia en polimerización aniónica parecen ser muy reducidas. Esto no equivale a decir que no suceden tanto transferencias al monómero como al disolvente en ciertos sistemas especiales. Por ejemplo, la transferencia al disolvente ocurre en el sistema amida de potasio/estireno/amoniaco líquido

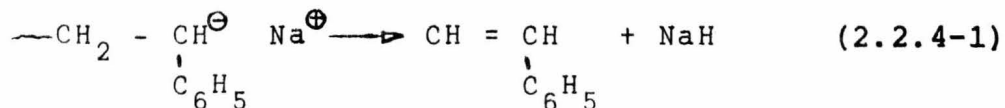


mientras que la transferencia al monómero se lleva a cabo en la polimerización aniónica de acrilonitrilo en dimetilformamida



2.2.4 Reacciones de terminación

Se conocen dos distintos tipos de procesos de terminación: aquéllos en que los centros activos espontáneamente se descomponen y aquéllos en que los centros activos son destruidos por reacción con otras sustancias. El primer proceso se ilustra con poliestireno sódico que se descompone eliminando un ion hidruro para producir poliestireno con insaturación terminal.



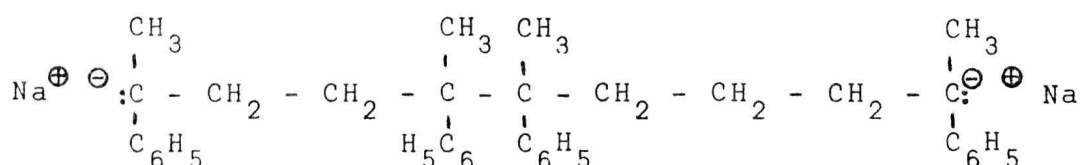
Esta clase de reacciones se dan con poca frecuencia en las polimerizaciones aniónicas.

Por otra parte, la terminación puede efectuarse en ciertos tipos de reactivos. Los más eficaces son los que también destruyen a los iniciadores, por ejemplo, agua, alcoholes, dióxido de carbono, oxígeno, etcétera. Por ello, y dado que las reacciones de terminación proceden mucho más rápido que las de propagación, la polimerización no ocurre en presencia de agentes terminales cuando su concentración es mayor que la de los compuestos organometálicos.

2.3 Polimerización del α -metilestireno (6*)

La polimerización del α -metilestireno (cuya técnica se describe en la parte experimental del presente trabajo) se realizó de acuerdo al procedimiento estudiado por Szwarc.(7*) El experimento fue realizado sin buscar una distribución estrecha de pesos moleculares, esto es, no fue nuestro objetivo controlar la polidispersidad de los polímeros; no obstante, deseamos señalar algunos factores que afectan a la distribución de pesos moleculares: 1) Las diferencias locales en temperatura afectan a la velocidad de reacción causando un consumo desigual de monómero; 2) La agitación continua de la mezcla reaccionante crea condiciones homogéneas de reacción: las consecuencias de un mezclado pobre han sido estudiadas por Figini, Schulz y Litt;(6*) 3) Difusión de las moléculas de iniciador activo dentro de la solución de monómero. Este último efecto fue el único controlado de los tres anteriores. (El problema consiste en que al añadir iniciador al monómero, las primeras gotas encuentran una concentración mayor de monómero que las últimas,

produciéndose una variedad de moléculas con longitud diferente.) Es posible reducir este inconveniente elevando la temperatura al principio de la reacción hasta la temperatura "ceiling"^{*} T_c correspondiente al polímero en cuestión. Ahora bien, si la temperatura de reacción es algo mayor que T_c predominará la reacción de depolimerización. El poli(α -metilestireno) (PAME) tiene un calor de polimerización excepcionalmente bajo haciendo que en este caso la T_c tenga un valor de 61°C . A esta temperatura, para el sistema α -metilestireno/PAME, se establece un equilibrio entre dianiones poliméricos (diméricos, triméricos y tetraméricos). El dianión tetramérico aparece como la especie más estable, capaz de incorporar monómero a medida que la temperatura desciende dando compuestos de mayor peso molecular. Para este tetrámero se ha propuesto la siguiente estructura (7^{*})



* La temperatura "ceiling" T_c es la temperatura a la cual la energía libre de polimerización es cero.

$$\Delta G = \Delta H_p - T_c \Delta S_p = 0$$

$$T_c = \Delta H_p / \Delta S_p \quad (2.3-2)$$

donde T_c = temperatura "ceiling"

ΔH_p = cambio en la entalpía de polimerización

ΔS_p = cambio en la entropía de polimerización

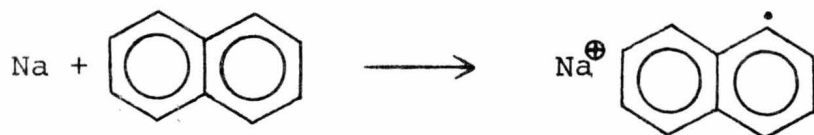
Cuando las condiciones de reacción son homogéneas y ésta transcurre a una temperatura suficientemente baja (menos 78°C), el polímero formado tendrá un grado de polimerización en número promedio calculable por

$$\bar{X}_n = 2(\text{moles de monómero}) / (\text{moles de iniciador}) \quad (2.3-1)$$

El factor 2 se debe a que la propagación se efectúa simultáneamente en dos centros activos.

2.3.1 Iniciación

En este trabajo, el iniciador empleado para la polimerización fue el complejo sodio-naftaleno en tetrahidrofurano (THF)



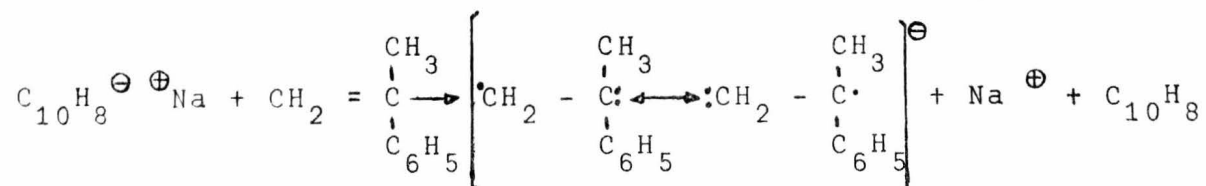
Las moléculas de disolvente están sin duda involucradas en esta reacción en la cual se transfiere un electrón del sodio al naftaleno. El hecho de que la transferencia del electrón -comparable al rompimiento de uno de los dobles enlaces del naftaleno y a la formación de un radical y un anión dentro de la misma molécula- no se presente en solución de benceno, por ejemplo, sugiere que la reacción sólo se desarrolla como resultado de la liberación de las grandes energías de solvatación.

La solución del complejo sodio-naftaleno es de un color verde intenso en presencia de sustancias que reaccionen con carbaniones. El compuesto existe predominantemente en la forma de pares iónicos en THF, teniendo el ion naftaluro características simultá-

neas de radical y anión. Por esta razón, al complejo se le refiere como radical-ion. Los resultados de la resonancia del spin del electrón del sodio-naftaleno, muestran la distribución simétrica del electrón en toda la molécula y que éste ocupa el orbital de antiunión de menor energía.

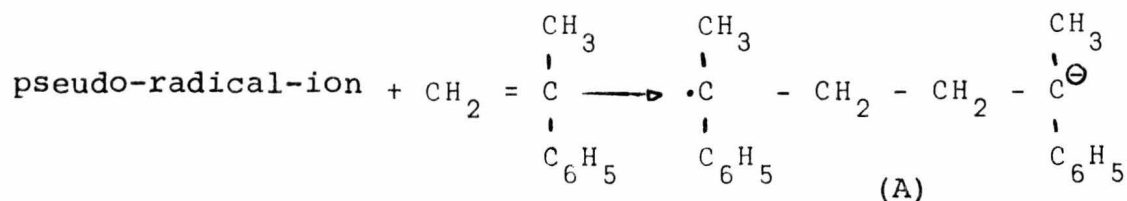
2.3.2 Propagación (8*)

Una de las propiedades más importantes del complejo sodio-naftaleno es su capacidad de transferir su electrón sobrante a otros hidrocarburos aromáticos, estableciéndose un equilibrio entre los iones aromáticos negativos y el hidrocarburo padre participantes. El α -metilestireno se cuenta entre esos hidrocarburos produciendo un pseudo-radical-ion:



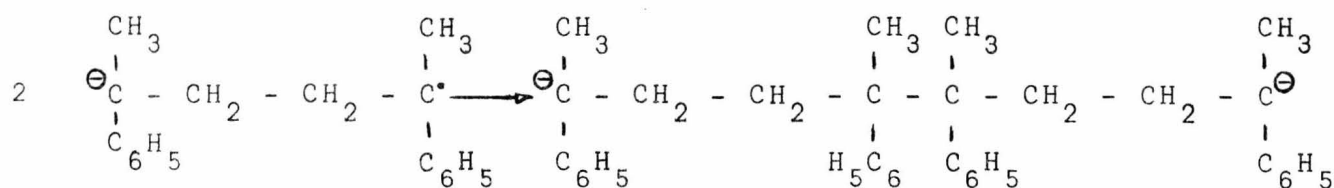
pseudo-radical-ion

De acuerdo a Szwarc et al (9*) esta especie continúa reaccionando para dar un radical-ion dimérico con la estructura (A)



