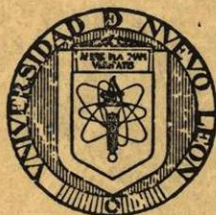


UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DEL ESTIRENO
EN PRESENCIA DE PIRIDINA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA

Miguel Saloma Ferrazas

MONTERREY, N. L.

FEBRERO DE 1964.

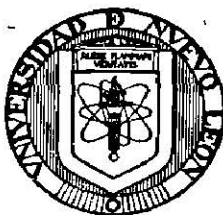
T
QD281
.P6
S3
C.1



1080075097

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DEL ESTIRENO EN PRESENCIA DE PIRIDINA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

Miguel Saloma Ferrazas



(75 097)



MONTERREY, N. L.

FEBRERO DE 1964.

T
90281
.P6
53

Olivia Luz Kingdon C

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Nuevo León.

Desee expresar mi agradecimiento por la ayuda material recibida a: la Empresa Nylon de México, S.A. y el Instituto de Investigaciones Científicas de la Universidad de Nuevo León.

Reconozco también mi deuda de gratitud con los Drs. Roger Cawells y Hector Menchaca por su asesoría.

CONTENIDO

	Primera Parte	Pagina
	Introducción.	1
I	.-BREVE INTRODUCCION AL CAMPO DE LOS POLIMEROS	2
II	.-CARACTERIZACION DE POLIMEROS	7
III	.-POLIMERIZACION POR ADICION	
	Iniciación por Radicales Libres	13
	Iniciadores	16
	Agentes de Transferencia de Cadena	18
	Estructura del Polímero	19
	Iniciación Ionica.	22
	Polimerización Catiónica.	22
	Polimerización Aniónica.	24
IV	.- ESTIRENO-VINIL BENCENO-FENILETILENO.	25
	 Segunda Parte	
V	.- DESCRIPCION DE LOS APARATOS Y PROCEDIMIENTOS USADOS. . .	29
	Materiales.	42
	Resultados.	43
VI	.- DISCUSION Y CONCLUSIONES.	44
VII	.-REFERENCIAS.	47
VIII	.-BIBLIOGRAFIA.	48

INTRODUCCION

Teniendo en consideración el caracter básico de la piridina, era interesante ver el efecto que ésta producía en el mecanismo de la polimerización del estireno.

Se pensó en un principio, que el efecto sería el de un catalizador de tipo aniónico y no simplemente un agente de transferencia de cadena, como lo había dado a conocer R. Mayo (1) y R.A. Gregg (2), aún cuando en esos estudios se le tomaba en cuenta como solvente.

Para ello, se llevaron a cabo polimerizaciones a diferentes temperaturas, variando las concentraciones de piridina y tomando, en cada uno de los casos, a diferentes tiempos.

Posteriores polimerizaciones se efectuaron en presencia de un captor de radicales libres y otras a 0°C. Encontrándose, en las primeras, que el porcentaje de polimerización era reducido a una tercera parte del esperado mientras que en las segundas un alto porcentaje de polimerización, en un tiempo relativamente corto.

Por lo anterior se infiere que la polimerización a temperaturas tales como 100°C en presencia de piridina, procede en su mayor parte por rompimiento homolítico de la molécula de estireno; notándose además, el efecto que esta causa (piridina) en el peso molecular, como consecuencia de la transferencia de cadena y que a temperaturas bajas, es factible suponer un efecto catalítico, de tipo aniónico, de la piridina.

Se especula también, la influencia que el agua como cocatalizador, puede tener en el proceso de iniciación.

El presente escrito, estará dividido en dos partes: la primera será una breve introducción al campo de los polímeros, tratándose en particular los vinílicos, así como una descripción del estireno, sus características y propiedades; a la segunda, se describirán los aparatos y métodos usados así como los resultados y conclusiones

I.- BREVE INTRODUCCION AL CAMPO DE LOS POLIMEROS

Materiales de alto peso molecular tales como las proteínas, hule y celulosa, han sido de interés al químico por largo tiempo. Se sabe que estas sustancias tienen -- propiedades no mostradas por moléculas pequeñas. Muchos de los primeros investigadores pensaron que estos materiales consisten de unidades mantenidas por enlaces dife-rentes, de los tipos de valencia que eran conocidas en moléculas comunes.

En un importante escrito, publicado en 1920, Staudinger específicamente proponía fórmulas de cadena para el poliestireno y polioximetileno y criticaba la tendencia -- entonces prevaleciente, a considerar a las sustancias de alto peso molecular como -- unidades entre si por alguna variedad de valencia parcial, más que por enlaces de va- -- lencia normal.



Staudinger no trató de asignarle grupos terminales a sus moléculas, pero el enfa- -- tizó, que esas moléculas no eran cíclicas y continuó usando la idea de macromolécula en sus posteriores escritos.

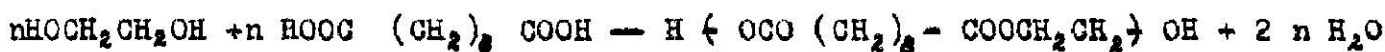
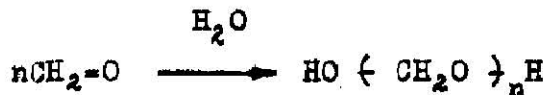
Otros gradualmente comenzaron a usar los puntos de vista de Staudinger, entre -- los primeros se puede contar a K.Meyer y H. Mark. y fué en 1929 que Carothers publi- -- có su primer trabajo sobre polímeros sintéticos. Sus investigaciones fueron especial- -- mente satisfactorias en establecer, la verdadera naturaleza de las fuerzas de valen- -- cia en las macromoléculas y despejar el nictisismo que había prevalecido en ese cam- -- po; introdujo la idea de funcionalidad, en las moléculas de monómero y dió definicio- -- nes sólidas que clarificaron el pensamiento de otros.

Definiciones. -- Berzeliuz fué el primero que introdujo el término polímero para -- reconocer el hecho que dos compuestos pueden tener la misma composición, pero dife- -- rente peso molecular. Gradualmente, los químicos han llegado a aceptar ese término -- aplicado a materiales en la que esta condición no es estrictamente mantenida.

Carothers introdujo la idea que polimerización es una reacción que fundamental- -- mente es capaz de proceder indefinidamente y describió a los polímeros en terminos -- de sus unidades estructurales recurrentes. Según su punto de vista, la polimeriza- -- ción cubre la combinación de un número de moléculas similares, para formar una molé- -- cula sencilla. Cualquier sustancia producida por este proceso é degradada por un --

proceso inverso, era un polímero.

El polioximetileno y el polietilen sebacato, son ejemplos de polimerización que Carethers llamó de molécula difuncional, tales polímeros fueron llamados polímeros lineales. El grado de polimerización es el número de unidades estructurales (n en las fórmulas) en la macromolécula final; las unidades estructurales están relacionadas a las estructuras del monómero. En el polioximetileno la unidad estructural recurrente es de únicamente dos átomos de longitud, en el polietilen sebacato la unidad estructural contiene fragmentos de ácido y glicol.

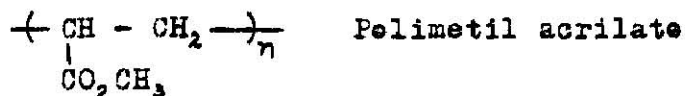
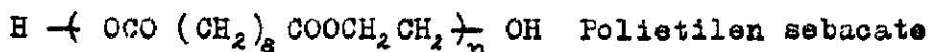
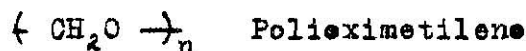
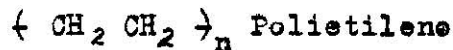


La naturaleza de los grupos terminales llegó a ser importante a Carethers, quien no creía que estos debieran ser ignorados. Los grupos terminales en los casos anteriores, se ven son H y OH.

En el primer ejemplo, los grupos terminales provienen de una molécula agregada y no del monómero; en el segundo ejemplo, los grupos terminales son parte de las unidades de monómero. El polietilen sebacato es capaz de posteriores reacciones consigo mismo, debido a que sus grupos terminales son grupos carboxilo e hidroxilo. En la práctica pueden ocurrir reacciones accidentales de lugar, que destruyen esos grupos terminales y de esta manera termina el crecimiento de el polímero.

Sería conveniente disgregar, brevemente en esta parte, para hacer notar que un polímero es nombrado de acuerdo con las unidades recurrentes, por el prefijo "poli", combinado con el nombre o primera palabra del nombre del monómero.

Ejemplos:



Carethers, más adelante, clasificó las reacciones de polimerización como polimerizaciones de condensación y polimerizaciones de adición.

En la polimerización por condensación, representada anteriormente por la esterificación de un ácido dibásico por medio de un alcohol dihidroxílico, hay la pérdida de una molécula simple (agua) conforme cada unidad estructural recurrente es introducida en el polímero. Por lo tanto, los polímeros de condensación no tienen la misma composición que las moléculas del monómero; el polímero puede ser degradado a monómero, por un proceso inverso a su formación.

En la polimerización por adición, la fórmula molecular de la unidad estructural recurrente, es idéntica con la del monómero a partir del cual es producido; aún aquí el polímero no tiene la composición exacta de el monómero, debido a que algunos de los grupos terminales deben ser introducidos (como en el caso del formaldehído).

Cuando moléculas con una funcionalidad de más de dos, son usadas en reacciones de formación de polímeros, el polímero puede ser ramificado ó de cadenas cruzadas dependiendo de lo grande de la polifuncionalidad; la relación de reaccionantes usados y el grado de polimerización.

Las bien conocidas reacciones del glicerol-anhidrido ftálico y la del fenol-formaldehído, producen estructuras de cadena cruzadas en alto grado; en lugar de polímeros con alto grado de entrecruzamiento de cadenas, pueden obtenerse moléculas ramificadas decreciendo la extensión de la polifuncionalidad. Algunas veces ocurre ciclación, decreciendo el entrecruzamiento de cadenas y la ramificación.

La característica de estos materiales con cadenas entrecruzadas, es que son extremadamente insolubles. Los polímeros ramificados varían a este respecto, de acuerdo a su complejidad.

Flory indicó que la diferencia, realmente significativa, entre polímeros de condensación y polímeros de adición (y polimerizaciones) está en el proceso por el cual son producidos. En general un polímero de condensación es formado por reacciones específicas de dos grupos, con la pérdida de una pequeña molécula.

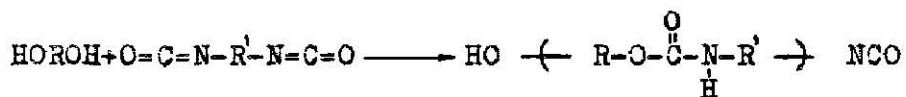
Deberá enfatizarse, que la química de la formación de polímeros de condensación, es la química orgánica simple que se usa en la obtención de materiales de bajo peso molecular. Reacciones tales como la esterificación y la formación de amidas, son ampliamente usadas. Los polímeros de condensación están formados de una mezcla de mate-

riales en los que varia el grado de polimerización; luego, estos polímeros tienen propiedades diferentes de los materiales cristalinos monoméricos de que preceden; algunas veces los polímeros tienen regiones cristalinas, pero es raro que un polímero sea 100% cristalino. Generalmente, la solubilidad del polímero es completa ó de lo contrario, es insoluble; no es posible, que un polímero pueda ser recristalizado disolviéndolo en un solvente caliente y separándolo por enfriamiento, por lo tanto, nuestro único método de purificación es la disolución en un solvente y la adición (a la solución) de un no solvente ó por la extracción de las impurezas solubles con un solvente apropiado, que no disuelva a el polímero. Usualmente se fabrican los polímeros partiendo de monómero muy puro, de tal manera que la contaminación del material polimérico, sea lo más baja posible.

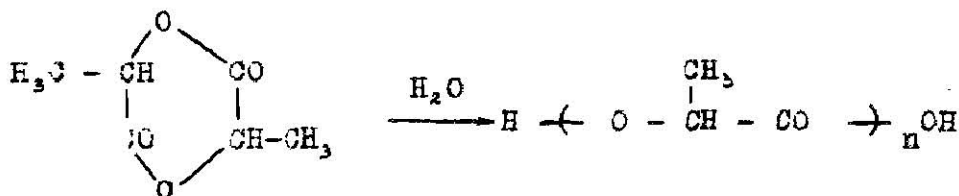
En el caso de los polímeros de adición, los materiales más comunes son preparados a partir de olefinas, por reacciones en cadena iónicas ó por radicales, que son bastante diferentes de las reacciones ordinarias de la química orgánica clásica.

Aquí se tiene, en un principio, olefinas como monómero y luego un alto polímero; no hay etapas intermedias bajo condiciones ordinarias.

Tenemos, sin embargo, algunos casos interesantes que están en la línea divisora -- por así decirlo; según la definición de Carothers, ellos pueden ser, estrictamente hablando, polímeros de adición, pero debido a su etapa especial de formación Flory cree, que deben ser considerados más propiamente como polímeros de condensación. Así para una reacción glicol-disocianato, tenemos una reacción caracter zítica similar a la poliesterificación, en la que el proceso es por adición, pero no la reacción en cadena, típica de la polimerización vinílica.



