

~~*702591~~
720591

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

"ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL DE
POLISULFURO DE PROPILENO"

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO

EN CIENCIAS QUIMICAS PRESENTA

JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

MEXICO, D.F. 1973

Asesor del Tema De Enrique Campos L

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

I N D I C E

	Pag.
INTRODUCCION	
I. PARTE TEORICA	1
A. Reacción de polimerización	1
B. Mecanismo general de polimerización por vía aniónica	2
C. Mecanismo de polimerización aniónica por coordinación	4
D. Ecuación de velocidad de reacción	6
E. Polímeros vivientes	7
F. Mecanismo de polimerización para el sulfuro de propileno	8
G. Termodinámica de la polimerización	10
H..Efecto de la estereoespecificidad en el equilibrio monómero-polímero	15
I. Soluciones de polímeros	17
I.a.Separación por pesos moleculares	19
J. Funciones termodinámicas y estructura macromolecular	24

INTRODUCCION

La estereoselectividad de algunos iniciadores empleados en la polimerización de monómeros cíclicos entre los que se encuentra el sulfuro de propileno, producen cadenas poliméricas isotácticas, las cuales presentan una elevada tendencia a cristalizar, produciendo así materiales con propiedades físicomecánicas mejoradas.

Para conocer el efecto de la tacticidad sobre las propiedades físicas en el sulfuro de propileno, se compararon dos tipos macromoleculares obtenidos usando como iniciador:

- a) butilo de litio (polimerización aniónica)
- b) Tartrato de cadmio (polimerización aniónica por coordinación).

El polisulfuro de propileno obtenido usando tartrato de cadmio, fue fraccionado por el método de disolvente-no disolvente para asegurar monodispersidad en las muestras. Ya que la polimerización aniónica produce estrechas distribuciones macromoleculares, no fue necesario fraccionar esta muestra.

La caracterización termodinámica de los polisulfuros de propileno aniónico y aniónico coordinado, demostró que existen diferencias significativas en los valores de las capacidades caloríficas, entre las dos muestras, las cuales son atribuibles al grado de -- cristalinidad producido a nivel molecular por la isotacticidad.

Las capacidades caloríficas fueron estudiadas en el rango de -50 a 120°C , rango de temperatura que incluye a las transiciones de primer y segundo orden, T_m y T_g respectivamente.

En este estudio fueron determinadas las temperaturas de transición vítrea y temperaturas de fusión para cada una de las fracciones, así como sus capacidades caloríficas a presión constante, observándose su dependencia respecto del grado de cristalinidad. Esta dependencia fué confirmada por medio de espectroscopía en el infrarrojo, ya que al comparar los espectros se notó un marcado cambio en la intensidad de algunas bandas.

Finalmente a partir de los datos experimentales, u-

sando un programa de correlación lineal, se obtuvieron ecuaciones para conocer la variación de la capacidad calorífica a presión constante respecto de la temperatura en rangos de 20°C.

I PARTE TEORICA

A. REACCION DE POLIMERIZACION.

La polimerización de monómeros cíclicos los cuales reaccionan por adición con apertura de anillo, como el sulfuro de propileno, puede iniciarse por vía aniónica usando compuestos de tipo organometálico - como el butilo de litio o el naftalen sodio y en general los alquil derivados de los metales de los grupos IA y IIA de la tabla periódica, como son: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Esta reacción se lleva a cabo en una línea de alto vacío, con el fin de eliminar toda posible contaminación con agua, oxígeno y substancias que contienen átomos de hidrógeno activos como: ácidos, alcoholes, mercaptanos, aminas, acetil derivados, los cuales reaccionan con el iniciador destruyéndolo.

Durante la reacción de polimerización no se observa generalmente un período de inducción, presentándose la reacción de propagación directamente, sobre todo a temperaturas elevadas, arriba de la ambiente².

La velocidad de polimerización aumenta con la temperatura, prefiriéndose bajas temperaturas de trabajo (temperatura de aire líquido) con objeto de --

disminuir la velocidad de propagación, lo cual asegura un mayor rendimiento de polímero táctico.

B. MECANISMO GENERAL DE LA POLIMERIZACION POR VIA ANIONICA.

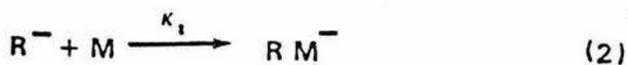
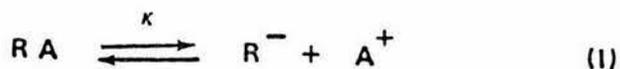
Los monómeros como el sulfuro de propileno los cuales contienen en su molécula sustituyentes electro-negativos, son altamente sensibles a las reacciones de polimerización aniónica las cuales son iniciadas por la presencia de carbaniones en la zona de interacción.

Durante el primer paso de la reacción o sea el de iniciación, como hemos dicho, la presencia de reactivos alquil metálicos nos proporcionan los carbaniones necesarios.

Se ha ³propuesto el siguiente mecanismo para la reacción el cual ha sido comprobado satisfactoriamente durante la polimerización del estireno⁴ (\pm), usando amida de potasio en amoniaco líquido como iniciador, observándose en este caso particular que la velocidad de polimerización es proporcional a la concentración de iniciador (ión amida) y también al cuadrado de la concentración de monómero.

Así pudo comprobarse que el grado de polimerización se incrementa con un aumento en la concentración de monómero, siendo independiente de la concentración de los iones amida.

La presencia de un solo átomo de nitrógeno por macromolécula formada, así como también la ausencia de insaturación en la misma, apoyan a este mecanismo.



Durante la reacción (1) una molécula de iniciador se ioniza generando un carbanión R^{-} más un ión metálico A^{+} , el carbanión activa a la molécula de monómero, uniéndose a ella, reacción (2). Esta última reacción determina la velocidad de iniciación.

El ión negativo formado $R M^{-}$ continúa adicionando nuevas moléculas de monómero, formándose así el aducto $R M_X^{-}$ ó $R M_{X+1}^{-}$, durante el paso de propagación de la reacción (3).

Debido a la presencia de una carga electrostática - en el aducto formado, los factores de polaridad -- adquieren gran importancia y determinan la tacticidad de la molécula.

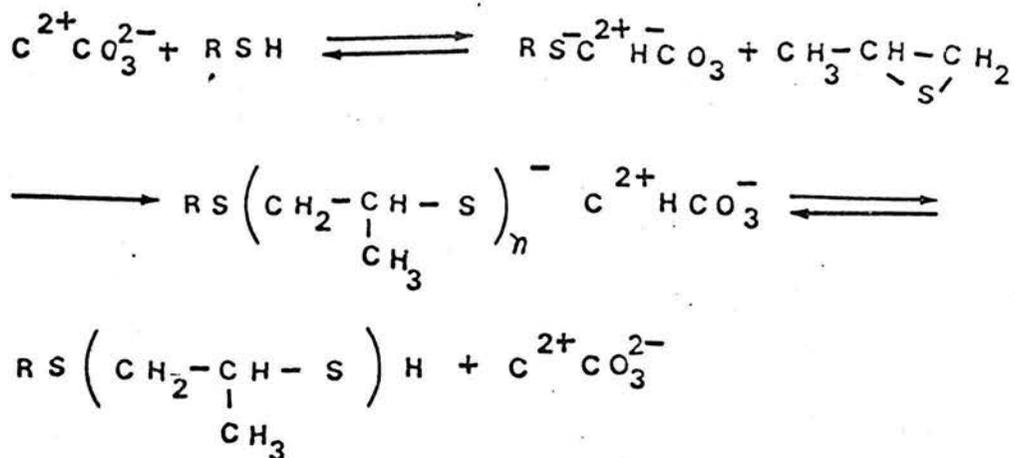
En la reacción (4) puede observarse que el paso de terminación es esencialmente una reacción de transferencia, entre una molécula de terminador y una del aducto formado.

Para nuestro caso específico, el iniciador empleado fué n-butilo de litio, solvente tetrahidrofurano y terminador metanol, muestra A (PSPA).

C. MECANISMO DE POLIMERIZACION ANIONICA POR COORDINACION.

La polimerización de sulfuro de propileno iniciada por medio de tartrato de cadmio, procede por un mecanismo viviente, incrementándose el peso molecular con el tiempo de polimerización. Livingstone⁵, ha propuesto un mecanismo para la polimerización aniónica coordinada, con carbonato de cadmio. En este mecanis

mo el carbonato de cadmio reacciona con el compuesto que contienen al grupo tiol, para formar el tiosulfato correspondiente por medio del cual se inicia la reacción de polimerización aniónica por apertura de anillo.



La estereoregularidad producida en la macromolécula al usar tartrato de cadmio en fase heterogénea, es debida a la presencia de carbonos asimétricos en la molécula del iniciador.

D. ECUACION DE VELOCIDAD DE REACCION

Sabemos que durante la reacción de iniciación un ión negativo se une al monómero abriendo el anillo, formando un intermediario complejo de litio, El paso de propagación es convencional, pero la reacción de terminación es siempre unimolecular por transferencia, la cadena cinética es cortada solamente si la nueva especie formada es débil y ya no adiciona moléculas de monómero.

Las ecuaciones de velocidad serán:

Iniciación

$$v_i = k_i [R^-] [M] \quad (1)$$

$[R^-] = [C]$ = concentración de iniciador monofuncional.

Propagación $v_p = k_p [RM_x^-] [M] \quad (2)$

Terminación $v_t = k_t [RM_x^-] [S] \quad (3)$

$$[S] [RM_x^-] k_t = k_i [R^-] [M]$$

$$\therefore [RM_x^-] = \frac{k_i}{k_t} \frac{[R^-] [M]}{[S]} \quad (4)$$

substituyendo (4) en (2)

$$v_p = \frac{k_i k_p}{k_t} \frac{[R^-][M]^2}{[S]} \quad (5)$$

$$\bar{x}_p = \frac{k_p}{k_t} \frac{[M]}{[S]}$$

\bar{x}_p = Número promedio grado de polimerización.

