



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

"Influencia de la Temperatura en la  
Constante de Polimerización en Masa  
del Metacrilato de Metilo"

T E S I S  
Que para obtener el título de  
INGENIERO QUIMICO  
p r e s e n t a :  
Adolfo Eduardo Obaya Valdivia



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.

LAB. *Tesis 1977*

ABE [REDACTED]

FECHA [REDACTED]

PRGC [REDACTED]

306



QUÍMICA

Jurado asignado originalmente  
según el tema

FRESDENTE HECTOR SOBOL ZASLAV  
VOCAL MARCELA CEJUDO VAZQUEZ  
SECRETARIO JOSE BELLIDO VELASCO  
1er SUPLENTE JOAQUIN PALACIOS A.  
2do SUPLENTE GISELA HERNANDEZ M.

Sitio donde se desarrolló el tema Centro de Investigación de Materiales

Nombre completo y firma del sustentante ADOLFO EDUARDO OBAYA VALDIVIA

Nombre completo y firma del asesor del tema

JOSE BELLIDO VELASCO - J. Bellido V.

Nombre completo y firma del supervisor técnico

JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA



Dedico este trabajo

a mi padre

Sergio García Cano

a mi madre

Yolanda V. de García

y a mi hermano

Sergio García Valdivia

agradeciéndoles su apoyo total para la realización del mismo.

## I.- INTRODUCCION

La temperatura es una variable muy importante en cualquier reacción de polimerización, puesto que afecta, entre otros factores, a la constante cinética de la velocidad de propagación. Este hecho es explicable en base a la ecuación de Arrhenius en donde se ve que a una elevación de la temperatura corresponde una elevación en la energía cinética media y consecuentemente las moléculas se mueven con más rapidez y chocan más frecuentemente. Para explicar el incremento relativamente grande de la constante de velocidad hay que admitir que aunque el aumento en la frecuencia de las colisiones es pequeño, hay un notable incremento en la eficacia de cada colisión. En consecuencia, en el rango de temperaturas en que la competencia de las reacciones de depolimerización, transferencia (al monómero ó al disolvente), desproporción, etc., es mínima, se puede esperar que esta eficacia se vea reflejada en un incremento del peso molecular, ya que un mayor número de moléculas de monómero reaccionan a una temperatura mayor por unidad de tiempo.

Los objetivos que perseguimos en éste trabajo son específicamente: calcular las variaciones de la constante cinética de propagación en la polimerización del Metacrilato de Metilo (MMA) en función de la temperatura de reacción. Asimismo, pretendemos observar cómo varía el peso molecular del polímero sintetizado a las diferentes temperaturas del experimento.

Para el estudio del efecto de la temperatura en la constante de propagación por radicales libres, hemos escogido el método de polimerización en masa dado que presenta las siguientes ventajas en comparación con los otros métodos de polimerización: a) El - -

equipo y aparatos requeridos son relativamente simples b) La reac  
ción es relativamente rápida y de buen rendimiento c) Dado que -  
hay un mínimo de contaminación se obtienen directamente de la reac  
ción polímeros de alta pureza. d) La usencia de disolvente nos -  
permite una mejor determinación de la constante de propagación dado  
que éste puede originar complicaciones bajo ciertas circunstancias  
en el cálculo del valor de dicha constante.

Las temperaturas de reacción escogidas fueron de 40, 70 y 80°C  
el monómero utilizado fué el metacrilato de metilo.

## II.- PARTE TEORICA

### A) GENERALIDADES ACERCA DE LA POLIMERIZACION EN MASA.

En éste método de polimerización, el monómero líquido, -- seco, sin inhibidor y con iniciador polimerizante (peróxidos orgánicos o compuestos azo) se polimeriza en ausencia de solventes; - el mismo monómero sirve como medio de reacción. El fin de la reacción toma lugar en un medio altamente viscoso o en un polímero -- sólido.

La iniciación de la polimerización se efectúa a través de radicales libres y se propaga por medio de macroradicales. Para formar radicales es necesario separar homolíticamente a los enlaces covalentes. Entre menor energía sea necesaria para esa ruptura homolítica, más estables serán, por regla general, esos radicales. Los radicales son producidos en el seno del monómero mismo.

En casos muy raros pueden los monómeros iniciar la polimerización sin que tengan adición de sustancias productoras de radicales. La energía necesaria para la disociación de la molécula de iniciador en radicales, puede traerse al sistema por distintos medios: energía térmica, electroquímica, química o fotoquímica. - Por molécula de iniciador se forma aproximadamente una cadena polimérica, de manera que cuando menos un extremo de la cadena polimérica, debe tener adherido por enlace covalente a un resto de -- iniciador. Ya que los fragmentos del iniciador se insertan en el polímero no se le puede designar con el nombre de catalizador. La designación iniciador es en realidad más apropiada.

La reacción de polimerización por radicales libres se pue-

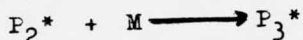
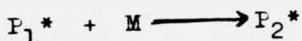
de resumir en la siguiente forma:

### ESQUEMA DE LA REACCION

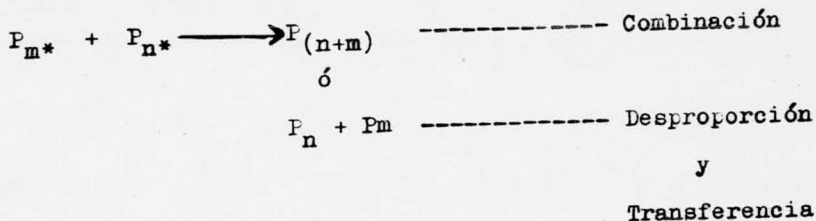
1) Comienzo



2) Crecimiento



3) Terminación



En donde:

I = Iniciador

R\* = Radicales producidos por el iniciador

M = Monómero

P<sub>n</sub>\* = Radicales del monómero  
activado (cadena polimérica)

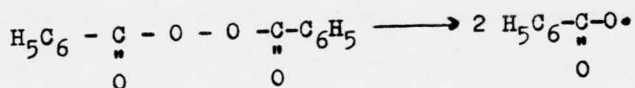
#### 1.0 REACCIONES DE COMIENZO

##### 1.1 DISOCIACION DEL INICIADOR

Los peróxidos, persulfatos y compuestos azo, cuantan como los iniciadores que más se emplean en la polimerización radical. En las investigaciones cinéticas se emplean principalmente el peróxido de benzoilo (B<sub>z</sub> O<sub>2</sub>) y al azobisisobutironitrilo (AIBN)

en medio orgánico, así como el persulfato de sodio ( $K_2 S_2 O_8$ ) en medio acuoso. A temperaturas adecuadas se disocian estas substancias en radicales libres.

En este trabajo se utilizó como iniciador I al peróxido de benzoilo cuya disociación en radicales libres se puede ilustrar de la siguiente forma:



El peróxido de benzoilo se disocia siguiendo una reacción de primer orden, de modo que la disociación se puede describir por la ecuación:

$$- \frac{d [B_{z_2} O_2]}{dt} = k_{dis} [B_{z_2} O_2] \quad (1.1-1)$$

Ya que por disociación de cada molécula de iniciador se forman dos radicales, la velocidad de formación de radicales es el doble de la velocidad de disociación.

$$d [R^*] / dt = 2 k_{dis} [B_{z_2} O_2] \quad (1.1-2)$$

Sin embargo no todos los radicales que se producen están disponibles para la polimerización. Parte de ellos se recombinan al eliminar al  $CO_2$  antes de que los radicales alcancen a difundirse. La fracción de los radicales realmente disponible se denomina - - "Factor de rendimiento de los radicales", descrito por F

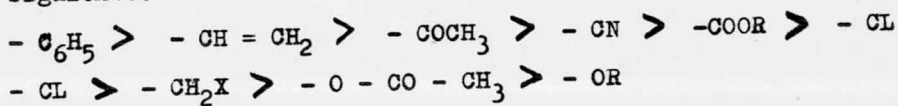
$$F = \frac{\text{número de } R^* \text{ insertados en el polímero}}{\text{número total de } R^* \text{ producidos}} \quad (1.1-3)$$

La velocidad efectiva con la que se inician las cadenas poliméricas está dada por:

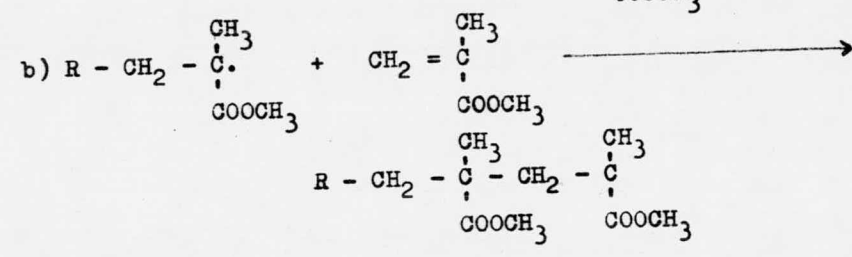
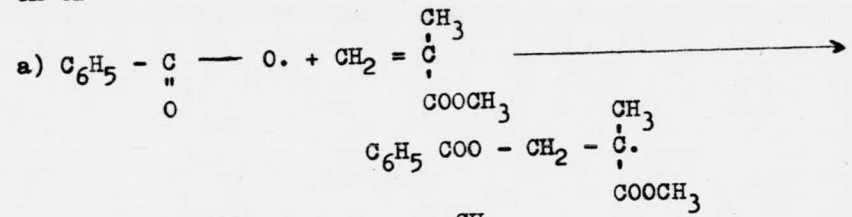
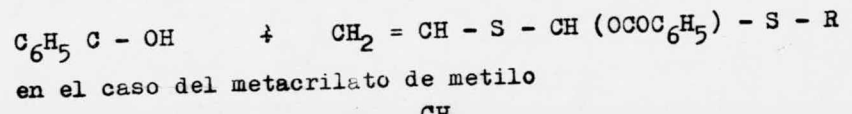
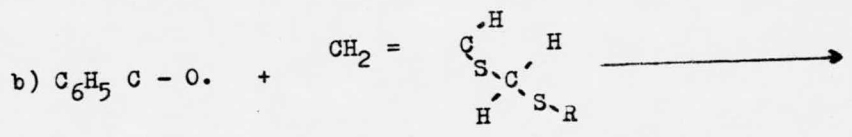
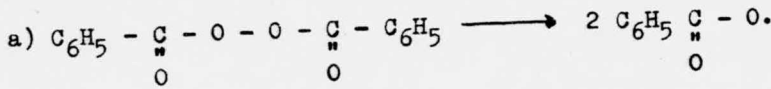
$$V_{com} = d [P^*] / dt = F \cdot 2 \cdot k_{dis} [B_{z_2} O_2] \quad (1.1-4)$$

Sólo una parte de los muchos grupos de compuestos potencialmente polimerizables puede ser excitada a través de la polimerización radical. La más favorable, es la activación de las dobles ligaduras, en donde la reacción de crecimiento del monómero puede ser efectuado por radicales de iniciador, En una polimerización no basta con activar únicamente a los enlaces. El radical producido debe ser también lo suficientemente estable como para poderse adicionar a otras moléculas de monómero.

Como criterio a seguir en las reacciones de polimerización, se puede decir que un monómero reaccionará más fácilmente con un radical entre más estable sea el nuevo radical que se produzca. La estabilización por resonancia de los radicales producidos por olefinas sustituidas del tipo  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  disminuye en el orden siguiente:



Por regla general, los monómeros que se excitan más fácilmente para ser polimerizados producen a los radicales más estables. El que un monómero se pueda polimerizar por medio de radicales libres depende, además de su estructura electrónica, del iniciador. Por ejemplo, el azobisisobutironitrilo, polimeriza a los vinil mercaptanos  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{SR}$  hasta productos de alto peso molecular mientras que el peróxido de benzóilo no produce polímeros bajo las mismas condiciones de reacción. Este caso se explica por una disociación inducida del peróxido de benzóilo mediante el grupo  $-\text{S} - \text{CH}_2 - \text{S} -$  dando lugar a la formación de ác. benzoico y a un éster inestable  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} - \text{CH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5) - \text{S} - \text{R}$



## 2.0 REACCION DE CRECIMIENTO

De acuerdo al esquema de reacción, es obvio que la mayor parte del monómero es consumido en la etapa de crecimiento o propagación. Así, puede uno suponer que la velocidad de reacción, expresada como la velocidad de desaparición del monómero, está dada por la velocidad de la etapa de propagación.

$$-d[\text{M}] / dt = v_{\text{cre}} = k_{\text{cre}} [\text{P}^*] [\text{M}] \quad (2.0-1)$$

en donde  $k_{\text{cre}}$  es la constante de velocidad para la etapa de propagación y  $[\text{P}^*]$  y  $[\text{M}]$  son la concentración de radicales libres y la concentración de monómero respectivamente.



Las reacciones de terminación son notorias cuando se ha alcanzado una concentración de radicales suficientemente alta. Ya que - al mismo tiempo se están formando nuevos radicales poliméricos y nuevos radicales de iniciador, se establece con el tiempo un estado estacionario. La concentración de los radicales será constante mientras hayan suficientes moléculas de iniciador. El estado estacionario se alcanza después de un tiempo relativamente corto.

La producción de radicales poliméricos P\* antes de que la reacción entre al estado estacionario queda descrita por:

$$d [P^*] / dt = v_{com} - k_{ter} [P^*]^2 \quad (2.0-2)$$

donde  $v_{com}$  = Constante

Separando variables queda:

$$\int \frac{d [P^*]}{v_{com} - k_{ter} [P^*]^2} = \int dt \quad (2.0-3)$$

Integrando \*\* la ec. (3.0-2) da:

$$\frac{1}{(v_{com} k_{ter})^{.5}} \tan h^{-1} \frac{[P^*] (v_{com} k_{ter})^{.5}}{v_{com}} \Bigg|_0^t = t \quad (2.0-4)$$

donde  $v_{com}$  = velocidad de comienzo (ec. 1.1-4)

$k_{ter}$  = Constante de velocidad de terminación

$[P^*]$  = concentración de radicales poliméricas.

\*\* La integral se llevó a cabo conforme a la fórmula:

$$\int \frac{dx}{a + b x^2} = \frac{1}{(ab)^{.5}} \tan h^{-1} \frac{(x (ab)^{0.5})}{a} \quad \text{para } ab > 0$$

tomando los límites y despejando  $[P^*]_t$ , utilizando la función in

versa de la tangente hiperbólica  $Y = \tan h^{-1} X$  si Y solamente  $X = \tan h Y$  tenemos:

$$[P^*]_t = \left( \frac{V_{com} k_{ter}}{V_{com}} \right)^{0.5} \tan h (V_{com} k_{ter})^{0.5} t \quad (2.0-5)$$

$$[P^*]_t = \frac{V_{com}}{(V_{com} k_{ter})^{0.5}} \tan h (V_{com} k_{ter})^{0.5} t \quad (2.0-6)$$

De acuerdo a la ecuación de Bodenstein para  $d[P^*]/dt=0$  en el estado estacionario se tiene:

$$0 = V_{com} - k_{ter} [P^*]^2$$

$$V_{com} = k_{ter} [P^*]^2$$

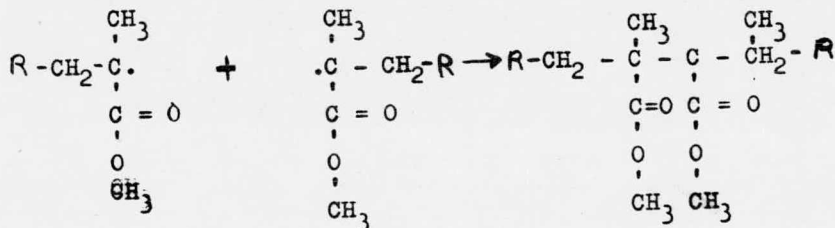
$$[P^*]_{est} = \left( \frac{V_{com}}{k_{ter}} \right)^{0.5} \quad (2.0-7)$$

al alcanzar el estado estacionario  $[P^*]_t / [P^*]_{est}$  debe ser igual a la unidad de modo que combinando las ecuaciones (3.0-5) y (3.0-6) se tiene:

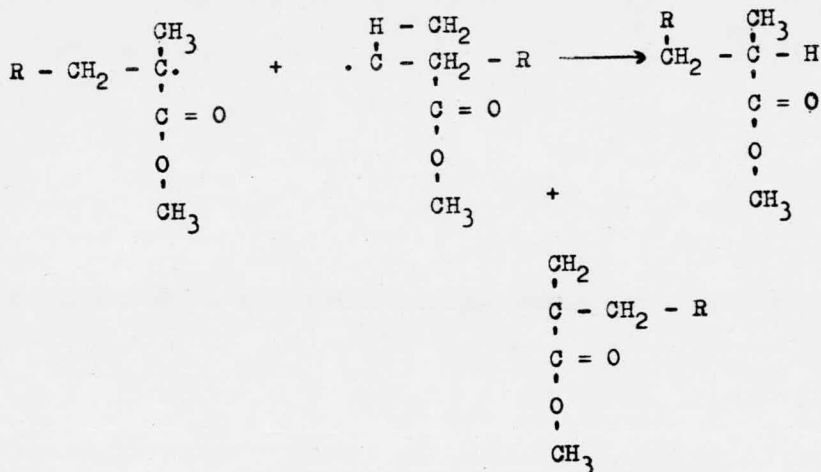
$$\frac{[P^*]_t}{[P^*]_{est}} = \tan h (V_{com} k_{ter})^{0.5} t = 1 \quad (2.0-8)$$

### 3.0 REACCIONES DE TERMINACION

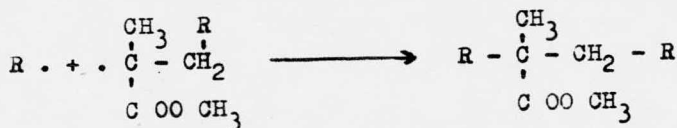
Una cadena polimérica creciente puede en un momento dado combinarse con otro radical polimérico (Por ejemplo en el caso del radical polimetilmetacrilato).



o bien la cadena radical se puede desproporcionar:

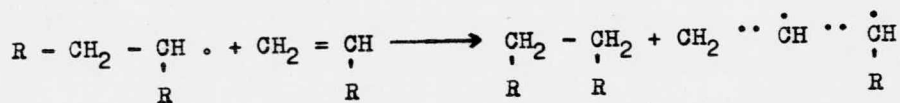


o bien puede combinarse con los radicales del iniciador



Las reacciones de terminación están dadas por el sistema de polimerización y pueden ser disminuidas o impedidas únicamente por control difusional. Este efecto tiene lugar en las polimerizaciones en masa a altos rendimientos.

