

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA ASOCIACION DEL POLISULFURO
DE PROPIL-LITIO EN TETRAHIDROFURANO

TESIS DE MAESTRIA

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
P R E S E N T A
A D O L F O L E O N G R O S S

MEXICO, D. F. 1972

Leon Gross
Adolfo



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÁGRADEZCO A LOS DOCTORES JOSE F. HERRAN Y FRANCISCO
JAVIER GARFIAS EL CONSTANTE ESTIMULO DISPENSADO EN
LOS ESTUDIOS DE MAESTRIA Y EN EL TRABAJO DE TESIS.

LOS ESTUDIOS DE MAESTRIA Y LA REALIZACION DE
ESTE TRABAJO FUERON POSIBLES GRACIAS A UNA
BECA DE LA FUNDACION FORD.

AGRADEZCO PROFUNDAMENTE AL DR. ENRIQUE CAMPOS
LOPEZ SU GUIA Y AYUDA QUE RESULTARON FUNDA -
MENTALES PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

AGRADEZCO AL SR. BERNHARD FREY POR LA ELABORACION
DE LOS APARATOS DE VIDRIO, QUE HICIERON POSIBLE
LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

1
1
1
1
1

A ti, Edna

A mis padres

CONTENIDO

CAPITULO		PAGINA
	INTRODUCCION	1
I	PARTE TEORICA	
	1.1. Polimerización aniónica de sulfuros cíclicos	3
	1.1.1. Generalidades de la polimerización aniónica	3
	1.1.2. Polímeros vivientes	7
	1.2.1. Sulfuros cíclicos	9
	1.2.2. Estereorregularidad	14
	1.3. Asociación	16
	1.3.1. Generalidades	16
	1.3.2. Asociación del iniciador	17
	1.3.3. Asociación del polímero-metal alcalino	24
	1.3.4. La Asociación en la cinética de reacción	34
	1.3.5. Influencia del disolvente en la asociación	36
	1.4. Dimensiones de cadena y viscosidad de soluciones	40
	1.4.1. Dimensiones de cadena lineal	40
	1.4.2. Dimensiones de cadena ramificada	42

	1.4.3. Viscosidad de soluciones diluidas.	44
	1.4.4. Viscosidad de soluciones concentradas.	45
II	PARTE EXPERIMENTAL	
	11.1. Línea de alto vacío	47
	11.2. Purificación y preparación de reactivos y disolventes.	50
	11.3. Procedimiento	55
	11.4. Caracterización	62
III	RESULTADOS Y DISCUSIONES	70
IV	CONCLUSIONES	77
V	BIBLIOGRAFIA	78

INTRODUCCION

La asociación inter o intramolecular de varios sistemas -polímero-metal alcalino, especialmente polímero-litio-, en disolventes apróticos no polares, ha sido mencionada y estudiada por varios autores. En algunos de estos sistemas no se presentó asociación cuando la polimerización se efectuó en un medio de constante dieléctrica alta, como por ejemplo, en tetrahidrofurano. Otros sistemas sí se asociaron y llegó a tal grado la interacción que causó la formación de una estructura tridimensional. Los compuestos organolitio (iniciadores) se encuentran asociados en un medio aprótico no polar. Como consecuencia de ello, se han efectuado una serie de estudios con el fin de determinar el grado de asociación de estos aglomerados.

Es obvio que la asociación en dichos sistemas afecta notablemente las propiedades cinéticas y termodinámicas que rigen en la polimerización, ya que los datos que se obtienen son aparentes, no absolutos.

El presente estudio tiene por fin establecer si el polisulfuro de propil-litio se asocia en tetrahidrofurano y si el grado de asociación depende de la concentración de finales activos y de la temperatura. Además se estudiará de qué manera afecta las propiedades termodinámicas de propagación, energía libre y entropía de asociación.

I PARTE TEORICA

POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DE SULFUROS CÍCLICOS

1.1.1. Generalidades de la polimerización aniónica.

La etapa de iniciación en la polimerización aniónica puede realizarse por dos métodos generales:

a) Adición de un carbanión. Los compuestos organometálicos son de los agentes generadores más usuales (ver Tabla 1).

b) Transferencia de un electrón a un monómero con alta afinidad electrónica. Los metales alcalinos son de las especies más empleadas como agentes portadores de electrones.

Este ataque inicial origina centros electro-negativos, altamente reactivos, encargados de propagar la reacción mediante adiciones progresivas de unidades monoméricas (vinílicas, diénicas, cíclicas, etcétera). Como en cualquier otro tipo de polimerización, las etapas de iniciación y propagación tienen características cinéticas dependientes de di-

TABLA I

Organometálicos empleados como iniciadores
en la Polimerización Aniónica*

	IA	II A	III A	IV A	V A
1	H				
2	Li	Be			
3	Na	Mg			
4	K	Ca	Sc	Ti	V
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
6	Cs	Ba		Hf	Ta

* corresponde a los metales encerrados en el cuadro.

versos factores, como: iniciador, monómero, características dieléctricas del disolvente empleado y otras. Las técnicas experimentales empleadas para su estudio dependen de las características físicoquímicas de las especies participantes en la polimerización. La etapa de terminación, debido a lo extremadamente reactivo de los centros propagadores, está sujeta a la presencia de sustancias donadoras de protones, temperaturas altas y gases como oxígeno y anhídrido de carbono. Sin embargo, una estricta purificación de disolventes y reactivos pueden originar polimerizaciones en las cuales no se presenta la terminación.

En los últimos años se han implementado las técnicas experimentales con método de alto vacío, que produjeron un campo de experimentación conocido como "polímeros vivientes". Este sistema se caracteriza -como ya se mencionó-, por una ausencia completa de la etapa

de terminación. Ha permitido amplios estudios físicoquímicos, tanto en la etapa de iniciación como en la de propagación, las cuales pueden ser experimentalmente diferenciables. Esto significa que puede obtenerse aisladamente la constante de velocidad correspondiente a la etapa de propagación, k_p . Las características cinéticas de la etapa de propagación, en particular, están íntimamente relacionadas con fenómenos de asociación intermolecular que generalmente se presentan no sólo en especies propagadoras, sino inclusive en los compuestos organometálicos, los que forman estructuras diméricas, tetraméricas, etcétera, dependientes de las características dieléctricas del medio (estudiadas por diferentes técnicas experimentales como crioscopía, espectroscopía y otras). Este fenómeno -la asociación intermolecular- se relaciona con el orden en el cual inter -

vienen las diferentes especies en la ecuación cinética general.

1.1.2. Polímeros vivientes.

De los métodos generales de polimerización, la aniónica ha proveído el sistema más adecuado para la preparación de polímeros vivientes. En 1956, Szwarc et al, (2), informaron sobre la polimerización sin terminación de monómeros vinílicos. Emplearon naftalen-sodio como iniciador y encontraron que era un método adecuado para la síntesis de polímeros de alto peso molecular con distribuciones estrechas.

Los polímeros vivientes, al permanecer activos, crecen estadísticamente cuando se agregan más unidades de monómero. En tales condiciones, el grado de polimerización (DP_n) se expresa por la ecuación siguiente:

$$(1) \quad DP_n = \frac{\text{No. total de moles de monómero}}{\text{No. total de moles de polímero vivo}}$$

La actividad de estas especies puede ser mantenida si se observan ciertas recomendaciones, entre las que conviene mencionar:

- a) Deben evitarse temperaturas altas. De hecho, algunos polímeros vivos deben ser conservados a temperaturas extremadamente bajas para evitar su descomposición. Ejemplo es el polimetil metacrilato vivo, que es estable únicamente a temperaturas inferiores a -60°C .
- b) Los disolventes deben ser cuidadosamente seleccionados. Ya que se ha observado que en disolventes donadores de protones, como alcoholes, amoníaco líquido, etcétera, estos polímeros no pueden ser sintetizados.
- c) Trazas de agua y gases como oxígeno y anhídrido de carbono deben eliminarse de los reactivos y disolventes, ya que reaccionan con los finales activos.
- d) El equipo empleado debe estar completamente exento de impurezas.

Con el descubrimiento de los polímeros vivos fue posible obtener polímeros de tamaño homogéneo, (2) y predecir con exactitud su peso molecular por medio de las ecuaciones siguientes:

$$M_e = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{Número de moles de iniciador}} \quad (2)$$

$$M_e = \frac{\text{gramos de monómero}}{\frac{1}{2}(\text{número de moles de iniciador})} \quad (3)$$

(2) Ecuación para iniciador monofuncional.

(3) Ecuación para iniciador bifuncional.

La distribución de pesos moleculares de los polímeros así obtenidos obedece a la distribución de Poisson (3).

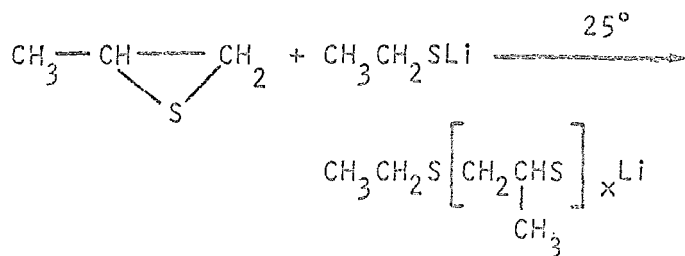
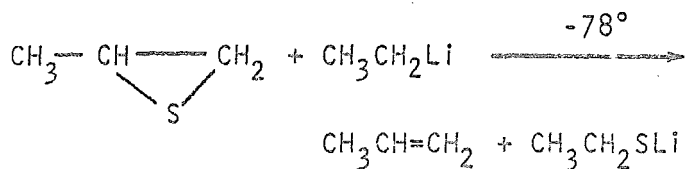
1.2.1. Sulfuros cíclicos.

Uno de los primeros trabajos sobre polimerización de sulfuros cíclicos, fue informado en 1920 por Delepine (4), el cual observó la polimerización espontánea de sulfuro de etileno en presencia de aminas; posteriormente, en 1954, Marvel (5) estudió la poli-

En el caso de la polimerización del oxirano, el iniciador es incorporado en el monómero por enlaces químicamente estables. En cambio, en la polimerización de tioiranos el iniciador es excluído, y la cadena polimérica contiene uniones disulfuro que son susceptibles de reacciones de tipo homolítico y heterolítico (7,8).

El primer trabajo realizado con empleo de iniciadores monofuncionales, fue informado en 1970 por Kammereck (9), quien estudió la reacción de polimerización de tioiranos y tioetanos, iniciada por diferentes compuestos organolítico.

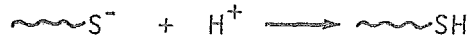
Las reacciones se llevaron a cabo en alto vacío, con uso de diferentes tipos de disolventes. El mismo autor (10) propuso las estructuras de las entidades resultantes de la iniciación del sulfuro de propileno con etil-litio en presencia de tetrahidrofurano (THF).



