

00571
1ej.
2

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

COMPORTAMIENTO TERMICO DE COPOLIMEROS
AL AZAR. ESTUDIO DE LOS SISTEMAS:
AC-MMA, EA-MMA, EA-EMA, EA-S, EA-AN,
BuMA-MMA, S-BuA.

Tesis que para obtener el
grado de
Maestría en Ciencias Químicas
(Físicoquímica)

Presenta

MARIA AMELIA CRUZ ESCARCEGA
México, D.F. 1982.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

1.- Introducción	4
2.- Fundamentos teóricos	8
2.1. Transiciones de polímeros amorfos y semicristalinos	8
2.1.1. Temperatura de transición vítrea	11
2.1.2. Importancia de la determinación de la temperatura de transición vítrea.	12
2.1.3. Factores estructurales que afectan T_g .	16
2.2. Teorías para explicar la transición vítrea	23
2.2.1. Teorías de equilibrio	25
2.2.2. Teorías del volumen libre	31
2.2.3. Teorías cinéticas	43
2.3. Modelos para predecir la temperatura de transición vítrea en copolímeros estadísticos.	46
2.4. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido.	63
2.5. Espectroscopía por resonancia magnético nuclear	68
3.- Desarrollo experimental	71
3.1. Origen de las muestras	71
3.2. Técnicas de purificación de las muestras	74
3.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido	77
3.4. Espectroscopía por resonancia magnético nuclear	82

4.- Cálculos teóricos de la Tg empleando cuatro modelos	84
4.1. Modelos de Fox y de Gordon-Taylor	84
4.2. Modelo de Barton	99
4.3. Modelo de Johnston	118
5.- Resultados y Discusión	129
5.1. Propiedades generales de los sistemas estudiados	131
5.2. Eventos térmicos	135
5.3. Contrastación con los modelos de Fox y Gordon-Taylor	147
5.4. Contrastación con el modelo de Barton	160
5.5. Contrastación con el modelo de Johnston	168
6.- Análisis estadístico de los resultados	173
7.- Conclusiones	183
8.- Bibliografía	186

APENDICES

1.- Copolimerización en emulsión estireno-co-acrilato de butilo	190
2.- Caracterización de la distribución de secuencias en copolímeros	193
3.- Curvas térmicas de DSC	202
4.- Espectros de resonancia magnético nuclear	215

1.- Introducción.

Los polímeros acrílicos son ampliamente usados en la industria como adhesivos, barnices, pinturas y recubrimientos, se emplean como materiales de construcción en paneles luminosos y tableros; otros usos del material son: la elaboración de placas dentales, rellenos de cojinetes, empaques, joyería barata, lentes, objetos decorativos e inclusiones de especímenes de todo tipo. Hasta la fecha se usa el ácido poliacrílico como intercambiador débil de cationes, para desalinizar terrenos salitrosos y ablandar terrenos duros, readaptándolos para el cultivo.

El ácido se puede esterificar con cualquier alcohol, mientras mayor sea el número de carbonos en el radical ester, va variando el punto de reblandecimiento, la dureza del polímero y sus propiedades mecánicas. Copolimerizando entre sí, a dos o más ésteres del ácido acrílico o bien por reacción con otros monómeros como estireno, acrílo-nitrilo, etc., los acrílicos mejoran sus propiedades al combinarlas con las de los monómeros a los que se une.

Para definir las condiciones de procesamiento y la utilización de estos materiales poliméricos, es necesario conocer su comportamiento térmico. Además el análisis térmico de copolímeros estadísticos ofrece desde el punto de vista teórico, un campo interesante de investigación. Los diferentes modelos desarrollados para explicar la conducta y las propiedades de estos materiales, consideran o toman como punto de partida la suma ponderada o el promedio de las propiedades de los homopolímeros correspondientes. Sin embargo, es importante observar cómo en muchas ocasiones, los valores que predicen estos modelos no coinciden con los resultados obtenidos experimentalmente.

El grupo de copolímeros acrílicos seleccionados para su estudio en este trabajo, no sólo resulta importante desde el punto de vista industrial, sino también es interesante desde el punto de vista de su estructura, debido a la presencia de diferentes tipos de sustituyentes, en la cadena. Se escogieron ésteres del ácido acrílico o metacrílico con radicales metilo, etilo o butilo, u otro tipo de comonómeros como estireno y acrílo nitrilo, con grupos fenilo y nitrilo respectivamente. Estos sustituyentes influyen notablemente en las propiedades térmicas del material.

Los copolímeros seleccionados para este trabajo son: el sistema poli (ácido acrílico-co-ácido metacrílico); el acrilato de etilo copolimerizado con metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, estireno y acrílo nitrilo; el poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) y el poli (estireno-co-acrilato de butilo).

Las muestras fueron proporcionadas por el laboratorio Rohm and Haas, donde se obtienen por medio de la técnica de polimerización en emulsión; excepto el sistema estireno-co-acrilato de butilo que fue sintetizado en el laboratorio de Ingeniería de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química usando la misma técnica.

El objetivo de este trabajo es conocer el comportamiento térmico de estos materiales, establecer cómo influyen los diferentes tipos de estructura química en las propiedades de estos polímeros y seleccionar cuáles de los modelos teóricos desarrollados tiene mayor eficacia para predecir los valores de dichas propiedades.

El trabajo experimental desarrollado con este fin, incluye la precipitación y purificación de las muestras, el análisis por calorimetría diferencial de barrido para obtener los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , la temperatura de fusión, T_m , y la temperatura de degradación, T_d ; la determinación de los valores del cambio de entalpía ΔH , y del cambio de entropía ΔS , para la fusión y el análisis por resonancia magnética nuclear de protón que permite definir la composición del copolímero.

En cuanto al tratamiento teórico, se analizaron diferentes modelos, especialmente aquellos que se refieren a la temperatura de transición vítrea, que es una de las propiedades térmicas que ha despertado mayor interés y controversia en el estudio de los polímeros.

La transición vítrea es un fenómeno que presentan algunos polímeros. En un intervalo de temperatura el material rígido frágil similar al vidrio pasa a comportarse como un fluido viscoso o viscoelástico. Este fenómeno se explica a través de varias teorías las cuales consideran aspectos termodinámicos, como la entropía configuracional (Gibbs y Di Marzio), de volumen libre (Fox, Flory, Simha, et al) o bien análisis fenomenológicos (Kovacs). Estos modelos relacionan la transición vítrea con la estructura de los materiales, puesto que dicha transición se debe a movimientos a nivel de segmentos particulares dentro de la cadena macromolecular, la presencia de ramificaciones rígidas o voluminosas, o bien de grupos polares, determina los valores de T_g . Para copolímeros estadísticos han surgido modelos matemáticos que tratan de predecir el valor de la temperatura de transición vítrea considerando

el valor de esta propiedad en los homopolímeros correspondientes. En este trabajo se aplican los modelos de: Fox, Gordon-Taylor, Barton y Johnston. Mediante ellos se calculan los valores de T_g para los sistemas analizados y se contrastan con los valores experimentales. Las desviaciones al comportamiento previsto se tratan de explicar en base a la estructura química del copolímero.

De los modelos utilizados, el de Barton que considera los diferentes tipos de enlace en la estructura de las macromoléculas y el de Johnston que desarrolla cálculos probabilísticos que permiten determinar la proporción de diadas A-A, A-B, B-A y B-B en la molécula de copolímero, son los que mejor describen el comportamiento real de las moléculas, en los sistemas estudiados.

2.- Fundamentos Teóricos

2.1. Transiciones en polímeros amorfos y semicristalinos (5, 13, 15).

Los polímeros pueden encontrarse en estado amorfo, o presentar diferentes grados de cristalinidad. Los polímeros amorfos presentan varias formas de distribución de sus moléculas a diferentes temperaturas, formando un sistema vítreo (líquido subenfriado), elástico (semejante al hule) o fluido viscoso. El comportamiento mecánico de cada uno de estos estados es diferente; a temperaturas correspondientes a la fase vítrea, la posibilidad de deformación por acción de un esfuerzo es muy baja; en el intervalo de temperatura en que el polímero es semejante al hule un esfuerzo aplicado puede desarrollar grandes deformaciones reversibles. El estado de fluido viscoso se caracteriza por el desarrollo de deformaciones indefinidas e irreversibles ante un esfuerzo determinado.

Es importante resaltar el hecho de que no hay temperaturas definidas para las transiciones de un estado a otro sino intervalos en que se da el fenómeno, ésto se debe a que los diferentes aspectos físicos de los polímeros amorfos se producen por la diferencia en la movilidad de la macromolécula, como un conjunto; y de sus segmentos, los cuales, como consecuencia de la flexibilidad de la cadena son capaces de movimientos relativos de uno con respecto a otro.

En a la fase vítrea ni la macromolécula ni sus segmentos pueden alterar sus arreglos relativos bajo la acción de movimientos

térmicos, la energía de interacción de los segmentos y la de las macromoléculas es mucho mayor que la energía de movimiento térmico. En el estado semejante al hule la energía del movimiento térmico llega a ser suficiente para sobrepasar las fuerzas de interacción entre segmentos, pero es muy baja para sobrepasar la interacción entre las moléculas como un todo, es por eso que los segmentos individuales se desplazan y el ovillo macromolecular es capaz de estirarse bajo la acción de fuerzas externas y de enrollarse en un ovillo nuevamente bajo la acción de movimientos térmicos después de remover la fuerza externa.

Los polímeros lineales amorfos, se caracterizan por la movilidad interna del cuerpo polimérico que aumenta continuamente con el aumento de la temperatura. En la cadena las conformaciones por la unidad de tiempo se deben a movimientos de los segmentos moleculares. A temperaturas elevadas ($T_g + 100$) el movimiento es de las moléculas como un todo formando un fluido viscoso. El comportamiento de los fluidos vítreo, elastomérico, viscoelástico y viscoso está representado en el cuadro no. 2.0

Los polímeros cristalinos y semicristalinos presentan una región de transición característica llamada punto de fusión cristalino, T_m . El intervalo de temperatura para la fusión es usualmente muy estrecho. Arriba de esta temperatura el polímero se convierte en un fluido viscoso. Los polímeros semicristalinos presentan

CUADRO No. 2.0

COMPORTAMIENTO DE FLUIDOS POLIMERICOS*		
COMPORTAMIENTO	TEMPERATURA	CARACTERISTICAS DEL MATERIAL
Vítreo	abajo de $T_g - 30$	fragil, linealmente elástico
Elastomérico	$T_g \pm 10$	elástico no lineal
Viscoelástico	arriba de T_g	con respuesta elástica y viscosa simultáneamente. Responde al esfuerzo en función del tiempo
Viscoso	arriba de $T_g + 100$	material líquido, desaparece la componente elástica

también la transición vítrea, T_g a temperaturas inferiores a T_m , entre menos cristalino sea el compuesto mayor será el intervalo entre T_g y T_m . Naturalmente, si un polímero fundido se enfría rápidamente hasta el estado vítreo y se vuelve a calentar después, cambiará a un cuerpo semejante al hule a la temperatura T_g . La conducta subsecuente del espécimen depende de su velocidad de cristalización. Si el polímero cristaliza muy lentamente se puede llegar a la temperatura de fluido sin haber obtenido ningún signo de cristalización, en este caso el polímero sobreenfriado no difiere de la conducta de un polímero amorfo, es decir, aumenta su fluidez lenta y continuamente con la temperatura. Sin embargo, si la velocidad de cristalización es suficientemente alta, el polímero sobreenfriado puede empezar a cristalizar a una cierta temperatura y aún cristalizar completamente, en este caso la rigidez comienza a aumentar.

En el caso de polímeros termoplásticos y cuando no hay una degradación térmica, repetidos procesos de fusión y enfriamiento de un polímero semicristalino pueden conducir a un aumento en la perfección cristalina con mayor punto de fusión.

2.1.1. Temperatura de Transición Vítrea, T_g . (5, 13, 15).

La temperatura de transición vítrea, T_g , es el intervalo de la temperatura abajo de la cual el polímero es vítreo y arriba de la cual el polímero es un fluido viscoso o un material flexible parecido al hule. Fenomenológicamente en los polímeros de alto peso molecular.

Desde el punto de vista molecular, la temperatura de transición vítrea, es el principio de movimientos en gran escala de los segmentos de cadena molecular. A temperaturas muy bajas, cerca del cero absoluto, las cadenas de átomos tienen sólo movimientos vibratorios alrededor de un punto de equilibrio. Cuando aumenta la temperatura, aumenta tanto la magnitud como la naturaleza cooperativa de estas vibraciones entre átomos vecinos, hasta llegar a una bien definida transición a la temperatura T_g , en que el movimiento de segmentos moleculares llega a ser posible y el material se vuelve viscoelástico. Arriba de T_g los segmentos de la cadena pueden seguir movimientos cooperativos de tipo rotacional, translacional y difusional, cuando la temperatura se eleva lo suficiente (por ejemplo $T_g + 100^\circ\text{C}$) las moléculas se desplazan como un todo y el material se comporta como líquido, por supuesto, de alta viscosidad.

Debido a la naturaleza cinética, más que termodinámica de esta transición, T_g depende de la velocidad de calentamiento durante el experimento, y de la historia térmica del espécimen.

2.1.3. Importancia de la Determinación de la Temperatura de Transición vítrea (13.28).

La determinación de la T_g de los materiales poliméricos es importante para establecer las condiciones de procesamiento y utilización de estos materiales. Por ejemplo en los elastómeros la T_g determina el límite de temperatura abajo de la cual el polímero no puede mostrar propiedades elastoméricas.

Desde el punto de vista molecular, la temperatura de transición vítrea, es el principio de movimientos en gran escala de los segmentos de cadena molecular. A temperaturas muy bajas, cerca del cero absoluto, las cadenas de átomos tienen sólo movimientos vibratorios alrededor de un punto de equilibrio. Cuando aumenta la temperatura, aumenta tanto la magnitud como la naturaleza cooperativa de estas vibraciones entre átomos vecinos, hasta llegar a una bien definida transición a la temperatura T_g , en que el movimiento de segmentos moleculares llega a ser posible y el material se vuelve viscoelástico. Arriba de T_g los segmentos de la cadena pueden seguir movimientos cooperativos de tipo rotacional, translacional y difusional, cuando la temperatura se eleva lo suficiente (por ejemplo $T_g + 100^\circ\text{C}$) las moléculas se desplazan como un todo y el material se comporta como líquido, por supuesto, de alta viscosidad.

Debido a la naturaleza cinética, más que termodinámica de esta transición, T_g depende de la velocidad de calentamiento durante el experimento, y de la historia térmica del espécimen.

2.1.2. Importancia de la Determinación de la Temperatura de Transición vítrea (13.28).

La determinación de la T_g de los materiales poliméricos es importante para establecer las condiciones de procesamiento y utilización de estos materiales. Por ejemplo en los elastómeros la T_g determina el límite de temperatura abajo de la cual el polímero no puede mostrar propiedades elastomé

ricas. En este caso Tg. puede servir como criterio de la resistencia al frío de este polímero. Por otro lado la Tg de un polímero amorfo que es sólido a temperaturas ordinarias - determina la región de temperatura arriba de la cual el polímero se ablanda; entonces Tg es también un criterio de la resistencia al calor. Sin embargo, debe considerarse que la resistencia al frío o al calor de un polímero depende de las condiciones de deformación. --

Así el hule que se deforma fácilmente a bajas temperaturas - sometido a esfuerzos lentos (por ejemplo durante la operación de una banda transportadora) se volverá rígido y aún -- quebradizo a la misma temperatura si los esfuerzos son rápidos (durante la operación de una llanta fría que no tuvo -- tiempo de calentarse). Lo mismo puede decirse de los plásticos duros, en los cuales debe determinarse su comportamiento termomecánico para caracterizar, bajo esfuerzos definidos y suficientemente prolongados, la resistencia al frío o al calor de estos materiales.

La temperatura de transición vítrea es importante en el diseño ingenieril y en el procesamiento de materiales poliméricos. De acuerdo con el valor de Tg los polímeros se dividen en cinco clases (28)

elastómeros: estos materiales se usan arriba de Tg -- con el fin de mantener una alta movilidad de los segmentos locales.

polímeros vítreos, se usan a temperaturas abajo de T_g pieles artificiales, limitan su uso en la inmediata vecindad de T_g en que son flexibles y resistentes -- polímeros semicristalinos; polímeros con 50% de cristalinidad pueden usarse en el intervalo de T_g a T_m , - en que los materiales exhiben moderada rigidez o alto grado de flexibilidad.

polímeros orientados, altamente cristalinos, estos materiales se usan a temperaturas abajo de T_m (del orden de 100°C abajo) ya que presentan cambios en la estructura, arriba de T_g a medida que se aproximan a T_m .

Cuadro No. 2.1. Factores Estructurales que Afectan Tg

<u>Factores que favorecen un incremento en Tg.</u>	<u>Factores que favorecen un decremento en Tg.</u>
Rigidez de la cadena principal	Flexibilidad en la cadena principal
Aumento en la polaridad	Aumento en la simetría
Cadenas laterales voluminosas o rígidas	Cadenas laterales flexibles
Aumento del peso molecular	Adición de diluyentes o plástificantes
Aumento de la densidad de energía cohesiva	Aumento de la configuración isotáctica.
Entrecruzamiento	Ramificaciones.*

* referirse al cuadro 2.2. para analizar sus efectos.

2.1.3. Factores Estructurales que Afectan Tg

Estos factores están resumidos en el cuadro 2.1. A --
continuación se discutirán algunos de ellos:

Efecto del peso molecular: (16) (18)

Para analizar este factor se estudiaron una serie de polímeros amorfos homólogos, que difieren sólo en grado de polimerización. Los miembros más bajos de la serie no exhiben en general comportamiento similar al hule, pasando directamente del estado vítreo al de fluido viscoso; en este caso la temperatura de transición vítreo aumenta con el peso molecular, debido al aumento en la energía de interacción de la molécula en relación con sus vecinas, a medida que crecen en tamaño. Entre mayor es la energía de interacción, mayor será también la energía de movimiento térmico de la molécula requerido para sobrepasar las fuerzas de interacción y desplazar las moléculas. De ahí que a mayor peso molecular, mayor será la temperatura a la cual las moléculas exhiben --
movilidad.

A medida que la longitud de las moléculas lineales aumenta y llega a ser una macromolécula, cambia la naturaleza de sus movimientos térmicos, que se vuelven dobles de segmentos o movimientos de secciones particulares de las moléculas flexibles, apareciendo elasticidad semejante al hule. Entonces la energía térmica requerida para el desplazamiento de tales secciones es la misma independientemente de la longitud total de las moléculas; la aparición de comportamiento elástico corresponde a --

la temperatura a la cual la energía térmica es suficiente -- para desplazar tales segmentos. Esto significa que la transición del estado vítreo al estado similar al hule siempre ocurre en el mismo intervalo de temperatura, es decir la temperatura de transición vítrea llega ser independiente del peso molecular (M). A valores altos de M , naturalmente, la magnitud - de esta temperatura depende de la energía de interacción de los segmentos o de su composición y longitud. Debe tomarse - en cuenta que en el caso de los polímeros formados por monómeros con la misma composición empírica, la longitud del -- segmento puede diferir y la flexibilidad de la macromolécula es diferente; esto explica la diferencia en los valores de - T_g de polímeros de monómeros isoméricos por ejemplo: poli -- (metacrilato de metilo) y poli(acrilato de etilo). Poli(acrilato de metatilo) y poli(acetato devinilo). En general la presencia de ramificaciones disminuye el valor de T_g , si son flexibles.

Fox y Flory (16) demuestran que para el poliestireno la T_g es casi independiente del peso molecular arriba de -- 10^5 , pero decrece rápidamente al decrecer el peso molecular, abajo de ese valor. T_g es entonces una función lineal - de M^{-1} y se puede expresar con la ecuación de una recta

$$T_g = 373 - 1 \times 10^5 / \bar{M}_n \quad (2.1)$$

La temperatura de flujo tiene una dependencia diferente del peso molecular. Para los miembros de baja masa molecular de la serie, T_f está siempre cercano a T_g , debido a --

que el calentamiento inmediatamente provoca fluidez, y aumenta T_f con T_g a medida que aumenta el peso molecular. La aparición de fluidez significa que las macromoléculas han comenzado a desplazarse como un todo. Entre más grande sea la macromolécula es más difícil que se desplace; ya que es mayor el número de desplazamientos de los segmentos, que deben alcanzarse para movilizar como un todo, la macromolécula flexible; de ahí que para obtener un resultado igual al obtenido con moléculas más pequeñas, requiere un movimiento térmico más intenso; y será mayor el valor de la temperatura de flujo.

Entonces el estado similar al hule aparece como un resultado de la divergencia de las dependencias de las temperaturas de flujo y de transición vítrea a medida que aumenta el peso molecular, debido a la flexibilidad de las macromoléculas. La temperatura de flujo muestra dependencia del peso molecular en los polímeros homólogos y en cambio la temperatura de transición vítrea no depende de él.

Efecto de Entrecruzamiento sobre T_g .- Los sistemas al irse entrecruzando se vuelven incapaces de fluir, hay un aumento gradual de la rigidez del polímero. Cuando el grado de entrecruzamiento no es muy grande y cuando las secciones macromoleculares entre los puntos de entrecruzamiento (esto es entre los nodos) son grandes en relación con el tamaño de los segmentos macromoleculares, T_g no cambia.