En algunos casos la terminación puede tener lugar a través del monómero mismo como es el caso de los compuestos alílicos.



Las reacciones de esta clase se consideran como terminación desde el punto de vista cinético. Sin embargo desde el punto de vista químico pueden ser clasificadas como reacciones de transferencia. La ecuación de velocidad de terminación queda establecida por:

$$v_{\text{ter}} = \frac{-d[\text{P}^*]}{dt} = k_{\text{ter}} [\text{P}^*]^2 \quad (3.0-1)$$

#### 4.0 CONSIDERACIONES NECESARIAS PARA EL CALCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE CRECIMIENTO O PROPAGACION

El cálculo exacto de un sistema de esta naturaleza cuando se desarrollan las ecuaciones diferenciales inherentes al proceso, - requiere de un aparato matemático bastante complicado, siendo a - veces imposible el realizarlo. Sin embargo, dicho cálculo se puede simplificar en forma substancial si se parte de las tres suposiciones siguientes:

I) Las constantes de velocidad del crecimiento de la cadena,  $k_{cre}$ , así como de la terminación de la cadena,  $k_{ter}$ , son independientes de la longitud de la cadena.

II) El consumo de monómero en el momento de la iniciación de las cadenas es despreciable con respecto al consumo originado por el crecimiento. Esto queda garantizado para una cadena con más de 100 unidades de monómero. Bajo esta condición se tiene:

$$- d [M] / d t = V_{cre} = V_{bru} \quad (4.0-1)$$

$V_{bru}$  = velocidad bruta de reacción.

III) Si se aplica el estado estacionario de Bodenstein de modo que:

$$V_{com} = V_{ter}$$

El estado estacionario se produce en el transcurso de 1 a 10 segundos.

Con la validez de la suposición (III) se obtiene en lugar de las ecuaciones (1.1-4) y (3.0-1) una relación sencilla:

$$V_{com} = V_{ter} \\ 2 F k_{dis} [I] = k_{ter} [P^*]^2 \quad (4.0-2)$$

de donde:

$$[P^*] = (V_{com} / k_{ter}) \quad (4.0-3)$$

Para llegar a la expresión para la velocidad de reacción bruta se considera a la suposición (II) y por combinación de las ecua

ciones (4.0-1), (2.0-1), (4.0-3) y (1.1-4) se obtiene:

$$V_{bru} = d [M] / dt = k_{cre} [P^*] [M]$$

$$\frac{-d [M]}{dt} = k_{cre} k_{ter}^{-0.5} (F. 2. k_{dis})^{0.5} [I]^{0.5} [M] \quad (4.0-4)$$

en donde se puede hacer.

$$K = k_{cre} k_{ter}^{-0.5} (F. 2. k_{dis})^{0.5} \quad (4.0-5)$$

por lo tanto.

$$-d [M] / dt = K [I]^{0.5} [M] \quad (4.0-6)$$

o bien:

$$-d [M] / [M] = K [I]^{0.5} dt \quad (4.0-7)$$

integrando y estableciendo límites.

$$\ln [M] \Big|_{M_0}^{M_t} = K [I]^{0.5} t \Big|_{t_0}^t$$

queda:

$$\ln [M] / [M_0] = K [I]^{0.5} (t - t_0) \quad (4.0-8)$$

por consiguiente:

$$K = \frac{\ln [M] / [M_0]}{[I]^{0.5} t} \quad (4.0-9)$$

## 5.0 GRADO DE POLIMERIZACION

En la caracterización de un polímero se maneja a menudo el grado de polimerización  $\bar{P}_n$ , en vez del peso molecular. En el cálculo del grado de polimerización es necesario considerar la forma de la terminación. Siempre y cuando el mecanismo de reacción hasta ahora propuesto sea válido,  $\bar{P}_n$ , en el caso de una terminación por desproporción es igual a la longitud cinética de la Cadena L. Para el caso de una terminación por combinación  $\bar{P}_n$ , será el doble de grado. Con ayuda de  $\bar{P}_n$  medido y comparándolo con el valor calculado de L se puede tener una idea sobre el mecanismo de la terminación.

$$\bar{P}_n = 2.L = 2 V_{cre} / V_{com} = 2 V_{cre} / V_{ter} \quad (5.0-1)$$

en donde L = long. cinética de la cadena.

El factor 2 desaparece en el caso de terminación por desproporción empleando a las ecuaciones (2.0-1), (4.0-3) y (5.0-1) se tiene:

$$\bar{P}_n = 2 k_{cre} (k_{ter})^{-0.5} [M] (V_{com})^{-0.5} \quad (5.0-2)$$

### 6.0 EFFECTO DE TROMSDORF (EFFECTO GEL)

Si la polimerización se sigue hasta una conversión alta, se puede esperar (siempre y cuando la ecuación general de la polimerización (2.0-1) sea válida) que la velocidad bruta de reacción disminuya linealmente con el rendimiento, aumentando la concentración de los radicales a medida que transcurre el tiempo. Con ello aumenta también la velocidad de polimerización y el crecimiento continúa efectuándose. La longitud cinética de la cadena aumenta. Esto afecta en la misma medida a  $V_{bru}$ , L y a  $\bar{P}_n$ . Sin embargo, antes de que la conversión llegue al 100% la velocidad pasa a un valor de prácticamente cero. Ello es debido a que el monómero queda "congelado", es decir la solución de reacción queda en un estado rígido debido a una disminución de M.

$$V_{bru} = k_{cre} (k_{ter})^{-0.5} [M] (V_{com})^{0.5} \quad (6.0-1)$$

En la polimerización en masa surge una desviación en dirección a la velocidad más alta. Este aumento en la velocidad está acompañado de un crecimiento simultáneo en el grado de polimerización. Debido a la alta concentración del polímero aumenta la viscosidad de la solución de reacción. Con ello se inhibe a la difusión de las cadenas crecientes evitándose la desactivación mutua de las mismas, esto es,  $V_{ter}$  disminuye.

Entre menor sea la concentración del iniciador mayor será el peso molecular y mayor será también la viscosidad de la solución

de reacción. En el caso del metacrilato de metilo se puede contar al llegar a una conversión del 1 %, con una autoaceleración a través del efecto gel. Una vez que se ha establecido este efecto la polimerización es difícil de controlar.

## 7.0 ACCION DEL OXIGENO

El oxígeno molecular puede favorecer a inhibir las condiciones experimentales, por ello debe excluirse en las investigaciones cinéticas, siendo su concentración no mayor de 2 ppm.

El doble papel del oxígeno como iniciador proviene de su configuración. De acuerdo a la teoría de Orbital Molecular su configuración es  $(\sigma_g)^2 (\sigma_g^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_x^*) (\pi_y^*)$  y en base a la regla de Hund los electrones  $\pi_x, y^*$  tienen el mismo spin en estado fundamental, por lo que el oxígeno molecular tendrá dos electrones desapareados, por consiguiente puede manejársele como un birradical, lo cual aclara su fuerte paramagnetismo, así como también su habilidad para reaccionar con los monómeros mediante la formación de hidroperóxidos; burbujeando al oxígeno a través del monómero pueden obtenerse copolímeros de oxígeno y monómero.

### B) GENERALIDADES SOBRE EL EXPERIMENTO.

Para medir el efecto de la temperatura, en la constante cinética de propagación, se decidió llevar a cabo una serie de polimerizaciones a las temperaturas de 40, 70 y 80°C.

A cada temperatura se realizaron reacciones del tipo I y II que se describen a continuación:

Reacciones del Tipo I: Polimerización del monómero a concentración constante de iniciador. Se requieren 5 ampollas, las cuales serán retiradas a tiempos distintos de un baño a temperatura constante.

Reacciones del Tipo II: Polimerización del monómero a concen

tracción variable del iniciador. Se requieren 5 ampollas, las cuales serán retiradas al mismo tiempo del baño a temperatura constante.

Las condiciones de reacción en todos los experimentos realizados están resumidas en la Tabla I, la cual se presenta a continuación:

T A B L A I

Experimento Número	Monómero	Iniciador (g) Peroxido de Benzofilo	Tiempo de Interrupción (min)	Disol- vente	Preci- pitador
1	Metacri-	0.3	5,10,20,30y50	Tolueno	Metanol
2	lato de	0.3	80	"	"
3	Metilo	0.1	80	"	"
4		0.03	80	"	"
5		0.01	80	"	"
6		0.003	80	"	"

En base a las reacciones del Tipo I se estudió el efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de crecimiento y el peso molecular. En base a las reacciones del Tipo II se estudió la variación del peso molecular viscosimétrico con respecto a la concentración de iniciador a las distintas temperaturas.



8.0 MODO DE CALCULAR LA CONSTANTE DE VELOCIDAD  
DE PROPAGACION A PARTIR DE LOS RESULTADOS  
EXPERIMENTALES.

Con los resultados experimentales del por ciento de conversión en las reacciones del Tipo I y a partir de la ecuación ( 4.0-8), - al graficar  $\ln [M] / [M_0]$  contra el tiempo, resulta una línea recta donde el valor de la pendiente nos da:

$$m = K [ I ]^{0.5} \quad (8.0-1)$$

donde:

m es la pendiente

I concentración del iniciador

K constante que resulta de la ecuación

(4.0-5)

o sea

$$K = k_{cre} k_{ter}^{-0.5} ( F. 2. k_{dis} )^{0.5}$$

Conociendo a la concentración de iniciador así como también

2. f.  $k_{dis}$  y  $k_{ter}$  se puede calcular el valor de  $k_{cre}$ :

$$k_{cre} = \frac{K}{\frac{(2. f. k_{dis})^{0.5}}{k_{ter}}} \quad (8.0-2)$$

En este trabajo  $k_{dis}$  y  $k_{cre}$  fueron calculados.