En la etapa de propagación, varios autores (9,11,13) han tratado de explicar su mecanismo. Algunos (11-13) proponen un ataque sobre el carbono menos sustituido, empleando argumentos de tipo estérico; otros suponen el carbono más sustituido como el sitio más favorable, en base al efecto inductivo del metilo. Sin embargo, hasta la fecha no existen las evidencias experimentales que permitan fundamentar las especulaciones.

La terminación de la polimerización es ocasionada por la presencia de sustancias do-

nadoras de protones, las cuales atacan los centros activos y forman el tior correspondiente:



Las características ácidas de los tioles les permiten una situación de equilibrio dinámico:



De tal manera, el tior formado no queda inerte sino latente mientras no ceda su protón a otro centro activo. Por esta razón la polimerización de tioiranos puede tolerar niveles de humedad mayores que la de los monómeros vinílicos, diénicos u oxiranos.

Otro aspecto que debe considerarse en la terminación es la oxidación del tiorato alcalino, ya que no sólo acaba con muchos centros activos, sino que origina otras especies.

La presencia de oxígeno molecular ocasiona una reacción cuyo mecanismo es de transferencia de electrones en los que se obtiene un radical tioilo y un anión-radical peróxido (14,15):



Se ha informado (15), que la velocidad de oxidación del tiolato alcalino depende directamente del tamaño del contraión y de la constante dieléctrica del medio.

1.2.2 Estereorregularidad.

La estereorregularidad del polisulfuro de propileno obtenido por mecanismo aniónico, no ha sido estudiada cuantitativamente; sin embargo, la baja estereoselectividad de los iniciadores empleados permite suponer la obtención de muestras atácticas. Recientemente se informó (16) sobre la polimerización estereoselectiva del sul-

furo de propileno con el iniciador obtenido de la reacción del dietilcinc y R(-) 3,3 dimetil 1,2 butano diol. Se observó que el iniciador atacó sólo a uno de los enantiómeros del monómero racémico.

ASOCIACION

1.3.1. Generalidades.

El fenómeno de la asociación se refiere a las interacciones inter e intramoleculares que originan la formación de agregados compuestos por dos o más moléculas. Este tipo de fenómeno es frecuentemente encontrado tanto en compuestos organometálicos como en polímeros vivos, especialmente en aquéllos iniciados por litio. Hasta la fecha el tipo de enlaces originados por estas interacciones no ha sido elucidado exhaustivamente y por lo general se les considera como uniones deficientes en electrones.

La asociación de especies propagadoras reviste especial interés pues es notable su influencia en la velocidad de propagación: los datos cinéticos obtenidos experimentalmente deberán tomarla en consideración.

1.3.2. Asociación del iniciador.

La asociación de compuestos organometálicos, especialmente los alquil-litio, ha sido estudiada por muchos autores. Ellos han aplicado diversos métodos espectrofotométricos y de propiedades coligativas de soluciones, para la determinación del grado de asociación de dichos compuestos.

Los alquil-litio difieren de los otros compuestos alquil-metálicos (Na^+ , K^+ , Cs^+), en que son solubles en disolventes apróticos no polares y pueden ser destilados o sublimados, son más resistentes a la degradación térmica que los otros alquil-metálicos; por ejemplo, el metil-sodio se descompone a 200° , el etil-sodio y metil-potasio a 100° . El grado de estabilidad térmica disminuye de acuerdo con el aumento del número atómico del metal alcalino y con el aumento del tamaño del grupo alquilo.

Su reactividad a los agentes oxidantes es muy alta. Todos reaccionan con el oxígeno molecular, los alquil inferiores tanto líquidos como sólidos se inflaman espontáneamente. Con el agua reaccionan vigorosamente, provocando algunas veces ignición a causa del alto calor de reacción. Con el anhídrido carbónico reaccionan formando derivados de ácidos orgánicos en una reacción similar a la observada con reactivos de Grignard. Esto es (17):



La alta reactividad de estos compuestos puede presentarse en el carbono adyacente al metal alcalino, cuando el tipo de enlace es iónico, o bien en el metal alcalino, si el enlace es covalente (18).

En el caso de los alquil-litio, el tipo de enlace no es esencialmente covalente, ya

que los compuestos de peso comparable son líquidos; pero tampoco es iónica, puesto que serían insolubles en los disolventes apróticos no polares. Además, su pequeño tamaño y alto poder polarizante hace que los compuestos (por ejemplo, haluros) no sean compuestos iónicos. Debido a su baja polaridad, son menos reactivos que los otros alquil-metal alcalinos.

Se ha observado que la reactividad del organometálico disminuye cuando la carga negativa que se encuentra confinada en el carbono del metal alcalino puede ser distribuida en los demás carbonos de la molécula. Por ejemplo, el bencil-sodio es menos reactivo que el fenil-sodio (17).

Metil-litio. Este organometálico ocupa un lugar único en la serie de los alquil-litio. En estado sólido es un material microcristalino parecido a una sal (18). En los disolventes apróticos polares parece que no

está ionizado y su reactividad es menor que los miembros superiores de la serie. Por mediciones ebulloscópicas en éter, se concluyó que se encuentra asociado en forma de trímeros. Este organometálico parece que es el intermediario entre las sales iónicas y los compuestos más covalentes encontrados en la serie de miembros superiores.

Etil-litio. Los métodos ebulloscópicos no fueron aplicados debido a la descomposición que sufre en etileno e hidruro de litio. Sin embargo, los métodos crioscópicos han dado resultados contradictorios, que varían de 2 a 6.9 de grado de asociación (18-21). Por mediciones de presión de vapor del n-butil litio se observó 6.25 en benceno y 6.17 en ciclohexano (22,23).

Han sido aplicados métodos espectrofotométricos (infrarrojo y raman) y de espectrometría de masas (24); de este último se concluyó que

el litio se encuentra ligado a más de un centro atómico, mientras que el grupo etilo no lo está.

Brown (25) propuso las estructuras del etil-litio asociado, que pueden ser tetrámeras o hexámeras (figs. 8 y 9). Según las estructuras propuestas, el tipo de enlace del litio se realiza por medio de un orbital sp^2 , ya que de acuerdo con la estructura de tetrámeros o hexámeros no puede usar todos sus orbitales. Con el orbital p vacío hace que el hexámero actúe como un ácido de Lewis. Esto hará que se coordinen sustancias tipo bases de Lewis, como el etóxido de litio, aunque este último no romperá el hexámero. Bases más fuertes, como aminas o éteres, lo rompen (18).

n-Butil-litio. Margerison y Newport (22) determinaron que su grado de asociación es de 6.25 en benceno y 6.17 en ciclohexano.

Worsfold y Bywater (26) dedujeron del orden con respecto al iniciador de la cinética de polimerización de estireno con n-butil litio

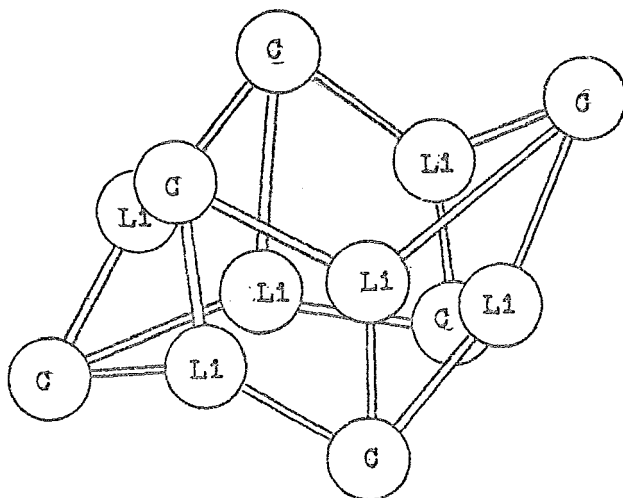


FIGURA 8

Estructura Hexamérica del Etillitio

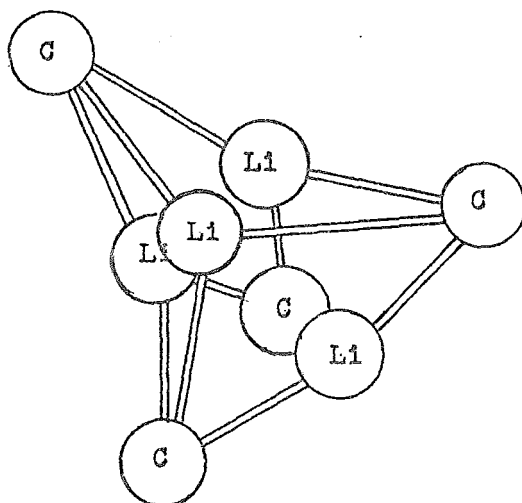
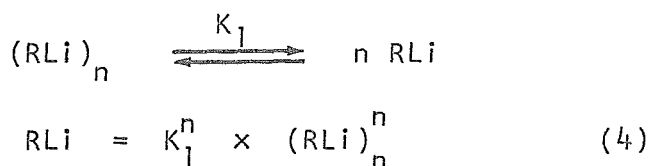


FIGURA 9

Estructura Tetramérica del Etillitio

en benceno, que el grado de asociación es de 6.

De manera general, la concentración activa de iniciador está indicada por el equilibrio de disociación:



K_1 : constante de disociación

n : grado de asociación del iniciador

1.3.3. Asociación del polímero-metal alcalino.

Pett (27), empleando la técnica de viscosidades de soluciones concentradas, determinó los grados de asociación del poliisoprenil-litio en benceno y hexano, los cuales se resumen en las tablas II y III.

Fetters (28), estudió el grado de asociación de poliestiril, polibutadienil y poliisopropenil-litio en disolventes apróticos polares y no polares. Los datos se resumen en las tablas IV, V y VI.

La conducta observada en el polibutadienil-litio indica que es diferente de los otros dos polímeros vivientes estudiados. Fetters hace notar que la presencia de una doble ligadura en el ión polímero hace que sea susceptible de un ataque de nucleófilos. Este ataque puede tomar lugar en cualquiera de las dobles ligaduras internas, cis-1,4 y trans-1,4 o bien en las externas de la forma 1,2.

Formación de gel fue observada en bajas concentraciones de iniciador en sistemas de peso molecular alto. De esto se infiere que existe más de un centro activo por cadena de polibutadienil-litio.

El poliestiril-litio no presentó esta conducta, ya que no posee dobles ligaduras en la cadena. En cambio, el poliisoprenil-litio a pesar de que posee dobles ligaduras, el grupo metilo vinilo al ceder electrones reduce

TABLA II

Asociación y Peso Molecular de Poliisoprenil-
litio en Benceno a 30°C

$[RLi]_0$ $\times 10^3$	t_a/t_t seg/seg	N	M_k $\times 10^{-3}$	M_v $\times 10^{-3}$	M_v/M_k
1.79	1268/126.0	1.97	80.9	81.5	1.008
1.86	1006/103.6	1.95	78.0	77.7	0.997
1.81	24,659/449.5	2.23	117.6	105.0	0.894
3.15	5855/449.5	2.13	69.8	77.6	1.112

TABLA III.