Mayor incremento en el grado de entrecruzamiento hace que la distancia entre los nodos se acerque al tamaño del segmento; haciendo que éste pierda su independencia de movimiento y tenga que moverse en grupos, lo que requiere una gran cantidad de energía térmica, de ahí que el valor de T_g comienza a aumentar. Finalmente a muy alto grado de entrecruzamiento cuando no es posible ningún movimiento de los segmentos con relación a otros, resulta la solidificación del polímero a cualquier temperatura, en esta caso T_g viene a ser mayor que la temperatura de degradación T_d y no podrá ser determinada.

En el cuadro No. 2.2 se indica, con algunos ejemplos, cuál es el efecto de las diferentes estructuras sobre T_g .

Entre los factores estructurales que influyen principalmente en el valor de T_g se encuentran la flexibilidad en la cadena y las distancias de empaque, el volumen y flexibilidad de las cadenas laterales y la presencia de grupos polares.

La flexibilidad de la cadena está determinada por la facilidad con la cual ocurre la rotación alrededor de enlaces de valencia. La rotación involucra superar una barrera de energía, del mismo orden que la fuerza molar cohesiva (1 a 5 K cal mol⁻¹). Al decrecer la flexibilidad en la cadena aumenta T_g por el aumento en el impedimento estérico, éste depende del tamaño, forma y constitución de la cadena principal.

Los grupos laterales rígidos y voluminosos disminuyen la flexibilidad de la cadena y Tg aumenta.

La introducción de grupos laterales flexibles produce un aumento de las distancias intermoleculares, predomina el volumen libre y Tg disminuye.

El aumento en la simetría disminuye los valores de Tg
poli(cloruro de vinilo) Tg = 356 K

poli(cloruro de vinilideno) Tg = 256 K

La isomería cis-trans influye sobre Tg debido a las diferencias en la libertad de rotación de las cadenas de átomos en ambos lados del doble enlace.

cis poli(butadieno) Tg = 177 K

trans poli(butadieno) Tg = 190 K

Sustituyentes polares aumentan la cohesión en la cadena y Tg aumenta. En polímeros cristalinos Tg aumenta proporcionalmente a la cristalinidad, ya que las cristalitas refuerzan o rigidizan la estructura.

La temperatura de transición vítrea de polímeros mono vinyl sustituidos es independiente de la tacticidad mientras que en los diviniliden sustituidos ($-\text{CH}_2\text{CXY}-$) sí depende de la tacticidad.

Efecto de la Estructura del Polímero Sobre Tg

Características estructurales	Efectos Generales	Tg	Ejemplo Tg (K)
Flexibilidad de la cadena lineal	bajan las fuerzas intra moleculares. Facilidad para mover segmentos moleculares	bajo	polietileno 153 polioximetileno 188 polipropileno 255
rigidez de la cadena	decrece la movilidad de los segmentos moleculares	alto	polietileno tereftalato 343 policarbonatos 423
grupos polares	aumentan fuerzas intermoleculares, reducen volumen libre	aumenta	polibutadieno 188 poliisopreno 198 policloropropeno 223 (polipropileno 255) policloruro de vinilo 360 poliacrilo nitrilo 376
grupos sustituyen- tes: rígidos y voluminosos	inhiben la rotación libre de los segmentos de la cadena.	aumenta	poliestireno 373 poli α metil estireno 448
grupos sustituyen- tes flexibles	mantienen a las cadenas separadas, liberan los movimientos	decrece	polipropileno 255 poliacetato de vinilo 305
aumento en la longitud de la ramificación	aumenta la distancia intermolecular; reducción de eficiencia del empaquetamiento. Aumenta el volumen libre.	disminuye	poli acrilato de metilo 276 poli acrilato de etilo 253 poli acrilato de propilo 229 poli acrilato de butilo 219
disminución en el volumen de la ramificación	disminuye el volumen libre	aumenta	poli acrilato de n butilo 219 poli acrilato de sec butilo 251 poli acrilato de ter butilo 380

Efecto de la Estructura del Polímero Sobre Tg

Características estructurales	Efectos Generales	Tg	Ejemplo Tg (K)
Isotactismo	barreras de energía rotacional menores	decrece	poli metacrilato de metilo iso: 311
Sindiotactismo y atactismo	barreras de energía rotacional mayores (en diviniliden sustituido)	aumenta	sindio: 378 atáctico: 378
Reticulación	se unen las moléculas. Decrece el volumen libre	aumenta	poli metil metacrilato de butilo poli metil metacrilato de butilo irradiado con ^{60}Co
Cristalinidad	amorfo cristalino	disminuye aumenta	polietileno baja densidad alta densidad
Peso molecular	Bajo: aumentan las cadenas terminales, disminuye el empaquetamiento de las moléculas aumenta el volumen libre alto ----- muy alto -----	disminuye aumenta independiente	poliestireno $\bar{M}_n = 3000 \quad 316$ $\bar{M}_n = 300000 \quad 373$ $\bar{M}_n = 10^6 \quad 373$

2.2 Teorías para Explicar la Transición Vítrea (1, 2, 4)

La transición vítrea que presentan los polímeros amorfos y se micristalinos ha despertado gran interés en muchos investigadores que han tratado de explicarla a través de diferentes teorías. Uno de los primeros trabajos, en 1943, se debe a Alfrey y colaboradores, quienes estudiaron este fenómeno durante el análisis dilatómetro de materiales poliméricos. Keller y Thomson, 1951, caracterizan esta transición por una alteración de la probabilidad configuracional en elementos de volumen, vecinos.

Investigadores como Boyer y Spencer, en 1946, están de acuerdo en que el cambio de comportamiento vítreo a elástico (hule), refleja un marcado incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas, y que ésto se debe probablemente a la liberación de modos de rotación de la cadena principal del polímero. Estos autores sostienen que los movimientos de segmentos ocurren en muy corto tiempo comparado con la duración del experimento, y que el deslizamiento longitudinal es casi despreciable abajo de la temperatura de transición vítrea, pero apreciable arriba de ella.

Los efectos de la velocidad de movimientos se manifiestan en la dependencia de T_g con la historia térmica precedente del polímero. Así algunas teorías sugieren que el polímero no está en equilibrio termodinámico a T_g , ya que cuando se enfría a una velocidad finita, un subsecuente calentamiento, después de un rápido enfriamiento, muestra una curva volumen-temperatura diferente. Si por el contrario el enfriamiento es lento (por ejemplo $3^\circ\text{C}/\text{min}$)

los cambios en T_g son despreciables,

Gibbs y Di Marzio (1950-1965) analizan el fenómeno como una transición termodinámica de segundo orden aplicando los principios expresados por Ehrenfest (6) y Tisza (6).

Algunas teorías para explicar la transición vítrea analizan como parámetro fundamental el volumen libre, como los desarrollados por Fox y Flory (16) (1950-1961) William Landel y Ferry (34) (1955-1961) y Simha y Boyer (25) (1962).

Existen también teorías fenomenológicas como las de Alfrey, Goldfinger y Mark (1951), Kovacs (25) (1958-1968) y Eisenberg (11, 12) (1963).

A continuación se hace una breve exposición de los modelos -- que se consideran más relevantes:

2.2.1 Teorías del equilibrio (6, 13).

Las teorías del equilibrio consideran a la transición vítrea como una transición de segundo orden. En una transición termodinámica de primer orden la entropía molar, el volumen y otros parámetros molares sufren cambios discontinuos. Si se analiza la función energía libre molar de Gibbs, G , ésta es continua, pero sus derivadas son discontinuas. Una clásica transición de primer orden es la fusión

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (2.1) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (2.2)$$

Una transición de fase de segundo orden es aquella en que G y sus primeras derivadas son continuas pero sus segundas derivadas, tales como la capacidad calorífica (C_p) y los coeficientes de expansión volumétrica y de compresibilidad (α y K) cambian abruptamente

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (2.3)$$

$$\alpha = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.4)$$

$$K = -V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.5)$$

donde:

C_p = capacidad calorífica a presión constante

α = coeficiente de expansión térmica, corresponde al

aumento en el volumen por unidad de aumento en la temperatura de un sistema que se mantiene a presión constante y número de moles constante.

K_T = coeficiente de compresibilidad, corresponde al decremento en el volumen por unidad de aumento en la presión a temperatura constante.

De acuerdo con la teoría de Ehrenfest (6), en las transiciones de segundo orden existe cierta analogía con la aplicación de la ecuación de Clapeyron cuando propone

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta K_T} \quad (2.6)$$

o asumiendo continuidad en la entropía molar

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{VT} \frac{\Delta C_P}{\Delta\alpha} \quad (2.7)$$

La teoría de Ehrenfest se aplica a aquellas transiciones en las cuales las discontinuidades son simples saltos en los valores de las derivadas de la función de Gibbs. Existe otra teoría elaborada por Tisza (6) que corresponde a aquellas transiciones en las cuales las discontinuidades son valores infinitos de las derivadas.

Las bases físicas de la teoría de Tisza conciben que ocurre una transición de segundo orden cuando el sistema pasa a través de una región crítica. En un sistema de un solo componente, el punto crítico ocurre solamente a un valor particular de P y T y marca el punto de separación entre una estabi-

lidad definida y una inestabilidad definida. Una transición de segundo orden puede considerarse correspondiente a una inestabilidad incipiente.

El criterio de estabilidad surge del análisis de la forma cuadrática de la energía molar.

$$d^2 \mu = \frac{1}{2} \sum_{j,k} w_{jk} dx_1 dx_2 \quad (2.8)$$

donde

μ = energía molar

x_1, x_2 = variables del sistema

el criterio de inestabilidad o estabilidad definida está dado según que el valor de la función sea cero o mayor que cero respectivamente. Esto es para cualquier combinación de valores dx_1, dx_2 , la forma cuadrática es positiva o cero pero nunca negativa.

Teoría de Gibbs y Di Marzio (7) (8) (19)

En este modelo se obtienen de la mecánica estadística las propiedades termodinámicas de las fases amorfas de las moléculas lineales, por medio de una teoría de quasi-redes que conduce para cadenas rígidas a la variación del volumen con la temperatura.

Se predice en estos materiales una transición de segundo orden que corresponde a la transición vítrea observada experimentalmente, la cual ocurre a una temperatura que es una función creciente de la rigidez y de la longitud de la cadena y una función decreciente del volumen libre.

El modelo hace predicciones cuantitativas sobre la variación de:

- . la temperatura de transición vítrea con el peso molecular.
- . el volumen con la temperatura,
- . el volumen con el peso molecular,
- . el volumen, en la temperatura de transición vítrea, con el valor de la temperatura de transición vítrea, a varios pesos moleculares.
- . el calor específico con la temperatura y
- . la temperatura de transición vítrea con el contenido, en fracción mol, del disolvente de bajo peso molecular.

Los resultados experimentales, están de acuerdo con las predicciones teóricas. El modelo se aplica sólo a fases amorfas de polímeros lineales. Considera que todas las conformaciones permitidas caen en una red cuyas celdas son de tal tamaño que acomodan como máximo un segmento de la cadena en cada una, quedando cierto número de sitios vacantes.

Para este sistema se establece una función de partición que permite obtener el valor de las funciones termodinámicas: energía libre de Gibbs, función trabajo, entropía y volumen. A partir de estos conceptos termodinámicos y de acuerdo con la teoría de Ehrenfest, Gibbs y Di Marzio establecen una temperatura T_2 a la cual se produce una transición de segundo orden, bajo estas condiciones los parámetros C_p , α y K son discontinuos. A T_2 la entropía configuracional es igual a cero y el sistema permanece en una situación de mínima energía permisible, el estado basal del empaquetamiento amorfo. Los autores consideran que esta temperatura T_2 puede ser identificada con la temperatura de transición vítrea T_g observada ---

experimentalmente; en caso de que no sean idénticas, T_2 es el límite inferior del intervalo de T_g , observado en experimentos en una escala de tiempo infinito.

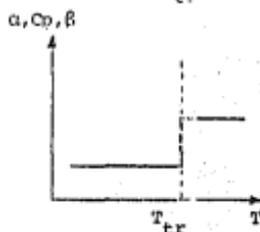
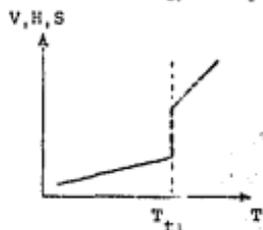
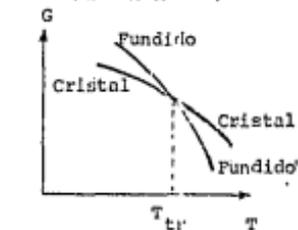
De acuerdo con este modelo de cuasi redes, si este límite inferior existe, la existencia de polímeros vítreos, no depende de fenómenos cinéticos y puede aceptarse el concepto de estado vítreo como un cuarto estado de la materia.

Varios autores difieren con esta teoría. Elias (13) opina que la transición vítrea no puede considerarse como una transición termodinámica genuina ya que no hay equilibrio verdadero entre ambas fases en el punto de transición; además, la temperatura de transición vítrea depende esencialmente de la velocidad de enfriamiento, al disminuir ésta, la temperatura de transición se desplaza a valores menores; cuando la velocidad es muy baja el punto de transición vítrea desaparece. La disminución de la temperatura de transición vítrea por enfriamiento lento indica un fenómeno cinético; en una verdadera transición de segundo orden la temperatura de transición no depende de la velocidad de enfriamiento.

Una característica importante es que C_p , α y K son más pequeños abajo de T_g que arriba de ella. En una verdadera transición de segundo orden sucede lo contrario.

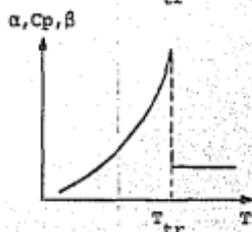
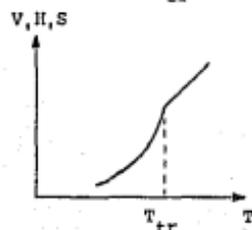
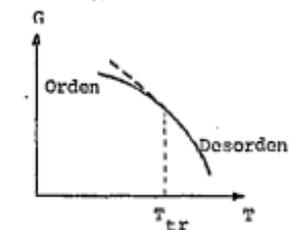
Comparación de los Diferentes Tipos de Transiciones

PRIMER ORDEN



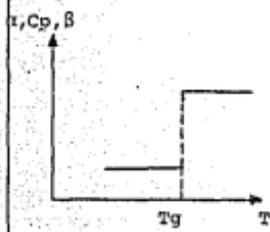
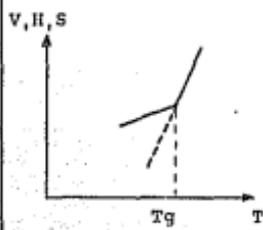
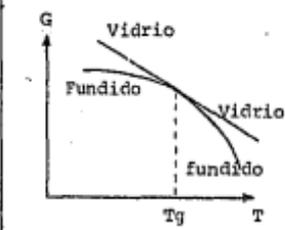
Primer Orden
 G = energía
 H = entalpia
 S = entropía

SEGUNDO ORDEN



Segundo Orden
 V = volumen
 alpha = coeficiente de expansión
 beta = Compresibilidad

TRANSICION VITREA



Transición Vítrea
 Cp = calor específico
 Tg = temperatura de transición vítrea
 T_tr = temperatura del proceso de transición.

2.2.2 Teorías del Volumen Libre (2)

El volumen libre de una sustancia puede considerarse -- como la diferencia entre su volumen específico y el espacio -- realmente ocupado por la molécula. Este espacio ofrece una -- amplia libertad al material para acomodarse en sus movimien-- tos moleculares. Este concepto ha probado ser muy útil en el tratamiento de las transiciones y los fenómenos de relajamien-- to en los polímeros y ha sido usado por varios autores que -- han desarrollado varias definiciones operacionales (2).

Fox y Flory (16) definen el volumen libre V_f como la diferencia entre el volumen específico (\bar{V}) y el volumen ocupado por las moléculas (V_o).

$$V_f = \bar{V} - V_o \quad (2.9)$$

donde

$$V_o = V_1 + \beta_g T. \quad (2.10)$$

V_1 = volumen extrapolado del material vítreo al cero absoluto.

β_g = coeficiente de expansión térmica del material vítreo.

T = Temperatura absoluta.

La fracción de volumen libre es la relación entre volumen libre y volumen específico \bar{V} .

$$F = \frac{V_f}{\bar{V}} \quad (2.11)$$

Para un gran número de polímeros que presentan un estado vítreo, la fracción volumen libre es igual a 0.025.

Se espera entonces que un polímero pase a la forma vítrea por enfriamiento, cuando su volumen libre alcanza un límite inferior y deja de cambiar con la temperatura. El estado vítreo se considera entonces como un estado de isovolumen libre.

Turnbull y Cohen (2) ofrecen otra definición de volumen libre en función de los segmentos moleculares, considerando que están en una red formada por sus vecinos más cercanos. Definen como volumen en exceso $\Delta\bar{V}$ la diferencia entre el volumen específico por molécula \bar{V} y el volumen molecular V_0 , basado en el radio de Van der Waals más estable.

La energía potencial del sistema molecular tiene un valor mínimo cuando el volumen total en exceso se distribuye uniformemente entre los segmentos moleculares.

A bajas temperaturas, donde $\Delta\bar{V}$ es pequeño, su redistribución no uniforme causa un aumento significativo de la energía potencial. A altas temperaturas $\Delta\bar{V}$ es suficientemente grande para que parte de él pueda ser redistribuido sin

cambio apreciable en la energía. Esta parte del volumen en -- exceso se define como volumen libre V'_f .

$$\Delta\bar{V} = V'_f + \Delta V_c \quad (2.12)$$

V'_f llega a ser cero a T_g ; por tanto el material vítreo se contrae térmicamente como un sólido cristalino; la disminu-- ción $\Delta\bar{V}_c$ es causada por la disminución inarmónica de las vi-- braciones térmicas moleculares.

Una cuarta definición de volumen libre fue propuesta por Litt y Tobolsky*. En realidad proponen una fracción de vo-- lumen no ocupado \bar{f} , definido por la ecuación

$$\bar{f} = \frac{V_a - V_c}{V_a} \quad (2.13)$$

\bar{f} = fracción de volumen no ocupado

V_a, V_c = volumen específico de las fases vítrea y cris-- talina del polímero.

Esta ecuación se basa en la premisa de que a cualquier temperatura el estado cristalino es el de menor entropía y me-- jor empaquetamiento, por lo tanto la ecuación es una medida -- de la fracción de volumen disponible para un rearrreglo molecu-- lar. En este tratamiento el volumen libre, en vez de ser una -- constante universal, llega a ser una propiedad específica del polímero y puede relacionarse con la rigidez en el estado --- vítreo.

Teoría de Williams Landel y Ferry.

Una de las teorías más completas para explicar la transición vítrea considerando el volumen libre es la teoría de Williams, Landel y Ferry (14, 33).

Esta teoría establece que en un polímero amorfo, arriba de su temperatura de transición vítrea, se puede describir la dependencia de todos los procesos de relajamiento mecánico y eléctrico con la temperatura, mediante una función empírica simple:

$$\log \frac{t}{t_0} = a_t \quad (2.14)$$

La razón a_t es la relación que hay entre el tiempo de relajamiento mecánico obtenido de medidas viscoelásticas, dinámicas o de flujo estacionario, a una temperatura T y su valor correspondiente a la temperatura de referencia T_0 .

Desde el punto de vista de las teorías viscoelásticas, a_t refleja la dependencia con la temperatura de la movilidad de los segmentos, de la cual dependen todos los arreglos configuracionales. La función $a_t(T)$ es por ello muy importante para la descripción de las propiedades físicas de un sistema polimérico, entre ellas T_g .

En principio T_g podría ser la temperatura de referencia ya que puede obtenerse a través de una medida física; sin --

embargo, T_g está influenciado por la historia térmica, además la viscosidad y otras medidas mecánicas presentan dificultades para su determinación cerca de T_g , por lo que se prefiere una T_g arbitraria para la cual se desarrolla una ecuación matemática que expresa a_t en función de $T-T_g$ y esta función es idéntica para una amplia variedad de polímeros en un intervalo $T-T_g < 50^\circ\text{C}$.

Fox y Flory (15, 16) concuerdan en que existe una relación entre a_t , volumen libre y T_g ; ya que cuando un sistema se aproxima a su T_g el volumen libre se minimiza rápidamente y esto ocasiona un enorme incremento en la viscosidad. La existencia de una función universal a_t implica que la naturaleza de este cambio en volumen y su efecto en las velocidades de rearrreglos configuracionales son esencialmente los mismos para todos los sistemas sobreenfriados independientemente de su estructura molecular.

Analizando la viscosidad y el volumen libre a temperaturas T , próximas a T_g , la dependencia del volumen libre con la temperatura se puede expresar en función de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica arriba y abajo de T_g , y de la temperatura de transición vítrea T_g , como sigue:

$$\log a_t = \log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{-\left(\frac{1}{2303} \frac{1}{f_g}\right) (T-T_g)}{\frac{f_g}{\alpha_2} + (T-T_g)} \quad (2.15)$$

en donde:

η_T, η_{Tg} = viscosidad a T y Tg

f_g = fracción de volumen libre en el estado vítreo --

α_2 = diferencia entre los coeficientes de expansión --
térmica arriba y abajo de Tg.

