

2
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

DESARROLLO DE PRACTICAS A TRAVES DE LA
OBTENCION DE POLIMEROS.
(POLIESTIRENO Y POLIMETACRILATO DE METILO)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

MINERVA CARRASCO FUENTES



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

267572

1998.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Profr. Rocío Pozas Horcasitas
Vocal	Profr. Joaquín Palacios Alquisira
Secretario	Profr. María del Rayo Salinas Vázquez
1er. Suplente	Profr. Amando José Padilla Ramírez
2o. Suplente	Profr. Mario Alberto Maldonado Tapia

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 4-D Sección de Química
Experimental Aplicada.
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Química

Asesor de tema


Profr. María del Rayo Salinas Vázquez

Supervisor Técnico


Profr. Ernestina Cervera Flores

Sustentante


Minerva Carrasco Fuentes

AGRADECIMIENTOS

A la M. en C. María del Rayo por su amistad y apoyo para la realización de este trabajo.

A la maestra Ernestina y Silvia, quienes en todo momento me han demostrado su apoyo, su entusiasmo y guía, pero sobre todo por su generosa amistad.

A la maestra Elvia Martínez y al profesor Mario Maldonado, por su amistad y apoyo.

A Alejandrina Acosta y Marisela Gutierrez por su ayuda técnica prestada.

A mis amigas, Paty, Ana María, Ana Lilia, Bety, Marisol, Pilar, Andrea, Adriana, Erika, Rosalba y en general a todos los que hicieron gratos los momentos de mi vida en esta facultad

¡GRACIAS!

A Dios por guiarme por el mejor camino para lograr una meta más en mi vida y por permitirme llegar a ella en compañía de mi familia y amigos.

A mis padres, por el apoyo y la confianza que me brindan, gracias a los cuales hoy es posible la culminación de esta meta.

A ti mamá, que además de darme la vida, tengo que agradecerte todos los momentos que me has regalado; gracias por tu cariño y por ser mi mejor compañera.

A ti papá, por tu amor y por enseñarme que cada meta culminada, solo es el inicio de la próxima.

A mis hermanas, por estar conmigo en los momentos más precisos y por el apoyo incondicional que me han dado.

ÍNDICE

Introducción	1
Parte Teórica	
Tipos de Polimerización	4
Polimerización de Reacción por Etapas	5
Polimerización de Reacción en Cadena	6
Tipos de Procesos	15
Estructura Química	17
Poliestireno	22
Polimetacrilato de Metilo	28
Objetivos	34
Parte Experimental	
Reactivos y Equipo	35
Análisis de los Monómeros de Estireno y Metacrilato de Metilo	37
Síntesis de Poliestireno y Polimetacrilato de metilo	45
Efecto de algunos factores ambientales y químicos	50
Resultados y Discusión	
Determinación de Propiedades Físicas de los monómeros	51
Determinación de Pureza	52
Síntesis de Poliestireno y Polimetacrilato de metilo	57
Efecto de algunos factores ambientales y químicos	71
Conclusiones	75
Experiencias de Laboratorio	77
Anexos	84
Bibliografía	112

I. INTRODUCCION.

La química y tecnología de los polímeros se ha desarrollado enormemente en la última década. De acuerdo a datos publicados, alrededor del 40% de los Químicos a nivel mundial están interesados en la ciencia de los polímeros. Sin embargo, en los cursos curriculares de la carrera de Química, impartida en esta facultad, su enseñanza queda reducida a información, aún en su totalidad en forma teórica, lo que impide que tanto profesores como estudiantes se entusiasmen por el aprendizaje en esta área de la Química.

Como una manera de subsanar lo que consideramos una falta en los programas, se desarrolla este trabajo donde se estudia la polimerización del estireno y del metacrilato de metilo desde el punto de vista de la Química Orgánica, Química Analítica y Fisicoquímica, teniendo como objetivo este estudio el plantear una serie de experiencias de laboratorio para las diferentes carreras que se imparten en la facultad, que resulten atractivas para el estudiante.

Este trabajo esta dividido en cuatro etapas:

-Control de Calidad de los Monómeros.

Comercialmente los monómeros pueden contener impurezas que pueden afectar la conversión y el peso molecular del polímero formado ó impedir la polimerización. Estas impurezas son a menudo sub-productos de la síntesis, por ejemplo, etilbenceno en el caso del estireno, mientras que en el metacrilato de metilo las principales impurezas encontradas son agua, metanol y trazas de ácido

Muchos monómeros vinílicos como etileno, cloruro de vinilo, estireno, metacrilato de metilo, ácido acrílico, etc reaccionan rápidamente con oxígeno para formar peroxi-compuestos. Además los monómeros pueden contener material polimérico y para prevenir la polimerización durante su almacenamiento se utilizan fenoles como inhibidores.

En esta primera etapa se realizó el control de calidad de las materias primas (metacrilato de metilo y estireno) con base en la determinación de benzaldehído formado por la oxidación del estireno, peróxidos, determinación del contenido de polímero y determinación de la cantidad de inhibidor.

-Síntesis de los Polímeros

La polimerización por radicales ha recibido un estudio más intenso por lo que ha contribuido más a la industria, es decir, la mayor parte de la producción de los plásticos se lleva a cabo por este tipo de polimerización. Una de las ventajas que tiene es que se lleva a cabo por medio de una reacción rápida, no se necesita material ni condiciones especiales y el iniciador es de fácil manejo. Es por esta razón que se decidió sintetizar el poliestireno y el metacrilato de metilo por este tipo de polimerización.

En esta etapa se realizó la síntesis de los polímeros utilizando los métodos de polimerización en masa (poliestireno y polimetacrilato de metilo) y en disolución (poliestireno) usando el mecanismo por radicales libres. La reacción se lleva a cabo en presencia de un iniciador. La reacción se siguió por RMN.

-Efecto de algunos factores Ambientales y Químicos en los Polímeros

En esta etapa se realiza un estudio de los efectos de algunos factores ambientales y químicos sobre los polímeros obtenidos, caracterizándolos por medio de espectroscopía de IR

Cuando los polímeros se someten a reacciones químicas como son oxidación, reducción e hidrólisis es difícil detectar si ocurren cambios estructurales a simple vista en el polímero. Sin embargo, por medio de la espectroscopía de IR es posible verificar si existieron cambios químicos en él. Al realizar una comparación de un espectro del polímero control y un espectro del polímero que se sometió a alguna reacción química se pueden observar los cambios que ocurrieron

-Experiencias de laboratorio

Finalmente del trabajo desarrollado se diseñaron las siguientes experiencias de laboratorio

-Determinación Espectroscópica (RMN¹H) del grado de conversión del Polimetacrilato de Metilo (PMMA).

-Determinación del grado de conversión del Poliestireno por Turbidimetría y por RMN¹H

-Polimerización y Caracterización de Estireno por IR

II. PARTE TEORICA

Existen dos clases de polímeros: biológicos y no biológicos, ambos son de gran importancia para el hombre. Los primeros forman grupos de sustancias literalmente vitales como son proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos, etc. Dentro de los no biológicos encontramos materiales sintéticos que incluyen: elastómeros, fibras y plásticos, estos últimos pueden ser moldeados o transformados en diversas formas.

Los polímeros son moléculas enormes llamadas macromoléculas las cuales están formadas por la unión de muchísimas unidades simples. El procedimiento por el cual estas unidades simples se unen una con otra se conoce como polimerización y las pequeñas unidades simples se denominan monómeros.¹

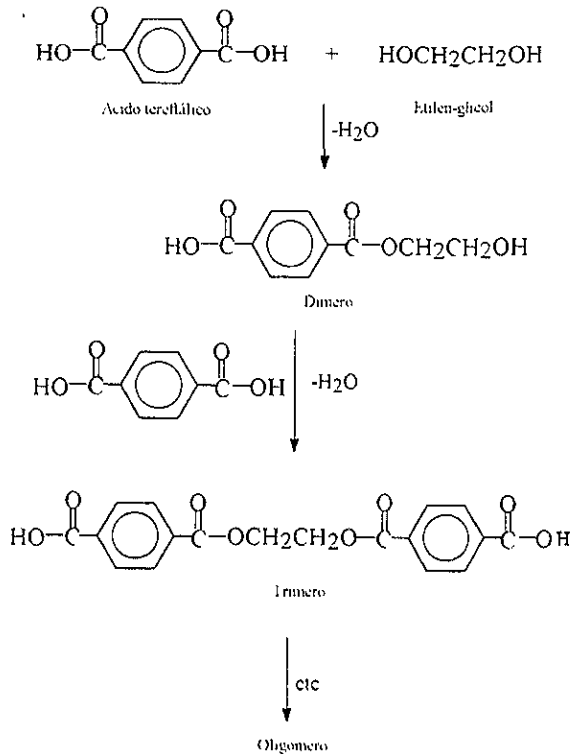
La longitud de la cadena del polímero se determina por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama grado de polimerización.²

2.1 TIPOS DE POLIMERIZACIÓN.

Existen dos tipos de polimerización que se emplean para convertir monómeros a polímeros, antiguamente se conocían como polimerización por condensación y por adición; actualmente se les conoce como polimerización de reacción por etapas y de reacción en cadena respectivamente.³ Los términos de condensación y etapas son sinónimos; de la misma forma ocurre con los términos de adición y cadena. La diferencia que existe entre los dos tipos de polimerización está basado en sus grupos funcionales y en sus cinéticas de polimerización.

2.1.1 POLIMERIZACION DE REACCION POR ETAPAS (CONDENSACION)

Este tipo de polimerización ocurre cuando dos monómeros con diferentes grupos funcionales se combinan para formar un dímero. El crecimiento en la cadena ocurre cuando un grupo funcional en el dímero reacciona con otro grupo funcional de uno de los monómeros para producir un trímero. Este proceso continúa hasta que todos los monómeros son convertidos en unidades de bajo peso molecular llamadas oligómeros, los cuales reaccionan con otra especie a través de sus grupos funcionales libres y generan el polímero. Siempre en este tipo de polimerización hay pérdida de moléculas pequeñas en cada paso de la reacción.



Los polímeros formados por este tipo de polimerización son aquellos en los que la fórmula molecular de la unidad repetitiva contiene menos átomos que el del monómero o monómeros y por lo tanto el peso molecular del polímero es menor que la suma de los pesos moleculares del monómero o monómeros que se combinaron para formarlo.⁴

Las características que presenta este tipo de polimerización son:

- La cadena del polímero se forma lentamente, algunas veces requiere de varias horas o días.
- Los monómeros son convertidos a oligómeros de bajo peso molecular.
- Generalmente se requieren altas temperaturas.
- Los polímeros formados usualmente tienen pesos moleculares moderados (menor de 10^4 g/mol).
- La ramificación no ocurre a menos que se emplee un monómero con 3 ó más grupos funcionales

Entre los polímeros de reacción por etapas más importantes están nylon 66, poliéster, poliuretanos y policarbonatos.

2.1.2 POLIMERIZACIÓN DE REACCIÓN EN CADENA (ADICIÓN)

En este tipo de polimerización los polímeros son formados a través de monómeros que contienen dobles enlaces, estos polímeros van a tener la unidad igual a la del monómero ó de los monómeros en caso de una copolimerización por lo que el peso molecular promedio dependerá de las diferentes especies presentes

Este tipo de sustancias de elevado peso molecular presentan una heterogeneidad de tamaño y de peso. En este campo no existen especies bien definidas sino solamente mezclas de macromoléculas que se diferencian por sus grados de polimerización. Las propiedades de este tipo de productos obtenidos (físicas, mecánicas, etc.) dependen en gran parte de la polimolecularidad.

Algunas técnicas usadas para determinar el peso molecular de los polímeros permiten conocer el valor promedio del peso molecular. Este promedio está definido en términos del peso molecular (M_i) y el número de moles (n_i) de las moléculas presentes o bien por su peso ($W_i = M_i n_i$), de acuerdo con las siguientes ecuaciones.

$$M_n \text{ promedio en número } M_n = \sum n_i M_i / \sum n_i \quad \text{ó} \quad \sum W_i / \sum n_i$$

$$M_w \text{ promedio en masa } M_w = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i \quad \text{ó} \quad \sum W_i M_i / \sum n_i M_i$$

$$M_v \text{ viscosidad intrínseca } M_v = [\sum n_i M_i^{a+1} / \sum n_i M_i]^{1/a} \quad \text{ó} \quad [\eta] = K M_v^a$$

La determinación del peso molecular promedio de los polímeros requiere de ciertas técnicas, las más comúnmente empleadas incluye a la osmometría, ultra-centrifugación, viscosimetría siendo la técnica más utilizada por su facilidad en el laboratorio.⁵

Algunas de las características generales que presenta este tipo de polimerización son:

- Una vez que la iniciación ocurre, la cadena del polímero se forma rápidamente (en segundos)

-En la polimerización por radicales libres la concentración de estos es muy baja (alrededor de 10^{-8} g/mol).

- La reacción de polimerización es exotérmica.

-Los polímeros obtenidos tienen altos pesos moleculares (10^4 a 10^7 g/mol).

-Los polímeros pueden contener cadenas secundarias (ramificaciones) ligadas a la cadena principal

Entre los polímeros más importantes sintetizados por este tipo de polimerización encontramos: polietileno, poliestireno, polimetacrilato de metilo, polipropileno y policloruro de vinilo

El mecanismo de este tipo de polimerización consiste de una secuencia de tres etapas:

1) Iniciación, 2) Propagación y 3) Terminación.

1) INICIACION.

La reacción de iniciación en el caso de polimerización por radicales libres que es el caso de nuestro interés, podemos decir que se lleva a cabo en dos etapas

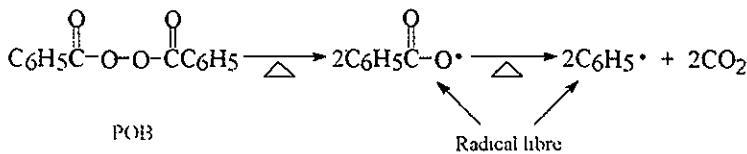
a) La formación de los radicales libres, los cuales pueden ser generados por distintos caminos.

El método más usual es la adición de iniciadores químicos. Algunos de los compuestos que pueden actuar como iniciadores son. I) Peróxidos (orgánicos e inorgánicos); II) Azocompuestos, III) Hidroperóxidos y perésteres, y IV) Compuestos organometálicos

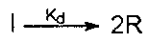
Estos radicales libres pueden ser producidos por la descomposición del iniciador ya sea térmicamente o por irradiación, siendo la primera la más ampliamente usada.

Los radicales son formados mediante la ruptura homolítica de un enlace sigma para producir dos radicales libres, de tal forma que estos radicales deben ser capaces de transferir su actividad al monómero a una velocidad razonable y a la temperatura seleccionada para la reacción de polimerización.

Por ejemplo, el peróxido de benzoilo (POB), que es un compuesto del grupo (I), tiene una gran utilidad debido a su estabilidad por lo que se puede usar en un amplio intervalo de temperatura. El POB es térmicamente sensible y se descompone por una ruptura homolítica de su enlace oxígeno - oxígeno, ($H = 123.5 - 184.2 \text{ kJ/mol}$) para producir dos radicales libres, estos radicales tienen un electrón desapareado y son intermediarios muy reactivos con un tiempo de vida corta, por ejemplo periodos $t_{1/2}$ de menos de 10^{-3} s .⁶



En general, la descomposición del iniciador (I) la podemos expresar por la siguiente ecuación donde K_d es la constante de descomposición .



Este paso es el que determina la velocidad de iniciación la cual es dependiente del disolvente y de la temperatura, la velocidad de iniciación R_1 esta expresada por la ecuación.

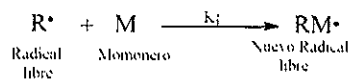
$$R_1 = 2 K_d f(I)$$

donde f es la eficiencia del iniciador. El uso del factor 2 es asignado debido a la formación de los radicales en pares.

La eficiencia del iniciador está definida como la fracción de radicales producidos por la descomposición del iniciador, los cuales son los que iniciarán la formación de la primera unidad polimérica. Esta eficiencia disminuye con el aumento de la viscosidad del medio de reacción, de tal manera que ésta se puede acercar a cero a muy altas concentraciones del polímero. La eficiencia del iniciador raramente llega a un 100%.⁷

Una vez que empiezan a formarse los primeros radicales, comienzan a rodearse por un campo de moléculas del disolvente o del monómero por lo que puede llegar a ocurrir que los radicales reaccionen entre ellos mismos o con otras moléculas para formar especies estables las cuales no forman parte del radical polimérico. Estas reacciones entre radicales son extremadamente rápidas.

b) Una vez formados los radicales, se inicia la segunda etapa, es decir, el radical se adiciona al doble enlace de una molécula del monómero para dar lugar a la formación del primer radical monomérico de la cadena del polímero. En muchas polimerizaciones, este paso es mucho más rápido que la velocidad de descomposición del iniciador.



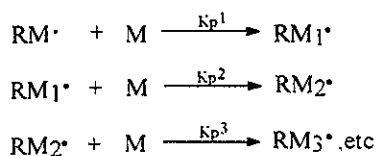
donde k_i es la velocidad de iniciación.

Desde el momento en que se inicia la primera cadena, rápidamente se empieza a producir un polímero de alto peso molecular

2) PROPAGACION.

Una vez que la iniciación se ha llevado a cabo, el crecimiento de la cadena se va efectuando por la adición del nuevo radical a otra molécula del monómero para generar otro nuevo radical libre.

Debido a que el tiempo de vida del radical individual es corta, los pasos de la propagación ocurren rápidamente para construir la cadena del polímero uniendo de 10^2 a 10^6 unidades del monómero antes de que la reacción de terminación se lleve a cabo.



La reacción de propagación controla la velocidad de crecimiento y la estructura de la cadena del polímero ⁸ Por esto, la configuración de una unidad del monómero en la cadena no se determina durante su adición al radical si no que se va a realizar cuando la siguiente molécula del monómero se adiciona a ésta

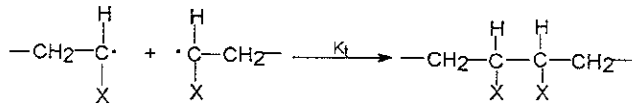
Debido a que se van adicionando en forma sucesiva las moléculas del monómero, los cambios en la velocidad de propagación (K_p) son muy pequeños por lo que se considera que la constante de velocidad es independiente de la longitud de la cadena. De tal forma que las constantes de velocidad específicas de cada adición se pueden considerar como iguales. El valor de K_p para muchas reacciones se encuentra en un intervalo de $10^2 - 10^4$ l/mols

La K_p es relativamente insensible a la viscosidad del medio excepto a muy altas concentraciones del polímero.⁹ Aunque la polimerización puede ser muy lenta en un estado cristalino, se piensa que la polimerización se detiene cuando cambia de un líquido viscoso a un estado cristalino. También se ha propuesto que la eficiencia del iniciador (f) se aproxima a cero cuando el sistema o el medio llega a un estado cristalino y este es principalmente responsable de la finalización de la propagación.

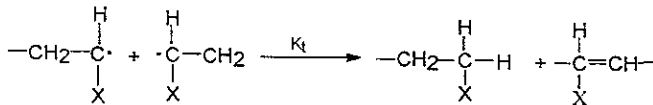
3) TERMINACION

Cuando una polimerización es iniciada por radicales libres, la terminación de la cadena puede ocurrir por varios procesos como puede ser la adición de otras sustancias, por reacción con otros radicales libres en el sistema o con impurezas si es que están presentes. También el crecimiento de la cadena puede ser interrumpido por interacción con fragmentos del iniciador, pero un proceso más probable es por medio de una reacción bimolecular entre dos cadenas activas. Estas pueden ocurrir por dos diferentes caminos:¹⁰

a) *Combinación* en la cual se forma un enlace sigma cuando dos centros radicales reaccionan



b) Desproporción. en la que un átomo de hidrógeno de una de las cadenas poliméricas es transferido a otra cadena obteniendo así la formación de una molécula polimérica con un doble enlace terminal



La importancia de estos dos tipos de terminación dependerá del tipo de monómero y de la temperatura de polimerización.⁷

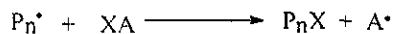
Las polimerizaciones por radicales son caracterizadas por la presencia de una autoaceleración en la velocidad de polimerización. A medida que la polimerización se lleva a cabo aumenta la viscosidad del medio de reacción y disminuye la concentración del monómero y del iniciador, normalmente se esperaría que la velocidad de reacción disminuya con el tiempo, sin embargo en muchas polimerizaciones se observa un comportamiento opuesto donde la velocidad de polimerización aumenta con el tiempo causando así la formación de grandes polímeros de alto peso molecular.²⁰⁾

Esta autoaceleración se conoce como efecto gel o Norris-Trommsdorf que nos dice que la velocidad aumenta debido a que el medio de reacción se hace más viscoso, este efecto es más frecuente en la polimerización en masa.

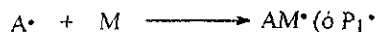
TRANSFERENCIA DE CADENA

En una polimerización por radicales libres pueden ocurrir cierto tipo de reacciones denominadas reacciones de transferencia de cadena, éstas involucran la reacción de un radical polimérico (P_n) con alguna otra especie XA , la cual está presente en el sistema de polimerización

Es decir, un átomo o grupo de átomos X es transferido de XA a P_n con la generación de un nuevo radical A esto se puede representar como:



de tal forma que A puede reiniciar la polimerización por reacción con el monómero (M)



XA puede ser el monómero, iniciador, disolvente ó un polímero ya terminado y X es comúnmente un átomo de hidrógeno.

Generalmente cuando ocurren este tipo de reacciones, el peso molecular del polímero tiende a ser bajo debido a la prematura terminación del crecimiento de la cadena polimérica

2.2 TIPOS DE PROCESO.

Las condiciones bajo las cuales una polimerización se puede llevar a cabo son de dos tipos: homogéneas y heterogéneas. Esta clasificación se basa principalmente en la insolubilidad del monómero y del polímero en el medio de reacción. La polimerización en masa y en disolución se consideran procesos homogéneos y la polimerización en suspensión y en emulsión son procesos heterogéneos.²

2.2.1 POLIMERIZACION EN MASA:

La polimerización en masa de un monómero puro es el proceso más simple en donde existe un mínimo de contaminación del producto. Debido a su alta naturaleza exotérmica y al efecto gel es difícil la transferencia del calor. Se requiere de un equipo de agitación fuerte ya que la viscosidad del medio aumenta rápidamente a bajas conversiones. Los efectos de la viscosidad dificultan el control de la temperatura.

La transferencia del calor y los problemas de la viscosidad provocan bajas conversiones con separación y reciclado del monómero que no reacciona.

2.2.2 POLIMERIZACION EN DISOLUCION:

La polimerización de un monómero en presencia de un disolvente tiene ciertas ventajas con respecto a la polimerización en masa. El disolvente actúa como un diluyente y ayuda a la transferencia del calor en el medio de reacción, también permite una fácil agitación ya que su

presencia hace que la viscosidad de la mezcla de reacción disminuya. Por esto el control del calor es mucho más fácil comparándolo con el proceso en masa. Por otro lado, también tiene sus desventajas ya que la presencia del disolvente puede dar lugar a una transferencia de cadena y también la pureza del polímero puede ser afectada si el disolvente no es eliminado totalmente.

2.2.3 POLIMERIZACION EN SUSPENSION

En este tipo de polimerización el monómero es suspendido en forma de gotas en un líquido inerte, usualmente agua. Se requiere de un iniciador orgánico el cual es soluble en el monómero y un estabilizador (por ejemplo carbonato de magnesio) generalmente insoluble en agua. Estos estabilizadores son usados para prevenir la aglomeración de las gotas del monómero.

Cuando se termina la reacción el polímero es liberado del estabilizador por medio de lavados y es secado, obteniendo un polímero en forma de esferas duras. Este tipo de polimerización no es empleado para monómeros que sean muy solubles en agua.

2.2.4 POLIMERIZACION POR EMULSION.

En una polimerización por emulsión el monómero, insoluble en agua, es dispersado en forma de pequeñas gotas y es mezclado con un agente estabilizador, generalmente se emplean

jabones (estereato de sodio) y un iniciador (por ejemplo persulfato de sodio). El producto final de una polimerización por emulsión, es referido como látex.

En este tipo de polimerización no se tiene tantos problemas con el control del calor de reacción y de la viscosidad como se presentan en la polimerización en masa. Este tipo de polimerización se diferencia de la polimerización en suspensión por el tipo y tamaño de la partícula y por la clase de iniciador empleado

2.3 ESTRUCTURA QUÍMICA.

2.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.¹¹

La espectroscopía infrarroja nos permite identificar los grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos e inorgánicos.

Cuando una molécula absorbe radiación produce transiciones entre los diferentes niveles de energía (rotacional, vibracional y electrónica).

En un espectro de infrarrojo normalmente se grafica la absorbancia o la transmitancia contra el número de onda ($\bar{\nu}$) o la longitud de onda (λ). La relación que existe entre el número de onda y la longitud de onda es:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$$

donde.

c = velocidad de la luz (3×10^{10} cm/seg)

ν = frecuencia (la cantidad de ondas que pasan por un punto fijo, en una unidad de tiempo)

El número de onda es directamente proporcional a la energía y a la frecuencia

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

donde

ΔE = diferencia de energía entre los niveles vibracionales

h = constante de Planck (6.62×10^{-27} ergs)

La radiación infrarroja abarca de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (1 - 11 Kcal/mol) la cual tiene suficiente energía para producir cambios en los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula

Al hacer incidir radiación IR en una molécula se afectan los modos de vibración los cuales pueden ser de dos tipos: de estiramiento y de flexión, (fig. 2.1). Las frecuencias de estos modos de vibración dependerán de la masa atómica y de la naturaleza del enlace.

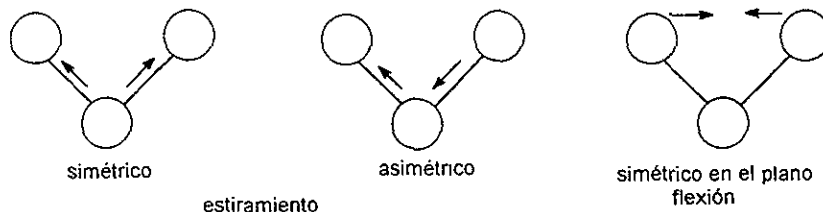


Fig 2.1 Modelo de vibración de los átomos en una molécula

La relación entre la frecuencia de absorción y la fuerza de enlace establece que la frecuencia de vibración es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza del enlace (K) e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa reducida (μ), es decir, a mayor

masa reducida la frecuencia de absorción disminuye y mientras más fuerte sea el enlace la frecuencia de absorción es mayor, esto se define como:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

donde

ν = frecuencia de absorción

K = constante de la fuerza del enlace

μ = masa reducida

La masa reducida (μ) se define como.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 y m_2 = masa de los átomos

En el momento en que las energías de la radiación electromagnética y la energía necesaria para estirar o flexionar un enlace se igualan, la muestra absorbe la energía radiante por lo que la

intensidad de la luz incidente (I_0) disminuye al pasar por la muestra (I). La relación entre estas intensidades se define como transmitancia (T).

$$T = I_0/I$$

El IR es una de las herramientas espectroscópicas más usadas para la investigación de la estructura y composición de los polímeros.

2.3.2 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.¹²

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se basa en el estudio experimental de los niveles energéticos de ciertos núcleos atómicos de las moléculas en un campo magnético. Algunos núcleos atómicos poseen una característica conocida como espín nuclear, y todos aquellos núcleos con número de masa impar presentan este fenómeno de resonancia por ejemplo: hidrógeno-1, ^1H , carbono-13, ^{13}C , nitrógeno-15, ^{15}N , fósforo-31, ^{31}P y algunos otros

Los factores que determinan la sensibilidad y utilidad de un núcleo para la espectroscopía de RMN son la abundancia natural y la relación giromagnética (γ).

El espín nuclear del protón genera un momento magnético (μ) cuya orientación es aleatoria (Fig. 2.2a). Al aplicar un campo magnético H_0 , el momento magnético (μ) se orienta en dirección al campo (Fig. 2.2b). Sin embargo, esta orientación no es totalmente paralela al campo ya que debido a la fuerza generada por H_0 , en μ se forma un pequeño ángulo provocando que el momento magnético precese alrededor del campo magnético a una cierta frecuencia (Fig. 2.2c).