Asociación de Poliisoprenil-litio en
Hexano

$\frac{[RLi]_0}{\times 10^3}$	$\frac{t_a/t_t}{\text{seg/seg}}$	N	$\frac{K_1}{\times 10^6 \text{ mol/l}}$
30°C			
1.40	689.9/67.5	1.981	1.06
1.42	544.4/53.3	1.982	0.94
1.42	436.0/43.1	1.977	1.51
40°C			
1.40	596.6/59.8	1.967	3.15
1.42	-	-	-
1.42	382.8/38.5	1.965	3.60

K_1 : constante de disociación del equilibrio entre las especies asociadas y disociadas.

TABLA IV

Asociación de Poliestiril-litio

<u>Disolvente</u>	t_a/t_t <u>seg/seg</u>	$[RLi]$ <u>$\times 10^3$</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
Benceno	5768/560	0.23	-	2.00
Benceno	4631/400	2.66	3.33	2.04
Benceno	6045/525	5.84	3.33	2.04

TABLA V

Asociación de Polibutadienil-litio

<u>Disolvente</u>	t_a/t_t <u>seg/seg</u>	$[RLi]$ <u>$\times 10^3$</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
Hexano	700/44	27.70	8.43	2.84
Hexano	812.5/50	14.00	5.56	2.86
Hexano	1385/85	6.90	2.92	2.86
THF	2580/2570	1.90	3.65	1.00
Hexano	4220/403	0.42	-	2.00
Hexano	1027/75.5	0.25	1.06	2.11

TABLA VI

Asociación de poliisoprenil-litio

<u>Disolvente</u>	<u>t_a/t_t</u> <u>seg/seg</u>	<u>[RLi]</u> <u>x 10³</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
Hexano	607/59.5	25.00	7.30	1.98
Hexano	3358/292	10.00	5.41	2.03
Hexano	2091/197	7.48	4.30	2.00
Hexano	835.7/81.8	2.08	-	1.99
THF	3147/3125.	1.95	3.40	1.00
Hexano	1004.1/94.6	1.75	2.10	2.02
Hexano	998.5/99.5	1.11	-	1.98
Hexano	1240/225	0.135	0.75	1.65
Hexano	9000/3160	0.027	0.50	1.36

t_a: tiempo activo del polímero-metal alcalino

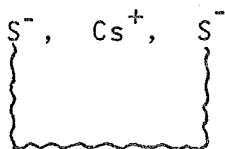
t_t: tiempo terminado del polímero-metal alcalino

RLi: concentración de iniciador en moles/litro

N: grado de asociación del polímero-metal alcalino

la reactividad de estos centros activos a un ataque aniónico.

Otros autores -como Spirin et al, Sin y Patat (2), y Worsfold y Bywater (29)- estudiaron la cinética de propagación del poliisoprenil-litio en disolventes apróticos no polares (como ciclohexano y heptano) y obtuvieron un grado de asociación de 4. Los resultados de los autores fueron concordantes, especialmente en concentraciones mayores de polímeros vivos. Anteriormente autores como Morton y Johnson (2) observaron un grado de asociación de 2, aunque trabajos posteriores condujeron al valor de 4. Bhattacharyya et al (30), observaron la asociación intramolecular de iones triples de poliestiril-cesio, con dos finales activos. Los grados de polimerización variaron de 20 hasta 500; su estructura la representaron:



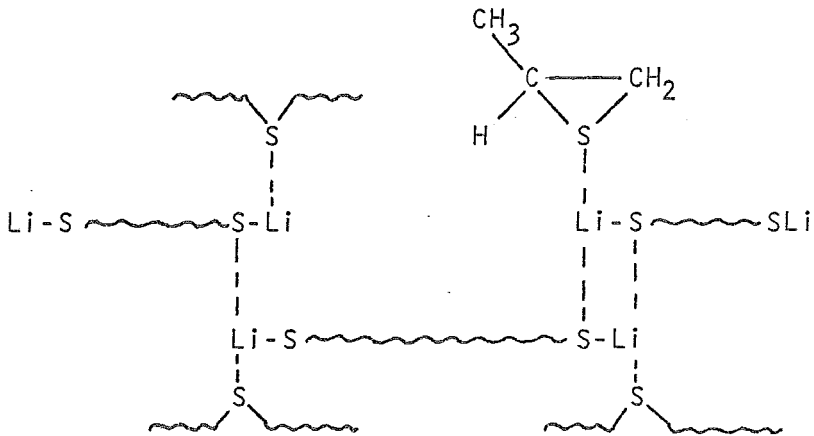
La reactividad calculada resultó ser 100 veces mayor que la correspondiente al par iónico, y 1/30 del ión libre. Este tipo de asociación intramolecular no se presentó en iones sodio y potasio, ya que aparentemente la solvatación de estos iones previene la asociación en los pares iónicos. En el caso del litio, además de ser el más solvatado como lo demuestra su baja movilidad ($\lambda : 36.6$), su radio iónico es muy pequeño. Esto hace que la nube electrónica de los dos carbonos del final de la cadena estén muy cercanos uno al otro; como consecuencia da un ión triple muy inestable. La asociación intermolecular en especies con grado de polimerización de 25 puede

ser despreciada, ya que la distancia del ión de un final al par iónico del extremo opuesto es de 15 Å, y la distancia de un ión libre a su vecino par iónico es de 18 Å.

La asociación intramolecular disminuye a medida que aumenta el DP, como lo demostró un polímero viviente con grado de polimerización de 1000 en la que la constante de propagación se acercó al valor determinado para un polímero viviente de un solo final activo. Todas las observaciones que hicieron estos autores las realizaron en THF.

Richards et al (31) observaron en forma cualitativa la asociación de oxiranos en tetrahidrofurano (THF), cuando copolimerizaron estireno con óxido de etileno. Kammereck (9) observó formación de gel cuando el sulfuro de propileno se polimerizó con naftalen-litio; el gel desapareció al terminar la reacción, o sea cuando transformó los centros activos en

inertes. De lo anterior concluyó que las ligaduras cruzadas responsables de la formación del gel no fueron de naturaleza permanente.



La estructura anterior bien puede ser la representación del gel, en que el átomo de azufre bivalente de las cadenas y del monómero que no ha reaccionado compiten por un lugar en el espacio de coordinación del litio. A medida que disminuye la concentración de monómero, aumentan las uniones cruzadas de los átomos de azufre de las cadenas y da como resultado la formación de una red tridimensional o gel. La polime-

rización de sulfuro de propileno, con empleo de iniciadores monofuncionales, no presentó formación de gel. Las dos reacciones mencionadas fueron efectuadas en tetrahidrofurano (THF).

1.3.4. La asociación en la cinética de reacción.

El fenómeno de asociación influye en la cinética de reacción y dificulta el análisis de los datos obtenidos de su estudio. Dentro de los efectos más importantes están los siguientes:

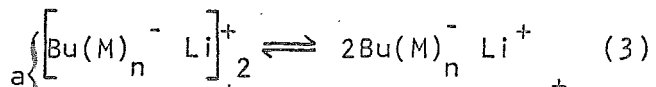
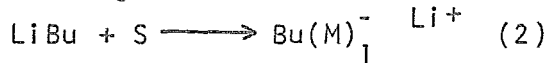
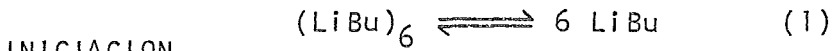
a) Acción sobre la energía de activación. Los valores obtenidos de la iniciación y la propagación son aparentes, ya que llevan incluidos los calores de disociación del iniciador y del polímero-metal alcalino asociados.

Worsfold y Bywater (26) calcularon las energías de activación aparentes para la iniciación y la propagación.

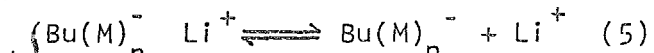
El calor de disociación para el dímero en la

propagación es de alrededor de 10,000 cal y el del hexámero (iniciador) es mayor, ya que el enlace es comparativamente covalente sobre el monómero (estireno).

b) Acción en la constante de reacción. De acuerdo con el grado de asociación del iniciador y de la especie polimérica, la constante de reacción para la iniciación y la propagación será afectada y dará como consecuencia la obtención de constantes aparentes (27).



PROPAGACION



S : estireno

Bu: butilo

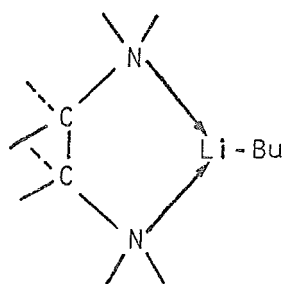
Szwarc (2), de un estudio bibliográfico acerca de la constante de propagación absoluta, concluye que presenta mucha dificultad, pues los problemas teóricos y experimentales son enormes debido al alto y quizá variable grado de asociación de los compuestos de litio en disolventes apróticos no polares, así como a su capacidad de formar agregados mixtos con impurezas.

1.3.5. Influencia del disolvente en la asociación.

La naturaleza del disolvente tiene un marcado efecto sobre la asociación, no sólo de los iniciadores organometálicos sino también en las especies vivientes propagantes.

a) Efecto sobre la asociación del iniciador.

Las bases de Lewis tienen una marcada acción sobre la asociación intermolecular: específicamente, la tetrametilenetilendiamina (TMED) ha atraído la atención debido a la coordinación que experimenta con el n-butil litio, formando un anillo quelatado de cinco miembros:



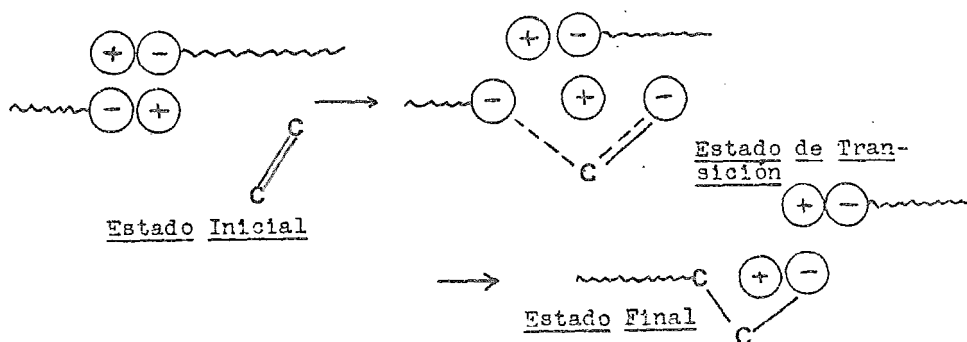
La unión carbono-metal establecida se encuentra fuertemente polarizada. Esta polarización facilita la generación de carbaniones e incrementa la velocidad de la etapa de iniciación.