La conversión de un monómero cíclico, tal como un lactido a un polímero lineal -- es otro caso límite donde es mucho más probable que sea un tipo de reacción en cadena que una adición.



Polímeros Inorgánicos.- Debe hacerse notar, que la habilidad para formar largas cadenas de moléculas no está limitado a las substancias orgánicas, aunque hasta ahora los materiales orgánicos tienen la mayor utilidad práctica. Polímeros de $-PCl_2N-$ cloruro de fosfenitrilo y $-S_x-$ azufre, son de consistencia gomosa; el trióxido de azufre, da un polímero fibroso; alguno de los complejos de los silicatos, son apropiadamente -- incluidos entre los polímeros de cadenas entrecruzadas.

Copolímeros.- Además de los polímeros provenientes de monómero de tipo vinílico, tenemos ejemplos en los que dos diferentes monómeros vínicos, entran en la cadena -- para producir un polímero en el que hay dos diferentes unidades recurrentes, distri-- buidas a lo largo de la cadena, en una forma más ó menos arbitraria. Tales polímeros son generalmente llamados copolímeros, sin embargo, algunas veces se prefiere el término interpolímero.

sualmente el término copolímero ha sido limitado al campo vínico, sin embargo es apropiado pensar en copolímeros del tipo poliéster, en los que hayan sido usados -- dos ácidos dibásicos y un glicol, dos glicoles y un ácido dibásico ó aún más ingre--- dientes.

III.- Caracterización de Polímeros.

Antes de entrar a la química de la formación de polímeros y sus reacciones, es deseable discutir brevemente los métodos usados para caracterizarlos. Los polímeros difieren de las moléculas ordinarias de la química orgánica, debido a que no pueden ser destilados y usualmente no pueden ser purificados por recristalización.

Consisten de mezclas de moléculas iguales, de peso molecular variable, que difieren entre sí, por algún múltiplo de el peso de la unidad recurrente.

Una de las más importantes determinaciones en un polímero, es la de encontrar su peso molecular. Muchas de las propiedades físicas de un polímero, están estrechamente relacionadas a el tamaño de la molécula y en la práctica, todas estas propiedades son importantes. Es siempre valioso conocer, si una determinada muestra es mayor ó menor en el peso molecular, que otra de el mismo tipo.

Los métodos clásicos para determinaciones de peso molecular, tal como el abatimiento en el punto de congelación y el aumento en el punto de ebullición, son aplicables únicamente a polímeros de muy bajo peso molecular. Los métodos de presión osmótica son usados satisfactoriamente para tal determinación, pero son muy lentos. Algunas veces este método es usado como estándar de otros métodos.

Un método químico, para determinar peso molecular, ha sido el análisis de grupos terminales. Este método, requiere que uno conozca el número y clase de los grupos terminales (dos o uno en un polímero lineal). Además, es necesario estar seguro que todas las moléculas del polímero, en una determinada muestra, tengan los mismos grupos finales. Y desde luego, esto no es fácil; si ocurren ramificaciones en el proceso de crecimiento del polímero, el método de los grupos terminales falla. En moléculas tales como los poliésteres, el grupo terminal ($-\text{COOH}$) puede ser titulado.

El método incrementa en insensibilidad conforme el peso molecular aumenta. A sido usado principalmente, en rangos de peso molecular de 15,000 a 25,000, que es generalmente común en polímeros de condensación.

En años recientes, han entrado en uso nuevos métodos para la determinación del peso molecular, por medio de medición de luz esparcida, equilibrio de sedimentación y velocidad de sedimentación, en conjunción con velocidades de difusión.

Todos estos, son métodos absolutos para determinar peso molecular y por lo tanto

valiosos; consumen mucho tiempo y requieren expertos para usarlos correctamente. Así mismo se aplican a soluciones muy diluidas.

En la práctica, los pesos moleculares son determinados por mediciones viscosimétricas. Este no es un método absoluto y requiere estandarización con otros métodos. Una vez que la estandarización se ha efectuado en un determinado polímero, el método tiene la suficiente exactitud como para ser usado en investigación. Flory prefirió la estandarización por medio de la luz esparcida, a las mediciones osmométricas.

Es importante recordar, que una muestra de polímero, es casi invariablemente una mezcla de macromoléculas de varios tamaños.

En muchos de los métodos de pesos moleculares, basados en las propiedades coligativas de soluciones, se determina el número de moléculas solubles en lugar de su tamaño, este se conoce como peso molecular medio numérico y representa, el peso real de la muestra del polímero, dividido por el número presente de moléculas que contiene. La ecuación que le define, es la siguiente:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

El análisis de grupo terminales, siempre nos da el peso molecular medio numérico. El peso molecular medio numérico, es sensible a pequeñas fracciones de peso, de constituyentes de bajo peso molecular y relativamente insensible a pequeñas porciones de peso, de moléculas de alto peso molecular.

Las determinaciones de peso molecular, por medio de luz esparcida tienden a medir pesos de partículas, más que el número de partículas en la solución. El peso molecular de un polímero, obtenido por este método, (o métodos relacionados a este) se conoce con el nombre de peso molecular promedio de pesos ponderal y es definido por la ecuación:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Esta expresión de peso molecular, es sensible a la presencia de grandes especies de moléculas y por lo tanto es mayor que el medio numérico; para polímeros con una considerable distribución en tamaños moleculares. En una distribución al azar, el peso molecular promedio de pesos, es dos veces el peso molecular medio numérico. Si se mezclan partes iguales en peso, de moléculas de peso molecular 10,000 y 100,000, la mez-

ela mostrará un peso molecular medio numérico de 18,200 y un peso molecular promedio promedio de pesos de 55,000. Si un número igual de moléculas de esos dos polímeros - sen mezclados, el peso molecular medio numérico será de 55,000 y el peso molecular - promedio de pesos será de 92,000

La viscosidad intrínseca de los pesos moleculares, es calculada por la ecuación: $[N] = KM^a$. La "K" y "a" son constantes, que tienen que ser determinadas por comparación de las viscosidades intrínsecas de una serie de polímeros, contra pesos moleculares determinados por osmometría o luz dispersada, en solventes "estándar". La ecuación es empírica; pero una vez que el valor de K y a son determinados, la ecuación es lo suficientemente satisfactoria como para usarla en cálculos de peso molecular. Dependiendo de el método absoluto para la determinación de peso molecular usado para determinar K y a, la viscosidad del peso molecular puede ser peso molecular medio numérico, o promedio de pesos.

La distribución del peso molecular, es un factor importante en la determinación de las propiedades de un polímero. Determinar esta distribución, con cualquier grado de exactitud, es todavía una empresa difícil. Algunas estimaciones de la distribución pueden ser hechas comparando los pesos moleculares medio numérico, con el promedio de pesos ponderal. Los mejores resultados semiquantitativos provienen de estudios de fraccionación, pero estos son aproximaciones debido a que dependen de las solubilidades diferenciales, que son muy pequeñas. Las mediciones de equilibrio de sedimentación y velocidad de sedimentación, han sido discutidas como métodos, pero en la actualidad, todavía no han sido desarrollados como procedimientos rutinarios en el laboratorio.

Flory ha expresado, que sería más acertado hacer consideraciones estadísticas, para estimar la probable distribución de el peso molecular en el polímero.

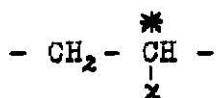
Para el químico de polímeros práctico, el método de fraccionación es todavía el mejor y más disponible para la determinación de la distribución del peso molecular, aunque no sea el más satisfactorio. Es sabido, que un limitado range de distribución produce inútiles polímeros.

En el trabajo con polímeros, es útil conocer el punto de fusión o de fundación (punto de transición) y su resistencia a la tensión. Estas propiedades están relacionadas con el tamaño de la molécula y su forma. Los polímeros de bajo peso molecular, son de menor punto de fusión, que los polímeros de alto peso molecular. Así mismo los polímeros de bajo peso molecular, tienden a ser quebradizos y de baja resistencia mientras que los de alto peso molecular, son duros y de alta resistencia. En algunos tipos de polímeros, las atracciones entre las cadenas afectan sus propiedades físicas.

sias grandemente. Pero en general podemos decir, que a bajos pesos moleculares, el punto de fusión y la resistencia a la tensión, son muchos más afectados por el peso molecular; pero después que la molécula ha obtenido un determinado tamaño, hay un ligero incremento, en cualquiera de las anteriores propiedades con un aumento en el tamaño de la molécula.

El grado de orientación de las cadenas del polímero en una muestra, así como la cristalinidad del polímero, también afectan grandemente las propiedades de la molécula. Estas propiedades pueden ser cambiadas, en un determinado polímero, por medio de un tratamiento adecuado y tales tratamientos llegan a ser parte importante en la tecnología de polímeros. Usualmente los polímeros por condensación son regulares y tienden a cristalizar en mayor proporción, que los polímeros de adición provenientes de monómeros vinílicos. Los polímeros cristalinos, pueden ser translúcidos u opacos. Generalmente si la unidad monomérica es de tipo simétrico, tiende a formar un polímero de mayor punto de reblandecimiento, que el que daría una unidad asimétrica. Este se aprecia notablemente, cuando un sistema de anillo, llega a ser parte de la cadena principal del polímero.

Los copolímeros son menos cristalinos que los homopolímeros, debido a su mayor irregularidad. Generalmente, los polímeros vinílicos son muchos más amorfos que los polímeros de condensación y esto se ha relacionado con la esterequímica de las moléculas. Cada unidad recurrente, en muchos altos polímeros, tiene un átomo de carbón asimétrico, por lo tanto el número de isómeros teóricos posibles es de 2^N donde



"N" es el grado de polimerización. Entre mayor sea el número de isómeros, menor es la tendencia a cristalizar.

Otra razón por la cual los polímeros vinílicos tienden a carecer de cristalinidad, es que algunas veces son ramificados en mayor o menor grado. Este punto, deberá ser discutido más completamente cuando se considere el mecanismo de formación.

En la práctica, las determinaciones de viscosidad son usadas como uno de las más importantes etapas de caracterización; la solubilidad es una importante propiedad de muchos polímeros y debe conocerse para saber si es posible la determinación de viscosidad intrínseca.

El punto de fusión puede determinarse en los polímeros cristalinos y es con fre

cuencia una característica definitiva; para los polímeros que no son altamente cristalinos, algunas veces se les determina el punto de reblandecimiento y éste tiene un valor relativo en su caracterización; para los polímeros amorfos, la temperatura de vidrio es una constante valiosa, esta es la temperatura, en la cual un polímero duro y frágil, llega a ser viscoso o gomoso. Aquellas unidades de polímero que tienen fuertes interacciones de van der Waals, están aptas a tener altas temperaturas de vidrio.

Los modelos obtenidos por rayos X, son una importante caracterización del polímero y un experto puede determinar por medio de tales modelos, el grado de cristalinidad y orientación.

Los espectros de absorción en el infrarrojo son útiles en la caracterización de polímeros y muchos detalles estructurales, pueden ser detectados por este medio.

La densidad es otra importante propiedad de los polímeros, así tenemos que una alta densidad, generalmente corresponde a una mayor alineación y regularidad, en una determinada serie.

Definiciones.- La viscosidad N de un líquido, puede ser definido como la fuerza por unidad de área, requerida para mantener un gradiente de velocidad entre dos platos paralelos, separados a una distancia constante:

$$N = \frac{\frac{\text{fuerza}}{\text{área}}}{\frac{\text{diferencia en velocidad}}{\text{distancia entre los platos}}}$$

La viscosidad puede también ser definida, como la energía cinética transformada a calor, por unidad de tiempo y por unidad de volumen del líquido, dividido por el cuadrado del gradiente de velocidad:

$$N = \frac{\frac{\text{energía transformada}}{\text{tiempo} \times \text{volumen}}}{\frac{\text{diferencia en velocidad}}{\text{distancia entre los platos}}}$$

La fluidez es el recíproco de la viscosidad:

$$\phi = 1/N$$

La relación de viscosidad de la solución, a la del solvente puro, N/N_0 , se conoce con el nombre de "viscosidad relativa" y es frecuentemente representada por el símbolo N_r . De acuerdo a la terminología aprobada por la International Union of Pure and Applied Chemistry, esta deberá ser llamada "relación solución/solvente", o simplemente "relación de viscosidad".

El "incremento relativo en la viscosidad" de la solución, sobre la del solvente, $(N - N_0) / N_0 = N/N_0 - 1$, fué designada formalmente como "viscosidad específica", N_{sp} .

La relación del incremento de viscosidad relativa, a la concentración, $(N - N_0) / N_0 C$, con esta última expresada en gramos de soluto por mililitro de solución, es designada actualmente como "número de viscosidad". Usualmente esta relación, con otras unidades de concentración, se le conoce como "viscosidad reducida".