E. POLIMEROS VIVIENTES.

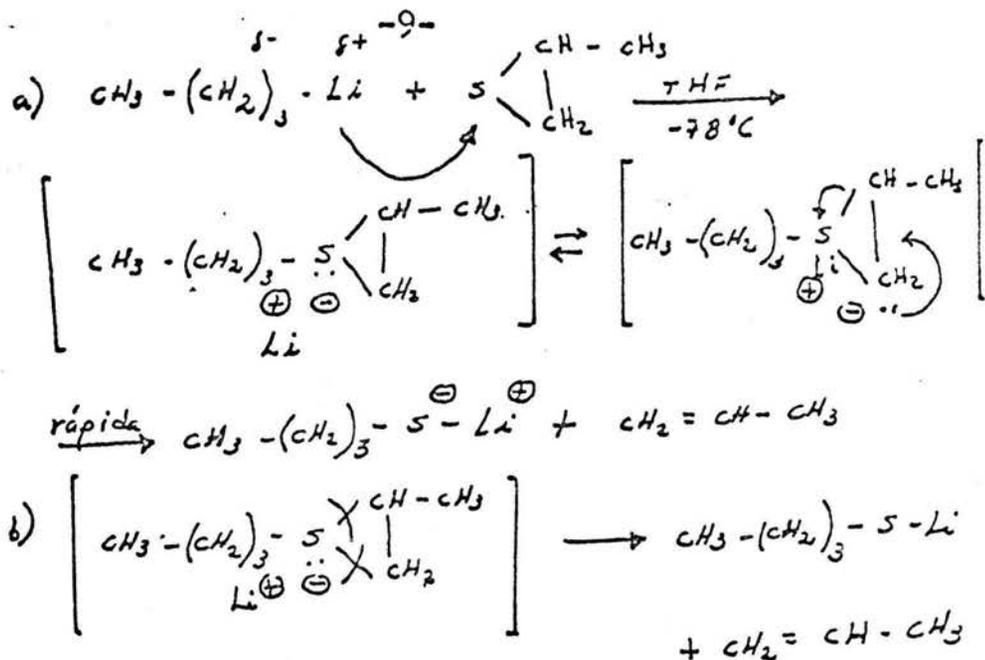
Ya que en la reacción de terminación interviene una molécula nueva que no es esencial en la reacción de polimerización aniónica, si esta sustancia no se hace intervenir y también se evita la presencia de todo material extraño en contacto con los reactivos puede suprimirse el paso final, reacción de terminación, manteniéndose así las cadenas del aducto activas por tiempo indefinido. Así, es posible aumentar el grado de polimerización por la adición de una -- nueva cantidad de monómero.

Por análisis cinético de esta reacción, se ha comprobado que el polímero final presenta una distribución de pesos moleculares muy estrecha, por lo tanto puede considerarse casi monodisperso, lo cual ha sido corroborado por centrifugación de la muestra.⁸

El grado de polimerización de una macromolécula viviente puede ser controlado deteniendo la reacción en el momento deseado, por medio de un agente de terminación en general se usan disolventes con átomos de hidrógeno activos, como el metanol.

F. MECANISMO DE POLIMERIZACION.

Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la polimerización del sulfuro de propileno iniciada por n-butilo de litio en presencia de tetrahidrofurano?



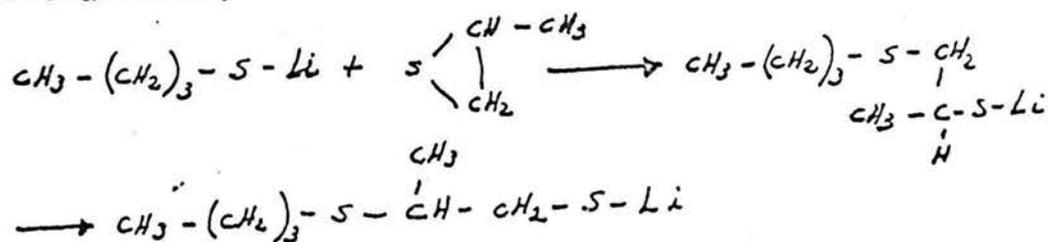
Mecanismo a)

Una molécula de n-butilo de litio parcialmente polarizada ataca al átomo de azufre del heterociclo, lo cual se comprueba por la presencia de azufre en el producto alquil litio. La molécula de intermedio formada sufre un rearrreglo electrónico produciéndose el butil tiolato de litio-1 más una molécula de propeno en una reacción rápida.

Mecanismo b)

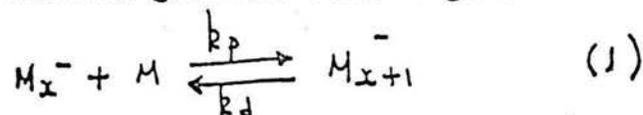
Una vez que el intermedio complejo ha sido formado, se presenta un mecanismo concertado en el cual simultáneamente se deshacen las dos uniones carbono azufre.

El butil tiolato de litio 1 formado es responsable de la reacción de propagación. Este mecanismo predice la formación de un aducto que se propaga monofuncionalmente.



G. TERMODINAMICA DE LA POLIMERIZACION.

Una reacción de polimerización puede expresarse de manera general como sigue:



M = Molécula de monómero

$\text{M}_x^- = \text{M}^*$ = Aducto macromolecular o centro activo en propagación

k_p = Constante de velocidad para la reacción de polimerización.

k_d = Constante de velocidad para la reacción de depolimerización.

Para que esta reacción ocurra deben cumplirse dos condiciones:

- a) Condición termodinámica.- Que el cambio ΔG , para la energía libre de Gibbs de la reacción sea negativo esto es: $\Delta G < 0$
- b) Condición cinética.- Que exista la posibilidad de un cambio de estructura, debido a que el estado de transición requerido es energéticamente accesible.

Así la constante de equilibrio K para el paso determinante de una reacción de polimerización o sea la propagación se puede escribir:

$$K = \frac{[M_{x+1}^*]}{[M_x^*][M]} \quad (2)$$

En el equilibrio podemos expresar el cambio de energía libre normal para la misma reacción como:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

Al trabajar en condiciones ideales reemplazamos K por su valor en función de las concentraciones.

$$\Delta G^\circ = RT \ln \frac{[M_x^*][M]}{[M_{x+1}^*]} \quad (4)$$

Para el caso de polimerizaciones aniónicas en línea de alto vacío y ausencia de terminador la concentración de centros activos $[M_x^*]$ permanece constante pudiendo igualarse las concentraciones $[M_x^*]$ y $[M_{x+1}^*]$ quedando

$$\Delta G^\circ = R \cdot T \ln [M] \quad (5)$$

Si expresamos ahora el cambio ΔG° en términos de entalpía y entropía, podemos escribir:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6)$$

Para el sulfuro de propileno el incremento ΔH_p entalpía de polimerización es negativo, ya que al abrirse el heterociclo de la molécula, sobreviene un desprendimiento de calor al liberarse 20 Kcal/mole debido a la tensión en el anillo.

Sabemos además que las reacciones de polimerización son exo-entrópicas, esto es presentan valores negativos para el incremento ΔS° de entropía de polimerización.

Por tanto un aumento en la temperatura de reacción reduce la posibilidad de ocurrencia de la misma .

Si igualamos las ecuaciones (5) y (6) tenemos:

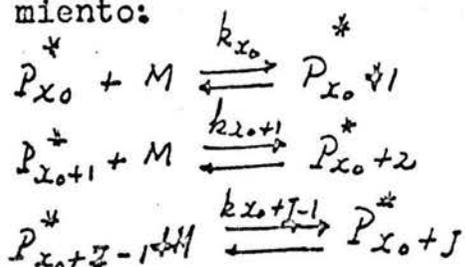
$$R \ln [M] = \frac{\Delta H^\circ}{T} - \Delta S^\circ \quad (7)$$

relacionando así la concentración de monómero en el equilibrio con los cambios entrópico y entálpico de la reacción.

12

Daiton e Ivin hicieron los primeros intentos para aplicar los conceptos termodinámicos a las reacciones de polimerización, en su trabajo ellos establecieron ya que el paso determinante de la reacción, es el de propagación, en el cual la reactividad del aducto M_x^* es independiente del grado de polimerización cuando el peso molecular es elevado.

Para nuestra reacción el aducto permanece activo (polímero viviente) y podemos establecer el siguiente equilibrio entre entidades macromoleculares en crecimiento:



$P_{x_0+j}^*$ = Aducto viviente con x_0+j unidades de monómero

$P_{x_0}^*$ = Aducto viviente más bajo, el cual puede crecer pero no degradarse.

ya que $k_{x_0} = k_{x_0 \pm 1} = k_{x_0+j} = \dots = k_{\infty}$
podemos escribir la concentración del aducto P_{x_0+j}
en términos de la concentración de monómero en equi-
librio y de la concentración $P_{x_0}^*$ así:

$$P_{x_0+j} = P_{x_0}^* (k_{\infty} M_e)^j$$

H. EFECTO DE LA ESTEREOESPECIFICIDAD EN EL EQUILIBRIO MONOMERO-POLIMERO

Cada molecula de monómero adicionada a una cadena en crecimiento la cual presente una estructura al azar puede unirse en forma isotáctica o sindiotáctica, con un incremento de la energía libre asociada con la formación de los enlaces respectivos $-\Delta G_1$ y $-\Delta G_s$.

Si la probabilidad de encontrar un enlace isotáctico en una larga cadena es constante e igual a P (cadena Bernoulli) entonces la energía libre por mole de segmento será

W. H. 15

FALTA
PAGINA

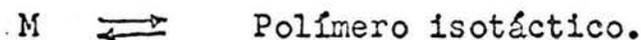
15

$$\Delta G = p \Delta G_i + (1 - p) \Delta G_s = -RT \left\{ p \ln p + (1 - p) \ln (1 - p) \right\}$$

para sistemas en equilibrio debe cumplirse

$$\frac{p}{(1 - p)} = \exp\left(\frac{\Delta G_i - \Delta G_s}{RT}\right)$$

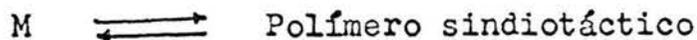
Si el producto es solo isotáctico por restricción cinética, entonces se establece el equilibrio



y la constante K_i estará relacionada solamente con el cambio en la energía libre por la ecuación termodinámica usual

$$-\Delta G_i = RT \ln K_i$$

Si solo es posible la estructura sindiotáctica en la cadena



entonces tendremos que la constante K_s de equilibrio estará dada por

$$-\Delta G_s = RT \ln K_s$$

Para un verdadero equilibrio termodinámico

$$\frac{p}{(1 - p)} = \frac{K_i}{K_s} = \frac{e^{\frac{\Delta G_i}{RT}}}{e^{\frac{\Delta G_s}{RT}}} = e^{\frac{\Delta G_i - \Delta G_s}{RT}}$$

este tratamiento implica que la energía libre de un enlace no está afectada por la naturaleza de los enlaces vecinos.

I. SOLUCIONES DE POLIMEROS

R. L. Scott¹⁴ ha propuesto que la concentración de monómero en equilibrio con su polímero viviente en solución, está controlada por la temperatura del sistema así como también por la naturaleza del disolvente y la concentración del polímero, ya que estos factores modifican las actividades de los componentes del sistema.

Así de acuerdo a la modificación cuantitativa propuesta por Bywater¹⁵, el cambio de energía libre asociado con la transformación de una mol de monómero líquido en polímero sólido está dado por la ecuación.

$$-\Delta G_{L-S} = RT \left\{ \ln a_p - \ln a_M \right\} \quad (1)$$

Las actividades a_p y a_M se refieren al monómero líquido y al polímero sólido en sus estados normales respectivos.