b) Efecto sobre la asociación polímero-metal alcalino. La asociación del poliisoprenil, poliestiril-litio, etcétera, que ha sido observada en disolventes apróticos no polares, desaparece drásticamente cuando dicha polimerización se realiza en disolventes apróticos polares, como tetrahidrofurano (ver tablas IV-VI). Tal disminución es menos notable en el caso del poliestiril-cesio (bifuncional), debido al gran tamaño del ión cesio, lo que disminuye su solvatación; como ha sido demostrado por Bhattacharyya (30). Existen regis-

trados casos (29) en los que el poliisoprenil-litio está asociado en tetrámeros y la acción del disolvente (THF) se reduce principalmente a disminuir el grado de asociación a 2. Por lo general, la presencia del THF provoca que las especies diméricas de poliestiril-litio se disocien en especies monoméricas solvatadas. Con el aumento de la concentración de tetrahidrofurano pueden ser formadas cuatro tipos de especies:

- a) dímeros inertes $(\sim\text{C}^-\text{Li})_2$
- b) monómeros reactivos $(\sim\text{C}^-, \text{Li})$
- c) monoeteratos reactivos $(\sim\text{C}^-, \text{Li}^+, \text{THF})$
- d) dieteratos menos reactivos $(\sim\text{C}^-, \text{Li}^+, 2\text{THF})$

Como podrá apreciarse, la asociación del polímero viviente influye de manera notable en la constante de propagación de la polimerización. Szwarc (2) explica la razón de este marcado efecto por medio del poliestiril-litio dimérico:



Es obvio que el rearrreglo necesario para la adición del monómero al par iónico dimérico es mayor que el correspondiente a la adición a un par iónico sencillo. Además, la barrera de energía potencial probablemente sea mayor; y, si, existe impedimento estérico para el rearrreglo, esta barrera aumentará, con la consiguiente disminución en la velocidad de propagación. Esto ha sido demostrado por Worsfold y Bywater, (32) quienes observaron el aumento sobre la velocidad de propagación del poliestiril-litio en benceno al agregar pequeñas cantidades de tetrahidrofurano (THF).

DIMENSIONES DE CADENA Y
VISCOSIDAD DE SOLUCIONES

1.4.1. Dimensiones de cadena lineal.

El número de configuraciones que puede adoptar una macromolécula es demasiado grande como para desarrollar un tratamiento estadístico que tome en consideración las posiciones individuales de cada uno de los átomos que intervienen en su constitución. El modelo estadístico más sencillo es el conocido como de "cadena libremente unida" o "distribución al azar". Este modelo constituye un tratamiento idealizado, en el cual se consideran a las uniones entre segmentos estadísticos como líneas matemáticas sin volumen y se desprecian efectos de volumen excluido y situaciones energéticas. A pesar de lo irreal desde el punto de vista físicoquímico permite predecir dos parámetros sumamente importantes en el estudio dimensional de una macromolécula, como son las dimensiones extremo a extremo y el radio de giro, S , que concuerdan

bastante con los datos experimentales de cadenas lineales flexibles de pesos moleculares elevados.

La distancia extremo a extremo, h , es un parámetro no medible experimentalmente. Es igual a:

$$\langle h^2 \rangle = Zb^2 \quad (5)$$

en donde Z es el número de segmentos que componen la cadena polimérica y b la longitud estadística de cada uno de ellos.

El radio de giro, es importante en cuanto a la distribución de masa alrededor del centro de gravedad de la macromolécula. Puede expresarse por la ecuación siguiente:

$$S^2 = \frac{1}{Z} \sum_1^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (6)$$

en donde r_i , es la distancia del segmento i -ésimo al centro de masa. Este último parámetro es fácilmente determinable por medio de técnicas de dispersión (rayos-X o luz visible) y por viscosidad, previa determinación del peso molecular por osmometría o dispersión de luz.

Para una cadena libremente unida, el radio de giro y las distancias extremo a extremo pueden relacionarse:

$$\langle S^2 \rangle = \frac{h^2}{6} \quad (7)$$

A medida que se van considerando factores tales como: restricción en los ángulos de rotación, interacciones de corto y largo alcance, impedimentos estéricos, etcétera el número de configuraciones va disminuyendo. Sin embargo, en cadenas lineales flexibles el modelo es aceptable, máxime si no se van a determinar valores absolutos sino únicamente relativos.

1.4.2. Dimensiones de cadenas ramificadas.

La viscosidad y las propiedades dispersoras de una macromolécula se ven notablemente afectadas si ésta posee ramificaciones. La distribución de masa y, por ende, su radio de giro no serán iguales para una macromolécula lineal que para una ramificada, con el mismo peso molecular. En la macromolécula ramificada existirá una mayor densidad de población de segmentos alrededor de su centro de masa que oca-

siona una disminución en los valores promedio del radio de giro.

Zimm y Stockmayer (33) desarrollaron un modelo estadístico mediante el cual calcularon la relación entre los radios de giro para cadenas con diferente número de ramificaciones contra el radio de giro de cadenas lineales del mismo peso molecular. La tabla VII, contiene los datos más representativos.

TABLA VII

" ν "	"g"
2	1
3	0.778
4	0.625
8	0.344

ν representa el número de ramificaciones o funcionalidad de la unidad de ramificación y "g" la relación:

$$g = \frac{\langle R_r^2 \rangle}{\langle R_l^2 \rangle} \quad (8)$$

en donde R_r , es el radio de giro promedio para una cadena ramificada con peso molecular M , y

R_g , el radio de giro promedio para una lineal y el mismo peso molecular M .

1.4.3. Viscosidad de soluciones diluidas.

La viscosidad intrínseca, $[\eta]$, está relacionada con el peso molecular M , por medio de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada o la modificación de Staudinger:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (9)$$

en donde K y a son constantes que dependen del tipo de polímero, disolvente y temperatura. \bar{M}_v es el peso molecular viscosidad medio, definido por:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (10)$$

Para cadenas lineales flexibles, el valor de a oscila entre 0.5 y 1.0 y depende de la expansión de la macromolécula dada por la temperatura y las interacciones con el disolvente.

Otro factor que afecta los valores de las constantes K y a es el esfuerzo cortante que se presenta en un flujo no-newtoniano (34).

1.4.4. Viscosidad de soluciones concentradas.

El exponente a que aparece en la ecuación 9 adopta en soluciones diluidas los valores ya mencionados. En soluciones concentradas sufre cambios, debido principalmente a la formación de entrecruzamientos reversibles entre las cadenas, por causa de su proximidad, especialmente. Este valor llega a un máximo de 3.4 cuando:

$$vM > M_e \quad (11)$$

en donde v es el volumen molar del polímero, M su peso molecular y M_e el peso molecular entre cruzamientos.

Finalmente, la ecuación desarrollada por Fox y Allen (35) se puede expresar como:

$$\eta = KM^{3.4} \quad (12)$$

en donde K depende de la concentración de polímero. Si se miden tiempos de flujo en el viscosímetro, la ecuación anterior puede definirse como:

$$t = KM^{3.4} \quad (13)$$

La validez de la ecuación anterior ha sido corroborada en concentraciones inferiores a 5% (28).

II PARTE EXPERIMENTAL

11.1. Línea de Alto Vacío

La purificación y desgasificación de los reactivos y disolventes, así como la preparación del reactor previo al paso de la reacción de polimerización, fueron realizadas utilizando técnicas de alto vacío (36).

Esta técnica nos permite eliminar gases indeseables como oxígeno y anhídrido carbónico, trazas de humedad y otras impurezas que terminan los centros activos de las cadenas que crecen.

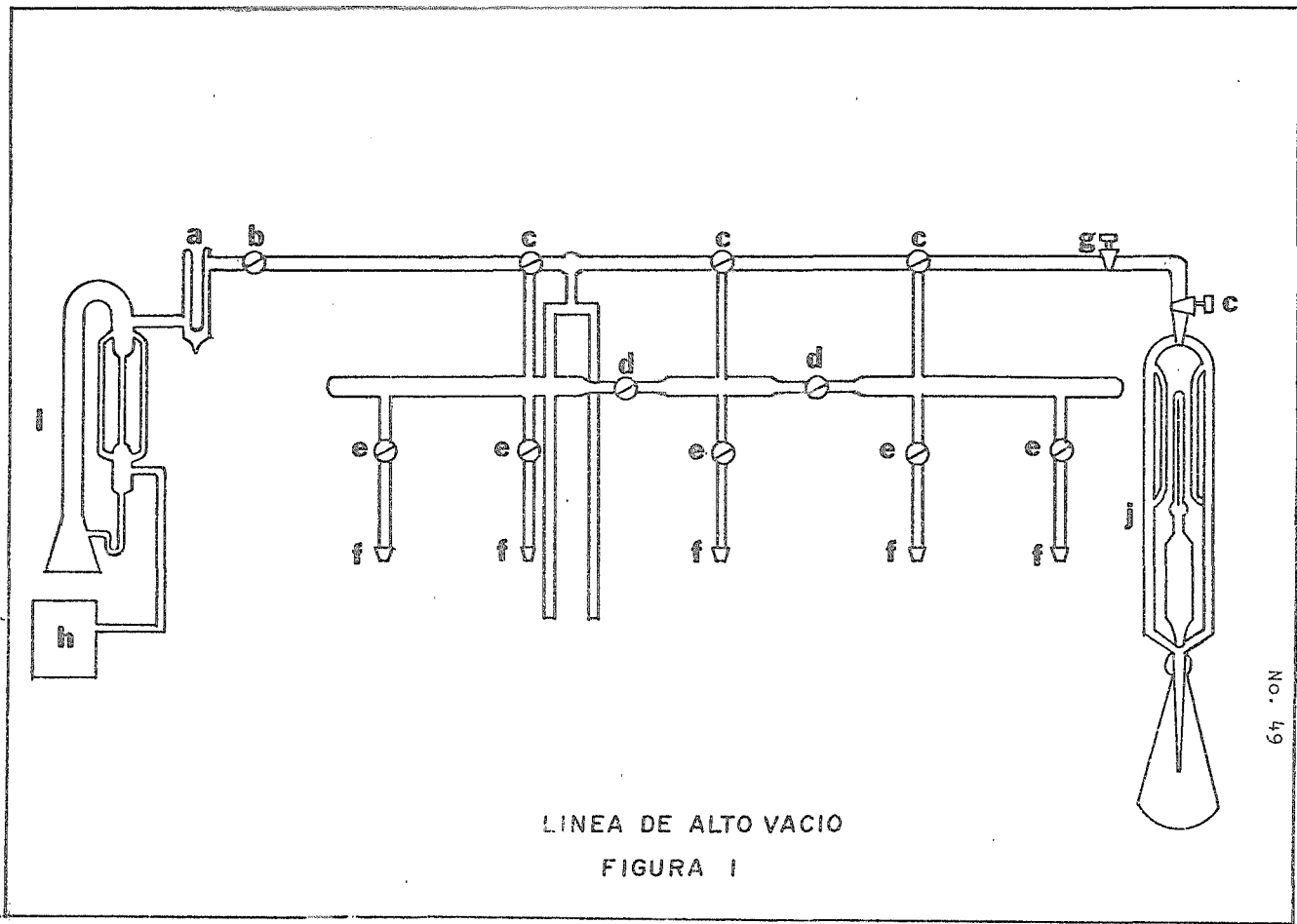
Un sistema de alto vacío trabaja en un intervalo de 10^{-3} a 10^{-6} torr (37). Para el trabajo desarrollado se usó el sistema descrito en la figura 1. Una presión de 10^{-2} torr es obtenida con la bomba de aspersion de aceite (h), la cual se conecta a la bomba de difusión de mercurio (i); se obtiene con ésta una presión de 10^{-6} torr. Los gases condensables y el mercurio proveniente del manómetro y por retrodifusión de la bomba, fueron condensados en trampas (a)

enfriadas con aire líquido. Un manómetro McLeod (Kontes Glass Co) (j) que mide hasta 10^{-6} torr fue usado para la determinación de la presión existente en el sistema.