El término "viscosidad inherente" y el símbolo $[\eta]$, es usado algunas veces para $\ln(N/N_0) / C$

Ni el número de viscosidad ni la viscosidad inherente, son independientes de la concentración; ambas se aproximan al mismo valor límite, designado por $[\eta]$, a una dilución infinita (previando que las unidades de concentración son las mismas)

$$[\eta] = \left(\frac{N - N_0}{N_0 C} \right)_{C \rightarrow 0} = \left[\frac{\ln(N/N_0)}{C} \right]_{C \rightarrow 0}$$

Con la concentración en gramos de soluto por 100 ml., este límite ha sido conocido por largo tiempo, como la "viscosidad intrínseca". Cuando la concentración está dada en gramos por mililitro, se le conoce como el "número límite de viscosidad" ó "índice de Staudinger" como más recientemente se le ha dado en llamar.

Iniciación por Radicales Libres.- Los polímeros vinílicos son producidos a partir de olefinas, por reacciones de polimerización de cadenas, que generalmente tienden a formar productos de alto peso molecular; no todas las olefinas son susceptibles a la reacción, pero el número incrementa conforme químicos estudian más acerca de esas reacciones.

Tipos Polimerizables.- El etileno, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, es el único hidrocarburo alifático que se polimeriza bien bajo las condiciones de radicales libre; el propileno y el isobutileno se son reactivos y dan unicamente aceites bajo las condiciones en que el etileno produce altos polímeros. Los etilenos disustituídos en 1, 2 no se polimerizan.

En las series halogenadas, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, clorotrifloruroetileno y tetrafluoroetileno, todos polimerizan. Los polímeros del tricloro y tetracloroetileno no han sido preparados.

Los ésteres vinílicos de los ácidos alifáticos, $\text{CH}_2 = \text{CHO} - \text{COR}$, casi siempre se polimerizan rápidamente, así como los ésteres vinílicos de los ácidos sulfónicos.

El ácido acrílico y sus ésteres, el ácido α -metilacrílico y sus ésteres, el acrilonitrilo, el metilacrilonitrilo, la metil vinilcetona y la metil isopropenil, se polimerizan rápidamente; grupos mayores a el CH_3 , sobre el carbón*, tienden a retardar la polimerización.

Los monoariletilenos, como el estireno y B-furiletileno, son rápidamente polimerizables por iniciadores que generen radicales libres; sin embargo, la doble enlace, retarda esas polimerizaciones marcadamente. Algunas substituciones en el anillo aromático, aceleran la polimerización de monómeros de este tipo.

Una amplia variedad de olefinas substituidas, pueden copolimerizarse con alguno de esos materiales polimerizables, pero no se polimerizan solos.

Mecanismo de la polimerización Indicada por Radicales Libres.- Se considera que este tipo de polimerización envuelve tres etapas distintas, llamadas: iniciación, propagación y terminación; realmente estas etapas se aplican a todos los tipos de polimerizaciones per adición, existan o no radicales libres.

Se han proyectado nuevas técnicas para medir las velocidades de las diferentes etapas y generalmente, la velocidad de la etapa determinante de la polimerización total, es la etapa de iniciación; algunas veces es difícil determinar como ocurre la etapa de terminación.

Por el uso de métodos radioactivos y el estudio de el número de fragmentos de iniciador por moléculas de polímeros, Bevington, Melville y Taylor han mostrado que las cadenas de poliestireno son terminadas primariamente por combinación y las cadenas de polimetil metacrilato son terminadas por desproporcionamiento (2 partes) y combinación (1 parte). La terminación por transferencia de cadena es ampliamente usada en el trabajo práctico y se ha determinado por medios analíticos, por métodos comunes y radioactivos

Sistemas de polimerización.- La polimerización de compuestos vinílicos iniciada por radicales libres, puede ser llevada a cabo en masa, solución, suspensión o emulsión

Cada método tiene sus ventajas y desventajas; cuando se usa la polimerización en masa, el iniciador es generalmente un compuesto que se descompone, produciendo radicales, a una velocidad bastante rápida y a relativamente bajas temperaturas; actualmente la polimerización en masa es usada, principalmente, en el vaciado de objetos, de formas tales, que el moldeo a altas temperaturas no puede ser hecho, por ejemplo: el vaciado de metil metacrilato sobre flores, insectos o algunos otros objetos frágiles, que puedan ser destruidos por el calor. Cuando grandes cantidades de monómero son polimerizadas en masa, los problemas de transferencia de calor llegan a ser serios, así como las zonas de calentamiento desarrolladas en la polimerización en masa, causando descomposición y reacciones de lugar. Algo del cloruro de polivinilo, es fabricado por polimerizaciones en masa; el polímero no es soluble en el monómero y se precipita como un polvo.

La polimerización en solución no es del todo satisfactoria; conforme el tamaño del polímero aumenta, la viscosidad de la solución llega a ser grande. La agitación para facilitar la transferencia de calor, llega a ser difícil. Hay métodos especiales de polimerización en los que el monómero es puesto en un solvente y a un cierto rango de crecimiento del polímero, este llega a ser insoluble y precipita como una capa o partículas suspendidas; este proceso es satisfactorio para el metil metacrilato en metanol y para el acrílo nitrilo en solución de agua; el iniciador que se use, debe ser soluble en el solvente y producir radicales a la temperatura deseada. La

transferencia de cadena; interfiere en muchos de los intentos de polimerización en solución, pocos solventes, son lo suficientemente inertes al ataque de los radicales libres.

La polimerización en emulsión es un método práctico común de operación; el monómero es emulsificado en agua por medio de un emulsificador que puede ser ácido, básico, o neutral. El sistema de dos fases, es particularmente útil en sistemas redox (reducción oxidación), que serán discutidos más adelante. La principal ventaja de los sistemas en emulsión es su fluidez, que permite una buena transferencia de calor, evitándose el problema de los sobrecalentamientos locales, no existiendo transferencia de cadena con el agua; el sistema en emulsión no puede ser usado con monómeros sensitivos a agua. Casi cualquier tipo de emulsificador puede ser usado; son muy comunes los jabones y detergentes sintéticos. Los jabones derivados de los ácidos linoleico y linoléico son inhibidores de la polimerización por radicales libres, debido a la estructura que presentan en la cadena; cualquier traza de una sal, de cualquiera de estos ácidos, puede ser detectada por su efecto en retardar la polimerización y esto hace necesario, tener especificaciones que excluyan estos ácidos, en jabones usados en la industria de polimerización.

Iniciadores.- Algunas polimerizaciones son iniciadas por el calor y por radiaciones ultravioleta. Parece ser, que tales polimerizaciones son iniciadas por radicales de el monómero, producidos por el calor o la radiación ultravioleta.

Usualmente el iniciador es un peróxido, hidroperóxido, azonitrilo o substancia parecidas, que pueden ser convertidas rápidamente a radicales libres, bajo condiciones apropiadas para una determinada polimerización.

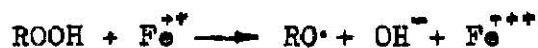
Hay amplia variedad de substancias inorgánicas que son buenos iniciadores y pueden ser usados en solución acuosa o suspensión. Varios persulfatos, perboratos, permanganatos y peróxido de hidrógeno, han sido y están siendo usados solos o en combinación con activadores; algunas veces es necesario la sal de un metal de valencia variable, para convertir estos iniciadores en radicales libres.

Entre los reactivos, el peróxido de benzoylo es uno de los que han sido usado ampliamente. Se descompone en $C_6H_5C(=O)O$ y $C_6H_5 + CO_2$ produciendo los radicales iniciantes. Es más activo a temperaturas arriba de $80^\circ C$. Otros peróxidos orgánicos también han sido usados. Los peróxidos diarílicos generalmente son mejores que los peróxidos alquílicos, como el peróxido de di-*t*-butilo. Este último es tan estable

para producir radicales libres rápidamente, que no es muy usado para fines prácticos -

El desarrollo de los llamados sistemas redox, ha tenido un marcado incremento en el uso de hidroperóxido como iniciadores; algunos hidroperóxidos se descomponen rápidamente y no necesitan activación, algunos otros requieren para su uso efectivo, un agente reductor. El hidroperóxido de acetilo o ácido peracético, es soluble en agua y necesita ser usado con monómeros solubles en agua, para obtener buenos resultados.

Carrientemente los hidroperóxidos aromáticos son los que mayor atención han recibido, especialmente en sistemas de emulsión tales como los usados en la fabricación de hule sintético. Hidroperóxidos solubles en aceite, tales como el hidroperóxido de cumeno y el hidroperóxido de diisopropilbenceno, son usados conjuntamente con un metal de valencia variable (Fe^{II}), produciendo sistemas de polimerización rápida, los productos de la reacción son radicales capaces de iniciar la polimerización.

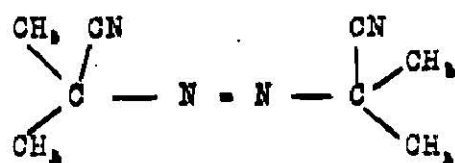


Kelthoff cree que el radical $RO\cdot$ se degrada produciendo un radical carbón.

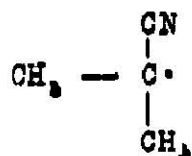
En un sistema en emulsión, la velocidad de generación de radicales puede estar gobernada por la solubilidad del el hidroperóxido orgánico, el agente acomplejante usado para el metal y la solubilidad en agua de agente reductor usado para regenerar los iones de metal reducido. Si el fierro y el peróxido, están en la fase oleosa, los radicales son rápidamente generados, pero la polimerización se detiene sin que se lleve a cabo una conversión completa. Si en un sistema se usa generador de radicales demasiado lento, la polimerización no procede con la suficiente rapidez. - Un cuidadoso balance de monómero, iniciador, activador, agente acomplejante y agente reductor, es necesario para obtener un sistema operable.

Un sistema de peróxido de benzoilo y fierro trabaja bastante bien, Wall y Swoboda han estudiado este sistema y han mostrado que los iones ferrosos, solubles en la fase oleosa, reaccionan con el peróxido de benzoilo generando radicales. Luego, el $Fe(III)$, va a la capa acuosa y es acomplejado (pirofosfato, oxalato, citrato, - etc.); reducido por un agente reductor soluble en agua, tal como la glucosa y retornando gradualmente a la fase oleosa, como una sal de fierro soluble en ese medio -- (jabonate de fierro si el jabón es el emulsificador), manteniendo la generación necesaria de radicales. La reacción redox es muy rápida aún a bajas temperaturas, por lo tanto estos sistemas operan rápidamente a bajas temperaturas de polimerización.

Además de los peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, un nuevo tipo de iniciador se ha desarrollado recientemente y está representado por el azobisisobutironitrilo.



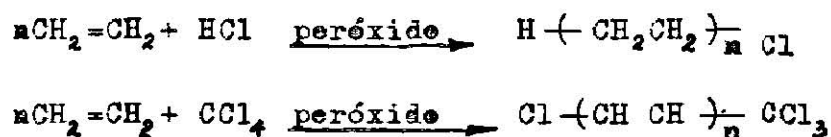
que se descompone a 70°C a una velocidad más o menos rápida produciendo:



Estos son unos pocos ejemplos, que no cubren todos los iniciadores conocidos. En algunos casos específicos se han probado satisfactoriamente diferentes combinaciones de estos agentes, pero los más usados anteriormente son los más usados en la práctica.

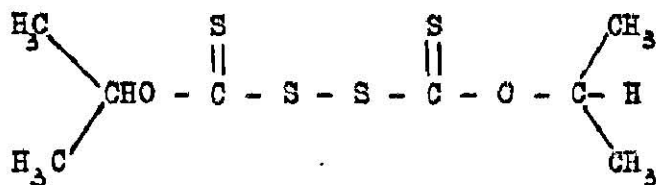
Agentes de Transferencia de Cadena. - Una gran mayoría de moléculas orgánicas reaccionan con los radicales produciendo un agente de transferencia de cadena que detiene el crecimiento de una cadena radical e inicia el crecimiento de una nueva cadena. Al discutir la etapa de terminación poníamos como ejemplo de agente de transferencia un mercaptano. Este agente es usado en la producción de hule sintético a partir de butadieno y estireno. El dodecil mercaptano, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, tiene una solubilidad balanceada con respecto a la capa oleosa y acuosa, en una polimerización en emulsión, produciéndose la exacta transferencia para esta reacción.

Además de los mercaptanos, muestran actividades de este tipo sustancias tales como: metilal, el cloruro tetracloruro de carbono y ácido clorhídrico. Por ejemplo



Estos productos son formados por transferencias de cadena. También son efectivos agentes de transferencia de cadena los disulfuros de arilo. Existen diferencias en el grado de actividad de estos disulfuros, según los sustituyentes en los anillos aromáticos. El disulfuro de diisopropil xantogeno, ha sido desarrollado por los Alemanes como agentes de transferencia de cadena, en la manufacturas del hule -

sintético:



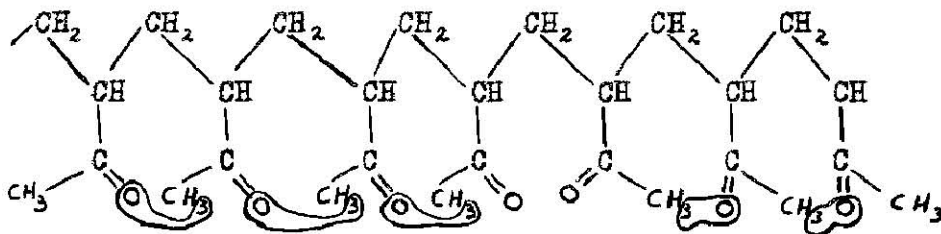
Estructura del Polímero.— Según el mecanismo de polimerización por radicales libres, postulado anteriormente, supone que en cualquier caso de polimerización vinílica por adición, se tiene una estructura regular de tipo "cabeza con cola"



En la reacción de propagación, la adición del radical a la olefina siempre procede de manera tal, que produzca el radical libre en la forma más estable. Varios estudios de la estructura del polímero por métodos químicos han establecido que la situación es ésta. El cloruro de polivinilo tiene átomos de cloro en átomos de carbono alterno. El acetato de polivinilo, poliestireno, ésteres poliacrílicos, así como otros muchos, muestran esta estructura alterna.