### III.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 1.0 PURIFICACION DE REACTIVOS MONOMERO

El monómero que se requiere debe estar seco y sin inhibidor. Para lograrlo se le trató con una pequeña cantidad de sulfato de sodio anhidro con objeto de eliminar a la humedad. El proceso se prolongó por espacio de 24 horas. Al término de este período, se filtró y se procedió a su destilación.

La destilación del monómero requiere que sea bajo atmósfera inerte, debido a que si al realizar la destilación estuviese presente aire, el oxígeno que contiene puede originar la polimerización o bien producir oxidación (Ver 7.0). El monómero se destiló a presión reducida a aproximadamente 30°C para liberarlo del -- inhibidor que trae adicionado para su estabilización.

El equipo usado en la destilación está representado en la -- Fig. 1.

#### INICIADOR, DISOLVENTE Y PRECIPITADOR

Tanto el iniciador (Peróxido de Benzofilo) como el disolvente (Tolueno) y precipitador (Metanol) usados, eran grado reactivo -- analítico, por lo cual no se procedió a su purificación.

#### 2.0 SINTESIS DEL POLIMETIL METACRILATO

Para los trabajos del Tipo I (Polimerización del monómero a concentración constante de iniciador), se enjuagaron con nitrógeno ampollas de 20 ml de capacidad, que se utilizaron como reactores de polimerización. Se agregó la cantidad estipulada del iniciador (ver Tabla I) y cuando se trabajó a 40°C y 70°C en cada una se -- adicionaron rápidamente 5 ml de monómero destilado cuando se trabajó a 80°C se adicionaron 2 ml del monómero. La entrada del oxígeno

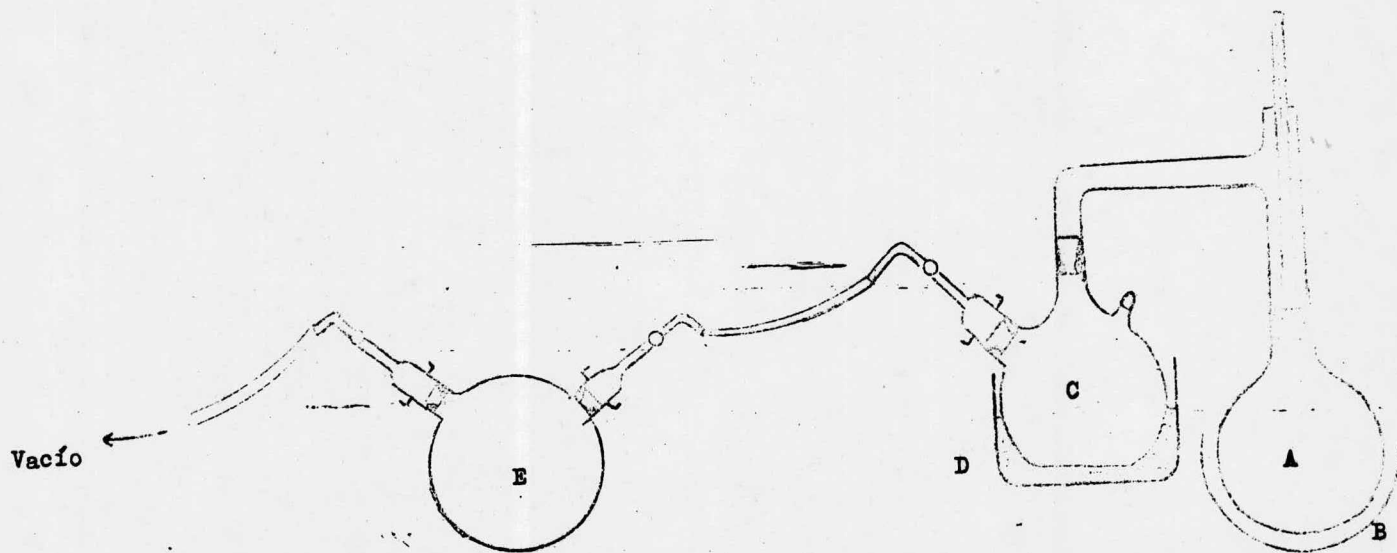


FIGURA- I EQUIPO UTILIZADO PARA LA DESTILACION DEL MONOMERO

Descripción de la figura 1

- ( A ) Matraz de Destilación
- ( B ) Recipiente de Baño María
- ( C ) Matraz Colector del Monómero destilado
- ( D ) Recipiente con Acetona y Hielo Seco
- ( E ) Trampa de Vacío

no se excluyó rigurosamente. Para ello, las ampollas se cerraron fundiéndolas en su extremo, (evitando el calentamiento de la mezcla monómero/iniciador) y se colocaron en un baño de agua termostataado a la temperatura deseada.

El momento de la colocación se registró con exactitud y la temperatura del baño de agua fue controlada automáticamente de modo que permaneciera lo más constante posible.

Una vez que se cumplieron los tiempos estipulados, se sacaron las ampollas del baño de agua, se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se rompieron y el contenido de cada una se vertió en 100 ml de disolvente (tolueno), que contenía 2 g. de hidroquinona para inhibir a la polimerización.

Algunas muestras dejadas en el disolvente no se disolvieron completamente y hubo necesidad de romper el vidrio de las ampollas en tamaños más pequeños, ya que el polímero quedaba completamente adherido y no se despegaba del vidrio. Se filtró cada una de las muestras para separar la hidroquinona no disuelta que estaba en el medio, así como también los pedazos de vidrio. Una vez que estuvo lista la solución del polímero se procedió a hacer la precipitación de éste utilizando para ello metanol como precipitador. Para asegurarnos que todo el polímero formado precipitó se utilizaron ocho partes de metanol por una de solución de muestra. Una vez precipitado cada producto, se filtró y se secó en horna de vacío (50°C) durante 24 horas.

Después de secar el polímero se sacaron los rendimientos obtenidos a cada uno de los tiempos estipulados.

A cada muestra se le determinó su índice de Staudinger.

En los trabajos del Tipo II (Polimerización del monómero a concentración variable de iniciador) se procedió en forma análoga

con la diferencia de que en cada una de las ampollas se tenían - diferentes cantidades de iniciador y todas las ampollas se sacaron del baño al mismo tiempo.

### 3.0 DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO

Las viscosidades de las soluciones y del disolvente puro fueron medidas con un viscosímetro de Ubbelohde (Fig. II). El capilar del viscosímetro fué seleccionado considerando que el tiempo de flujo para el disolvente puro fuese de alrededor de 100 seg. Las soluciones se prepararon con benceno. El punto de ebullición no debe ser muy bajo con el objeto de evitar errores debidos a la evaporación. Para las muestras sintetizadas del polimetil metacrilato se utilizó benceno como disolvente.

De cada una de las muestras del polímero se prepararon 5 soluciones a concentraciones diferentes (1 a 10 g/1000 ml). La disolución de las muestras de polimetil metacrilato en benceno 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.

El método seguido en la elaboración de las soluciones consistió en pesar las muestras sobre papel aluminio, pasarlas al matraz volumétrico arrastrando los restos presentes en el papel con disolventes, de este modo se establecía una diferencia mínima por pérdidas al trasvase. Se agregaron 2/3 de benceno y se aforó la solución controlando la temperatura (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.

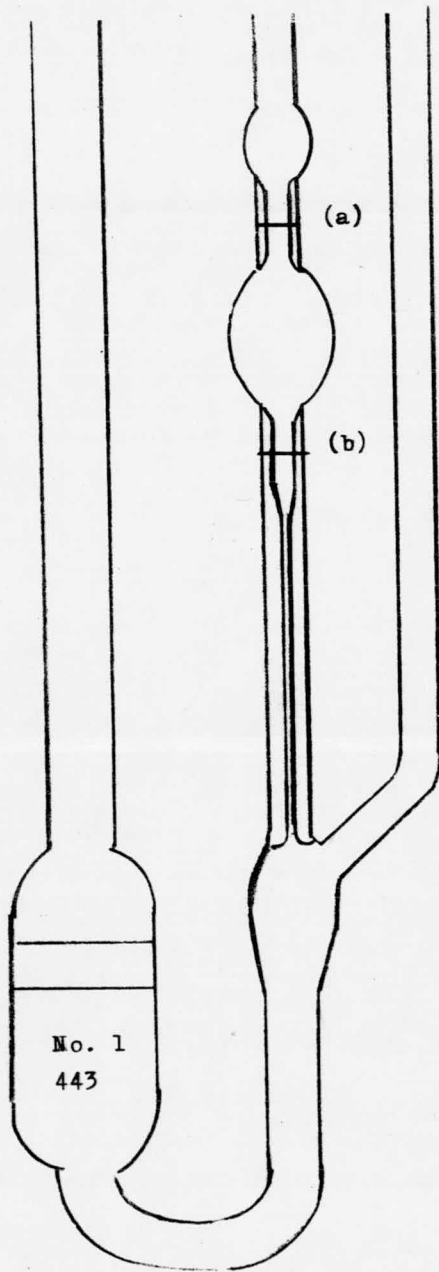


figura II  
Viscosímetro de  
Ubbelohde.