La línea de alto vacío se dividió en tres secciones, una para el monómero, otra para disolventes y la última para la medición de volúmenes y desgasificación del reactor.

En la línea primaria se utilizaron llaves de paso de vidrio, para alto vacío (Corning Glass Co.) de 8 mm, (b) de 4 mm, (c) y de 2 mm (d,g) colocadas adecuadamente para aislar una sección cuando fue requerido.

En la línea secundaria se emplearon llaves de paso de teflón, para alto vacío (Kontes Glass Co.) con arillo de Viton y propilen-etilen para disolventes no polares y polares, respectivamente, con graduación de 0-4 mm (e). El objeto de lo anterior fue para evitar la contaminación con la grasa utilizada en llaves de paso de vidrio.



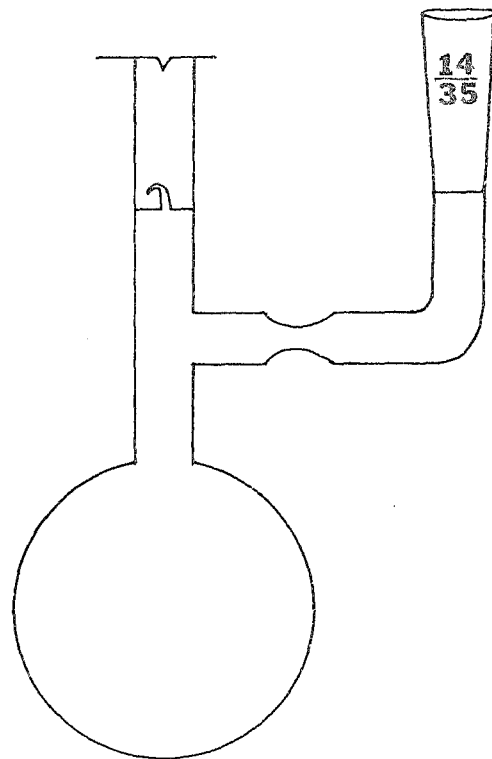
11.2. Purificación y Preparación de Reactivos y Disolventes.

Monómero

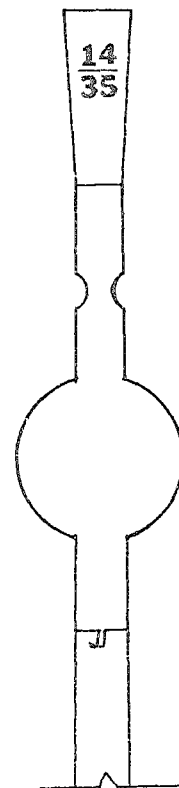
2-metiltiociclopropano (sulfuro de propileno) (Aldrich Chemicals Co.) Se desgasificó y se destiló sobre CaH_2 pulverizado (Merck), agitándose hasta polimerización incipiente (4 horas) y se destiló a las ampollas correspondientes (fig. 3), se congeló a -180°C con aire líquido, para evitar pirólisis cuando se selló de la línea; se guardó en ausencia de luz a -70°C . El índice de refracción, n_D^{20} 1.4758, fue determinado en un refractómetro Abbe (Carl Zeiss). Mediante la relación de Lorentz-Lorenz se calculó su densidad, d^{20} 0.950. Valores registrados: n_D^{19} 1.4770 y d^{18} 0.946 (38).

Iniciador

n-Butil litio en hexano (Schuchardt München) se tituló según la técnica de Gilman y Haubein (39). En atmósfera inerte de nitrógeno, se colocaron 0.66 ml de la solución original de iniciador en la ampolla "a" de la figura 5, se desgasificó hasta 10^{-6} torr y se le desti-

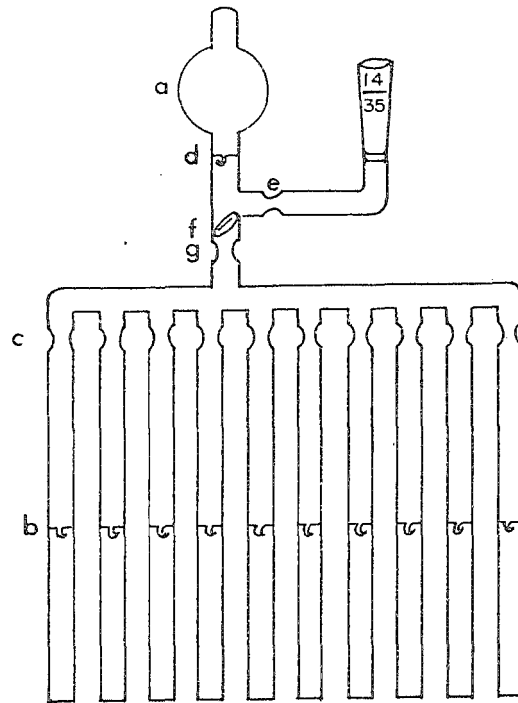


AMPOLLA DE DISOLVENTE
FIGURA 2



AMPOLLA DE MONOMERO
FIGURA 3

laron 9.4 ml de hexano. Esta dilución se hizo con el fin de facilitar la transferencia del iniciador en el aparato correspondiente (fig. 5). Se congeló a -180°C y se selló de la línea. Esta ampolla se soldó al aparato (fig. 5) y se colocó este último en la línea, para desgasificarlo. Se flameó para eliminar trazas de humedad y gases, y se selló de la línea por la constricción "e". El sello de vidrio "d" de la ampolla con la solución de iniciador se rompió con el martillador "f" y dicha solución se transfirió a la parte inferior del aparato. La ampolla "a" fue lavada con disolvente (2 veces) para asegurar la total transferencia del iniciador. Esta sección fue separada del resto del aparato, sellándose la constricción "g". Volúmenes iguales de la solución se dividieron en las ampollitas y se congelaron a -180°C . Cada una fue sellada por la constricción "c" y se guardaron en ausencia de luz a -70°C .



APARATO PARA LA SUB-DIVISION DE INICIADOR

FIGURA 5

Conservador

Naftaleno (Baker Chemicals) se purificó por sublimación en un dedo frío a presión reducida, calentándolo en un baño de Nujol.

Sodio metálico (Baker Chemicals).

Disolventes

Tetrahidrofurano. (Matheson Coleman & Bell, grado cromatográfico). Se desgasificó hasta 10^{-6} torr y se destiló a matraces revestidos de una película de sodio metálico, operación que se repitió hasta que la película dejó de ser atacada (tres veces). Posteriormente se destiló al matraz que contenía el conservador, para evitar la formación de peróxidos. Se destilaron 40 ml en la ampolla correspondiente (fig. 2) y se selló de la línea. Se guardó en ausencia de la luz a -70°C .

Hexano. (Petróleos Mexicanos) Se agitó sobre ácido sulfúrico concentrado (Baker Chemicals) durante una semana; posteriormente, sobre sodio metálico varias horas; se desgasificó hasta 10^{-6} torr y se destiló a matraces revestidos de una

película de sodio metálico, hasta que ninguna alteración fue observada (3 veces). Volúmenes de 45 y 9.4 ml se destilaron a las ampollas de purga (fig. 4) y solución de iniciador (fig. 5, a) que contenían previamente 5 y 0.66 ml de la solución original de iniciador, respectivamente. Dichas ampollas fueron desgasificadas y selladas de la línea. La ampolla de purga se guardó en ausencia de luz a -70°C y la de iniciador se soldó al aparato respectivo, como ya fue anteriormente descrito.

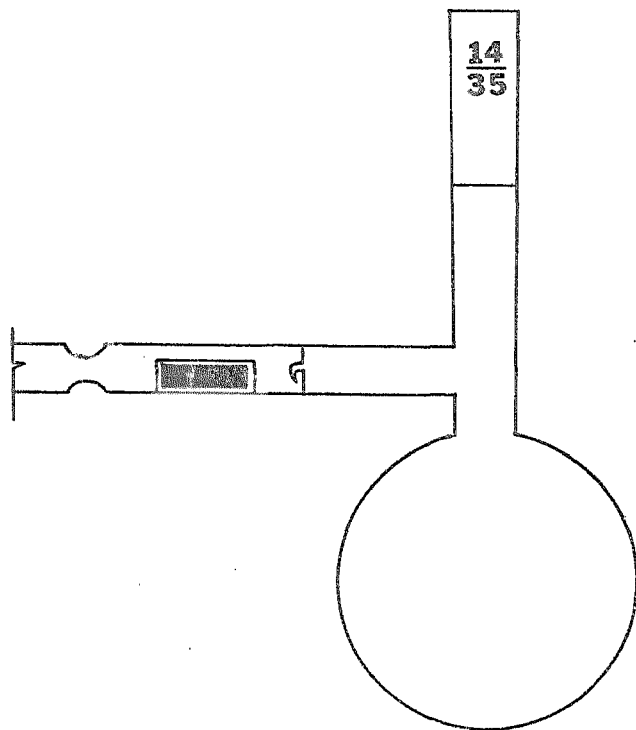
Las técnicas de preparación de películas de sodio metálico y del conservador se aplicaron según Fetters (36).

Terminador

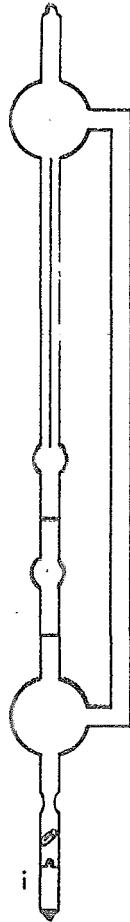
Metanol (Merck). Se desgasificó hasta 10^{-6} torr y se destilaron 0.1 ml a las ampollas correspondientes, (fig. 7, i) y se sellaron de la línea y se guardaron en ausencia de luz a -20°C .