FALTA
PAGINAS

18

I. SEPARACIÓN POR PESOS MOLECULARES

La solubilidad de una macromolécula en un disolvente dado puede variarse ya sea:

- a) por adición de un no-disolvente
- b) por una variación en la temperatura del sistema.

Si los dos factores se combinan, se alcanzarán unas condiciones para las cuales, el polímero ya no es soluble en ese sistema, separándose en una nueva fase. Si la muestra macromolecular estudiada está constituida por un amplio rango de pesos moleculares, esta puede ser fraccionada variando composición y temperatura del sistema, obteniéndose así, mezclas de estrecha distribución molecular que pueden considerarse como formadas por un solo componente.

La máxima temperatura a la cual coexisten en equilibrio la mezcla macromolecular y el disolvente esco-

gido no es en general un verdadero punto crítico. Así su localización depende de la distribución de pesos moleculares, así como también de la composición de las dos fases en equilibrio a una temperatura un poco inferior a la crítica.

Al emplear un no-disolvente para provocar la separación, el sistema queda constituido por tres componentes: polímero, disolvente y no disolvente, por tanto debe emplearse un diagrama ternario triangular para representarlo convenientemente.

Cuando el sistema se separa en dos fases completamente líquidas, una de ellas es muy rica en polímero y además, si el peso molecular de la macromolécula estudiada es mayor de 1×10^4 , la separación en dos fases líquidas ocurre a una temperatura un poco inferior a la temperatura θ . La temperatura θ puede definirse como aquella para la cual el cociente π/c es independiente de la concentración en un -

amplio rango.

Para un sistema disolvente-no disolvente-polímero deben cumplirse tres condiciones en el equilibrio, ellas son:

$$\mu_1 = \mu_1^0 \quad (1)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 \quad (2)$$

$$\mu_3 = \mu_3^0 \quad (3)$$

esto es, los potenciales químicos de los tres componentes deben ser iguales en las dos fases. Usando las ecuaciones generalizadas para calcular el cambio en la entropía de mezcla y el calor de mezcla en un sistema con varios componentes:

$$\Delta S_M^* = -k \sum n_i \ln \phi_i \quad (4)$$

$$\Delta H_M^* = z \sum_{i < j} x_i n_i \phi_i^0 \Delta w_{ij} = kT \sum_{i < j} n_i \phi_j^0 \chi_{ij} \quad (5)$$

en estas dos ecuaciones las sumas incluyen a todos los pares de especies diferentes; como nuestro sistema consta de tres componentes tendremos que el cambio en la energía libre de mezcla será:

$$\Delta G_M^* = \Delta H_M^* - \Delta S_M^*$$

$$\Delta G_M^* = kT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3] \quad (6)$$

diferenciando la última ecuación con respecto a n_1 , n_2 , n_3 obtenemos las ecuaciones para los potenciales respectivos

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT [\ln \phi_1 + (1 - \phi_1) - \phi_2 (x_1/x_2) - \phi_3 (x_1/x_3) + (\chi_{12} \phi_2 + \chi_{13} \phi_3) (\phi_2 + \phi_3) - \chi_{23} (x_1/x_2) \phi_2 \phi_3] \quad (7)$$

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT [\ln \phi_2 + (1 - \phi_2) - \phi_1 (x_2/x_1) - \phi_3 (x_2/x_3) + (\chi_{21} \phi_1 + \chi_{23} \phi_3) - \chi_{13} (x_2/x_1) \phi_1 \phi_3] \quad (8)$$

$$\mu_3 - \mu_3^0 = RT [\ln \phi_3 + (1 - \phi_3) - \phi_1 (x_3/x_1) - \phi_2 (x_3/x_2) + (\chi_{31} \phi_1 + \chi_{32} \phi_2) (\phi_1 + \phi_2) - \chi_{12} (x_3/x_1) \phi_1 \phi_2] \quad (9)$$

x_1 , x_2 y x_3 representan el número de segmentos por molécula de la especie respectiva, χ_{ij} representa en general un parámetro de interacción entre los componentes i, j del sistema.

$$\chi_{ij} = \frac{z \Delta w_{ij} \chi_i}{kT} \quad ; \quad \Delta w_{ij} \equiv \Delta w_{ji}$$

este parámetro de interacción puede tomar valores muy altos para las especies macromoleculares ya que es proporcional al tamaño molecular de la especie i . Puede usarse también la expresión χ_{ij}/x_i , parámetro de interacción por segmento.

Los seis parámetros de interacción χ_{ij} para un sistema de tres componentes se reducen a tres solamente los cuales son independientes y cumplen con la relación:

$$\chi_{ji} = \chi_{ij} (x_j/x_i) = \chi_{ij} (\phi^j/\phi_i)$$

ϕ_i y ϕ_j son volúmenes molares de las especies i , j .
Para un solvente de bajo peso molecular $x_i = 1$.

Expresando el potencial químico por medio de las ecuaciones (7)(8)(9) y substituyéndolas en aquellas que establecen la condición de equilibrio, obtenemos tres ecuaciones simultáneas con cuatro concentraciones variables e independientes, esto es dos para cada fase. Ya que debe cumplirse también que:

$$v_1 \approx v_2 + v_3 = 1 \quad \text{Fase diluida}$$
$$v'_1 + v'_2 + v'_3 = 1 \quad \text{Fase concentrada}$$

Entonces si una de las cuatro variables independientes es especificada, el resto puede obtenerse usando las tres ecuaciones de equilibrio. Estas ecuaciones no pueden resolverse explícitamente, por lo tanto deben emplearse métodos numéricos para conocer las concentraciones restantes en el equilibrio,

J. FUNCIONES TERMODINAMICAS Y ESTRUCTURA MACROMOLECULAR.

La teoría estadística de las cadenas poliméricas, está basada en conceptos confiables relacionados con la estructura química macromolecular, así como también con las propiedades de las uniones químicas que presenta el polímero. La mayoría de las ideas sobre estructura han sido confirmadas usando métodos fisico-químicos, principalmente espectroscópicos.

Comparando los valores experimentales de las cantidades termodinámicas, con sus correspondientes valores teóricos de la Termodinámica Estadística, es posible afirmar que la rotación interna de las macromoléculas no es completamente libre, debiéndose reconocer que la interacción entre sus diferentes partes favorecen solo determinados ángulos durante la rotación.¹⁶

Actualmente es posible relacionar datos espectroscópicos (espectros de rotación y vibración) por medio de el teorema de Nernst, para calcular entropías y capacidades caloríficas de gases.

Considerando despreciables las interacciones entre vibraciones y rotaciones de una molécula, la función de partición para un gas puede representarse como el producto de las funciones de partición: translacional rotacional y vibracional:

$$Q = Q_{\text{trans}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vibr}} \quad (1)$$

para calcular la función de partición translacional usamos la ecuación:

$$Q_{trans} = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = 1.87936 \times 10^{20} V M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

en la cual

m = masa de la molécula

M = Peso molecular

V = Volumen ocupado por la masa

Para moléculas diatómicas y poliatómicas lineales la función de partición rotacional se expresa como:

$$Q_{rot} = \sum_J^{\infty} (2J+1) e^{-BJ(J+1) \frac{hc}{kT}} \quad (3)$$

siendo J = Número cuantico rotacional.

la suma se calcula desde cero hasta infinito. B es la constante rotacional que está relacionada con el momento de inercia de la molécula, por medio de la expresión:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

cuando la constante rotacional B es pequeña y se trabaja a altas temperaturas, la suma de la ecuación (3) puede ser reemplazada por una integral.

$$Q_{rot} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\left(\frac{Bhc}{KT}\right) [J(J+1)]} dJ \quad (4)$$

$$= \frac{KT}{hcb} = \frac{8\pi^2 KT I}{h^2} = 0.6951 \frac{T}{B}$$

Para moléculas con simetría esférica, como la de SF₆ usamos la ecuación:

$$Q_{rot} = 8\pi \left(\frac{2\pi KT I}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

con $I_1 = I_2 = I_3$

Si al rotar a la molécula en estudio, ciertas posiciones resultan idénticas, su función de partición rotacional verdadera será igual a la función de partición tradicional dividida entre σ , número de simetría, que es igual al número de posiciones indistinguibles que la molécula presenta al rotar 360°.

$$Q_{rot} = \frac{Q'_{rot}}{\sigma}$$

Para moléculas lineales simétricas del tipo HC≡CH $\sigma=2$, si la molécula es asimétrica como el HCl tendremos $\sigma=1$, el mayor valor observado para σ es 24 para moléculas con simetría octahedral.

Pasemos ahora a la ecuación que nos permite calcular la función de partición vibracional

$$Q_{vibr} = \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\nu_i hc / K T} \right)^{-1} \quad (6)$$

ν_i = frecuencia normal de vibración en cm^{-1}

La función de partición vibracional es por tanto el producto para todos los modos de vibración presentes en la molécula.

¹⁶
Mayer, Kassel y Gordon han tomado en cuenta el efecto de interacción de las vibraciones y rotaciones de las moléculas, así como también la no armonicidad modificando las ecuaciones antes presentadas.

Por tanto la función de partición de un gas puede -- ser calculada, si se conocen sus momentos de inercia I , el grupo de simetría al que pertenece σ y los modos de vibración de la molécula. Las funciones termodinámicas se obtienen usando el valor apropiado de -- la función de partición total Q .

Como la Energía Interna de una mole de gas está dada en función de la Q por:

$$E^{\circ} = E_0^{\circ} + R T^2 \frac{d}{dT} \ln Q \quad (7)$$

E_0° es la energía de vibración cero dada por la expresión:

$$E_0^{\circ} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h c \nu_i}{2} \quad (8)$$

Usando la ecuación de definición para la entalpía

$$H^{\circ} = E^{\circ} + P V \quad (9)$$

sustituyendo la ecuación (8) en la (9)

$$H^{\circ} = E_0^{\circ} + R T^2 \frac{d}{dT} \ln Q \quad (10)$$

y la capacidad calorífica puede obtenerse derivando respecto a T la ecuación (11)

$$d H = C_p d T \quad (11)$$

$$\frac{d H}{dT} = C_p = R + 2 R T \frac{d}{dT} \ln Q + R T^2 \frac{d^2}{dT^2} \ln Q \quad (12)$$

Los materiales poliméricos pueden presentarse en tres estados diferentes, dependiendo de las condiciones externas de presión y temperatura a las que se encuentran sometidos.

A temperaturas bajas los materiales poliméricos amorfos son quebradizos y no resisten grandes deformaciones, a este estado se le conoce como estado vítreo. Para temperaturas mayores que T_g temperatura de transición vítrea, la cual es característica de cada polímero y dependiente de la historia térmica del material, el material pasa al estado viscoelástico. Finalmente a temperaturas superiores a la temperatura de flujo T_m también llamada temperatura de fusión los polímeros presentan propiedades de un líquido viscoso, estado viscofluido.