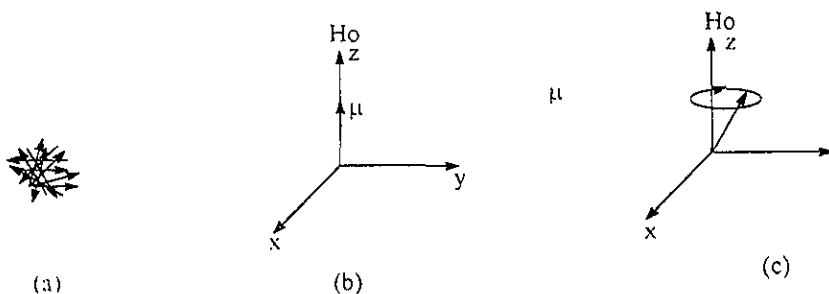


Fig. 2.2 Representación del espín nuclear en ausencia y presencia de un campo magnético.

La frecuencia de precesión es conocida como la frecuencia de Larmor (ω_0) y es proporcional al campo magnético aplicado H_0 .

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

donde γ es la relación giromagnética del protón que está asociada con el momento magnético (μ) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\gamma = 2\pi\mu/h$$

y es una constante característica de cada núcleo, I es el número cuántico del espín (su valor puede ser 1 o 1/2) y h es la constante de Planck

Cuando un núcleo con una frecuencia precesional (ω_0) es sometido a un campo magnético y se le aplica una frecuencia adecuada de radiofrecuencia (rf), la cual varía y es generada por un oscilador electromagnético ó bobina, existe un punto en el cual se iguala la frecuencia (rf) y la frecuencia de Larmor del núcleo y la energía de la radiofrecuencia es absorbida por el núcleo pasando a un nivel superior de energía. Esta absorción de energía es el fenómeno de resonancia, el cual se observa por medio de detectores electrónicos y es registrado en forma de picos

La medición de la resonancia de los dipolos magnéticos nucleares es la base de la espectroscopia de RMN por lo que el espectro depende de la estructura de la molécula a estudiar, es por eso que la RMN es una herramienta muy útil en la determinación de la estructura molecular

2.4 POLIESTIRENO.

2.4.1 Aspectos Históricos

El descubrimiento del monómero de estireno se debe a Newman, quién en 1786 obtuvo de unos arbustos nativos del lejano Oriente y California un líquido ámbar, del cual aisló por medio de una destilación por arrastre de vapor, estireno observando que este solidificaba. Posteriormente, en 1839, E. Simon realiza la primera polimerización del estireno obteniendo un compuesto sólido, al cual da el nombre de estírol¹³

Este polímero se consideró como un sólido cristalino. Debido a esta característica tan particular comienza rápidamente la comercialización del monómero en Alemania con gran éxito alrededor de 1930. Años después la Compañía Química Dow entra al campo del estireno y es la primera compañía de los Estados Unidos que comienza la comercialización del poliestireno exitosamente. Así, el estireno y consecuentemente el poliestireno, comienzan a producirse rápidamente.

2.4.2 ESTIRENO

Debido a su descubrimiento y comercialización, se llegó a encontrar como un subproducto en diversos procesos químicos, por lo que se empezó a preparar en pequeñas cantidades por diversas rutas.

Una de estas rutas fue a partir del etilbenceno, la cual es una de las más eficientes y hasta la fecha continúa siendo la mejor ruta de preparación del monómero. Este método consiste en la deshidrogenación directa del etilbenceno a estireno, esta reacción es endotérmica.

en presencia de catalizadores principalmente óxidos de fierro, cromo y potasio. Por medio de ella se obtiene un rendimiento de 88-94%.

El estireno, como muchos otros compuestos aromáticos, es tóxico. Su concentración en la atmósfera no debe exceder las 10 ppm; es muy reactivo y rápidamente sufre homopolimerización y copolimerización con otros monómeros. Se puede iniciar su polimerización con ácidos fuertes y peróxidos. Reacciona con los halógenos, no reacciona con bases. Para su almacenamiento y transportación se estabiliza con inhibidor como el 4-terbutilcatecol el cual previene su polimerización.^{13,14}

2.4.3 POLIMERIZACION

El monómero de estireno puede generar radicales libres a elevadas temperaturas en ausencia de iniciadores químicos llevándose a cabo una alta conversión y obteniéndose polímeros de alto peso molecular.

El monómero de estireno puede ser polimerizado a nivel industrial por diferentes métodos. Cada uno de estos métodos utiliza el mecanismo por radicales libres.

Durante varios años se han realizado estudios sobre la polimerización del estireno, se ha encontrado que al polimerizar el estireno en presencia de un iniciador (peróxido de benzoilo) a diferentes temperaturas la velocidad de descomposición del peróxido no presenta gran variación. Conforme aumenta la temperatura, sin embargo la velocidad de polimerización y el peso molecular del producto aumentan al aumentar la temperatura.¹⁵

Como ya se mencionó anteriormente, la polimerización por radicales libres consiste de una serie de etapas por lo que con un cambio en la temperatura de reacción las velocidades de estas etapas cambia, de tal forma que se ha encontrado que el peso molecular depende de las velocidades de las reacciones (2) y (4) (pág 25 y 27) de propagación y terminación de la cadena.¹⁶

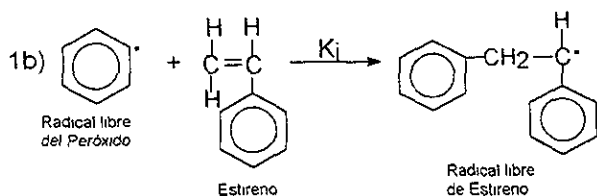
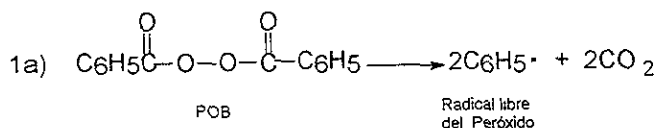
Cuando la polimerización del estireno se realiza en la presencia de un disolvente, el polímero resultante presenta un peso molecular más bajo que el producto preparado en la ausencia de él, esto se debe a que ocurre una reacción de transferencia de cadena con el disolvente, es decir, el radical polimérico elimina un átomo X de la molécula del disolvente provocando así, la terminación prematura de la cadena polimérica y produciendo un nuevo radical S. Si el nuevo radical se adiciona rápidamente a una molécula de estireno comienza nuevamente una cadena. Estas reacciones de transferencia de cadena no afectan la velocidad total de polimerización, pero reducen el peso molecular promedio del polímero formado y el disolvente actúa así como un regulador de la polimerización. Sin embargo, si los radicales libres formados de la molécula del disolvente no se adicionan rápidamente al monómero de estireno se acumulan en la disolución, destruyendo las reacciones en cadena por una reacción parecida a (4) reduciendo la velocidad total de polimerización. Si la concentración del disolvente es suficientemente alta generalmente todas las cadenas terminan por transferencia con el disolvente.

Al usar disolventes halogenados es más fácil eliminar el halógeno que un hidrógeno terciario en disolventes alifáticos, sin embargo en el caso de hidrógenos bencílicos como el hidrógeno- α -del tolueno es eliminado más fácilmente que alguno de los anteriores. De esta forma el tolueno es más activo que el benceno y el ciclohexano, al parecer el hidrógeno- α es el

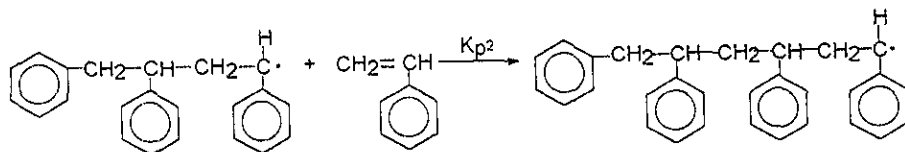
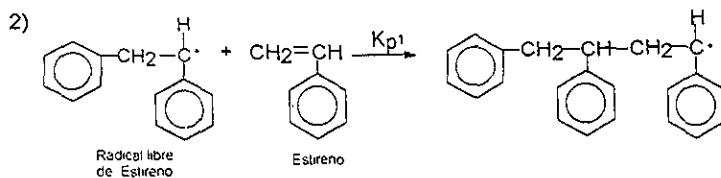
responsable del aumento de la actividad del tolueno. Es así como la actividad del radical polimérico termina transfiriéndola al disolvente residual, el cual puede entonces, comenzar o no una nueva cadena.¹⁷

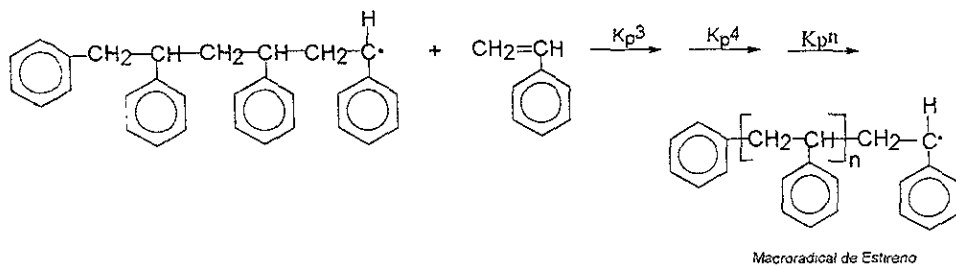
Generalmente la polimerización del estireno experimenta una terminación por combinación, es decir, los radicales son destruidos en pares en un amplio intervalo de temperatura

INICIACION:

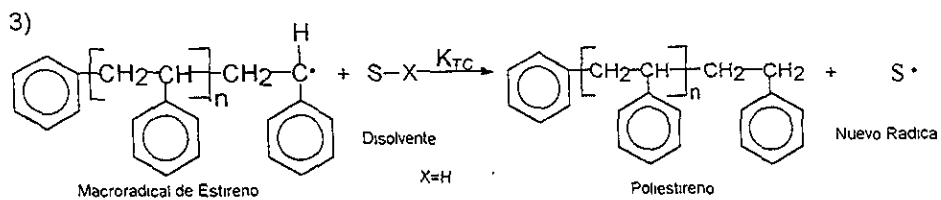


PROPAGACIÓN:



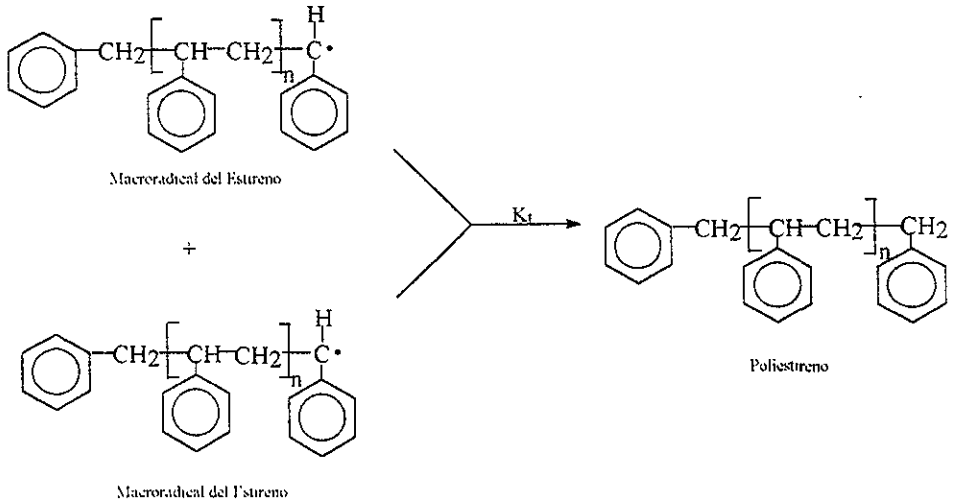


TRANSFERENCIA DE CADENA CON DISOLVENTE.



TERMINACIÓN:

4)



2.4.4 APLICACIONES.

Siendo el poliestireno una cadena de hidrocarburos lineal con grupos fenilo unidos es soluble en hidrocarburos aromáticos, pero no lo es en hidrocarburos alifáticos (hexano) y alcoholes (metanol) Es resistente a ácidos y álcalis diluidos. Su exposición a radiación UV en presencia de oxígeno causa amarillamiento. Presenta baja conductividad eléctrica, resistencia al agua ya que es químicamente inerte y tiene un alto índice de refracción. Se utiliza como resina dieléctrica (gracias a la ausencia de grupos polares en poliestireno de alta pureza), utensilios

domésticos, fabricación de láminas delgadas utilizadas para el aislamiento eléctrico de cables, artículos de medicina, partes de automóviles, juguetes, productos de espuma, como artículos de empaquetamiento para alimentos, etc. Por otro lado es uno de los polímeros que se ha estudiado

más a fondo en el mundo, debido a su fácil polimerización, a su relativamente simple estructura lineal y principalmente a su bajo costo

2.5 POLIMETACRILATO DE METILO

2.5.1 Aspectos Históricos.

El desarrollo industrial del polimetacrilato de metilo se debe a las investigaciones de Otto Rohm y Walter Bauer aproximadamente en 1901, quienes obtuvieron exitosamente el primer polímero de metacrilato de metilo como un sólido claro, transparente que tiene la propiedad de poder ser ablandado por debajo de los 100°C. Como consecuencia este "vidrio orgánico" empezó a tener grandes aplicaciones. Unos años después, el primer compuesto termoplásticamente moldeable basado en polimetacrilato de metilo tiene aplicaciones, por lo que comienza a crecer rápidamente su producción por parte de Du Pont en los Estados Unidos y al mismo tiempo, por ICI en Inglaterra.¹⁸

2.5.2 METACRILATO DE METILO

La producción comercial del monómero de metacrilato de metilo comenzó en Darmstadt, Alemania en 1933, a partir de cianhidrina de acetona. En 1934 una patente fue publicada por ICI para la conversión de cianhidrina de acetona a sulfato de metacrilamida usando ácido sulfúrico concentrado. Pero fueron ICI y Rohm Haas A.G los que comenzaron la producción comercial del metacrilato de metilo a partir del sulfato de metacrilamida en 1937.

Actualmente el metacrilato de metilo puede ser preparado directamente por hidrólisis del sulfato de metacrilamida, adicionando metanol en la etapa final de la reacción. El metacrilato de metilo crudo es extraído con agua para eliminar el metanol, el cual es concentrado y reciclado en un reactor de esterificación, este método continúa siendo la mejor vía de obtención.¹⁹

2.5.3 POLIMERIZACIÓN.

El polimetacrilato de metilo puede ser preparado comercialmente por cuatro diferentes métodos de polimerización: masa, suspensión, disolución y emulsión. Cada uno de estos métodos procede vía mecanismo de radicales libres.

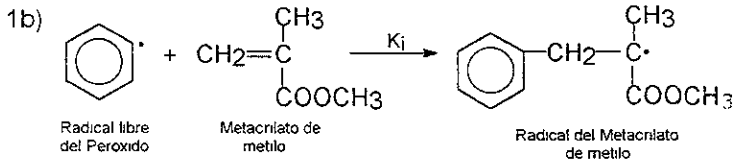
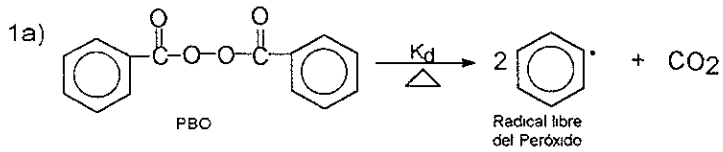
El método seleccionado para la polimerización industrial del metacrilato de metilo generalmente es determinado de acuerdo al uso final que se le dará al polímero. Por ejemplo láminas, barras y tubos de polimetacrilato de metilo son producidos por una polimerización en masa y perlas de polimetacrilato de metilo por polimerización en disolución.

En 1941 Schulz y Blaschke²¹ estudiaron la polimerización del metacrilato de metilo usando como iniciador peróxido de benzoilo; la polimerización es fuertemente acelerada cuando se alcanza un 20 % de conversión a una temperatura de 70°C. Posteriormente Trommsdorff supone que esta aceleración provoca un aumento en el grado de polimerización y sugiere que este fenómeno se debe a una disminución en la constante de terminación cuando el sistema comienza a ser más viscoso.

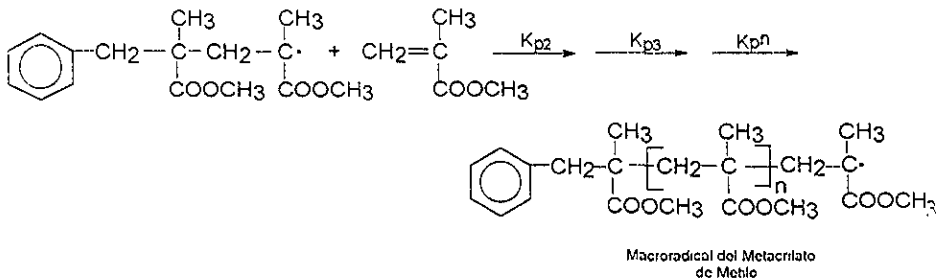
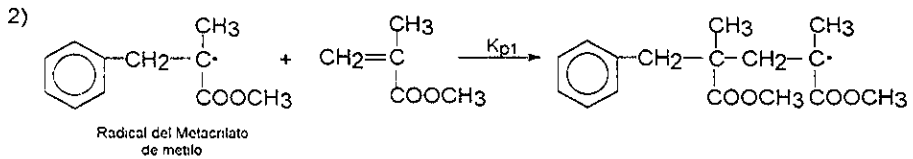
Más tarde Schulz y Harborth²² confirman que bajo condiciones isotérmicas a 50 y 70°C esta fuerte aceleración permanece por lo menos hasta un 40% de conversión. En un principio se pensó que esta aceleración se debía a un cambio aparente en la densidad del polímero al tener altas concentraciones, sin embargo la densidad aparente del polimetacrilato de metilo en metacrilato de metilo es sustancialmente constante de un 5 al 40% de conversión.

Para el metacrilato de metilo la etapa de terminación se puede llevar a cabo por combinación o desproporción, esto dependerá de la temperatura de polimerización, a temperaturas muy bajas el proceso de terminación generalmente se lleva a cabo por combinación (3a), a temperaturas elevadas alrededor de los 200 °C la terminación será por desproporción resultando un polímero insaturado y uno saturado (3b)

INICIACION.

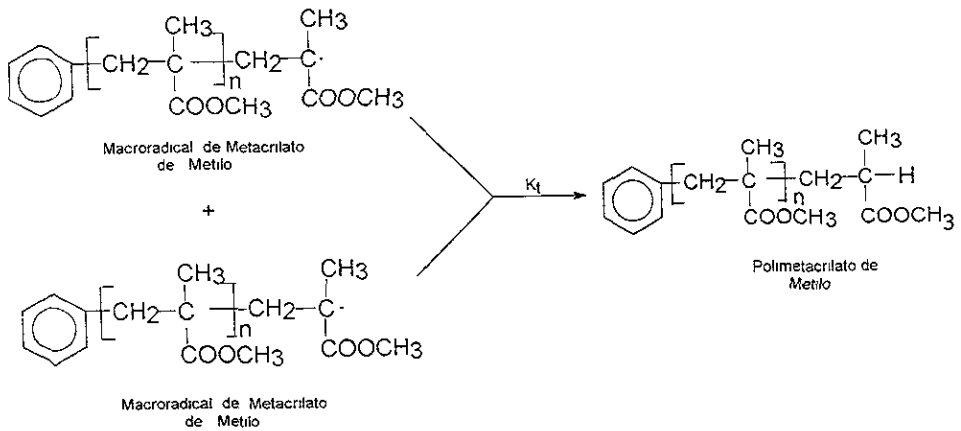


PROPAGACION.

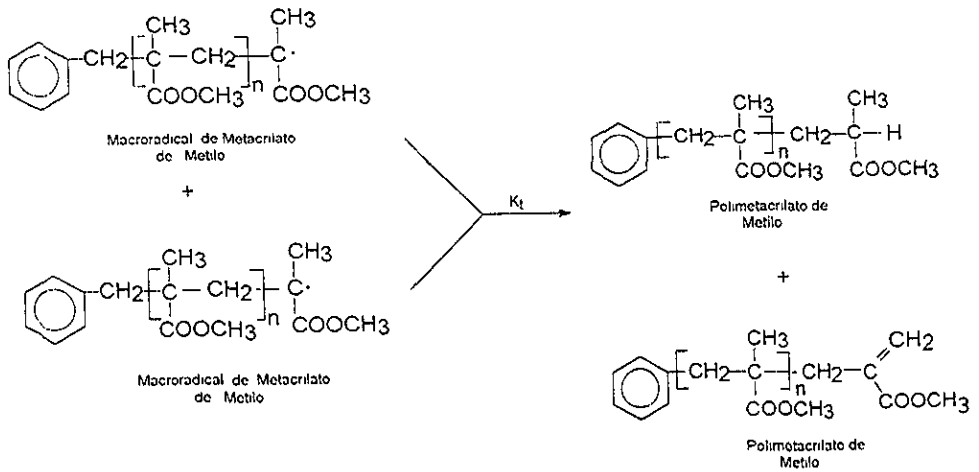


TERMINACION:

3a)



3b)



2.5.4 APLICACIONES.

El polimetacrilato de metilo: presenta gran estabilidad, baja densidad y propiedades ópticas excepcionales (claridad, brillantez y transparencia). Practicamente no presenta coloración por exposición a la luz aún por varios años. El polimetacrilato de metilo puro es un plástico amorfo, transparente y clasificado como un material duro y rígido pero quebradizo. Es resistente a hidrocarburos alifáticos y aromáticos, a disolventes tanto polares y no polares y a disoluciones acuosas de álcalis y ácidos.

El polimetacrilato de metilo tiene un amplio intervalo de aplicaciones particularmente en barnizado, materiales para techar, vehículos, maquinaria, instrumentos y tuberías. También es usado para el almacenamiento y transporte de alimentos debido a su transparencia y falta de olor, componentes ópticos como son lentes de contacto, reflectores, prismas; en arquitectura moderna como elemento para decorado; en instrumentos de cirugía médica y sobre todo en paneles de iluminación.

CAPITULO III

OBJETIVO GENERAL

1.- El presente trabajo tiene como objetivo principal el de realizar un estudio de la obtención de poliestireno y de polimetacrilato de metilo con la finalidad de proponer prácticas para las diferentes carreras que se imparten en la Facultad de Química, a través de los siguientes objetivos particulares:

Objetivos particulares

- a) Analizar las materias primas determinando propiedades físicas y pureza
- b) Síntesis y Aislamiento de los polímeros.
- c) Estudiar la evolución de la reacción de polimerización por turbidimetría y por espectroscopía de $^1\text{HRMN}$
- d) Caracterización por espectroscopía de IR y $^1\text{HRMN}$.
- e) Observar y estudiar los efectos de algunos factores ambientales y químicos sobre los polímeros obtenidos

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL.

Reactivos y Equipo

Todos los reactivos y disolventes empleados en el control de calidad y en síntesis fueron de grado analítico.

Las materias primas que se emplearon: metacrilato de metilo y estireno, fueron de calidad industrial.

Como iniciador se empleó el peróxido de benzoilo en disolución, es decir se prepararon soluciones al 10 y 20% usando como disolvente tolueno.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en la region de 4000 a 600 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin - Elmer 1600, las determinaciones se realizaron en película y en pastilla en KBr

Los espectros de $^1\text{HMRN}$ de 90 MHz se obtuvieron en un equipo Varian EM-390. El disolvente empleado para todos los casos fue cloroformo deuterado

Las densidades se determinaron en un picnómetro de la marca Brand de 5 ml

Los Indices de Refracción se obtuvieron en un refractómetro CARL-ZEISS, 12045

Para las mediciones turbidimétricas se usaron celdas de 1cm de diámetro, en un espectrofotómetro

Purificación de disolventes:

Metanol

El metanol empleado fue purificado añadiendo lentejas de hidróxido de sodio con el propósito de eliminar las impurezas que pueda tener, se calentó a reflujo durante dos horas y posteriormente se destiló.

Tolueno

El tolueno se purificó lavando con ácido sulfúrico concentrado, ya que este puede contener tiofenos los cuales son eliminados por agitación con ácido sulfúrico, es importante controlar la temperatura ya que no debe ser mayor de 30°C , para evitar que el tolueno se sulfone. Se separan las fases con ayuda de un embudo de separación y se sigue lavando hasta que la capa del ácido sea incolora o de un color amarillo muy pálido. El tolueno es entonces lavado con agua destilada para eliminar algunos residuos de ácido, posteriormente se lava con disolución de carbonato de sodio al 10%, se seca con cloruro de calcio anhidro y finalmente se destila.

Acetona

La acetona empleada se purificó añadiendo una pequeña cantidad de permanganato de potasio, hasta que permanezca el color, se calentó a reflujo durante dos horas para posteriormente destilarla.

4.1 ANALISIS DE LOS MONOMEROS DE ESTIRENO Y METACRILATO DE METILO.

4.1.1 Determinación de Densidad e Índice de Refracción.

Densidad Absoluta:

Calibración: el picnómetro perfectamente limpio y seco se pesa, enseguida se agrega agua destilada y es nuevamente pesado, se seca perfectamente

Se adiciona el monómero pesando nuevamente y se mide la temperatura. Todas las determinaciones se hicieron a una temperatura de 18°C

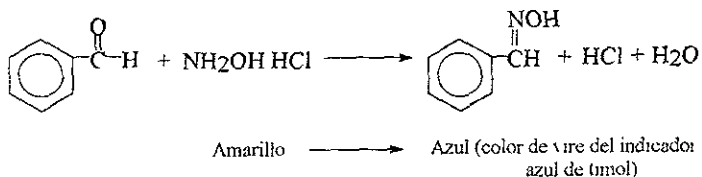
Índice de Refracción se tomó la lectura del monómero a una temperatura de 24°C obteniendo directamente el índice de refracción

4.2 DETERMINACION DE PUREZA.

4.2.1 Presencia de Benzaldehído en estireno²³

El estireno por exposición de la luz y el aire, puede oxidarse formando varios compuestos como son benzaldehído, formaldehído y ácido fórmico

La determinación de benzaldehído se basa en la reacción de este con una disolución alcohólica de hidroxilamina, los aldehídos presentes reaccionan de acuerdo con la siguiente reacción:



El ácido clorhídrico liberado se valora con NaOH normalizada y es equivalente al aldehído presente en el estireno. Se usa como indicador azul de timol con pH de vire : 1.2 - 1.8 (rojo - amarillo) y 8.0 - 9.6 (amarillo - azul).

Para ello es necesario preparar las siguientes disoluciones:

Disolución de Hidróxido de Sodio (0.045 N) - se disolvieron aproximadamente 2.071 g de hidróxido de sodio en agua destilada y se lleva a la marca de un matraz aforado de un litro. Esta disolución se normalizó con una disolución patrón de HCl 0.196 N, usando fenolftaleína como indicador.

Disolución indicadora de azul de timol: Se disolvieron 0.0238 g de azul de timol en agua destilada y se aforó a 25 ml.

Disolución neutra de clorhidrato de hidroxilamina - se disolvieron aproximadamente 5.005 g de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) en 25 ml de metanol, esta disolución de pH=4.0 se lleva a pH =7 con disolución de NaOH 0.045 N y 3 gotas de azul de timol como indicador.

Para hacer la determinación, se usó un matraz erlenmeyer de 50 ml. Se colocaron 2 ml de metanol como disolvente, 2 ml de estireno con inhibidor y 2 ml de disolución de clorhidrato de hidroxilamina. El matraz se tapa y se deja reposar por una hora, agitando ocasionalmente. Después

de este tiempo se adicionan dos gotas de disolución de azul de timol como indicador y se titula con NaOH 0.045 N hasta un vire de amarillo a azul.

Al mismo tiempo se lleva un control (muestra de referencia) en otro matraz erlenmeyer de 50 ml donde se colocan 2 ml de metanol, 3 gotas de azul de timol, se agita y se lleva a $\text{pH} = 7$ con NaOH, enseguida se agregaron 2 ml de clorhidrato de hidroxilamina, el matraz se tapa; dejando reposar durante una hora, agitando ocasionalmente. La disolución se titula con NaOH hasta un cambio de vire de amarillo a azul.