Ecuación que es idéntica a la ecuación original de ---
W.L.F., si se identifican los valores de

$$\alpha = 4.8 \times 10^{-4} / ^\circ K$$

$$f_g = 0.025$$

Esta relación sólo es válida dentro del intervalo de tem-
peraturas Tg y (Tg + 100). A altas temperaturas las curvas ex-
perimentales divergen del comportamiento esperado, esto se de-
be a que para sistemas a temperaturas muy arriba de su Tg, la
dependencia de la viscosidad con la temperatura varía amplia-
mente y esto está relacionado con detalles específicos de su -
estructura molecular. Solamente en líquidos sobreenfriados den-
tro del intervalo de 100° por arriba de Tg, donde se presenta
una dependencia normal con la temperatura, independientemente
de la estructura molecular, es posible la existencia de una --
función universal.

Teoría de Simha y Boyer.

Simha y Boyer (28) también consideran la temperatura de transición vítrea de los polímeros como un estado de isovolumen libre y obtienen una relación general entre la temperatura de transición vítrea y los coeficientes de expansión térmica, α , de los polímeros. Esta relación define una fracción de Volumen libre, f , a $T=T_g$ que se expresa como:

$$f = V - V_o \quad (1 + \alpha T)/V$$

en donde

(2.16)

V = volumen total

V_o = volumen ocupado

α = coeficiente de expansión cúbica para polímeros amorfos.

Esta ecuación es válida para todos los polímeros y permite obtener relaciones que involucran T_g tales como:

$$\Delta\alpha T_g = \text{constante} \quad (2.17)$$

$$T_g/T_m = \text{constante (para una serie hidrocarbónica)} \quad (2.18)$$

$$\Delta\alpha T_m = \text{constante} \quad (2.19)$$

$$\Delta C_p T_g = \text{constante} \quad (2.20)$$

En donde;

$\Delta\alpha = (\alpha_1 - \alpha_g) =$ cambio en el coeficiente de expansión -
térmica arriba y abajo de T_g .

$\Delta C_p = (C_{p_1} - C_{p_g}) =$ Cambio del calor específico en la
transición vítrea.

$T_m =$ temperatura de fusión del polímero

Obtienen también una expresión para T_g como función de la densidad de energía cohesiva y de la rigidez de la cadena, que permite explicar el aumento de T_g al aumentar la atracción entre las cadenas, y al aumentar la rigidez de la cadena.

$$T_g = \text{constante } qze^* / 3C \quad (2.21)$$

en donde $T_g =$ temperatura de transición vítrea

$qze^* =$ mínimo potencial intermolecular

$3C =$ número de grados de libertad, dependientes del volumen molecular en el fluido. Estos grados de libertad están relacionados con el número de segmentos en una cadena flexible y tienen un valor pequeño para cadenas rígidas.

La validez de estas ecuaciones para muchos polímeros, -- explica la aceptación de las teorías del volumen libre para -- analizar la transición vítrea.

Análisis comparativo de la Teoría de Gibbs y di Marzio y de la teoría del volumen libre.

Después de analizar estas dos teorías para explicar la transición vítrea, Adams y Gibbs (3) consideran que aunque son

dos expresiones diferentes para analizar un mismo fenómeno, - estos modelos pueden conducir a conclusiones similares. Para ello consideran varios aspectos del sistema en la transición vítrea:

. Se entiende como temperatura de transición vítrea cuasi estática, aquella temperatura abajo de la cual los tiempos de relajación son tan grandes que no permiten que se establezca el equilibrio, cualquiera que sea la duración de cualquier -- experimento lento.

. Se considera que el gran incremento en los tiempos de relajación en la vecindad de esta temperatura de transición, está asociado con la disminución a valores muy pequeños de las configuraciones disponibles del sistema.

. Kauzmann observó que extrapolaciones de datos de equilibrio obtenidos arriba de la T_g , llevan a resultados paradójicos, tales como entropía configuracional negativa. Encon---trando que la temperatura a la cual esto ocurría resultó ser 50°C abajo de la T_g . Valor que da tiempos de relajación dentro de los límites de la ecuación de W.L.F.

.. Esta paradoja se resolvió con la teoría de Gibbs y Di Marzio (12) quienes demostraron que a la temperatura $T_2 \approx (T_g - 50^\circ\text{C})$ tenía lugar una transición de segundo orden, donde la entropía configuracional se volvía nula y abajo de la cual permanecía también nula, sin tomar valores negativos.

. La temperatura T_2 , resulta ser una medida más relevante de las propiedades del sistema, que la misma T_g , ya que ésta varía con la escala de tiempo experimental.

. Los tiempos de relajación dependientes de la temperatura están determinados por la probabilidad de los rearrreglos cooperativos.

. Se define una región de rearrreglo cooperativo, como un subsistema de la muestra, el cual por una fluctuación en su entropía, puede rearrreglarse en otra configuración o conformación independientemente de su medio ambiente.

. A la temperatura T_2 la región de rearrreglo cooperativo debe comprender la muestra entera, dado que a esa temperatura sólo existe una sola configuración ($S = 0$).

. El número de moléculas en la región cooperativa se denota por Z , considerando la probabilidad de rearrreglo en un subsistema como función del tamaño de la región Z .

. El subsistema Z de moléculas o segmentos interacciona sólo débilmente con el sistema macroscópico, encontrándose en contacto térmico y mecánico.

Basándose en estas consideraciones Adams y Gibbs han desarrollado una teoría cinética molecular, que nos explica la dependencia con la temperatura del comportamiento de relajación, en términos de la variación con la temperatura de cier-

tas regiones de rearrreglo cooperativo; El tamaño de estas regiones está determinado por restricciones configuracionales y es posible expresarlo en términos de su entropía configuracional.

A través de un análisis estadístico del sistema, los autores obtienen una ecuación similar a la de W.L.F. y concluyen que las dos teorías unidas en un modelo cinético pueden explicar la transición vítrea, bien por el análisis de la variación del volumen libre, o buscando la explicación del fenómeno por medio de la entropía configuracional.

Sin embargo, desde un punto de vista físico, es necesario establecer si sistemas vítreos preparados bajo diferentes presiones tienen o no el mismo volumen libre o la misma entropía configuracional.

Con objeto de normar el criterio de aceptación de un modelo u otro es interesante considerar las relaciones V-T observadas en enfriamientos isobáricos por M. Goldstein (20).

Cuando se enfría un líquido a una presión determinada, el líquido regresa a su volumen de equilibrio y no tiene memoria de la presión a la cual estuvo expuesto.

Los estados vítreos, sin embargo, tienen memoria, aquellos formados bajo presiones mayores, tienen volúmenes menores a cualquier presión y temperatura por arriba del rango de transición.

Al representar tridimensionalmente el comportamiento V-P-T de muestras preparadas bajo diferentes presiones, si se aplica la teoría del volumen libre las superficies V_1 , V_2 y V_3 etc., deberían coincidir en una sola, sin embargo el hecho experimental demuestra lo contrario.

Un análisis similar aplicado a las superficies de entropía lleva a la conclusión de que existe una sola superficie S y no un conjunto de superficies paralelas, en este caso la teoría de Gibbs da resultados más consistentes.

2.2.3 Teorías Cinéticas

Las teorías cinéticas consideran la transición vítrea como un fenómeno de velocidad influenciado por el tiempo. Esta aproximación se apoya en datos experimentales con los cuales se demuestra que T_g y el volumen específico del material vítreo decrecen al disminuir las velocidades de enfriamiento, también se basan en medidas dinámicas que muestran la temperatura de relajación asociada con T_g como una función de la frecuencia de la prueba. Además todas las medidas experimentales de la transición vítrea están asociadas con fenómenos cinéticos, puesto que ellos incluyen una perturbación del sistema polimérico por cambios en la temperatura o en los campos de esfuerzo. Estas perturbaciones cambian la energía conformacional de las cadenas poliméricas dando lugar a rearrreglos moleculares. Algunas teorías proponen correlacionar estos movimientos moleculares con cambios en las propiedades macroscópicas.

Uno de los primeros tratamientos del fenómeno volumétrico en la T_g se debe a Alfrey, Goldfinger y Mark, (4) estos autores distinguen dos componentes en la contracción del volumen de un polímero debido al enfriamiento; un componente instantáneo debido a la disminución en la amplitud de la vibración térmica inarmónica de los segmentos moleculares y un componente retardado debido a los rearrreglos configuracionales de los segmentos de la cadena a estados de menor energía. Estos movimientos moleculares están asociados con un tiempo de relajación natural, τ , que depende de la temperatura. A bajas temperaturas τ

llega a ser cada vez mayor, al aproximarse al equilibrio disminuye lentamente deriviendo de las velocidades de enfriamiento del experimento. Entonces conformaciones fuera del equilibrio llegan a ser congeladas en un grado dependiente de la velocidad de enfriamiento.

Un tratamiento alternativo del fenómeno volumétrico -- cerca de T_g se debe a Kovacs, (25) (1) quien considera una -- energía de activación para fluidos viscosos y llega a una expresión similar a la ecuación de Williams Landel y Ferry, que guarda buen acuerdo con las medidas experimentales y sirve -- como base para predecir el fenómeno de "recobrar el volumen", esto es, la lenta aproximación al volumen de equilibrio en po polímeros enfriados rápidamente.

Para explicar la transición vítrea y la recuperación a presión constante de la estructura de los vidrios, Kovacs (1) desarrolló una teoría fenomenológica. El autor considera que en la transición vítrea, la velocidad de rearrreglo molecular viene a ser del mismo orden de magnitud que la velocidad de enfriamiento, como resultado, abajo de esta región crítica de temperatura, los sistemas se apartan más y más de su equilibrio termodinámico (metaestable) y adquieren propiedades diferentes de aquellas que tendrían si el equilibrio se hubiera mantenido. Las estructuras fuera de equilibrio guardan memoria del último estado de equilibrio, mientras evolucionan progresivamente hacia un nuevo equilibrio estructural, -

determinado por la temperatura (T) y la presión (P) que no se alcanzan a menos que T y P sean constantes durante períodos - suficientemente largos.

Los fenómenos que acompañan a la transición vítrea, como la variación a presión constante del volumen o de la ental_pía se explican mediante teorías fenomenológicas que hacen intervenir uno o varios parámetros de orden, cuando interviene uno solo, las teorías son capaces de explicar cualitativamente ciertos hechos, pero una descripción cuantitativa de todos los fenómenos observados, especialmente de los efectos de memoria, no puede obtenerse sino admitiendo que la estructura - vítrea depende de un conjunto de parámetros, como volumen, temperatura, velocidad de enfriamiento e historia térmica previa.

Eisenberg (11) propone que la transición vítrea en los materiales poliméricos es un fenómeno que puede ocurrir por el cambio en cualquiera de las variables que afectan el volumen libre: temperatura, presión, concentración del disolvente y peso molecular, definiendo la temperatura de transición vítrea, T_g , la presión de transición vítrea P_g , la concentración de transición vítrea, C_g , y el peso molecular de transición - vítrea, M_g (en una serie homóloga). Bajo estas consideraciones, se obtiene una ecuación fenomenológica, que relaciona estos parámetros. La cual permite calcular T_g conociendo el valor de -- las otras variables.

2.3. Modelos propuestos para predecir la temperatura de transición vítrea en copolímeros estadísticos,

Muchas teorías se han propuesto para obtener el valor de T_g de los copolímeros al azar: Algunas de ellas proponen ecuaciones semiempíricas que dan el valor de T_g de los copolímeros en términos del valor de T_g de los homopolímeros y la composición total de los copolímeros. Otros modelos están basados en la consideración de que ciertas propiedades del copolímero, como el volumen específico, la energía molar cohesiva, la rigidez de la molécula, son combinaciones aditivas de las propiedades de los homopolímeros (de los monómeros) correspondientes, así considerando las teorías del volumen libre o las teorías del equilibrio, se establecen ecuaciones para predecir el valor de T_g en los copolímeros; estos modelos incluyen funciones del peso o de la fracción mol de los comonómeros combinados en el copolímero:

De los modelos que se han desarrollado para predecir T_g en copolímeros estadísticos, se seleccionan y describen los de Fox, Gordon-Taylor, Barton y Johnston, pues sobre estos informa la literatura, que dan mejores resultados en el estudio de los sistemas de copolímeros.

2.3.1. Modelo de Fox (17)

En 1956, Fox publicó una comunicación acerca de la "Influencia de los diluyentes y de la composición sobre la temperatura de transición vítrea de un sistema polimérico".

En este trabajo se propone una relación simple para establecer la dependencia de la temperatura de transición vítrea con la composición para un copolímero o un polímero plastificado. Esta relación es la siguiente:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_A} + \frac{W_B}{T_B} \quad (2.24)$$

Para un sistema plastificado T_A y T_B representan las temperaturas de transición vítrea del polímero y del diluyente puros, W_A W_B son las fracciones en peso respectivas en la mezcla. Para un copolímero, W_A y W_B se refieren a las fracciones peso de los dos comonómeros, mientras que T_A y T_B son las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros correspondientes. Esta ecuación tiene la limitación de que sólo se aplica a sistemas que son compatibles y no polares.

2.3.2. Modelo de Gordon-Taylor (21)

Gordon y Taylor establecen una teoría que considera la transición vítrea, en los copolímeros, como una transición de segundo orden y muestran evidencias teóricas y prácticas de que los copolímeros pueden ser tratados como soluciones de pequeñas moléculas, en la interpretación de los fenómenos de empaquetamiento; además observan con frecuencia, el fenómeno de aditividad ideal del volumen específico de --

las unidades repetitivas de los copolímeros, tanto en estado vítreo como elástico. En esta teoría se conjugan idealmente los principios de las teorías del equilibrio y del volumen libre. Sobre estas bases derivan una ecuación para predecir T_g , (la cual relacionan con la temperatura de transición de segundo orden, de copolímeros binarios), a partir de las temperaturas de transición de segundo orden de los polímeros puros, y de los coeficientes de expansión en los estados vítreo y elástico.

Para derivar su teoría, Gordon y Taylor, consideran que la medida de la densidad, d , es fácil de realizar experimentalmente, se puede expresar como volumen específico $V = \frac{1}{d}$ y proporciona evidencia directa del empaquetamiento de las moléculas en varios estados. Si dos líquidos se mezclan sin sufrir cambio en el volumen, V , una gráfica de V versus la fracción en peso, W_2 , es lineal y los dos volúmenes específicos parciales son constantes. Al extender este tratamiento a las unidades monoméricas de un polímero, se muestra por evidencia teórica y práctica que esta linealidad, la cual refleja la aditividad del volumen de las unidades, es común tanto en el estado vítreo como en el elástico (similar al hule). Esto conduce a una ley simple para polímeros ideales, que postula un volumen elástico constante ${}_i V_R$ (para un componente i en estado similar al hule) y un volumen vítreo constante ${}_i V_G$ (para un componente i en estado vítreo) a cada --

temperatura que corresponde al volumen específico del polímero puro en estos dos estados. Si consideramos un copolímero formado de dos componentes cuyos polímeros puros son ambos hules (a la temperatura bajo consideración) el volumen específico del copolímero conteniendo una fracción W_B del componente B estará dada por

$$V = (1 - W_B) \lambda V_R + W_B (\lambda V_R) \quad (2.25)$$

Un argumento similar se aplica cuando ambos polímeros puros son materiales vítreos. La situación es más compleja - cuando uno es un hule arriba de su temperatura de transición T_A y el otro es un material vítreo abajo de su temperatura de transición T_B . El postulado implica que el estado elástico o vítreo, de un copolímero particular considerado determina - cuál de los volúmenes (elástico o vítreo) de ambos componentes entra en la ecuación del volumen específico, así se especifican dos ecuaciones según que la temperatura del sistema esté arriba o abajo de T_g

$$\text{si } T > T_g; V = (1 - W_B) \lambda V_R + W_B (\lambda V_R) \quad (2.26)$$

$$\text{si } T < T_g; V = (1 - W_B) \lambda V_G + W_B (\lambda V_G) \quad (2.27)$$

Para cualquier temperatura T , entre T_A y T_B habrá una composición a la cual el copolímero tiene su temperatura de transición T_g a T . en este punto la gráfica de V contra W_B -

cambiará de pendiente,

El análisis gráfico requiere del conocimiento de cuatro parámetros $A_{R'}^{V}$, $A_{G'}^{V}$, $B_{R'}^{V}$ y $B_{G'}^{V}$, correspondientes a los volúmenes específicos, cada uno de los cuales es función lineal de la temperatura, de acuerdo con un coeficiente apropiado β que está definido por

$$\beta = \frac{d(i^V_R)}{dT} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{d(i^V_G)}{dT} \quad (2.28)$$

donde i^V_R es el volumen específico del componente i en estado elástico.

i^V_G es el volumen específico del componente i en estado vítreo.

Este coeficiente β difiere del coeficiente convencional de expansión cúbica sólo por el factor $\frac{1}{V}$. Con estos antecedentes se deriva una ecuación que permite conocer el valor de la temperatura de transición vítrea del copolímero para cada una de las concentraciones W_A y W_B de comonomeros, en función de las temperaturas de transición de los homopolímeros correspondientes T_A y T_B . La expresión matemática es:

$$W_B = (Tg - T_A) / K (T_B - Tg) + Tg - T_A \quad (2.29)$$

en donde

$$K = \frac{(B^{\beta}_R - B^{\beta}_G)}{(A^{\beta}_R - A^{\beta}_G)} = \frac{\Delta(B^{\beta})}{\Delta(A^{\beta})} \quad (2.20)$$

W_A , W_B representan las fracciones en peso de los monómeros A y B

y T_A , T_B las temperaturas de transición de los homopolímeros.

Rearreglando convenientemente la ecuación (2.29) se tiene:

$$(T_g - T_A) W_A + K (T_g - T_B) W_B = 0 \quad (2.31)$$

y para el caso especial que $K = 1$

$$T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A \quad (2.32)$$

A partir de esta teoría se podría aceptar como criterio de idealidad que $\frac{dV}{dT}$ varía linealmente con W_B , para copolímeros elásticos o en su estado vítreo.

Si se aplica la ecuación (2.29) en forma gráfica será convexa hacia arriba si $K > 1$; lineal si $K = 1$ y convexa hacia abajo si $K < 1$. Esto puede resumirse en la siguiente regla: cuando más importante es el valor de $\Delta\beta$ en el polímero --

puro, más predomina su temperatura de transición de segundo orden en la determinación de la temperatura de transición de segundo orden de sus copolímeros.

Los dos coeficientes de expansión de los polímeros no son críticamente afectados por la historia térmica de la muestra, ni por la presencia de impurezas, pero la determinación experimental de estos valores es difícil, de tal manera que con frecuencia no se puede establecer un valor adecuado de K para todos los sistemas copoliméricos. Además con frecuencia, esta ecuación, lo mismo que la de Fox, no puede explicar los numerosos casos en que la curva representativa de la relación T_g versus composición presenta un máximo o un mínimo.

Dumont y Guillot (9) opinan que en estos casos parece necesario considerar no sólo la composición del copolímero, sino la manera como se distribuyen las unidades de monómeros a lo largo de la cadena y admitir que existen interacciones específicas intramoleculares que afectan en forma diferente las entropías de conformación de las diferentes diadas (A-A, A-B, BB). Tonelli (32;33;34) en particular ha calculado para un gran número de copolímeros no solamente la entropía de conformación de las diadas, sino la de las cadenas de copolímeros estadísticos rigurosamente alternados, tomando también en cuenta la estereorregularidad. Así se demuestra que la distribución de secuencias podría, de acuerdo con los siste

mas, modificar mucho o poco la energía de conformación y por tanto la flexibilidad de las cadenas; y que las desviaciones de entropía calculadas, varían en el mismo sentido que las desviaciones observadas experimentalmente. Tonelli comprueba también experimentalmente que la temperatura T_g de un copolímero alternado puede estar próxima a la de un copolímero estadístico de composición media (50-50) si las interacciones son similares, o por el contrario estar francamente arriba o abajo cuando las interacciones moleculares son notables.

Sin constituir una predicción exacta de las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros, los cálculos de Tonelli son una justificación teórica de diversas ecuaciones recientes como los modelos de Barton y de Johnston que se describen a continuación.

2.3.3. Modelo de Barton

Barton (4) propone una ecuación que relaciona la temperatura de transición vítrea de los copolímeros con su estructura molecular en términos de la fracción mol de las diferentes secuencias de diadas, formadas de unidades de monómeros combinados en la cadena polimérica y los parámetros de temperatura de transición vítrea (T_{ij}) característicos de cada tipo de secuencia ij . La ecuación es una extensión de la teoría de Gibbs y Di Marzio para los copolímeros.

En un copolímero formado por los monómeros A y B hay cuatro posibles secuencias de pares de unidades estructurales, las cuales pueden representarse por aa, ab, ba y bb. Di Marzio y Gibbs, han puntualizado que las propiedades, -- especialmente la rigidez de la cadena, de una secuencia ab o ba son diferentes de las secuencias aa o bb y que es necesario tomar en cuenta la secuencia de las distribuciones -- con el fin de hacer predicciones adecuadas del valor de T_g en un copolímero, cuando la fracción de secuencias ab + ba es grande.

El hecho de que muchos sistemas de copolímeros exhiban un valor mínimo o máximo de T_g en las gráficas de T_g -- versus composición del copolímero, podría deberse a la presencia de secuencias en las cuales haya un mayor o menor número de grados de libertad de rotación, respectivamente, en comparación con las secuencias aa o bb. Esta idea propuesta por Beevers*(4) no ha sido probada cuantitativamente.