11.3 Procedimiento.

Cada uno de los componentes del reactor (fig. 6,c) fueron soldados en los sitios siguientes: "a", el



AMPOLLA DE PURGA
FIGURA 4

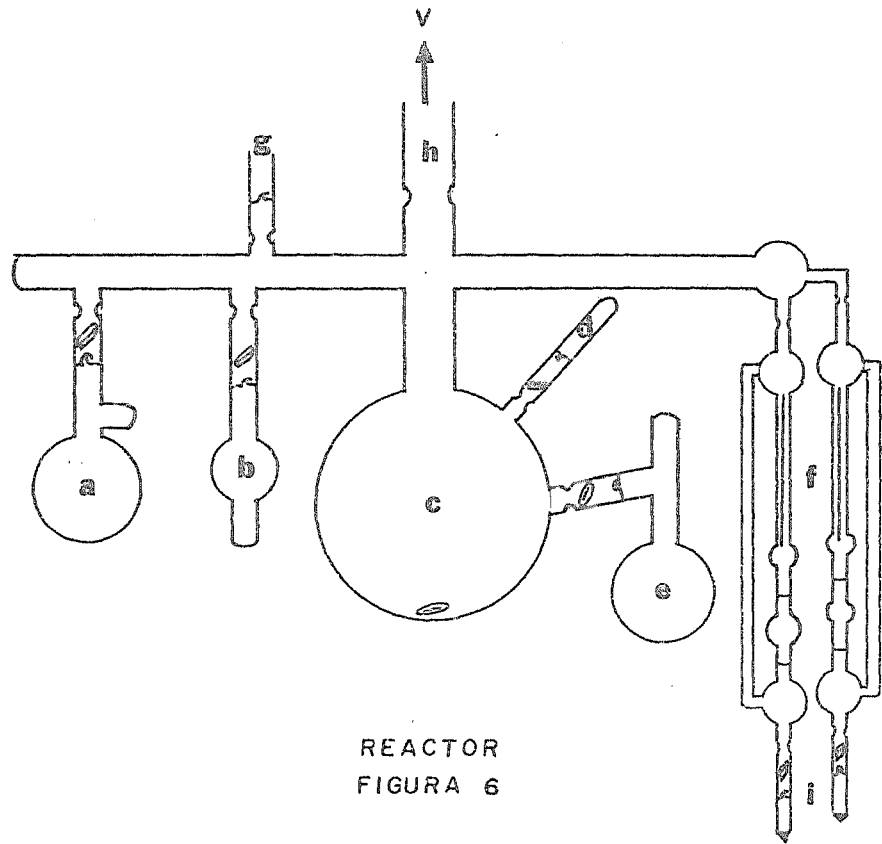


VISCOSIMETRO UBBELOHDE
MODIFICADO
FIGURA 7

disolvente "b", el monómero; "d", el iniciador; "e", la purga; "f", viscosímetros para alto vacío tipo Ubbelohde modificado (fig. 7) de 0.1 mm de diámetro interno, utilizado para la medición de los tiempos de flujo activo del polímero viviente y los tiempos de flujo una vez terminado; "i" representa la ampolla de terminador (metanol). En la misma figura se observan los sellos de vidrio, martilladores y constricciones correspondientes a los aparatos.

El reactor se conectó en la línea y se desgasió, manteniéndose bajo una presión de 10^{-6} torr durante 10 horas. Posteriormente se selló de la línea por la constricción, h.

La solución de purga "e" fue introducida, habiéndose roto el sello de vidrio; se lavó tanto el reactor como sus extensiones (3 veces). La solución fue transferida a la ampolla original, y disolvente de la solución se destiló en el reactor, con el fin de eliminar restos de iniciador e impurezas que pudieron haber quedado del purgado. Este disolvente fue transferido a la ampolla



REACTOR
FIGURA 6

lla original; la operación anterior se efectuó tres veces más. La ampolla se congeló y se selló del resto del reactor.

Una vez lavado el reactor, se introdujo el iniciador, por medio del sello correspondiente.

El disolvente fue eliminado: se lo destiló a la ampolla original, se lo congeló y selló del reactor, utilizando su constricción.

El monómero fue destilado al sitio de reacción "c", en donde se congeló inmediatamente a la temperatura del aire líquido (-180°C). Por último, se destiló el tetrahydrofurano y se procedió a sellar las ampollas vacías del resto del reactor.

Cuando el reactor estuvo a la temperatura ambiente, la solución fue transferida a los viscosímetros, los cuales se sellaron del resto del reactor. Fue necesario efectuar la operación de sellado sin congelar el contenido de los viscosímetros, debido a la facilidad con que se experimentan destilaciones en recipientes evacuados al establecerse desequilibrios

termicos. Los viscosímetros (fig. 7) se colocaron en un baño de temperatura constante construído para este propósito con láminas de polimetacrilato de metilo de 5 mm de espesor y una capacidad de 180 litros. Para minimizar la transferencia de calor a través de las paredes, éstas se revistieron con láminas de espuma de poliestireno. La temperatura fue controlada por medio de un Sargent Thermonitor modelo ST, con una precisión de $\pm 0.005^{\circ}\text{C}$, corroborada por medio de un termómetro diferencial Beckman.

Los tiempos de flujo del polímero activo y terminado fueron tomados a varias temperaturas (10, 25 y 40°C). Un cambio brusco en el tiempo de flujo (activo) ocurrió poco tiempo después que los reactivos se mezclaron; luego los cambios se sucedieron con un intervalo cada vez mayor.

Cuando los tiempos para cada temperatura fueron reproducibles tres veces, se introdujo el terminador en la solución polimérica asociada.

Se observó una caída brusca en los tiempos de flujo. Cuando los tiempos en el estado terminado fueron reproducibles tres veces en cada temperatura, los viscosímetros se abrieron y el polímero fue precipitado en exceso de metanol. Se filtró y se disolvió en una pequeña cantidad de tetrahidrofurano; se volvió a precipitar en exceso de metanol (10:1) y se secó a presión reducida durante 72 horas, a temperatura ambiente.

El reactor se colocó en la línea de alto vacío por la salida "g" y se sometió a una presión de 10^{-6} torr, previo congelamiento de la solución de polímero activo. Se le destilaron 10 ml de terminador y se agitó. El reactor se abrió y fue aislado el polímero terminado, utilizándose el mismo proceso aplicado al polímero del viscosímetro.

11.4. Caracterización

Muestras del polímero seco se sometieron a la determinación de su peso molecular medio, del

espectro de infrarrojo, de la resonancia y de la difracción de rayos-X.

Determinación del peso molecular medio.

Se utilizaron soluciones del polímero de 2,5,8 y 10 grs/litro en tolueno, a 35°C, para la determinación del peso molecular número medio (\bar{M}_n) en un osmómetro Mechrolab 502 con membrana de gel cellofán 6000 (ver gráfica 1). Para determinar el peso molecular viscosidad medio se utilizaron soluciones del polímero de 2.5, 3.3 y 5 grs/litro en tolueno, a 20°C en un viscosímetro Ubbelohde modificado de 0.1 mm de diámetro interno (ver tabla VIII). Las constantes aplicadas para la obtención de estos pesos moleculares se obtuvieron de polímeros preparados y caracterizados en el laboratorio.

Obtención e interpretación de espectros.

Una muestra del polímero se colocó entre dos placas de KBr para la obtención del espectro de infrarrojo. Éste se obtuvo de un Perkin-Elmer modelo 521. El espectro presenta las si-

guientes señales importantes:

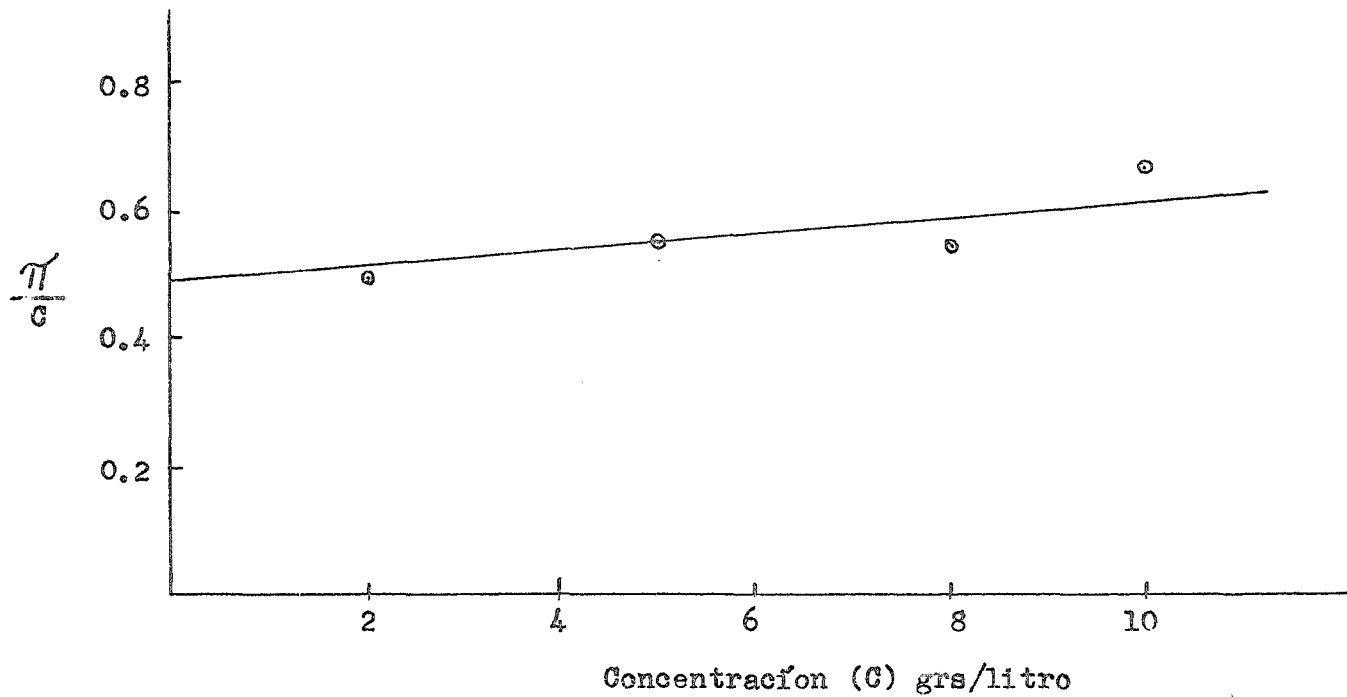
C-H de CH ₃ :	2950 cm ⁻¹	(fuerte)
	1460 cm ⁻¹	(mediana)
	1380 cm ⁻¹	(fuerte)
C-H de CH ₂ :	2915 cm ⁻¹	(fuerte)
	2858 cm ⁻¹	(fuerte)
C-S :	700 cm ⁻¹	(mediana)

Una muestra del polímero se disolvió en cloroformo deuterado para la obtención del espectro de resonancia. Éste se obtuvo de un Varian A-60 con tetrametilsilano usado como referencia. Las señales obtenidas son: un doblete centrado en 1.39 ppm correspondientes a protones de metilo y un multiplete centrado en 2.83 ppm correspondientes a protones de metileno y metino.

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

un polímero amorfo, comparado con el poliestireno atáctico, amorfo (9). De allí se puede concluir que el polisulfuro de propileno obtenido es una especie con bajo grado de estereorregularidad.