Se realiza un control con el propósito de determinar si el metanol usado como disolvente contiene sustancias que puedan interferir en la determinación

Esta determinación también se realiza para una muestra de estireno previamente oxidado dejandolo expuesto a la luz y el aire durante 12 días .

Por otro lado, se realiza una prueba cualitativa colocando ácido clorhídrico diluido en un matraz erlenmeyer usando también como indicador azul de timol La disolución se observa de color rosa. al momento de ir realizando la titulación con hidróxido de sodio se fueron dando los siguientes cambios de vire: rosa - amarillo - azul. Esta valoración sirve para corroborar los colores de vire en las determinaciones anteriores.

También se realiza una prueba cualitativa con benzaldehído colocando en un matraz erlenmeyer de 50 ml 2 ml de benzaldehído y 2 ml de clorhidrato de hidroxilamina se deja reposar

durante una hora después de este tiempo se adicionan unas gotas de azul de timol y se titula con NaOH

4.2.2 Determinación del Contenido de Polímero en el monómero de Estireno.²⁴

El poliestireno presente en el monómero de estireno es determinado por la medición del grado de turbidez que el primero produce debido a su insolubilidad en metanol.

Disolución Patrón: se disolvieron aproximadamente 0.01 g de poliestireno libre de monómero en 50 ml de tolueno, con ella se preparó una curva patrón.

Curva Patrón: se prepararon disoluciones de 0, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 ppm de poliestireno tomando 0, 1, 2, 3, 4, 5, y 6 ml de la disolución patrón y llevando a 10 ml con tolueno, respectivamente. De cada una de estas disoluciones se tomaron 5 ml los cuales se colocaron en tubos de ensayo previamente etiquetados a los cuales se les adicionaron 5 ml de metanol; los tubos se taparon y agitaron

En otra serie de tubos etiquetados se colocaron los otros 5 ml de las disoluciones de la curva patrón que se prepararon a las cuales se les adicionaron 5 ml de hexano, los tubos se taparon y agitaron. Todas las disoluciones contenidas en los tubos se dejaron reposar durante 15 minutos Después de este tiempo se mide la turbidez de cada una de las muestras a una longitud de onda de 420 nm usando como blanco las muestras que contienen hexano.

Se hace una gráfica de concentración de poliestireno contra la absorbancia, que es la curva de calibración

Eliminación del inhibidor: en un embudo de separación de 50 ml se colocan 5 ml del monómero, 3 ml de hidróxido de sodio al 20%, se agita y se deja reposar. El monómero se lava dos veces más con NaOH y posteriormente se lava con volúmenes iguales de agua destilada

Para determinar el contenido de poliestireno en la muestra problema, se coloca en un matraz volumétrico de 10 ml, 1 ml de estireno (libre de inhibidor).

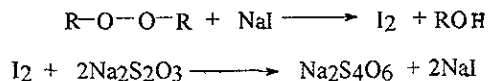
El matraz volumétrico que contiene el ml de estireno se afora usando como disolvente tolueno. En un tubo de ensayo se colocan 5 ml de esta disolución y 5 ml de metanol, en un segundo tubo se colocan otros 5 ml de la disolución preparada y 5 ml de hexano; ambos tubos se tapan y se agitan, se dejan reposar por 15 minutos y enseguida se toma lectura de la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm, usando como blanco la muestra que contiene hexano.

Se obtienen las ppm de poliestireno contenido en el monómero directamente de la curva de calibración

Se aplicó la misma metodología a una muestra de estireno previamente oxidado

4.2.3 Determinación de formación de Peróxidos en estireno y metacrilato de metilo.²⁵

La determinación se realiza mediante la adición de isopropanol como disolvente a una muestra de los monómeros, se calienta a reflujo y posteriormente se agrega una disolución de yoduro de sodio en isopropanol. Los peróxidos reaccionan para generar yodo a partir de la disolución de yoduro de sodio. El yodo liberado es entonces titulado con una disolución de tiosulfato de sodio hasta obtener un punto final incoloro.



Disolución alcohólica de Yoduro de Sodio (1 M) en isopropanol disolver aproximadamente 3 0226 g de yoduro de sodio en 25 ml de isopropanol.

Disolución de Tiosulfato de Sodio (0.2 N) - se disolvieron aproximadamente 6.2072 g de tiosulfato de sodio y 0.0585 g de carbonato de sodio en agua destilada recientemente hervida y fría (para eliminar el gas carbónico). El carbonato de sodio se adiciona con el propósito de mantener la disolución libre de iones hidrógeno y evitar la descomposición de la disolución

Normalización del Tiosulfato de Sodio: pesar aproximadamente 0 3098 g de yodato de potasio (KIO₃) seco, disolver en 50 ml de agua destilada hervida y fría. Tomar una alícuota de 25 ml y colocarla en un matraz erlenmeyer de 250 ml, adicionar 2.0072 de yoduro de potasio y 5 ml de HCl al 10%. La disolución cambia de incolora a café - rojizo Se titula el yodo liberado con la disolución de tiosulfato de sodio y cuando la disolución cambia de un color café - rojizo a amarillo se diluye a unos 100 ml con agua destilada, adicionar 2 ml de disolución de almidón al 1% (se pesaron 0.1 g de almidón y se disuelven en 10 ml de agua destilada, calentando hasta ebullición), y se continua la titulación hasta observar un cambio de color de azul a incoloro.

Para hacer la determinación se colocaron en un matraz erlenmeyer de boca esmerilada de 50 ml 8 ml de isopropanol, 2 ml de estireno y cuerpos porosos para controlar la ebullición Se adapta un refrigerante en posición de reflujo y se calienta a ebullición durante 5 minutos, enseguida se agregan 2 ml de yoduro de sodio; se continua calentando durante 5 minutos más, el refrigerante se

lava con pequeñas cantidades de agua destilada y el matraz se retira de la parrilla de calentamiento dejándose enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se titula con la disolución de tiosulfato de sodio 0.2 N hasta un cambio de color de amarillo a blanco.

La muestra de referencia, se prepara de la siguiente manera: en otro matraz erlenmeyer de boca esmerilada de 50 ml se colocaron 8 ml de isopropanol, 2 ml de la disolución de yoduro de sodio y cuerpos porosos, calentando a reflujo durante 5 minutos en una parrilla. El refrigerante se enjuaga varias veces con agua destilada, el matraz se retira de la parrilla y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se titula con la disolución de tiosulfato de sodio hasta un cambio de color de amarillo a blanco.

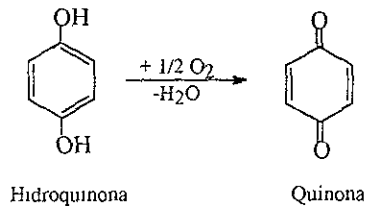
Se realiza un control ya que el disolvente puede contener peróxidos.

Esta misma determinación se realizó a una muestra de estireno previamente oxidada. En un matraz erlenmeyer de 50 ml se colocaron 10 ml del monómero de estireno, dejándolo expuesto a la luz y el aire durante 12 días con el propósito de que se pueda confirmar que se forman compuestos de oxidación.

4.2.4 Determinación del Inhibidor en los Monómeros.^{26,27}

Los monómeros de estireno y metacrilato de metilo generalmente son estabilizados con compuestos derivados del fenol como p-terbutilcatecol e hidroquinona respectivamente. Este tipo de compuestos dihidroxibencénicos en medio básico son oxidables y coloridos.

El método se puede utilizar para la determinación de estos compuestos y se basa en producir color en disolución acuosa de hidróxido de sodio. La determinación se realizó con hidroquinona.



Disolución Patrón

Para extraer el inhibidor de los monómeros, se trataron con disolución de hidróxido de sodio al 20% y posteriormente se lavaron con agua destilada. Para la curva patrón se disolvieron aproximadamente 0.0152g de hidroquinona en 50 ml de metacrilato de metilo libre de inhibidor es decir una solución de 300 ppm.

Curva Patrón

Se prepararon disoluciones que contenían 0, 3, 30, 60, 75, 90, 150, 240 y 300 ppm de hidroquinona, en matraces aforados de 10 ml, usando como disolvente metacrilato de metilo libre de inhibidor.

Las disoluciones se colocaron en embudos de separación de 50 ml, se adicionaron 15 ml de disolución de hidróxido de sodio al 20% a cada una y se agitó durante 3 minutos, se deja reposar y se elimina la fase orgánica de cada solución. La fase acuosa se filtra y posteriormente se mide la absorbancia a cada una de ellas exactamente 15 minutos después de adicionar la disolución de

hidróxido de sodio, a una longitud de onda de 485 nm, usando hidróxido de sodio al 20% como blanco.

Para las muestras problemas: se colocan 10 ml de cada monómero en embudos de separación de 50 ml, se adicionan 15 ml de hidróxido de sodio al 20% a cada una y se agita por 3 minutos. Se deja reposar, se separa la fase acuosa y se filtra; después de 15 minutos de haber adicionado el hidróxido de sodio al 20% se mide la absorbancia de esta fase acuosa a una longitud de onda de 485 nm.

Las ppm de hidroquinona se obtienen directamente de la gráfica de la curva patrón.

4.3 SINTESIS DE POLIESTIRENO Y DE POLIMETACRILATO DE METILO.

4.3.1 Reaccion en Masa:

Iniciador: se preparó una disolución de peróxido de benzoilo al 10 y 20%, usando como disolvente tolueno.

En un tubo de ensayo se colocan 5 ml del monómero libre de inhibidor (eliminación del inhibidor, ver pág. 41), peróxido de benzoilo como iniciador y una barra de agitación magnética. El tubo se tapa con papel aluminio y se calienta a baño María. Después de un tiempo de reacción el polímero se retira del tubo colocándolo en un molde de papel aluminio.

En la tabla 4.1 se muestran las condiciones de reacción con las que se trabajó para la obtención de los polímeros usando dos diferentes concentraciones de iniciador y temperaturas.

Polímero	Peróxido de Benzoilo	Tiempo de Reacción	Temperatura
Poliestireno	10%	100 minutos	94°C
Poliestireno	20%	50 minutos	90°C
Polimetacrilato de Metilo	10%	15 minutos	90°C
Polimetacrilato de Metilo	20%	50 minutos	66°C

Tabla 4.1 Condiciones de reacción para la obtención de poliestireno y polimetacrilato de metilo

Se realizaron algunas técnicas para estudiar la evolución de la reacción de polimerización y determinar el tiempo óptimo de cada reacción. A continuación se presentan dichas técnicas.

ESTUDIO DEL PROCESO DE SEGUIMIENTO DE LA REACCION DE POLIMERIZACION.

1) Estudio del seguimiento de la reacción de formación de poliestireno por cromatoplaça:

Se prepararon tres muestras de polimeros con diferente cantidad de iniciador, se dejaron el mismo tiempo de reacción y se disolvieron en tolueno. Por otro lado se tomó una muestra de estireno libre de inhibidor disolviéndolo también en tolueno, todas las muestras se colocaron en una misma placa, la placa se eluyó en hexano, se observó en UV y finalmente se reveló en una cámara de yodo.

Poliestireno	Peróxido de Benzoilo 20%	Tiempo de Reacción
1	0.5 ml	50 min.
2	1.25 ml	50 min.
3	1.75 ml	50 min.

2) Método Turbidimétrico para Poliestireno

Solo es aplicable para el poliestireno.

Curva Patrón de Poliestireno. se disolvieron aproximadamente 0.0450 g de poliestireno en 50 ml de tolueno, esta disolución es equivalente a 900 ppm de poliestireno. Se prepararon disoluciones que contuvieran 0, 90, 180, 270, 360, 450, 540, 630, 720 y 810 ppm de poliestireno en matraces volumétricos de 10 ml aforando con tolueno

Se prepararon una serie de tubos de ensayo previamente etiquetados, colocando 5 ml de las disoluciones anteriores y 5 ml de metanol. En una segunda serie de tubos de ensayo se colocaron otros 5 ml de las disoluciones y 5 ml de hexano para utilizarlos como blanco. Todos los tubos se taparon y se agitaron dejando reposar durante 15 minutos, enseguida se mide la absorbancia de cada una de las muestras a una longitud de onda de 420 nm.

Preparación de la Muestra:

En un matraz bola de dos bocas de 50 ml se colocan 5 ml de estireno libre de inhibidor, una barra de agitación magnética y 0.5 ml de disolución de peróxido de benzoilo al 20%. En una

de las bocas del matraz se coloca un refrigerante en posición de reflujo, la otra boca del matraz se tapa y servirá para tomar las muestras. Se calienta en baño María.

Antes de calentar se toma una muestra de estireno, la cual corresponde al tiempo cero, posteriormente se toman muestras cada 3 ó 5 minutos, las cuales se van colocando en matraces volumétricos de 10 ml previamente pesados.

Los matraces se vuelven a pesar con las muestras y se diluyen con tolueno, de cada una de estas disoluciones se toma 1 ml que se diluye nuevamente a 10 ml con tolueno. De estas últimas disoluciones se toman alícuotas de 5 ml las cuales se colocan en tubos de ensayo agregando 5 ml de metanol, en otra serie de tubos se colocan otros 5 ml con 5 ml de hexano (blanco), se agitan y se dejan reposar durante 15 minutos. Se mide la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm. Determinando así el % de poliestireno formado en un tiempo total de 50 minutos de reacción.

3) Seguimiento de la Reacción por RMN- H^1 :

En un matraz bola de 50 ml se colocaron 5 ml de cada monómero libre de inhibidor, 0.5 ml de disolución de peróxido de benzoilo al 20% y una barra de agitación magnética. Se calienta a reflujo en un baño y se toman muestras a los tiempos de 10, 20, 30, 40 y 50 minutos de reacción. Las muestras se prepararon disolviéndolas en cloroformo deuterado.

4.3.2 Reacción de Síntesis en Disolución.

Este método solo se realizó para estireno. En un matraz bola de 50 ml se colocaron 5 ml de estireno libre de inhibidor, peróxido de benzoilo al 20% , una barra de agitación magnética y 5 ml de tolueno como disolvente. Se calienta a reflujo en baño María durante 50 minutos, se deja enfriar a temperatura ambiente y el polímero se precipita con metanol. El sólido obtenido se coloca en un molde de papel aluminio y se deja secar.

Se prepararon 2 muestras de poliestireno con diferentes cantidades de iniciador, con la finalidad de estudiar la evolución de reacción de polimerización, es decir, determinar el tiempo óptimo de reacción y cantidad de reactivos.

En la tabla 4.2 se muestran las cantidades con las que se trabajó

Poliestireno	Peróxido de Benzoilo al 20%
1	0.5 ml
2	2.0 ml

Tabla 4.2 Preparación de muestras de Poliestireno

Los polímeros obtenidos se caracterizan por IR.

4.4 EFECTO DE ALGUNOS FACTORES AMBIENTALES Y QUÍMICOS.

4.4.1 Factores Químicos:

Se prepararon disoluciones de ácido clorhídrico al 1 y 30% así como de hidróxido de sodio también al 1 y 30%. Se pesaron 4 muestras de cada polímero de aproximadamente 0.3 g las cuales se colocaron en matraces erlenmeyer de 25 ml, previamente etiquetados. Se adicionaron las disoluciones de HCl al 1 y 30% respectivamente. Los matraces se taparon con papel aluminio dejándolos durante un mes

4.4.2 Factores Ambientales:

Se pesaron dos muestras de cada polímero, aproximadamente 0.2 g, colocándolos en diferentes matraces erlenmeyer de 25 ml, los matraces se taparon con papel aluminio. Una muestra de cada polímero se calentó a baño María a 60° C, y las otras dos muestras se sometieron a exposición de la luz de un foco de 200 watts aproximadamente durante 20 horas

Después de este tiempo, se obtienen los espectros de infrarrojo de todas las muestras, los cuales se determinan en película y pastilla en KBr. Teniendo un espectro control de cada polímero podemos observar si hubo algún cambio en la estructura de ellos.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 DETERMINACION DE PROPIEDADES FISICAS DE LOS MONOMEROS

5.1.1 Densidad e Índice de Refracción.

	Estireno	Metacrilato de Metilo
Densidad g/ml	0.9071 (18°C)	0.9428 (16°C)
Índice de Refracción	1.5440 (24°C)	1.4113 (16°C)

Tabla 5.1 Determinación de Propiedades físicas.

La temperatura que se reporta es la temperatura ambiente, es decir, la temperatura que se midió directamente en los monómeros.

La densidad e índice de refracción que se reportan en la literatura son:

	Estireno	Metacrilato de Metilo
Densidad g/ml	0.9094 (15°C)	0.9430 (15°C)
	0.9007 (25°C)	0.9390 (15°C)
Índice de Refracción	1.5468 (20°C)	1.4128 (18°C)
	1.5410 (25°C)	1.4120 (25°C)

Tratando de hacer una comparación con los resultados obtenidos y los reportados en literatura nos damos cuenta de la importancia de la temperatura de trabajo ya que tanto la densidad como el índice de refracción en ambos monómeros disminuyen a medida que aumenta la temperatura.

5.2 DETERMINACION DE PUREZA

5.2.1 Determinación de Benzaldehído.

Al adicionar azul de timol a la disolución de metanol y estireno se observó que presentó un color amarillo pálido y un $\text{pH} = 5$. Al adicionar una disolución de clorhidrato de hidroxilamina y después de haber dejado reposar durante una hora la disolución se siguió observando de color amarillo pálido, se tituló con hidróxido de sodio hasta un vire a azul.

Muestra de referencia: se realizó lo mismo que en la muestra anterior (muestra problema), solo que sin la presencia de estireno, obteniéndose los mismos resultados, lo que nos indica que no hay formación de benzaldehído

Determinación de benzaldehído en estireno oxidado.

A los 4 días se realizó una determinación con esta muestra, no se encontró benzaldehído. Sin embargo a los 12 días el estireno presentaba un color amarillo. Se llevó a cabo la determinación, la disolución se observó de color rosa. Se tituló hasta un vire a azul para asegurarse que se ha titulado todo el ácido clorhídrico formado. Este cambio de coloración que se observó nos indica la presencia de benzaldehído

Para esto, se realizó también una prueba cualitativa con benzaldehído.

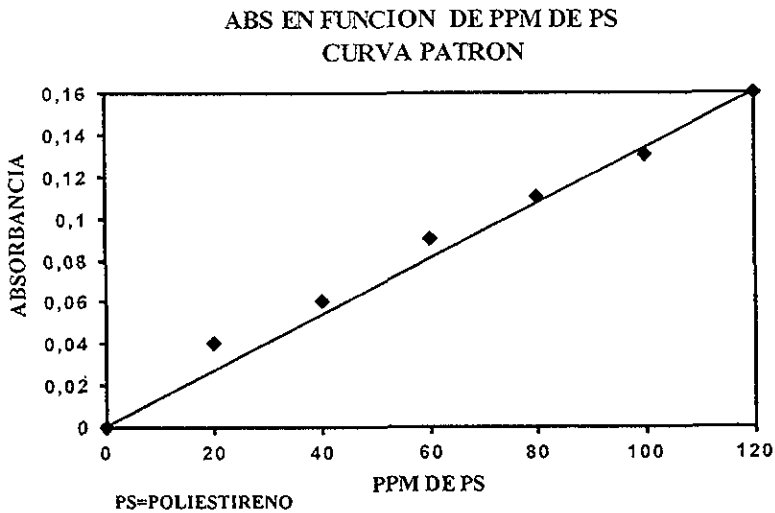
Después de una hora de reacción entre el benzaldehído y el clorhidrato de hidroxilamina se adicionó el azul de timol observando la disolución de color rosa, se tituló con NaOH hasta un vire a azul

Los resultados se muestran en la tabla 5.2 (pág. 55)

Como se observa en la tabla, la muestra de estireno con inhibidor no presenta formación de benzaldehído, esto nos da la idea de que la presencia del inhibidor está ayudando a prevenir la formación de este tipo de compuestos ó tal vez haya benzaldehído, pero no se ve con este método si la cantidad es muy pequeña.

5.2.2 Contenido de Polímero en el Monómero de Estireno.

Curva Patrón



Gráfica 5.1 Curva Patrón: Absorbancia en función de ppm de Poliestireno

Regresión lineal: $b=8.21 \times 10^{-3}$, $m=1.267 \times 10^{-3}$ y $r=0.99537$. En la gráfica se observa una tendencia lineal. Para la determinación del contenido de polímero en la muestra de estireno después

de haber dejado reposar por 15 minutos se observó una ligera turbidez en la disolución. La absorbancia obtenida fue de 0.05 y un % T de 90 a 420 nm, las ppm de poliestireno se obtuvieron directamente de la curva de calibración. Después de hacer cálculos con las disoluciones realizadas el resultado final se reporta en % y se muestra en la tabla 5.2

Muestra oxidada: para el estireno oxidado se realizó lo mismo solo que después de haber dejado reposar por 15 minutos la disolución no presentó turbidez y se obtuvo una absorbancia de cero

Al analizar los resultados en un principio esperaríamos que en la muestra de estireno con inhibidor no se reportará poliestireno, sin embargo en la muestra de estireno oxidado sería más fácil de que polimerizará debido a que no tiene inhibidor pero por la presencia de benzaldehído de alguna forma evita la formación del polímero es decir, se favorece más la oxidación que la polimerización.

5.2.3 Determinación de Peróxidos

La identificación de peróxidos se hizo tanto para el monómero de estireno como para el metacrilato de metilo

Tanto para estireno como para el metacrilato de metilo se obtuvieron los mismos resultados. Lo que nos indica que no hay presencia de peróxidos en ambos monómeros.

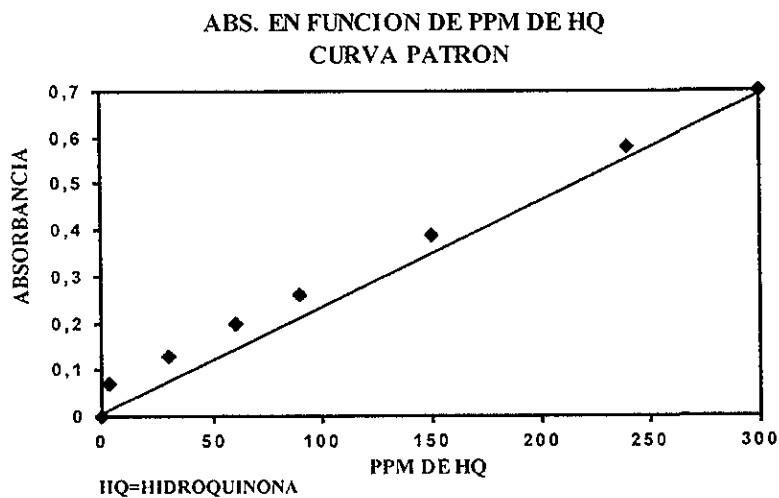
No se observó ninguna diferencia. Posiblemente el tiempo de oxidación no fue suficiente por lo que aún no hay formación de peróxidos o se favorece la formación de benzaldehído y no de peróxidos.

	Estireno (con inhibidor)	Estireno (sin inhibidor)
Benzaldehido	---	0.105 %
Peróxidos	---	---
Polímero	$3.298 \times 10^{-5} \%$	---

Tabla 5.2 Resultados de la determinación de Pureza.

5.2.4 Determinación de la cantidad de Inhibidor en los Monómeros.

Curva Patrón: cada una de las disoluciones preparadas presentaron un color rojizo en diferentes tonos. Los resultados se presentan en la gráfica 5.2



Gráfica 5.2 Curva Patrón de hidroquinona.

Regresión lineal: $b=0.0493$, $m=2.228 \times 10^{-3}$ y $r=0.99618$

Comparando visualmente ambas disoluciones observamos que en la fase acuosa correspondiente al metacrilato de metilo se observó de un color rojo mientras que la fase acuosa correspondiente al estireno se observó de un color amarillo, debido a este resultado podemos afirmar que el metacrilato de metilo contiene mayor cantidad de inhibidor que el estireno, o bien que tiene diferente inhibidor. En la tabla 5.3 se presentan los resultados en ppm, que se obtuvieron a partir de la gráfica 5.2.

Monómero	Absorbancia	% T	ppm Inhibidor
Estireno	0.07	86	9.29
Metacrilato de Metilo	0.25	56	90.08

Tabla 5.3 ppm de Inhibidor para cada Monómero.

Como se observa, efectivamente el metacrilato de metilo tiene mayor cantidad de inhibidor, ya que este es más fácil de polimerizar a temperaturas más bajas que el estireno. Al comparar estos resultados con los reportados en la literatura podemos decir que se encuentran dentro del intervalo. En el caso del estireno se ha reportado que contiene alrededor de 12 ppm de inhibidor y para el metacrilato de metilo se ha reportado un contenido menor de 100 ppm de inhibidor. Podemos decir que este método es una posibilidad para determinar diferentes inhibidores que produzcan color en un medio alcalino.

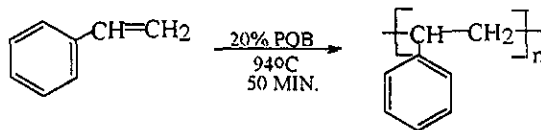
5.3 SINTESIS DEL POLIESTIRENO Y DEL POLIMETACRILATO DE METILO.

5.3.1 Reacción en Masa.

Poliestireno

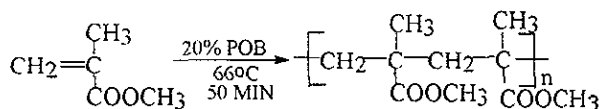
Debido a que estaban obteniendo tiempos de polimerización grandes se pensó que posiblemente el inhibidor no se estaba eliminando totalmente por lo que el control de la reacción se siguió por cromatoplaaca colocando primero una muestra de estireno sin inhibidor y otra muestra de estireno con inhibidor, se eluyó la placa en hexano, se observó en luz UV posteriormente revelandola en una cámara de yodo y se observó que ambas muestras corrieron quedando a la misma altura. Como de esta placa no se obtuvo un resultado satisfactorio se preparó otra placa pero ahora colocando una muestra de estireno libre de inhibidor contra una muestra de inhibidor. Después de eluir en hexano, observar con luz UV y revelar en una cámara de yodo, se observó que la muestra del inhibidor permaneció en el punto de aplicación mientras que la muestra de estireno si corrió. Se observó una sola mancha más o menos a la mitad de la placa lo que nos indica que efectivamente si se está eliminando el inhibidor.

Determinando que las mejores condiciones de polimerización son:



POLIMETACRILATO DE METILO.

Para la muestra que se realizó a una temperatura de 90°C, se suspendió la reacción debido a que se observó la formación de espuma posiblemente por que la temperatura fue muy alta. Por ello se decidió trabajar a temperaturas menores. Las condiciones de polimerización encontradas para este polímero son:



ESTUDIO DEL PROCESO DE SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.

1) Por cromatoplaqa.

El resultado obtenido de las placas cromatográficas en la polimerización del estireno nos dio la pauta para poder utilizarlo como una técnica (pág 46) para poder seguir la reacción de polimerización

Después de 20 minutos de calentamiento las muestras aún se observaban fluidas por lo que se continuó calentando otros 20 minutos más, después de este tiempo las muestras empezaron a observarse un poco viscosas. Las muestras se dejaron el mismo tiempo de reacción que fue de 50 minutos encontrándonos que la muestra a la cual se le agregó 0.5 ml de iniciador fue la que presentó un mejor comportamiento, es decir, se observó más viscosa a simple vista que las otras.

Se encontró que las muestras de los polímeros quedaron en el punto de aplicación, mientras que en la parte donde se colocó la muestra de estireno se observó una sola mancha a la mitad de la placa (figura 5a).