Barton, utiliza también en su modelo la consideración de que los homopolímeros son multicomponentes ideales, de los copolímeros en los cuales la secuencia en la distribución de cualquier grupo se fija con respecto a sus vecinos más cercanos. Un grupo se define como el átomo o conjunto de átomos capaces de oscilación torsional independiente con respecto a sus más cercanos vecinos, puede considerarse que los grupos son las unidades del copolímero.

* Citado por Barton (4).

Barton parte de la ecuación de Gibbs y Di Marzio

$$n'_a (Tg - T_A) + n'_b (Tg - T_B) = 0 \quad (2.34)$$

donde n'_a , n'_b son las fracciones de enlaces rotables en el conjunto A o B del copolímero, que pueden cambiar su configuración por rotación.

Tg , T_A y T_B son los valores de las temperaturas de transición vítrea del copolímero y de los homopolímeros A y B respectivamente.

Cuando A y B contienen el mismo número de enlaces rotables n'_a y n'_b pueden sustituirse por las fracciones mol n_a y n_b .

La ecuación (3.34) se basa en la proposición de que la Tg del copolímero depende principalmente de la rigidez de la cadena. La energía de un enlace debida a dicha rigidez, está relacionada con la diferencia entre los isómeros rotacionales y se considera que para un enlace A-B, es la media aritmética de los enlaces A-A y B-B.

Una mayor precisión en la Tg calculada se obtiene -- incluyendo las contribuciones de todos los grupos y de todos los enlaces rotables entre átomos de la cadena o entre grupos, al calcular la fracción de enlaces que tienen capacidad de rotar.

Rearreglando la ecuación (2.34) se obtiene

$$T_g = n'_a T_A + n'_b T_B \quad (2.35)$$

y Barton propone que se extienda para diferenciar las contribuciones a T_g de todas las secuencias de díadas aa, ab, ba, y bb en el copolímero, obteniendo:

$$T_g = n'_{aa} T_{aa} + n'_{bb} T_{bb} + n'_{ab} T_{ab} + n'_{ba} T_{ba} \quad (2.36)$$

donde n'_{ij} es la fracción mol de enlaces rotables (o grupos) contenidos en una secuencia ij; y T_{ij} es un parámetro -- de temperatura, T_g , asociado con una secuencia ij.

Los términos T_{aa} y T_{bb} pueden adecuarse a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros T_A , T_B .

Como $n_{ab} = n_{ba}$, T_{ab} y T_{ba} pueden igualarse a las T_g de un copolímero alternado $\left\{ \begin{matrix} a-b \\ n \end{matrix} \right\}$, la ecuación (2.36) puede suscribirse como:

$$T_g = n'_{aa} T_{aa} + n'_{bb} T_{bb} + (n'_{ab} + n'_{ba}) T_{ab} \quad (2.37)$$

Este tratamiento extendido a un sistema de multicomponentes de un polímero, corresponde a la ecuación

$$T_g = \sum_{ij} n'_{ij} T_{ij} \quad (2.38)$$

El número de términos en la suma es el cuadrado del número de diferentes componentes en el polímero.

El término n'_{ij} (corresponde a la fracción de enlaces en la secuencia ij) está dado por:

$$n'_{ij} = \frac{n_{ij} \alpha_{ij}}{\sum_{ij} (n_{ij} \alpha_{ij})} \quad (2.39)$$

así que n'_{ij} se obtiene de la fracción mol n_{ij} de las ij secuencias en un copolímero, consideradas de acuerdo con el número de enlaces rotables α_{ij} , en una secuencia ij . La fracción mol de las secuencias de diadas n_{ij} pueden calcularse a partir de las relaciones de reactividad de los comonomeros.

De la teoría de los copolímeros basada en el estado estacionario de la propagación en cadena, o de teorías estadísticas, puede mostrarse que para copolímeros binarios

$$n_{aa} = \frac{r_a X}{r_a X + \left(\frac{r_b}{X}\right) + 2} \quad (2.40)$$

$$y \quad n_{bb} = \frac{\left(\frac{r_b}{X}\right)}{r_a X + \left(\frac{r_b}{X}\right) + 2} \quad (2.41)$$

donde r_a y r_b son las relaciones de reactividad de los comonomeros A y B respectivamente.

$X = \frac{(A)}{(B)}$ es la relación de las concentraciones molares de los dos monómeros en la alimentación, necesaria para obtener una composición definida por n_{aa} y n_{bb} .

La fracción mol total, n_a , del monómero A combinado en el copolímero está dada por la relación

$$n_a = \frac{(r_a X + 1)}{r_a X + \left(\frac{r_b}{X}\right) + 2} \quad (2.42)$$

La suma de la fracciones mol de las secuencias ab y ba se obtienen fácilmente de la relación

$$n_{ab} + n_{ba} = 1 - n_{aa} - n_{bb} \quad (2.43)$$

Si se conocen los valores de la temperatura de transición vítrea para los homopolímeros T_{aa} y T_{bb} , se puede -- trabajar gráficamente con la ecuación (2.37) en la forma:

$$T_g - n'_{aa} T_{aa} - n'_{bb} T_{bb} = (n'_{ab} + n'_{ba}) T_{ab} \quad (2.44)$$

donde T_g es el valor experimental de la temperatura de transición vítrea observada en el copolímero.

Si el miembro de la izquierda de la ecuación (2.44) se grafica contra $(n'_{ab} + n'_{ba})$ y si la teoría es válida, -- los puntos deben caer en una línea recta, partiendo del origen y con pendiente igual a T_{ab} .

Alternativamente pueden obtenerse gráficas de T_g calculada para diferentes valores de T_{ab} contra n'_a , para definir valores de T_{ab} que den una curva más cercana a los valores experimentales de T_g de los copolímeros.

Si los valores de T_{aa} o de T_{bb} son inciertos, es posible construir series de gráficas usando la ecuación (2.44), pero variando T_{aa} o T_{bb} hasta encontrar el valor que proporcione la mejor linealidad con los datos experimentales.

Hay dos casos especiales, para los cuales se puede simplificar la ecuación (2.37), cuando:

$$T_{ab} = \frac{T_{aa} + T_{bb}}{2} \quad (2.45)$$

$$y \quad \alpha_{aa} = \alpha_{bb} \quad (2.46)$$

con lo cual se obtiene la ecuación (2.34) de Gibbs y Di Marzio.

$$n'_a (Tg - T_A) + n'_b (Tg - T_B) = 0$$

y cuando

$$r_a = r_b = 1 \quad (2.47)$$

$$n_{aa} = n_a^2 \quad (2.48)$$

$$n_{bb} = (1 - n_a)^2 \quad (2.48)$$

y además

$$\alpha_{aa} = \alpha_{bb} \quad (2.46)$$

Se obtiene la relación

$$T_g = n_a^2 T_{aa} + n_b^2 T_{bb} + 2n_a n_b T_{ab} \quad (2.49)$$

que ya ha sido registrada en la literatura.

2.3.4. Modelo de Johnston

Johnston (23) demuestra que la distribución de secuencias de monómeros en muchos sistemas de co y ter polímeros puede afectar la temperatura de transición vítrea, debido a que las interacciones por la formación de diadas AB o BA son diferentes de las que se presentan en las diadas AA o BB, estas interacciones producen cambios en las contribuciones de las unidades monoméricas sobre T_g , por lo cual para predecir la temperatura de transición vítrea de muchos copolímeros es necesario tomar en consideración la distribución de secuencias de los monómeros y asignar a las diadas AB, BA, AA y BB sus propios valores de T_g .

Las probabilidades de obtener enlaces de tipo P_{AB} , P_{BA} , P_{AA} y P_{BB} puede calcularse a partir de la composición en la alimentación de monómeros y de las relaciones de reactividad r_1 y r_2 . Usando las ecuaciones de Alfrey y Goldfinger (22) podemos calcular.

$$P_{AA} = \frac{r_1 \% A_f}{r_1 \% A_f + \% B_f}$$

$$P_{AB} = \frac{\% B_f}{r_1 \% A_f + \% B_f}$$

$$P_{BA} = \frac{\% A_f}{\% A_f + r_2 \% B_f}$$

$$P_{BB} = \frac{r_2 \% B_f}{\% A_f + r_2 \% B_f}$$

en donde $\% A_f$ y $\% B_f$ es el porcentaje molar de A y B en la mezcla inicial de los monómeros en el reactor.

Usando estas probabilidades se puede establecer una ecuación para predecir la transición vítrea en copolímeros:

$$\frac{1}{Tg_p} = \frac{W_A P_{AA}}{Tg_{AA}} + \frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{Tg_{AB}} + \frac{W_B P_{BB}}{Tg_{BB}}$$

Tg_p es el valor de Tg para un copolímero que contiene fracciones en peso W_A y W_B de dos unidades monoméricas A y B las cuales tienen probabilidades P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB} de ocurrencia de las secuencias, cuyas contribuciones a las temperaturas de transición vítrea son Tg_{AA} , $Tg_{AB} = Tg_{BA}$ y Tg_{BB} . Los valores de Tg_{AB} se obtienen de copolímeros alternados.

Para muchos casos, especialmente en terpolímeros hay un fuerte efecto de las triadas sobre Tg y se emplea la ecuación expandida

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_A^3 P_{AA}}{Tg_{AA}} + \frac{W_B^3 P_{BB}}{Tg_{BB}} + \frac{W_C^3 P_{CC}}{Tg_{CC}} + \frac{W_A^2 P_{AB} + W_B^2 P_{BA}}{Tg_{AB}} + \frac{W_A^2 P_{CA} + W_C^2 P_{CA}}{Tg_{AC}} + \frac{W_B^2 P_{BC} + W_C^2 P_{CB}}{Tg_{BC}}$$

2.4. Análisis Térmico Diferencial TDA y Calorimetría Diferencial de Barrido. DSC (10, 24, 26, 27, 31, 36).

Se conocen varias técnicas para la determinación del comportamiento térmico de los polímeros. Algunas están basadas en el análisis de propiedades termodinámicas de los sistemas en equilibrio; entre ellas se sitúa el análisis térmico diferencial y en especial la calorimetría diferencial de barrido. Se denomina análisis térmico en general al conjunto de técnicas que se aplican para determinar cambios de propiedades físicas en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante.

En el análisis térmico diferencial D.T.A. se mide la diferencia de temperatura ΔT entre una sustancia determinada y un material de referencia (térmicamente inerte en el intervalo del experimento) en función de la temperatura, durante un proceso en que la sustancia y el material de referencia están sujetos a un programa controlado de temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido, D.S.C., es una técnica en la cual la diferencia de energía que recibe una sustancia determinada y un material de referencia se mide en función de la temperatura, mientras la sustancia y el material de referencia están sujetos a un programa controlado de temperatura.

En calorimetría diferencial de barrido con compensación de la energía, la muestra y el material de referencia se alimentan con calentadores separados y se mantienen prácticamente a la misma temperatura por medio de un sistema operado por termopares

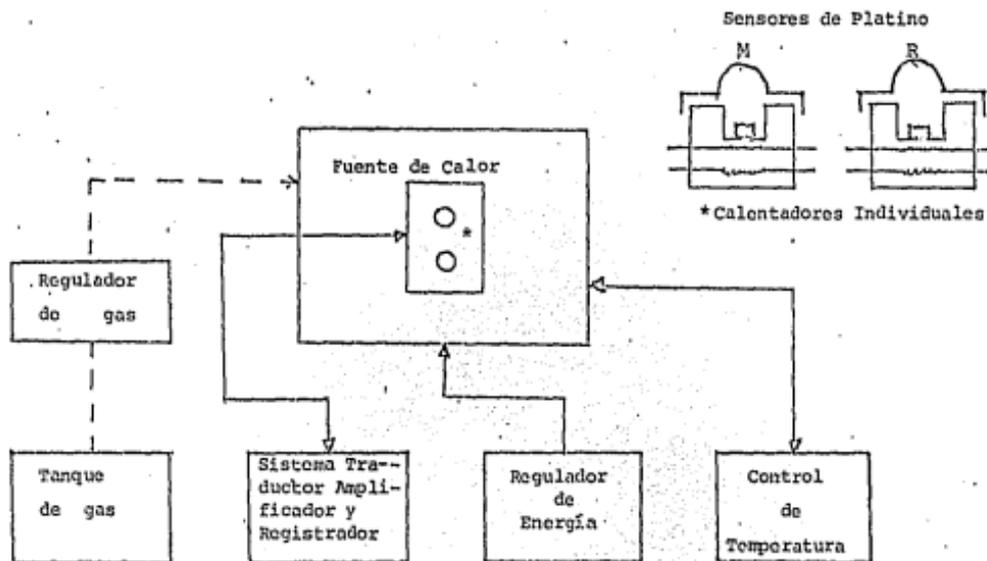
suministrando diferentes cantidades de calor a cada espécimen. En el cuadro No. 2.1. se presenta una descripción del equipo básico.

La muestra que se va a estudiar y la referencia se colocan -- en recipientes adecuados, dentro de una cámara cuya temperatura es controlada por un regulador de energía. Los cambios que ocurren en la muestra son detectados por un traductor adecuado que produce -- una señal usualmente un cambio de voltaje proporcional al cambio -- en la muestra. Este cambio de voltaje es detectado, amplificado y graficado en un sistema registrador.

El sistema "regulador de energía" debe ser capaz de mantener constante la temperatura del medio ambiente que rodea la muestra -- ya sea arriba o abajo de la temperatura ambiente; y de variar la -- temperatura como una función de tiempo; esto es que se puede seleccionar la velocidad de calentamiento, $v = \text{°C/min.}$

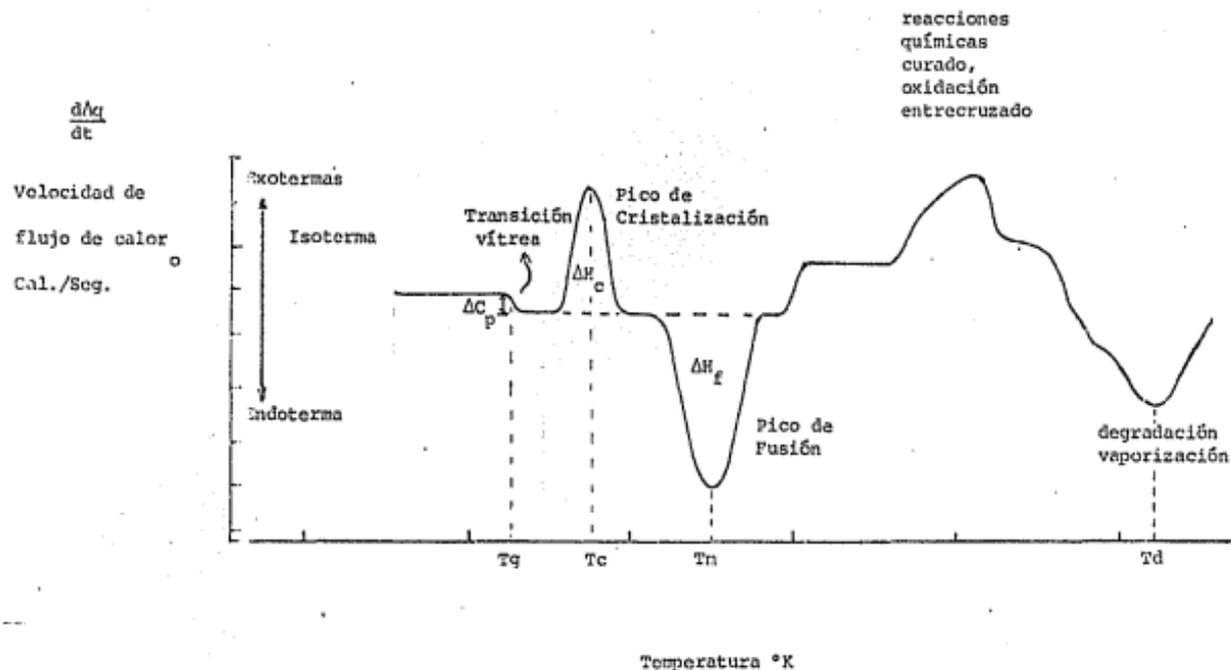
El parámetro que interesa es la diferencia de energía suministrada a los calentadores $\frac{dq}{dt}$. La curva da información cuantitativa sobre calor específico, calor de reacción, calores latentes, etc. En el cuadro No. 2.2. se indica una curva convencional de -- DSC.

Diagrama de Bloques del Equipo para D T A o D S C.



Cuadro No. 2.2.

Curva Conventional de D S C



2.4.1. Aplicaciones de DTA y DSC en el Análisis de polí--
meros,

Las técnicas DTA y DSC proporcionan una gran información cualitativa y cuantitativa sobre el comportamiento --
térmico de los polímeros; así permiten detectar:

- . temperatura de transición vítrea
- . temperatura de fusión.
- . temperatura de cristalización
- . temperatura de descomposición
- . cambio de entalpia en la fusión
- . cambio de entalpia en la cristalización
- . calor específico
- . calores de reacción (polimerización, oxidación, com--
bustión)
- . calor de descomposición
- . entropías de transición.

2.4.2. Características de las muestras y recomendaciones para
el análisis por D S C .

Los instrumentos para DSC pueden analizar muestras de
polímeros sólidos o fluidos. Las muestras sólidas pueden ser
láminas delgadas, polvos finos, cristales o granulados.

Las recomendaciones generales son la siguientes:

- . la muestra debe ser pequeña. (1-10 mg)
- . se puede obtener máxima sensibilidad y resolución mi--
nimizando la muestra y aumentando la eficiencia en --

la transferencia del calor de la muestra al termopar. las partículas de tamaño pequeño aumentan el área de la superficie y cambian los picos de transición a temperaturas menores. La conductividad térmica está influenciada por la densidad de la muestra. Un empaquetamiento fino facilita la conducción de calor el empaquetamiento de la muestra es especialmente importante en los casos en que se desprenden productos gaseosos de las muestras, o bien cuando éstas se estudian bajo atmósferas gaseosas.

los materiales de referencia deben escogerse de manera que den una diferencia de temperatura tan pequeña como sea posible, entre la muestra y la referencia.

los patrones usados para calibración, deben ser químicamente estables y tener bajas presiones de vapor. Entre ellos se usan óxidos metálicos, sales, metales puros o compuestos orgánicos.

2.5. Espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear N M R. (28)

Esta técnica se basa en el registro de transiciones entre los niveles de energía de un núcleo magnético en un campo magnético externo. La espectroscopía NMR involucra absorción de la energía de una radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia, por una muestra colocada en un campo magnético externo. La absorción es una función de las propiedades magnéticas de algunos núcleos atómicos en la molécula. Una gráfica de la absor-

ción de energía de radio-frecuencia versus el campo magnético externo, da un espectro de NMR.

Los núcleos atómicos pueden clasificarse de acuerdo con sus espines nucleares. Un núcleo puede absorber radiación electromagnética si su número cuántico de spin (M_1) es mayor que cero.

Todos los núcleos que tienen número cuántico $M_1 \neq 0$ tienen un momento dipolo o momento magnético (μ_N). Bajo la influencia de un campo magnético externo (H_0) un núcleo magnético puede tomar -- diferentes orientaciones con respecto al campo. El número de posibles orientaciones está dado por $(2M_1 + 1)$.

El protón (^1H) con número cuántico de spin $M_1 = 1/2$ colocado en un campo magnético externo estático (H_0) tiene sólo dos orientaciones:

- alineado con el campo; orientación paralela, en el estado de energía más bajo.
- opuesto al campo; orientación antiparalela, en el estado de mayor energía.

El protón precedente (^1H) en la orientación paralela puede absorber energía (ΔE) de la fuente de radio-frecuencia (rf) y pasar a la orientación antiparalela bajo la condición de que la fre

cuencia precedente sea la misma que la frecuencia del rayo de radio-frecuencia, tal condición se llama "resonancia magnético nuclear" y la energía absorbida se registra en forma de un espectro de NMR.

Las principales aplicaciones de la espectroscopía por resonancia magnético nuclear de baja resolución en el campo de los polímeros se refieren al estudio de:

- . morfología de los polímeros
- . movimientos moleculares
- . composición de los polímeros

Por NMR de alta resolución se puede analizar la(s)

- . configuración de la cadena
- . conformación de la cadena
- . distribución de secuencias, tacticidad y entrecruzamiento
- . cristalinidad
- . presencia de mezclas poliméricas, copolímeros en bloque, alternantes y al azar
- . interacciones moleculares
- . compatibilidad de mezclas,

3.- Desarrollo Experimental

3.1. Origen de las Muestras

Los copolímeros:

poli (acrilato de etilo-co-acrilo nitrilo)

poli (acrilato de etilo-co-estireno)

poli (acrilato de etilo-co- α metil acrilato de metilo)

poli (acrilato de etilo-co- α metil acrilato de etilo)

poli (α metil acrilato de butilo-co- α metil acrilato de metilo)

poli (ácido acrílico-co-ácido metacrílico)

fueron proporcionados por la compañía Rohm and Haas de México, -- S.A. de C.V. Se sintetizan por medio de la técnica de polimerización en emulsión. Sus fórmulas se indican en el cuadro No. 3.1.

Las muestras de poli (estireno-co-acrilato de butilo) con diferentes concentraciones de comonómeros se sintetizaron en el laboratorio de Ingeniería Química de la División de ----- Estudios de Posgrado de la Facultad de Química por la técnica de polimerización en emulsión*. La formulación empleada en la preparación del copolímero estireno-co-acrilato de butilo es la siguiente:

200 ml volumen total de monómeros estireno y acrilato de butilo en diferentes concentraciones.

400 ml agua.