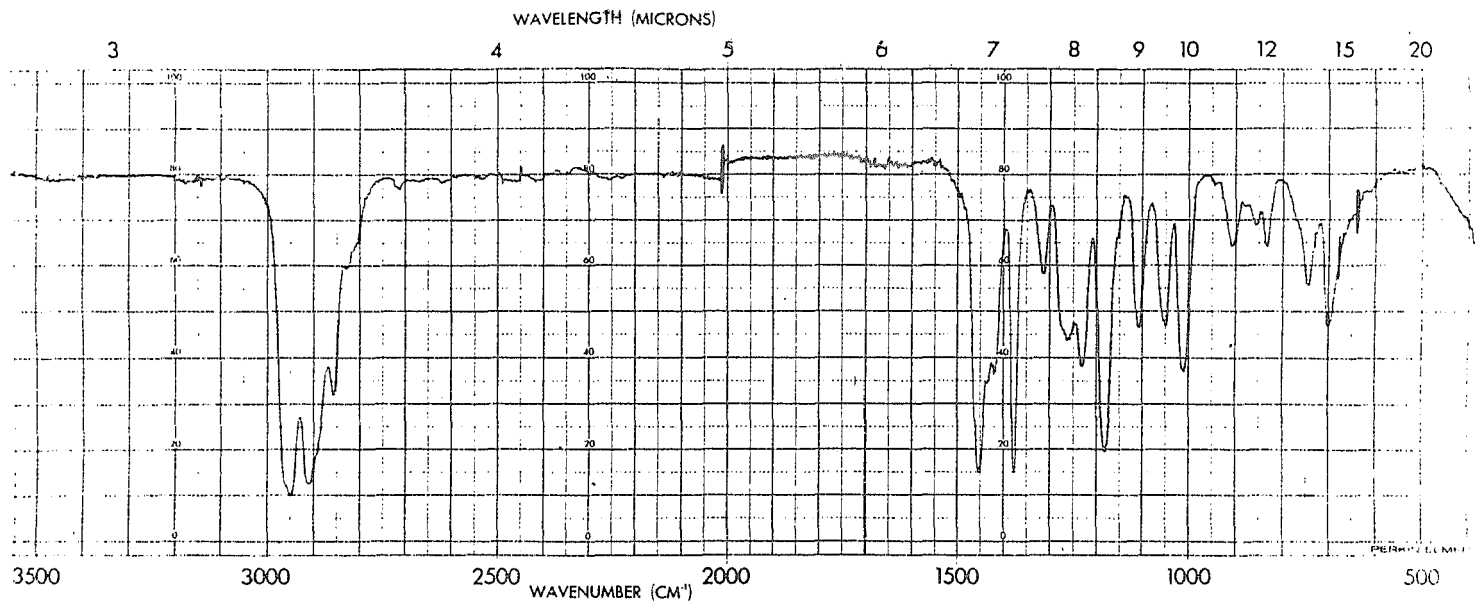
Los espectros se presentan en las gráficas 2-4.



No. 66

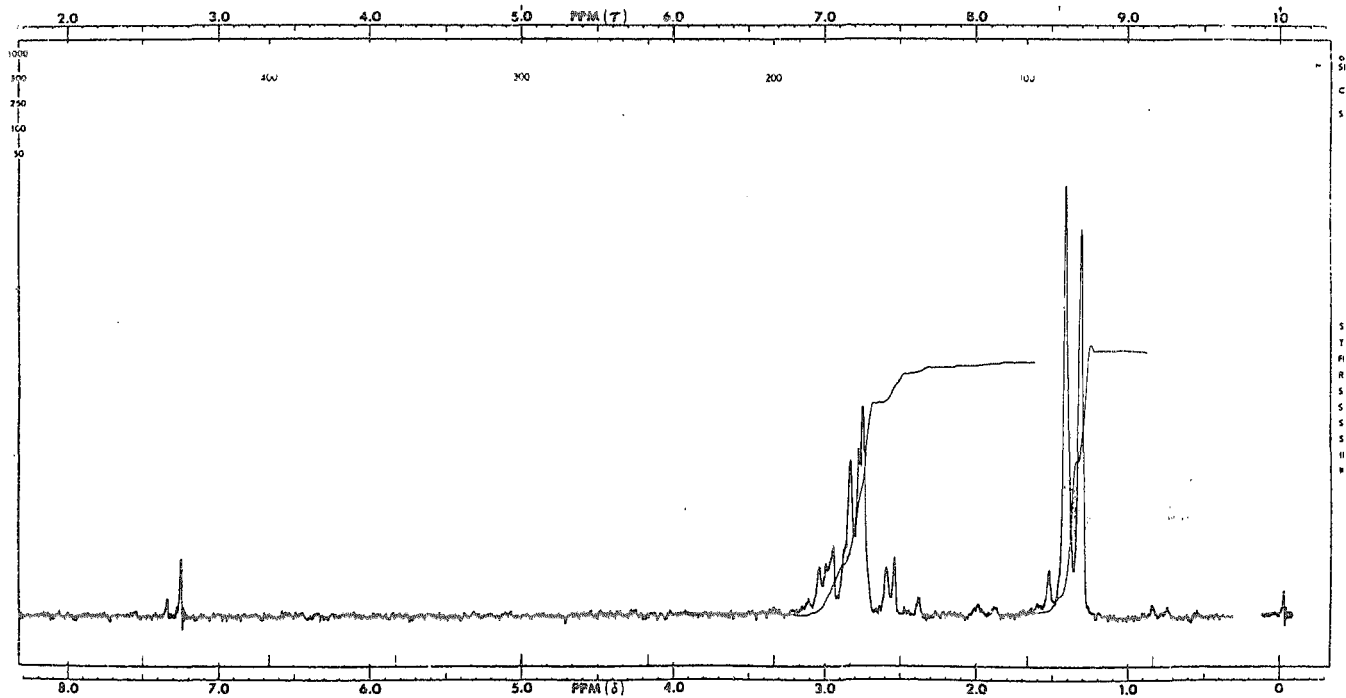
GRAFICA 1

Peso Molecular (\bar{M}_n) del Polisulfuro de Propileno



QUINTA 2

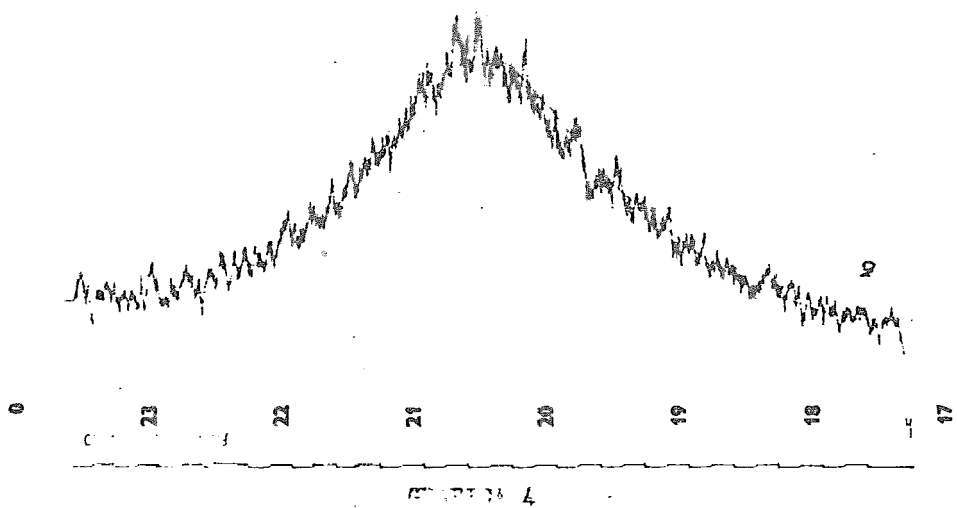
Espectro de Infrarrojo del Poliacetileno de Transileno



GRAFICA 3

Espectro de Resonancia del Polisulfuro de Propileno

12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1



Especograma de Difracción de Rayos-X

III RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los sistemas estudiados se resumen en la tabla VIII, donde \bar{M}_n corresponde al peso molecular medio obtenido por osmometría o viscosidad; $[RLi]$ a la concentración molar de iniciador, que es igual a la de finales reactivos y M_s , el peso molecular estequiométrico.

TABLA VIII

	\bar{M}_n	$[RLi]$	M_s
SPA-1	63,200	3.00×10^{-3} M	63,000
SPA-2	32,000*	6.00×10^{-3} M	31,500
SPA-3	9,000*	2.10×10^{-2} M	9,000

* viscosidad

La concordancia entre M_s y M_n , permite suponer ausencia de reacciones de transferencia o terminación.

La tabla IX contiene las viscosidades de las soluciones estudiadas; t_a y t_t , corresponden respectivamente a los tiempos de flujo de las especies activas y terminadas; N, el grado de

asociación calculado por la ecuación:

$$\frac{t_a}{t_t} = \left(\frac{M_a}{M_t} \right)^{3.4} = N^{3.4} \quad (14)$$

TABLA IX

	<u>T°C</u>	<u>t_a seg</u>	<u>t_t seg</u>	<u>t_a/t_t</u>	<u>N</u>	<u>Dímeros*</u>	<u>Trímeros*</u>	<u>Tetrá meros*</u>
SPA-1	10	228	75	3.04	1.39	2.00	2.334	2.5
	25	183	58	3.15	1.40	2.00	2.334	2.5
	40	150	49	3.06	1.39	2.00	2.334	2.5
SPA-2	10	3419	157	21.77	2.475	2.00	2.334	2.5
	25	2413	126	19.15	2.383	2.00	2.334	2.5
	40	1712	102	16.78	2.292	2.00	2.334	2.5
SPA-3	10	gel	---	---	---	---	---	---
	25	gel	---	---	---	---	---	---
	40	gel	---	---	---	---	---	---

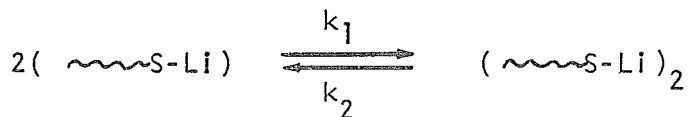
* Grados de asociación teóricos de especies asociadas.

Al tratar con cadenas ramificadas, deben introducirse en la ecuación anterior el número de ramificaciones y la relación, g , entre sus radios de giro:

$$\frac{t_a}{t_t} = (g^2)^{3.4} \quad (15)$$

Empleando los valores de " g " correspondientes a diferente funcionalidad de la unidad de ramificación, se determinaron los grados de asociación de dímeros, trímeros y tetrameros que aparecen en las respectivas columnas.