Estos tres estados son característicos en macromoléculas lineales, si se presentan puentes entre las cadenas nuevas propiedades serán exhibidas por el material.

II PARTE EXPERIMENTAL.

A. POLIMERIZACION.

MUESTRA PSPA .- La muestra PSPA (polisulfuro de propileno aniónico) fué polimerizada siguiendo la técnica descrita en la referencia 17, en una línea para alto vacío, se inició la reacción por medio de n-butilo - de litio.

MUESTRA P¹⁸SPC.- Se polimerizó monómero de sulfuro de propileno Q.P. (Aldrich Co.) iniciando la reacción con tartrato de cadmio Q.P. (K and K Laboratories) La relación monómero iniciador en peso fué 5 a 0.6 - la mezcla reaccionante se mantuvo agitada por 8 días por medio de un dispositivo magnético, manteniendo a todo el sistema de polimerización en masa a temperatura ambiente.

A medida que la polimerización avanza, la viscosidad de la mezcla aumenta considerablemente hasta llegar a formarse un gel banquesino. El polímero se encuentra mezclado con el exceso de tartrato de cadmio que

se usó como iniciador. En 100 ml. de disolvente tetra hidrofurano Q.P. (Merk) fué disuelto el polímero con el objeto de separarlo de los restos de iniciador - por contrifugación. La solución fué centrifugada a - 2 500 rpm y 10°C , manteniendo estas condiciones por catorce horas en cuarto frio. Al finalizar el proceso de separación, el tartrato de cadmio en exceso se precipitó completamente y fué separado del producto - por decantación.

B. SECADO.

Para eliminar al disolvente residual que contaminaba al polisulfuro de propileno, la muestra fué secada - en una estufa de vacío a 30°C por cinco días, manteniéndola después en refrigeración continua para evitar oxidaciones.

C. SEPARACION¹⁹.

Se usó el método de disolvente no disolvente a 70°C, con el propósito de obtener fracciones macromoleculares monodispersas y con el mismo grado de cristalinidad. 10 g de polímero fueron disueltos en tolueno destilado aforando a 100 ml.

La muestra se colocó en un separador a temperatura constante (70°C) como se vé en la figura No 1 y por medio de una pequeña bureta graduada de 10 ml , se adicionaron cantidades conocidas del no solvente, - iso-octano grado espectro (Merck) .

La adición se hizo gota a gota hasta que la solución se torno ligeramente turbia, mientras tanto toda la solución se mantuvo vigorosamente agitada por medio de una media luna de teflón.

Al aparecer la primera turbidez se suspendió la agitación en el separador, manteniendo en reposo la muestra por tres horas. Al terminar el período de reposo se adicionaron algunas gotas más de iso-octano hasta turbidez total manteniendo agitada a la muestra. Entonces se aumentó la temperatura del sistema en un grado cada hora, hasta alcanzar la temperatura de 75°C , a esta temperatura la solución polimérica recobra su aspecto transparente por redisolución del polímero

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La muestra se colocó en un separador a temperatura constante (70°C) como se vé en la figura No 1 y por medio de una pequeña bureta graduada de 10 ml , se adicionaron cantidades conocidas del no solvente, - iso-octano grado espectro (Merck) .

La adición se hizo gota a gota hasta que la solución se torno ligeramente turbia, mientras tanto toda la solución se mantuvo vigorosamente agitada por medio de una media luna de teflón.

Al aparecer la primera turbidez se suspendió la agitación en el separador, manteniendo en reposo la muestra por tres horas. Al terminar el período de reposo se adicionaron algunas gotas más de iso-octano hasta turbidez total manteniendo agitada a la muestra. Entonces se aumentó la temperatura del sistema en un grado cada hora, hasta alcanzar la temperatura de 75°C , a esta temperatura la solución polimérica recobra su aspecto transparente por redisolución del polímero

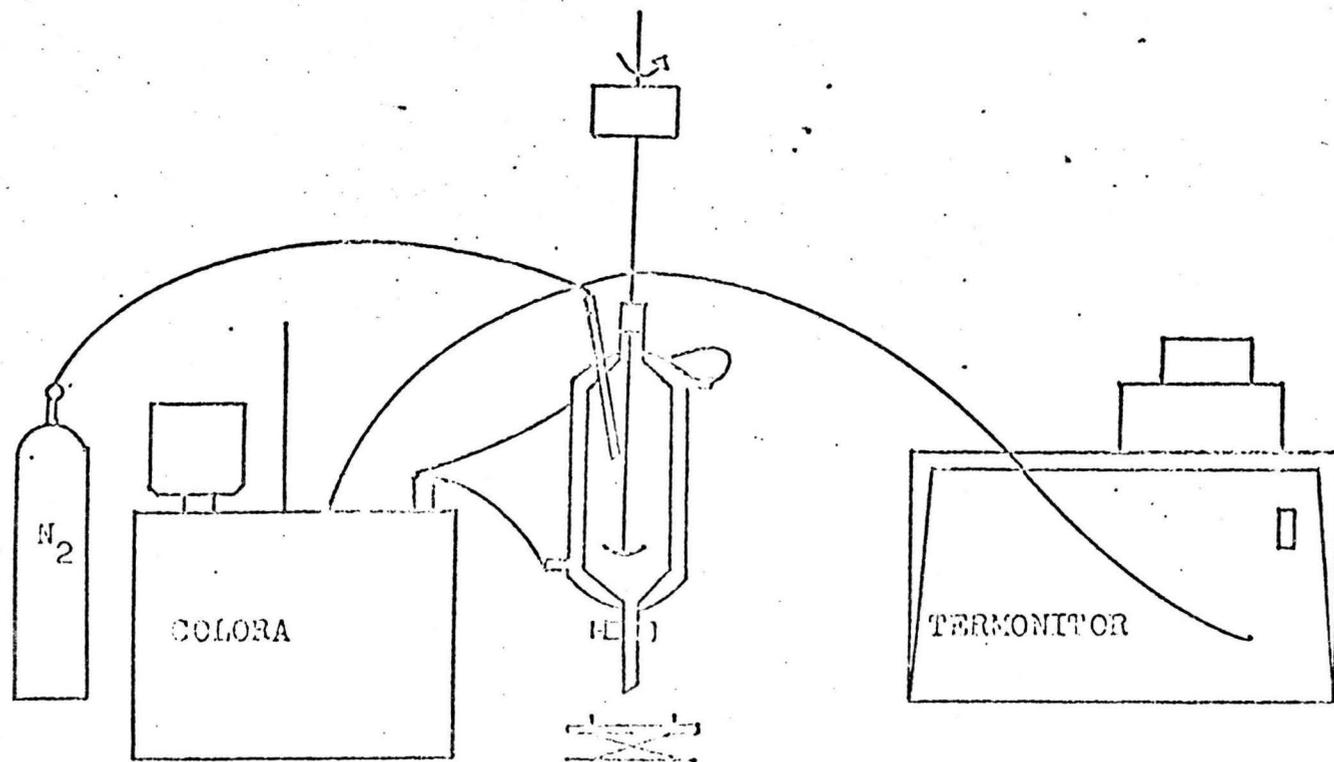


FIG. 1 FRACCIONEOR A TEMPERATURA CONSTANTIS.

La desaparición de la turbidez puede presentarse - antes de alcanzar los 75°C .

Después se inició un enfriamiento lento controlado a 0.5°C por hora, regresando nuevamente a la temperatura inicial. Se usó una velocidad de agitación-baja en este paso. El sistema se mantuvo por 15 -- horas a 70°C .

El mismo proceso se llevó a cabo tres veces más -- siguiendo la misma técnica, paso a paso hasta obtener las fracciones: M_6F_2 , M_6F_3 y M_6F_4 . El resto de la solución se sometió a destilación al vacío para eliminar al disolvente y al no disolvente. El - polímero sólido que quedó adherido a las paredes - del matrás, se disolvió entonces en 50 ml de tolueno destilado y se llevó a la estufa de vacío para obtenerlo completamente seco.

A continuación se muestran los valores obtenidos en la separación de la muestra M_6F_{15} , separada a 70°C .

TABLA No. 1

Fracción No.	ml iso-octano	Peso en mg	P.M.(GPC)
1	60.1	248	26×10^3
2	45.8	152	25×10^3
3	12.1	184	22.5×10^3
4	12.0	918	19×10^3
5	-	resto	26×10^3
Muestra PSPA	-	-	300×10^3

Las fracciones 1 a 5 fueron secadas en estufa de vacío por cinco días, hasta obtenerlas libres completamente de solvente.

D CARACTERIZACION

ESPECTROSCOPIA INFRAROJA,^{20,21} - Se empleó un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 501, usando expansión 1X y tiempo de barrido 32. La muestra fué corrida en película, la cual se preparó por evaporación de una solución de tolueno de concentración conocida, controlando la temperatura y el tiempo de secado.

En los espectros obtenidos se observaron variaciones en los picos que se encuentran a 1445 y 840 cm^{-1} , - las diferencias en las intensidades son atribuidas a la cristalinidad que cada fracción tiene, a mayor -- cristalinidad corresponde también una mayor intensidad de los picos.

Hay también diferencias en los picos que se encuentran a a 850, 830 y 810 cm^{-1} explicables en función de la cristalinidad de las muestras.

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad	Asignación
2945	F	-CH ₃ -
2900	F	-CH ₂ -
2850	F	-CH ₂ -
2710	D	-S-CH ₂ -
1445	F	-CH ₂ -
1370	F	C-H
840	D	C-S
830	D	C-S
810	D	C-S

Gel Permeation Chromatography G. P. C. .- Se prepararon soluciones de concentración 2.5 g/l y fueron inyectadas al aparato de cromatografía líquida -- ALC/GPC modelo 502 de Waters, usando un volumen de elución igual a 103 ml., una columna de 3/8 " de diámetro interno y 4 ft. de largo empacada con poliestireno reticulado. Velocidad de carta, en el registrador 0.5 in/min. Los pesos moleculares están reportados reportados en la tabla I.

E CALORIMETRIA ^{22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30}

Las capacidades caloríficas de las muestras fueron determinadas usando el calorímetro diferencial modelo IB de Perkin Elmer, el cual trabaja en el rango de temperatura de -100 a 500°C.

Las muestras usadas fueron de 15 mg. \pm 3 mg. y fueron pesadas en una balanza eléctrica Cahn, para obtener picos con buena resolución es necesario que el área de contacto entre platillo y muestra sea máxima, para lo

grarlo, al pesar la muestra esta debe ser colocada en el centro del platillo extendiéndola sin llegar a tocar las paredes del mismo.