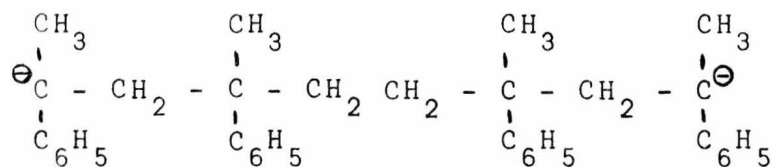
deducida gracias a que la carboxilación dio un ácido dicarboxílico de la composición correcta, y el estireno, bajo circunstancias similares, invariablemente dio ácido 2,5-difeniladípico. La recombinación

ción del radical-ion origina la formación de un dianión tetramérico más estable (B)

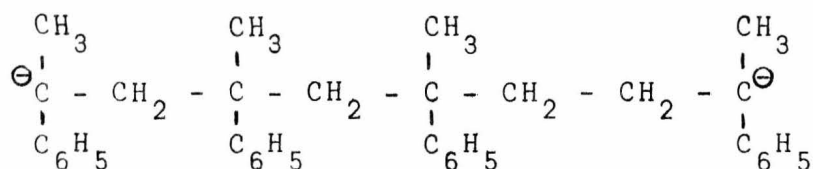


(B)

El tetrámero "viviente" se puede representar con diferentes estructuras como lo son (C), (D) y (B). Los tetrámeros (C) y (D) están en equilibrio con una cantidad de monómero diez veces mayor que la correspondiente para la estructura (B). (9*) El mismo Szwarc sugiere que las estructuras (C) y (D) son menos estables termodinámicamente que el tetrámero (B). Por lo tanto, los tetrámeros (C) y (D) se disocian de una manera más completa. Este es un punto todavía en discusión porque, siendo iónicas las estructuras (C) y (D) tienen átomos de carbón bencílico en los extremos y, en consecuencia, no son exactamente análogos al PAME. Además, deben existir fuertes interacciones entre los sustituyentes de los átomos centrales -C-C- en (B).

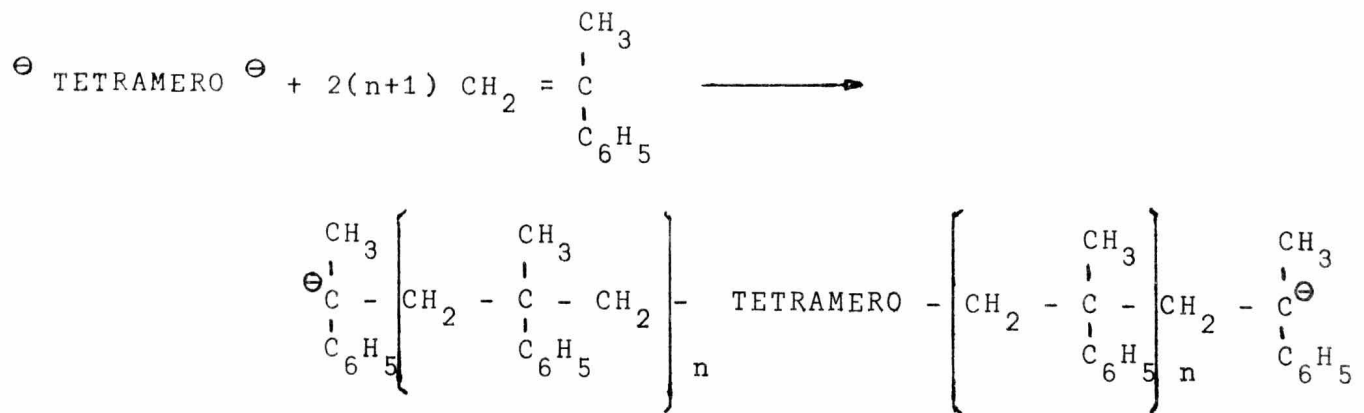


(C)

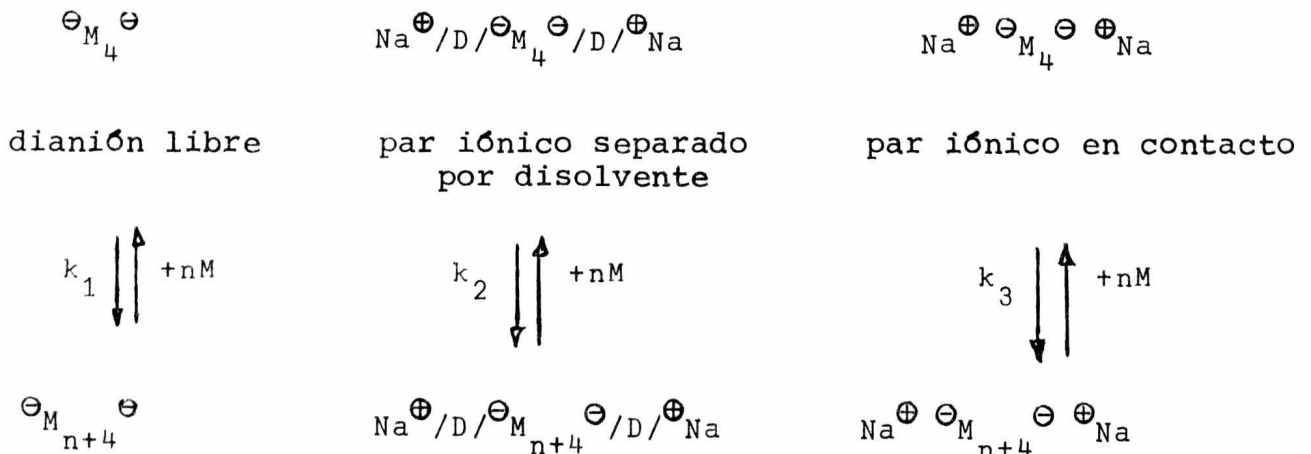


(D)

La estructura (B) parece ser la más estable. (10*) El tetrámero dianiónico reacciona por ambos extremos con moléculas de monómero dando una cadena "viviente". Esta etapa comienza la propagación de la reacción con otras moléculas.

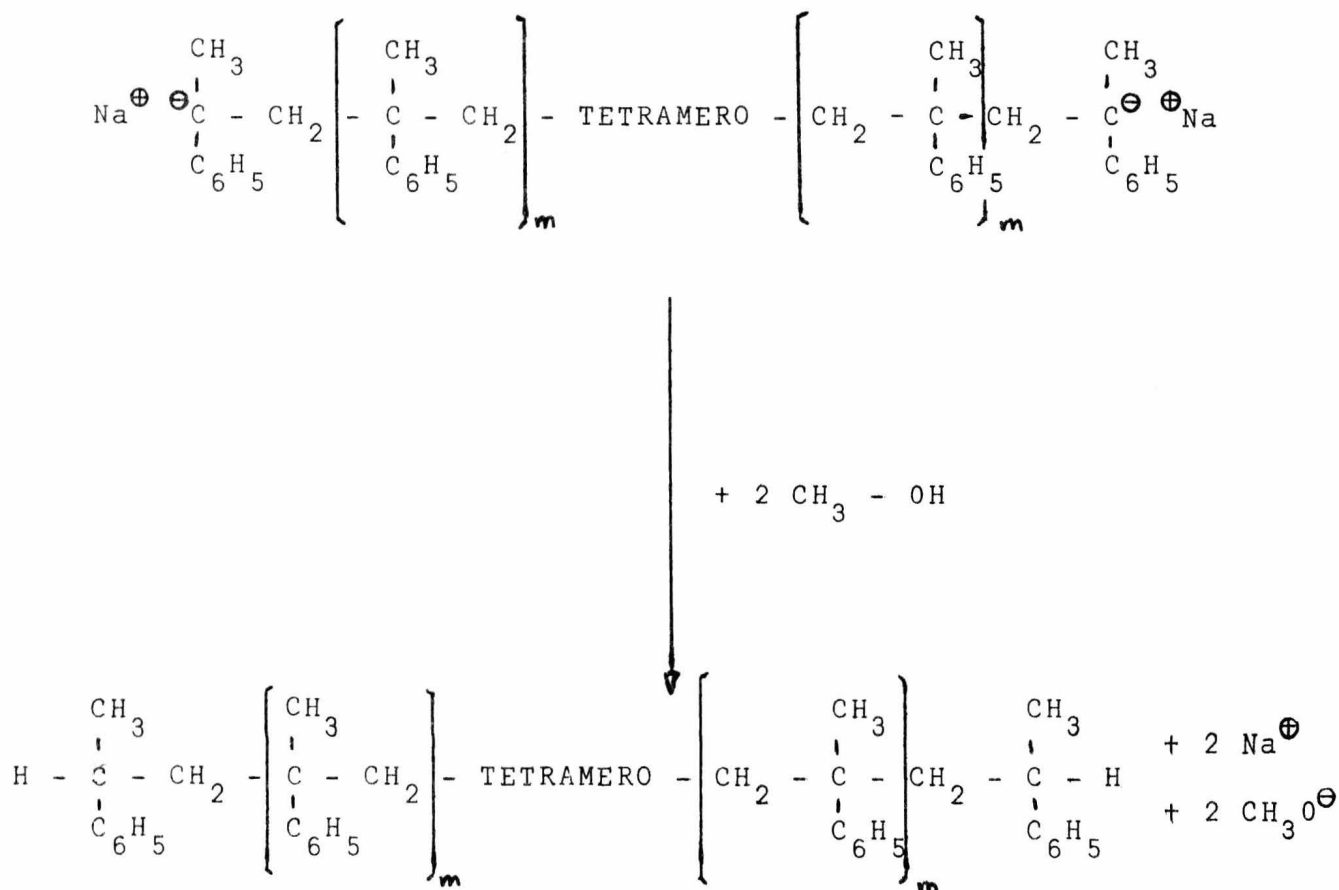


Investigaciones más cuidadosas han demostrado que el proceso de propagación es más complicado que el ilustrado anteriormente. Los extremos iónicos de las cadenas crecientes varían en su naturaleza. A saber, existe un equilibrio entre iones libres, pares iónicos en contacto y pares iónicos separados por el disolvente. (7*) Consecuentemente, la polimerización ocurre simultáneamente vía estas especies, con una velocidad de reacción diferente para cada caso.