8 g. Dodecil sulfato de sodio.

* Consultar apéndice 1.

FORMULAS DE LOS COPOLIMEROS ESTUDIADOS

CLAVE	MONOMEROS	ELEMENTO ESTRUCTURAL	NOMBRE
EA-AN	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COO Et} \end{array}$ Acrilato de etilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$ acrilato de nitrilo	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COO Et}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$ poli(acrilato de etilo-co-acrilato nitrilo).
EA-S	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COO Et} \end{array}$ acrilato de etilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{C}_5 \end{array}$ estireno	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COO Et}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{C}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-$ poli (acrilato de etilo-co-estireno).
EA-MMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COO Et} \end{array}$ acrilato de etilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COO Me} \end{array}$ α metil acrilato de metilo	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COO Me}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{COO Me}}{\underset{ }{\text{C}}}-$ Poli (acrilato de etilo-co-α metil acrilato de metilo)
EA-EMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COO Et} \end{array}$ acrilato de etilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COO Et} \end{array}$ α metil acrilato de etilo	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COO Et}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{COO Et}}{\underset{ }{\text{C}}}-$ poli (acrilato de etilo-co-α metil acrilato de etilo)

CLAVE	MONOMEROS	ELEMENTO ESTRUCTURAL	NOMBRE
BuMA-MMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COO Bu} \end{array}$ <p>α metil acrilato de butilo</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COO Me} \end{array}$ <p>α metil acrilato de metilo</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COO Bu} \end{array} \quad \text{---} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COO Me} \end{array}$	poli (αmetil acrilato de butilo-co- αmetil acrilato de metilo)
A C-AMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>ácido acrílico</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>ácido metacrílico</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{---} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	poli (ácido acrílico-co-ácido metacrílico).
S-BA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{estireno} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COO Bu} \\ \text{acrilato de butilo} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{---} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COO Bu} \end{array}$	poli (estireno-co-acrilato de butilo)

5 ml tetracloruro de carbono,
200 mg persulfato de potasio,
200 mg bisulfito de sodio

El proceso de polimerización se desarrolló a una temperatura de 60°C, en atmósfera de nitrógeno.

Los porcentajes de estireno-acrilato de butilo empleados en la alimentación fueron: 80-20, 60-40, 50-50, 40-60, 20-80.

Se corrieron siete series cada una con diferentes tiempos de reacción.

Los tiempos promedio fueron:

serie 1.1	20 minutos	serie 1.5	120 minutos
serie 1.2	40 minutos	serie 1.6	150 minutos
serie 1.3	60 minutos	serie 1.7	180 minutos
serie 1.4	90 minutos		

3.2. Técnicas de Purificación de las Muestras.

Los copolímeros de estireno-co-acrilato de butilo obtenidos por el proceso descrito, fueron coagulados con solución de cloruro de calcio, filtrados y purificados disolviendo las muestras en metil etil cetona, precipitando con metanol y secando. Antes de su análisis, las muestras se volvieron a disolver en cloroformo y a precipitar con metanol, secando al vacío a 30°C para eliminar disolventes remanentes.

Respecto al material que proviene de Rohm and Hass, las muestras se purificaron a través de un proceso de precipitación y redisolución repetido, utilizando disolventes adecuados de acuerdo -- con la naturaleza de cada copolímero.

Se toma un mililitro de la emulsión y se coloca en un tubo de ensaye, se determina el pH de la muestra utilizando papel indicador universal. Se añade gota a gota una solución de ácido clorhídrico 5N agitando nuevamente hasta observar la formación de un precipitado. En caso positivo, la precipitación se repite con un volumen de 20 ml. de emulsión para obtener una cantidad adecuada de polímero para los estudios posteriores.

Si la precipitación no se logra con solución de ácido clorhídrico se repite el proceso utilizando metanol.

En muchos casos fue necesario dejar en reposo a la disolución durante varios días, para favorecer la precipitación del polímero.

Una vez obtenido el primer precipitado se decanta y se filtra utilizando un embudo buchner con un matraz kitasato conectado al vacío. El precipitado se lava con solución de ácido clorhídrico 5N o con metanol, según el caso.

Se toma una pequeña muestra de polímero precipitado con una espátula, se deposita en un tubo de ensaye y se procede a verificar pruebas de solubilidad.

Entre los solventes que se ensayaron están:

acetona	cloroformo
metanol	ciclohexano
etanol	ciclohexanol
hexano	ciclohexanona
heptano	dimetilformamida
benceno	dioxano
tolueno	tetrahidrofurano
sulfuro de carbono	acetato de etilo.
tetracloruro de carbono	

La acetona o el cloroformo se prefieren por su fácil eliminación del polímero, pero en caso negativo, se procede a probar con toda la gama de disolventes indicados, poniendo pequeñas cantidades de polímero en tubos de ensaye.

Los disolventes se deben utilizar, ensayando de los menos polares a los más polares. Una vez identificado el solvente adecuado se disuelve todo el polímero, agregando pequeñas cantidades de solventes sobre el buchner hasta lograr la disolución total quedando sólo impurezas insolubles en el papel filtro. Si el proceso de disolución es lento se recomienda bajar el precipitado a un matraz y agregar el solvente dejando en reposo al sistema durante 24 ó 48 horas, si no se ha disuelto aún se ensaya agitación usando un agitador magnético, o colocando en baño maría al matraz, a baja temperatura de acuerdo con el punto de ebullición del solvente empleado.

Una vez obtenida la disolución, se filtra nuevamente en un buchner limpio y el filtrado se precipita con metanol. El polímero precipitado se deja reposar 24 horas o más y se decanta y filtra cuidadosamente, con ayuda de vacío, se coloca en una caja petri abierta y se pone a secar en un desecador conectado al vacío hasta eliminar los restos de disolvente.

Las muestras una vez secas se pueden reducir a polvo fino con ayuda de un mortero, para facilitar esta operación se enfría la muestra con nitrógeno líquido y una vez cristalizada se puede triturar fácilmente.

Los elastómeros tienen el inconveniente de que recuperan sus propiedades elásticas a la temperatura ambiente por lo que es preferible usarlos directamente.

3.3. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido

Se utilizó un analizador térmico marca Dupont modelo 990, usando un módulo de DSC ensamblado a un registrador.

Se pesan de 10 a 20 mg., de muestra perfectamente seca, utilizando una balanza eléctrica marca Can, con un margen de error de 0.01 mg., en recipientes de aluminio abiertos. Durante el análisis se utilizó, dentro del sistema, la atmósfera normal de aire, y una velocidad de calentamiento constante. Para enfriar el sistema, se adaptó un accesorio de enfriamiento y se utilizó nitrógeno líquido. El intervalo de temperaturas de trabajo es de -60 a 400°C, calentando a una velocidad de 10°C/ min., hasta la temperatura

de descomposición de la muestra,

En uno de los termopares de la celda se coloca el recipiente que contiene la muestra, en el otro un recipiente vacío, que se utiliza como referencia. Las muestras se corren por duplicado.

Cuando las temperaturas de la muestra y la referencia son iguales, el voltaje de salida entre los dos termopares es cero, cuando difieren las temperaturas de la muestra y la referencia, el voltaje neto entre los termopares es proporcional a la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Las variables registradas son Δq s en cal/seg., en las ordenadas, tiempo en minutos en las abscisas y la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

3.3.1. Calibración del aparato.

Para la calibración del aparato se procede a ajustar los parámetros necesarios como: pendiente, temperatura diferencial y temperatura promedio. El procedimiento se encuentra descrito en el manual de manejo del aparato, y depende de las determinaciones que se desean, por ejemplo si se van a determinar cambios de entalpia, los parámetros del sistema se ajustan al determinar el cambio de entalpia de fusión del indio.

La calibración del aparato para intervalos de bajas temperaturas se realiza con agua ($T_f = 0^{\circ}\text{C}$) y con mercurio ($T_f = -38.9^{\circ}\text{C}$). Para altas temperaturas se utilizan ---

In ($T_f = 156.6^\circ\text{C}$), Sn ($T_f = 231.9^\circ\text{C}$) y Zn ($T_f = 419.4^\circ\text{C}$).

3.3.2. Determinación de los cambios de entalpía de fusión (ΔH_f)

Para el aparato Dupont 660, de acuerdo con las condiciones de trabajo, las entalpías de fusión, ΔH_f , para las muestras se obtuvieron a partir de la expresión

$$\Delta H_{\text{muestra}} = \frac{A}{m} (60 \times B \times E \times \Delta q_s) \quad (4.1)$$

en donde:

A = área medida bajo la curva (pulg.²)

m = masa de la muestra (mg.)

B = base de tiempo (Min/pulg.)

E = coeficiente de calibración de la celda (adimensional)

Δq_s = sensibilidad del eje y' (m cal/seg)/pulg.

60 = factor de conversión de minutos a segundos (60 seg. = 1 min.)

análisis dimensional de la ecuación (4.1)

$$\Delta H = \frac{\text{pulg.}^2}{\text{mg.}} \times \frac{60 \text{ seg.}}{1 \text{ min.}} \times \frac{\text{min.}}{\text{pulg.}} \times \frac{\text{m cal.}}{\text{seg. pulg.}} = \text{m cal/}$$

Para calcular el área de la superficie del pico correspondiente a ΔH en la curva, se utiliza un planímetro polar --

"zero setting" que da el valor del área en pulgadas²,

El coeficiente de calibración, E, de la celda, se aplica para compensar el análisis, por los desajustes que haya en el sistema, el objeto es determinar si la desviación es lineal o no. E se determina por medio del cálculo de la capacidad calorífica de una sustancia conocida, en este caso la alúmina Al₂O₃ (zafiro). Esta sustancia tiene la ventaja de no sufrir cambio físico alguno en el intervalo de temperatura de trabajo.

El disco de alúmina de masa conocida se calienta en el intervalo deseado (-60 a 400°C) y se calcula su c_p para las temperaturas de interés.

El valor de E se obtiene de la fórmula

$$E = \frac{c_p}{\Delta y} \frac{Hr m}{60 \Delta qs}$$

en donde:

c_p = capacidad calorífica de la alúmina Al₂O₃ en el intervalo de interés para el experimento ($\frac{m \text{ cal}}{mg^\circ C}$)

Δy = diferencia o deflexión del eje y, entre las curvas de la muestra y la referencia a la temperatura de interés.

Hr = velocidad de calentamiento (10°C/min.)

m = masa del compuesto

Δq_s = sensibilidad del eje y' (m cal/seg. pulg.)

Análisis dimensional:

$$E = \frac{m \text{ cal.}}{mg \text{ } ^\circ\text{C}} \times \frac{1}{\text{pulg.}} \times \frac{^\circ\text{C}}{\text{min.}} \times mg. \times \frac{\text{seg. pulg.}}{m \text{ cal.}}$$
$$\times \frac{\text{min.}}{60 \text{ seg}} = \text{adimensional.}$$

3.3.3. Determinación de los cambios de entropía en la fusión

ΔS_f .

Los cambios de entropía se calculan con la relación

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T} \quad (4.4)$$

donde:

ΔS_f = cambio de entropía en la fusión

ΔH_f = cambio de entalpia en la fusión

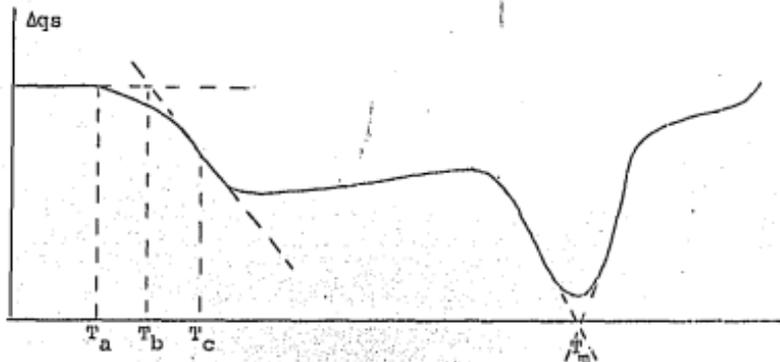
T = temperatura de fusión

3.3.4. Determinación de la temperatura de fusión T_f , de la temperatura de transición vítrea T_g , y de la temperatura de degradación T_d .

La temperatura de fusión se determina a partir del pico de fusión de la curva, trazando las tangentes correspondientes a cada lado del pico y localizando la intersección de dichas tangentes, que corresponde al valor de T_m .

en el punto correspondiente del eje de la temperatura.

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea se analizan los cambios en la línea base de la curva. La T_g se observa como una brusca caída en la pendiente.



Se pueden definir tres puntos que corresponden a T_a , T_b y T_c de la figura. El punto T_a se rechaza por su falta de reproducibilidad, el valor aceptado corresponde a T_b .

La temperatura de degradación corresponde al inicio de la descomposición del copolímero. En la curva se define, en el momento en que la línea base cambia bruscamente y los cambios son irreversibles.

3.4. Espectroscopía por Resonancia Magnética nuclear de Protón (31, 38).

Con el fin de corroborar la composición de los copolímeros de estireno-co-acrilato de butilo se corrieron espectros de dicha muestra, después de purificadas.

Se utilizó el espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear marca Varian de 90 MHz. Los espectros se corrieron a temperatura ambiente, el disolvente empleado fue cloroformo deuterado, el peso de las muestras fue de 20 a 30 mg., se utilizó un filtro de 0.05 seg., tiempo de barrido de 5 min., amplitud del espectro. 5000, radiofrecuencia de 0.05 mG. La referencia interna fue tetra metil silano.

4.- Cálculos Teóricos de la Tg empleando cuatro modelos.

4.1. Modelos de Fox y de Gordon-Taylor

La ecuación de Fox
$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_A} + \frac{W_B}{T_B}$$

y la ecuación de Gordon-Taylor
$$T_g = T_B + K (T_A - T_B) W_A$$

para $K = 1$

en donde:

T_g = temperatura de transición vítrea del copolímero.

W_A, W_B = % en peso de monómero A y B respectivamente.

T_A, T_B = temperatura de transición vítrea de los homopolímeros correspondientes.

K = constante de proporcionalidad característica para cada sistema de copolímeros.

Aplicadas a diferentes relaciones de peso de monómeros A y B, sirven para calcular los valores de T_g que se representan en gráficas de composición versus temperatura de transición vítrea, en el intervalo completo de concentraciones.

En la parte inferior de cada una de las tablas de cálculos se contrastan los valores calculados con los resultados experimentales obtenidos por análisis térmico diferencial y se establecen los valores de las desviaciones obtenidas. El análisis de estos resultados se encuentra en el capítulo 5 "Resultados y Discusión".

TABLA 4.1

COPOLIMÉROS ACRILATO DE ETILO-CO-ACRILATO NITRILATO
 VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION
 ECUACION DE FOX. ECUACION DE GORDON-TAYLOR (K=1)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_A} + \frac{W_B}{T_B} ; T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A$$

E A	A N	Tg (FOX)	Tg (GORDON)
		K	K
0.00	1.00	370.0	370.0
0.05	0.95	361.2	363.9
0.10	0.90	352.8	357.9
0.15	0.85	344.8	351.8
0.20	0.80	337.2	345.8
0.25	0.75	329.9	339.7
0.30	0.70	322.9	333.7
0.35	0.65	316.2	327.6
0.40	0.60	309.7	321.6
0.45	0.55	303.6	315.5
0.50	0.50	297.6	309.5
0.55	0.45	291.9	303.4
0.60	0.40	286.4	297.4
0.65	0.35	281.1	291.3
0.70	0.30	276.0	285.3
0.75	0.25	271.1	279.2
0.80	0.20	266.4	273.2
0.85	0.15	261.8	267.1
0.90	0.10	257.4	261.1
0.95	0.05	253.1	255.0
1.00	0.00	249.0	249.0

MUESTRA EA AN $T_A = 370.0 \text{ }^\circ\text{K}$
 85 - 15 $T_B = 249.0 \text{ }^\circ\text{K}$

FOX 261.8 K $\Delta T = 280 - 261.8 = 18.2$

GORDON 267.1 K $\Delta T = 280 - 267.1 = 12.9$

EXP. 280 K

GRAFICA 4.1

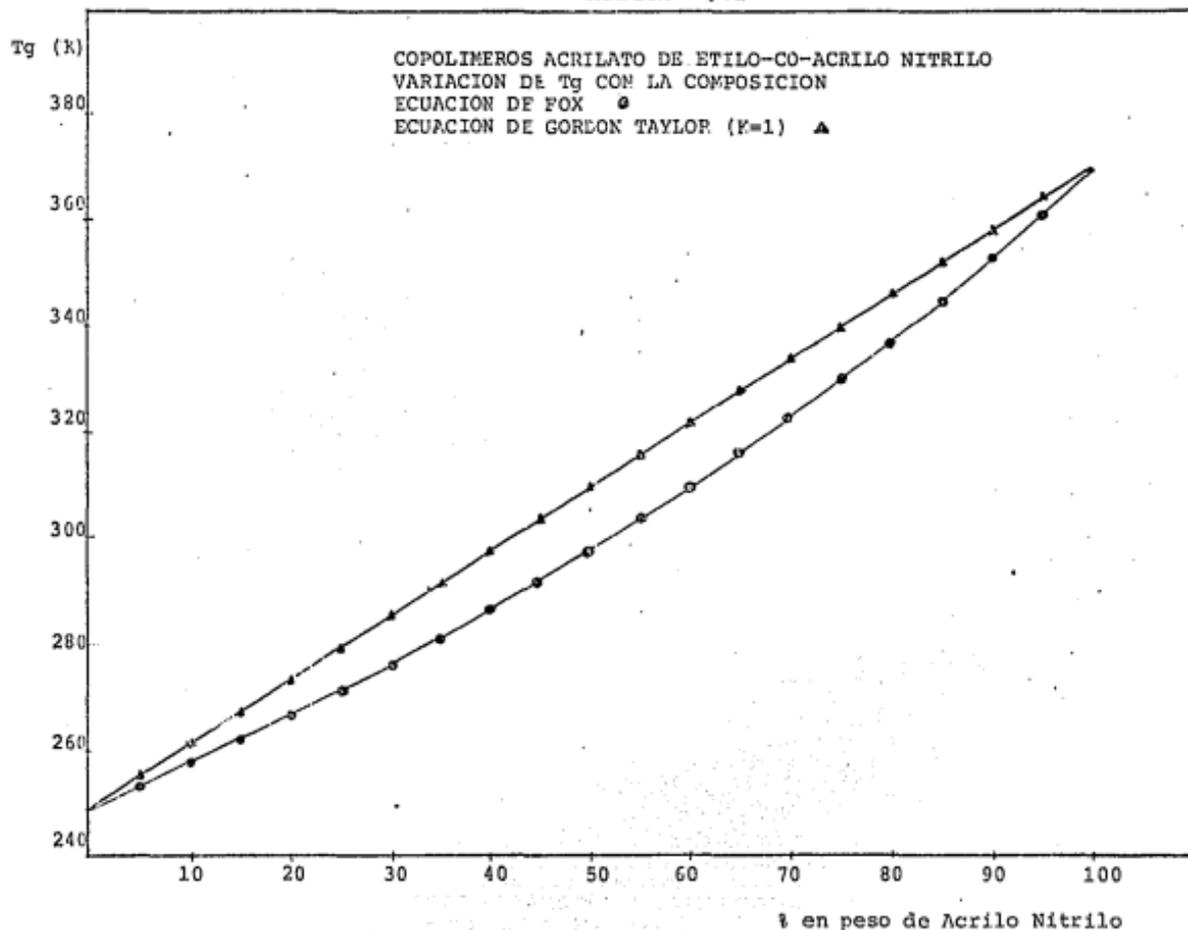


TABLA 4.2

COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO-CO-ESTIRENO
 VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION
 ECUACION DE FOX. ECUACION DE GORDON-TAYLOR (K=1)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_A} + \frac{W_B}{T_B} ; T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A$$

E A	S	Tg (FOX) K	Tg (GORDON) K
0.00	1.00	373.0	373.0
0.05	0.95	363.9	366.8
0.10	0.90	355.3	360.6
0.15	0.85	347.0	354.4
0.20	0.80	339.2	348.2
0.25	0.75	331.7	342.0
0.30	0.70	324.5	335.8
0.35	0.65	317.6	329.6
0.40	0.60	311.0	323.4
0.45	0.55	304.7	317.2
0.50	0.50	298.6	311.0
0.55	0.45	292.8	304.8
0.60	0.40	287.1	298.6
0.65	0.35	281.7	292.4
0.70	0.30	276.5	286.2
0.75	0.25	271.5	280.0
0.80	0.20	266.7	273.8
0.85	0.15	262.0	267.6
0.90	0.10	257.5	261.4
0.95	0.05	253.2	255.2
1.00	0.00	249.0	249.0

MUESTRA	EA-S	T _A = 373.0 K
	55-45	T _B = 249.0 K
FOX	292.8 K	ΔT = 295 - 292.8 = 2.2
GORDON	304.8 K	ΔT = 295 - 304.8 = -9.8
EXP.	295.0 K	