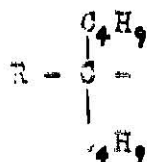
Pueden ser citados casos que prueban la estructura anterior:

Si la vinil metil cetona es polimerizada, el esperado arreglo de las unidades en la forma cabeza con cola debe ser una 1,5 dicetona; cualquier estructura "cabeza con cabeza", "cola con cola" producirá una 1,4-dicetona. Las 1,5-dicetonas rápidamente sufren una ciclación aldólica, dando ciclohexenes; las 1,4-dicetonas sufren una ciclación dando furanos. La estructura cabeza con cola tiende a producir un sistema de anillos policondensados. Ocasionalmente los átomos de oxígeno estarán a la izquierda, efectuándose la reacción aldólica de tal manera



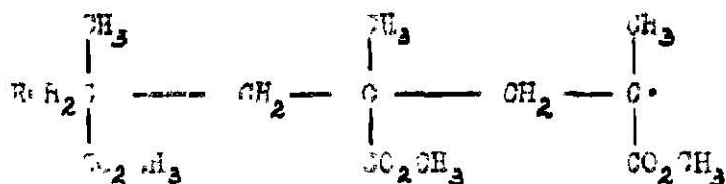
que quedan carbonilos en carbonos alternos. Flory ha calculado que en una ciclación al azar como la de este tipo, el 81.6 % de el oxígeno debe ser eliminado.

La nueva cadena en propagación continúa su crecimiento, dejando una cadena de lugar de 3 a 5 átomos de carbono, dependiendo de donde ocurra la transferencia de hidrógeno. Los cálculos indican, que las cadenas de lugar de cuatro carbonos serán las más comunes, seguidas por las de cinco y luego de tres; también es bastante probable que se puedan formar algunos radicales terciarios, dando unidades con átomos de carbono cuaternario.

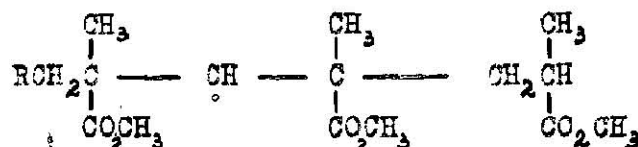


Un tratamiento estadístico de el problema total de ramificación, indica que sobre la base de un peso molecular medio numérico, no es factible esperar más de una ramificación de cadena larga por molecula y que la relación de ramificaciones de cadena corta a ramificaciones de cadena larga, es de alrededor de 50:1. Estas determinaciones están basadas en un estudio de determinaciones de grupo metilo por infrarrojo, estudios de peso molecular por medio de luz dispersada, estudios de viscosidad inherente y estudios de rayos X combinando con estudios de otras propiedades físicas tales como dureza, densidad y punto de fusión.

Ningun otro polímero vinílico ha sido estudiado sobre el grado de ramificación, como el polietileno. Y es muy probable que habría mucho menos transferencia de hidrógeno de este tipo en otros polímeros vinílicos comunes, debido a que existiría una gran diferencia entre la estabilidad de un radical en un extremo y la de un radical en la cadena. Por ejemplo, el radical metil metacrilato:



sería más estable que otro como este:



debido a que el primer radical puede estabilizarse por resonancia con el grupo carbometoxi. Existen casos como en el acetato de vinilo, en el que la transferencia de cadena puede ser favorecida debido a una activación en el hidrógeno del grupo acetato.

Iniciación Iónica.- Los polímeros tipo vinílico, pueden ser preparados a partir de ciertas olefinas por iniciación iónica, pudiendo ser de tipo aniónico o catiónico. El tipo monómero que se polimeriza mejor, es diferente para cada proceso. En general, monómeros que tienen dobles enlaces a los cuales están unidos grupos donadores de electrones o dicho de otra manera, grupos que estabilizarían un ion carbonio, se polimerizan bien con un iniciador catiónico.

Inversamente, monómeros que tienen dobles enlaces a los cuales están unidos grupos o sustituyentes donadores de electrones, que estabilizarían un anión, trabajan bien con un catalizador aniónico. En general se puede decir que la polimerización iniciada iónicamente, es menos afectada por reacciones de lugar, cuando se lleva a cabo a extremadamente bajas temperaturas (- 50 a - 100 °c); esto es debido principalmente a el hecho, que la energía de activación para la propagación es generalmente muy pequeña, --- mientras que las reacciones de lugar tales como la ramificación, etc., e terminación con el solvente, tienen altas energías de activación, que son minimizadas a bajas temperaturas; el efecto, casi siempre se ha encontrado que conforme se disminuye la temperatura, mayores es el peso molecular.

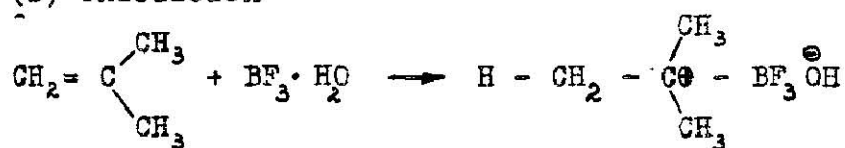
Polimerización Cationica.- La polimerización cationica difiere de la polimerización iniciada por radicales libres, principalmente en las etapas de iniciación y terminación. Los iniciadores son ácidos de Lewis, tales como fluoruro de boro-cloruro de aluminio, tetracloruro de titanio, cloruro estánico, ácido sulfurico y otros fuertes ácidos reténidos. Todos estos, excepto tal vez los ácidos fuertemente protonicos, necesitan un cocatalizador para iniciar la polimerización. El cocatalizador proporciona el hidrogeno y se cree que el iniciador es realmente un protón (H^+) en cualquiera de los casos. Esto significa que uno de los grupos finales del polímero producido, es átomo de hidrogeno.

Los polímeros que se polimerizan mejor por iniciación iónica, son las olefinas --- sustituidas con grupos del tipo donadores de electrones, tales como: isobutileno, estireno, metil estireno, vinil alquil éteres y los dienos, que pueden ser consideradas como un grupo separado. El propileno, no produce un alto polímero en una polimerización de iniciación cationica. Los acrilatos, acrilonitrilo y otras olefinas sustituidas en forma analoga, no sufren polimerización catiónica en proporción apreciable.

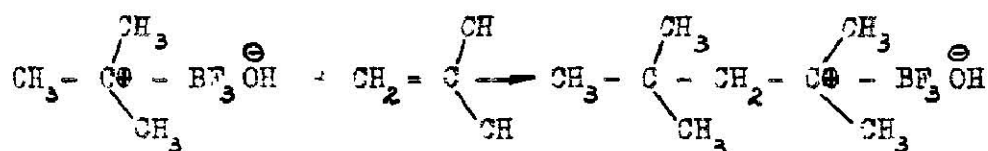
Como se mencionó anteriormente, la polimerización procede más rápidamente y se obtiene un mayor peso molecular, cuando ésta se efectúa a muy bajas temperaturas. El isobutileno con fluoruro de boro a -100°C, da un alto polímero en una fracción de segundos

a la temperatura ambiente se forman dímeros muy lentamente. El mecanismo de la polimerización de este tipo, puede ser ilustrado con la del isobutileno:

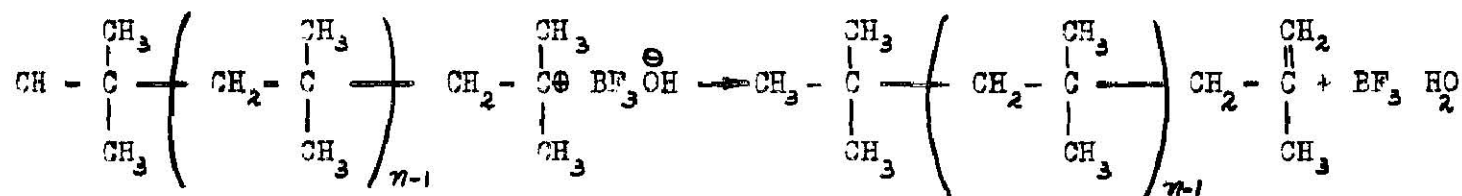
(1) Iniciación



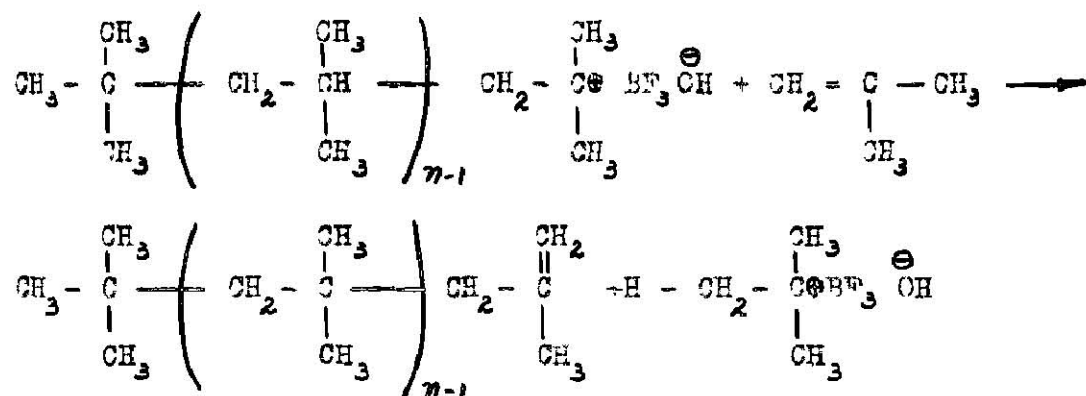
(2) Propagación



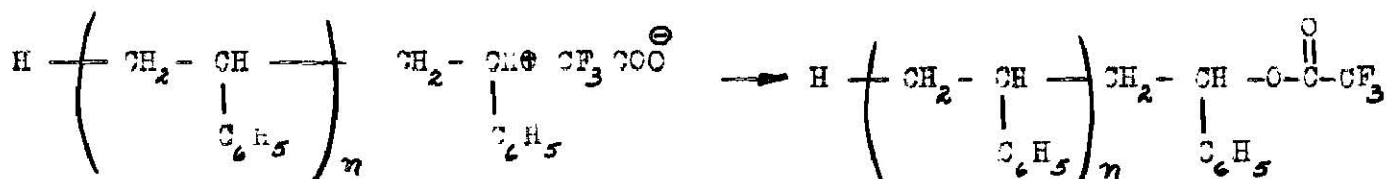
(3) Terminación Cinética.



(4) Transferencia de Cadenas con el Monomero.



Cuando un enlace covalente se puede formar rápidamente, parte de la terminación puede ocurrir por combinación iónica. Un ejemplo de este tipo, es la polimerización del estireno con ácido trifluoroacético:

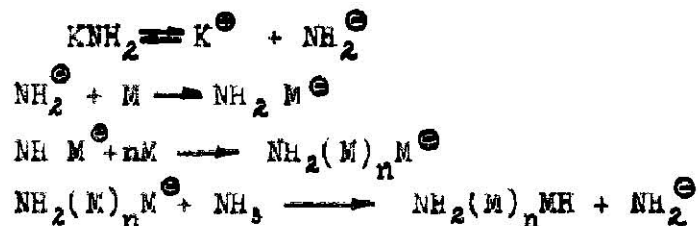


El exceso de humedad interfiere en la polimerización, sin embargo, se ha notado que una pequeña cantidad de agua funciona como un cocatalizador. Las altas temperaturas reducen el peso molecular de el polimere, aun mas rápidamente que la polimerización iniciada por radicales. Otros cocatalizadores proveedores de protones, actúan bien con catalizadores del tipo Friedel-Cratts, como iniciadores de la polimerización. Diferentes catalizadores muestran mejor actividad a diferentes temperaturas, con la misma olefina. Se ha mostrado que un incremento en la constante dieléctrica del medio incrementa la velocidad y el grado de polimerización.

Un detalle tecnico importante en el desarrollo de este tipo de reacción, es el uso de un solvente de bajo punto de ebullición, tal como el etileno, que mantendrá fría la mezcla de polimerización, por evaporación, a la temperatura deseada.

Polimerización aniónica.- Beaman mostro que el sodio en amoniaco liquido a -75°C fue un iniciador particularmente efectivo en la polimerización del metilacrilonitrilo, este fue el primer caso reconocido de polimerización aniónica; también se encontró, que el acrilonitrilo, acrilato de metilo y metacrilato de metilo eran polimerizados por esta combinación de reactivos. Otros de los iniciadores aniónicos que Beaman observó, fueron los reactivos de Grignard y el trifenilmetil sodio.