2.3.3 Terminación

Al igual que el resto de las reacciones aniónicas, la poli-merización del α -metilestireno cuando es efectuada con reactivos - puros y bajo las condiciones señaladas (ver 2.2.1) conduce a un - sistema en donde la terminación no es generada por el sistema mis- mo, sino que por algún agente externo que desactive a los extremos crecientes de la cadena polimérica. Este tipo de polímeros se de- nomina "vivos". (10*) Un ejemplo de los agentes externos des- activadores de los polímeros "vivos" son los alcoholes. La - sustancia empleada en nuestra síntesis con el propósito de desacti- var fue el alcohol metílico. Las reacciones que ocurren pueden - ser expresadas como sigue:



2.4 Viscosimetría (3*) (11*) (12*) (14*) (15*)

Cuando una molécula se encuentra disuelta altera las propiedades de flujo del disolvente. La medida cuantitativa de este efecto en el flujo de soluciones a concentraciones bajas de polímero se denomina "viscosidad de solución diluida", y uno de los métodos que en forma rápida y sin necesidad de aparatos complicados le determina es la viscosimetría capilar.

Las investigaciones acerca de la viscosidad de dispersiones de coloides inorgánicos así como de soluciones de macromoléculas han demostrado que existe una relación entre el tamaño de la partícula, o respectivamente, de la molécula por una parte y la viscosidad por la otra. Aunque en la actualidad el método de viscosimetría es el más conocido para la determinación del peso molecular, no es un método absoluto ya que la viscosidad depende a la vez que del peso molecular, de otros factores como es la forma de las partículas disueltas. (13*) El método se basa en el conocimiento de que cuando a un líquido se le agrega una partícula, el líquido experimenta un aumento en su viscosidad, el cual es proporcional al volumen de la partícula agregada. En grupos poliméricos homólogos, el volumen de las macromoléculas aumenta regularmente con el peso molecular, siempre y cuando el disolvente sea el mismo y la temperatura permanezca constante. A partir de las medidas viscosimétricas puede determinarse el peso molecular cuando las leyes que rigen el aumento del volumen con relación al peso molecular son conocidas. Hasta la fecha el volumen de una -

macromolécula no se puede calcular teóricamente a partir de datos moleculares ya que dicho volumen está determinado a través del "efecto de esqueleto" de la cadena principal (ángulo de valencia, distancia de enlace entre los átomos de la cadena, impedimento de rotación mediante sustituyentes y "efectos de disolvente -interacción y termodinámica de las macromoléculas con el disolvente y entre sí). Sin embargo, para grupos poliméricos homólogos es posible establecer empíricamente una relación entre el parámetro de viscosidad $\{\eta\}$, el cual es una medida del volumen de la partícula, y el peso molecular. Este parámetro de viscosidad es el llamado "índice de Staudinger o viscosidad intrínseca", el cual se da en ml/g. Mediante su evaluación se determina el exceso de viscosidad de la solución con respecto al disolvente $\eta - \eta_0$ y se relaciona con la viscosidad η_0 del disolvente $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ y también con la concentración C de las moléculas disueltas $(\eta - \eta_0)/\eta_0 C$

De lo anterior se definen los siguientes términos:

viscosidad relativa $\eta_r = \eta/\eta_0$

viscosidad específica $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$

viscosidad específica reducida $\eta_{red} = \eta_{sr} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 C = \eta_{sp}/C$

viscosidad inherente $\eta_{inh} = 1/C \ln \eta_{red}$

viscosidad intrínseca $\eta = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh}$

La viscosidad específica reducida depende aún de la concentración ya que contiene al parámetro de interacción del soluto con el disolvente. Para poder calcular la contribución de la molécula libre es necesario extrapolar a la concentración cero del soluto.

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 C = \{\eta\} + k_H \{\eta\}^2 C + \dots \quad (2.4-1)$$

En la ecuación (2.4-1), k_H es la constante de Huggins, la cual representa una medida de qué tan bueno es el disolvente. En los llamados buenos disolventes el valor de la constante es de aproximadamente 0.3 - 0.4 y crece hasta llegar a valer de 1.0 y aún superiores a medida que el poder de solvatación del disolvente disminuye.

Los valores de la viscosidad pueden análogamente desarrollarse en series

$$\ln (\eta/\eta_0)/C = \{\eta\} \beta' C + \dots = \{\eta\} + (k_H - 0.5) \{\eta\}^2 C + \dots \quad (2.4-2)$$

$$(\eta - \eta_0)/C = \{\eta\} \beta'' C + \dots = \{\eta\} + k_H \{\eta\} (\eta - \eta_0)/\eta_0 + \dots \quad (2.4-3)$$

Las ecuaciones (2.4-1), (2.4-2), (2.4-3) dan en su valor límite ($C \rightarrow 0$) al índice de Staudinger $\{\eta\}$. Sin embargo, en la extrapolación gráfica, esta coincidencia se da cuando k_H alcanza el valor de 1/3. Un valor de k_H de esta magnitud se obtiene únicamente con buenos disolventes; con malos disolventes k_H presenta valores mayores de 1/3.

En los buenos disolventes (con exponente a de la ecuación 2.4-5 mayor de aproximadamente 0.6 - 0.7), el índice de Staudinger se puede calcular a través de mediciones en una sola concentración mediante la ecuación (2.4-4), siempre y cuando el valor de η/η_0 sea de aproximadamente 1.20.

$$\{\eta\} = \sqrt{2}/C \left\{ (\eta - \eta_0)/C - \ln(\eta/\eta_0) \right\} \quad (2.4-4)$$

El índice de Staudinger está relacionado con la ecuación de Staudinger modificada por Kuhn, Mark, Houwink

$$\{\eta\} = k \bar{M}_v^a \quad (2.4-5)$$

donde K y a son constantes dependientes del polímero, del disolvente y de la temperatura. (16*) \bar{M}_v es el promedio viscosimétrico del peso molecular. La constante K tiene comúnmente valores del orden de 5×10^{-1} ml/g. El exponente a está condicionado por la forma de la macromolécula y por su penetrabilidad por el disolvente.

En las esferas compactas (condición que es aproximada por las globulinas) el exponente a vale 0, en las barritas (por ejemplo, el virus del mosaico de tabaco) $a = 2$.

Las macromoléculas sintéticas existen en la mayoría de los casos en forma de ovillos, en este caso el exponente a vale 0.5 si es que el volumen de exclusión es cero y el ovillo no se encuentra penetrado por el disolvente (condiciones θ). Si el ovillo ha sido totalmente penetrado por el disolvente y tiene un volumen de exclusión finito, se da -para este caso extremo- un valor de $a = 2$. En los ovillos reales el exponente a toma valores entre 0.5 y 0.9.

Para la gran mayoría de los sistemas empleados vienen reportados en la literatura (16*) los parámetros K y a para la ecuación (2.4-5). Estos se determinan en forma empírica mediante el cálculo simultáneo del índice de Staudinger y del peso molecular en grupos poliméricos homólogos con distribución de pesos moleculares estrecha.

2.4.1 Viscosimetría capilar

Es poco práctico medir la viscosidad de un fluido colocándolo entre dos placas planas paralelas. Un método alternativo para

que el fluido esté bajo la acción de una fuerza tangencial y por lo tanto, produciendo un gradiente de velocidad, consiste en hacerle descender mediante una fuerza (presión) a través de un capilar de diámetro uniforme. El líquido fluirá más rápidamente en el centro que en las paredes, provocando así un gradiente de velocidades a través del radio del capilar. La ecuación de Poiseuille (2.4.1-1) que describe el flujo en el capilar se dedujo haciendo las suposiciones siguientes: a) El capilar es lo suficientemente largo como para que los efectos terminales puedan ser despreciados; * b) No hay componentes radiales ni tangenciales de la velocidad; c) El flujo sucede a régimen permanente; d) Prevalecen condiciones isotérmicas; e) La velocidad en la pared del capilar es cero; f) No existen fuerzas externas; g) El fluido es incompresible; h) El flujo es newtoniano.

$$-\eta(dv/dr) = \eta r^2 \Delta P / 2 \eta r L = \Delta P r / 2 L = f / A \quad (2.4.1-1)$$

La fuerza por unidad de área que actúa sobre el fluido a lo largo del capilar cilíndrico de diámetro uniforme es igual al

* En la práctica, el tiempo de flujo debe ser corregido a consecuencia del efecto Hagenbach. Dicho efecto considera las corrientes y anomalías (adsorción) que se forman a la salida del capilar ya que las leyes de Hagen-Poiseuille son válidas para capilares infinitamente largos. El tiempo corregido se obtiene

$$t_H = t - (0.12 / K_H) t = t - \Delta t \quad (2.4.1-2)$$

K_H es una constante del viscosímetro.

producto de la presión diferencial en el capilar, P , y el área de la sección transversal del capilar de radio R , dividida entre el área donde se ejerce la fuerza, en este caso, el área de la superficie de las paredes del tubo de longitud L . Así, dv/dr es el gradiente de velocidad en el punto r del radio.