A continuación se presenta un cálculo detallado de la capacidad calorífica a presión constante para la muestra MgF_3 , obtenida a $70^{\circ}C$.

Capacidad calorífica C_p a $224^{\circ}K$.

Condiciones de operación del aparato:

Rando $R = 4$ milicalorías/seg .

Velocidad de calentamiento = $4^{\circ}C / \text{min}$

Velocidad de carta = 0.5 in/min

Peso de la muestra = 16.560 mg

Desviación de la plumilla sin muestra = 0 milicalorías

$$dH / dT = m T C_p$$

$$C_p = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{m T} = \frac{0.220 \times 74.13}{16.560 \times 0.666} \quad \text{cal/}^{\circ}C \text{ mole}$$

$$dH / dt = (\text{Desviación con muestra} - \text{Desviación sin muestra}) \cdot 0.04 = \text{milicalorías/seg}$$

$$C_p = 14.4550 \text{ cal/}^{\circ}C \text{ mole}$$

Los valores de las capacidades caloríficas fueron graficados contra temperatura observándose un brusco cambio al alcanzarse la temperatura de transición vítrea.

Las variaciones entre las muestras pueden apreciarse en las gráficas.

De las gráficas puede apreciarse que las capacidades caloríficas varían linealmente, en pequeños rangos de temperatura. Para obtener las ecuaciones que describen este comportamiento se seleccionaron intervalos de 20°K , a partir de 224°K .

Se usó el programa FORTRAN REGLIN/QUIM (0002309) AG05, obteniéndose las rectas de correlación que a continuación se presentan.

1 No.	2 T °K	3 D/M	4 dH/dt cal/seg	5 Peso M mg	6 V. C. °C/seg	7 P.M. g/gmole
1	224	5.5	0.220	0.0130	0.1950	14.4550
2	225	5.7	0.228	0.0140	0.2100	15.5670
3	226	5.8	0.232	0.0140	0.2102	15.5821
4	227	6.6	0.264	0.0160	0.2400	17.7910
5	228	6.8	0.272	0.0164	0.2462	18.2500
6	229	7.1	0.2840	0.0171	0.2568	19.0366
7	233	8.5	0.340	0.0205	0.3078	22.8172
8	238	8.5	0.340	0.0205	0.3078	22.8172
9	243	8.5	0.340	0.0205	0.3078	22.8172
10	248	8.51	0.3404	0.0206	0.3093	22.9284
11	253	8.70	0.3480	0.0210	0.3153	23.3732
12	258	9.00	0.3600	0.0217	0.3258	24.1516
13	263	9.01	0.3604	0.0218	0.3273	24.2627
14	268	9.02	0.3608	0.0218	0.3273	24.2628
15	273	9.05	0.3620	0.0219	0.3288	24.3739
16	278	9.06	0.3624	0.0219	0.3288	24.3739
17	283	9.08	0.3632	0.02193	0.3293	24.4116
18	288	9.10	0.3640	0.0220	0.3303	24.4851
19	293	9.20	0.3680	0.0222	0.3333	24.7075

1 No	2 T °K	3 D/M	4 dH/dT cal/seg	5 Peso M mg	6 V.C. °C/seg	7 P.M. g/gmole
20	298	9.21	0.3684	0.0222	0.3333	24.7075
21	303	9.21	0.3684	0.0222	0.3333	24.7075
22	308	9.21	0.3684	0.0222	0.3333	24.7075
23	313	9.21	0.3684	0.0222	0.3333	24.7075
24	318	9.21	0.3684	0.0222	0.3333	24.7075
25	323	9.22	0.3688	0.0223	0.33483	24.8213
26	328	9.224	0.3689	0.0223	0.33483	24.8213
27	333	9.224	0.3689	0.0223	0.33483	24.8213
28	338	9.224	0.3689	0.0223	0.33483	24.8213
29	343	9.224	0.3689	0.0223	0.33483	24.8213
30	348	9.224	0.3689	0.0223	0.33483	24.8213
31	353	9.300	0.3720	0.02246	0.33729	25.0030
32	358	9.400	0.3760	0.0227	0.34080	25.2635
33	363	9.450	0.3780	0.0228	0.3423	25.3740
34	368	9.500	0.3800	0.0229	0.3438	25.4859
35	373	9.550	0.3820	0.0231	0.3468	25.7080
36	378	9.600	0.3840	0.0232	0.3483	25.8190
37	383	9.900	0.3960	0.0239	0.3589	26.6053
38	388	9.900	0.3960	0.0239	0.3589	26.6053
39	393	9.910	0.3964	0.0239	0.3589	26.6053
40	398	10.000	0.4000	0.0242	0.3694	26.9380

MUESTRA PSPA
RANGO DE
TEMPERATURA

ECUACION

COEFICIENTE
DE CORRELACION

223-247	$Y=0.1852 X - 24.1922$	0.9418
248-272	$Y=0.0148 X + 16.9880$	0.9864
273-293	$Y=0.0859 X + 2.6003$	0.9416
294-313	$Y=0.1206 X + 12.8153$	0.9632
314-333	$Y=0.0570 X + 7.2436$	0.9911
334-353	$Y=0.1378 X - 19.7714$	0.9252
354-373	$Y=0.0979 X - 5.5509$	0.9377
374-393	$Y=0.0259 X + 21.1170$	0.9056

MUESTRA PSPC

223-247	$Y=0.2671 X + 42.5051$	0.8875
248-272	$Y=0.0382 X + 12.4840$	0.9699
273-293	$Y=0.0400 X + 12.4425$	0.8558
294-313	$Y=0.0290 X + 15.6077$	0.9499
314-333	$Y=0.0160 X + 19.5341$	0.9720
334-353	$Y=0.0811 X - 2.0674$	0.9979
354-373	$Y=0.0397 X - 12.6031$	0.9872
374-393	$Y=0.2134 X - 52.0863$	0.9902

MUESTRA M ₆ F ₁ RANGO DE TEMPERATURA	ECUACION	COEFICIENTE DE CORRELACION
223-247	$Y=0.3176 X - 56.3176$	0.8359
248-272	$Y=0.0110 X + 19.9820$	0.9698
273-293	$Y=0.0055 X + 21.4393$	0.9425
294-313	$Y=0.0037 X + 21.1088$	0.9685
314-333	$Y=0.1391 X + 20.2724$	0.9762
334-353	$Y=0.0683 X + 3.3767$	0.5807
354-373	$Y=0.0860 X - 2.9418$	0.9737
374-393	$Y=0.1018 X - 9.0289$	0.9426

MUESTRA M ₆ F ₂		
223-247	$Y=0.3276 X - 56.3176$	0.8359
248-272	$Y=0.0105 X + 20.1272$	0.9594
273-293	$Y=0.0054 X + 21.4673$	0.9419
294-313	$Y=0.0068 X + 21.0804$	0.9709
314-333	$Y=0.0808 X - 2.4009$	0.9643
334-353	$Y=0.1335 X - 20.1476$	0.9889
354-373	$Y=0.0400 X + 13.6776$	0.6397
374-393	$Y=0.0475 X + 10.4527$	0.8723