GRAFICA 4.2

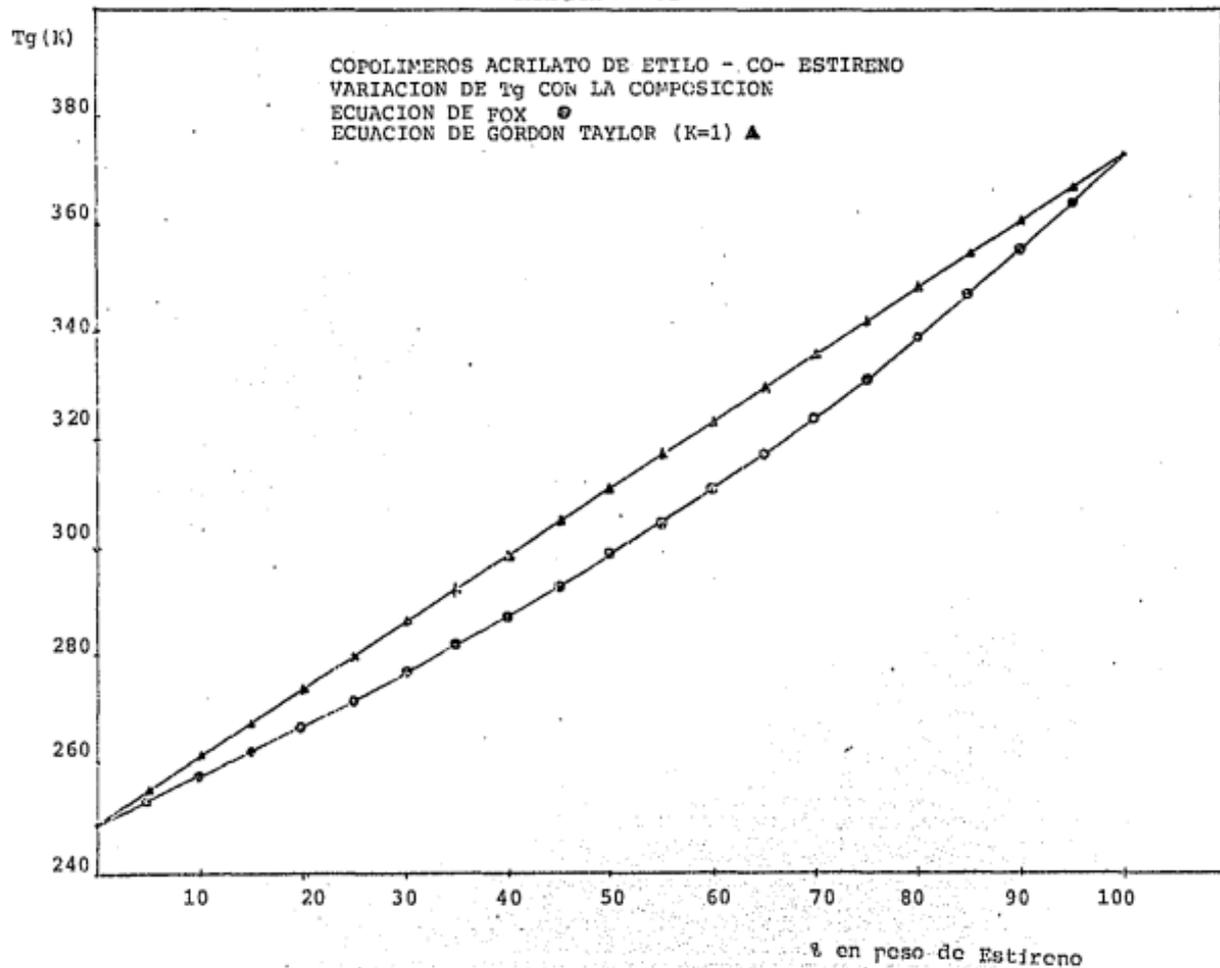


TABLA 4.3

COPOLIMEROS ETIL ACRILATO DE ETILO-CO-METACRILATO DE ETILO
 VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION

ECUACION DE FOX. ECUACION DE GORDON TAYLOR ($K=1$)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_A} + \frac{W_B}{T_B} ; T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A$$

E A	EMA	T_g (FOX) K	T_g (GORDON-TAYLOR) K
0.00	1.00	338.0	338.0
0.05	0.95	332.0	333.5
0.10	0.90	326.3	329.1
0.15	0.85	320.8	324.6
0.20	0.80	315.4	320.2
0.25	0.75	310.2	315.7
0.30	0.70	305.2	311.3
0.35	0.65	300.4	306.8
0.40	0.60	295.7	302.1
0.45	0.55	291.1	297.9
0.50	0.50	286.7	293.5
0.55	0.45	282.1	289.0
0.60	0.40	278.3	284.6
0.65	0.35	274.2	280.1
0.70	0.30	270.3	275.7
0.75	0.25	266.5	271.2
0.80	0.20	262.8	266.8
0.85	0.15	259.2	262.3
0.90	0.10	255.7	257.9
0.95	0.05	252.3	253.4
1.00	0.00	249.0	249.0

MUESTRA	EA - EMA	$T_A = 338.0$ K
	65 - 35	$T_B = 249.0$ K
FOX	274.2 K	$\Delta T = 268 - 274.2 = -6.2$
GORDON	280.1 K	$\Delta T = 268 - 280.1 = -12.1$
EXP.	268.0 K	

GRAFICA 4.3

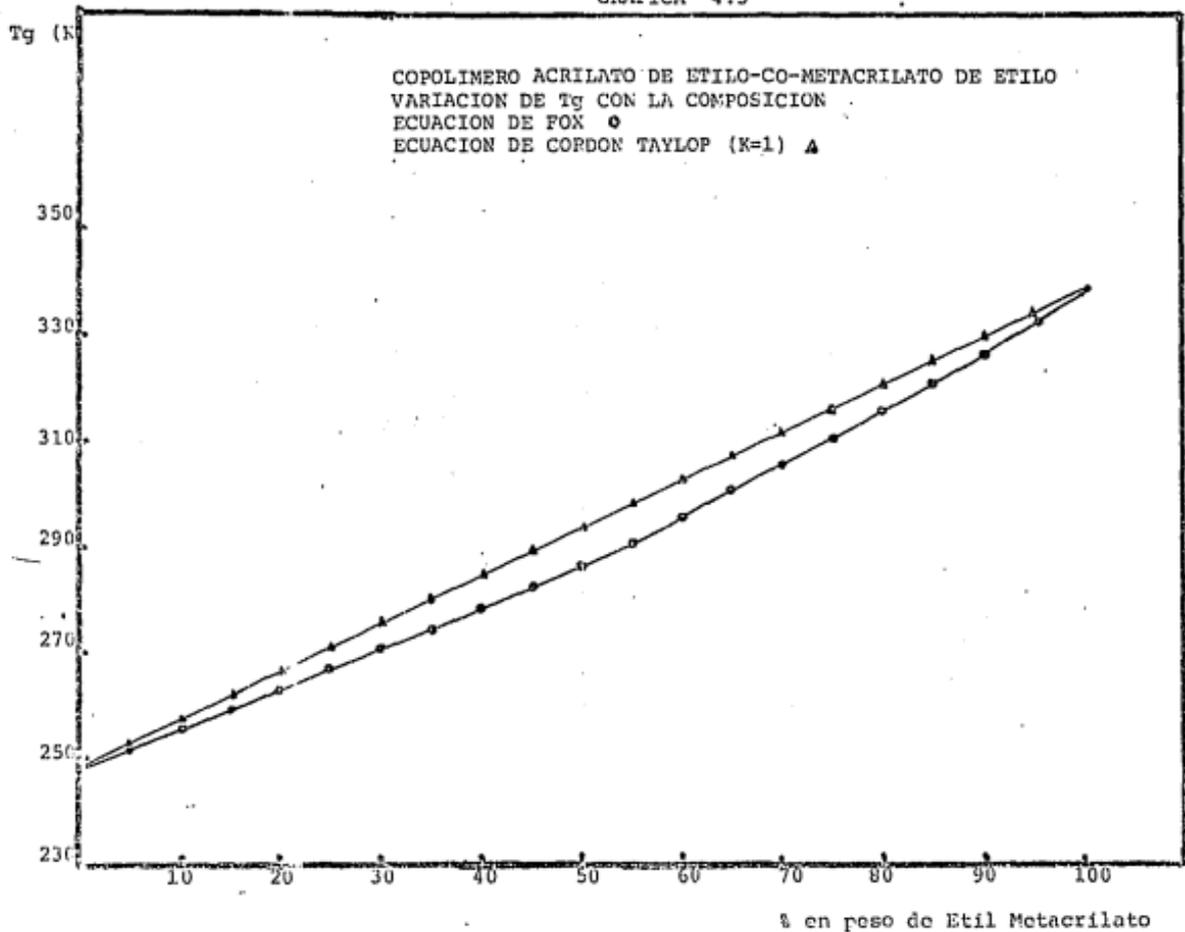


TABLA 4.4

COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO-CO-METACRILATO DE METILO
 VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION
 ECUACION DE FOX. ECUACION DE GORDON-TAYLOR (K=1)

$$\frac{1}{T_g} = W_A \frac{1}{T_A} + W_B \frac{1}{T_B} ; T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A$$

EA	MMA	T _g (FOX)	T _g (GORDON)
		K	K
0.00	1.00	378.0	378.0
0.05	0.95	368.4	371.5
0.10	0.90	359.3	365.1
0.15	0.85	350.7	358.6
0.20	0.80	342.5	352.2
0.25	0.75	334.6	345.7
0.30	0.70	327.1	339.3
0.35	0.65	319.9	332.8
0.40	0.60	313.1	326.4
0.45	0.55	306.5	319.9
0.50	0.50	300.2	313.5
0.55	0.45	294.1	307.0
0.60	0.40	288.3	300.6
0.65	0.35	282.7	294.1
0.70	0.30	277.4	287.7
0.75	0.25	272.2	281.2
0.80	0.20	267.2	274.8
0.85	0.15	262.4	268.3
0.90	0.10	257.7	261.9
0.95	0.05	253.3	255.4
1.00	0.00	249.0	249.0

MUESTRA	EA - MMA	T _A = 378.0 K
	95 - 5	T _B = 249.0 K
FOX	253.3 K	ΔT = 255 - 253.3 = 1.7
GORDON	255.4 K	ΔT = 255 - 255.4 = -0.4
EXP.	255 K	

GRAFICA 4.4

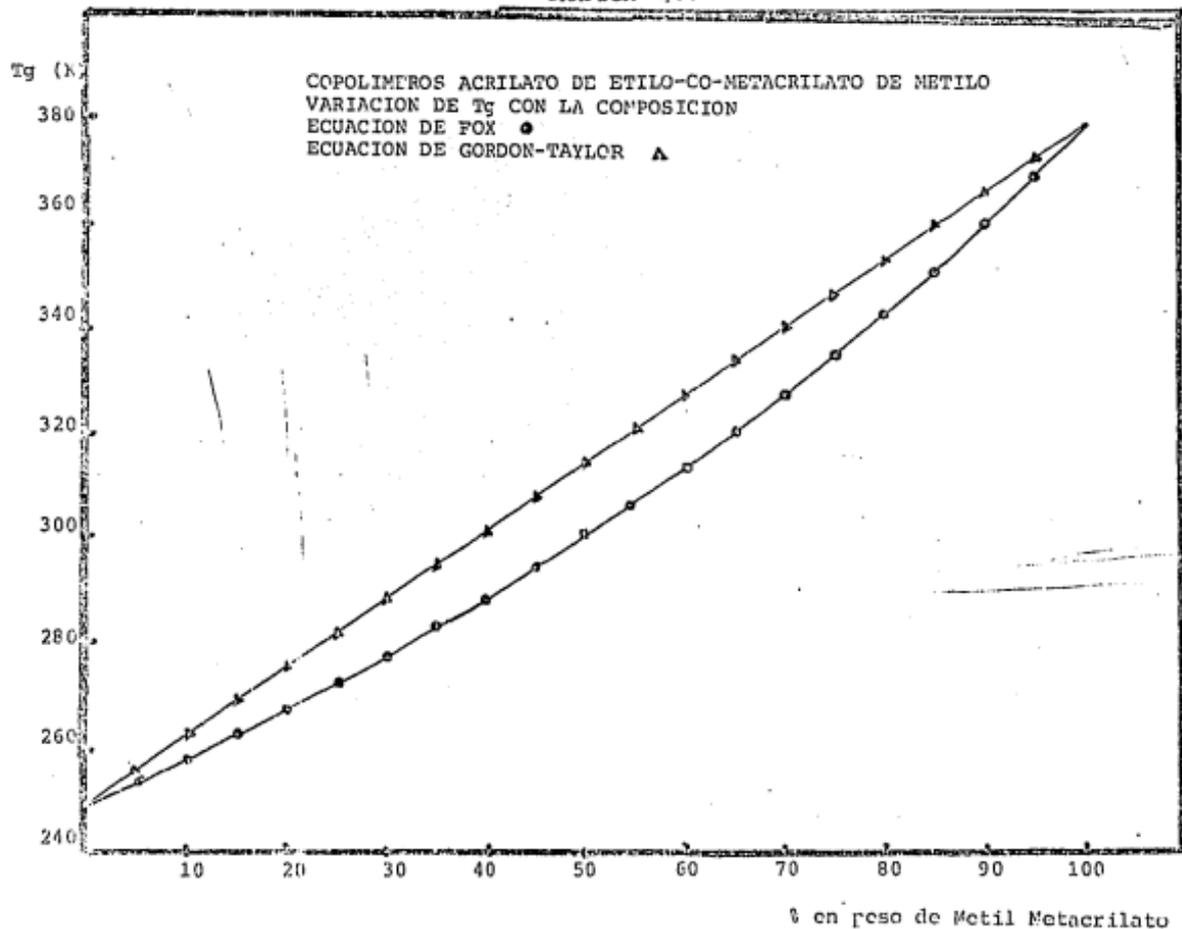


TABLA 4.5

COPOLIMEROS METACRILATO DE BUTILO-CO-METACRILATO DE METILO
 VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION
 ECUACION DE FOX. ECUACION DE GORDON-TAYLOR (K=1).

$$\frac{1}{T_g} = W_A \frac{1}{T_A} + W_B \frac{1}{T_B} ; T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A$$

BuMa	MMA	T _g (FOX) K	T _g (GORDON) K
0.00	1.00	378.0	378
0.05	0.95	372.5	373.7
0.10	0.90	367.3	369.5
0.15	0.85	362.2	365.2
0.20	0.80	357.2	361.0
0.25	0.75	352.4	356.7
0.30	0.70	347.7	352.5
0.35	0.65	343.1	348.2
0.40	0.60	338.6	344.0
0.45	0.55	334.3	339.7
0.50	0.50	330.1	335.5
0.55	0.45	325.9	331.2
0.60	0.40	321.9	327.0
0.65	0.35	318.0	322.7
0.70	0.30	314.1	318.5
0.75	0.25	310.4	314.25
0.80	0.20	306.7	310.0
0.85	0.15	303.2	305.7
0.90	0.10	299.7	301.5
0.95	0.05	296.3	297.2
1.00	0.00	293.0	293.0

NUESTRA	BuMA	MMA	MOA	T _A = 373.7 K
	55	40	5	T _B = 293.0 K
FOX	325.9 K	ΔT = 268-325.9		= -54.9
GORDON	331.2 K	ΔT = 268-331.2		= -63.2
EXP.	268.0 K			

GRAFICA 4.5

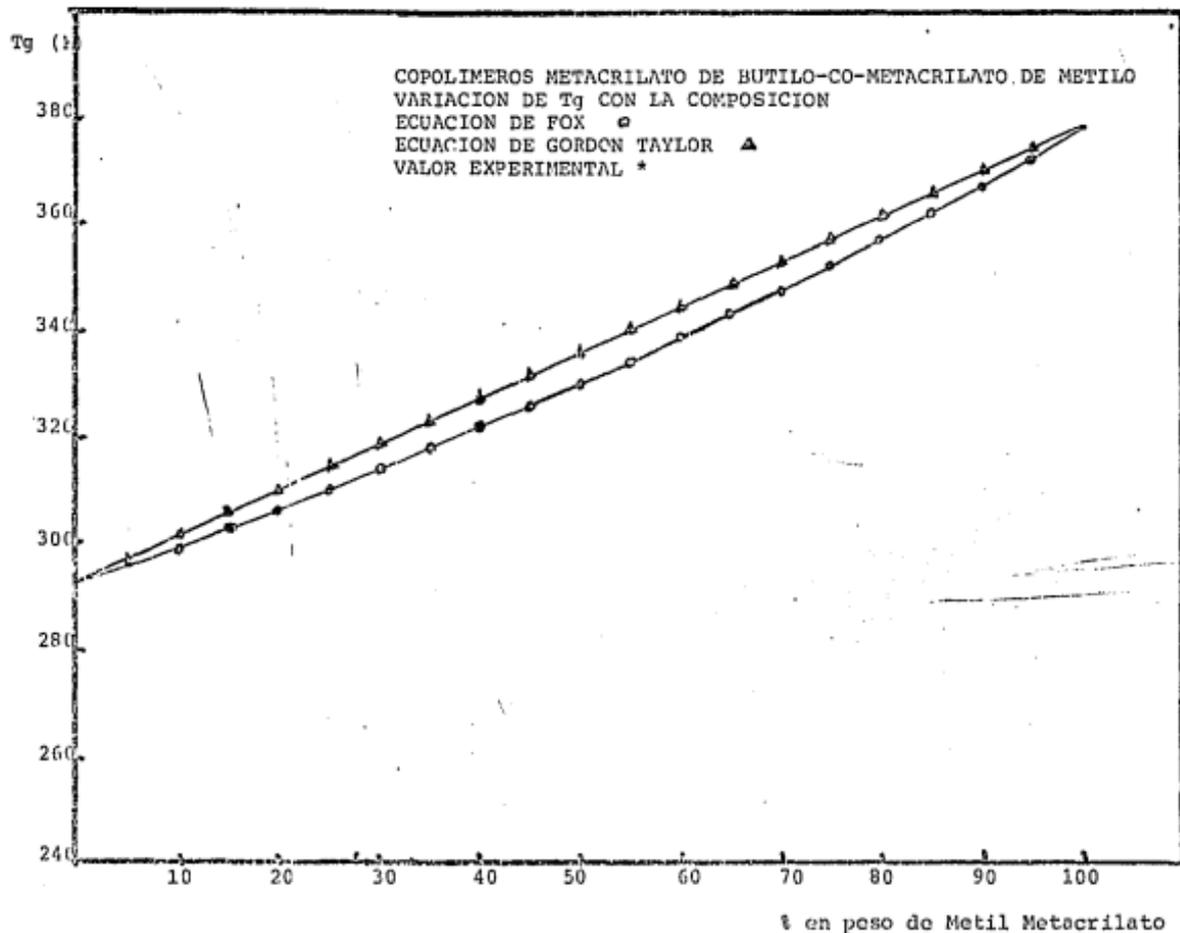
1
1
16

TABLA 4.6

COPOLIMÉROS ÁCIDO ACRILICO-CO-ÁCIDO METACRILICO

VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION

ECUACION DE FOX. ECUACION DE GORDON-TAYLOR (K=1)

$$\frac{1}{T_g} = W_A \frac{1}{T_A} + W_B \frac{1}{T_B} ; T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A$$

AC	AM C	T _g (FOX) K	T _g (GORDON) K
0.00	1.00	501.0	501.0
0.05	0.95	493.0	494.9
0.10	0.90	485.3	488.8
0.15	0.85	477.9	482.7
0.20	0.80	470.6	476.6
0.25	0.75	463.6	470.5
0.30	0.70	456.8	464.4
0.35	0.65	450.2	358.3
0.40	0.60	443.8	452.2
0.45	0.55	437.6	446.1
0.50	0.50	432.9	440.0
0.55	0.45	425.6	433.9
0.60	0.40	419.9	427.8
0.65	0.35	414.3	421.7
0.70	0.30	408.3	415.6
0.75	0.25	403.5	409.5
0.80	0.20	398.4	403.4
0.85	0.15	393.3	397.3
0.90	0.10	388.4	391.2
0.95	0.05	383.6	385.1
1.00	0.00	379.0	379.0

MUESTRA	AC	A MA	T _A = 501.0 K
	60	40	T _B = 379.0 K
FOX	419.9 K	ΔT = 338 - 419.9	= -81.9
GORDON	427.8 K	ΔT = 338 - 427.8	= -89.8
EXP.	338.0 K		