Antes de la medición el viscosímetro fué limpiado con mezcla crómica y después secado. En el viscosímetro se colocaron 15 ml - del disolvente (benceno) o de solución mediante una pipeta y una vez lleno se dejó cerca de 20 minutos en un baño termostataado a la temperatura a la cual se realizó la medida. Durante ese tiempo, se taparon las salidas del viscosímetro para evitar pérdidas por evaporación. A continuación se empujó el líquido hasta arriba de la marca superior (a) y se leyó el tiempo que tardó en pasar el menisco entre la marca superior y la inferior (b) El tiempo de flujo se repitió cinco veces por cada solución.

En la tabla II 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. Este 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  $\eta_{sp}$  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 (Fig. III). 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.

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

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.

EJEMPLO DE LOS CALCULOS PARA DETERMINAR EL PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO

Muestra # 1	Concentración (g/ml) 10 <sup>-3</sup>	Tiempo (seg.)	t <sub>K<sub>H</sub></sub>	$\frac{.12}{t_{K_H}}$	$t_{corr} = t - \frac{.12}{K_H}$	(η/h) <sup>-1</sup>	(h/h <sub>0</sub> ) <sup>-1/e</sup>
disolvente	0	64.1	.0663	1.8105	62.2895	0	-
sol 1	1.25	65	.0672	1.7854	63.2146	.0149	11.92
sol 2	2.5	65.97	.0682	1.7592	64.2108	.0308	12.34
sol 3	5	68.05	.0704	1.7054	66.3446	.0651	13.02
sol 4	7.14	70.42	.0728	1.6480	68.7720	.1041	14.58
sol 5	10	72.55	.0750	1.5996	70.9504	.1390	13.91

Temp: 30° C

Disolvente: Benceno

K<sub>H</sub> (del viscosímetro) : 10.34 x 10<sup>-4</sup>

$$[\eta] = K \bar{M}_V^a$$

K = 5.2 x 10<sup>-3</sup> ml/g

$\bar{M}_V = 25000$

a = .76

[η] = 11.247

$[\eta] = K \bar{M}^a$

Muestra 1

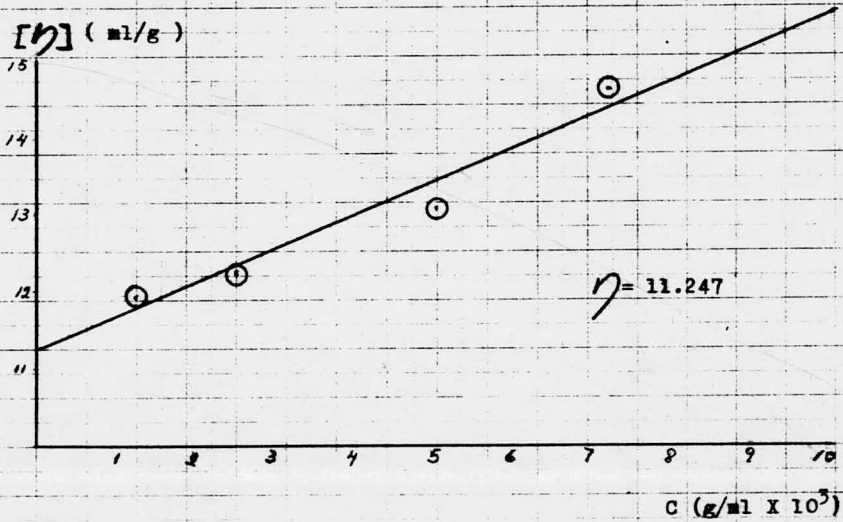


figura III  
Gráfica de C vs  $\eta$

#### IV.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Al realizar los experimentos a la temperatura de 40°C de acuerdo a la Tabla I, se trató de precipitar el polímero formado.- Sólo se obtuvo una solución lechosa de la cual fué prácticamente imposible precipitarlo, aún cuando se utilizaron hasta diez partes de metanol por una de solución de muestra. En todos los experimentos realizados a esta temperatura se obtuvo el mismo resultado. -- Esto nos impidió determinar el por ciento de conversión, el peso molecular viscosimétrico así como también la constante de velocidad de propagación o de crecimiento.

Los resultados obtenidos a las temperaturas de 70°C (Tabla - III) y 80°C (Tabla IV) se muestran a continuación:

A partir de las reacciones del Tipo I, obtuvimos la representación gráfica del rendimiento en función del tiempo usando la ecuación (4.0-8) donde el valor de la pendiente nos da la relación --- (8.0-1). Haciendo uso de las ecuaciones (4.0-5) y (8.0-2) podemos calcular el valor de la constante de propagación  $k_{cre}$ .

Para la temperatura de 70°C (Tabla V, Fig. IV) el valor de la pendiente resulta:

$$m = 2.276024 \times 10^{-4}$$

y, para el caso de la temperatura de 80°C (Tabla VI, Fig. V) el valor de la pendiente es:

$$m = 6.597665 \times 10^{-4}$$

Al determinar  $k_{cre}$ , se requiere además conocer  $k_{dis}$  y  $k_{ter}$ . El valor de la constante de disociación del peróxido de benzoflona en metil metacrilato ( $k_{dis}$ ) lo calculamos en base a la expresión (5\*)

$$k_{dis} = 3.39 \times 10^{14} e^{-30/RT}$$

donde:

R = Constante de los gases (1.98 cal/mol grado)

T = Temperatura absoluta ( ° K )

Factor de frecuencia de Arrhenius =  $3.39 \times 10^{14} \text{ seg.}^{-1}$

Energía de Activación ( $E_a$ ) = 30 Kcal/mol

Resultado para 70°C:

$$k_{dis} = 22.17616847 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$$

y para 80°C

$$k_{dis} = 77.50888244 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$$

Los valores de  $k_{ter}$  fueron tomados de la literatura (6 \*) en donde vienen reportados a 70°C.

$$k_{ter} = 27.5 \times 10^{-6} \text{ l/mol seg}$$

Para 80°C.

$$k_{ter} = 30.5 \times 10^{-6} \text{ l/mol seg}$$

La concentración de iniciador a ambas temperaturas fué la misma por lo tanto

$$[I] = 1.24 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Sustituyendo los valores en la ec. (8.0-2) para las distintas temperaturas y considerando a  $F = 1$ , ya que suponemos que el número de radicales de iniciador insertados en el polímero es igual al número total de radicales producidos obtuvimos el valor de  $k_{cre}$ :

$$\text{Temperatura de } 70^\circ\text{C} \quad k_{cre} = 5.089 \times 10^{-3} \text{ l/mol seg}$$

$$\text{Temperatura de } 80^\circ\text{C} \quad k_{cre} = 8.310 \times 10^{-3} \text{ l/mol seg}$$

Nuestros resultados indican que el valor de  $k_{cre}$  a 80°C es mayor de lo que es a 70°C.

De las reacciones del Tipo II a 70°C (Tabla VII, Fig. VI) y a 80°C (Tabla VIII, Fig. VII) el promedio viscosimétrico del peso molecular se graficó en función de la concentración del iniciador, -- haciendo la suposición de que la distribución de pesos moleculares no cambia con las distintas concentraciones de iniciador, obtenemos la conclusión de que si a una misma temperatura variamos la concentración de iniciador el peso molecular viscosimétrico es inversamente proporcional a la concentración de iniciador. Asimismo en este tipo de reacciones (Tabla IX, Fig. VIII) (Tabla X, Fig. IX) sí se calcula a la velocidad bruta a partir del rendimiento y del tiempo, utilizando para ello a la ecuación (4.0-8) y graficando a dicha velocidad como función de la concentración del iniciador, llegamos a la conclusión de que la velocidad bruta se incrementa conforme incrementamos la concentración de iniciador.

Las conclusiones anteriores se pueden explicar mediante el siguiente raciocinio: Si incrementamos la concentración de iniciador aumentará la velocidad bruta pero disminuirá el peso molecular, ya que habrá más radicales que inicien la polimerización y un menor número de moléculas de monómero reaccionarán con cada uno de ellos.

En resumen:

a) A concentración constante de iniciador y tiempo de reacción variable, el peso molecular aumenta conforme el tiempo aumenta. Hasta llegar a un cierto límite determinado por la disminución de M.

b) Un incremento en la temperatura ocasiona un mayor peso molecular dado que  $k_{cre}$  aumenta. (Ver última columna de las Tablas III y IV).

c) A concentración variable de iniciador y tiempo constante, el peso molecular disminuye conforme se aumenta la concentración de iniciador. (Ver penúltima columna, Tablas VII y VIII).

d) A concentración de iniciador variable y tiempo de reacción constante, la velocidad de la reacción se incrementa conforme aumenta la concentración de iniciador. Esto último sólo es cierto mientras hay una cantidad suficiente de monómero, además posteriormente la reacción se detiene por "Congelamiento" de los radicales. - -  
(Ver. 6.0) (Ver Tablas IX y X).