La expresión (2.4.1-1) para flujo capilar, obtenida por Poiseuille, muestra que la relación de esfuerzo (al corte) es directamente proporcional a r y ΔP e inversamente proporcional a L y η . El signo negativo indica que el esfuerzo es opuesto a la dirección del flujo. Si la ecuación referente es integrada a las condiciones en la frontera de velocidad cero en las paredes ($r = R$), la velocidad en el centro estará dada por

$$v_{\max} = \Delta P R^2 / 4\eta L \quad (2.4.1-3)$$

El volumen total, V , descargado en t segundos (tiempo de flujo) es

$$V = \int_{r=0}^{r=R} v t^2 \pi r dr = \pi \Delta P R^4 t / 8\eta L \quad (2.4.1-4)$$

Rearreglando a la ecuación (2.4.1-4) resulta

$$\eta = \pi \Delta P R^4 t / 8VL = Kt \quad (2.4.1-5)$$

Siendo la constante K dependiente de la geometría del capilar y de la presión ΔP . Si el capilar se llena por un bulbo conteniendo un fluido de densidad ρ y a éste se le permite fluir por la acción de su propio peso, la presión diferencial es igual a

$$\Delta P = \langle h \rangle \rho g \quad (2.4.1-6)$$

donde $\langle h \rangle$ es la altura (cabeza) hidrostática promedio, y g la cons

tante gravitacional. De este modo, la ecuación (2.4.1-6) puede expresarse más sencillamente como

$$\eta = K' \rho t \quad (2.4.1-7)$$

con K dependiendo exclusivamente de la geometría del viscosímetro capilar.

La ecuación (2.4.1-7) debe ser modificada al considerar dos fenómenos importantes: uno resultante de los problemas de efectos terminales en la descarga al final del capilar, y el otro por el hecho de que la disipación de la fuerza que actúa sobre el fluido no origina del todo un patrón de comportamiento viscoso (reflejado en el perfil de velocidades en el capilar), sino que imparte parcialmente una energía cinética a las moléculas. Cuando estos dos efectos son considerados, la ecuación (2.4.1-7) se transforma en

$$\eta = \frac{\pi R^4 \langle h \rangle g \rho t}{8V(L+nR)} - \frac{mV\rho}{8\pi(L+nR)t} \quad (2.4.1-8)$$

donde la cantidad $L+nR$ (una extensión efectiva de L en nR) proviene de la corrección por los efectos terminales, y el segundo término - cuantifica las transformaciones a energía cinética. Las dos nuevas constantes (coef.) han sido determinadas independientemente para viscosímetros capilares siendo sus valores cercanos a la unidad.

Para motivos prácticos o experimentales la ecuación (2.4.1-8) puede reducirse a la forma

$$\eta = \alpha \rho (t - \beta/\alpha t) \quad (2.4.1-9)$$

donde α y β son constantes para un viscosímetro capilar dado determinadas por procedimientos de calibración. (17*) (18*)

De la ecuación (2.4.1-9) y de la definición de viscosidad relativa

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{\alpha\rho}{\alpha\rho_o} \left(\frac{t - \frac{\beta}{\alpha t}}{t_o - \frac{\beta}{\alpha t_o}} \right) \quad (2.4.1-10)$$

Cuando la relación de las densidades (ρ/ρ_o) es cercana a la unidad y el tiempo de flujo es grande comparado con $\beta/\alpha t$, entonces la ecuación (2.4.1-10) puede reducirse a su forma más simple

$$\eta_r \approx t/t_o \quad (2.4.1-11)$$

Con estas aproximaciones, la viscosidad relativa se obtiene midiendo los tiempos de flujo de la solución (t) y del disolvente (t_o).

Para determinar la viscosidad intrínseca, $\{\eta\}$, η_{sp}/C o $\ln(\eta_r/C)$ debe ser extrapolado a la concentración cero. Expresiones empíricas para la extrapolación a dilución infinita son:

$$\eta_{sp}/C = (\eta_r - 1)/C - \{\eta\}(1 + k_1\{\eta\}C + k_1'(\{\eta\}C)^2 + \dots) \quad (2.4.1-12)$$

$$\ln\eta_r/C = \{\eta\}(1 + k_2\{\eta\}C + k_2'(\{\eta\}C)^2 - \dots) \quad (2.4.1-13)$$

donde $k_1 - k_2 = 1/2$ y $k_2 - k_1 + k_1' = 1/3$

En análisis de precisión donde los datos son del todo confiables, estas últimas ecuaciones pueden ser empleadas completas y sin reserva: no obstante, la práctica rutinaria sólo hace uso de los dos primeros términos del lado derecho de la igualdad. Los primeros en hacerlo de este modo dieron sus nombres a las expresiones resultantes, así pues se tiene:

$$\eta_{sp}/C = \{\eta\} + k_1 \{\eta\}^2 C \quad \text{ec. de Huggins} \quad (2.4.1-14)$$

$$(\ln \eta_r)/C = \{\eta\} + k_2 \{\eta\}^2 C \quad \text{ec. de Kraemer} \quad (2.4.1-15)$$

Estas expresiones truncadas de las ecuaciones (2.4.1-12) y (2.4.1-13) son útiles sólo cuando una gráfica de η_{sp}/C o $\ln \eta_r/C$ - contra C es lineal. Es bastante común el encontrar curvaturas en la gráfica cuando la η_r es > 1.8 ó < 1.2 . En el extremo más alto, la curvatura resulta por los efectos de concentración de segundo orden, y en el más bajo, debido muy frecuentemente a la adsorción del polímero en las paredes del capilar o bien a tiempos inexactos. En disolventes buenos, aquellos con baja entalpía de mezclado, k_1 toma un valor de $1/3$ (ver 2.4).

Finalmente, se ha hecho práctica común el utilizar las ecuaciones (2.4.1-14) y (2.4.1-15) para graficar datos y extrapolarlos hasta interceptar las ordenadas y leer $\{\eta\}$. Tal procedimiento ha dado buenos resultados pero, a la vez, ha demostrado tener limitaciones especialmente cuando k_1 es $1/2$ o mayor.

3. PARTE EXPERIMENTAL SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PAME

3.1 Purificación de reactivos

Monómero

Las impurezas más comunes en el α -metilestireno son la humedad y el estabilizador (naftil-amina, hidroquinona).

En un recipiente de vidrio se trató al monómero con una pequeña cantidad de hidruro de calcio anhidro con objeto de eliminar las trazas de humedad. El proceso se prolongó por un mínimo de 48 horas. Al término de este periodo, el monómero se extrajo con una jeringa para ser medido y finalmente inyectado en el reactor de polimerización a través de un tapón de hule en (2) (ver figura II). El monómero no fue liberado de su estabilizador.

Disolvente

El disolvente, tetrahidrofurano, contiene como impurezas principales oxígeno disuelto, dióxido de carbono, peróxidos y humedad de las que fue desprovisto al ser tratado en el equipo mostrado en la figura I empleando la secuencia siguiente: los matraces (F) y (J) fueron flameados* y conectados al resto del equipo por donde se hizo circular nitrógeno. Aumentando un poco este flujo de tal forma que se creara una sobrepresión en el interior del sistema, se procedió a sustituir al tapón de vidrio en (2) por uno de hule a través del cual se inyectaron 300 ml del disolvente. Hecho esto, -

* Ver técnica de flameado.

se restituyó al tapón original (de vidrio) en (2) para abrir ahora la boca (5) de (J) e introducirle proporciones estequiométricas de sodio y naftaleno. Se cerró (5), se disminuyó el flujo de nitrógeno y se inició la destilación del disolvente. Cuando se hubieron recogido 200 ml aproximadamente de condensado, el calentamiento - fue suspendido y, causando una nueva sobrepresión dentro del sistema, se llenó un globo colocado en la válvula (5) abriendo su llave de paso a la vez que se cerraba aquélla en (4). En este momento - el matraz (J) se aisló del resto del equipo colocándole un tapón - de vidrio en (6). La mezcla se dejó en agitación durante la noche para permitir la formación de solución de iniciador caracterizada por una coloración verde intensa que manifiesta la presencia del - complejo sodio-naftaleno y en consecuencia, la desaparición total de impurezas en el disolvente. La solución así formada fue sometida a una nueva destilación de cuyo condensado (THF libre de impurezas) se tomó una pequeña porción que se hizo reaccionar con yoduro de potasio para comprobar que el disolvente estuviese libre de peróxidos. En caso de existir éstos, la muestra de THF adquiere una coloración amarillenta.