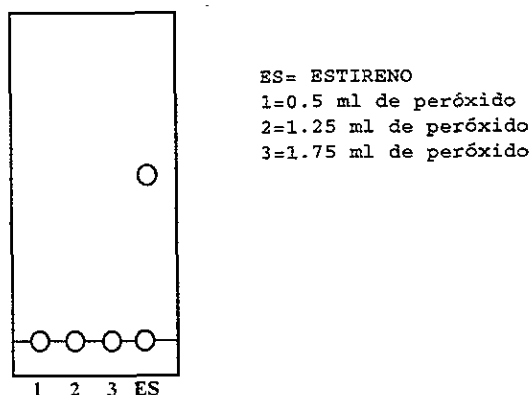
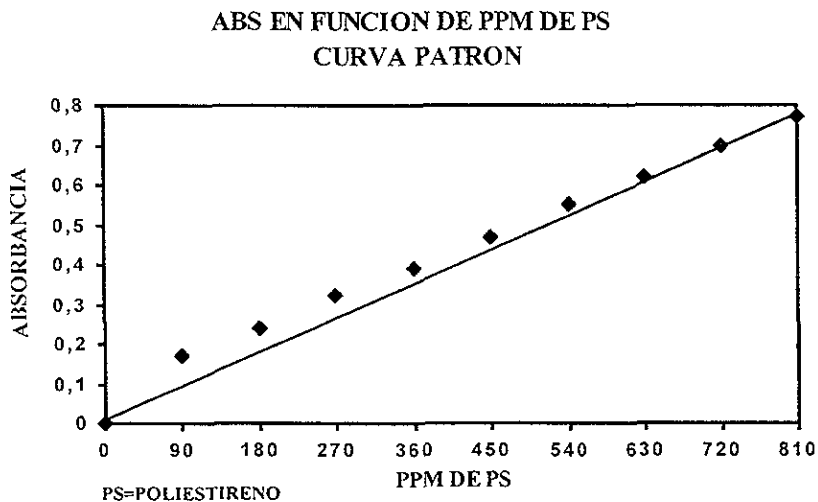


Figura 5a. Placa Cromatografica.

Realizando un análisis, este resultado se puede explicar con base en la diferencia de pesos moleculares ya que las muestras preparadas de poliestireno permanecieron en los puntos de aplicación debido a un mayor peso molecular que el del monómero de estireno, lo que confirma la reacción de polimerización. Por otro lado, era de esperarse que las muestras que contenían mayor cantidad de iniciador se observaran menos viscosas posiblemente por la presencia del tolueno ya que el peróxido de benzoilo se preparó en este disolvente y de alguna manera al ir adicionando más cantidad de iniciador también se adicionaba disolvente.

2) Método Turbidimétrico.

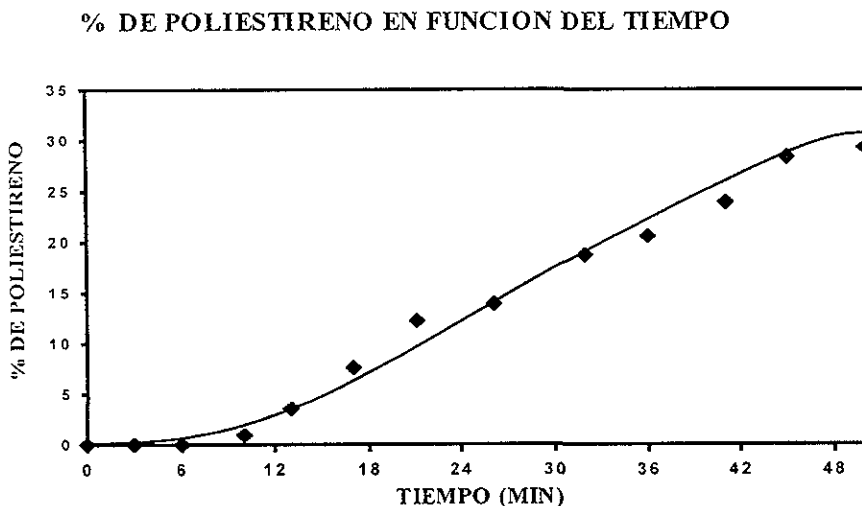
Curva patrón



Gráfica 5.3 Método Turbidimétrico.

La reacción se realizó tomando muestras a diferentes tiempos, se trató de tomar la misma cantidad de muestra con una pipeta pasteur. Después de que se dejaron reposar las disoluciones por 15 minutos, observamos que en las disoluciones que corresponden a los primeros tiempos presentan una ligera turbidez, mientras que las muestras que corresponden a los últimos tiempos de reacción se observa un líquido blanco. De alguna manera este método También se puede considerar como una evaluación visual debido a que se está observando el grado de turbidez producido por la adición de metanol a la muestra.

Con los resultados obtenidos se graficó el % de poliestireno en función del tiempo (gráfica 5.4)



Gráfica 5.4 % DE POLIESTIRENO (Método Turbidimétrico)

Como se observa en la gráfica, a partir de los 45 minutos la conversión del monómero comienza a ser constante debido a que el medio de reacción es muy viscoso por lo que la reacción comienza a llevarse a cabo más lentamente.

3) Seguimiento de la Reacción por RMN- H¹.

Poliestireno:

En los espectros obtenidos, se observaron las siguientes señales (espectro # 1 a espectro # 5, ver anexos):

1.5 ppm señal ancha -CH₂- poliestireno

2.3 ppm singulete 3H (tolueno)

5.1 ppm doblete 1H (estireno)

5.6 ppm doblete 1H (estireno)

6.7 ppm dos dobletes 1H (estireno)

7.3 ppm multiplete 5H del anillo aromático (tolueno, estireno y poliestireno)

Cálculos para la obtención del % de Poliestireno:

$$X = \frac{A/3}{C/2} = \frac{2A}{3C} \times 100$$

donde

X = % de poliestireno

A = número de unidades de integración de los protones correspondientes al poliestireno

C = número de unidades de integración de los protones correspondientes al estireno

3 = son los hidrógenos correspondientes a una molécula monomérica en el polímero

2 = hidrógenos correspondientes al estireno

Por ejemplo, para el espectro # 1

$$X = \frac{6/3}{36/2} = \frac{2(6)}{3(36)} \times 100 = 11.11\%$$

Cálculos para la obtención del número de mol de estireno.

$$X' = \frac{C/2}{A/3} = \frac{3C}{2A}$$

donde

X' = número de mol de estireno.

C = unidades de integración correspondientes a los hidrógenos del estireno

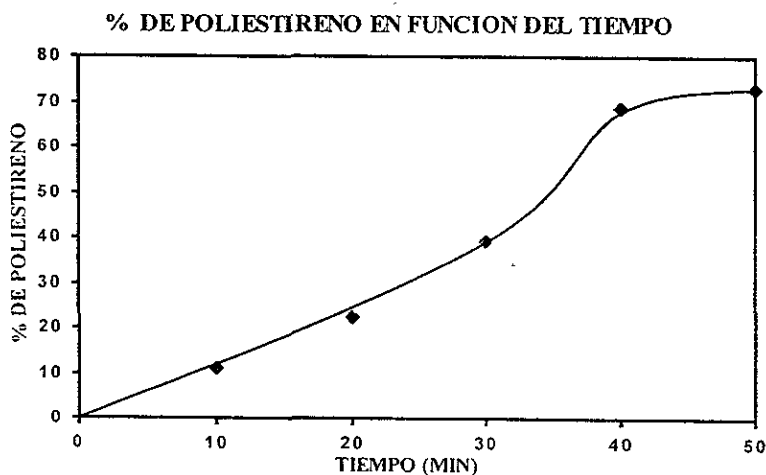
A = unidades de integración correspondientes a los hidrógenos del poliestireno.

Ejemplo espectro # 1.

$$X' = \frac{36/2}{6/3} = \frac{3(36)}{2(6)} = 9$$

Espectro #	Tiempo (min)	Mol de Poliestireno	Mol de Estireno	% de Poliestireno
1	10	0.11	9	11.11
2	20	0.22	4.5	22.22
3	30	0.39	2.55	39.21
4	40	0.68	1.45	68.62
5	50	0.72	1.37	72.91

Tabla 5.4 Obtención de Poliestireno por RMN- H¹.



Gráfica 5.5 % DE POLIESTIRENO(RMN-H)

Si comparamos las gráficas la tendencia es la misma. se observa que apartir de los 45 minutos la reacción comienza a llevarse a cabo más lentamente. En ambas determinaciones el poliestireno fue preparado por una polimerización en masa bajo las mismas condiciones de tiempo, temperatura de reacción, concentración y cantidad del iniciador, sin embargo por el método de RMN- H^1 se reporta un mayor porcentaje de poliestireno que en el método turbidimétrico.

La conversión del monómero va aumentando por lo que la cantidad de poliestireno formado es mayor de tal forma que llega un momento en que la cantidad de poliestireno es mucha por lo que ya no se llega a producir turbidez, es decir que ya no es posible cuantificarlo por el método turbidimétrico, por lo que podriamos decir que solo es aplicable cuando se quieren determinar cantidades pequeñas.

Polimetacrilato de Metilo:

Para este polimero se determinó un espectro al monómero, observándose las siguientes señales (espectro # 6):

1.8 ppm singulete 3 H

3.7 ppm singulete 3 H

5.5 ppm doblete 1H

6.1 ppm doblete 1H

En los espectros que corresponden al seguimiento de la reacción en los tiempos de 10, 20 y 30 minutos de reacción se observaron las siguientes señales (espectro # 7a espectro # 9):

1.9 ppm singulete 3H (metacrilato de metilo y polimetacrilato de metilo)

3.8 ppm singulete 3H (metacrilato de metilo y polimetacrilato de metilo)

5.5 ppm singulete 1H (metacrilato de metilo)

6.0 ppm singulete 1H (metacrilato de metilo)

Señales observadas correspondientes a los tiempos de reacción de 40 y 50 minutos (espectros # 10 y 11).

1.0 ppm pequeña señal -CH₂- (polimetacrilato de metilo)

1.9 ppm singulete 3H (metacrilato de metilo y polimetacrilato de metilo)

3.6 ppm singulete 3H (metacrilato de metilo y polimetacrilato de metilo)

5.5 ppm singulete 1H (metacrilato de metilo)

6.1 ppm singulete 1H (metacrilato de metilo).

Cálculos para la obtención del % de Polimetacrilato de Metilo:

$$X = \frac{A/2}{B/1} = \frac{A}{2B} \times 100$$

donde

X = % de polimetacrilato de metilo

A= número de unidades de integración del polimetacrilato de metilo

B= número de unidades de integración del metacrilato de metilo

2 hidrógenos correspondientes al polimetacrilato de metilo

1 hidrógeno correspondiente al metacrilato de metilo

Cálculos para la obtención del número de mol del Metacrilato de metilo:

$$X' = \frac{B}{A/2} = \frac{2B}{A}$$

donde

X' = número de mol de metacrilato de metilo

B= número de unidades de integración correspondientes a un hidrógeno del metacrilato de metilo

A= número de unidades de integración correspondientes a un hidrógeno del polimetacrilato de metilo.

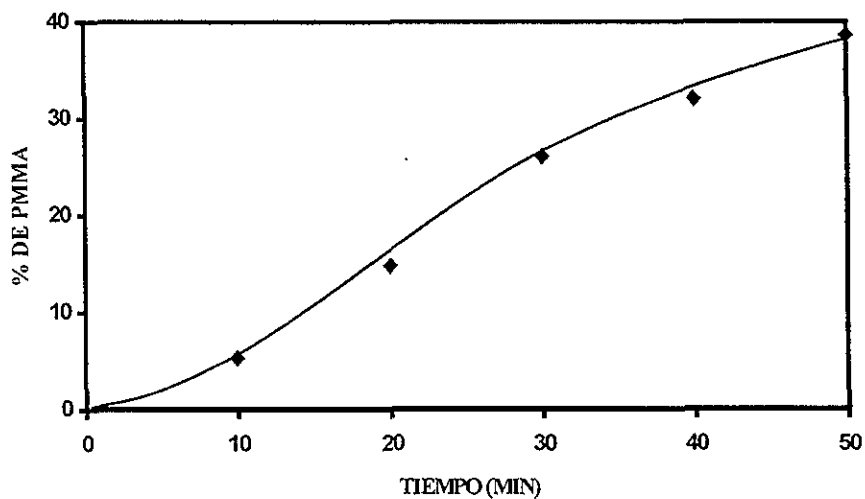
Espectro #	Tiempo (min)	Mol de PMMA	Mol de MMA	% de PMMA
7	10	0.053	18.80	5.31
8	20	0.148	6.75	14.80
9	30	0.260	3.83	26.08
10	40	0.320	3.12	32.00
11	50	0.380	2.59	38.57

MMA = metacrilato de metilo

PMMA =polimetacrilato de metilo

Tabla 5.5 Obtención de Polimetacrilato de Metilo por RMN- H¹

% DE PMMA EN FUNCION DEL TIEMPO



Gráfica 5.6 % de PMMA (RMN-H)

En la gráfica se observa como se va efectuando la conversión del metacrilato de metilo a polimetacrilato de metilo pero en un tiempo de 50 minutos no se lleva a cabo ni el 50 % de conversión

A medida que se va llevando a cabo la conversión el medio de reacción se vuelve más viscoso por lo que puede provocar que el calor no sea homogéneo en todo el medio de reacción causando bajas conversiones. Por otro lado al observar los espectros de RMN- H^1 la señal que corresponde a la formación del polímero se observa como si se obtuvieran trazas

5.3.2 Reacción de Síntesis en Disolución.

POLIESTIRENO

Las condiciones de reacción para este método fueron el disolvente empleado, tolueno; temperatura de $94^{\circ}C$, concentración del de peróxido de benzoilo de 20% y un tiempo total de reacción de 50 minutos. Únicamente se varió la cantidad del iniciador (0.5 y 2.0 ml).

Al precipitar los polímeros la única diferencia que se encontró fue que en la muestra con 0.5 ml de iniciador se necesitaron 7 ml de metanol mientras que en la muestra con 2.0 ml de iniciador se ocuparon 16 ml de metanol lo que representa que mientras más cantidad de disolvente (tolueno) se adicione para la preparación del polímero más cantidad de disolvente (metanol) requiere. Los polímeros obtenidos inicialmente presentaron un aspecto chicloso de color blanco debido al metanol que contenían pero al dejarlos secar se fueron endureciendo y se pusieron transparentes.

El polímero obtenido con 0.5 ml de iniciador se caracterizó mediante espectroscopía IR, así como también un polímero obtenido por polimerización en masa con la misma cantidad de iniciador, ambos polímeros se compararon esperando encontrar alguna diferencia entre los dos métodos. A su vez estos se compararon con un espectro del monómero de estireno.

En el espectro de IR correspondiente al monómero de estireno se observaron las siguientes señales (espectro # 12)

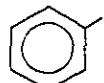
C—H 3080, 3028 y 3026 cm^{-1} vibración de estiramiento asimétrico (olefina y aromático)

C=C 1640 cm^{-1} vibración de estiramiento (vinilo terminal)

C=C 1600 - 1576 cm^{-1} vibración de estiramiento (aromático)

C—H 1494 cm^{-1} vibración de deformación en el plano

C—H 932 - 908 cm^{-1} vibración de deformación fuera del plano



776 - 698 cm^{-1} vibración de deformación (monosustitución)



1948, 1876, 1818 cm^{-1} vibración de deformación fuera del plano (sobretonos)

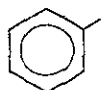
Policistireno obtenido por el método de polimerización en masa (espectro # 13):

C—H 2920 - 2848 cm^{-1} vibración de estiramiento asimétrico (saturaciones)

—CH₂— 1450 cm^{-1} vibración de deformación (tíjera)

C—H 3080, 3058 y 3024 cm^{-1} vibración de estiramiento asimétrico (aromático)

C=C 1600 cm^{-1} vibración de estiramiento (aromático)



765 - 698 cm^{-1} vibración de deformación (monosustitución)



1942, 1874, 1802 cm^{-1} vibración de deformación fuera del plano (sobretonos)

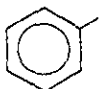
El poliestireno obtenido por disolución se observaron las siguientes bandas (espectro 14):

C—H 2924 - 2850 cm^{-1} vibración de estiramiento asimétrico (saturaciones)

—CH₂— 1452 cm^{-1} vibración de deformación (tijera)

C—H 3080, 3060 y 3026 cm^{-1} vibración de estiramiento asimétrico (aromático)

C=C 1600 cm^{-1} vibración de estiramiento (aromático)



756 - 700 cm^{-1} vibración de deformación (monosustitución)



1944, 1874, 1804 cm^{-1} vibración de deformación fuera del plano (sobretonos)

Como se observa en los espectros # 13 y 14 que corresponden al polímero no hay alguna diferencia ya que en ambos espectros se observan las mismas bandas de absorción aunque un poco desplazadas en el poliestireno obtenido por disolución, esta diferencia posiblemente se debe a que los espectros fueron determinados por diferentes técnicas como fue película (disolución) y pastilla (masa)

Comparando estos espectros con el del monómero (espectro # 12) claramente se observa que la banda correspondiente a la doble ligadura 1630 cm^{-1} y las bandas de 992 cm^{-1} y 908 cm^{-1} no están presentes en los espectros # 13 y 14 además en estos últimos se observan bandas características de C-H saturado lo que nos indica la formación de poliestireno.

5.4 EFECTO DE ALGUNOS FACTORES AMBIENTALES Y QUÍMICOS.

5.4.1 FACTORES QUÍMICOS:

Poliestireno:

Al comparar los espectros obtenidos del poliestireno que se sometieron a una disolución de HCl 1% (espectro # 15) y HCl 30% (espectro # 16) con una muestra de poliestireno que se usó como referencia (espectro # 13) se observó que no hubo modificación en la estructura del polímero, es decir que el poliestireno es inerte a disoluciones ácidas por lo menos a las concentraciones que se trabajaron.

Las muestras que se sometieron a las disoluciones de NaOH al 1% (espectro # 17) y de NaOH al 30% (espectro 18) se observa que no presentó alguna modificación el polímero por IR por lo menos durante 30 días que se dejaron en contacto con las disoluciones y a estas concentraciones.

Polimetacrilato de Metilo

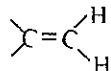
Se analizó por IR el metacrilato de metilo (espectro # 21) así como también se realizó la caracterización de una muestra de polimetacrilato de metilo (espectro # 22) comparando ambos espectros, en el espectro # 21 se observan claramente la banda de 1634 cm^{-1} que indican la doble ligadura del metacrilato de metilo mientras que en el espectro # 22 se observan bandas en 1448 y 1386 cm^{-1} que corresponden a los metilos y metilenos del polimetacrilato de metilo formado

En el espectro de IR se observaron las siguientes señales (espectro # 21):

C-H $2956 - 2853\text{ cm}^{-1}$ vibración de estiramiento asimétrico.

$-\text{CH}_2-$ 3102 cm^{-1} vibración de estiramiento asimétrico (olefina)

$\text{C}=\text{C}$ 1634 cm^{-1} vibración de estiramiento

 939 cm^{-1} vibración de deformación (fuera del plano)

$\text{C}=\text{O}$ 1742 cm^{-1} vibración de estiramiento

C-O-C 1166 cm^{-1} vibración de estiramiento asimétrico

En el espectro # 22 de IR las principales bandas de absorción son

C-H $2996, 2950$ y 2842 cm^{-1} vibración de estiramiento simétrico y asimétrico.

$-\text{CH}_2-$ 1448 cm^{-1} vibración de deformación

$-\text{CH}_3$ 1386 cm^{-1} vibración de deformación

$\text{C}=\text{O}$ 1730 cm^{-1} vibración de estiramiento

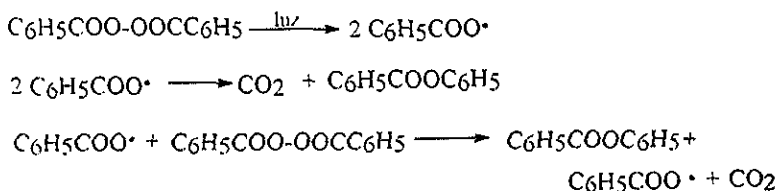
C-O-C $1192 - 1150\text{ cm}^{-1}$ vibración de estiramiento asimétrico

Las muestras de polimetacrilato de metilo que se sometieron a HCl 1% (espectro # 23) y HCl 30% (espectro # 24) así como las muestras de NaOH 1% (espectro # 25) y NaOH 30% (espectro # 26) al compararlas con el polimetacrilato de metilo que se determinó como referencia (espectro # 22) podemos decir que al igual que el poliestireno no hubo alguna reacción que se pueda registrar por esta técnica al estar en contacto con estas disoluciones por lo menos a estas concentraciones.

5.4.2 FACTORES AMBIENTALES:

Poliestireno

Comparando las muestras de poliestireno que se sometieron al calor y a la luz con la muestra de referencia, el poliestireno es estable a una temperatura de 60°C ya que no se observa alguna diferencia en los espectros, pero en la muestra que se sometió a exposición de la luz (espectro # 20) se observa una banda intensa en 1714 cm⁻¹, posiblemente en el polímero quedó iniciador sin reaccionar que por efecto de la luz el peróxido de benzoilo puede descomponerse formando radicales benzoato los cuales pueden reaccionar con el mismo peróxido para formar benzoato de fenilo ²⁸



Es por esta razón que en el espectro se observa una banda en 1714 cm^{-1} que nos indica la vibración de estiramiento del grupo carbonilo y la banda de 1220 cm^{-1} que nos indica la vibración de estiramiento asimétrico carbono - oxígeno.

Polimetacrilato de Metilo:

Comparando las muestras de polimetacrilato de metilo que se sometieron al calor (espectro # 27) y a la luz (espectro # 28) con la muestra de referencia (espectro # 22) no se observó alguna diferencia entre ellas, es decir por lo menos bajo estas condiciones el polimetacrilato de metilo es estable. Tal vez por esta estabilidad que presenta a estos factores ambientales una de sus grandes aplicaciones es en objetos de iluminación.

VI. CONCLUSIONES

-Se llevó a cabo el control de calidad del monómero de estireno determinando benzaldehído, peróxidos, contenido de poliestireno y cantidad de inhibidor. Mientras que para el metacrilato de metilo se determinaron peróxidos y cantidad de inhibidor únicamente. Mediante estas determinaciones se comprobó que los monómeros estaban puros

-Se sintetizó el poliestireno mediante los métodos de polimerización en masa y en disolución, estableciéndose las condiciones de reacción.

-Los polímeros obtenidos se caracterizaron por espectroscopía IR presentando los mismos espectros tanto en masa como en disolución

-Se pudo cuantificar el poliestireno mediante turbidimetría y por RMN¹H, reportándose que por turbidimetría a conversiones mayores del 25% ya no es posible determinar el grado de conversión, por lo que se estableció que la mejor técnica de cuantificación fue por RMN¹H.

- El polimetacrilato de metilo se sintetizó por polimerización en masa, obteniéndose que este tipo de polimerización no resultó ser muy favorable, se cuantificó el grado de conversión por RMN¹H reportándose un grado de polimerización menor del 50%.

- Tanto el poliestireno como el polimetacrilato de metilo son polímeros resistentes a disoluciones ácidas y básicas

- El polimetacrilato de metilo y el poliestireno son estables a factores ambientales como la luz y el calor

- El peróxido de benzoilo al estar en contacto con la luz puede descomponerse formando benzoato de fenilo.
- En base a estas determinaciones, se establecieron prácticas para los estudiantes de la Facultad de Química que se publican en el anexo I y han sido evaluadas por el Programa de la Reforma de Enseñanza Experimental
- Se estableció la importancia del análisis de todo un proceso abarcando desde las materias primas hasta la caracterización del producto final

ANEXOS I
EXPERIENCIAS DE LABORATORIO

DETERMINACIÓN ESPECTROSCÓPICA (RM^1H) DEL GRADO DE CONVERSIÓN DEL POLIMETACRILATO DE METILO (PMMA)

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

¿En que tiempo de reacción se observará una producción de PMMA de 25 - 30%?

INFORMACION ADICIONAL

1.- Para obtener el polimetacrilato de metilo se sigue la siguiente técnica.

a) Eliminación del Inhibidor. en un embudo de separación de 50 ml se colocan 5 ml del monómero se adicionan 3 ml de hidróxido de sodio al 20%, se agita suavemente y se deja reposar. Se elimina la fase acuosa y en seguida se adicionan 3 ml de agua destilada. El proceso de lavado se repite dos veces más.

b) Polimerización: en un matraz bola de dos bocas se colocan los 5 ml del monómero libre de inhibidor, 0.5 ml de peróxido de benzoilo al 20%, se calienta a reflujo en baño de agua y con agitación magnética durante 50 minutos. Después de este tiempo se suspende el calentamiento y se enfría el matraz.

2 - La reacción empieza inmediatamente después de empezar el calentamiento y se suspende al agregar 0.1 mg de hidroquinona

3 - Las muestras para la resonancia se disuelven en $CDCl_3$

GUIA DE EXPERIMENTACIÓN

1.- Registra el espectro de resonancia magnética protónica del monómero libre de inhibidor

2 - Polimeriza el metacrilato de metilo de acuerdo a la información adicional

3.- Muestra la mezcla de reacción y registra los espectros de RM^1H en los tiempos que juzgues adecuados.

CUESTIONARIO

1 -¿En que región del espectro de resonancia se observan los hidrógenos de la doble ligadura del metacrilato de metilo?

2.-¿En que región del espectro de resonancia magnética protónica se observan los metilos del ester del polimetacrilato de metilo?

3.-¿Que señales son las adecuadas para registrar el grado de conversión?

4 - ¿Qué valores de integración tienen las señales elegidas?

Muestra	Tiempo de reacción	Integración a _____ ppm	Integración a _____ ppm

5 -De tus espectros deduce en que relación molar se encuentran el PMMA y MMA en las muestras obtenidas a diferentes tiempos.

TIEMPOS ELEGIDOS	MOL DE MMA	MOL DE PMMA

6 -¿En que tiempo obtuviste de un 25 - 30% de conversión?

TIEMPO DE REACCIÓN	% de PMMA

MATERIAL Y REACTIVOS POR ALUMNO:

Matraz bola de dos bocas de 50 ml

Refrigerante con mangueras

Barra de agitación

Parrilla de calentamiento

Embudo de separación de 50 ml

peroxido de benzoilo

metacrilato de metilo

cloroformo deuterado

papel para registrar los espectros

Hidroquinona.

DETERMINACION DEL GRADO DE CONVERSIÓN DEL POLIESTIRENO POR TURBIDIMETRIA Y POR RMN¹H

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

En un tiempo de 50 minutos, ¿qué % de poliestireno se obtiene por turbidimetría y por RMN¹H?

INFORMACION ADICIONAL

I - Curva Patron

- 1.-Disolver aproximadamente 0.0450 g de poliestireno en 50 ml de tolueno (900 ppm de poliestireno)
- 2.-Preparar disoluciones de 90, 180, 270, 360, 450, 540, 630, 720 y 810 ppm de poliestireno.
- 3.-En una serie de tubos previamente etiquetados colocar 5 ml de las disoluciones anteriores y 5 ml de metanol. En otra serie de tubos de ensayo color otros 5 ml de las disoluciones que se prepararon en el paso 2 y 5ml de hexano.
- 4 -Tapar los tubos y dejar reposar por 15 minutos, medir la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm usando como blanco las disoluciones que contienen hexano.

II - Obtención del Poliestireno.

- a) Eliminación del Inhibidor: en un embudo de separación de 50 ml se colocan 10 ml del monómero de estireno se adicionan 6 ml de hidróxido de sodio al 20%, se agita suavemente y se deja reposar.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Eliminar la fase acuosa, adicionar 6 ml de agua destilada. El proceso de lavado se repite dos veces más.

b) Polimerización. en un matarzo de dos bocas se coloca el monómero libre de inhibidor, 0.5 ml de peróxido de benzoilo al 20% , se calienta a reflujo en baño de agua y con agitación magnética durante 50 minutos.

c) La reacción empieza inmediatamente después de empezar el calentamiento

Turbidimetría.

Las muestras se colocan en matraces volumétricos de 10 ml previamente pesados. Pesar nuevamente los matraces con las muestras, posteriormente disolverlas en tolueno. Tomar una alícuota de 5 ml

colocarla en un tubo de ensayo y adicionar 5 ml de metanol, en otros tubos colocar otros 5 ml de las disoluciones de las muestras y 5 ml de hexano, agitar y dejar reposar por 15 minutos. Leer la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm

Resonancia Magnética.

Las muestras se disuelven en CDCl_3 .

GUIA DE EXPERIMENTACION

- 1.- Registrar el espectro de resonancia magnética prótonica del monómero libre de inhibidor.
- 2 - Polimerizar el poliestireno de acuerdo a la información adicional.
- 3.- Muestrea la mezcla de reacción y registra las lecturas y los espectros en diferentes tiempos que juzgues adecuados.