Higginson y Woodig investigaron la cinética de la polimerización del estireno con amida de potasio en amoniaco liquido y decidieron que el mecanismo podría ser explicado como sigue:



Se ha sabido que los dienos, particularmente el 1,3-butadieno e isopreno pueden ser polimerizados por metales alcalinos o compuestos de alquilo. Estas reacciones también pueden ser de caracter aniónico. Una prueba que pone en evidencia la diferencia entre una polimerización radical y una aniónica, es que estas polimerizaciones aniónicas, no son inhibidas por el t-butil catecol, que destruye los radicales libres.

Actualmente no se llevan a cabo polimerizaciones vinilicas aniónicas, en escala industrial.

IV Estireno-Vinil Benceno-Feniletileno.

El poliestireno ha tenido un papel importante en el desarrollo de las investigaciones referentes a los grandes polimeros de substancia orgánicas.

En el desarrollo comercial, el poliestireno sigue a el celuloide y bakelita y es el primer verdadero termoplástico del tipo de vidrio orgánico transparente. Es derivado del benceno (principalmente obtenida del carbón mineral) y de el etileno (obtenido a partir del petróleo e granos).

El monómero estireno se polimeriza en una variedad de métodos, los cuales son particularmente apropiados para ilustrar las diferentes técnicas aplicables a polimerizaciones vinílicas. El comportamiento del estireno en la homopolimerización iniciada por radicales, es en algo similar a la de otros muchos compuestos vinílicos, cuyos polimeros son solubles en el monómero líquido. El principal uso del benceno ha llegado a ser la manufactura del estireno.

La manufactura en grande escala de estos productos (polimeros del estireno y copolimeros estireno-butadieno), compitieron en precio con los derivados de la celulosa y hule natural, estimulada por la iniciativa privada y en especial en los Estados Unidos por el mismo Gobierno durante la 11 Guerra Mundial; este terminó el aumento de compuestos sintéticos vinílicos y así mismo, estructurarla como una industria principal.

Iniciadores en el Estudio de la Polimerización del Estireno.-

El monómero fué primeramente obtenido de un producto natural, una fuente no usual para compuestos vinílicos. La goma de esteraque fué destilada, obteniendose un "aceite etéreo", de un olor desagradable característico, hidrecarburo que tenía elementos en la misma proporción que el benceno; después de permanecer varios meses a la temperatura ambiente, el estireno líquido sufría inexplicable transformación, una masa transparente, de consistencia parecida a la jalea, se había formado. En contraste con el monómero estireno, la jalea no se disolvía bien en éter e en alcohol etílico, lo que indicaba que una nueva substancia de propiedades físicas diferentes, se había formado.

Simon observó que la formación de la jalea estaba promovida por el contacto del aire y el calentamiento.

Biyth y Hofmann demostraron que la transformación del estireno no fué una oxidación, ni tampoco que una adición ó pérdida de elementos ocurrían durante la polimeriza

ción. Ellos llevarán a cabo reacción más allá del estado de jalea, hasta obtener polímeros sólidos y concluirán correctamente, que un cambio en la estructura ocurría bajo la influencia del calor; la luz también podía promover dicho cambio; aunque la transformación a 100°C requiere alrededor de 3 días, a 200°C en un tubo cerrado, se obtuvo un sólido en pocas horas. Sorprendentemente, el proceso fué reversible. Calentando el polímero sólido por medio de una flama pequeña, se obtuvo una destilación del estireno (monómero), quedando únicamente trazas del residuo en el matraz donde el sólido había sido puesto. En un esfuerzo por explicar la extraña transformación reversible que ocurría sin un intercambio de elementos, Blyth y Hofmann compararon al estireno con la clara de huevo, la cual, después de la coagulación puede ser licuada bajo presión y calentamiento a 200°C, sin embargo la polimerización e depolimerización del estireno puede ser repetido cualquier número de veces.

Mientras el calentamiento de el ácido cinámico de estireno y dióxido de carbono - el calentamiento de el ácido a 240°C en presencia de un ácido mineral produce un bajo polímero líquido; calentando este "Dimero" a 200°C no dá poliestireno sólido. Incorrectamente los primeros investigadores creyeron que el poliestireno sólido era un trimero o algún otro bajo polímero.

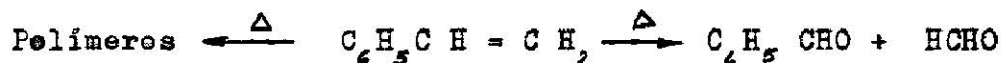
El estireno podía ser polimerizado por calentamiento de el monómero en solución con tolueno, el polímero permanecía como una solución viscosa en el tolueno. Berthelot encontró que el ácido sulfúrico concentrado cataliza la polimerización del estireno y registró el resultado bastante interesante de que el poliestireno preparado de esta manera no generaba monómero estireno en posterior calentamiento a 320°C, como el producido por poliestireno, sin catalizador. El yodo sólido también actuaba como catalizador de polimerización.

El tamaño de los recipientes de vidrio en los que el estireno era polimerizado, así como temperatura, influían a que la polimerización fuese completa; por calentamiento prolongado a bajas temperaturas, por ejemplo 100°C, era más completa y libre de monómero residual que a altas temperaturas y Lemoine, sugirió que se alcanzaba un equilibrio entre el monómero y polímero para cada temperatura, después de un calentamiento prolongado.

Lemoine probó que el estireno era polimerizado por la luz del sol, puesto que la luz transmitida, a través de una capa de monómero de 4 mm. de espesor en una celda de vidrio, no era capaz de producir polimerización en el monómero, en una segunda celda. Se encontró que la luz azul y el ultravioleta cercano eran más efectivas; así, como que el coeficiente de temperatura en la fotopolimerización a 3°C y 35°C era relativa-

mente pequeño. No fué claro para los primeros investigadores que las etapas de polimerización con consistencia de jarabe y jalea, eran dispersiones de poliestireno en el monómero. La precipitación de el poliestireno, de jarabes parcialmente polimerizados por la adición de alcohol como un no solvente, fué estudiado por Krenstein; examiné también los polímeros parcialmente "craqueados" o degradados y encontré que son más solubles en benceno que los polímeros con consistencia de vidrio.

Stobbe y Posnjak, purificaron los polímeros disolviéndolos en un solvente hidrocarbonado y luego los precipitaron adicionando un alcohol. Los poliestirenos con consistencia de vidrio preparados por varios investigadores mostraron el mismo contenido de monómero libre. Así mismo, trataron de determinar el peso molecular de poliestireno purificados, por mediciones del aumento en el punto de ebullición, en tetracloruro de carbono, encontrando que el efecto era muy pequeño, como en el caso de la dextrina hule y almidón y concluyeron que el poliestireno podría ser de la misma clase, una sustancia en "estado coloidal". Cuando calentaron estireno en presencia de oxígeno se encontró que ocurría oxidación y polimerización, obteniéndose benzaldehido, formaldehido y poliestireno, así como peróxidos:



Agregaron peróxidos como catalizadores de polimerización, pero ninguno fué tan efectivo como el oxígeno (o el producto formado en la oxidación). No hasta recientes años se encontró que el oxígeno bajo otras condiciones, puede retardar la polimerización del estireno.

En el estudio de la polimerización por la luz, Stobbe usó el incremento del índice de refracción como una estimación de el porcentaje de polímero formado, en las primeras etapas de la polimerización. Una curva de índice de refracción, contra tiempo de almacenaje de monómero en ausencia de luz a 35°C, mostró un período de inducción seguido por un lento incremento lineal.

El monómero manteniendo abajo de 31°C e irradiado con luz proveniente de una lámpara de mercurio, mostró ser mucho más rápida, con un incremento aproximadamente lineal en el índice de refracción, hasta el punto tal que el jarabe fué tan viscoso, que hizo imposible ponerle en el refractómetro. El cambio en el índice de refracción es una función lineal de la remoción de dobles enlaces en el monómero, debido a la polimerización.

Staudinger explicó las diferencias en muestras de poliestireno, en término de el peso moleculalr promedio. Los poliestirenos duros, como el hule natural, son substancias de extremadamente alte peso molecular, conteniendo cientos de unidades de monómero (peso molecular 100,000-600,000).

Preparación y Propiedades del Estireno.- La mayor parte del estireno comercial es preparado a partir del etil benceno:



El etileno gaseoso puede ser pasado continuamente a través de benceno liquido contenido en una torre, en presencia de cloruro de aluminio, a la presión atmosférica. La deshidrogenación del etil benceno es llevada a cabo en fase vapor, activada por óxidos como catalizadores. El rendimiento es mejorado diluyendo el etil benceno con vapor de benceno e usando presiones abajo de la atmosférica.

El estireno liquido crudo, puede ser secado y estabilizado contra la polimerización, por adición de hidroquinona o azufre y luego destilada a presión reducida, por ejemplo 30 mm. a 54°C. Para el almacenaje y distribución del estireno purificado, se prefiere el p-t-butal catécol, puesto que si queda en la polimerización, ~~no causa~~ deceleración. ~~Antes de la polimerización, la mayor parte del inhibidor fenolico puede ser removido por destilación al vacío o por lavado con una solución alcalina, por ejemplo 1/4 del volumen de estireno con una solución al 10 % de hidróxido de sodio, - por cada lavado.~~

El estireno liquido tiene un olor penetrante y característico que recuerda el gas de iluminación. El olor desagradable se le ha atribuido a los aldehidos formados por oxidación.

Las propiedades físicas aproximadas de el estireno puro, son mostrad. en la siguiente tabla:

Punto de ebullición°C	145.2
a 100 mm.	82
a 20 mm.	46
Punto de congelación°C -	30.6
Gravedad Especifica 25/25	0.905
Indice de Refracción N _D ²⁵	1.5439

Viscosidad a 25 cps	0.73
Tensión superficial a 25°C	31.7
dinas/Cm.	
Temperatura Critica°C	373
Punte de flamee °C	31
Calor específico, cal/g, a 25°C	0.407
Calor de vaporización cal/g, a 25°C	86.9
Calor de Fusión, cal/g.	25.4
Calor de Combustión cal/g.	10.04
Constante Dielectrica, 1000 ciclos	2.41
Limites Explosivos, % de volumen en aire	1.1 - 6.1
Coefficiente de expansión, cc/cc/°C entre 0-100°C	1.068×10^{-3}

El estireno es soluble en metanol, éter dietílico, disulfuro de carbono, acetona, tetracloreto de carbono y muchos otros líquidos no-polares e moderadamente polares. La solubilidad en agua a 20°C es 0.012 % y a 60°C es 0.053 %. El estireno absorbe la radiación ultravioleta de longitud de onda 250-260 m μ , a la cual el polímero es substancialmente transparente.

Una solución de éter dietílico y estireno, reacciona con el bromo a 0°C a la luz de el sol produciendo dibromuro $\phi\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, de un punto de fusión de 74°C. El estireno purificado puede también ser identificado por su índice de refracción y su absorción en el infrarojo.

En ausencia de otros dobles enlaces, el estireno puede ser determinado por bromación, usando una solución de bromuro-bromato a la temperatura ambiente; el exceso de bromo puede ser determinado por medio de yoduro de potasio e tiocianato de sodio.

V Descripción de los aparatos y Procedimientos Usados.-

Dado que el fin del presente trabajo es estudiar el efecto de la piridina en la polimerización del estireno; su influencia en la velocidad de polimerización y peso molecular de los polímeros obtenidos; así como el posible mecanismo de polimerización de este sistema, se procedió a efectuar polimerizaciones de estireno con diferentes cantidades de piridina.

- a).- Relación Molar Estireno-Piridina 1:0.05
- b).- Relación Molar Estireno-Piridina 1:0.10
- c).- Relación Molar Estireno-Piridina 1:0.90

Cada una de ellas se llevó a cabo a dos temperaturas diferentes: 50°C y 100°C; a su mismo, para cada relación molar y temperatura, se determinó el porcentaje de polimerización y el peso molecular a tiempos de 5, 10 y 24 horas.