Asimismo, el destilado fue sometido a una prueba de humedad al agregársele una pequeña porción de sodio metálico desprovisto de su cubierta de óxido.



La ausencia de burbujas indicó que el disolvente estaba seco.

Nitrógeno

El gas comercial se hizo pasar por mallas moleculares (de

4 Å) para eliminar trazas de humedad. Después se circuló a través de BTS, un catalizador de BASF a base de óxido de cobre para eliminar oxígeno, monóxido y dióxido de carbono; y finalmente se pasó por pastillas de hidróxido de sodio para alcanzar la completa eliminación de la humedad que pudiera aún estar contenida en el gas.

Naftaleno

El naftaleno para usos de escintilación de Merck se empleó directamente en la síntesis del iniciador y en la purificación del disolvente.

Sodio

El sodio se almacenó en ciclohexano. En el momento de ser utilizado, se limpió sumergiéndole en THF destilado en donde fue liberado de su recubrimiento de óxido, cortado y pesado.

3.2 Técnica de flameado

Todos los matraces y reactores de vidrio usados en la preparación de iniciador, en la purificación de disolvente y en las reacciones de polimerización se sometieron al tratamiento descrito a continuación: a) Lavado con mezcla crómica ligeramente caliente (50°C) para eliminar residuos de materia orgánica; b) Enjuague con abundante agua destilada; c) Arrastre del agua con acetona; d) Secado en un horno a 150°C durante tres minutos aproximadamente; e) Cuando, después de haber sido sacado del horno, el reactor o la parte de vidrio se hubo enfriado un poco, se le acoplaron las válvulas y tapones de vidrio correspondientes (por ejemplo, referimos la téc

nica de flameado al reactor de polimerización -figura II- en el en tendimiento de que su aplicación a las distintas partes de vidrio es muy similar); f) El reactor se conectó a la línea de vacío - - (0.1 mm Hg) por la válvula (1) y fue flameado por espacio de unos cuantos minutos para alcanzar en lo posible la ausencia de humedad. Al mismo tiempo que se suspendió el flameado, fue cerrada la llave de la válvula (1) y desconectada la línea de vacío; g) Después de esto, se permitió un enfriamiento paulatino del reactor o recipien te de vidrio hasta la temperatura ambiental para luego, con nitrógeno purificado (según 3.1)-contenido en un globo conectado en (1)-nivelar la presión interna con la externa.

3.3 Síntesis y titulación del iniciador

El equipo mostrado en la figura I se usó tanto en la purificación del disolvente como en la preparación del iniciador. Aunque ambos procesos son bastante parecidos, a continuación se describe el método para sintetizar al complejo sodio-naftaleno.

A través de la válvula (1) se introdujo nitrógeno al siste ma por donde fluyó hasta salir por la válvula (4) pasando por la trampa (L) en donde salió al exterior. Aumentando el flujo de gas se creó una sobrepresión en el sistema necesaria para: cambiar tapones -vidrio por hule- en (2), inyectar en (F) una primera solución de iniciador (véase purificación del disolvente), reponer al tapón de vidrio en (2) y depositar en (J) a través de (5) el sodio y naftaleno necesarios para la síntesis del iniciador. Logrado es to, el flujo de nitrógeno se suspendió para evitar el riesgo de in

troducir contaminantes al sistema. En este momento, la destilación fue iniciada haciendo circular agua por el refrigerante (I) y calentando la solución de iniciador en (F) con la mantilla (G) controlada por el reóstato (E). La operación transcurrió hasta haber recogido entre 80 y 100 ml de THF condensado en (J). Finalmente, se hizo circular una corriente considerable de nitrógeno por el matraz (J) de (5) a (4) para aislarlo del sistema colocándole un tapón de vidrio en (6). Las válvulas (4) y (5) se cerraron a la vez que se suspendió el flujo del gas y la mezcla se dejó en agitación durante la noche protegida de la luz (previniendo con ello la formación de peróxidos). La coloración propia del complejo en solución indicaba su presencia.

Al calcular las cantidades de cada reactivo para los distintos iniciadores sintetizados se consideró un 10 p/o de exceso de naftaleno para tener la certeza de que todo el sodio reaccionase. Las soluciones de iniciador se prepararon variando dichas cantidades de sodio y de naftaleno, pero conservando la estequiometría, para mantener variable la normalidad. La cantidad de sodio-naftaleno puede determinarse por titulación con ácido (por ejemplo HCl 0.1 N) usando fenolftaleína como indicador. Este procedimiento no distingue entre el complejo sodio-naftaleno y otros compuestos de sodio disueltos o suspendidos en solución; sin embargo, si el disolvente empleado en la preparación del complejo fue cuidadosamente purificado, la titulación da una buena aproximación del contenido de sodio-naftaleno.* (El error por medición puede considerarse como constan

* Se ha hecho la suposición de que la reacción entre el Na y el naftaleno procede en forma cuantitativa.

te para toda determinación.)

Para la titulación, se efectuó un cambio de tapones -vidrio por hule- en (5) de (J) adaptando un globo lleno de nitrógeno purificado en (4) con el fin de impedir la entrada de aire al sistema - en la sustitución. Tres muestras de 5 ml de solución cada una fueron extraídas del reactor (J) a través de (5), vertidas en un matraz Erlenmeyer de 50 ml, disueltas en aproximadamente 25 ml de agua destilada en donde se les agregaron 2 ó 3 gotas de una solución al 1% de fenolftaleína en alcohol y tituladas con una solución decimonormal de ácido clorhídrico.

3.4 Síntesis de poli(α -metilestireno)*

Una vez purificados los reactivos y después de haber limpiado y flameado de acuerdo a las especificaciones descritas al reactor mostrado en la figura II, se procedió de la siguiente manera:

- a) En la válvula (1) fue adaptado un globo con nitrógeno, se abrió la llave de paso (1) con objeto de tener una corriente de gas en el momento de efectuar la sustitución del tapón de vidrio en (2) por uno de hule;
- b) Del recipiente contenedor y valiéndose de una jeringa, se extrajo el volumen necesario de monómero procurando no crear turbulencias que pudiesen dispersar al hidruro de calcio sedimentado. Esta porción se inyectó al reactor por (2) manteniendo siempre - al globo con nitrógeno en (1) para compensar el incremento de la presión debido a los volúmenes de gas desplazado;

* En la tabla II se reportan los volúmenes de reactivos empleados en las diferentes síntesis; en tanto que en la tabla III se señalan los parámetros i, j, k de síntesis según la matriz original (ver - 1.2).