CUESTIONARIO

- 1 - ¿En que región del espectro de resonancia se observan los hidrógenos de la doble ligadura?
- 2.- En el espectro de RMN¹H, ¿qué señales son las adecuadas para registrar el grado de conversión?
?
- 3 - Grafica el % de poliestireno en función del tiempo para ambos métodos.
- 4 - ¿Qué sucede en el método turbidimétrico?
- 5 - ¿Qué % de poliestireno obtuviste por turbidimetría y por resonancia en un tiempo total de 50 minutos?
- 6.- Explica tus resultados obtenidos

POLIMERIZACION Y CARACTERIZACION POR IR DEL ESTIRENO

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

¿Qué influencia tiene el usar un iniciador en una polimerización?

INFORMACION ADICIONAL

1 - Eliminación del inhibidor: en un embudo de separación colocar 25 ml del monómero y 15 ml de hidróxido de sodio al 20%, agitar y dejar reposar. El monómero se lava dos veces con hidróxido de sodio y posteriormente se lava con volúmenes iguales de agua destilada.

2 - Iniciador. preparar una disolución de peróxido de benzoilo al 10 y 20%, usando como disolvente tolueno

3.- Etiquetar tres tubos de ensayo en el tubo 1 colocar 5 ml del monómero libre de inhibidor y 0.5 ml de iniciador al 10% En el tubo 2 agregar 5 ml del monómero, 0.5 ml de iniciador al 20% y en el tubo 3 colocar 5 ml del monómero unicamente

4 - Tapar y calentar los tubos en baño de agua a 94°C. Checar la viscosidad periodicamente durante el periodo de calentamiento. El endurecimiento del polimero puede durar un día o más.

5.- Cuando los tubos se observen muy viscosos retirar y dejar enfriar a temperatura ambiente.

GUIA DE EXPERIMENTACION

1.- Registrar el espectro de IR del monómero libre de inhibidor.

2 - Polimeriza el estireno de acuerdo a la información adicional.

3.- Registra los espectros de IR de los polimeros obtenidos

CUESTIONARIO

1.- ¿En que tiempo se observó viscoso el tubo 1?

2.- ¿En que tiempo se observó viscoso el tubo 2?

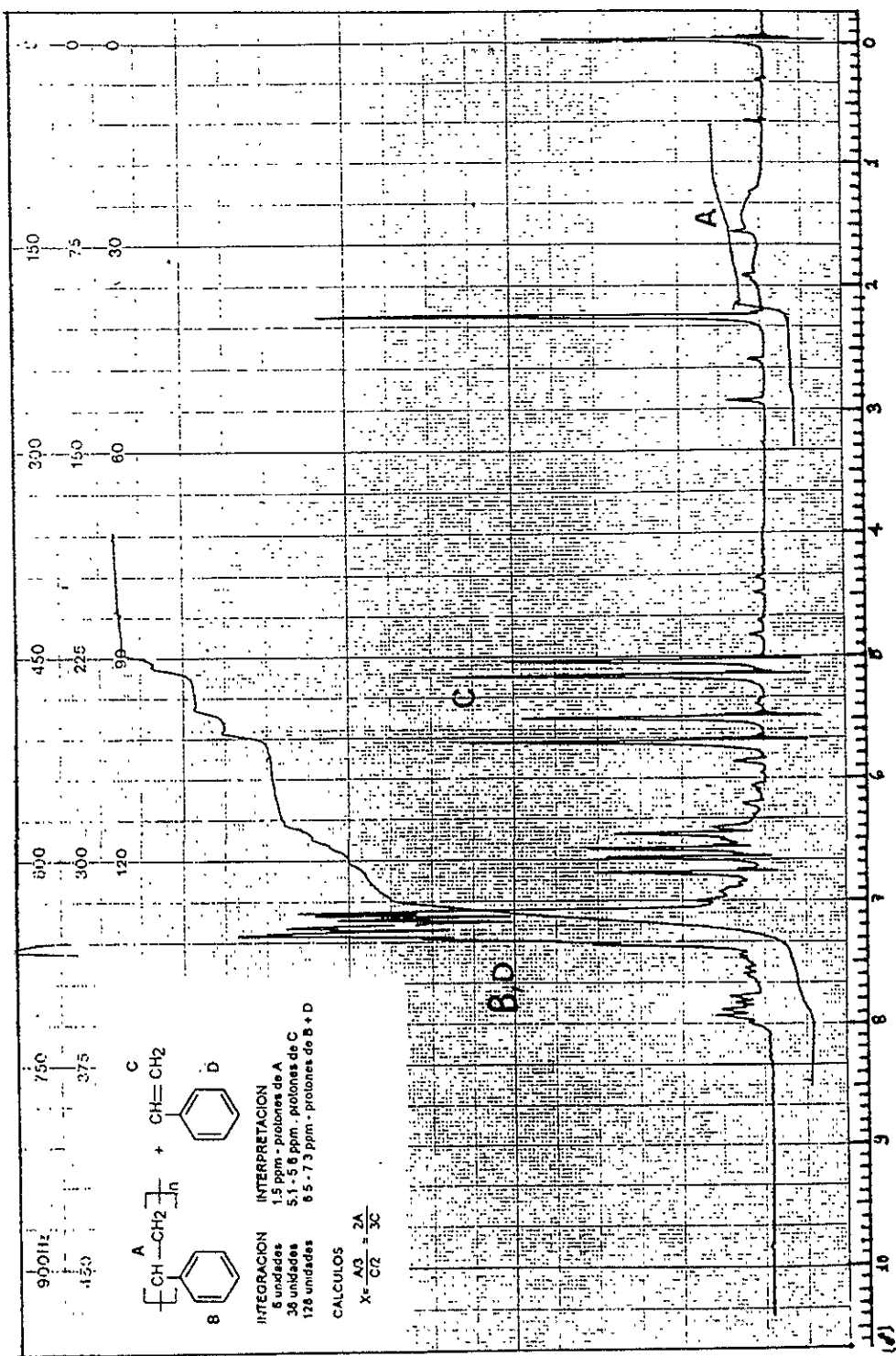
3 - ¿En que tiempo se observó viscoso el tubo 3?

4 - Explica que sucede en cada tubo.

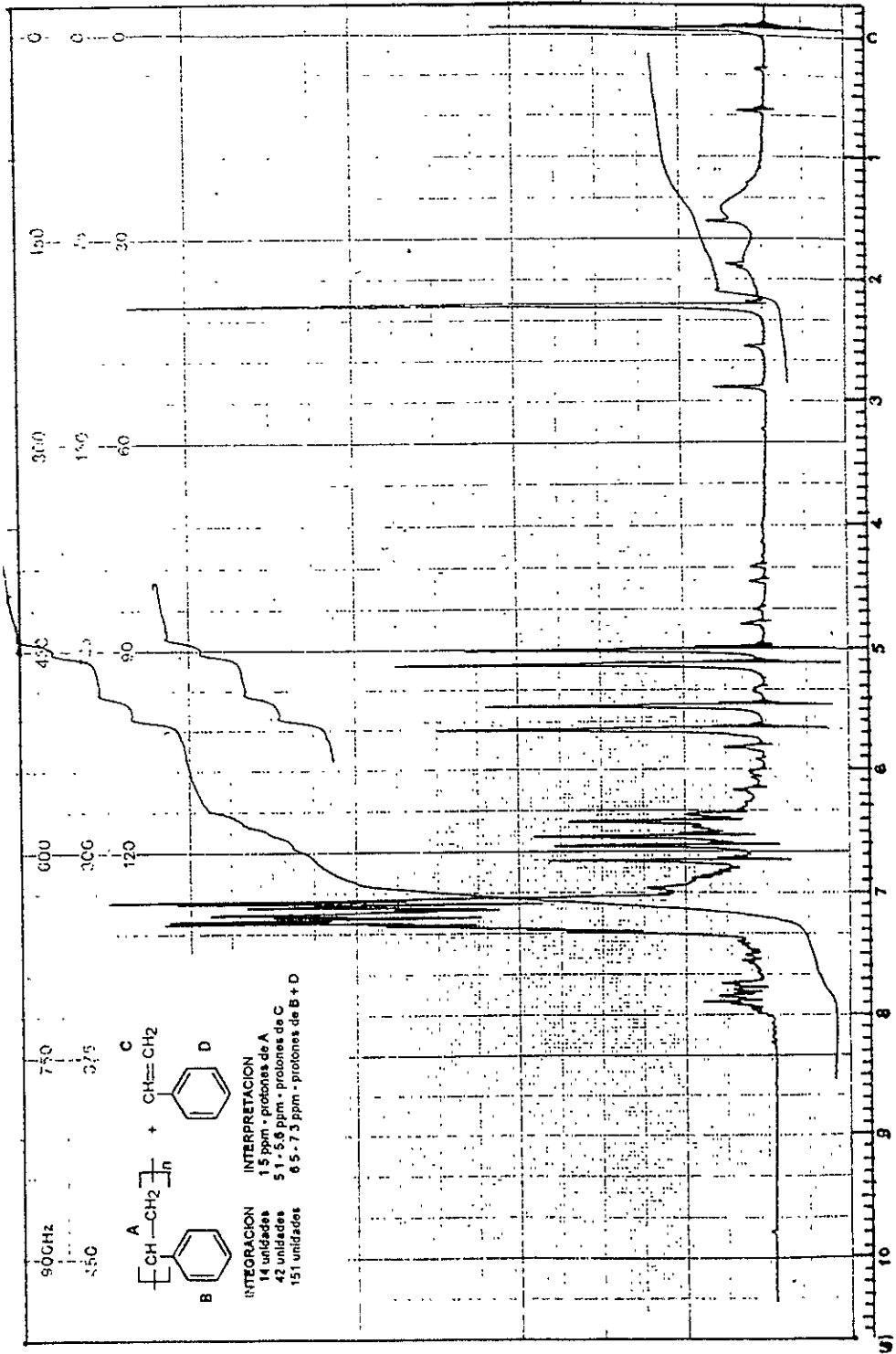
5.- En el espectro de IR del monómero ¿cuáles son las bandas de la doble ligadura del estireno?

6 - En el espectro de IR de los polimeros ¿cuáles son las bandas que nos indican la presencia del C-H saturado?

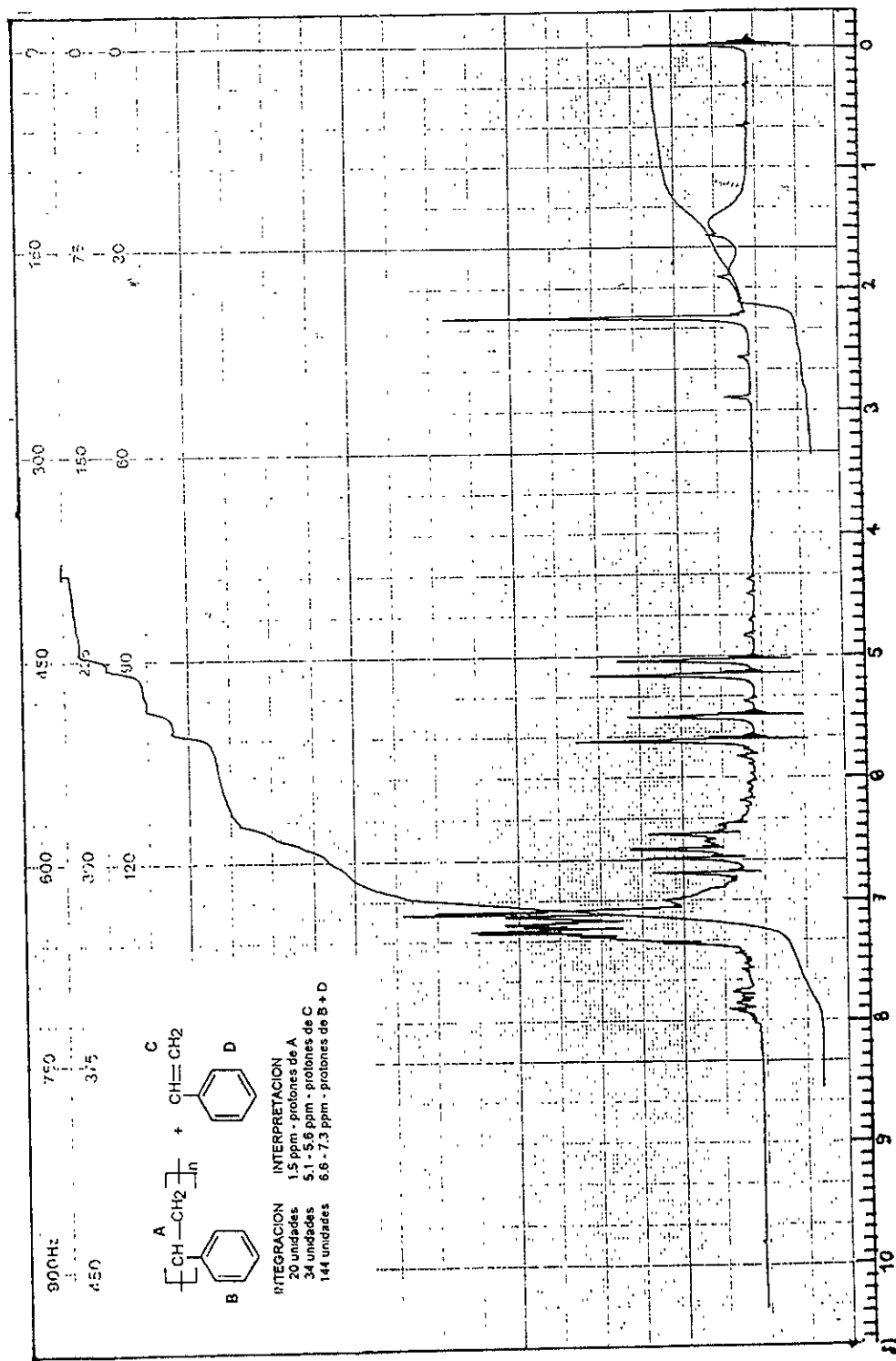
ANEXOS II



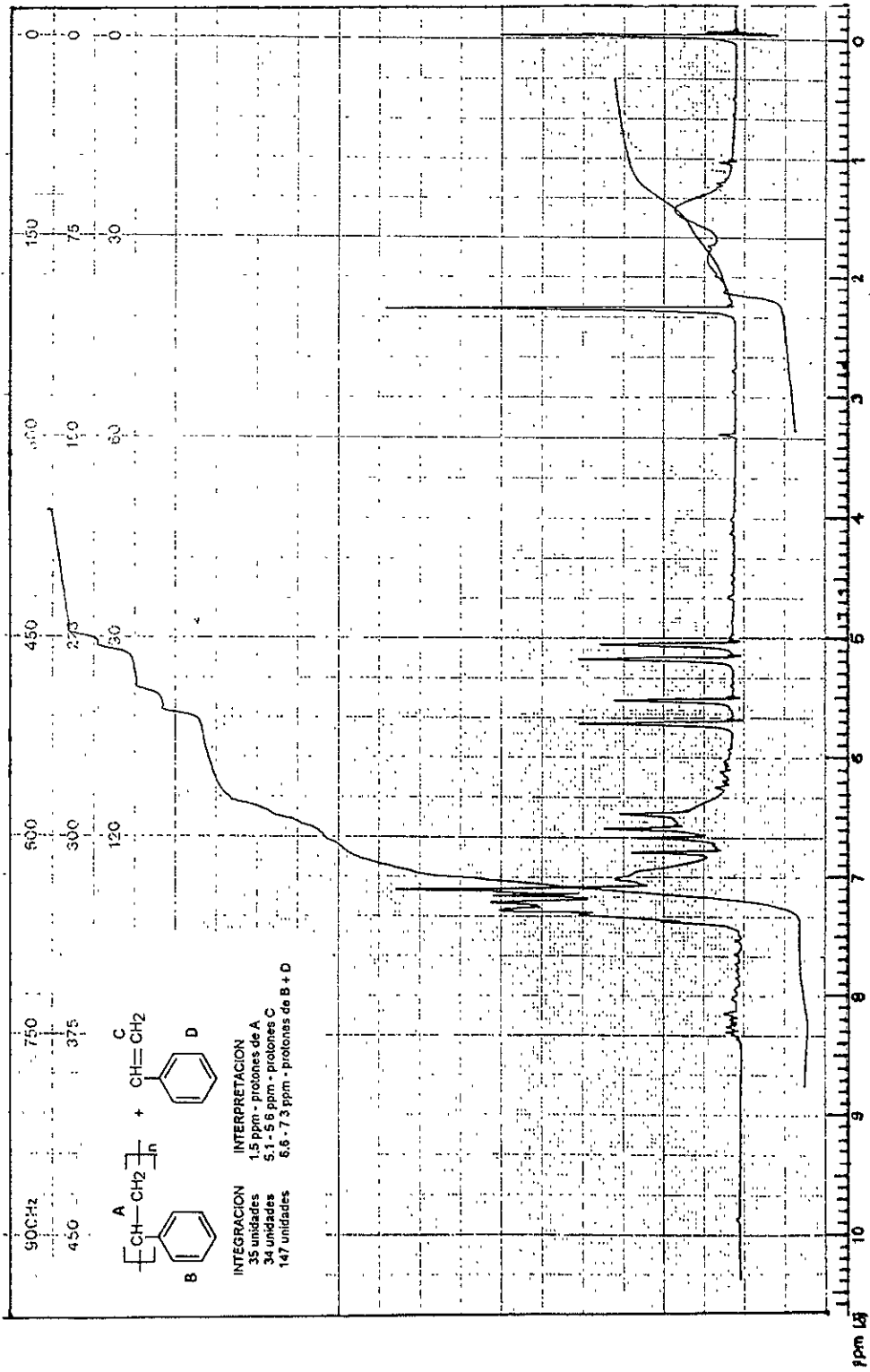
Espectro # 1 de RMN. Tiempo de reacción 10 minutos (poliestireno)



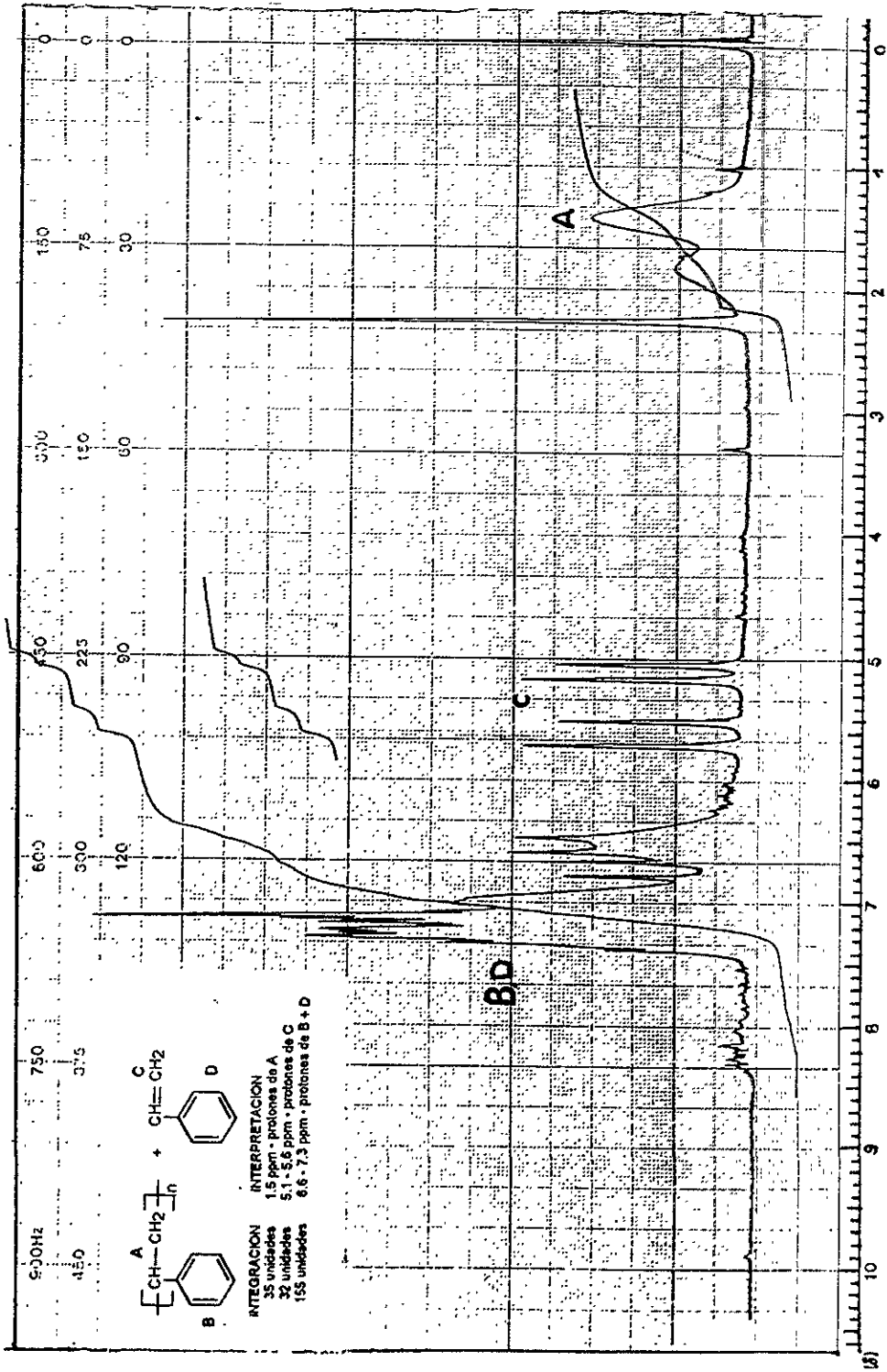
Espectro # 2 de RMN. Tiempo de reacción 20 minutos (poliestireno)



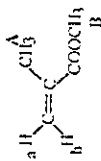
Espectro π 3 de RMN. Tiempo de reacción 30 minutos (poliestireno).



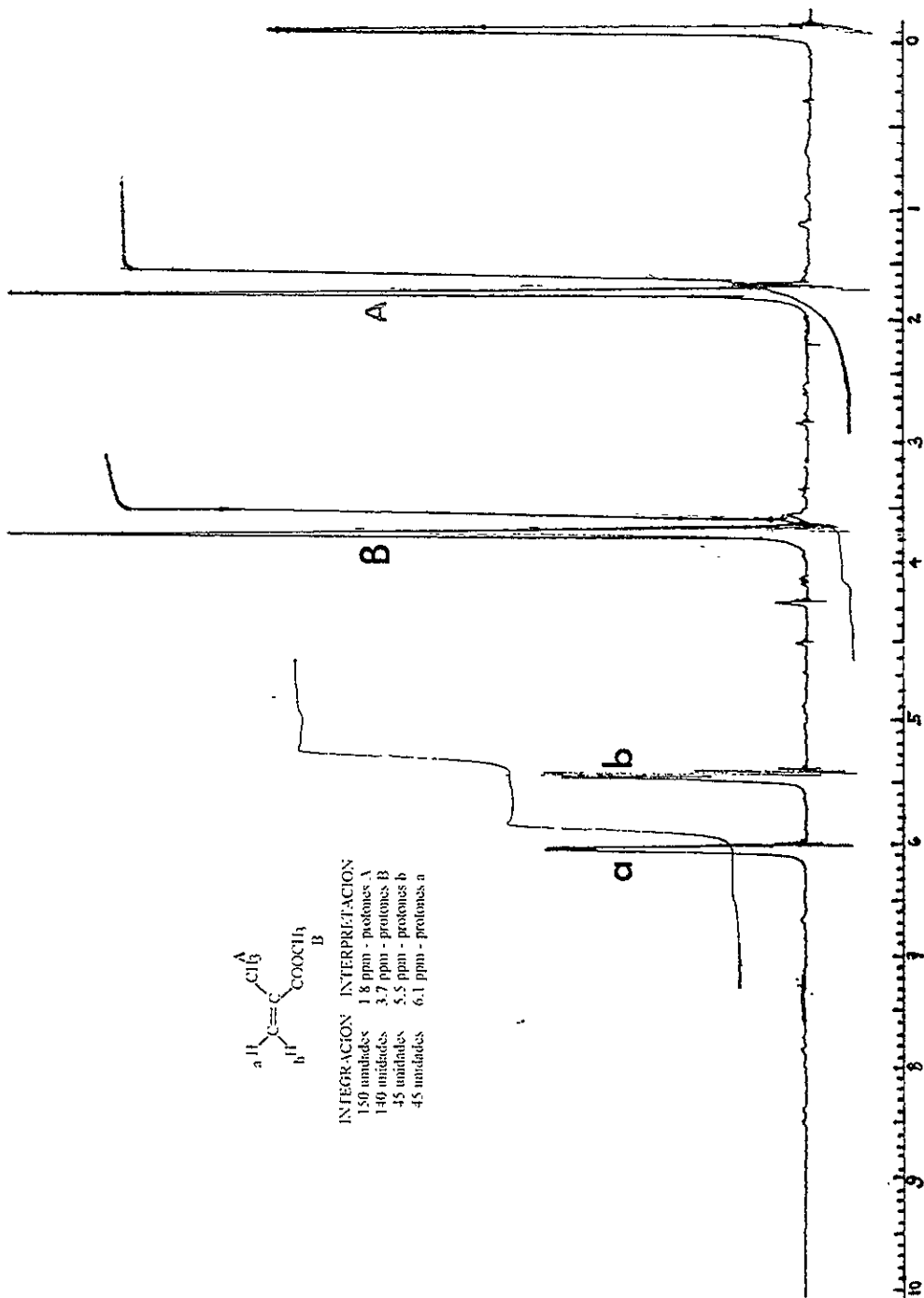
Espectro # 4 de RMN. Tiempo de reacción 40 minutos (poliestireno)



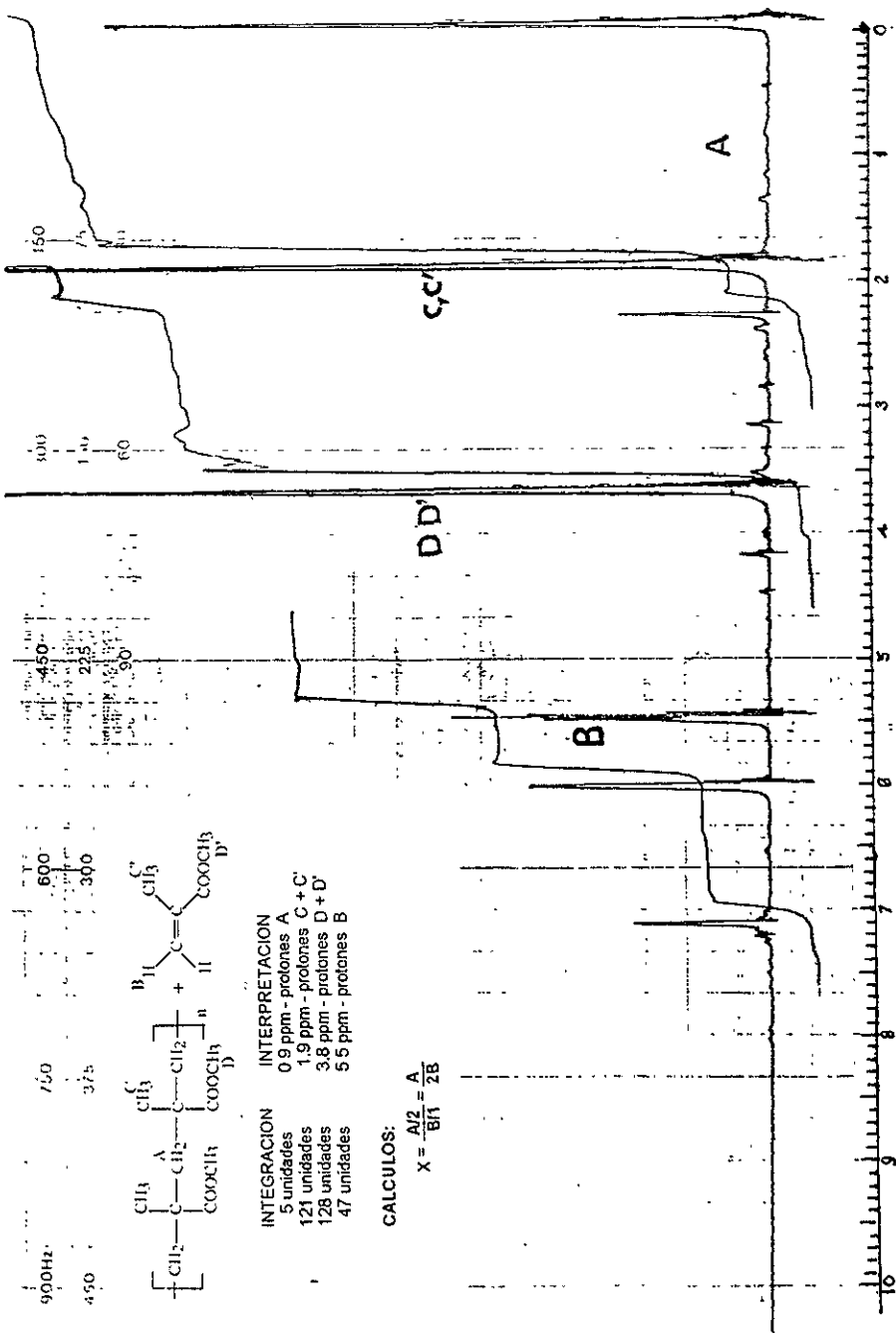
Espectro # 5 de RMN. Tiempo de reacción 50 minutos (poliestireno).