MUESTRA M₆ F₃
RANGO DE
TEMPERATURA

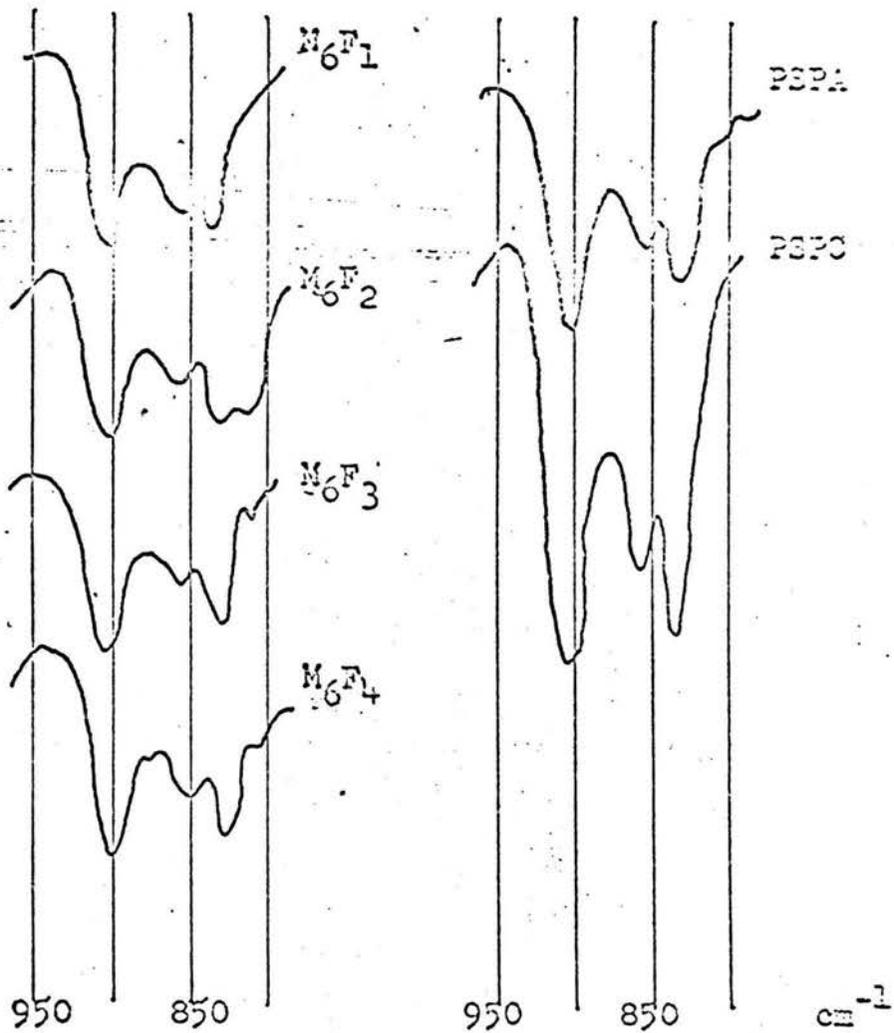
ECUACION

COEFICIENTE
DE CORRELACION

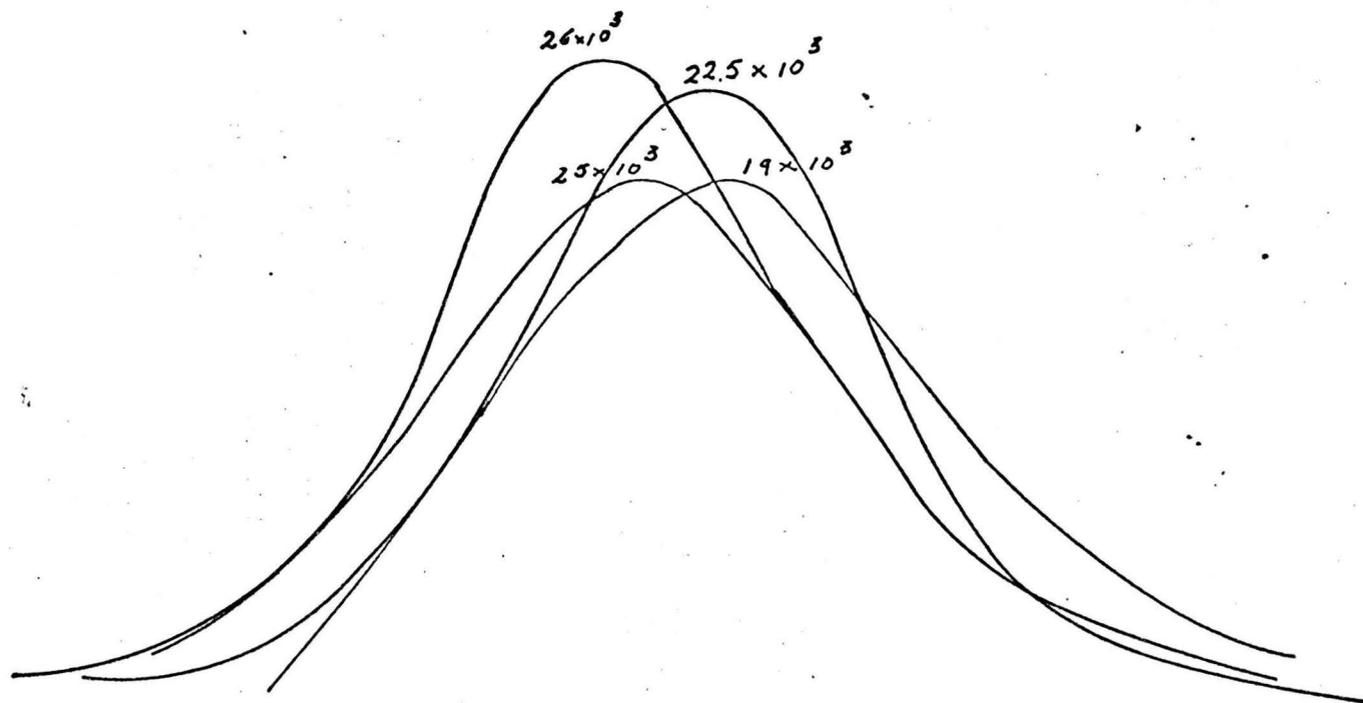
223-247	$Y=0.3306 X - 57.0346$	0.8370
248-272	$Y=0.0659 X + 6.6772$	0.9523
273-293	$Y=0.0132 X + 20.7245$	0.9197
294-313	$Y=0.0074 X + 22.4763$	0.9756
314-333	$Y=0.0034 X + 23.7150$	0.8875
334-353	$Y=0.0068 X + 22.5369$	0.8497
354-373	$Y=0.0412 X + 10.4109$	0.9460
374-393	$Y=0.0583 X + 3.9120$	0.9536

MUESTRA M₆ F₄

223-247	$Y=0.3022 X - 50.6202$	0.8208
248-272	$Y=(0.1878 \times 10^{-8}) X + 22.1$	1.0000
273-293	$Y=(0.3774 \times 10^{-8}) X + 22.1$	1.0000
294-313	$Y=(0.2294 \times 10^{-8}) X + 22.1$	1.0000
313-333	$Y=0.0107 X + 18.6787$	0.9022
334-353	$Y=0.0244 X + 14.2116$	0.8138
354-373	$Y=0.0979 X - 12.0799$	0.8987
374-393	$Y=0.0357 X + 11.8632$	0.9882



Espectros de infrarojo para las fracciones M_6F_1 a M_6F_4 , PSPA y PSPC. Bandas entre 950 - 800 cm^{-1}



G.P.C. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES MUESTRA P5PC.

32

30

28

26

24

22

20

18

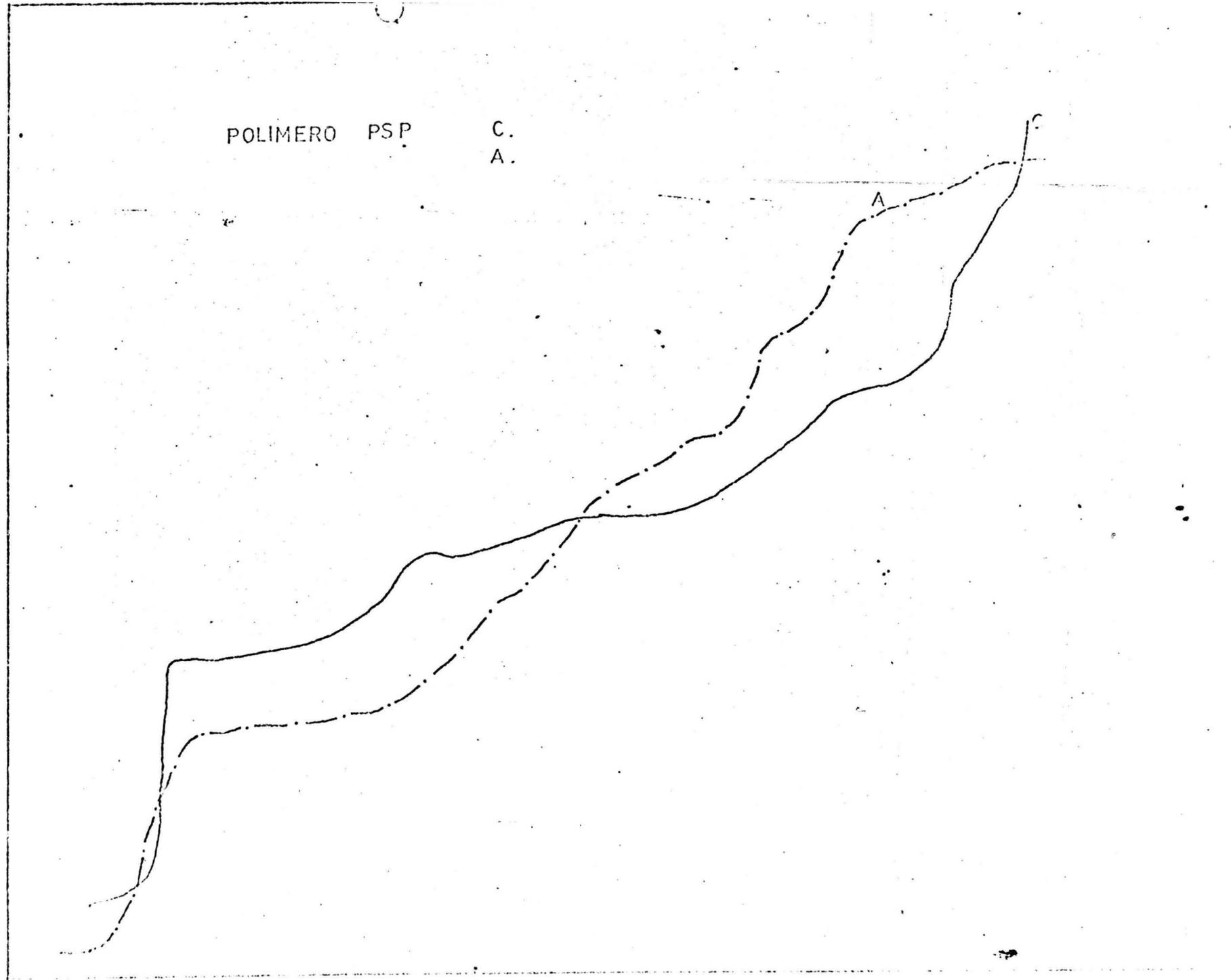
16

POLIMERO PSP
C.
A.

A

7 6 5 4 3 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

$\times 10^3$ °C



Cp

()