Estas polimerizaciones se llevaron a cabo en un baño de temperatura constante, - construido de lámina de acero y aislado con cemento monolítico, provisto de: un Relay Merc-te Merc normalmente cerrado, de 110 volts, 50/60 ciclos y 10 ampers; un termoregulador Merc-te-Merc con una sensibilidad de $\pm 0.1^\circ\text{F}$; y una unidad de calentamiento de 300 watts. El medio de calentamiento fué vaselina líquida industrial. En las polimerizaciones se usaron tubos sellados de vidrio Pyrex (ver figura # 1)

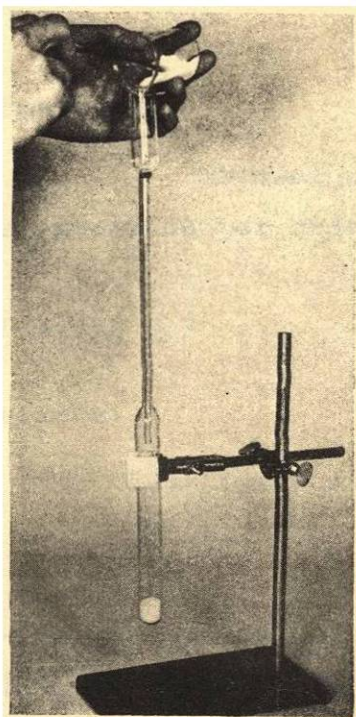


Figura # 1

El procedimiento que se siguió en las anteriores polimerizaciones fué el siguiente:

En un matraz de 50 ml. con tapón esmerilado, se pesaba cuidadosamente la cantidad de piridina necesaria para obtener la relación deseada; después se procedía a agregar el estireno; el cual había sido calculado aproximadamente en volumen, lo faltante se agregaba con un microgetere, llevándole hasta el peso deseado. Esta operación requiere de 5 a 10 minutos. Posteriormente ya teniendo la mezcla adecuada, se procedía a tomar alicuotas (1 ml.) que se vertían en un tubo previamente tarado, después de lo cual se pesaba. Las muestras se llevaron por duplicado. La operación consistente en pesar todos los tubos toma alrededor de 15 a 20 minutos, que conjuntamente con los 5 ó 10 minutos necesarios para preparar la mezcla, hacen un total de 20 a 30 minutos.

En seguida se procedía a cerrar los tubos (septete oxígeno-Gas), los cuales se -

depositaban en un tubo mayor con tapón de corcho, que a su vez eran introducidos en una canastilla de alambre en el baño de temperatura constante.

A tiempos de 5, 10 y 24 horas se secaban muestras y se les determinaba el % de polimerización.

El procedimiento seguido para la determinación del % de polimerización, conocido como "soluble en metanol", se basa en que lo soluble en metanol puede ser debido a la presencia de impurezas e de monómero no polimerizado; este método es apropiado para seguir el curso de la polimerización. El procedimiento (10) es el siguiente:

Reactivos:

Metanol anhidro. El metanol deberá ser redistilado antes del uso y podrá ser recobrado por redistilación.

Dioxano Q.P

Aparatos:

Lámpara de rayos infrarrojo

Criseles No. M de vidrio poroso.

Procedimiento.- Si es posible, el polímero deberá ser molido de tal manera que pase por una malla ASTM No. 12 (1680μ).

Pesar hasta la cuarta decimal, aproximadamente 0.5 gr. de polímero y transferir a un vaso de precipitado de 50 ml. Muestras parcialmente polimerizadas pueden ser pesadas dentro de el vaso directamente. Agregar 15 ml. de dioxano y dejar repesar hasta que la solución sea completa. Cubrir el vaso con un vidrio de reloj.

Con una agitación rápida y completa transferir la solución a un vaso de 400 ml. - conteniendo 200 ml. de metanol. Lavar el vaso de 50 ml. con 25-50 ml. de metanol contenido en una piceta. Use un policia, si es necesario, para bajar cualquier particula insoluble. Calentar a 56°C en un baño de vapor, agitando hasta que el precipitado haya coagulado. Filtrar con succión a través de un crisol tarado de vidrio poroso, primero decantar la mayor parte de líquido y finalmente transferir los sólidos ayudándose por medio de un policia. Use alrededor de 125 ml. de metanol para ayudarse a transferir el precipitado y lavado final. Continuar la succión hasta secar, limpiar la parte exterior del crisol con un paño o gamusa. Secar a peso constante bajo una lámpara

infrarrojo, no excediendo el calentamiento de 65°C. Una estufa eléctrica puede ser usada para secar el precipitado, sin embargo debe tenerse cuidado en remover la mayor parte del solvente. La estufa deberá estar bien ventilada y los elementos de calentamiento aislados de las cámaras de calentamiento para evitar una posible explosión del solvente o fuego. Enfriar en un desecador y pesar.

A continuación se muestran a guisa de ejemplo, los datos obtenidos en la polimerización a una relación estireno-piridina 1:0.05 y a la temperatura de 100°C:

Pesos calculados de estireno y piridina para esta relación.-

Estireno: 10.0000 gr.

Piridina: 00.3800 gr.

Comprobación.-

Peso molecular del estireno = 104.1400

Moles de estireno = $\frac{10.0000}{104.1400} = 0.0960$

Peso molecular de la piridina = 79.1000

Moles de piridina = $\frac{00.3800}{79.1000} = 0.0048$

Relacion Molar Piridina/estireno = $0.0048/0.0960 = 0.05$

Densidad del estireno = 0.9074 gr/cm.

Volumen de Estireno correspondiente a 10.000 gr = $\frac{10.000}{0.9074} = 11.02$ cm.

Peso del matraz: 34.3260 gr.

Peso del matraz + Piridina: 34.7086 gr.

Peso del matraz + Piridina + Estireno: 44.7125 gr.

Tube	Peso del Tube (Gr.)	Peso del Tube + muestra (Gr.)
# 1	34.3875	35.2722
# 2	34.0095	34.8597
# 3	33.7182	34.6074
# 4	34.1902	35.0397
# 5	33.6170	34.4857
# 6	33.6430	34.5108

Muestra	Peso (Gr.)	Tiempo de polimerización
# 1	0.8847	5 horas
# 2	0.8502	5 horas

Peso tara del crisol # 1 : 33.6115 gr.

Peso tara del crisol # 2 : 34.6537 gr.

Peso del crisol # 1 + poliestireno: 33.7401 gr.

Peso del crisol # 2 + poliestireno: 34.7742 gr.

Peso del poliestireno en muestra # 1 : 0.1286 gr.

Peso del poliestireno en muestra # 2 : 0.1205 gr.

Peso de estireno, pesado en el matraz: 10.0039 gr.

Peso de estireno + piridina pesado en el matraz: 10.3865 gr.

Peso de estireno en muestra # 1 =

$\frac{\text{Peso de estireno pesado en el matraz} \times \text{peso de la muestra}}{\text{Peso de estireno + piridina pesado en el matraz.}}$

$$= \frac{10.0039}{10.3865} \times 0.8847 = 0.8521 \text{ gr.}$$

$$\text{Peso de estireno en muestra \# 2} = \frac{10.0039}{10.3865} \times 0.8502 = 0.8188 \text{ gr.}$$

$$\% \text{ de polimerización en muestra \# 1} = \frac{\text{Peso de poliestireno en muestra \# 1} \times 100}{\text{Peso de estireno en muestra \# 1}}$$

$$= \frac{0.1286}{0.8521} \times 100 = 15.09$$

$$\% \text{ de polimerización en muestra \# 2} = \frac{0.1205}{0.8188} \times 100 = 14.71$$

Y de igual manera se procedió con las muestras 3,4,5 y 6

En la tabla # 1 aparecen los resultados de los porcentajes de polimerización promedio, obtenido en las diferentes polimerizaciones.

Determinación del Peso Molecular.- Para la determinación de el peso molecular, se hizo uso de la correlación entre la viscosidad intrínseca con el peso molecular para polímeros lineales, representada por la ecuación empírica propuesta por Mark y Houwink, basada en los primeros trabajos de Staudinger.

$$[\eta] = K M^a$$

Donde "M" es el peso molecular y "K" y "a" son constantes para un determinado sistema polímero-solvente. Como se menciona anteriormente "K" y "a" son determinados a partir de la intercepción de una curva y su pendiente, obtenida al graficar viscosidad intrínseca contra el logaritmo de el peso molecular de muestras fraccionadas de polímeros sobre un amplio rango de valores. Si se usa un polímero no fraccionado, la distribución de el peso molecular para cada muestra, sobre el mismo rango de peso molecular, debe ser la misma. Los pesos moleculares usados en la gráfica, son determinados por uno de los métodos absolutos descritos anteriormente, por ejemplo luz esparcida.

La ecuación empírica usada para la determinación de el peso molecular en este trabajo, fué la reportada por A. Peterlin (9) para el sistema poliestireno-tolueno a una temperatura de 30°C.

La ecuación es:

$$[\eta] = 0.037 M^{0.62}$$

Determinación de Viscosidad Intrínseca.- La viscosidad intrínseca $[\eta]$ esta dada -
 per:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{N_{inh}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{N_{sp}}{c}$$

La viscosidad intrínseca es obtenida a través de una curva de valores de viscosidad inherente o valores de viscosidad específica, contra concentración y extrapolando a concentración cero. El valor de la viscosidad que intercepte una concentración cero se toma como viscosidad intrínseca. Generalmente se trazan curvas a la vez, de viscosidad específica y viscosidad inherente contra concentración. Los valores de viscosidad intrínseca obtenidos, deberán ser los mismos en cada caso; si no lo son, usualmente se toma el punto medio entre ellos.

La determinación de la viscosidad intrínseca debe estar basada sobre un mínimo de tres mediciones de viscosidad inherente o específica a diferentes concentraciones; es preferible hacer 4 ó 5 mediciones. Las concentraciones deberán ser desde 0.1 a 0.5 gr por 100 ml. de solvente.

Determinación de Viscosidad Relativa.- La viscosidad relativa puede ser tomada como la relación de el tiempo de flujo de la solución de un polímero, a la del solvente puro, en el mismo viscosímetro y a la misma temperatura. Estrictamente, la viscosidad relativa es la relación de las viscosidades cinématicas de la solución y el solvente; asumiendo la misma densidad para la solución diluida y solvente, usando el mismo viscosímetro para el solvente y la solución, la relación de tiempo de flujo puede ser tomada como viscosidad relativa en muchos casos:

La ecuación de Poiseville nos da la siguiente relación cuantitativa:

$$N = \frac{\pi r^4 t}{8Vl}$$

en la que:

- N= coeficiente de viscosidad en poises
- V= volumen de líquido que fluye a través de capilar en cm³
- L= longitud del capilar en cm.
- r= radio de el capilar en cm.
- t= tiempo de flujo en segundos

$p =$ presión impulsora en dinas/Cm²

Sin embargo, si la presión impulsora es debida a la fuerza de gravedad:

$$p = h \rho g$$

en la que:

$h =$ altura de el líquido

$\rho =$ densidad de el líquido

$g =$ aceleración debida a la gravedad.

Luego:

$$N = \frac{\pi r^4 h \rho g t}{8 V L}$$

Si volúmenes iguales de dos líquidos fluyen a través de el mismo capilar, bajo la misma presión:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\left(\frac{\pi r^4 h g}{8 V L}\right) d_1 t_1}{\left(\frac{\pi r^4 h g}{8 V L}\right) d_2 t_2}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

en la que:

$N_1 =$ coeficiente de viscosidad de el líquido # 1

$N_2 =$ coeficiente de viscosidad de el líquido # 2

$d_1 =$ densidad de el líquido # 1

$d_2 =$ densidad de el líquido # 2

$t_1 =$ tiempo de flujo de el líquido # 1

$t_2 =$ tiempo de flujo de el líquido # 2

Si se asume que los dos líquidos tienen la misma densidad y N_2 es tomada como coeficiente de viscosidad base, tenemos:

$$\frac{N_1}{N_2} = N_{rel} = \text{viscosidad relativa con respecto a } N$$

$$N_{rel} = \frac{t_1}{t_2}$$

El método seguido esta diseñado específicamente para la determinación de la viscosidad relativa de soluciones diluidas (1% e menos). Los valores de la viscosidad relativa son usados para calcular la viscosidad intrínseca e inherente de un polímero. La viscosidad relativa se determina facilmente, pero su magnitud es una función que -

depende más de la concentración de el polímero, que de su peso molecular.

Las mediciones de la viscosidad relativa se efectuan convenientemente en un baño a temperatura constante, como el que se muestra en la Fig. 2, a una temperatura de -30°C.

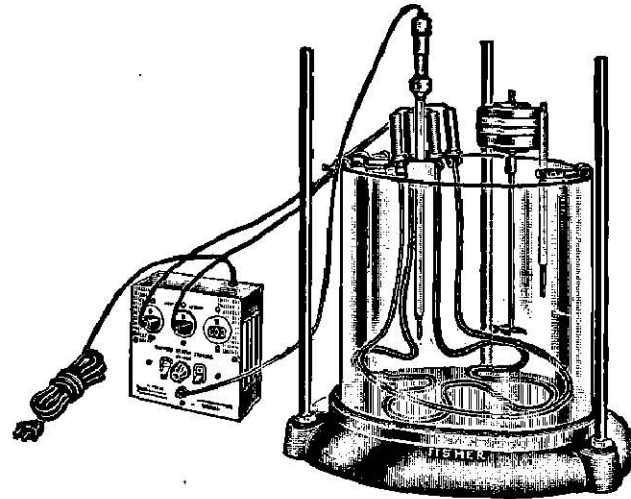


Figura # 2

Se escogió esta temperatura, debido a que el baño siempre estará arriba de la temperatura ambiente del laboratorio en que se efectuen las mediciones. En este caso particular las determinaciones a 30°C, se llevaron a cabo durante los meses de Noviembre y Diciembre.