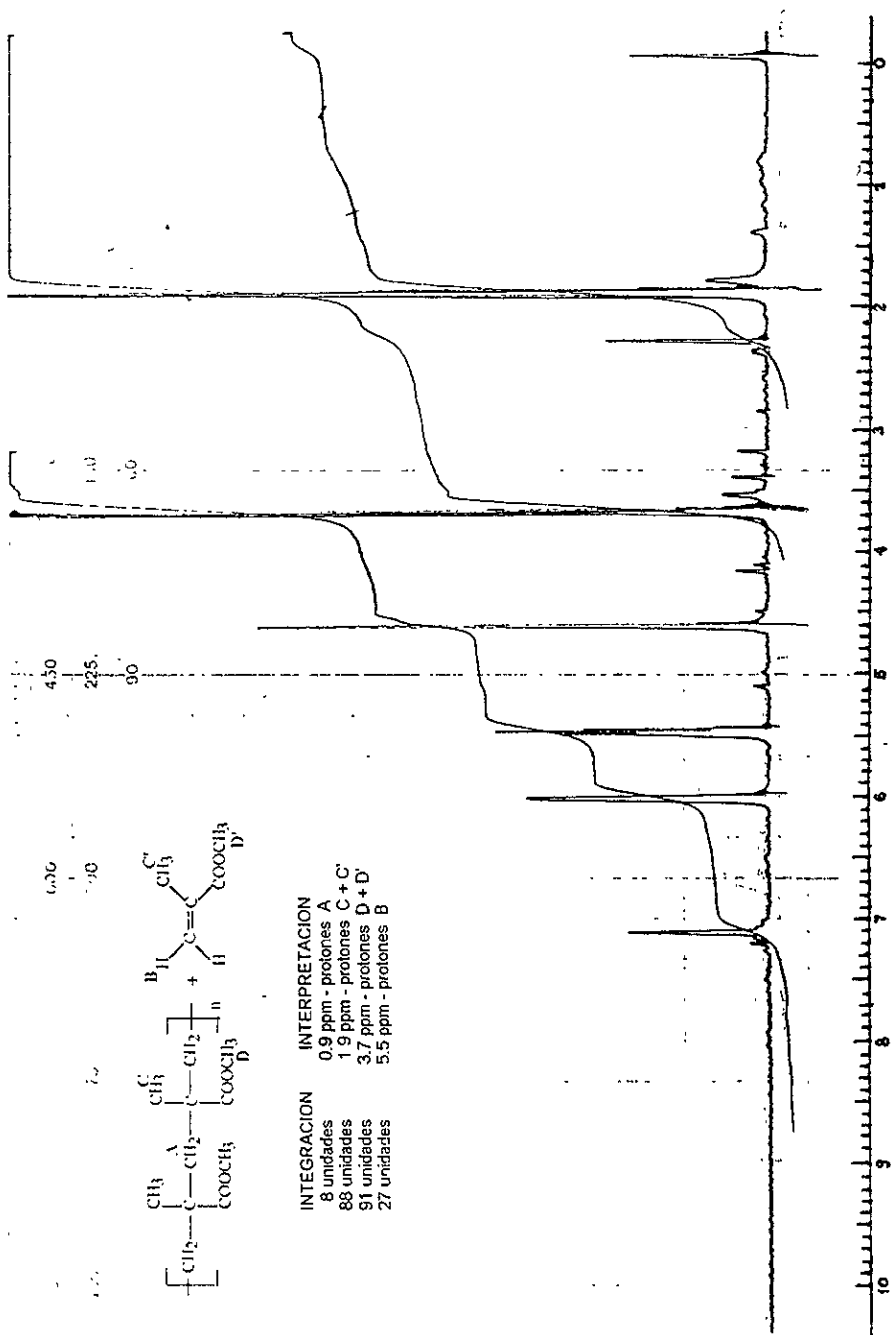
INTEGRACION INTERPRETACION
 150 unidades 1.8 ppm - protones A
 140 unidades 3.7 ppm - protones B
 45 unidades 5.5 ppm - protones b
 45 unidades 6.1 ppm - protones a



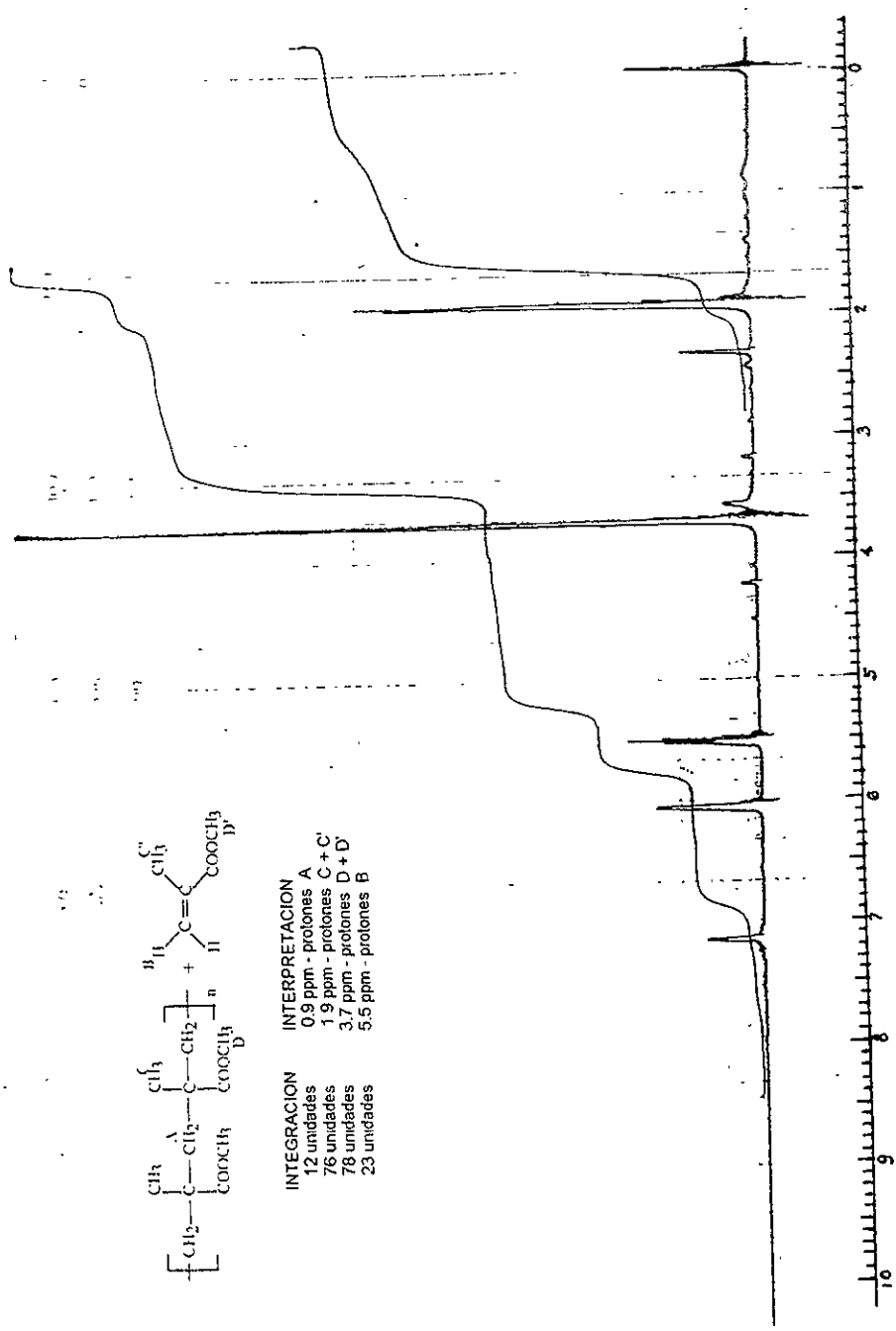
Espectro # 6 de RMN. Metacrilato de Metilo



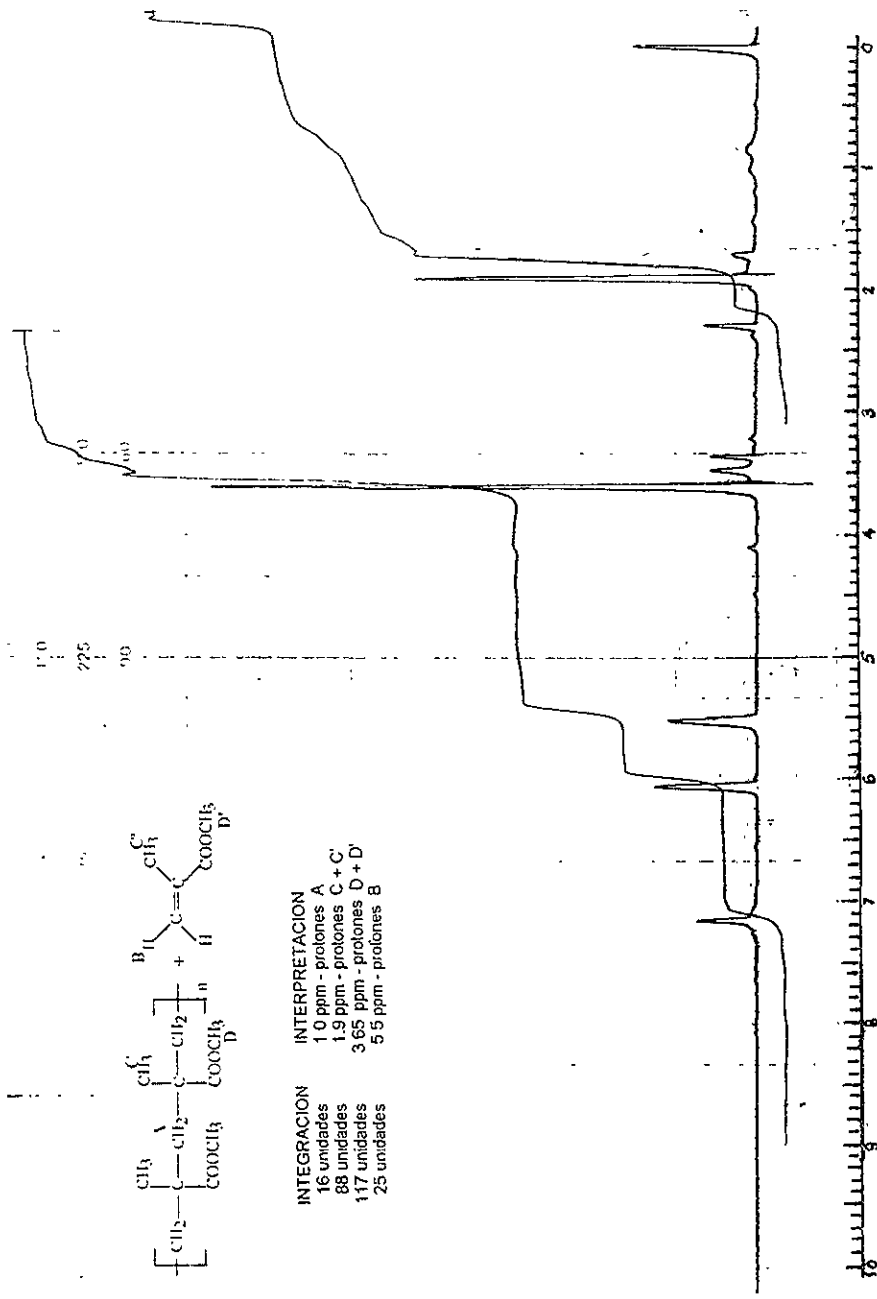
Espectro # 7 de RMN. Tiempo de reacción 10 minutos (polimetacrilato de metilo)



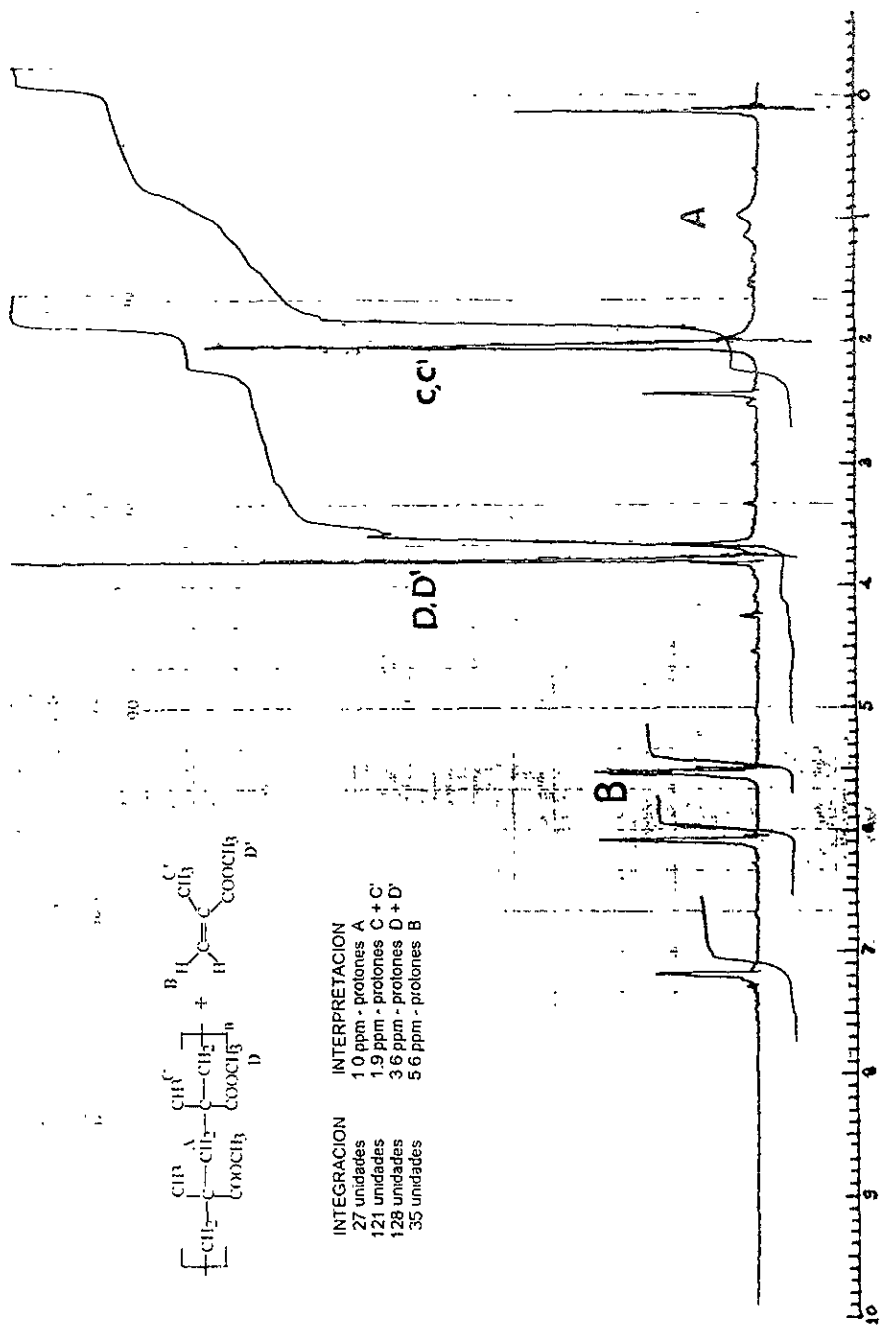
Espectro # 8 de RMN. Tiempo de reacción 20 minutos (polimetacrilato de metilo)



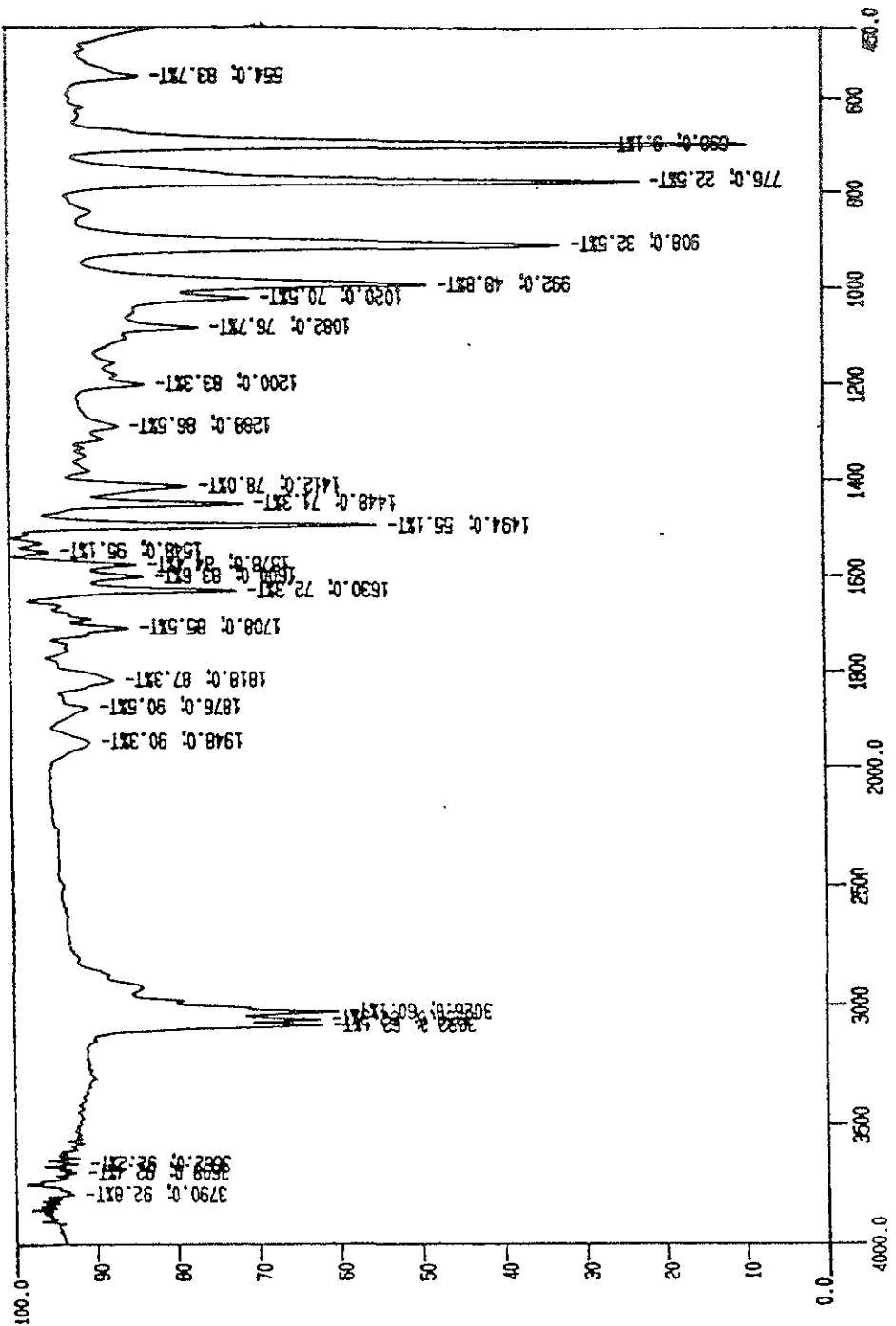
Espectro # 9 de RMN. Tiempo de reacción 30 minutos (polimetacrilato de metilo)



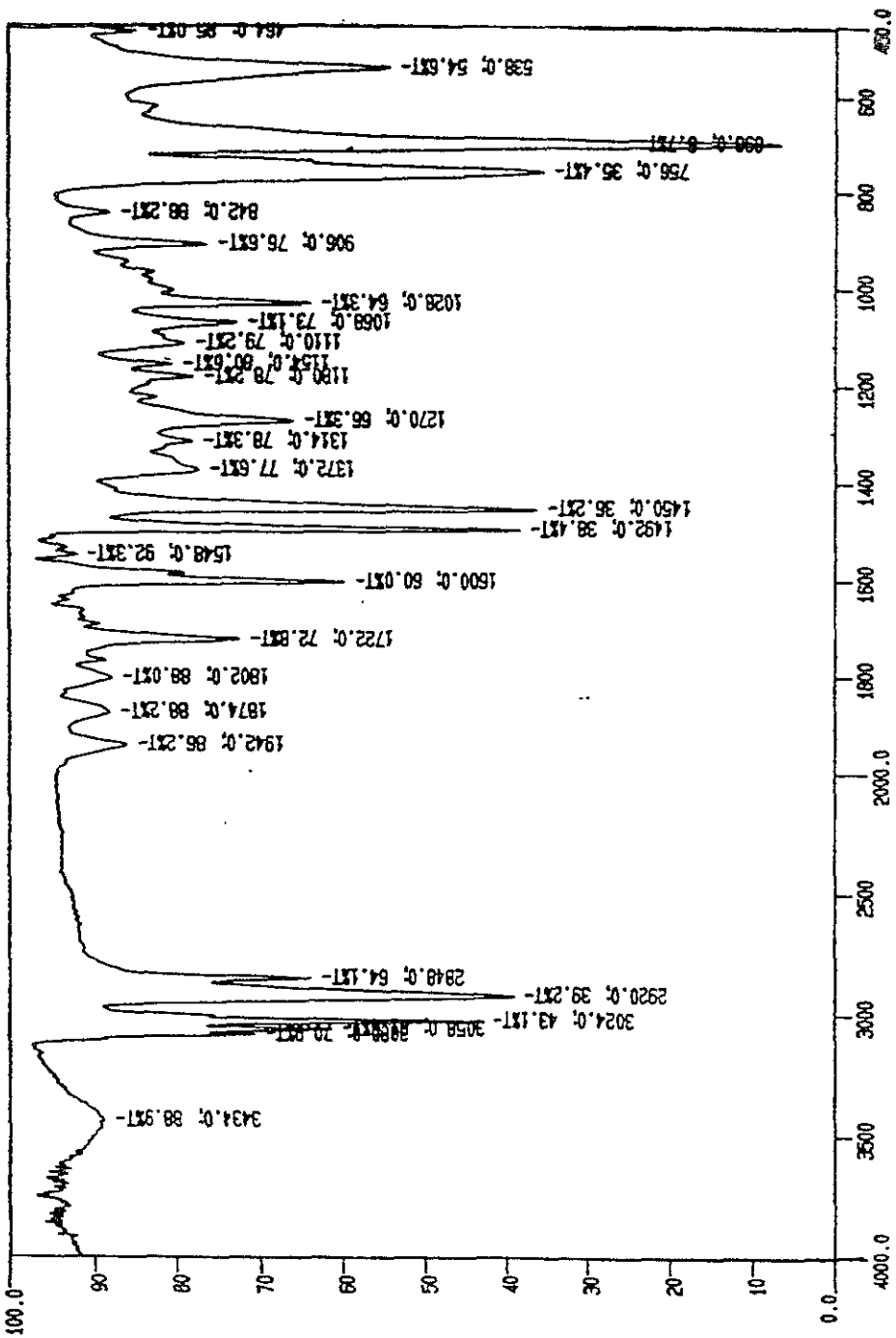
Espectro # 10 de RMN Tiempo de reacción 40 minutos (polimetacrilato de metilo)



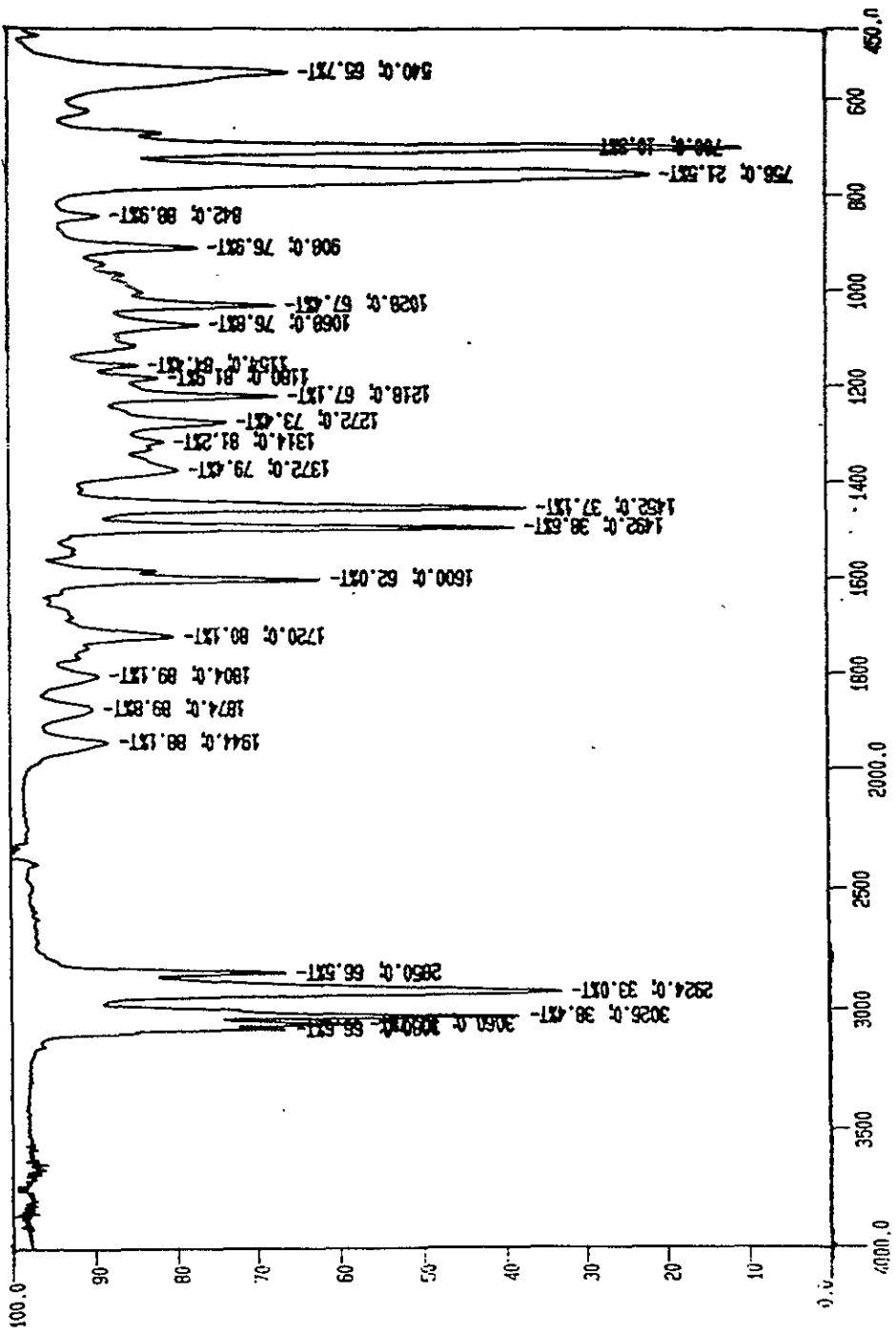
Espectro # 11 de RMN Tiempo de reacción 50 minutos (polimetacrilato de metilo)