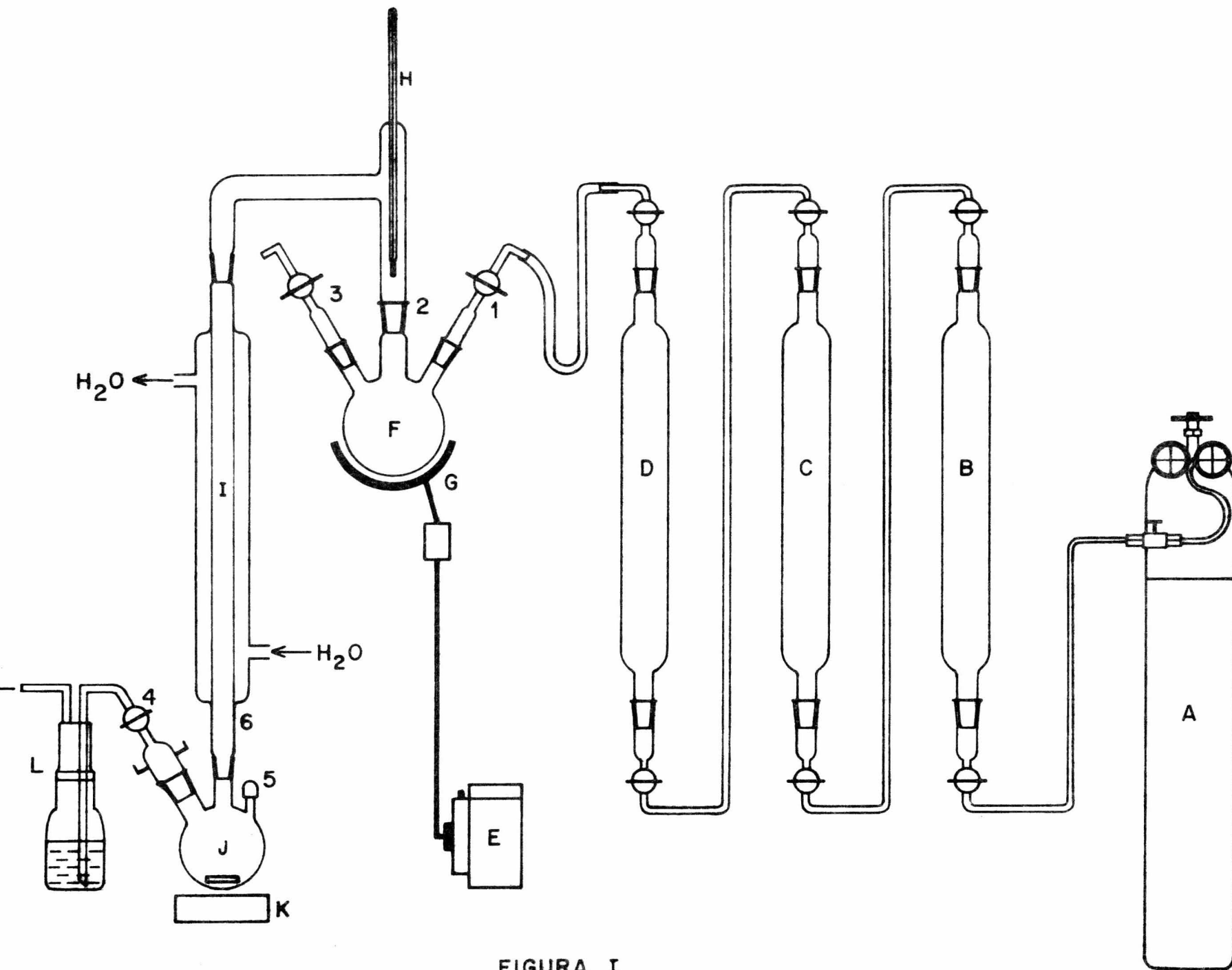


FIGURA I
EQUIPO PARA LA PURIFICACION DE THF Y LA SINTESIS DE INICIADOR

DESCRIPCION DE LA FIGURA I

- (A) Tanque de nitrógeno
- (B) Columna de mallas moleculares
- (C) Columna de BTS
- (D) Columna de hidróxido de sodio
- (E) Reóstato
- (F) Matraz de 3 bocas
- (G) Mantilla de calentamiento
- (H) Termómetro
- (I) Refrigerante
- (J) Matraz de 3 bocas o reactor para síntesis de iniciador
- (K) Agitador magnético
- (L) Trampa de aceite

- c) El disolvente fue extraído con una jeringa de su matraz con tenedor no sin antes haber efectuado el cambio de tapones - adecuado conforme al procedimiento varias veces señalado - con anterioridad. Previamente, al disolvente fresco y destilado se le ha añadido iniciador hasta mantener una muy ligera coloración verde (la presencia de un tenue tono verde garantiza la ausencia de humedad y peróxidos). Así, el THF fue inyectado al reactor por (2);
- d) Cada reactor de la serie se colocó en un baño a temperatura constante de 40°C donde la solución monómero-disolvente alcanzó la homogeneidad para lo cual fue necesario permitir - que la temperatura de la solución se igualase con la del baño;
- e) El complejo sodio-naftaleno que fue mantenido en constante agitación y a cuyo recipiente previamente le había sido sustituido el tapón de vidrio por otro de hule, fue tomado con una jeringa a través del tapón de hule en (5) del matraz - (J) (figura I) para inyectarse al reactor de polimerización por el tapón de hule en (2). La difusión del complejo en la solución monómero-disolvente va originando la formación de unidades activas (tetrámeros: primera etapa de la polimerización) que le dan un color rojo muy intenso a la mezcla - reaccionante. La temperatura en el reactor evita que los - tetrámeros continúen aumentando su grado de polimerización;
- f) Se realizó un nuevo cambio de tapones en (2) -hule por vidrio-, la válvula (1) fue cerrada y el globo retirado. Los

TABLA II

RELACION DE VOLUMENES DE REACTIVOS EMPLEADOS
EN LA SINTESIS DE LAS MUESTRAS DE PAME*

AME (ml)	I (ml)	D (ml)	V _T (ml)
15	4	0.00	19.00
15	5	3.75	23.75
15	6	7.50	28.50
15	7	11.28	33.28
15	8	15.00	33.00
15	9	18.75	42.75

AME: α -metilestireno

I: Iniciador (complejo sodio-naftaleno)

D: Disolvente (THF)

V_T: Volumen total de mezcla

* En todas las triadas de parámetros ijk se emplearon las mismas cantidades reportadas en la tabla II.

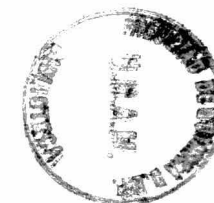


TABLA III

VALORES DE LOS PARAMETROS USADOS EN LA SINTESIS DE LAS MUESTRAS DE PAME

Subíndice	$i \left(\frac{\text{mol/l}_M}{\text{mol/l}_M} \right)$	$j \text{ (mol/l}_M)$	K (°C)
1	2.3607	0.0421	-78
2	1.0792	0.08526	-78
3	0.6994	0.1115	-78
4	0.5165	0.1498	-78
5	0.4105	0.1557	-78
6	0.3402	0.1922	-78

i: Relación monómero-disolvente

j: Concentración del iniciador (complejo sodio-naftaleno)

k: Temperatura de síntesis

reactores de la serie fueron sumergidos en nitrógeno líquido con el objeto de bajar rápidamente la temperatura y aumentar con ello la viscosidad de la mezcla y consecuentemente reducir su presión de vapor. En ese momento la válvula (1) se conectó a la línea de vacío y fue abierta. Después de aproximadamente 10 minutos, la mayor parte del nitrógeno y aire presentes en el sistema habían sido desalojados. La válvula fue cerrada y desconectada de la línea de vacío;

- g) Los 6 reactores fueron sepultados en una mezcla de acetona-hielo seco (temperatura de menos 78°C) preparada de antemano en donde permanecieron un mínimo de 18 horas;
- h) Al cabo de ese lapso, se efectuó un nuevo cambio de tapones -hule por vidrio- en la entrada (2) del reactor y con una jeringa se inyectaron 2 ml de metanol. (El metanol desactiva a las cadenas "vivientes" lo que se nota con la desaparición del color rojo de la mezcla) (ver 2.3.3). Toda esta operación se hizo manteniendo a los reactores en el baño de hielo seco-acetona para evitar depolimerizaciones prematuras;
- i) Los reactores se sacaron de su baño de temperatura constante a -78°C para ser sumergidos en otro a 30°C con el fin de disminuir la viscosidad y facilitar así la difusión del metanol en toda la mezcla;
- j) La solución polimérica resultante fue goteada lentamente sobre metanol vigorosamente agitado. La relación solución polimérica/alcohol metílico fue de $1/8$. De esta forma el polímero fue precipitado para ser recuperado posteriormente por filtración;

- k) El polímero filtrado fue disuelto en tolueno, reprecipitado en metanol y nuevamente filtrado para ser, en última instancia, - secado en un horno de vacío a 50°C durante 24 horas. El polímero resultante de todo el proceso es un polvo blanco.

3.5 Caracterización del PAME

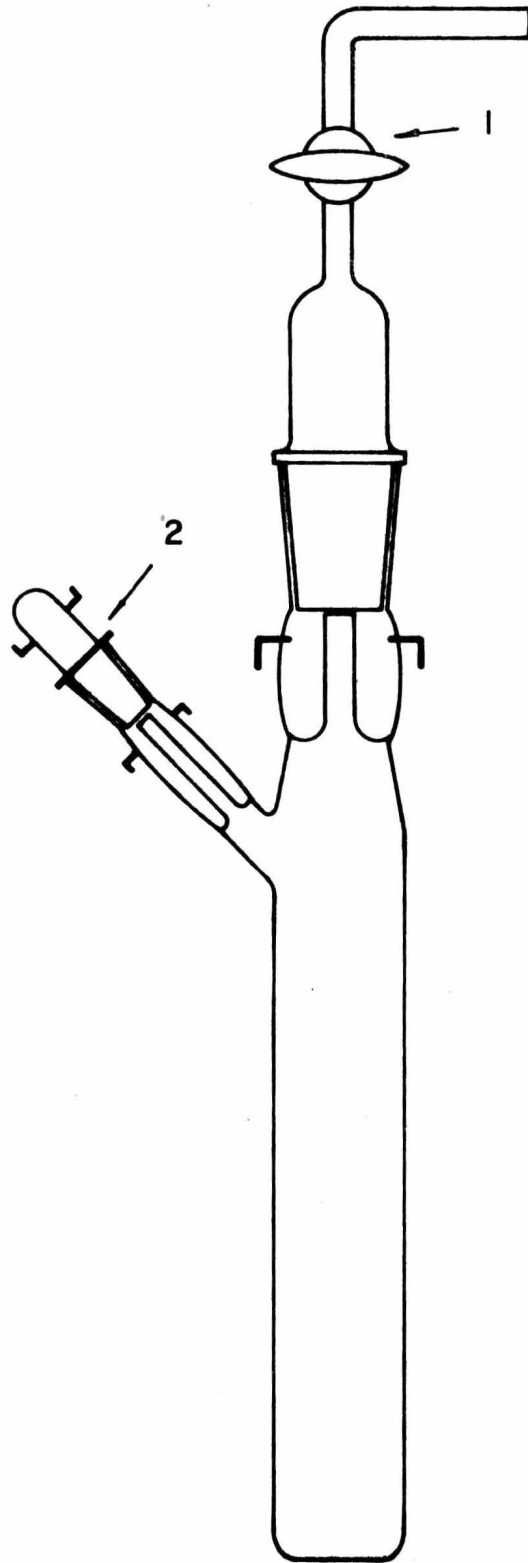
Determinación del peso molecular viscosimétrico

Las viscosidades de las soluciones y del disolvente puro - fueron medidas con un viscosímetro tipo Ubbelohde (figura III). El capilar del viscosímetro fue seleccionado considerando que el tiempo de flujo para el disolvente puro fuese de alrededor de 100 seg.