GRAFIA 4.6

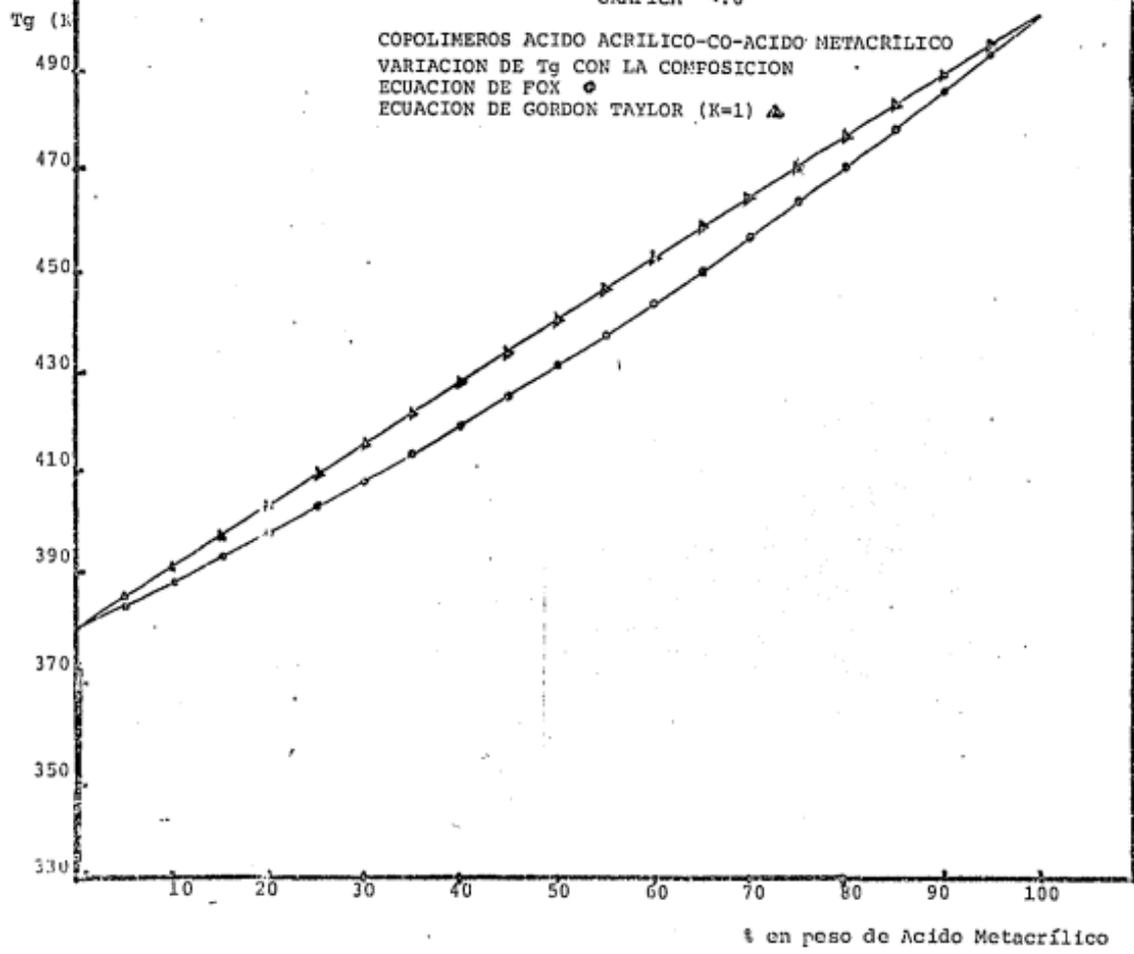


TABLA 4.7

COPOLIMEROS ACRILATO DE BUTILO-CO-ESTIRENO
 VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION
 ECUACION DE FOX. ECUACION DE GORDON-
 TAYLOR (K=1)

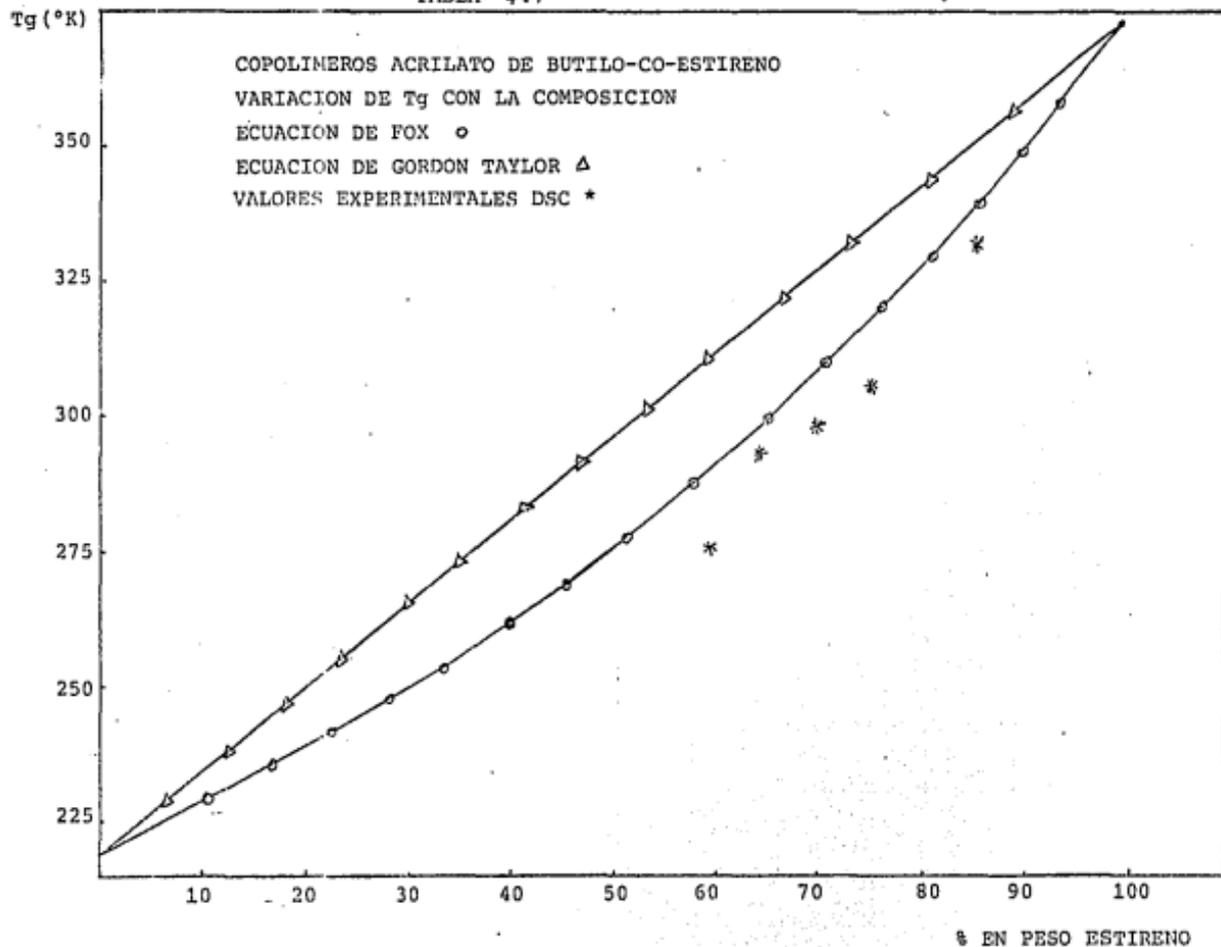
$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_A} + \frac{W_B}{T_B}; \quad T_g = T_B + (T_A - T_B)W_A$$

B A	S	T _g (FOX) °K	T _g (GORDON) °K
0.00	1.00	373.00	373.0
0.05	0.95	360.34	365.3
0.10	0.90	348.60	357.6
0.15	0.85	337.00	349.9
0.20	0.80	327.02	342.2
0.25	0.75	317.24	334.5
0.30	0.70	308.03	326.8
0.35	0.65	299.34	319.1
0.40	0.60	291.28	311.4
0.45	0.55	283.35	303.7
0.50	0.50	275.67	296.0
0.55	0.45	268.97	288.3
0.60	0.40	262.32	280.6
0.65	0.35	255.99	272.9
0.70	0.30	249.96	265.2
0.75	0.25	244.21	257.5
0.80	0.20	238.72	249.8
0.85	0.15	233.46	242.1
0.90	0.10	228.44	234.4
0.95	0.05	223.62	226.7
1.00	0.00	219.00	219.0

$$T_A = 373.0 \text{ K}$$

$$T_B = 219.0 \text{ K}$$

TABLA 4.7



4.2.- Modelo de Barton

Las ecuaciones aplicadas para predecir T_g en este modelo se resumen a continuación en las Tablas 4.8 y 4.9.

TABLA No. 4.8

MODELO DE BARTON PARA PREDECIR T_g EN UN SISTEMA DE MULTICOMPONENTES

$$T_g = \sum_{ij} n'_{ij} T_{ij}$$

EN DONDE

$$n'_{ij} = \frac{n_{ij} \cdot a_{ij}}{\sum_{i,j} (n_{ij} \cdot a_{ij})}$$

n_{ij} = FRACCION MOL DE SECUENCIAS ij EN EL SISTEMA

a_{ij} = NUMERO DE ENLACES ROTABLES EN UNA SECUENCIA ij

n'_{ij} = FRACCION MOL DE ENLACES ROTABLES EN EL SISTEMA

T_{ij} = TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DEL POLIMERO ij

TABLA No. 4.9

MODELO DE BARTON PARA PREDECIR T_g EN COPOLIMEROS
$T_g = n'_{aa} T_{aa} + n'_{bb} T_{bb} + (n'_{ab} + n'_{ba}) T_{ab}$
$n'_{aa} = n_{ij} \alpha_{ij} / \sum_{ij} (n_{ij} \alpha_{ij})$
$n_{aa} = r_a X / [r_a X + (r_b/X) + 2]$
$n_{bb} = (r_b/X) / [r_a X + (r_b/X) + 2]$
$n_{ab} + n_{ba} = 1 - n_{aa} - n_{bb}$
$n_a = (r_a X + 1) / [r_a X + (r_b/X) + 2]$

T_g = temperatura de transición vítrea del copolímero

T_{aa} , T_{bb} = temperatura de transición vítrea de los homopolímeros

$T_{ab} = T_{ba}$ = temperatura de transición vítrea del copolímero alternado.

n_{ij} = fracción mol de secuencias ij

α_{ij} = número de enlaces rotables en una secuencia ij

r_a , r_b = relaciones de reactividad

$X = \frac{(B)}{(A)}$ = relación de concentraciones molares de los monómeros en la alimentación del reactor

n_a = fracción mol total de monómero A combinado en el copolímero.

Modelo de Barton.

Sistema acrilato de etilo - co - estireno.

Este modelo se aplica a los sistemas poli (acrilato de etilo -co - estireno) de Rohm and Hass, para el cual se obtienen los valores de la Tg a concentraciones 20-80, 40-60 , 50-50, 60-40, 80-20, en porciento en peso en la alimentación.

Los valores de la temperatura de transición vítrea son:

Tg poli acrilato de etilo = $T_{aa} = 249$ K

Tg poliestireno = $T_{bb} = 373$ K

Tg poli (acrilato de etilo - co - estireno) = $T_{ab} = 298.6$ K

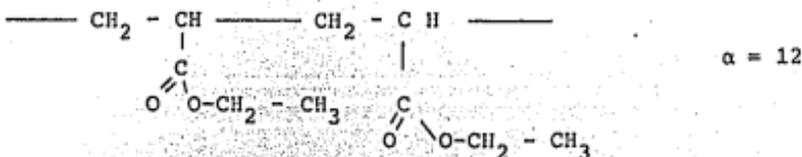
y las relaciones de reactividad consideradas son:

acrilato de etilo = $r_a = 0.17$

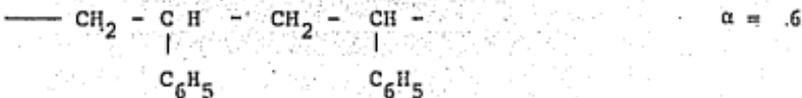
estireno = $r_b = 1.01$

Para definir los valores de α , enlaces rotables en el elemento estructural se consideran las diadas:

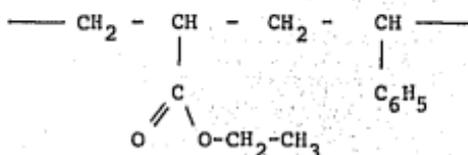
acrilato de etilo - acrilato de etilo



estireno - estireno



y acrilato de etilo - estireno



$$\alpha = 9$$

Los cálculos están incluidos en las Tablas No. 4.10 a 4.14 en la Tabla No. 4.10 se calcula la relación en moles X entre el acrilato de etilo y el estireno de acuerdo con los datos de la alimentación del reactor y las masas moleculares de los monómeros.

En la Tabla 4.11 y 4.12 se calcula la fracción de enlaces rotables en las diadas, en la primera columna de la tabla 4.13, los valores de la fracción mol de acrilato de etilo fueron calculados por la ecuación convencional

$$n_a = \frac{r_a X + 1}{r_a X + \frac{r_b}{X} + 2}$$

Finalmente los valores de Tg para los copolímeros se calculan en la tabla 4.13 y se representan en la gráfica 4.14.

TABLA No. 4.10

MODELO DE BARTON

SISTEMA DE COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO - ESTIRENO

COMPOSICION EN LA ALIMENTACION

Muestra No.	% En Peso en la alimentación		No. de moles EA = 100g/gmol (EA)	No. de moles S = 104g/g mol (S)	$X = \frac{(EA)}{(S)}$
	EA	S			
1	20	80	0.2	0.7692	0.2600
2	40	60	0.4	0.5769	0.6933
3	50	50	0.5	0.4807	1.0401
4	60	40	0.6	0.3846	1.5600
5	80	20	0.8	0.1923	4.1601

TABLA No. 4.11
 MODELO DE BARTON
 SISTEMA DE COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO. - ESTIRENO
 CALCULO DE LA FRACCION DE ENLACES ROTABLES

Muestra No.	$r_a X$ $r_a = 0.17$	r_b/X $r_b = 1.01$	$r_a X + \frac{(r_b)}{X} + 2$	$n_{aa} =$ $\frac{r_a X}{r_a X + \frac{(r_b)}{X}} + 2$	$N_{aa} \quad \alpha_{aa}$ $\alpha = 12$
1	0.0442	3.8846	5.9288	0.0074	0.0880
2	0.1178	1.4568	3.5746	0.0329	0.3948
3	0.1768	0.9710	3.1478	0.0561	0.6732
4	0.2652	0.6474	2.9126	0.0910	1.0920
5	0.7072	0.2427	2.9499	0.2397	2.8764
					<hr/> Σ 5.1252

TABLA No. 4.12

MODELO DE BARTON

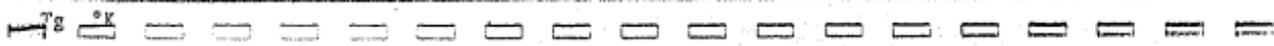
SISTEMA DE COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO - ESTIRENO

CALCULO DE LA FRACCION DE ENLACES ROTABLES

Muestra No.	$N_{ij} = \frac{n_{ij} \alpha_{ij}}{N_{ij} \alpha_{ij} + n'_{aa}}$	$r'_b / X = \frac{n'_{bb}}{r'_a X + \frac{r'_b}{X}} + 2$	$n'_{bb} \alpha'_{bb}$ $\alpha = 6$	n'_{bb}	$(n'_{ab} + n'_{ba}) = 1 - n'_{aa} - n'_{bb}$
1	0.0173	0.6552	3.9312	0.3910	0.5917
2	0.0770	0.4075	2.445	0.2432	0.6798
3	0.1330	0.3084	1.8504	0.1844	0.6847
4	0.2130	0.2222	1.3532	0.1326	0.6544
5	0.5612	0.0822	0.4932	0.0490	0.3898
			$\Sigma 10.053$		

TABLA No. 4.13
 MODELO DE BARTON
 SISTEMA DE COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO -CO- ESTIRENO
 VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION

% EN PESO ALIMENTACION			n_a (a = EA)	$n'_a T_{aa}$	$n'_b T_{bb}$	$(n'_a + n'_b) T_{ab}$	T _g (BARTON) °K
EA	-	S	n_b (b = S)				
20	-	80	0.1761 0.8239	4.3077	145.8430	176.6816	326.83
40	-	60	0.3127 0.6873	19.1730	90.7136	202.9882	312.87
50	-	50	0.3738 0.6262	32.6937	68.6320	204.4514	305.77
60	-	40	0.4343 0.5657	53.0370	49.4598	195.4030	297.90
80	-	20	0.5787 0.4213	139.7388	18.2770	116.3942	274.4



380

GRAFICA No. 4.14
MODELO DE BARTON
SISTEMAS DE COPOLÍMEROS ACRILATO DE ETILO-ESTIRENO
VARIACION DE T_g CON LA CONCENTRACION
• VALORES CALCULADOS

360

340

VARIACION LINEAL

320

300

280

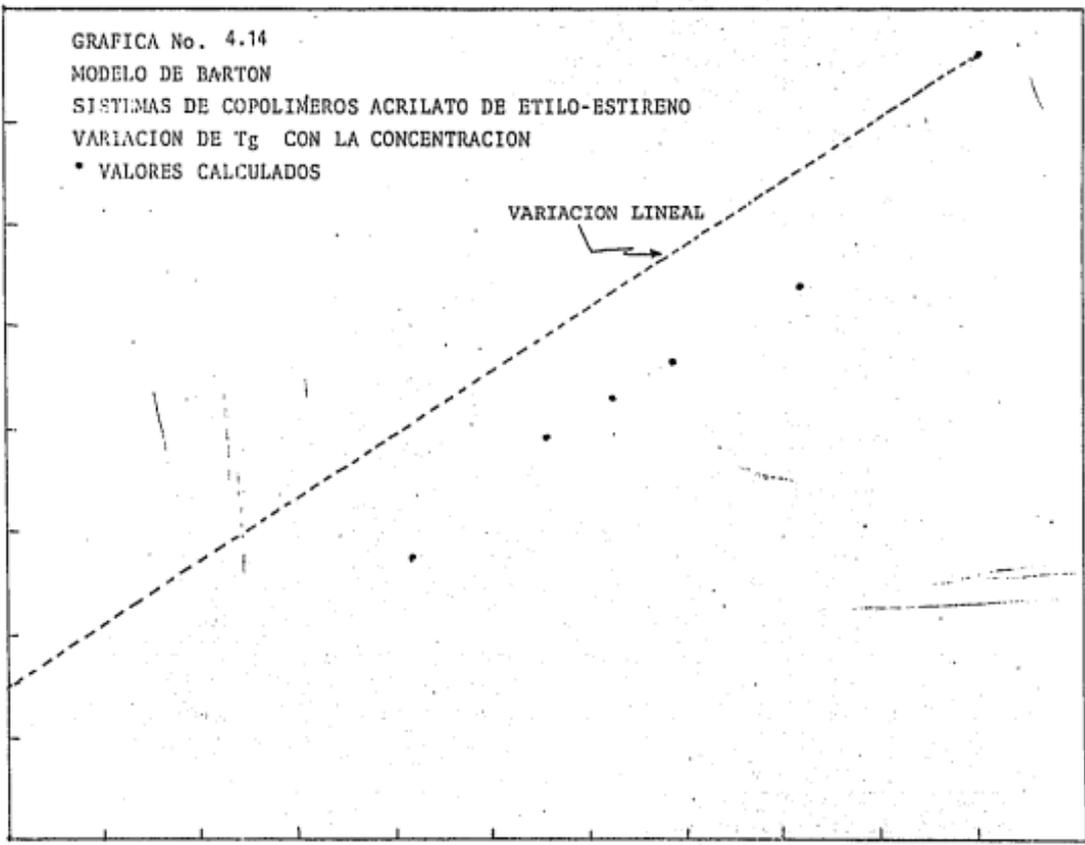
260

240

220

.10 .20 .30 .40 .50 .60 .70 .80 .90 1.00

FRACCION MOL DE ESTIRENO



Modelo de Barton.

Sistema estireno - co - acrilato de butilo.

En el caso del sistema de copolímeros estireno-co-acrilato de butilo fue posible aplicar este modelo para predecir la temperatura de transición vítrea, ya que se cuenta con una serie de polímeros de diferentes composiciones para los cuales se conoce la técnica de polimerización y la forma como fueron preparados; se conoce también la temperatura de transición vítrea de un copolímero perfectamente alternado la cual fue localizada en la literatura (4). Con esta información se calcularon teóricamente los valores de Tg que predice el modelo.

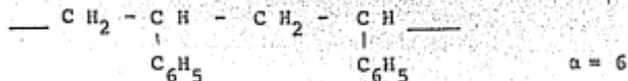
En la tabla No. 4.15 se calculó la relación en moles, X, entre el estireno y el acrilato de butilo de acuerdo con los datos de alimentación del reactor y las masas moleculares de los monómeros. La relación varía desde 0.30 a 4.9.

A partir de estos datos se calculó en las tablas No. 4.17 y 4.18 la fracción de enlaces rotables en las diadas estireno-estireno,

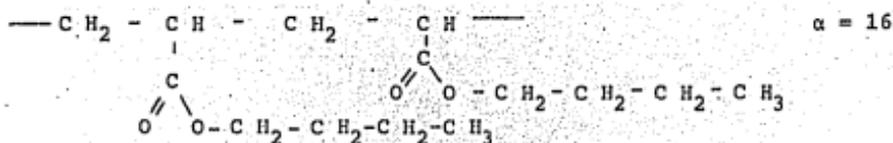
n'_{aa} , acrilato de butilo-acrilato de butilo, n'_{bb}
 estireno-acrilato de butilo, n'_{ab}
 y acrilato de butilo-estireno, n'_{ba}

Para las relaciones de reactividad se toman los valores que aparecen en la literatura (4): estireno $r_a = 0.76$, acrilato de butilo $r_b = 0.15$.

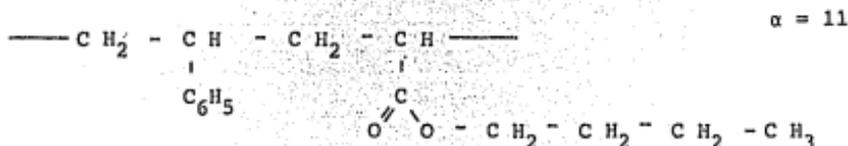
Para definir los valores de α , enlaces rotables en el elemento estructural, se consideran las diadas: estireno-estireno.



acrilato de butilo-acrilato de butilo



y' estireno-acrilato de butilo



que coinciden o son congruentes con los que se encontraron en la literatura (4, 9) para casos similares. Tomando en cuenta la fracción de enlaces rotables presentes en cada diada y la contribución al Tg de cada tipo de homopolímero y del copolímero alternado:

$$\text{Tg estireno-estireno} = T_{aa} = 373 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\text{Tg acrilato de butilo-acrilato de butilo} = T_{bb} = 219 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\text{Tg estireno-acrilato de butilo} = T_{ab} = T_{ba} = 291 \text{ }^\circ\text{K}$$

Se calcula finalmente el valor de Tg que predice el modelo para cada tipo de copolímero (tabla No.4.19). Los valores de la fracción mol de estireno en el copolímero registrados en la columna dos de esta tabla, fueron calculados por la ecuación convencional para la composición de copolímeros y los cálculos están registrados en la tabla número 4.20.