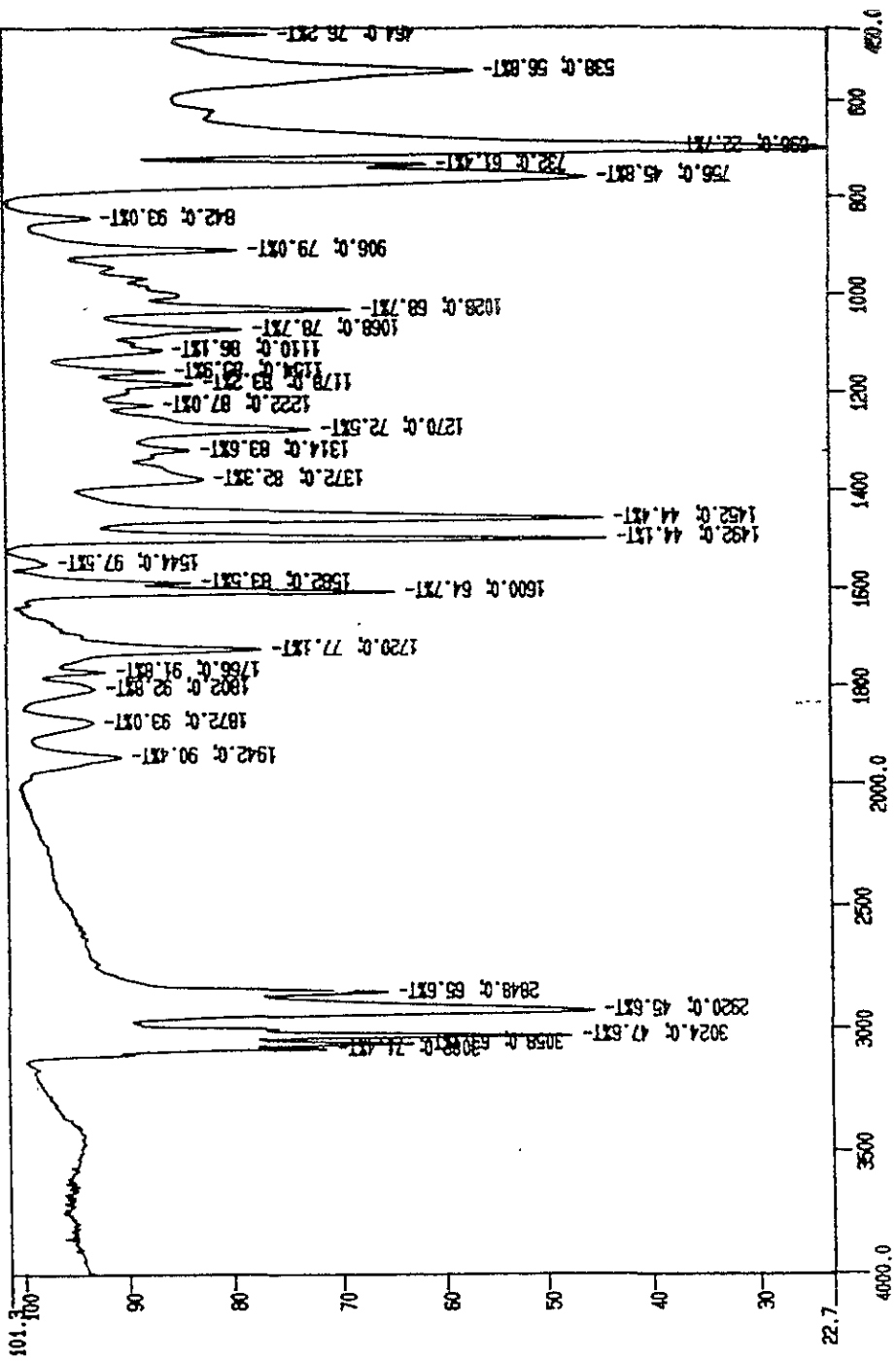
Espectro # 12 de IR Monómero de Estireno



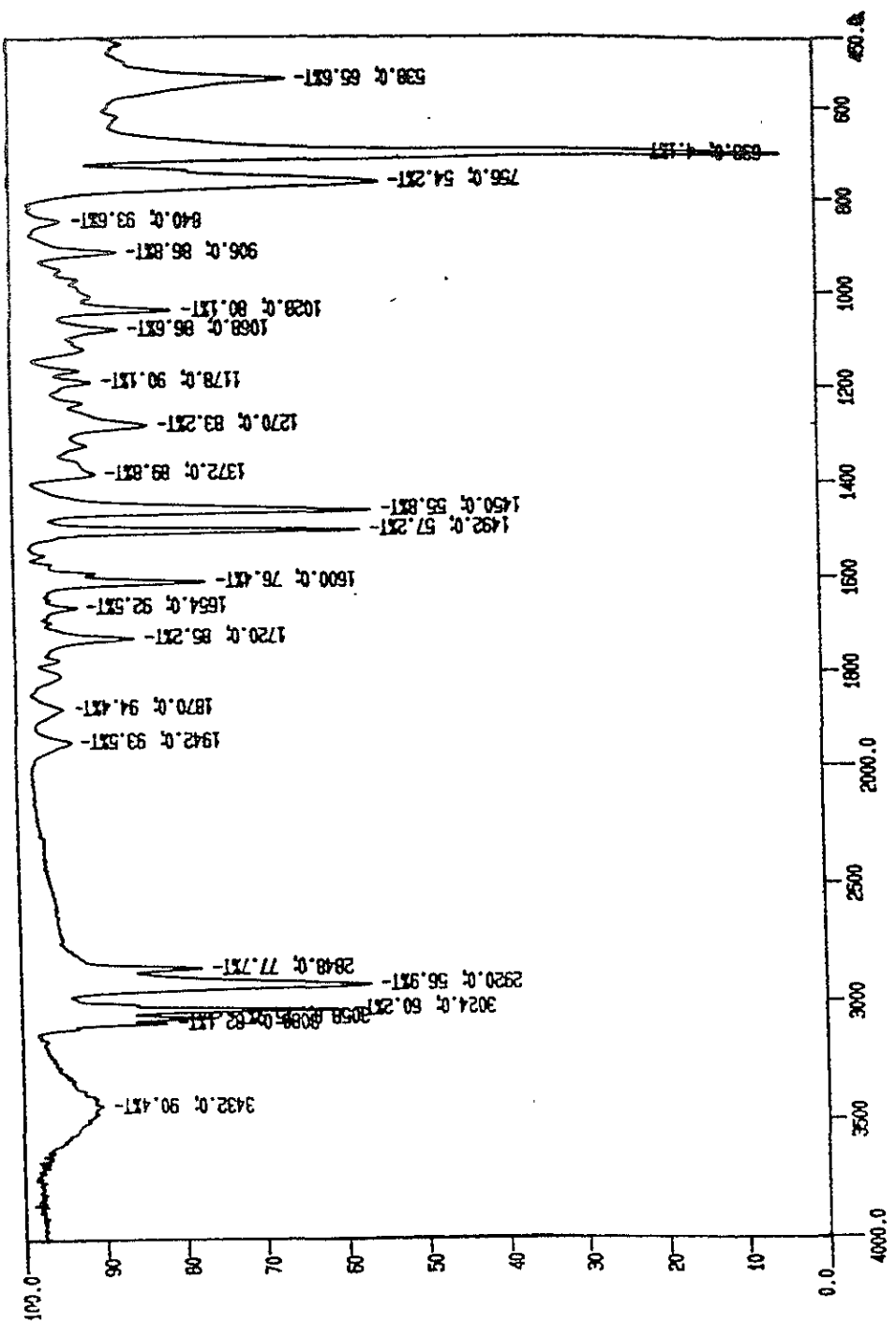
Espectro # 13 de IR . Poliestireno (polimerización en masa)



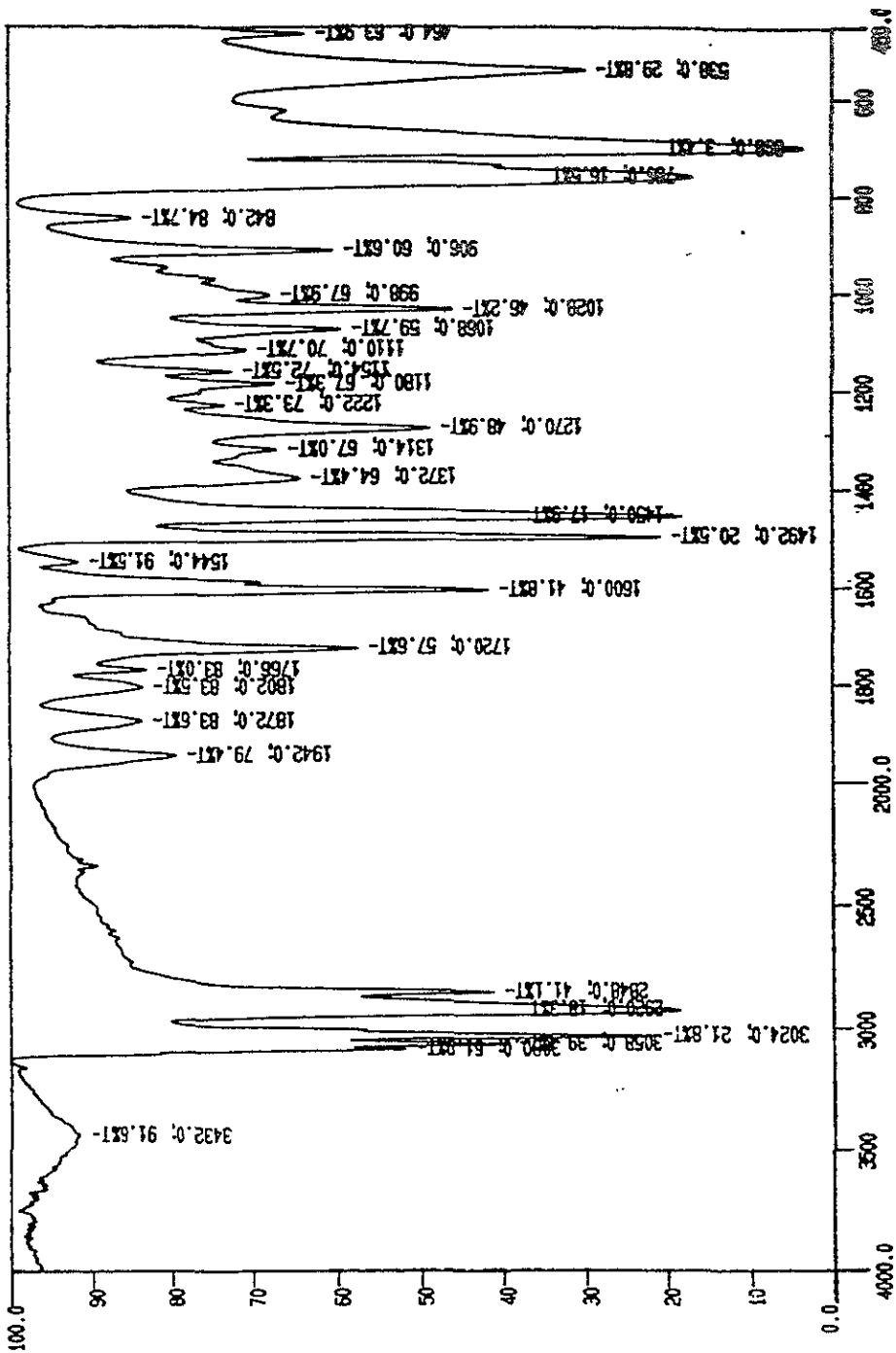
Espectro #14 de IR. Poliestireno (polimerización en disolución)



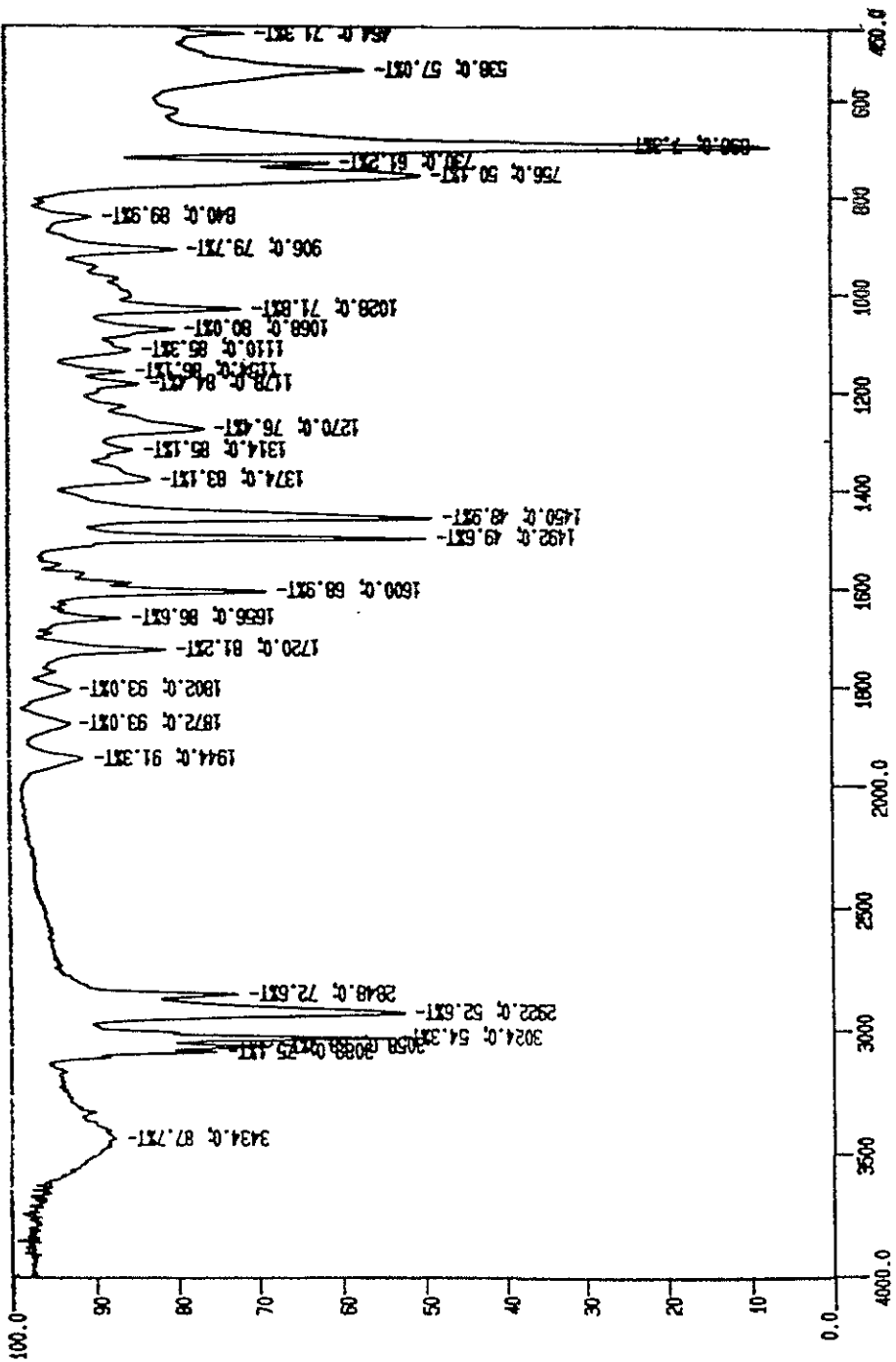
Espectro # 15 de IR Poliestireno en HCl 1%



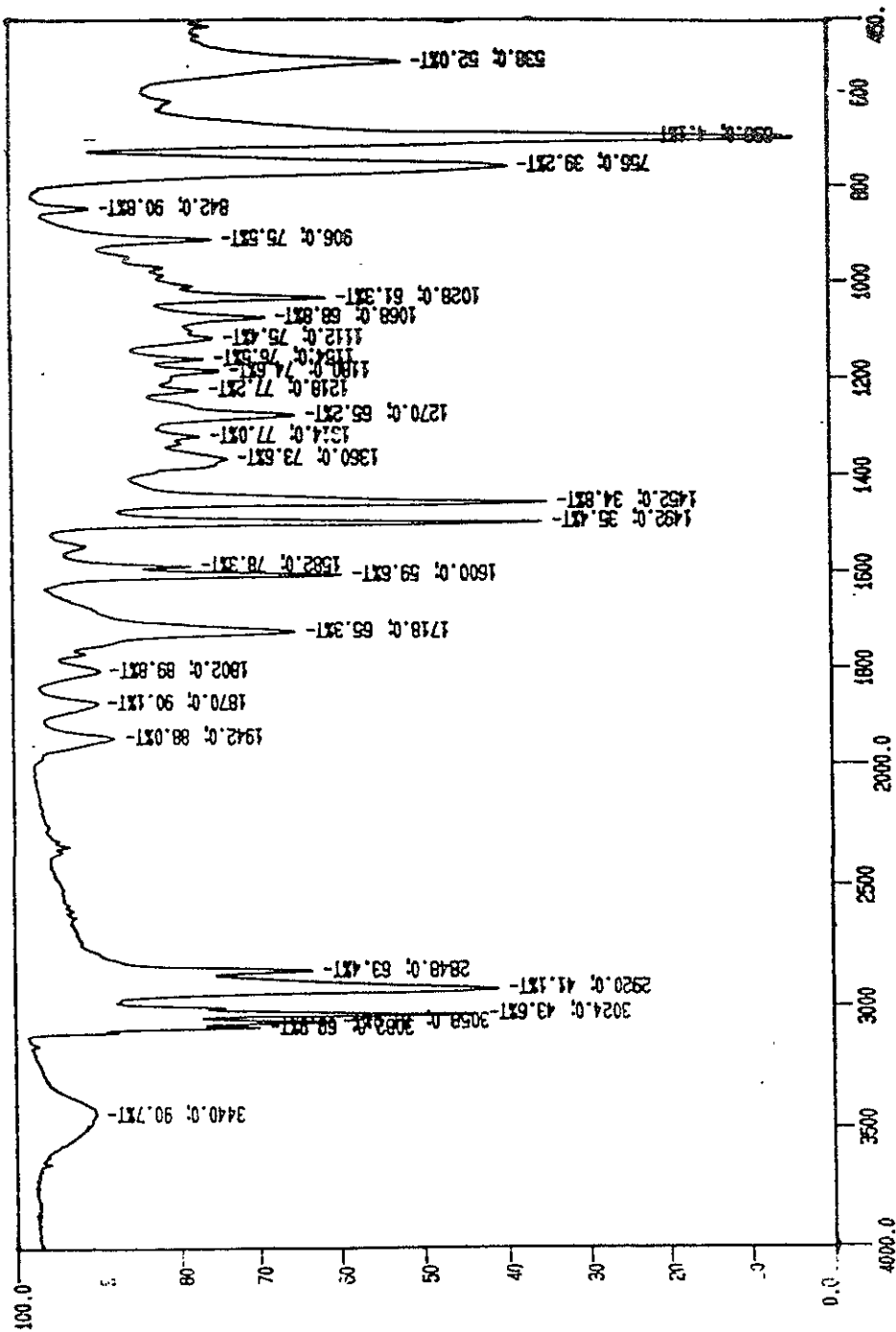
Espectro # 16 de IR . Poliestireno en HCl 30%



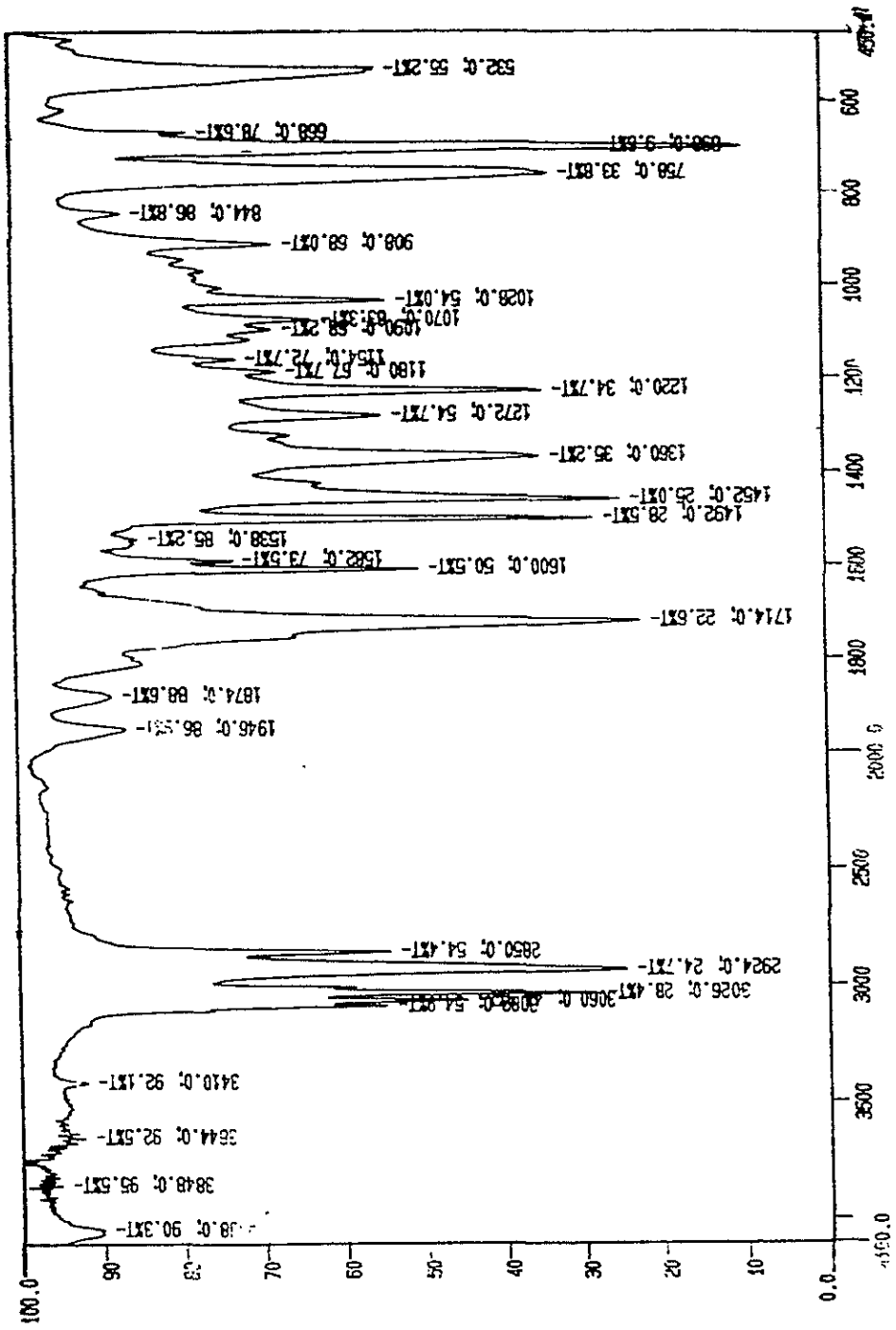
Espectro # 17 de IR. Poliestireno en NaOH 1%



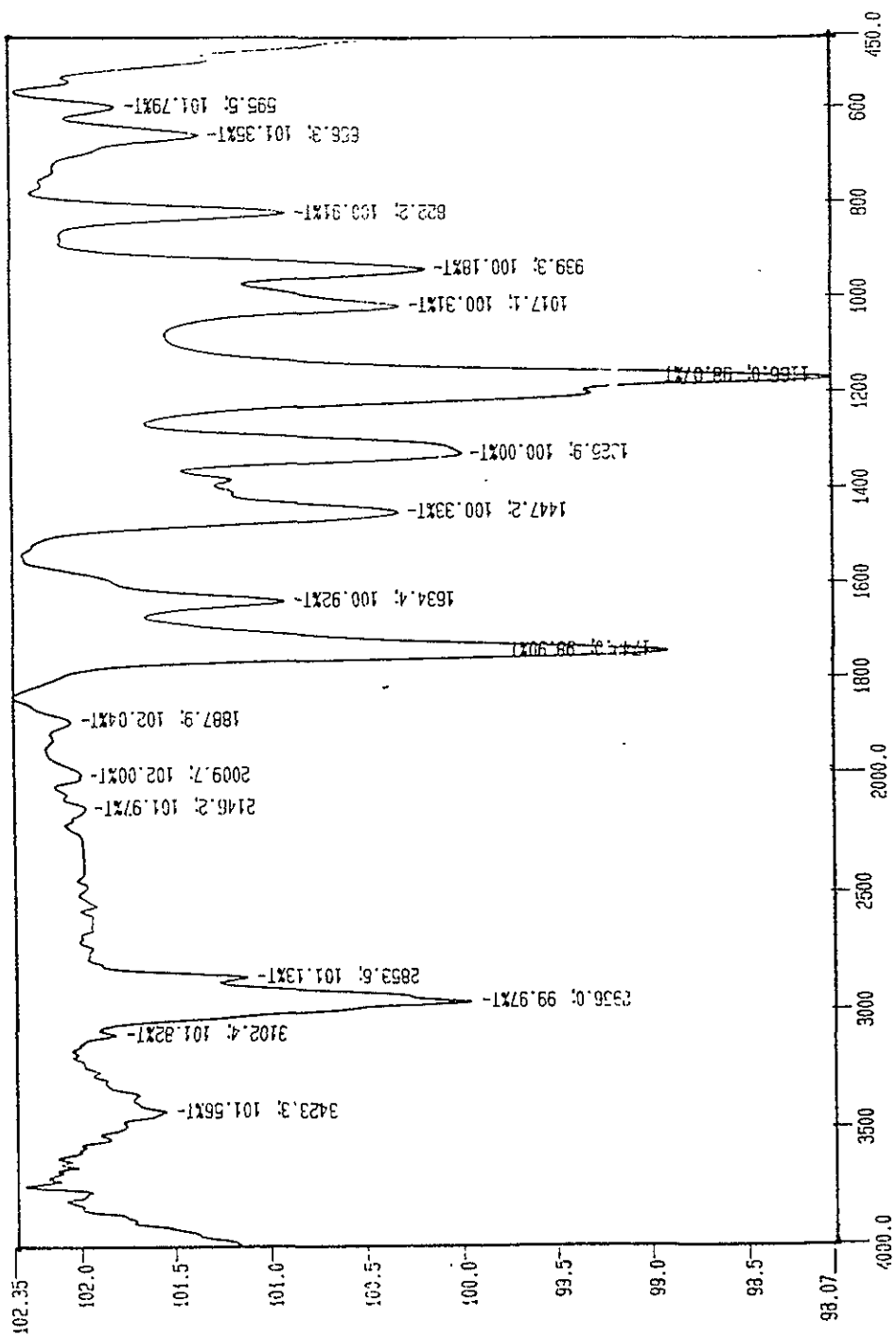
Espectro # 18 de IR. Poliestireno en NaOH 30%



Espectro # 19 de IR. Poliestireno (Calor)