Las soluciones se preparan con disolventes adecuados para - el polímero. Su punto de ebullición no debe ser muy bajo con el - objeto de evitar errores debidos a la evaporación. Para las muestras sintetizadas de PAME se utilizó tolueno como disolvente.

De cada una de las muestras del polímero (PAME) se prepararon 5 soluciones a concentraciones diferentes elegidas de tal modo que la más pequeña de ellas diese una viscosidad relativa (η/η_0) - aproximadamente igual a 1.2. Cuando se tienen valores más bajos - de (η_r) tienen lugar desviaciones de la ecuación (2.4-1) manifestándose en la mayoría de los casos en valores de la viscosidad reducida η_{red} demasiado altos aunque también a veces demasiado bajos.

Se ha supuesto por la mayoría de los autores que este fenómeno es originado por efectos de absorción en las paredes del capilar, sin embargo, se discute también el esponjamiento del ovillo -



hc

FIGURA II - REACTOR DE POLIMERIZACION

polimérico en solución muy diluida y los efectos de la rugosidad de la superficie del capilar en el viscosímetro.

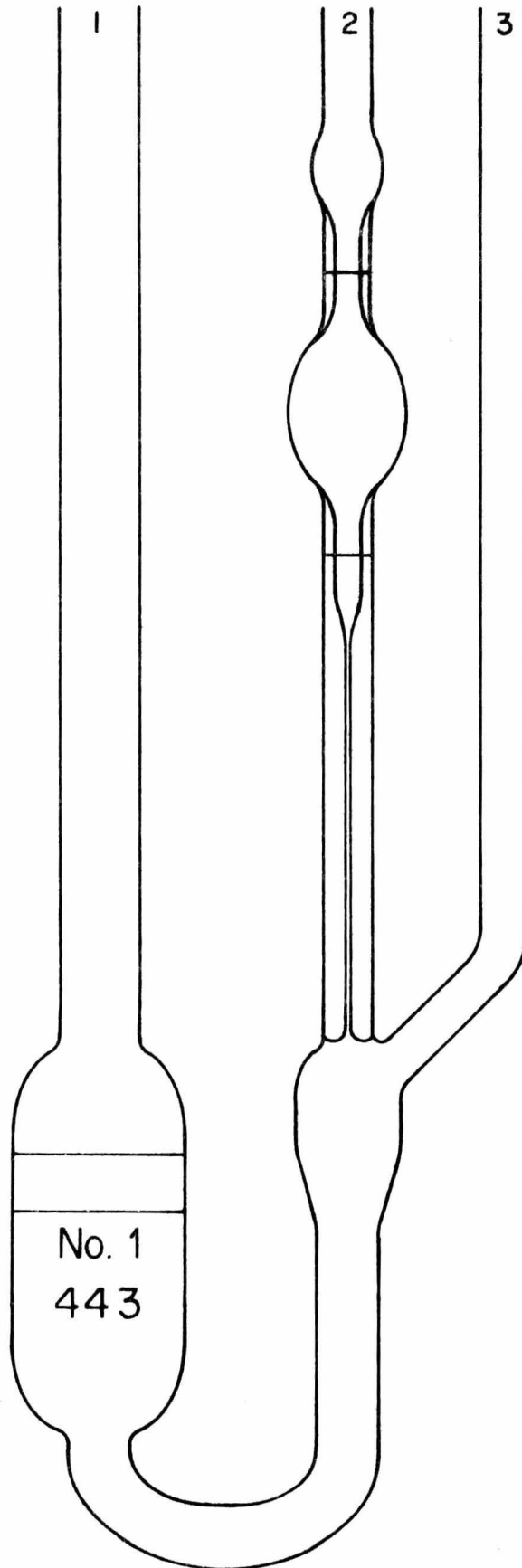
Las otras concentraciones fueron preparadas en tal forma que el grado de concentración superior fuera cuando menos el doble del rango de extrapolación. Esto es: si la viscosidad relativa η_r es de 1.2 a una concentración de 2×10^{-3} g/ml, entonces el grado de concentraciones variará de 0.2 p/o a 0.6 p/o. Las concentraciones se dan en gramos de sustancia por mililitros de solución terminada.

La disolución de las muestras de PAME en tolueno requirió de un mínimo de 24 horas.* El ajuste del volumen de estas soluciones se hizo en matraces volumétricos de 25 ml a la temperatura de medición viscosimétrica (30°C en este caso) con ayuda de un termostato.

De acuerdo a nuestra experiencia las concentraciones de 1 a 10 g/1000 ml dieron buenos resultados en las determinaciones viscosimétricas.

El método seguido en la elaboración de soluciones consistió en pesar las muestras sobre papel aluminio, pasarlas al matraz volumétrico arrastrando los restos presentes en el papel con disolvente (de este modo se establecía una diferencia mínima por pérdidas al trasvase), agregar 2/3 de tolueno y aforar el

* La disolución de sustancias macromoleculares puede a veces requerir de varios días aun cuando se trabaje a temperaturas ligeramente elevadas.



hc

FIGURA III
VISCOSIMETRO TIPO UBBELOHDE

contenido del matraz controlando la temperatura (constante a 30°C) con un termostato.

Al cabo de un día de disolución, las viscosidades de las soluciones podían medirse asegurándose que la mezcla estuviese homogénea, lo cual se verificaba cuando los tiempos de flujo para cada concentración fueran constantes. Antes de la medición, el viscosímetro era limpiado con ácido nítrico fumante y después secado (según especificaciones de la ASTM) (17*) (18*).

El viscosímetro se opera de la manera siguiente:

- a) Por la entrada del brazo (1) (figura III) se vierte un poco -3 a 5 ml- del disolvente o solución en cuestión para enjuagar todas las paredes internas, principalmente las del capilar. Esta porción se desecha;
- b) Se agrega la cantidad suficiente de solución o disolvente que alcance el nivel marcado entre las dos señales del bulbo del brazo (1);
- c) Tapando la boca en (3) y valiéndose de una perilla, se hace subir la solución por el conducto (2) hasta que se llene la mitad de su bulbo más elevado. Simultáneamente, se retira la perilla de (2) y se destapa el orificio en (3). El tiempo de flujo se mide como el tiempo que tarda en pasar la solución entre las dos marcas del conducto (2). La determinación del tiempo de flujo debe repetirse cuando menos 3 veces para cada concentración. Los datos así obtenidos deben fluctuar en un rango máximo de $\pm 0.2\%$.

En la tabla IV se expone un ejemplo de los cálculos para llegar al valor del peso molecular viscosimétrico. En primer término se evalúa el tiempo promedio de flujo a partir de los tiempos de flujo experimentales. Aquél se corrige por el efecto Hagenbach y el valor encontrado, junto con el correspondiente al del disolvente puro, son relacionados para encontrar la viscosidad específica η_{sp} que multiplicada por el inverso de la concentración resulta ser la viscosidad específica reducida o viscosidad reducida $\eta_{sr} = \eta_{red}$. Este último valor se grafica contra la concentración obteniéndose una recta (ver figura IV). La recta así obtenida se extrapola a concentración cero en donde se lee el valor del índice de Staudinger o viscosidad intrínseca $\{\eta\}$ que aparece en la relación de Mark, Houwink y Kuhn (ver ecuación 2.4-5). Conociendo las constantes experimentales (K, a) de esta ecuación y la viscosidad intrínseca del sistema polímero/disolvente/temperatura dado, es posible determinar el peso molecular viscosimétrico de la muestra en consideración.

En el ejemplo expuesto se obtuvo, de acuerdo con la figura IV, un índice de Staudinger $\{\eta\} = 8.70 \text{ ml/g}$ y puesto que las constantes K y a valen: $K = 10.8 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$, $a = 0.71$, el peso molecular (\bar{M}_v) calculado por este método es de 12370.

TABLA IV

EJEMPLO DE CALCULOS PARA UNA DETERMINACION VISCOSIMETRICA

Sustancia: Poli(α -metilestireno)

Disolvente: Tolueno

Temperatura: 30°C

Viscosímetro: Ubbelohde

$K_H = 9.1866 \times 10^{-3}$

Muestra	Concentración (g/ml) $\times 10^3$	Tiempo(t) (seg)	tK_H	$0.12/tK_H$	$t-t_H$ (seg)	η_s	η_r (ml/g)
Disolvente	0.000	68.0	0.624	0.192	67.808	0.0000	-----
C ₁	1.992	69.2	0.635	0.188	69.012	0.0177	8.885
C ₂	4.032	70.6	0.648	0.185	70.415	0.0384	9.523
C ₃	6.016	71.8	0.659	0.182	71.618	0.0561	9.325
C ₄	8.008	73.2	0.672	0.178	73.022	0.0768	9.590
C ₅	10.004	74.6	0.685	0.175	74.425	0.0975	9.746