32

PSP - COORDINACION

M₆F₁

30

TEMPERATURA SEPARACION 70°C

28

26

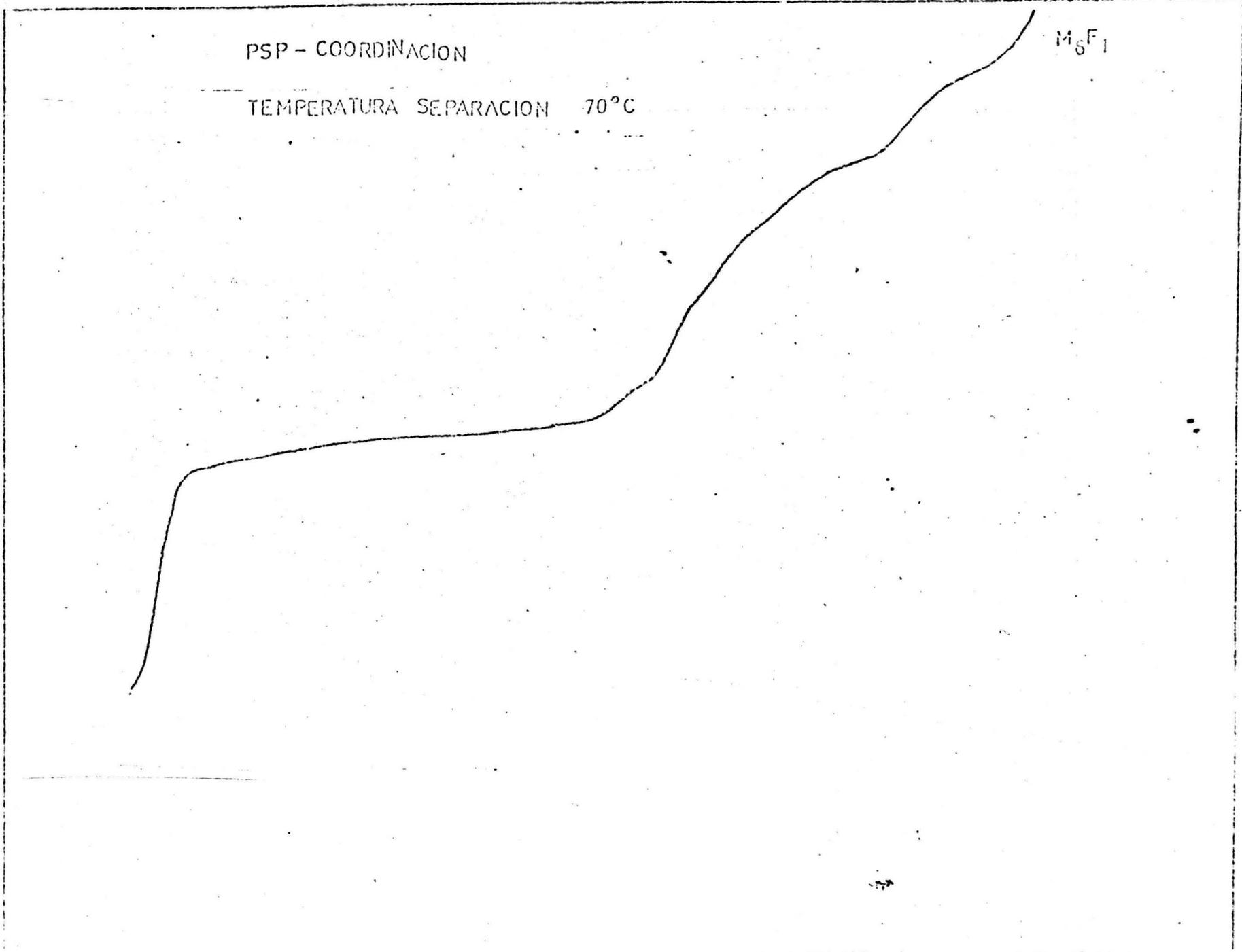
24

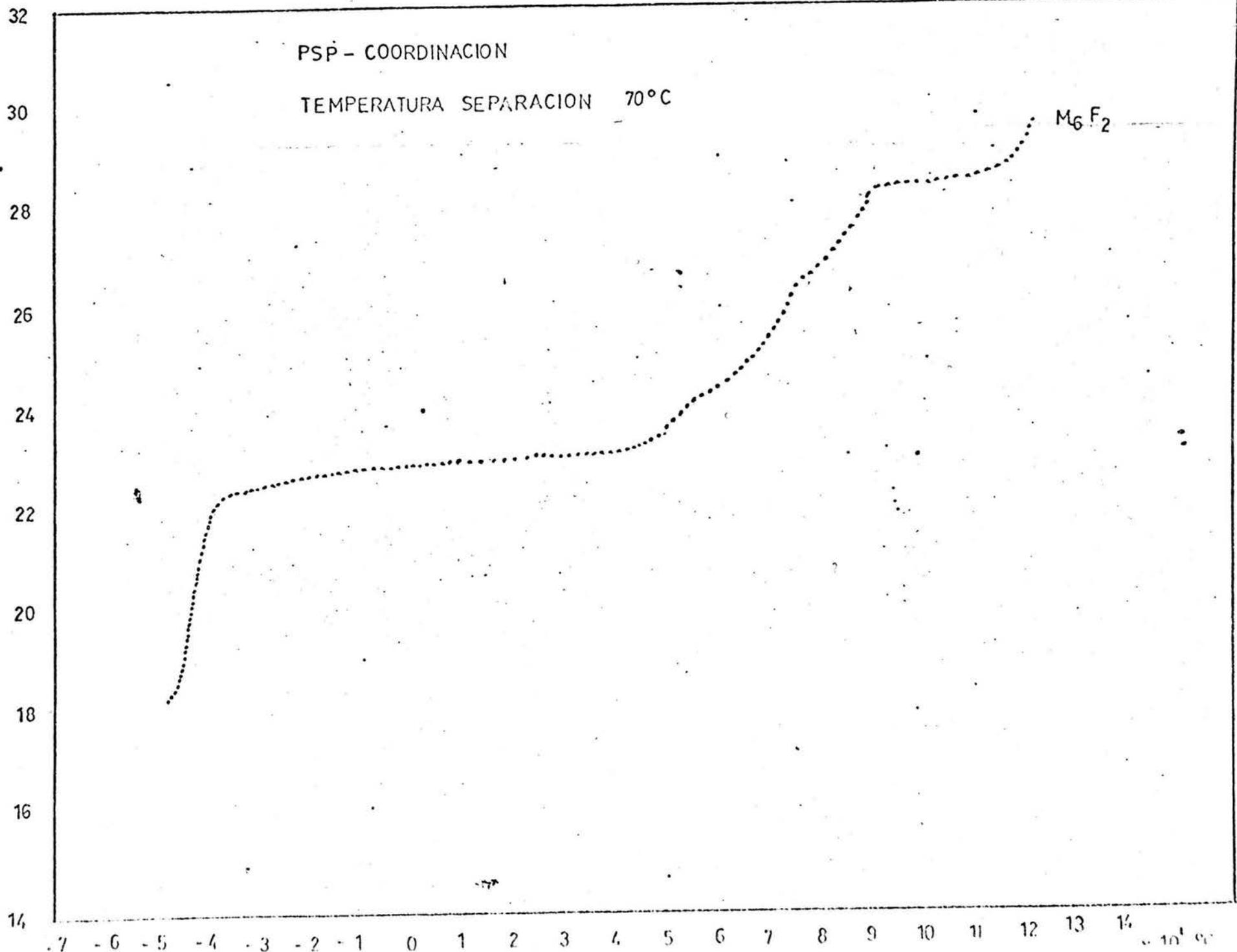
22

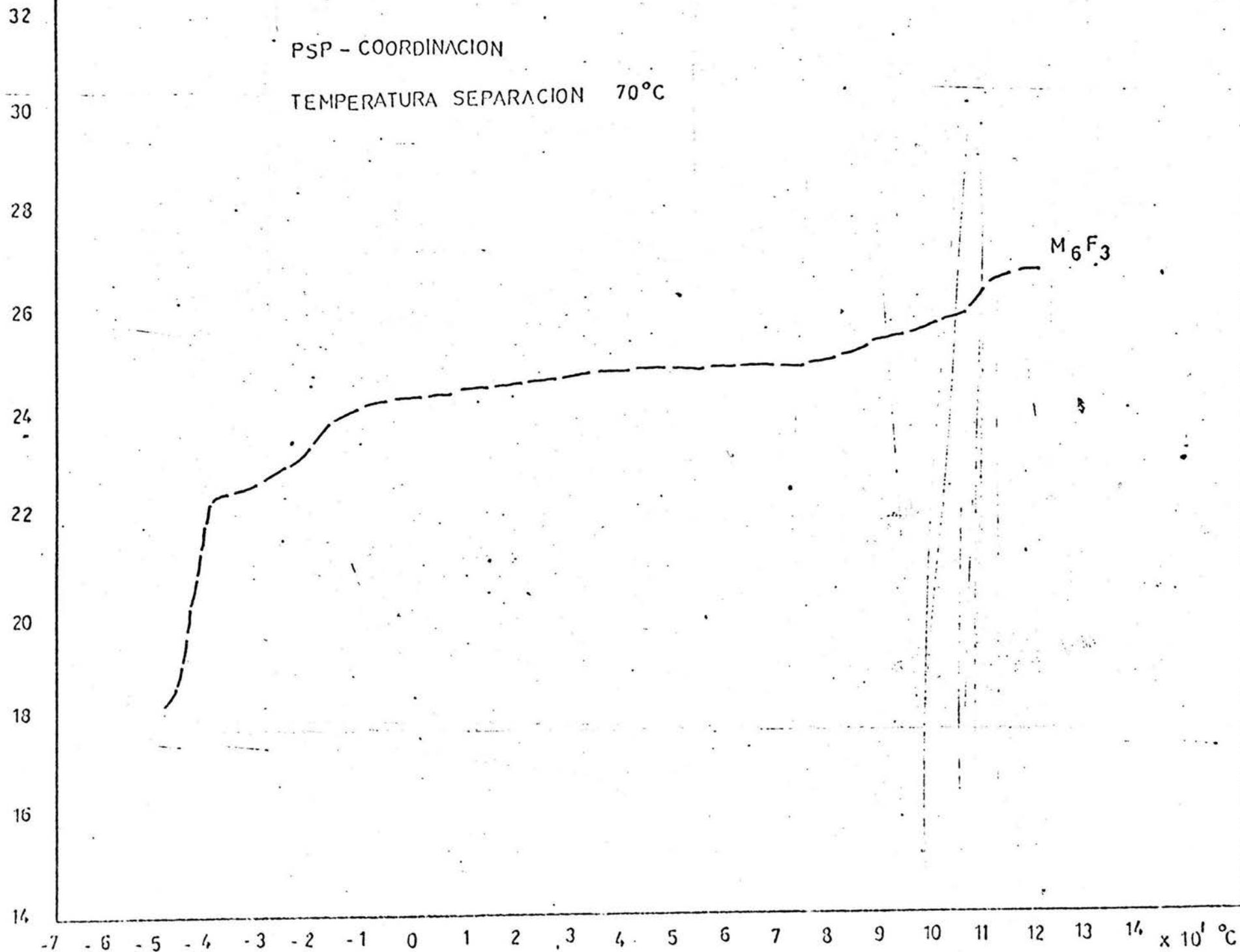
20

18

16







32

PSP - COORDINACION

30

TEMPERATURA SEPARACION 70°C

28

26

M₆F₄

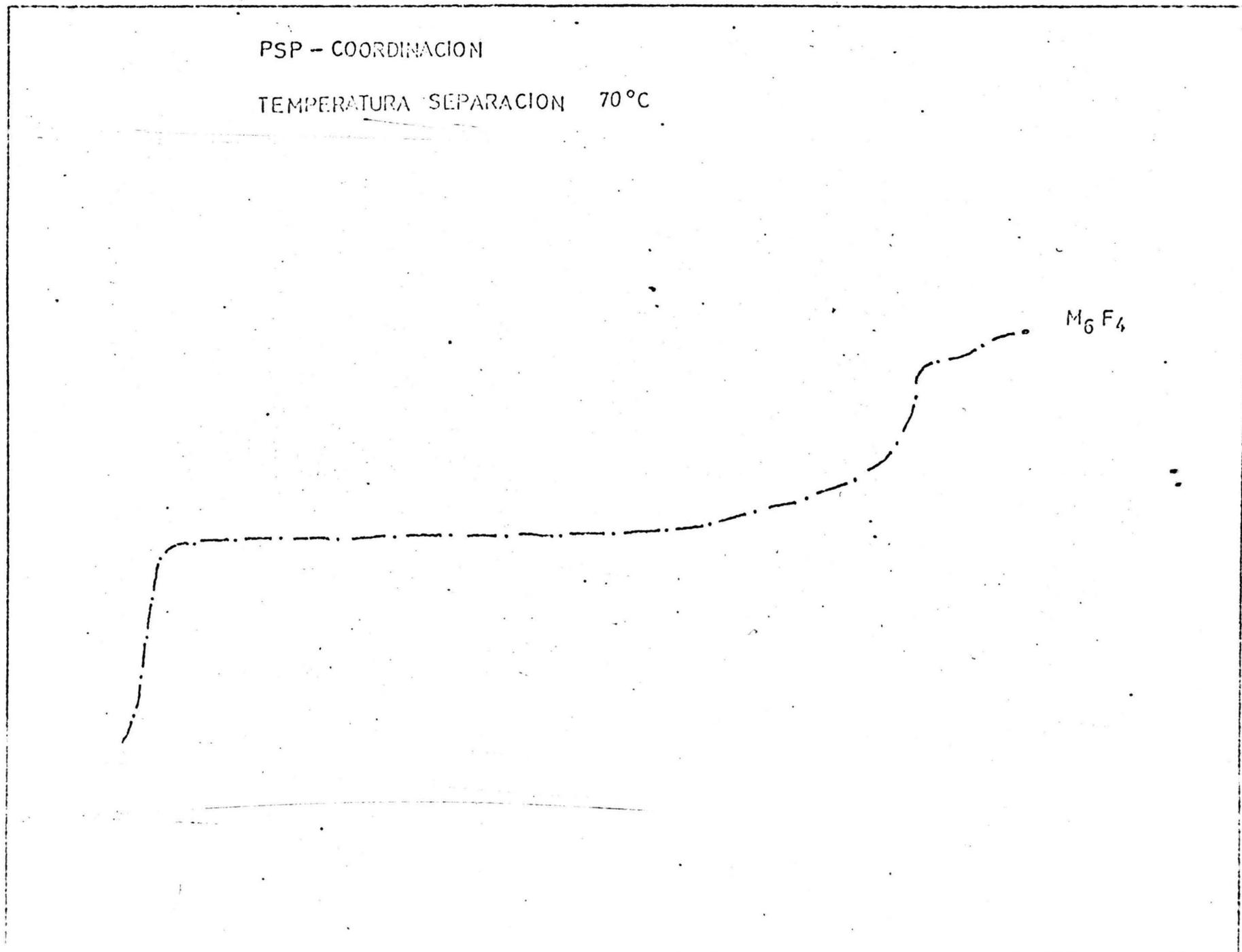
24

22

20

18

16



32

PSP - COORDINACION

TEMPERATURA SEPARACION · 70°C

30

28

26

24

22

20

18

16

14

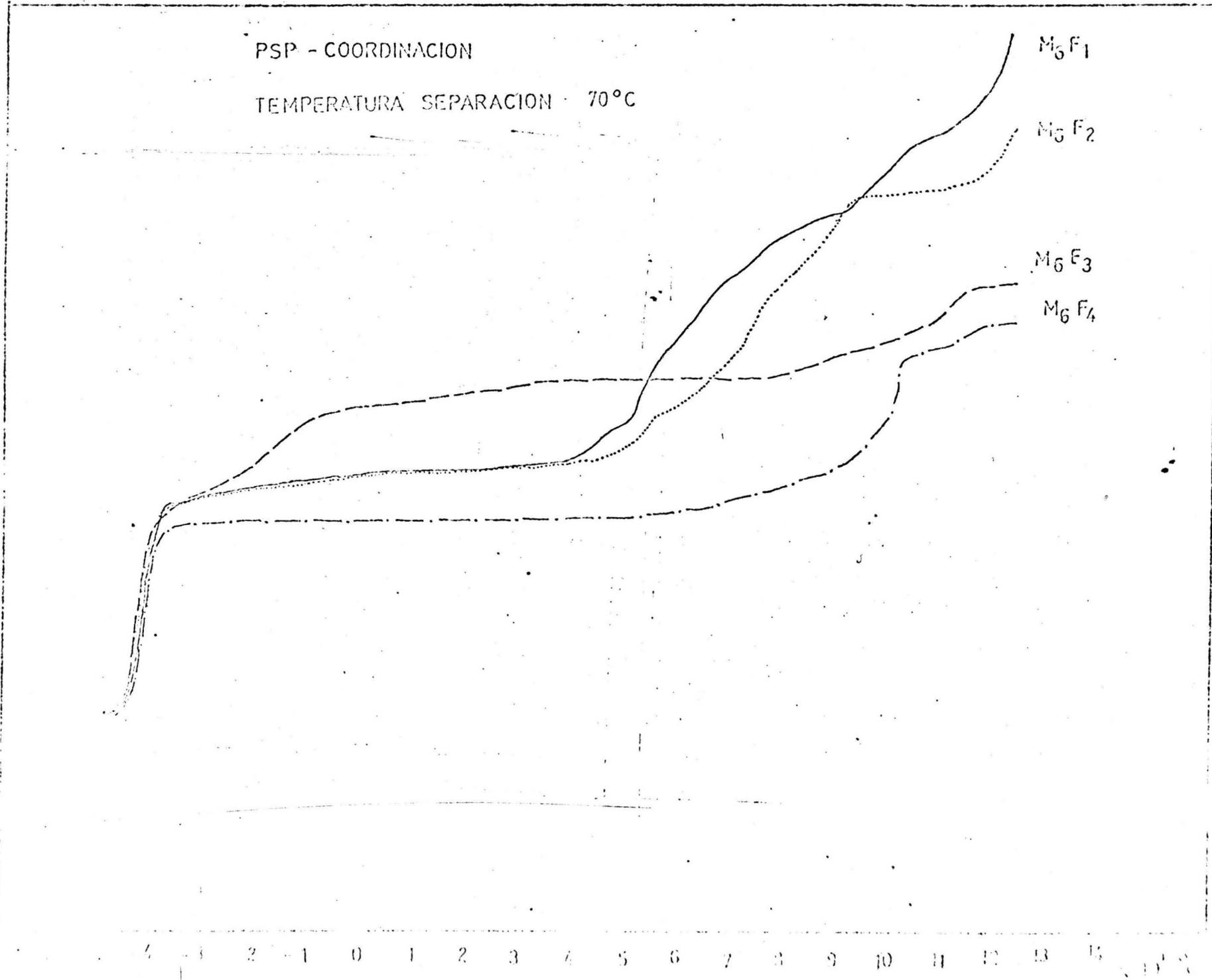
M₆F₁

M₆F₂

M₆F₃

M₆F₄

4 3 2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14



CONCLUSIONES

- 1.- La polimerización aniónica coordinada del sulfuro de propileno en fase heterogénea iniciada con tartrato de cadmio,, produce polímeros de baja dispersidad y alta cristalinidad.
- 2.- El polímero de sulfuro de propileno obtenido - por polimerización aniónica, con butilo de litio, es monodispersa y presenta menor cristalinidad que la muestra obtenida con tartrato de cadmio.
- 3.- Las capacidades caloríficas a presión constante de la muestra PSPC, toman valores mayores que los observados a las mismas temperaturas para la muestra PSPA.
- 4.- A temperaturas superiores a 38°C , la muestra - PSPA presenta valores en sus capacidades caloríficas, mayores que los correspondientes a la muestra PSPC. Este hecho muestra el efecto del peso molecular sobre la propiedad termodinámica estudiada.

- 5.- Las capacidades caloríficas de las cuatro fracciones obtenidas a partir de la muestra P3PC, muestran valores decrecientes para una misma temperatura. El mayor valor corresponde a la muestra M_6F_1 y el menor a la muestra M_6F_4 .
- 6.- Existe una relación directa entre la tacticidad de una muestra y su cristalinidad, así las muestras isotácticas presentan mayor tendencia a la formación de redes cristalinas.
- 7.- De acuerdo con la velocidad de calentamiento usada $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la temperatura de transición vítrea T_g , se presentó a 231°K para todas las muestras.
- 8.- Las temperaturas de fusión de las muestras estudiadas varían entre 70°C , para la muestra M_6F_1 y 68°C para la muestra M_6F_4 .

B I B L I O G R A F I A.

- 1.- Reich L. Schindler A. Polymerization by organo-metallic compounds. Interscience Publishers. -- New York 1968.
- 2.- Billmeyer W. Jr. Textbook of polymer science.- 316-318. John Wiley and Sons. New York 1962.
- 3.- Flory P.J. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press. New York 1953.
- 4.- Mackillop D.A., Morgan D. and Woodhams R. Reactive liquid polymers of propylene sulfide Polymer preprints, 10,2, 779- 785, 1969.