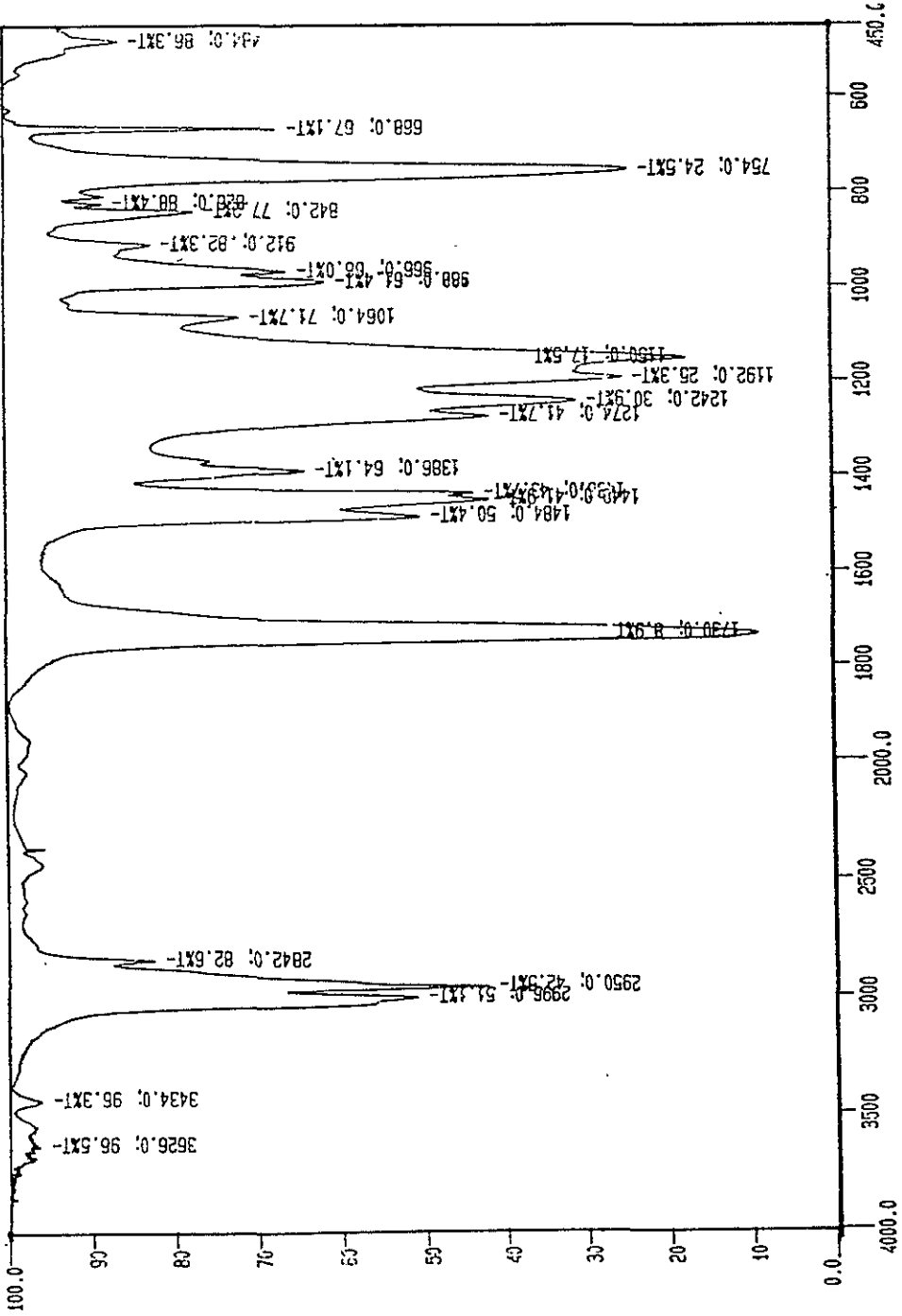


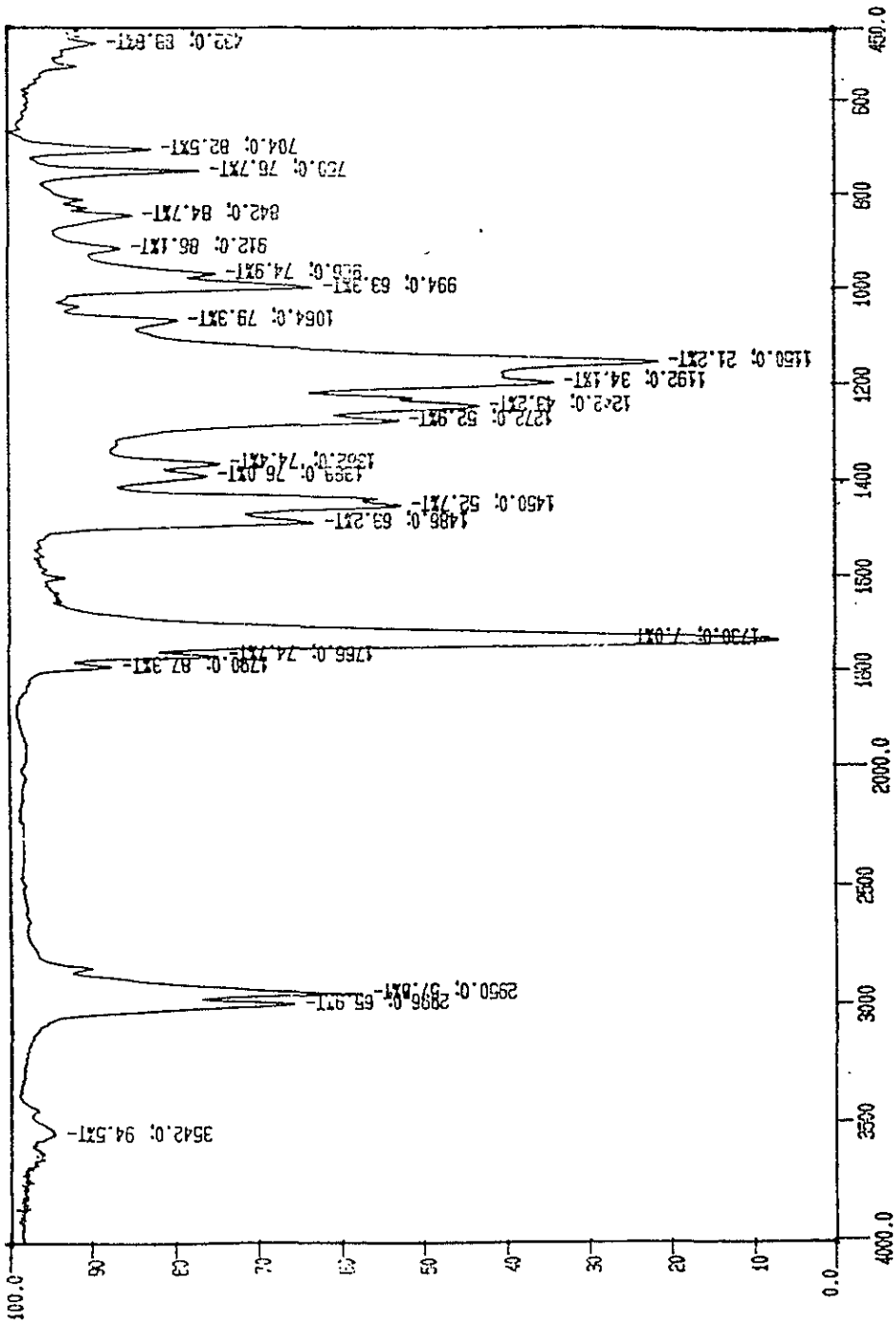
Espectro # 20 de IR. Poliestireno (Luz)



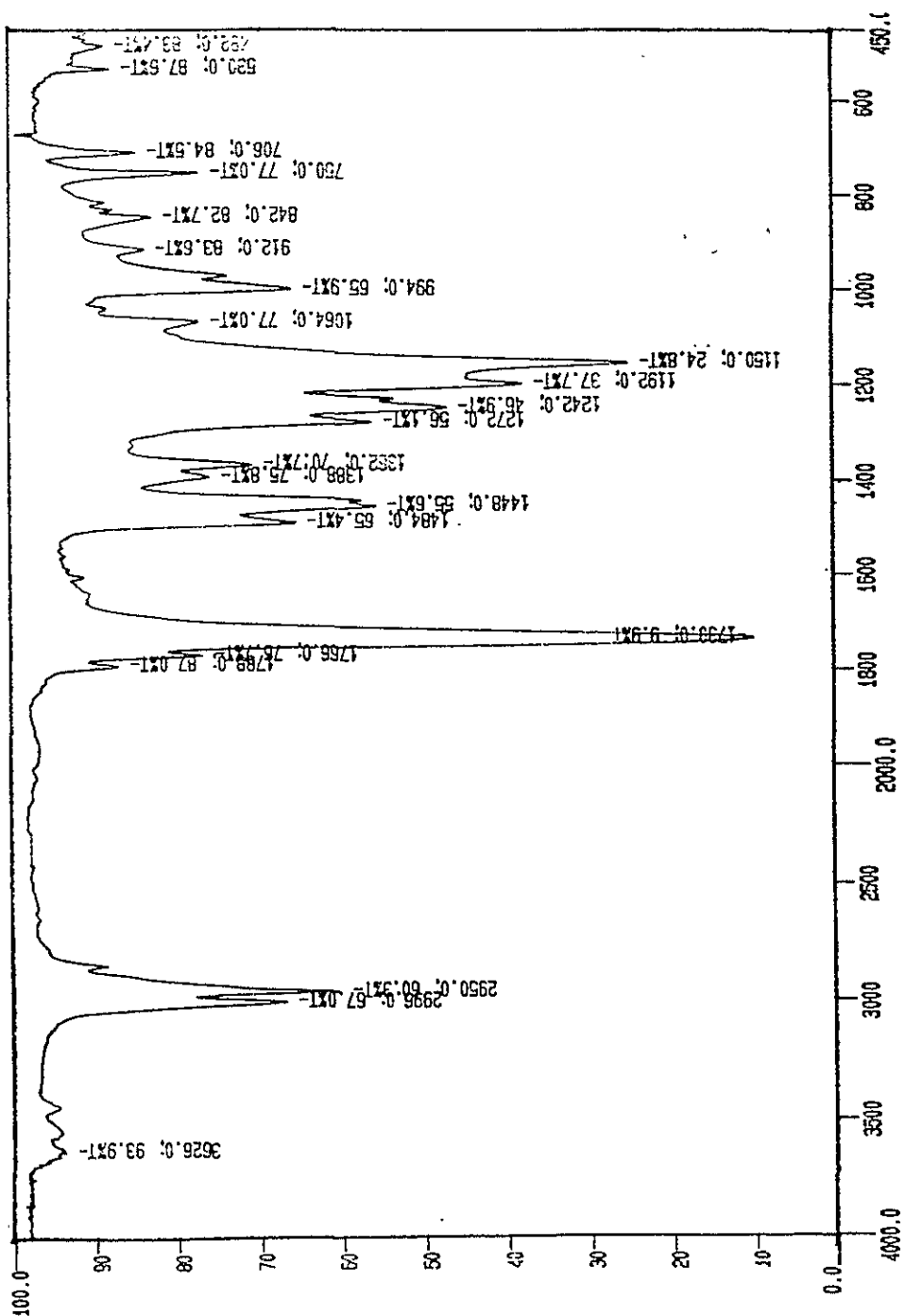
Espectro # 21 de IR Metacrilato de Metilo

Espectro # 22 de IR . Polimetacrilato de Metilo

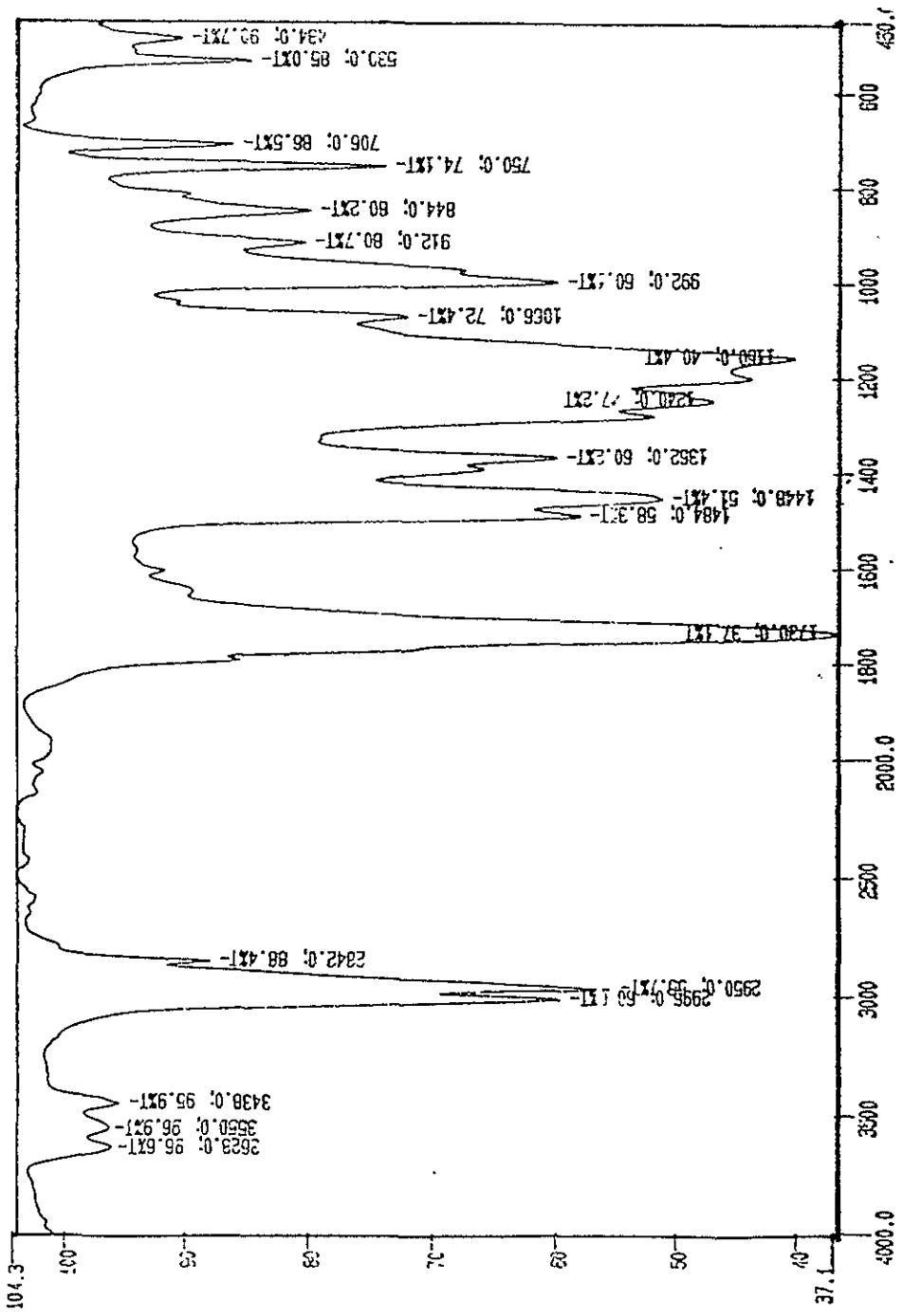




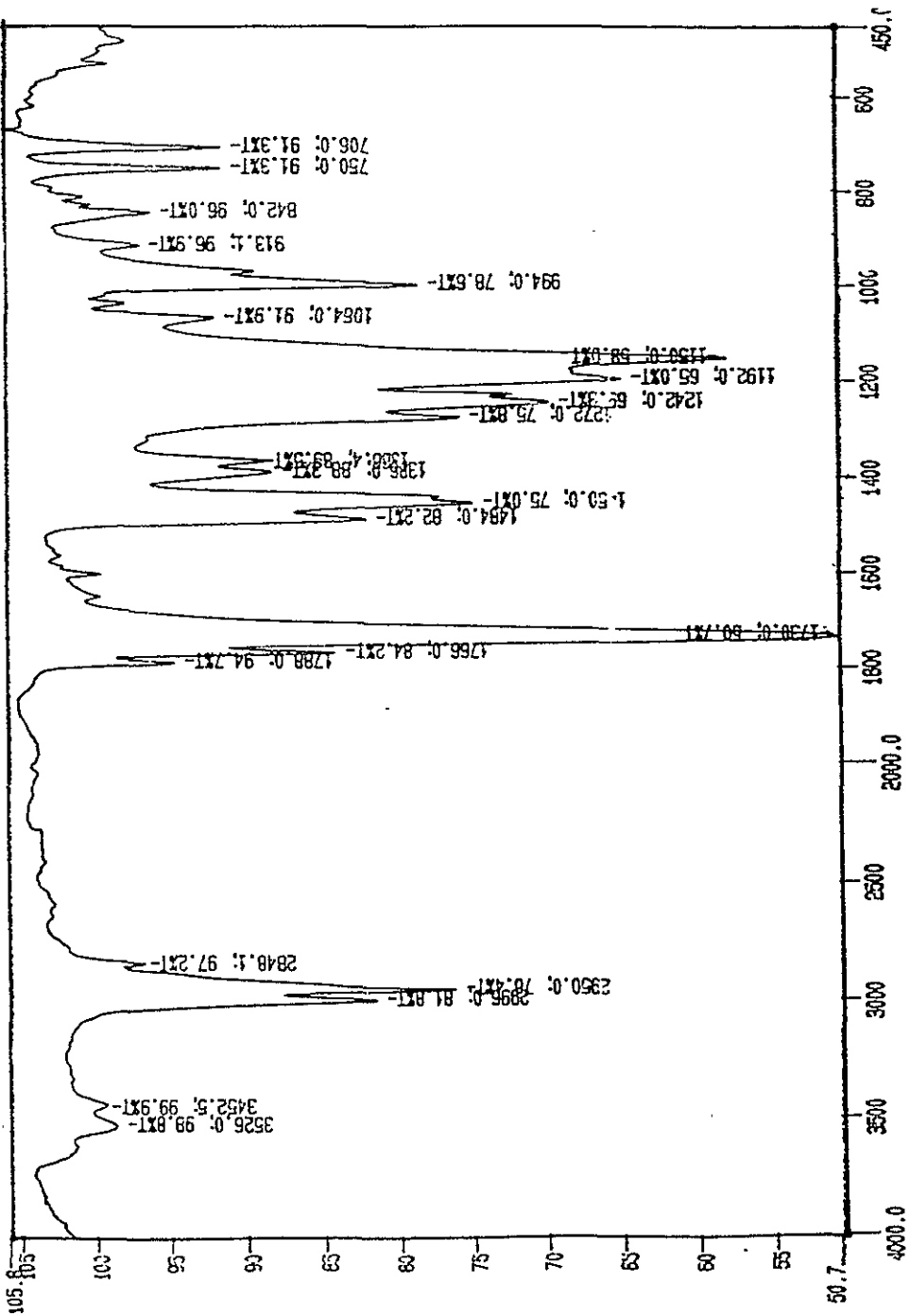
Espectro # 23 de IR. Polimetacrilato de Metilo en HCl 1%



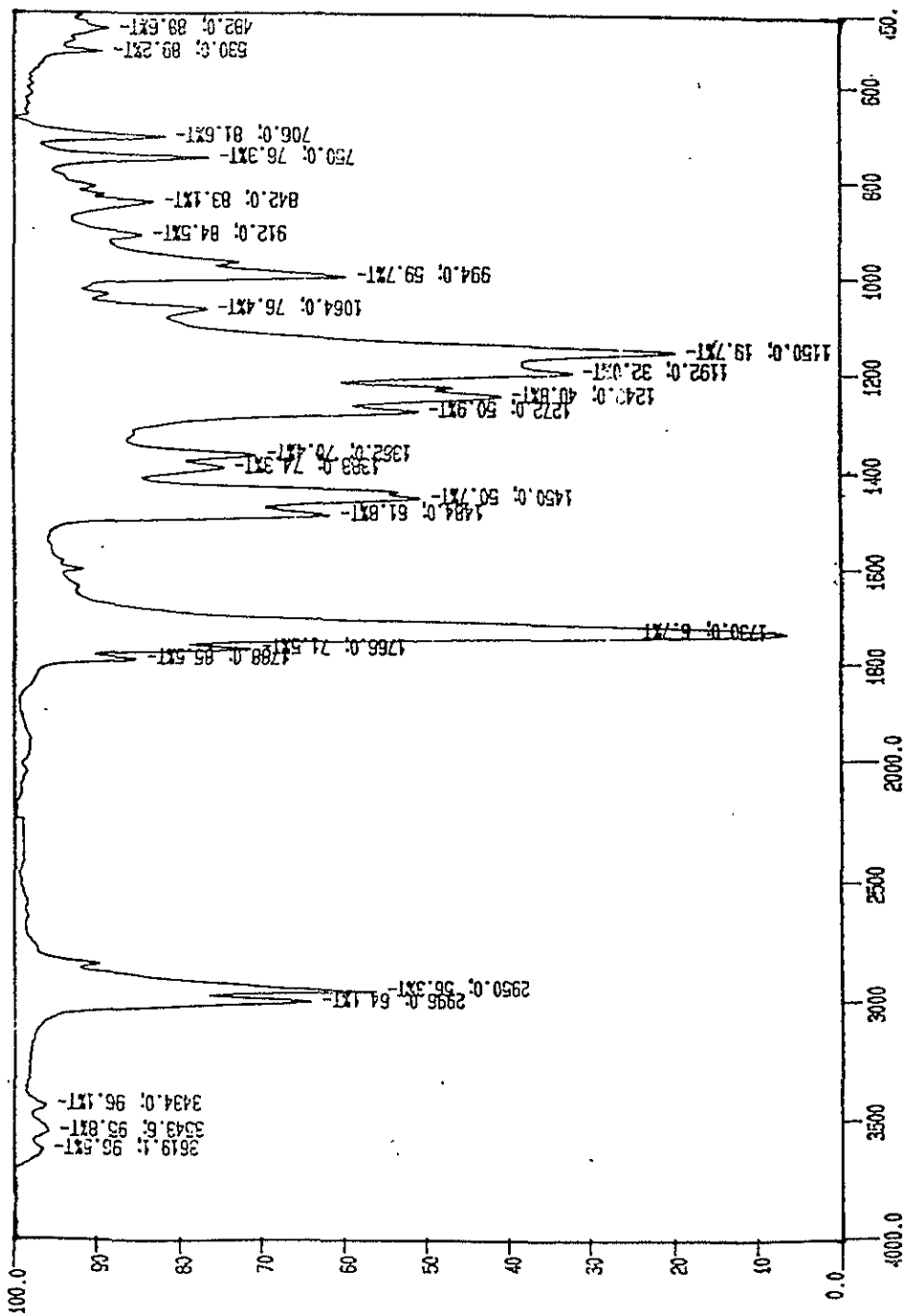
Espectro # 24 de IR. Polimetacrilato de Metilo en HCl 30%



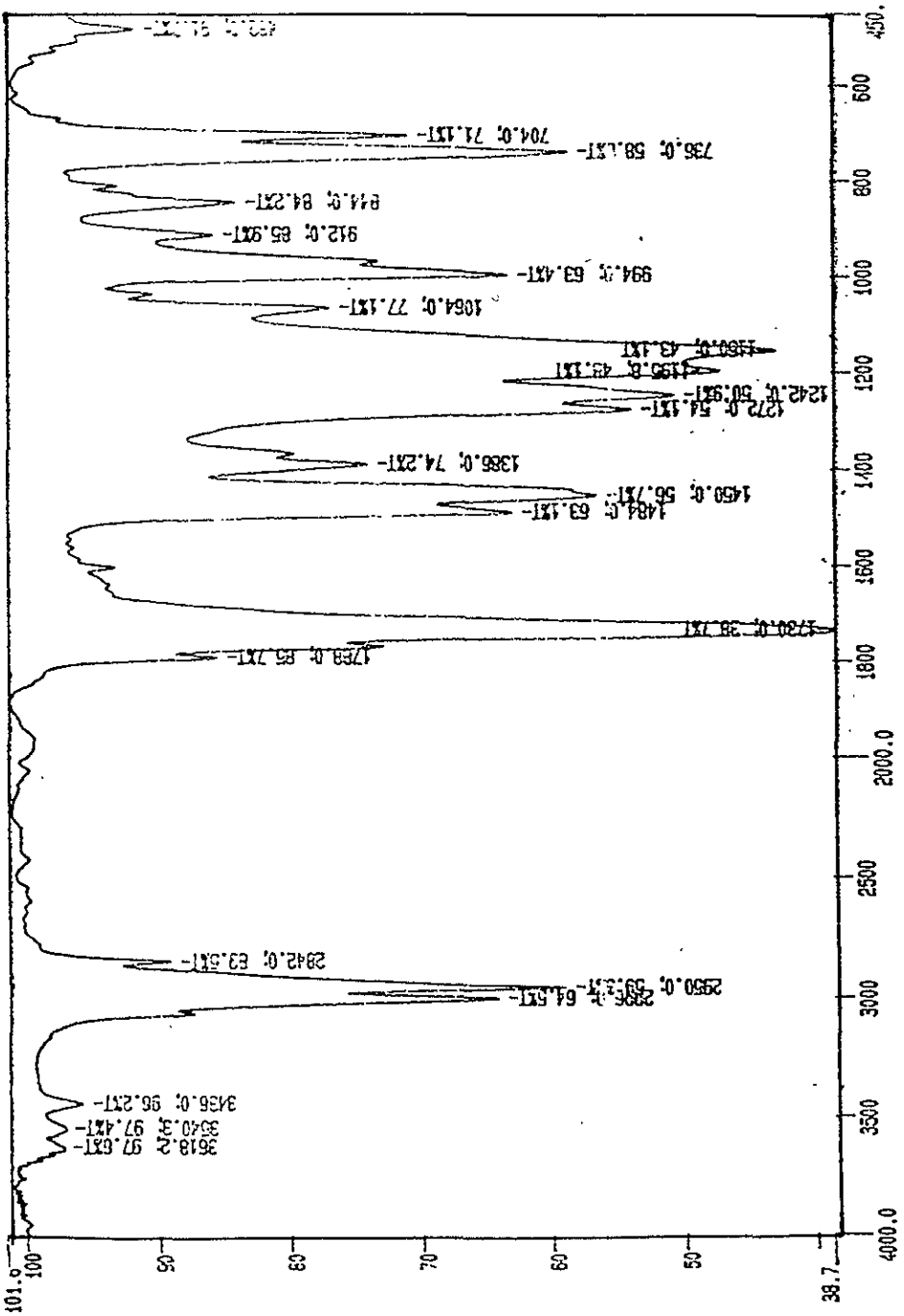
Espectro #25 de IR. Polimetacrilato de Metilo en NaOH 1%



Espectro # 26 de IR Polimetacrilato de Metilo en NaOH 30%



Espectro # 27 de IR Polimetacrilato de Metilo (Calor)



Espectro # 28 de IR Polimetacrilato de Metilo (Luz)

BIBLIOGRAFIA

1. Odian George Principles of Polymerization, Ed John Wiley & Sons (1991).
2. Billmeyer Fred Jr Textbook of polymer Science. Ed. Reverté (1984).
3. Frank W. Harris. Journal of Chemical Education. **58**, 837-843 (1981).
4. Mark, Bikales Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Ed John Wiley & Sons. Vol 4 (1985)
5. -Dr Miguel Urbe Velasco Los Polímeros Síntesis y Caracterización , Ed Limusa,S A de C.V. 1986)
6. Mark, Bikales. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Ed. John Wiley & Sons Vol 11 (1985)
7. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 421 Ed Advisory Board (1985)
8. Paul J Flory Chemical Soc **59**, 241 (1937)
9. M.T Ballard et al., Macromolecules. **19**, 1303 (1986).
10. Geoffrey Allen, John C B Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers. Ed Pergamon Press Vol. 3.
11. Geoffrey Allen, John C. B Comprehensive Polymer Science. Ed. Pergamon Press. Vol. 1
12. Jack L. Koenig Spectroscopy of Polymers. Washington, DC (1992).
13. Mark, Bikales Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Ed. John Wiley & Sons Vol 16 (1985)
14. Raymond B Seymour Polymer Chemistry and Introduction.

15. Harry F Pfann D.J Salley and H. Mark. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 983 (1994).
16. Saul G Cohen *J Am Chem Soc.* **67**, 17 (1945).
17. Frank R Mayo *J. Am Chem Soc* **65** , 2324 (1943).
18. Joseph C. Salamone *Polymeric Materials Encyclopedia*. Ed. CRC Press Vol. 8. Pag. 6385 (1996)
19. Hans-Georg E. *Macromolecules 2. Second Edition, Revised and Expanded* (1984).
20. S. Zhu and A E Hamielec *Macromolecules.* **22**, 3093-3098 (1989)
21. M S Matheson E E Aver, Ellen B. Bevilacqua and E.J Hart *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1700 (1951)
22. T. Alfrey, A Bartovics and H. Mark *J. Chem. Soc.* **64**, 1557 (1942)
23. ASTM D2119-87 Aldehydes in Styrene Monomer
24. ASTM D2121-84 Polymer Content Of Styrene Monomer
25. ASTM D2340-82 Peroxidos in Styreno Monomer
26. ASTM D2120-87 Inhibidor, p-tert-Butylcatechol, in Styrene Monomero
27. ASTM D4590-86 Colorimetric Determination of p-tert-Butylcatechol in Styrene Monomer by Addition of Alcoholic NaOH
28. -The Kinetics of Descomposition of Benzoyl Peroxide in solvents *J. Am Chem. Soc* **68**, 1686 (1946)