T A B L A III

Muestra	Monómero		Iniciador ( g )	Temp. de Reacción (°C)	Tiempo de Reacción (min)	% de Convers.	$[\eta]$	$\bar{M}_v$
	(ml)	(g)						
1	5	4.7	0.3	70	5	2.15	11.24	25 000
2	5	4.7	0.3	70	10	8.05	27.35	79 000
3	5	4.7	0.3	70	20	14.33	33.25	102 000
4	5	4.7	0.3	70	30	38.31	47.24	162 000
5	5	4.7	0.3	70	50	44.80	84.79	349 000
$K_H = 10.34 \times 10^{-4}$ Disolvente { $a = .76$ $K = 5.2 \times 10^{-3}$ }      Benceno								
6	5	4.7	0.003	70	80	18.75	108.50	483 000
7	5	4.7	0.01	70	80	33.61	79.87	323 000
8	5	4.7	0.03	70	80	46.90	68.44	264 000
9	5	4.7	0.1	70	80	51.28	67.64	260 000
10	5	4.7	0.3	70	80	83.86	43.02	143 000

T E M P E R A T U R A      70°C



T A B L A IV

Muestra	Monómero (ml)   (g)		Iniciador (g)	Temp. de Reacción (°C)	Tiempo de Reacción (min)	% de Convers.	[h]	$\bar{M}_v$
11	2	1.88	0.3	80	5	31.98	31.51	95 000
12	2	1.88	0.3	80	10	42.97	38.28	123 000
13	2	1.88	0.3	80	20	51.96	39.72	129 000
14	2	1.88	0.3	80	30	65.86	48.37	167 000
15	2	1.88	0.3	80	50	79.96	99.48	430 400
$K_H = 10.34 \times 10^{-4}$ Disolvente { $a = .76$ $K = 5.2 \times 10^{-3}$ }      Benceno								
16	2	1.88	0.003	80	80	81.11	132.38	627 000
17	2	1.88	0.01	80	80	89.71	109.90	491 000
18	2	1.88	0.03	80	80	90.64	78.54	316 000
19	2	1.88	0.1	80	80	95.61	75.00	297 000
20	2	1.88	0.3	80	80	98.34	37.07	118 000

T E M P E R A T U R A      80° C

T A B L A V

Muestra	Tiempo (seg.)	[Mo] mol/l	[I] mol/l ( $10^{-3}$ )	[M t] g	[M t] mol/l	$\ln \frac{[Mo]}{[Mt]}$ ( $10^{-2}$ )
1	300	9.3896	1.240	4.5990	9.1880	2.1704
2	600	9.3896	1.240	4.3214	8.6334	8.3964
3	1200	9.3896	1.240	4.0261	8.0434	15.4751
4	1800	9.3896	1.240	2.5942	5.7924	48.3056
5	3000	9.3896	1.240	2.5942	5.1828	59.4257

Temperatura 70°C

Volumen =  $5 \times 10^{-3}$  l

Peso molecular del monómero = 100.11 g/mol

Moles de monómero =  $46.948 \times 10^{-3}$  mol

Peso molecular del iniciador + 242 g/mol

Moles de iniciador =  $1.24 \times 10^{-3}$  mol

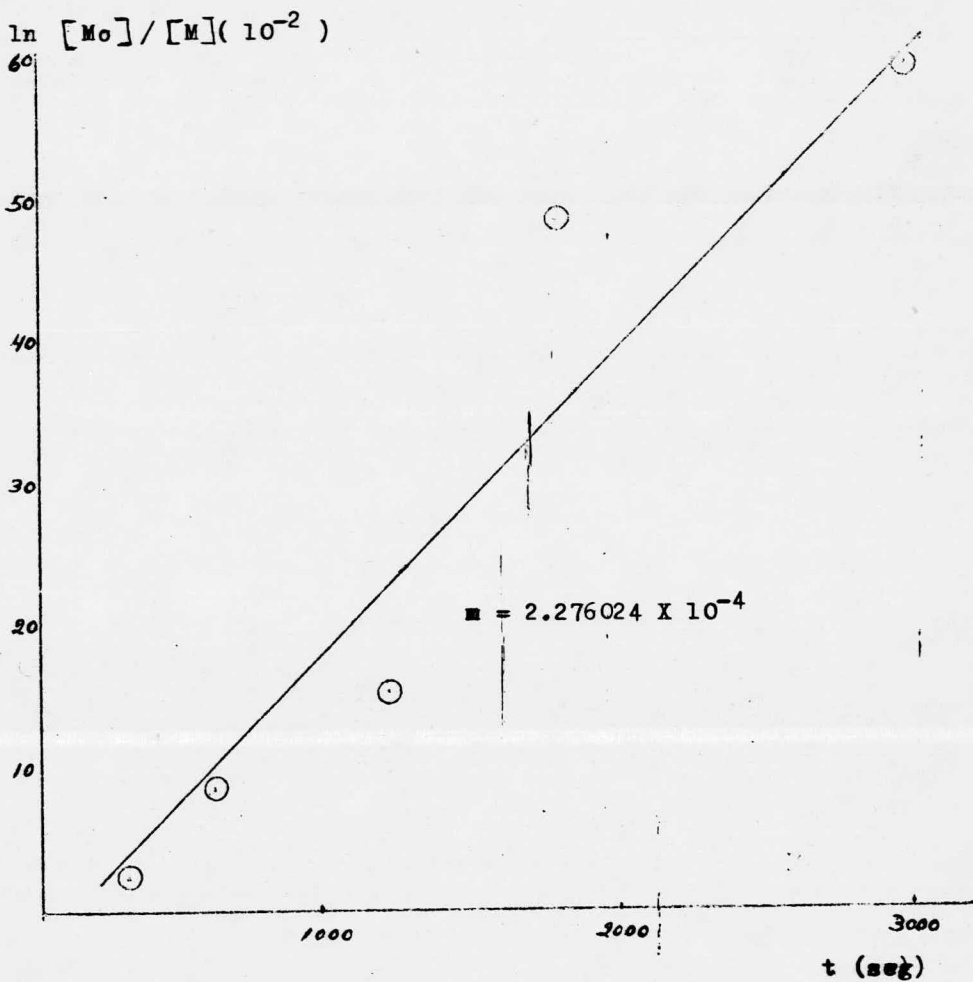


figura IV

Gráfica de  $\ln [Mo] / [M]$  vs tiempo

Temperatura  $70^{\circ}\text{C}$

T A B L A VI

Muestra	Tiempo (seg)	[Mo] mol/l	[I] mol/l ( $10^{-3}$ )	[M t] g	[M t] mol/l	$\ln \frac{[Mo]}{[Mt]}$ ( $10^{-2}$ )
11	300	9.3895	1.240	1.2786	6.386	38.5484
12	600	9.3895	1.240	1.0721	5.3545	56.1654
13	1200	9.3895	1.240	0.9028	4.5090	73.3517
14	1800	9.3895	1.240	0.6399	3.1960	107.7692
15	3000	9.3895	1.240	0.3763	1.8790	160.8852