- 5.- Livingstone S.E. Quarterly Reviews of the Chemical Society. 19 No. 4, 386, 1965.
- 6.- Roberts D.J. and Caserio C.M. Basic Principles of Organic Chemistry , 578-593 , Benjamin, Inc. New York 1965.
- 7.-Higginson and Wooding N. Journal of the Chemical Soc. 760-774, 1952.
- 8.- Cuttman J.Y. Mechanism of propylene polymerization. Macromolecules 3 No 4, 470 (1970).

- 9.- Kammereck R.F. Ph. D. Tesis. University of Akron
79-90 (1970).
- 10.- Kammereck R.F. Ph. D. Tesis. University of Akron
8-12 (1970).
- 11.- Mackle H. and O Hare P.A. Tetrahedron, 10, -
961 (1963).
- 12.- Dainton F.S. and Ivin K.J. Quarterly Reviews
12 , 61 (1958).
- 13.- Szwarc M. Carbanions living polymers and electron
transfer processes. Interscience Publishers.
104-148 (1968).
- 14.- Scott R. L. Journal of Chemical Physics .
17, 268 (1949).
- 15.- Bywater S. Makromolecules Chem. 52, 120 (1962)
- 16.- Mayer J.E. Statistical Mechanics . John Wiley
New York 1940.
Kessel L. S. Chemical Reviews 18 , 2777, (1936).
Gordon A. R. Journal of Chemical Physics I, 297
(1933).
- 17.- León Gross A. Tesis de Maestría. División de
Estudios Superiores. Facultad de Química UNAM.
(1972).

- 18.- Cragg H. L. and Hammerschlag H. Chemical Reviews 39, 79, (1946).
- 19.- Cantow J. R. Polymer Fractionation, 44-65 Academic Press Inc. New York (1967).
- 20.- Price C.C. and Osgan M. Journal of the - American Chemical Soc. 78, 4787 (1956).
- 21.- Hummel O.D. Infrared Spectra of Polymers. Interscience Publishers. London 1966.
- 22.- Wunderlich and Bauer. Heat Capacities of Linear High Polymers. Advances in Polymer Science. 7 , 263-315 (1963).
- 23.- Benson S, W. Additivity Rules for the Stimation of Thermochemical Properties. Chemical Reviews 279-324, (1968).
- 24.- Dole M. and Wunderlich B. Melting Points and Heats of Fusion Of Polymers and Copopolymers Makromol Chem. 34, 29 (1959).
- 25.- 26.- 27.- 28.- 29.- Dainton F.S. et al. Thermodynamic functions of linear high polymers 3 , Parts II a VI, 1962.
- 30.- Allegra G. Linear conditions in chain systems with neighbour interactions. I Theory and general applications. Makromol Chem 117, 12 (1968).

- 31.- Gaylord G. N. High Polymers XIII Part III
Interscience Publishers. New York 1962.
- 32.- Kline M. G. High Polymers XII Parts I, II,
III. Analytical Chemistry of Polymers.
Interscience Publishers. New York 1962
- 33.- Volkenstein M. V. High Polymers XVII
Configurational Statistics of Polymeric
Chains. Interscience Publishers. New York
1963.