Se usaron viscosímetros Cannon-Fenske serie 25 y 50 ver Fig. 3

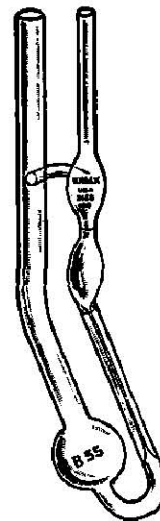


Figura # 3

Estos viscosímetros Ostwald modificados, fueron desarrollados por los Drs. M.R. Fenske y M.R. Cannon de la Universidad del Estado de Pennsylvania.

Los errores de carga causados por los diferentes niveles de la cabeza impulsora son eliminados, debido a que la cantidad de el líquido tomade dentro del viscosímetro

es siempre la misma.

Procedimiento. ~~Pesar~~ una muestra seca de polímero de más o menos 250 mg. según la concentración que se desee, en un frasco Erlen-Meyer de 50 ml. de boca ancha con tapón esmerilado. Agregar 25 ml. de tolueno por medio de una pipeta y agitar hasta disolver.

Cuando la muestra se ha disuelto completamente, filtrar a través de un crisol de vidrio poroso sin aplicar succión, recibiendo en un vaso de 50 ml.

Seleccionar un viscosímetro a través del cual el solvente fluya en no menos de 100 segundos y preferiblemente no más de 200 segundos.

Pipetar 5 ml. de tolueno y verterle en el viscosímetro. Sumergir el viscosímetro en el baño de temperatura constante en una posición vertical sujetandole con unas pinzas. Esperar a que el viscosímetro permanezca en el baño lo suficiente como para que el contenido alcance la temperatura del baño; ordinariamente 5 minutos es suficiente.

Después que el solvente a obtenido la temperatura de el baño, aplicar presión a la parte superior de el braze ancho del viscosímetro (o succión a el capilar), hasta que el líquido haya llenado el primero bulbo y esté alrededor de 1 Cm. arriba de la marca en're los bulbos. Verificar si no hay burbujas entrampadas. Permitir que el líquido fluya libremente y determinar el tiempo que tarda el menisco en pasar de la marca superior a la inferior. Registrar este tiempo, como el tiempo de flujo de el solvente; volver a repetir la operación anterior y medir el tiempo, el cual deberá concordar con el primero dentro de 0.2 segundos, si no es así, continuar hasta que tres tiempos de flujo concuerden dentro de 0.2 segundos.

De la solución filtrada anterior, pipetear 5 ml. que se verterán en el mismo viscosímetro; el cual a sido lavado y secado. Ponerlo en el baño de temperatura constante, permitir que se llegue a la temperatura de equilibrio y determinar el tiempo de flujo como se describió anteriormente. Deberán obtenerse valores que concuerden dentro de los 0.2 segundos; la viscosidad relativa esta dada por la siguiente relación:

$N_{rel} =$

$(\text{ tiempo de flujo de la solución en segundos })/(\text{ tiempo de Flujo del solvente en segundos })$

Determinación de Viscosidad Inherente.- La viscosidad inherente es calculada a partir de la viscosidad relativa de soluciones diluidas (1 % o menos). La viscosidad relativa es determinada como se describió en la sección precedente.

Mientras la naturaleza de el solvente usado y la concentración de el polímero tiene una influencia sobre los valores de la viscosidad inherente, el efecto es menor -- que sobre la viscosidad relativa. En general; mientras mejor es el solvente, mayor es la viscosidad inherente para un determinado polímero; similarmente, entre mayor es la concentración, más baja será la viscosidad inherente. La temperatura es importante -- unicamente en cuanto su influencia sobre la fuerza del solvente y la degradación de el polímero; resultados obtenidos a 30° y 25°C generalmente concuerdan dentro de la -- precisión de el método. Los resultados obtenidos por este método deberán ser precisos dentro de 0.04 unidades absolutas, en un range de valores de viscosidad inherente entre cero y cinco. La viscosidad inherente es calculada como sigue:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln N_{rel}}{C}$$

donde: C = concentración de el polímero en gramos por 100 ml. de solvente, usualmente C= 0.50; $\ln N_{rel}$ = logaritmo de la viscosidad relativa de una solución diluida (1 % o menos).

A continuación se muestra los valores obtenidos y calculos necesarios para la -- determinación de el peso molecular, de la muestra de poliestireno, obtenida con una -- relación molar estireno-piridina de 1:0.05 a 50°C y un tiempo de 5 horas:

Viscosímetro usado Cannon Fenske No. 25

Tiempos obtenidos para el solvente (tolueno):

Lectura # 1	---	170.91 seg.
Lectura # 2	---	170.91 seg.
Lectura # 3	---	170.89 seg.
Promedio	-----	170.90 = t.

Peso del matraz ----- 42.3541 gr.

Peso del matraz + muestra ----- 42.6205 gr.

Peso de la muestra = 42.6205 - 42.3541 = 0.2664 gr. disuelto en 25 ml. de tolueno

Concentración --- 1.0656 gr/100 ml. (solución poliestireno-tolueno)

Tiempos obtenidos para la solución:

Lectura # 1	---	750.99 seg.
Lectura # 2	---	750.92 seg.
Promedio	-----	750.95 = t.

$$\text{Viscosidad Relativa} = N_{rel} = \frac{t_1}{t_0} = \frac{750.95}{170.90} = 4.39$$

$$L_n N_{rel} = 1.47766$$

$$N_{inh} = L_n N_{rel}/C = \frac{1.48}{1.0656} = 1.39$$

$$N_{sp} = N_{rel} - 1 = 4.39 - 1 = 3.39$$

$$N_{sp}/C = \frac{3.39}{1.0656} = 3.17$$

Conc. de la solución = 0.5328 gr/100 ml, (obtenida por dilución de la primera)

Tiempos obtenidos para la solución:

Lectura # 1 — 401.21 seg.

Lectura # 2 — 401.19 seg.

Promedio ——— 401.20 = t_2

$$N_{rel} = \frac{t_2}{t_1} = \frac{401.20}{170.90} = 2.36$$

$$L_n N_{rel} = 0.8576$$

$$N_{inh} = \frac{0.8576}{0.5328} = 1.61$$

$$N_{sp} = 2.36 - 1 = 1.36$$

$$N_{sp}/C = \frac{1.36}{0.5328} = 2.56$$

Conc. de la solución = 0.2664 gr/100 ml. (obtenida por dilución de la anterior)

Tiempos obtenidos para la solución:

Lectura # 1 — 270.29 seg.

Lectura # 2 — 270.14 seg.

Promedio ——— 270.22 = t_3

$$N_{rel} = \frac{t_3}{t_1} = \frac{270.22}{170.90} = 1.58$$

$$\text{Ln Nrel} = 0.4570$$

$$\text{Ninh} = \frac{0.4570}{0.2664} = 1.72$$

$$\text{Nsp} = 1.58 - 1 = 0.58$$

$$\text{Nsp/C} = \frac{0.58}{0.2664} = 2.15$$

Conc. de la solución = 0.1332 gr/100 ml. (obtenida por dilución de la anterior)

Tiempos obtenidos para la solución

Lectura # 1 — 217.36 seg.

Lectura # 2 — 217.35 seg.

Promedio ——— 217.35 = t_1

$$\text{Nrel} = \frac{t_1}{t_0} = \frac{217.35}{170.90} = 1.27$$

$$\text{Ln Nrel} = 0.2387$$

$$\text{Ninh} = \frac{0.2387}{0.1332} = 1.79$$

$$\text{Nsp} = 1.27 - 1 = 0.27$$

$$\text{Nsp/C} = \frac{0.27}{0.1332} = 2.08$$

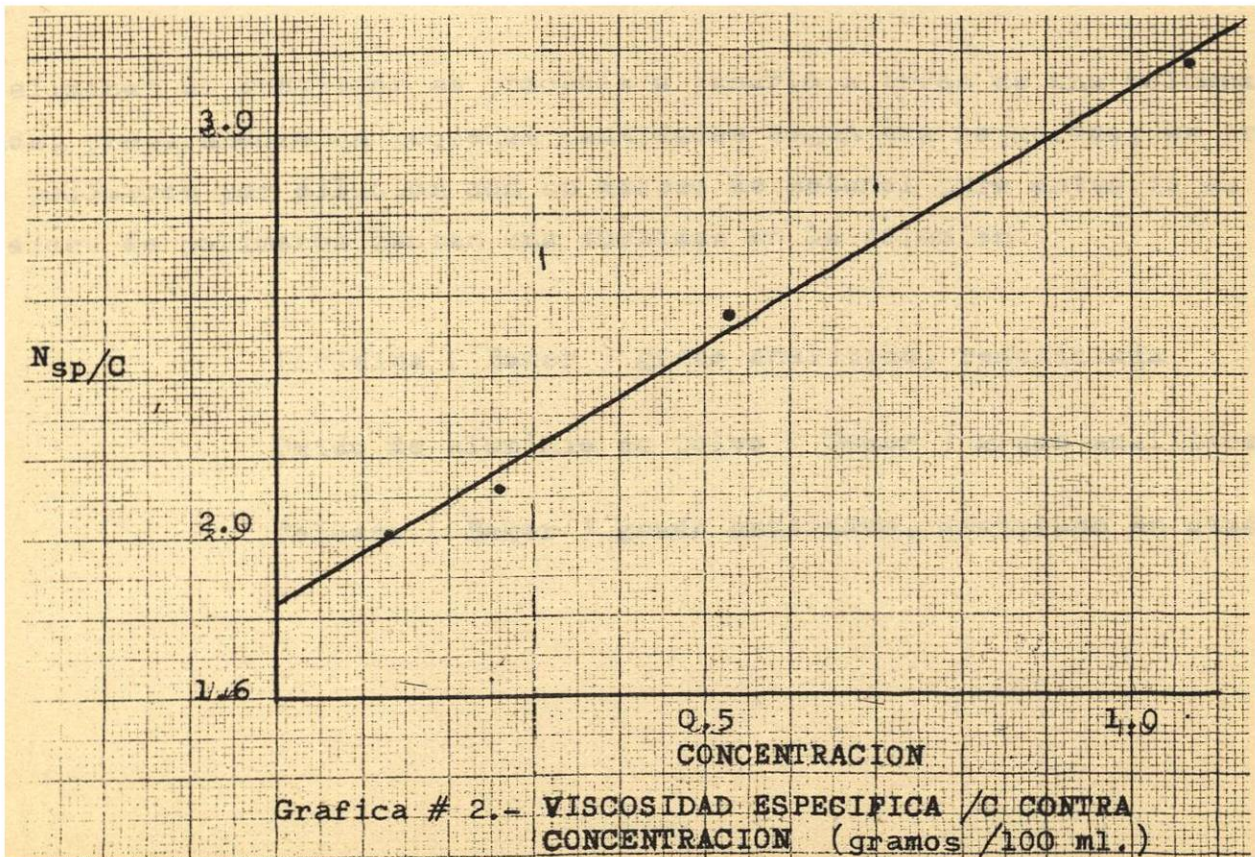
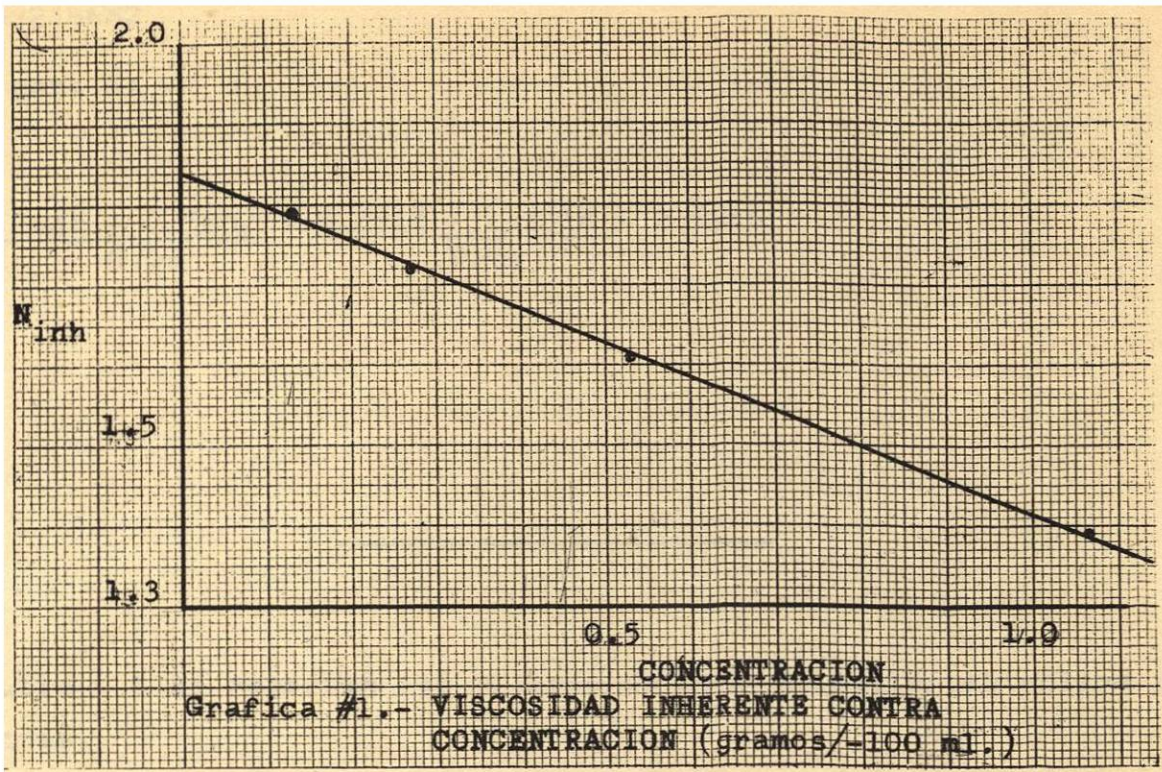
Graficando los valores de la concentración, contra su correspondiente valor de viscosidad inherente y concentración contra viscosidad relativa y extrapolando a concentraciones cero (ver gráfica 1 y 2)

Se obtiene:

$$\text{Viscosidad intrínseca} = [\eta] = 1.84$$

$$\text{Aplicando la ecuación } [\eta] = 0.037 M^{0.62}$$

$$1.84 = 0.037 M^{0.62}$$



$$\log. [N] = 0.2648$$

$$\log. 0.037 = 2.5682$$

Resolviendo para M:

$$\log. M = \frac{0.2648 - 2.5682}{0.62} = \frac{0.2648 + 1.4318}{0.62} = 2.6966$$

$$M = 497.3$$

En la tabla " 1 se reportan los valores de peso molecular obtenidos por cada una de las muestras.