Como se puede apreciar, el grado de asociación, N , es fuertemente dependiente de la concentración de finales activos; en el sistema SPA-1, correspondiente a la concentración más baja, la asociación es reducida y se puede suponer un equilibrio del tipo:



donde la constante de asociación dimérica, K_{aD} , está dada por:

$$K_{a_d} = \frac{\left[\text{---S-Li} \right]_2}{\left[\text{---S-Li} \right]^2} \quad (16)$$

Si consideramos que en este sistema se tienen únicamente cadenas lineales con peso molecular, M y $2M$, el grado de asociación obtenido representa un peso molecular promedio, igual a:

$$1.4M = \frac{M(3 \times 10^{-3} - x) + xM}{\frac{3 \times 10^{-3} - x}{2} + x} \quad (17)$$

en donde "x" representa el número de cadenas no asociadas, en este caso, igual a $1.28 \times 10^{-3} M$; de tal manera, la K_{a_d} es igual a:

$$K_{a_d} = \frac{\left[0.86 \times 10^{-3} \right]^2}{\left[1.28 \times 10^{-3} \right]^2} = 0.52 \times 10^3$$

En concentraciones mayores, el equilibrio se encuentra completamente desplazado, no solamente hacia la asociación sino hacia la constitución de agregados más complejos, como son trímeros, tetrámeros, e inclusive la formación de estructuras tridimensionales. Esto presupone no sólo la asociación de extremos reactivos, sino también de azufres intermedios. En tales

concentraciones, la situación se vuelve compleja e indispensable de ser considerada en posteriores tratamientos cinéticos, ya que la velocidad de propagación estará íntimamente ligada a la formación de estos agregados que disminuyen la velocidad con la cual las unidades monoméricas son añadidas a la especie propagante. Ante tal panorama, es lógico proponer diferentes etapas, dependientes de la concentración de finales activos, en el fenómeno de asociación del polisulfuro de propil-litio.

Las implicaciones termodinámicas de este fenómeno -como es de suponerse- están estrechamente relacionadas con las características termodinámicas de propagación.

Si suponemos que el proceso de asociación lleva involucrada una energía libre, ΔG^{as} , ésta será igual a:

$$\Delta G^{as} = \Delta H^{as} - T \Delta S^{as} \quad (18)$$

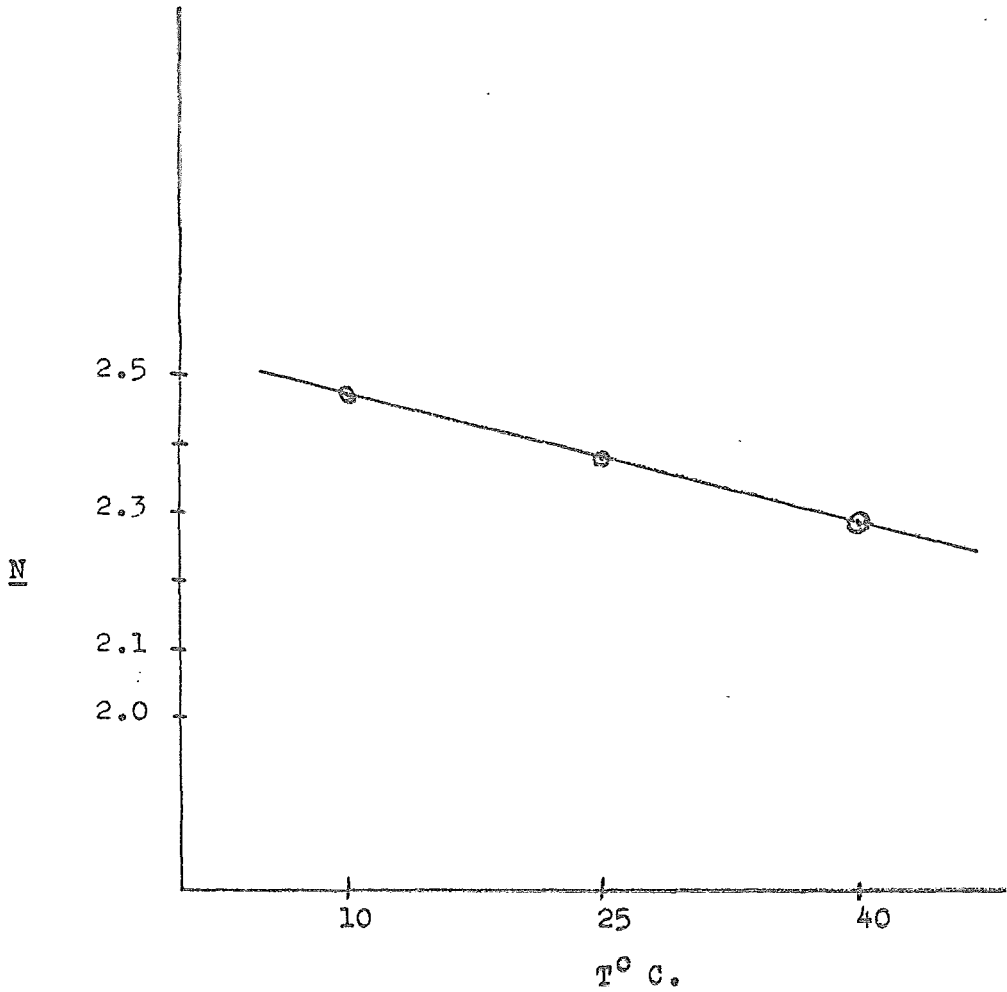
como la asociación procede con suma espontaneidad.

$$\Delta G^{as} < 0$$

Ahora bien, la formación de aglomeración implica un aumento en el ordenamiento del sistema:

$$\Delta S^{as} < 0$$

Por lo tanto, éste será un proceso exotérmico en el cual la interacción de los finales activos estabilizará, desde el punto de vista energético, al sistema. Lo anterior queda demostrado por el comportamiento del sistema SPA-2 (ver gráfica 5).



GRAFICA 5

Grado de Asociación, N, vs. Temperatura.

IV CONCLUSIONES

- 1.- Se observó la asociación del polisulfuro de propil-litio en tetrahidrofurano.
- 2.- El grado de asociación ($g\%$) depende de la concen - tración de finales activos, y en menor extensión, de la temperatura.
- 3.- No es posible calcular una constante de equilibrio generalizada, ya que no todas las especies están bajo el mismo grado de asociación.
- 4.- No hubo reacción de terminación y transferencia.
- 5.- Los tratamientos cinéticos deberán tomar en consi - deración lo complejo del fenómeno de asociación.
- 6.- La termodinámica de propagación de estos sistemas se verá afectada por los altos niveles de asocia - ción, alterando el equilibrio, especies activas - monómero, en comparación con sistemas no asocia - dos.
- 7.- De la dependencia con la temperatura, se supone que el fenómeno de asociación es un proceso exo - térmico.

V BIBLIOGRAFIA

- 1.- Reich L. y A. Schindler, Polymerization by Organometallic Compounds, Interscience Publ., New York, Cap. I (1968).
- 2.- Szwarc M., Carbanions Living Polymers and Electron Transfer Processes, Interscience Publ., New York, Caps. I-III, V, VII y VIII (1968).
- 3.- Flory P.J., J. Am. Chem. Soc., 62, 1561 (1940).
- 4.- Delepine M., Compt. Rendus, 117, 36 (1920).
- 5.- Marvel C.S. y E.D. Weil, J. Am. Chem. Soc., 76, 61 (1954).
- 6.- Sigwalt P. y Boileau S., Compt. Rendus, 252, 882 (1961).
- 7.- Richards D.H. y M. Szwarc, Trans. Far. Soc., 55, 1644 (1959).
- 8.- Boileau S., G. Champetier y P. Sigwalt, J. Polymer Sci., C 16, 3021 (1967).
- 9.- Kammereck R.F. Ph.D. tesis Universidad de Akron (1970).
- 10.- Morton M. y R.F. Kammereck, J. Am. Chem. Soc., 92, 3217 (1970).
- 11.- Adams R.M. y C.A. Vander Wert, J. Am. Chem. Soc., 72, 4368 (1950).
- 12.- Sexton A.R. y E.C. Britton, J. Am. Chem. Soc., 70, 3606 (1948).
- 13.- Chitwood H.C. y B.T. Frenre, J. Am. Chem. Soc., 68, 680 (1946).
- 14.- Barringer C.M., Ind. Eng. Chem., 47, 1022 (1955).
- 15.- Wallace T.J. y A. Schriesheim, J. Org. Chem., 27, 1514 (1962).

- 16.- Sepulchre M., N. Spassky y P. Sigwalt, Macro-molecular Preprint, Vol. II, XXII IUPAC Congress (1971).
- 17.- Rochow G.E., D.T.Hurd y R.N. Lewis, The Chemistry of Organometallic Compounds, New York, John Wiley and Sons, Inc. pp 69-70 (1957).
- 18.- Coates G.E., Organo-metallic Compounds, New York, John Wiley and Sons, Inc. Cap. I (1960).
- 19.- Pett R.A. Ph.D., Tesis Universidad de Akron (1965) pp 20.
- 20.- Brown T.L. y M.T.Rogers, J. Am. Chem. Soc., 79, 1859 (1957).
- 21.- Brown T.L., D.W. Dickerhoof y D.A.Bafus, J. Am. Chem. Soc., 84, 1371 (1962).
- 22.- Margerison D. y J.P.Newport, Trans. Far. Soc., 59, 2602 (1963).
- 23.- Rogers M.T. y T.L. Brown, J. Phys. Chem., 60, 366 (1957).
- 24.- Berkowitz J., D.A. Bafus y T.L. Brown, J. Phys. Chem., 65, 1382 (1961).
- 25.- Brown T.L., D.W. Dickerhoof y D.A. Bafus, J. Am. Chem. Soc., 84, 1371 (1962).
- 26.- Worsfold D.J. y S.Bywater, Can. J. Chem., 38, 1891 (1960).
- 27.- Pett R.A. Ph.d., Tesis Universidad de Akron (1965).
- 28.- Fetters L.J. Ph.D., Tesis Universidad de Akron (1962).
- 29.- Worsfold D.J. y S.Bywater, Can.J.Chem., 42, 2884 (1964).

- 30.- Bhattacharyya D.N.; C.L.Lee, J. Smid y M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 612 (1965).
- 31.- Richards D. y M. Szwarc, Trans. Far. Soc., 55, 1644 (1959).
- 32.- Worsfold D. J. y S. Bywater, Can. J. Chem., 40, 1564 (1962).
- 33.- Zimm B.H. y W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949).
- 34.- Jenkins A.D., Progress in Polymer Science, Pergamon Press, New York, Cap. I (1967).
- 35.- Fox T.G. y V.R. Allen, J. Chem. Phys., 41, 344 (1964).
- 36.- Fetters L.J., J. Res. Nat. Bur. Stand., 70A, 421 (1966).
- 37.- Oelke W.C. y R.W. Zuehlke, Laboratory Physical Chemistry, Van Nostrand Reinhold Co., Cap. 11 (1969).
- 38.- Beilstein, 17, 11, 15.
- 39.- Gilman H. y A.H. Haubein, J. Am. Chem. Soc., 66, 1515 (1944).