Temperatura 80°C

Volumen =  $2 \times 10^{-3}$  l

Peso molecular del monómero = 100.11 g/mol

Moles de monómero =  $18.779 \times 10^{-3}$  mol

Peso molecular del iniciador = 242 g/mol

Moles de iniciador =  $1.24 \times 10^{-3}$  mol

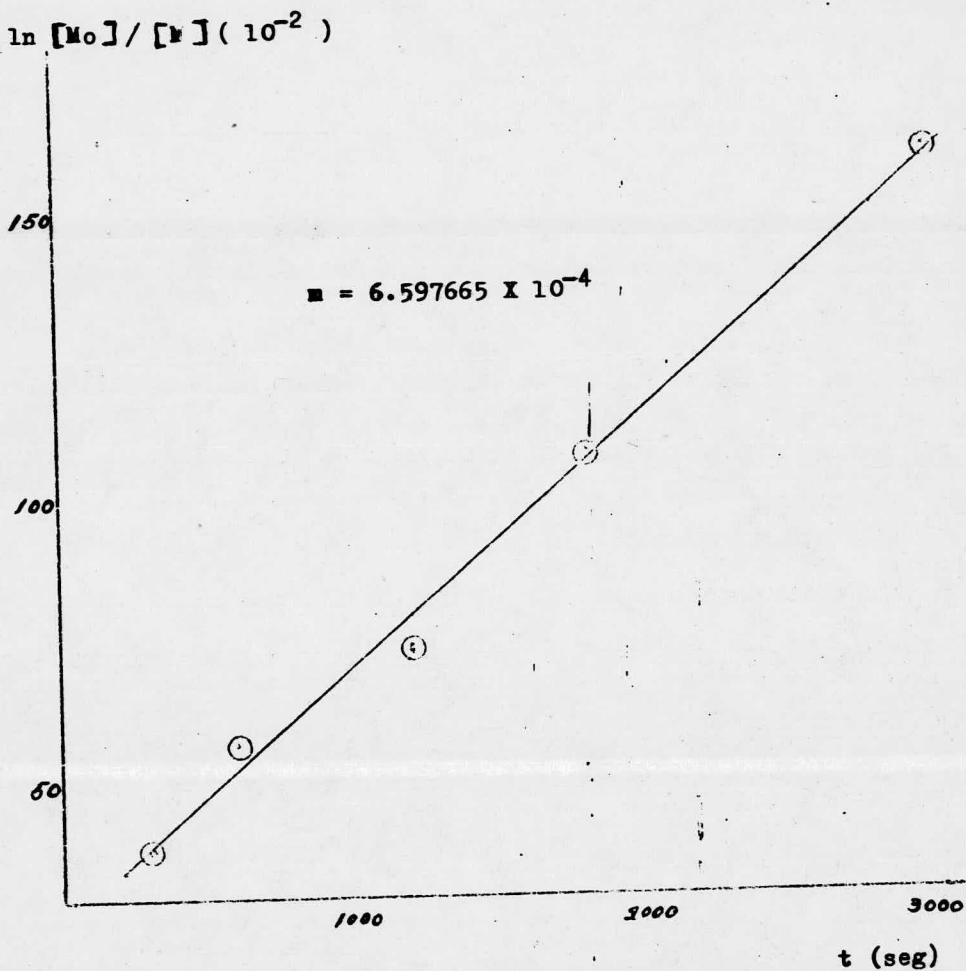


figura V

Gráfica de  $\ln [M_0] / [M]$  vs tiempo

Temperatura  $80^{\circ}\text{C}$

T A B L A VII

TEMPERATURA 70° C

Muestra	$[I]$ mol/l	$[M]$ mol/l	$[I] \cdot 5$	$\bar{M}_v$	$[M] / [I] \cdot 5$
6	$2.48 \times 10^{-3}$	9.3896	$4.98 \times 10^{-2}$	483 000	188.54
7	$8.26 \times 10^{-3}$	9.3896	$9.08 \times 10^{-2}$	323 000	103.31
8	$2.48 \times 10^{-2}$	9.3896	$1.57 \times 10^{-1}$	264 000	59.62
9	$8.26 \times 10^{-2}$	9.3896	$2.87 \times 10^{-1}$	260 000	32.67
10	$2.48 \times 10^{-1}$	9.3896	$4.79 \times 10^{-1}$	143 000	19.56

T A B L A VIII

TEMPERATURA 80° C

16	$6.20 \times 10^{-3}$	9.3895	$7.87 \times 10^{-2}$	627 000	119.24
17	$2.06 \times 10^{-2}$	9.3895	$1.43 \times 10^{-1}$	491 000	65.34
18	$6.20 \times 10^{-2}$	9.3895	$2.48 \times 10^{-1}$	316 000	37.71
19	$2.06 \times 10^{-1}$	9.3895	$4.54 \times 10^{-1}$	297 000	20.66
20	$6.20 \times 10^{-1}$	9.3895	$7.87 \times 10^{-1}$	118 000	11.92

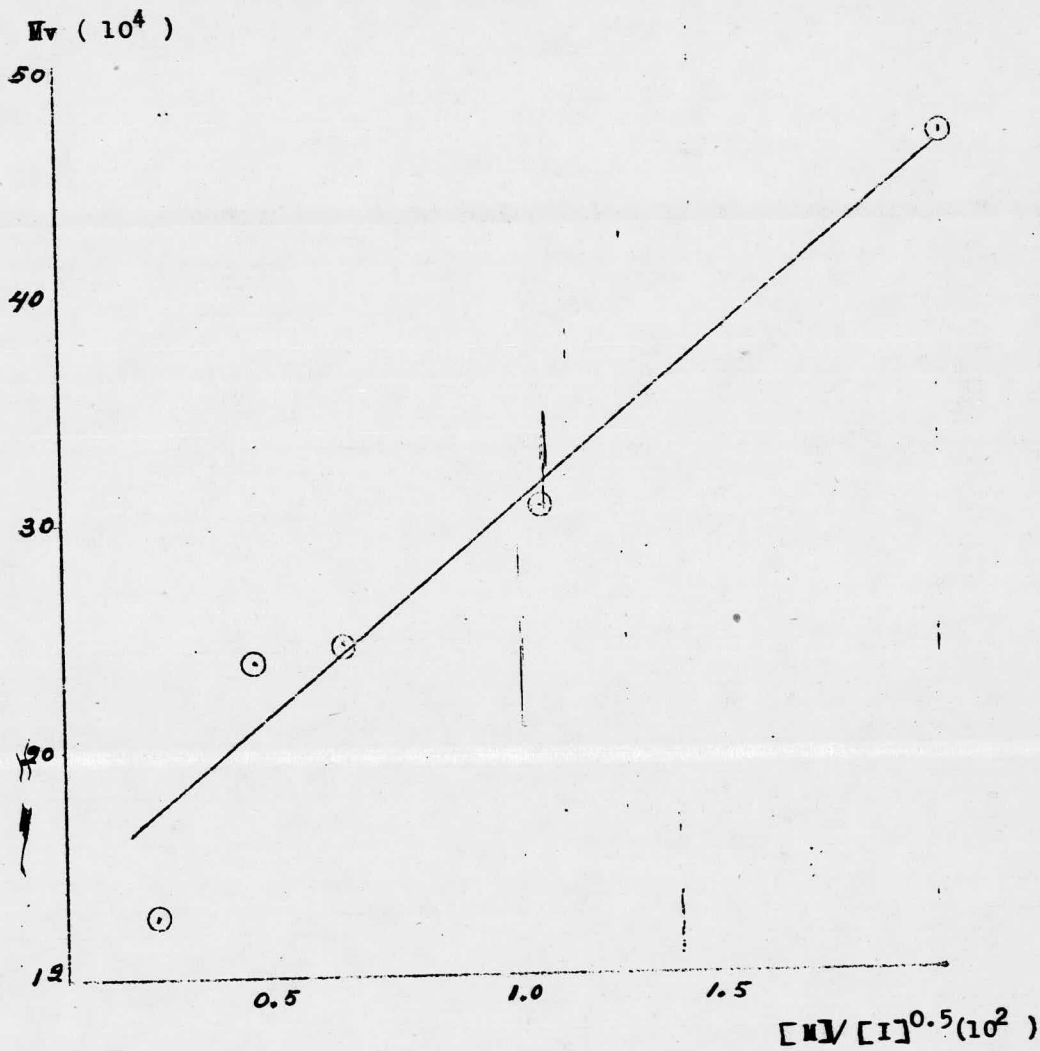


figura VI  
 Gráfica de  $M_v$  vs  $[M]/[I]^{0.5}$   
 Temperatura  $70^\circ\text{C}$

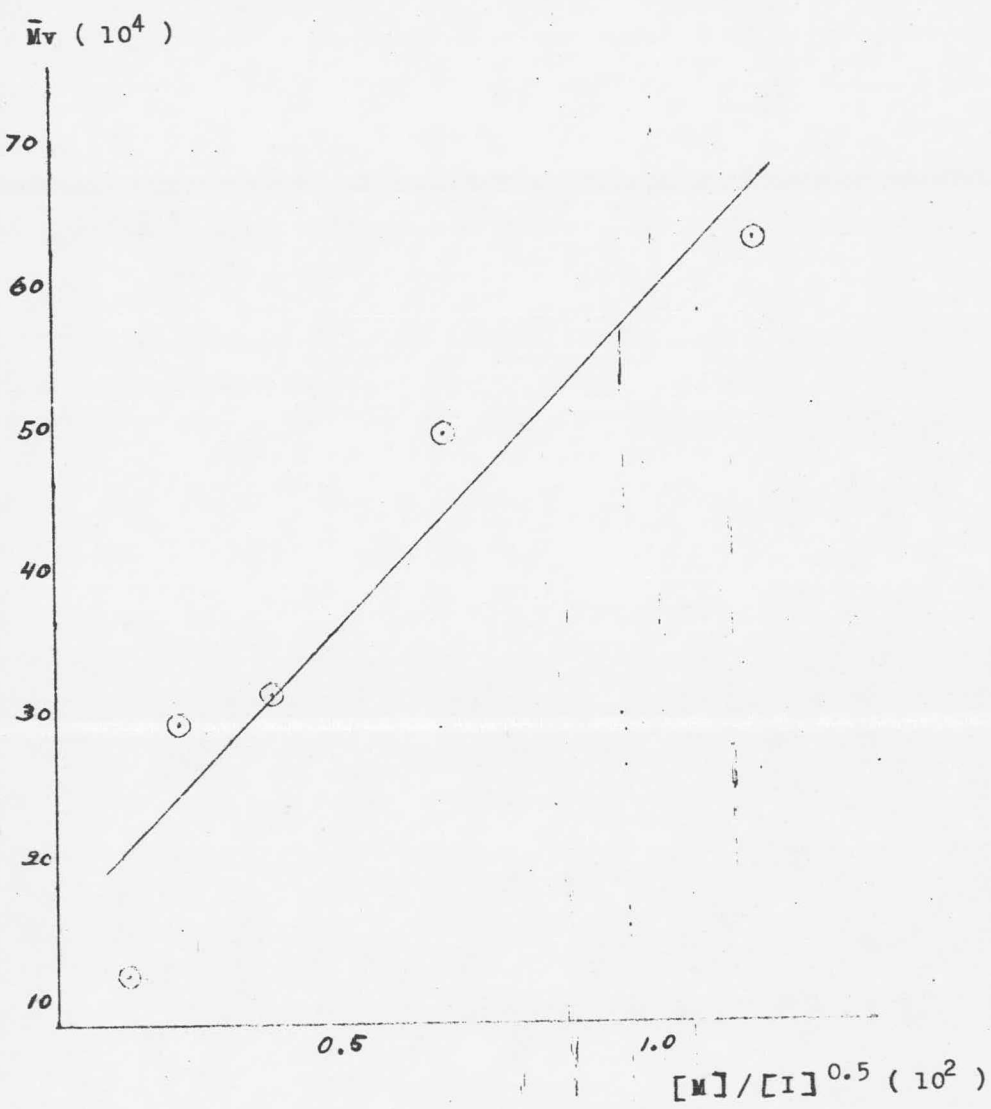


figura VII  
 Gráfica de  $\bar{M}_n$  vs  $[M]/[I]^{0.5}$   
 Temperatura 80°C



T A B L A IX

Muestra	[Mo] mol/l	[Mt] g	[Mt] mol/l	[I] mol/l	[I] <sup>.5</sup>	ln [Mo] / [Mt]
6	9.3896	3.8187	6.3629	2.48 X 10 <sup>-3</sup>	0.0500	0.38911
7	9.3896	3.1203	6.2338	8.26 X 10 <sup>-3</sup>	0.0910	0.4100
8	9.3896	2.4957	4.9859	2.48 X 10 <sup>-2</sup>	0.1574	0.6329
9	9.3896	2.2898	4.5746	8.26 X 10 <sup>-2</sup>	0.2875	0.7190
10	9.3896	0.7585	1.5155	2.48 X 10 <sup>-1</sup>	0.4800	1.8238

$$\ln \frac{[Mo]}{[Mt]} = K [I]^{.5} (t - t_0)$$

Temperatura 70° C

Tiempo 80 minutos.