$$\lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sr} = \{\eta\}$$

$$C \rightarrow 0$$

$$K = 10.8 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$$

$$a = 0.71$$

$$\{\eta\} = K \bar{M}_v^a$$

$$\log \{\eta\} = \log K + a \log \bar{M}_v$$

$$\log \bar{M}_v = 4.0922 ; \bar{M}_v = 12370$$

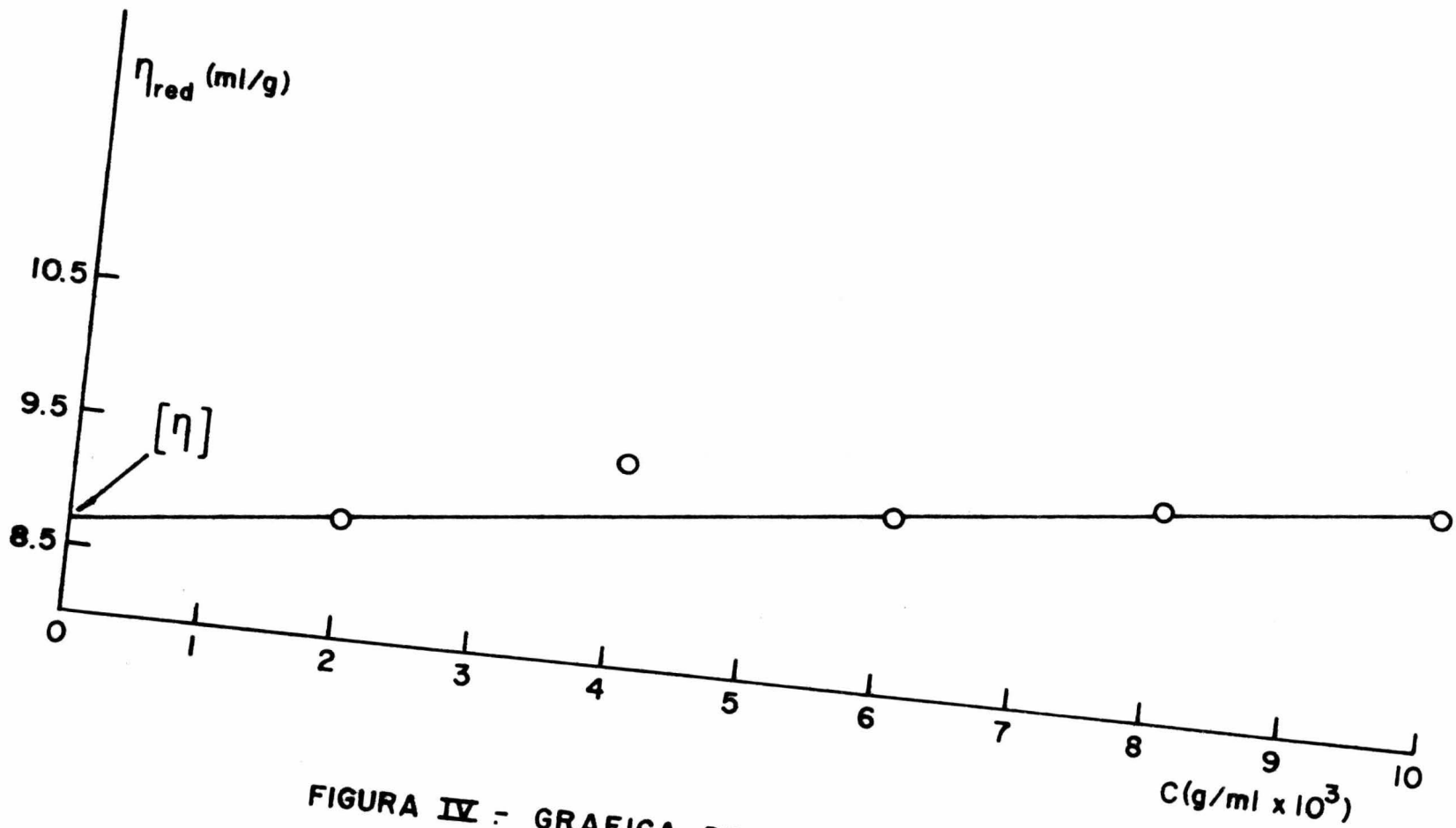


FIGURA IV - GRAFICA DE C vs η_{red}

4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A todas las muestras de PAME sintetizadas se les determinó su rendimiento y su peso molecular promedio viscosimétrico (usando como disolvente tolueno, a una temperatura de 30°C, en viscosímetro capilar Ubbelohde $-K_H = 9.1866 \times 10^{-3}$). A continuación se dan los valores obtenidos

P	R (p/o)	\bar{M}_{cal}	\bar{M}_v
111	80.10	27357	14370
211	64.69	17675	26630
311	68.59	15617	136200
411	71.88	14028	19250
511	63.75	10886	9956
611	57.11	8669	12370
121	70.14	11829	15030
221	78.59	10604	18570
321	83.88	9431	15000
421	65.02	6266	12470
521	56.85	4794	7814
621	67.50	5059	7104
131	47.19	6081	14520
231	67.83	6993	13130
331	99.86	8785	8026
431	82.02	6040	8379
531	90.89	5857	7328
631	97.37	5577	15170

141	81.06	7776	8130
241	83.04	6373	11240
341	89.84	5746	8525
441	89.47	4904	5701
541	95.67	4589	7499
641	95.67	4079	6952
151	68.27	6301	9956
251	81.37	6008	9956
351	87.70	5396	9772
451	76.68	5044	9696
551	95.74	4418	6985
651	89.90	3688	6850
161	73.26	4660	6153
261	62.92	3765	8359
361	66.11	3297	4735
461	69.87	2987	5211
561	70.65	2642	7241
661	80.09	2663	7276

donde P es el polímero con subíndices i, j, k; R es el rendimiento de la reacción; \bar{M}_{cal} es el peso molecular "número" promedio - calculado según ecuación (2.3-1); y \bar{M}_v es el peso molecular viscosimétrico obtenido experimentalmente.

Las diferencias entre los valores calculado y viscosimétrico del peso molecular son explicables por la presencia de impurezas en el sistema que desactivaron parte del iniciador o bien algunos centros activos o polímeros "vivos". También, es presumible que la falta de agitación de la mezcla reaccionante al inicio de la polimerización, así como la elevación de la temperatura después de la desactivación de la misma pudieron influir en los resultados obtenidos.

Como se mencionó en un principio, esta tesis constituye una de las primeras etapas de un trabajo más extenso que está encaminado a contribuir al conocimiento de la influencia que tienen las condiciones de síntesis en la estereoquímica del poli(α -metilestireno) sintetizado por vía aniónica.

Las 36 muestras preparadas consideran a los parámetros i , j , quedando pendiente la realización de la síntesis de PAME variando el parámetro k .

Las ulteriores etapas de esta investigación serán motivo de otros trabajos. (Actualmente se están analizando las muestras de PAME sintetizadas por cromatografía de permeación en gel.)

5. BIBLIOGRAFIA

- (1^{*}) Overberger, C.G., Mulvany, J.E., Schiller, A.M. "Anionic Polymerization", pp. 95-137, en H.F. Mark y N.G. Gaylord, eds. Interscience Division, John Wiley and Sons, New York, 1971.
- (2^{*}) G. Odian, Principles of Polymerization, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1970.
- (3^{*}) J.A. Bellido V., Macromoléculas, UNAM, 1975, pp. 24-36 y 166-181.
- (4^{*}) Billmeyer, Fred W. Textbook of Polymer Science, 2a. ed. John Wiley and Sons Inc. New York, 1971.
- (5^{*}) Margerison D. East, G.C. Introduction to Polymer Chemistry. Pergamon Press, pp. 101-118, 238-283, Londres, 1967.
- (6^{*}) Bellido V., J.A. Influence of the Molecular Weight Distribution on the Second Virial Coefficient of Poly (α -methylstyrene). Tesis doctoral. ETH/Zurich. 1973.
- (7^{*}) Szwarc, M. Carbanions. Living Polymers and Electron Transfer Processes. Interscience, New York, 1968.
- (8^{*}) Szwarc, M. Polymerization and Polycondensation Processes, No. 34, en Advances in Chemistry Series. American Chemical Society. Washington, D.C., 1962, p. 96.
- (9^{*}) Lee, C.L., Smid, J., y Szwarc, M. J. Phys. Chem. 66, 904, 1962.
- (10^{*}) Szwarc, M., "Living Polymers", Herman F.M., Norman G.G. y Bikales N.M., eds. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 8, Interscience Div., John Wiley and Sons. New York, 1968, pp. 303-325.
- (11^{*}) Aubineau, C., Audebert, R. Les Polymères Organiques. Collection SUP. Presses Universitaires de France, 1974, pp. 125-132.
- (12^{*}) Van Wazer, J.R. et al. Viscosity and Flow Measurements. Interscience Publishers, New York, 1963, Cap. 4.
- (13^{*}) Onyon, D.F. Techniques of Polymer Characterization, Butterworth Scientific Publications, 1959, Cap. 6.

- (14^{*}) Bellido, J.A. Determinación de pesos moleculares. Viscosimetría Capilar (práctica de laboratorio)
- (15^{*}) Kinsinger, J.B. Viscometry, en Mark, H.F. y Gaylord, N.G. eds. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 14, Interscience Division, John Wiley and Sons, New York, 1971, pp. 717-740.
- (16^{*}) Polymer Handbook, Brandrup, J. y Immergut, E.H. eds. Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 1975, Secciones II, IV y VII.
- (17^{*}) ASTM Designación D445-53T. Tentative Method of Test for Kinematic Viscosity, ASTM Standards, Parte 7. American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa., 1968
- (18^{*}) ASTM Designación D2515-66, Kinematic Glass Viscometers, ASTM Standards, Parte 17. American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa., 1968.