Materiales.- El estireno fué obtenido de Uni Carbide se mantuvo en botellas de color ambar en presencia de p-ter-butyl catecol como inhibidor (10-11 partes por millon);

Para eliminar el inhibidor se procedia a pasarlo a trves de una columna de alumina activada, preparandole en pequeñas cantidades según era requerido; se probó su contenido de polimeros por dilución con un exceso de metanol puro antes de su uso, pequeñas cantidades de polimeros causan una turbidez en la solución.

Piridina (Baker) grado analítico, redestilada

Oxido de aluminio en polvo (Baker) grado analítico

Tolueno (Baker) grado analítico, destilado en atmósfera de nitrógeno.

Resultados.- En la tabla siguiente, se resumen los resultados obtenidos en las de terminaciones de porcentaje de polimerización y peso molecular, de cada una de las pe limerizaciones efectuadas.

Relación Molar.

Estireno-Piridina	Tem.(°C)	Tiempo (horas)	Polimerización(%)	Peso Molecular
1:0.05	50	5	1.93	497.3
1:0.05	50	10	2.89	775.7
1:0.05	50	24	11.96	117.3
1:0.05	100	5	14.90	187.7
1:0.05	100	10	22.05	289.2
1:0.05	100	24	32.04	375.4
1:0.10	50	5	1.20	277.3
1:0.10	50	10	2.89	311.3
1:0.10	50	24	7.90	176.3
1:0.10	100	5	11.43	252.5
1:0.10	100	10	15.41	383.7
1:0.10	100	24	33.43	430.7
1:0.90	50	5	2.31	202.2
1:0.90	50	10	3.18	340.7
1:0.90	50	24	5.99	120.0
1:0.90	100	5	5.26	147.4
1:0.90	100	10	7.47	172.0
1:0.90	100	24	13.45	150.0

Relación Molar.

Estireno-Piridina + Inhibidor	Tem°C	Tiempo (Horas)	Polimerización(%)	Peso molec.
1:01	100	24	13.60	383.7

VI Discusión y Conclusiones.-

En trabajo realizado por Gregg y Mayo (cit. Loc.), se citaba a la piridina, con respecto a la polimerización del estireno, como un agente de transferencia de cadena. Su trabajo consistió en la polimerización del estireno a 60°C, en ausencia de iniciador y en presencia de más de 50 solventes orgánicos conteniendo halógeno, oxígeno e - nitrógeno; tratando de demostrar que estos reducen el peso molecular, en la polimerización del estireno, sin ningún efecto significativo sobre la constante total de velocidad de polimerización.

La relación entre el peso molecular, solvente y monómero, en ausencia de iniciador, fué descrita por estos investigadores en la siguiente ecuación:

$$1/\bar{p} = C[SX]/[M] + 1/\bar{p}_0 \quad (2)$$

donde \bar{p}_0 y \bar{p} son los grados de polimerización, en ausencia y presencia de solvente, -- respectivamente; $[SX]/[M]$ es la relación solvente-monómero y "C" es la constante de -- transferencia de el solvente a una temperatura dada.

La naturaleza de la piridina (base de Lewis) nos hace pensar que si se reducen las cantidades de ésta, en la polimerización de el estireno, tendrá un efecto diferente al observado en trabajos como el mencionado anteriormente.

Por lo tanto, estas cantidades se variaron, de relaciones molares estireno-piridina muy pequeñas, hasta relaciones cercanas a lo que pudiera considerarse como una solución.

En general, este trabajo se obtuvieron, los resultados siguientes:

Los pesos moleculares obtenidos, así como los porcentajes de la polimerización, -- son demasiado bajos, para lo que pudiera obtenerse de el estireno polimerizado a esas -- temperaturas y tiempos sin catalizador.

Se notó una inhibición en la polimerización, conforme se aumentó la relación molar estireno-piridina a un tiempo y temperatura dada.

Ejemplos:

Relación Molar.

Estireno-Piridina	Tem.(°C)	Tiempo (hrs)	Polimerización (%)
1:0.05	50	24	11.96
1:0.10	50	24	7.90
1:0.90	50	24	5.99

Aumentó el porcentaje de polimerización para relación dada, cuando se aumente la temperatura.

Como se apuntó anteriormente, los pesos moleculares fuerón sumamente bajos, ya que la estandarización de la ecuación empírica usada nos proporcionó pesos molecular promedio de pesos e ponderal; por lo tanto se puede considerar que los polímeros obtenidos son de cadenas muy cortas: dímeros trímeros, etc.

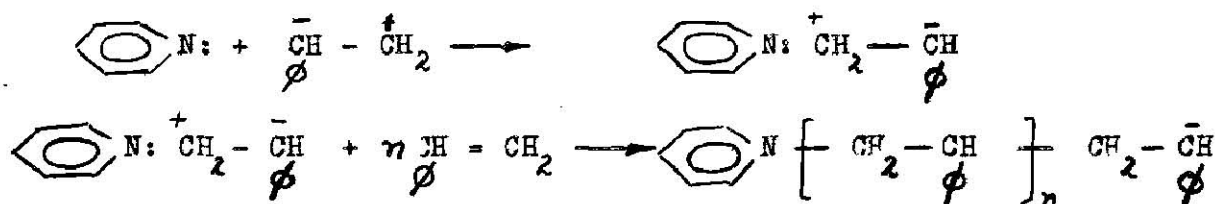
Los mayores pesos moleculares se obtuvieron a la relación molar más baja y a la temperatura mínima. Por el contrario los menores pesos moleculares se obtuvieron a la relación molar más alta y a la temperatura mas elevada.

primera idea que se tuvo, respecto a un efecto diferente de la piridina sobre la polimerización del estireno, fué que esta podría actuar, con el par de electrones no compartidos de el átomo de nitrógeno, como un iniciador de la polimerización. El posible efecto sería:

Como primera etapa, la molécula de la olefina es polarizada por el catalizador - (7):



ya polarizada, actua la piridina adicionándose a la molécula e iniciandose la polimerización.



de aquí en adelante, posiblemente siga el mecanismo de polimerización propuesto por Beaman (3). El comportamiento de la piridina en esta polimerización es parecido al de un catalizador aniónico.

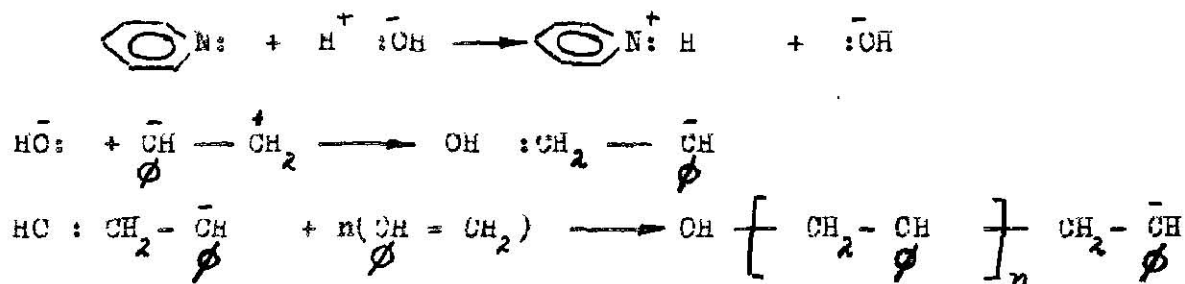
Las referencias a catalizadores básicos usadas en las polimerizaciones, así como

en especial, en las del estireno (4) (6), se hace referencia a bases de Bronsted - (amida de sodio en amoniaco líquido, compuesto de sodio, organohaluros etc.) pero en ninguno se hace mención a una base de Lewis.

Para probar este posible mecanismo, se llevó a cabo polimerización con una relación molar estireno-piridina de 1:0.05, 100°C y tiempo de 24 horas, en presencia de un captor de radicales libres, p-ter-butyl catecol (5); el porcentaje de polimerización se redujo aproximadamente a un tercera parte del obtenido anteriormente (ver tabla).

En posterior polimerización a 0°C con una relación molar 1:0.05 y a tiempo de 5 horas, se registró un 22 % de polimerización. El anterior hecho quizá sea el que más refuerce la idea de que la piridina actúa, en el mecanismo de polimerización, como un iniciador, ya que a 0°C no existe la suficiente energía como para que se generen radicales libres, al mismo tiempo concuerda con los resultados generales para polimerizaciones iónicas (que estas se llevan a cabo mejor, a bajas temperaturas) puesto que existen menos posibilidades de que se sucedan reacciones de lugar y que si la polimerización con p-ter-butyl catecol se inhibe hasta una tercera parte, esto se debe a que a esa temperatura (100°C) es factible se generen radicales libres puesto que -- existe suficiente energía; y que esta generación proceda en mayor proporción, que por adición de la piridina.

Otro posible mecanismo podría ser que la piridina actuara a través de el agua, en este caso trazas de humedad, como un cocatalizador:



Este mecanismo es similar al de los catalizadores del tipo de ácido de Lewis (8) que necesitan un cocatalizador, que es el que realmente aperta, en este caso, los pretenes que inician la polimerización.

Como sugerión para posteriores estudios, sería el comprobar la anterior hipótesis y para ello podrían llevarse a cabo polimerizaciones a bajas temperaturas en condiciones de extrema sequedad y después variando las cantidades de agua presente (trazas).

Referencias.-

- (1).- R.A. Gregg y F.R. Mayo Journal of the American Chemical Society. 75,3530-3 (1953).
- (2).- F.R. Mayo. Journal of the American Chemical Society. 65,2324-9 (1943).
- (3).- E.G. Beaman. Journal of the American Chemical Society. 70,3115-8 (1948)
- (4).- J.J. Sanderson y Ch. R. Hauser. Journal of the American Chemical Society 71,1595-6 (1949).
- (5).- R.L. Frank y C.E. Adams. Journal of the American Chemical Society 68,908 (1946).
- (6).- C. Walling y E.R. Briggs. Journal of the American Chemical Society 72,48-51 (1950).
- (7).- G. Ayrey. Chemical Reviews. 68; #6, 661-3 (1963).
- (8).- D.O. Jordan y A.R. Mathiesen. Nature 167,523-4 (1951)
- (9).- A. Peterlin. Die Physik der Hochpolymeren Das Makromolekul in Losungen, editado por H.A. Stuart. 305.310
- (10).- G.M. Kline. Analytical Chemistry of Polymers Volume XII. New York: Interscience Publishers. (1959).

Bibliografía.

- (1).- D.J. Cram y G.S. Hammond. Organic Chemistry. New York: Mc. Graw-Hill. 1959
- (2).- A.R. Day y M.M. Joullie. Organic Chemistry. Princeton, New Jersey: D. Van Nostrand. 1960
- (3).- T.A. Geissman. Principles of Organic Chemistry. San Francisco: W.H. Freeman. 1959
- (4).- F.H. Groggins. Unit Processes in Organic Synthesis. New York: Mc. Graw-Hill 1953
- (5).- Mil Huggins. Physical Chemistry of High Polymers. New York: John Wiley and Sons. 1958
- (6).- R. Macy. Química Orgánica Simplificada. Barcelona: Editorial Reverte 1958
- (7).- C.S. Marvel. An Introduction to the Organic Chemistry of High polymers. New York: John Wiley and Sons. 1959
- (8).- E.L. Meelwyn-Hughes. Physical Chemistry. London: Pergamon Press. 1961
- (9).- W.J. Moore. Physical Chemistry. Englewood Cliffs, N.J. Prentice-Hall 1963
- (10).- W. Sorenson y T.W. Campbell. Preparative Methods of Polymer Chemistry New York. 1961
- (11).- C.E. Schildknecht. Vinyl and Related Polymers. New York: John Wiley and Sons. 1952
- (12).- W.C. Teach y G.C. Kiessling. Polystyrene. New York: Reinhold Publishing. 1959