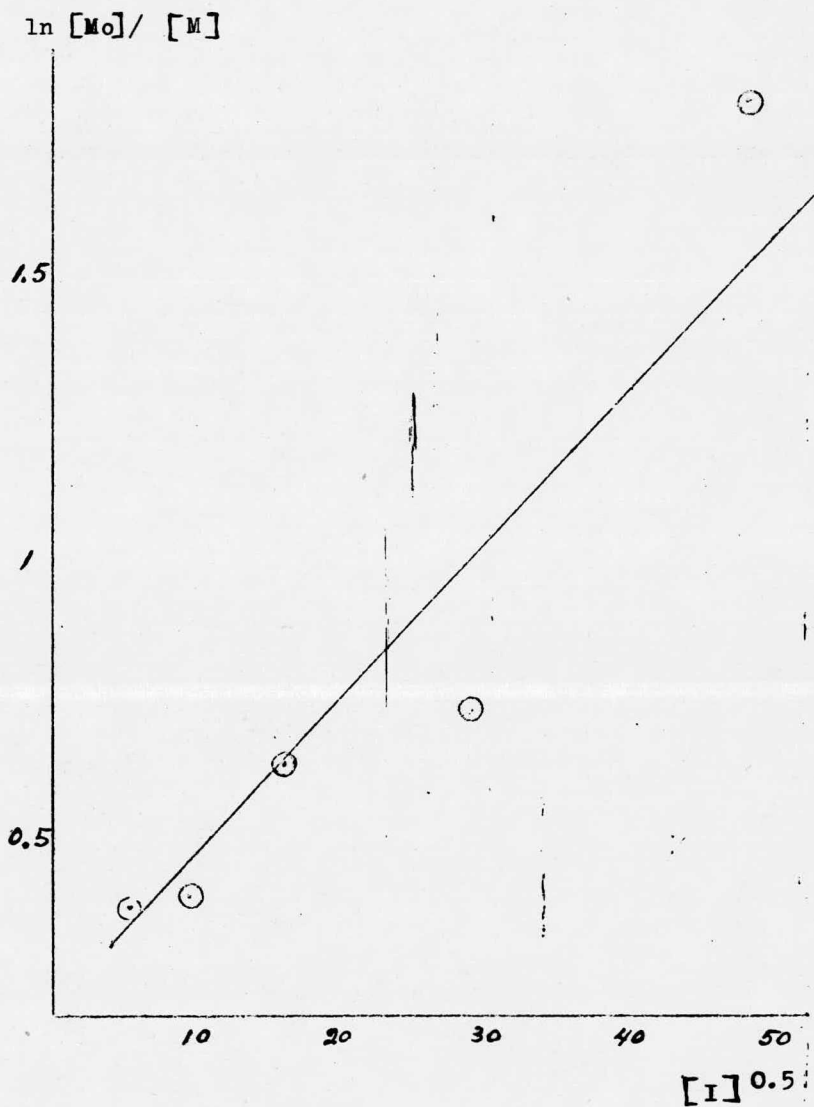


figura VIII

Gráfica de ln [Mo]/ [M] vs [I]<sup>0.5</sup>

Temperatura 70°C

T A B L A X

Muestra	[Mo] mol/l	[Mt] g	[Mt] mol/l	[I] mol/l	[I] <sup>.5</sup>	ln [Mo]/[Mt]
16	9.3895	0.3552	1.7737	6.20 X 10 <sup>-3</sup>	0.0787	1.6665
17	9.3895	0.1935	0.9662	2.06 X 10 <sup>-2</sup>	0.1440	2.2740
18	9.3895	0.1660	0.8290	6.20 X 10 <sup>-2</sup>	0.2489	2.4273
19	9.3895	0.0826	0.4121	2.06 X 10 <sup>-1</sup>	0.4544	3.1260
20	9.3895	0.0313	0.1560	6.20 X 10 <sup>-1</sup>	0.7874	4.0983

$$\ln \frac{[Mo]}{[Mt]} = K [I]^{.5} (t - t_0)$$

Temperatura 80° C

Tiempo 80 minutos.

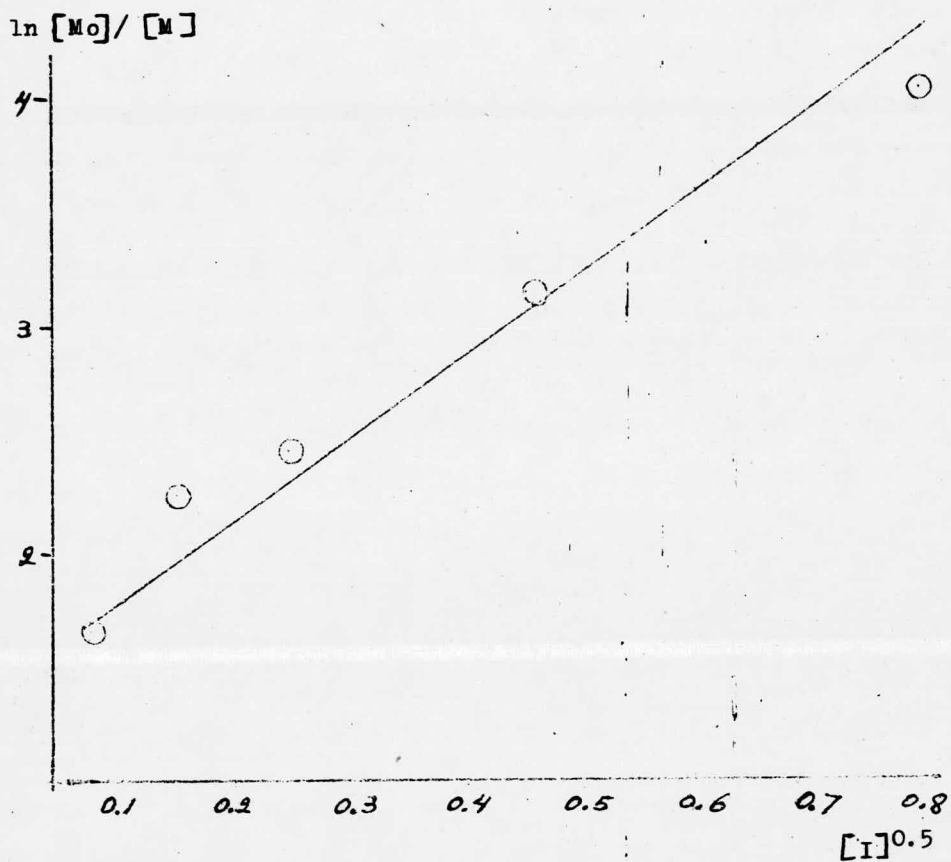


figura IX

Gráfica de  $\ln [Mo]/[M]$  vs  $[I]^{0.5}$

Temperatura  $80^{\circ}C$

V.- BIBLIOGRAFIA

- 1 \* .- Sonnessa, J.A. Principles of Chemistry. Mac. Millan (1972).
- 2 \* .- Bellido, V.J. Macromoléculas. UNAM (1975).
- 3 \* .- Billmeyer, F.W. Textbook of Polymer Science, 2a ed. John Wiley and Sons. New York (1971).
- 4 \* .- Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithasa, N.Y. (1953).
- 5 \* .- Tobolsky, A.V. Organic Peroxides: their chemistry, decomposition and role in polymerization. Interscience (1964).
- 6 \* .- Brandrup, J. and Immergutt, E.H. editors. Handbook of Polymer. Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons. New York (1975).
- 7 \* .- Margerison, D.E. Introduction to Polymer Chemistry. Pergamon Press. Londres (1967).
- 8 \* .- Iryer, W.A. Free Radicals. Mc. Graw Hill Co. N.Y. (1966).
- 9 \* .- Bellido, V.J. Determinación de Pesos Moleculares. Viscosimetría Capilar. ( Práctica de Laboratorio ).
- 10 \* .- Cohn-Ginsberg, E., Fox, T.G., and Masos, H.F. Properties of Dilute Polymer Solutions II. Light Scattering and Viscometric Properties of Solutions of Conventional Polymethyl Methacrylate. Polymer **3**, 97 (1962).
- 11 \* .- Szwarc, M. The Determination of Bond Dissociation Energies by Pyrolytic Methods. Chemical Reviews **47** , 75 (1950).



**Impresiones Lupita**

MEDICINA No. 25  
FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD  
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.  
TEL. 548-49-79