TABLA No. 4.15
SISTEMA DE COPOLIMEROS ANALIZADOS.

UNIDADES	ESTRUCTURALES	ELEMENTO ESTRUCTURAL
<p>ESTIRENO</p> $\text{CH}_2 = \underset{\substack{ \\ \text{C}_6\text{H}_5}}{\text{CH}}$ <p>$r_a = 0.76$</p> <p>$\alpha_{aa} = 6$</p> <p>$T_{aa} = 373 \text{ }^\circ\text{K}$</p>	<p>BUTIL ACRILATO</p> $\text{CH}_2 = \underset{\substack{ \\ \text{C} \\ // \text{O} \quad \backslash \text{OC}_4\text{H}_9}}{\text{CH}}$ <p>$r_b = 0.15$</p> <p>$\alpha_{bb} = 16$</p> <p>$T_{bb} = 219 \text{ }^\circ\text{K}$</p>	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{C}_6\text{H}_5}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{C} \\ // \text{O} \quad \backslash \text{OC}_4\text{H}_9}}{\text{CH}} \right]$ <p>$\alpha_{ab} = 11$</p> <p>$T_{ab} = T_{ba} = 291 \text{ }^\circ\text{K}$</p>

TABLA No. 4.16
 MODELO DE BARTON
 SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO
 COMPOSICION EN LA ALIMENTACION

Mues- tra No.	% En Peso en la alimentación		No. de moles S=104 g/g mol (S)	No. de moles AB=128 g/g mol (AB)	$X = \frac{(S)}{(AB)}$
	S	AB			
1	20	80	0.1923076	0.62500	0.3076921
2	40	60	0.3846153	0.46875	0.8205126
3	50	50	0.4807692	0.390625	1.2307691
4	60	40	0.5769230	0.312500	1.8461536
5	80	20	0.7692307	0.156250	4.9230764

TABLA No. 4.17

MODELO DE BARTON

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO

CALCULO DE LA FRACCION DE ENLACES ROTABLES

Mues- tra No.	$r_a X$ $r_a=0.76$	r_b/X $r_b=0.15$	$r_a X + (\frac{r_b}{X})+2$	$n_{aa} =$ $r_a X / (r_a X + (\frac{r_b}{X})+2)$	N_{aa} α_{aa} $\alpha_{aa} = 6$
1	0.2338459	0.4875003	2.7213462	0.0859116	0.5154696
2	0.6235895	0.1828125	2.8064020	0.2221915	1.3330338
3	0.9353000	0.1218000	3.0572000	0.3059970	1.8355608
4	1.4030767	0.0812500	3.4843267	0.4026923	2.4160938
5	3.7415380	0.0304687	5.7720067	0.64822213	3.8893278
					$\Sigma=9.9894858$

TABLA No. 4.18

MODELO DE BARTON

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO

CALCULO DE LA FRACCION DE ENLACES ROTABLES

Mues- tra No.	$n_{ij} = \frac{n_{ij} \alpha_{ij}}{\sum n_{ij} \alpha_{ij}}$ n_{aa}'	$n_{bb}' =$ $(r_b/X) / (r_a X + \frac{r_b}{X}) + 2$	$n_{bb} \alpha_{bb}$ $\alpha_{bb} = 16$	n'_{bb}	$(n'_{aa} + n'_{ba}) =$ $1 - n_{aa}' - n'_{bb}$
1	0.0516012	0.1791393	2.8662288	0.5727	0.3756988
2	0.1334435	0.0651412	1.0422592	0.2082	0.6583564
3	0.1837492	0.0398600	0.6378000	0.1274	0.6888508
4	0.2418636	0.0233100	0.3730000	0.0745	0.6836364
5	0.3893421	0.0052780	0.0844000	0.01687	0.5937879
			$\Sigma = 5.003688$		

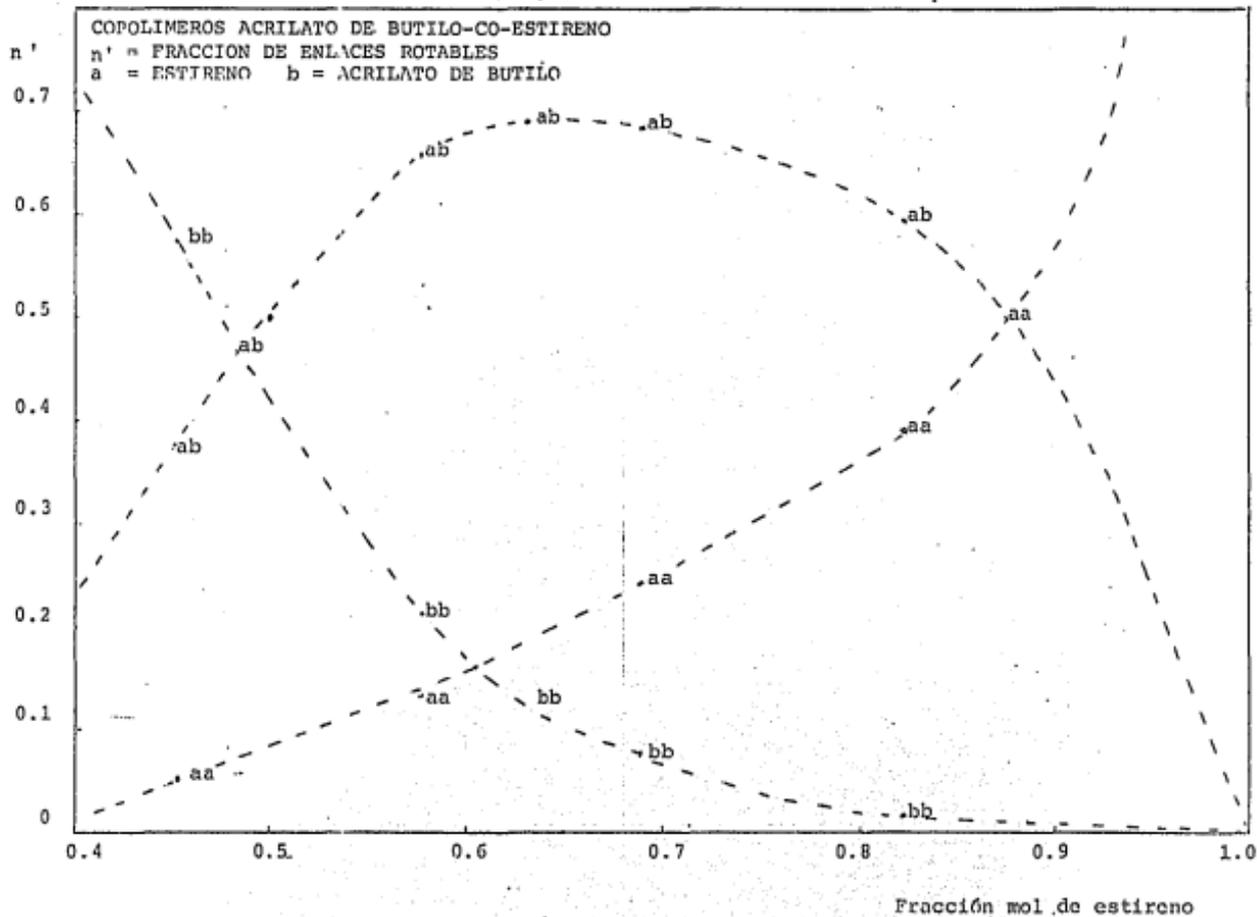


TABLA No. 4.19

MODELO DE BARTON. VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION, SISTEMA DE COPOLIMEROS

ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

$$n'_{aa} T_{aa} + n'_{bb} T_{bb} + (n'_{ab} + n'_{ba}) T_{ab} = T_g$$

% EN PESO ALIMENTACION S-AB	n _a (a = s)	n'_{aa} T_{aa}	n'_{bb} T_{bb}	(n'_{ab} + n'_{ba}) T_{ab}	T _g (BARTON) K
20 - 80	0.4530	19.24	125.43	109.32	254.0
40 - 60	0.5785	49.77	45.61	191.58	286.97
50 - 50	0.6330	68.53	27.92	200.45	296.91
60 - 40	0.6896	90.21	16.33	198.93	305.48
80 - 20	0.8214	145.22	3.69	172.79	321.71

TABLA No. 4.20

MODELO DE BARTON

CALCULO DE LA FRACCION MOL DE ESTIRENO EN EL

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

$$n_a = \frac{(n_a X + 1)}{r_a X + \left(\frac{r_b}{X}\right) + 2}$$

Mues- tra No.	Composición en la alimentación		$r_a X + 1$	$r_a X + \left(\frac{r_b}{X}\right) + 2$	n_a
	S	BA			
1	20	80	1.2338000	2.72140	0.45330
2	40	60	1.6235800	2.80630	0.57850
3	50	50	1.9353800	3.05720	0.63300
4	60	40	2.4030767	3.48432	0.68968
5	80	20	4.7415380	5.77200	0.82140

Tg (°K)

GRAFICA No. 4.21

375

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

VARIACION DE Tg CON LA CONCENTRACION

MODELO DE BARTON *

VALORES POR DSC *

350

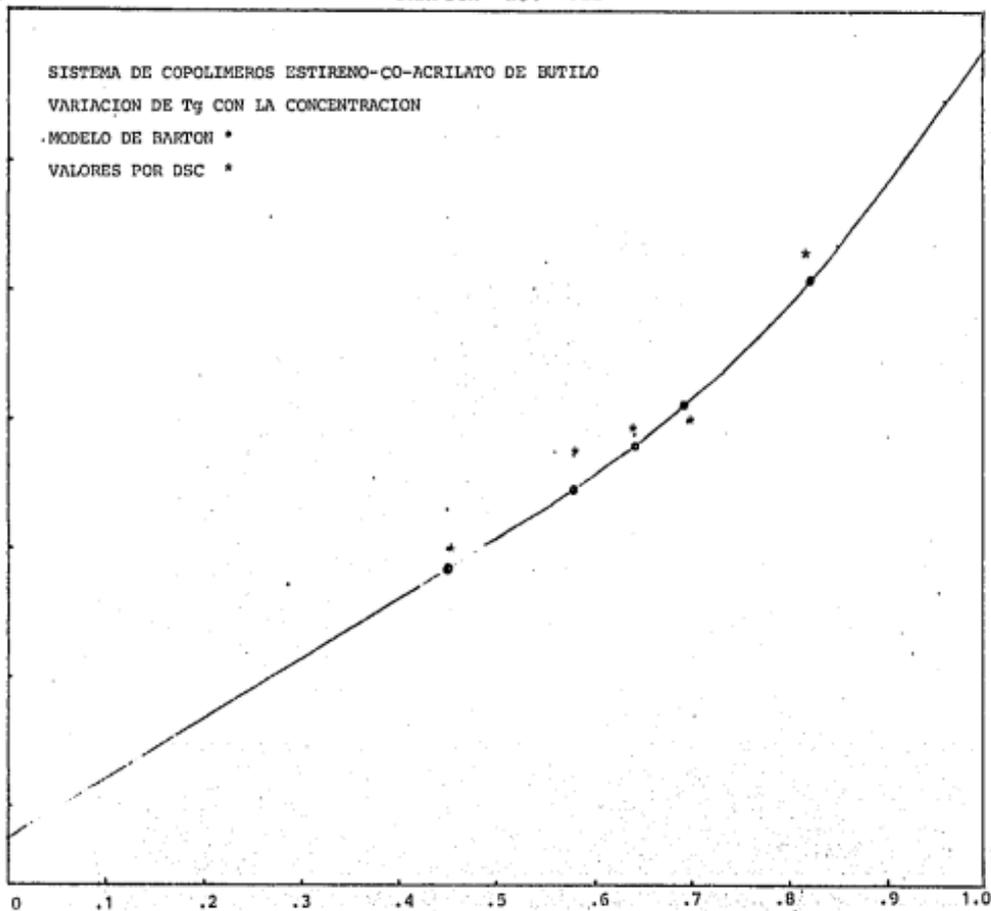
325

300

275

250

225



4.3.- MODELO DE JOHNSTON.

Las ecuaciones aplicadas para predecir Tg en este modelo se resumen a continuación:

TABLA No. 4.22

$$\frac{1}{Tg_p} = \frac{W_a P_{AA}}{Tg_{AA}} + \frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{Tg_{AB}} + \frac{W_B P_{BB}}{Tg_{BB}}$$

$$P_{AA} = \frac{r_1 \% A_f}{r_1 \% A_f + \% B_f}$$

$$P_{AB} = \frac{\% B_f}{r_1 \% A_f + \% B_f}$$

$$P_{BA} = \frac{\% A_f}{\% A_f + r_2 \% B_f}$$

$$P_{BB} = \frac{r_2 \% B_f}{\% A_f + r_2 \% B_f}$$

en donde % A_f y % B_f es el porcentaje molar de A y B en la mezcla inicial de los monómeros en el reactor.

Tg_p = temperatura de transición vítrea del copolímero.

Tg_{AA}, Tg_{BB}, Tg_{AB} = temperatura de transición vítrea de los homopolímeros y del copolímero alternado.

P_{AA}, P_{AB}, P_{BA}, P_{BB} = probabilidades de las secuencias correspondientes.

r₁, r₂ = relaciones de reactividad de los comonómeros.

Modelo de Johnston.

Sistema acrilato de etilo - co - estireno.

En las Tablas No. 4.23 al 4.25 se ilustran los cálculos referentes a la aplicación del modelo de Johnston al sistema EA-S. En primer lugar se calculan a partir de los datos de la alimentación, la concentración en % en moles de acrilato de etilo, A_f , y de estireno, B_f , en cada sistema. A continuación (Tabla No. 4.24) usando las ecuaciones de Alfrey y Goldfinger (22) se obtienen los valores de la probabilidad de obtener diadas A-A, A-B, BA y B-B, en el polímero, de acuerdo con las relaciones de reactividad y los datos de la composición en la alimentación.

Con esta información y aplicando la ecuación de Johnston se calculan en la Tabla 4.25 los valores de Tg para copolímeros estadísticos, utilizando los valores de Tg de los homopolímeros y de un copolímero alternado.

La gráfica correspondiente al modelo es la 4.26.

TABLA No. 4.23

MODELO DE JOHNSTON

SISTEMA DE COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO-ESTIRENO

COMPOSICION EN LA ALIMENTACION

Mues- tra No.	% en peso Alimentación		Relación de moles		% en moles EA en la alimenta- ción	% en moles S en alimentación
	EA	S	EA	S	A_f	B_f
1	20	80	0.2	0.7692	20.63	79.36
2	40	60	0.4	0.9769	40.94	59.05
3	50	50	0.5	0.9807	50.98	49.01
4	55	45	0.55	0.9826	55.97	44.02
5	60	40	0.6	0.9846	60.93	39.06
6	80	20	0.8	0.9923	80.62	19.37

TABLA No. 4.24

MODELO DE JOHNSTON

SISTEMA DE COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO - ESTIRENO

CÁLCULO DE PROBABILIDADES P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB}

Muestra No.	$\frac{P_{AA} + r_1 \frac{A_f}{B_f}}{r_1 \frac{A_f}{B_f} + \frac{B_f}{B_f}}$	$\frac{P_{AB}}{\frac{B_f}{B_f}}$	$\frac{P_{BA}}{\frac{A_f}{A_f}}$	$\frac{P_{BB} + r_2 \frac{B_f}{B_f}}{\frac{A_f}{A_f} + r_2 \frac{B_f}{B_f}}$
1	0.0423	0.9576	0.2046	0.7953
2	0.1054	0.8945	0.4070	0.5929
3	0.1502	0.8497	0.5073	0.4926
4	0.1777	0.8222	0.5573	0.4426
5	0.2096	0.7903	0.6069	0.3930
6	0.4143	0.5856	0.8047	0.1952

TABLA No. 4.25

MODELO DE JOHNSTON

SISTEMA DE COPOLIMEROS ACRILATO DE ETILO - ESTIRENO

CALCULO DE Tg

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A P_{AA}}{T_g AA} + \frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{T_g AB} + \frac{W_B P_{BB}}{T_g BB}$$

Mues- tra No.	$\frac{W_A P_{AA}}{T_g AA}$	$\frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{T_g AB}$	$\frac{W_B P_{BB}}{T_g BB}$	$\frac{1}{T_g}$	Tg °K
1	0.0033	0.1189	0.1705	0.2927	341.64
2	0.0169	0.2016	0.0953	0.3138	318.67
3	0.0301	0.2272	0.0660	0.3233	309.31
4	0.0392	0.2354	0.0533	0.3279	304.97
5	0.0505	0.2401	0.0421	0.3327	300.57
6	0.1331	0.2107	0.0104	0.3542	282.32

T_g
K

380

360

340

320

300

280

260

240

220

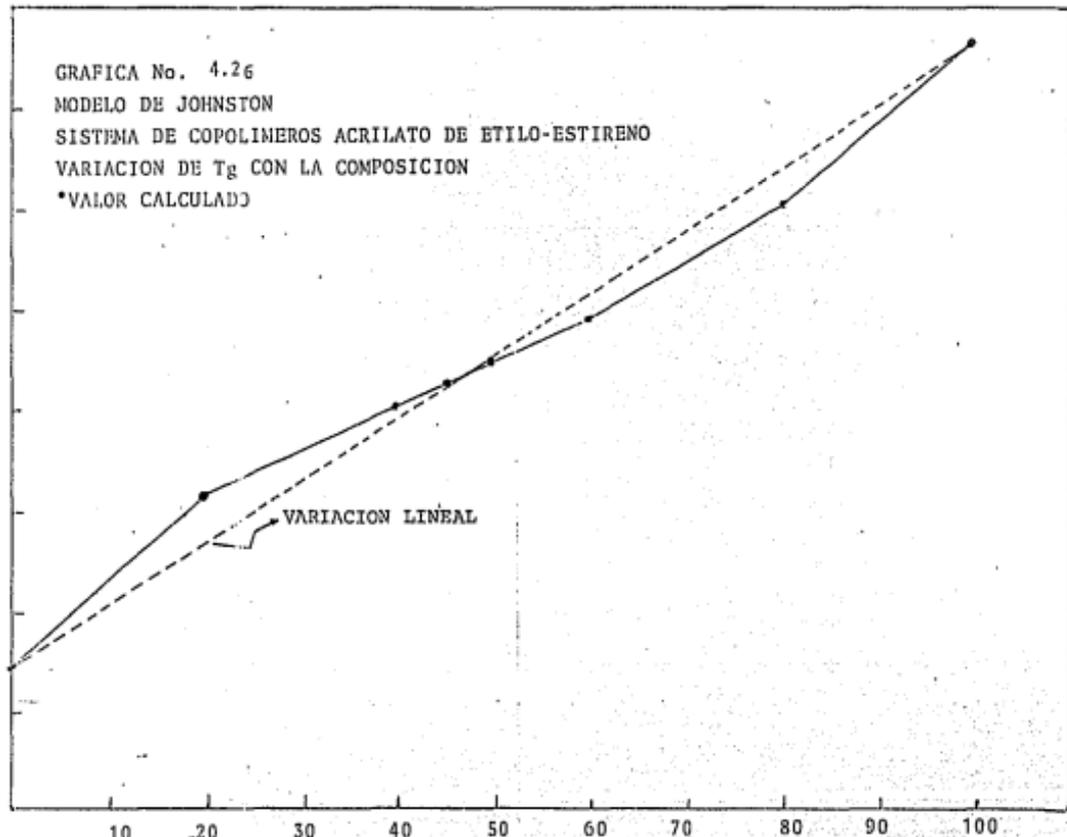
GRAFICA No. 4.26

MODELO DE JOHNSTON

SISTEMA DE COPOLINEROS ACRILATO DE ETILO-ESTIRENO

VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION

*VALOR CALCULADO



EN PESO DE ESTIRENO

Modelo de Johnston

Sistema estireno - acrilato de butilo.

En las tablas siguientes, se ilustran los cálculos referentes a la aplicación del modelo de Johnston al sistema S-AB. En primer lugar se calculan, a partir de los datos de la alimentación, la concentración en % en moles de estireno, A_f , y de acrilato de butilo, B_f , en cada sistema. A continuación (Tabla No.4.28), usando las ecuaciones desarrolladas por Alfrey y Goldinger, (22) se obtienen los valores de la probabilidad de obtener diadas A-A, A-B, B-A y B-B, en el polímero, de acuerdo con las relaciones de reactividad y los datos de la composición en la alimentación.

Con esta información y aplicando la ecuación de Johnston se obtienen en la Tabla No. 4.29 los valores de T_g para copolímeros estadísticos utilizando los valores de T_g de los homopolímeros y de un copolímero alternado.

La gráfica correspondiente al modelo es la No. 4.30.

TABLA No. 4.27

MODELO DE JOHNSTON

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

COMPOSICION EN LA ALIMENTACION

Muestra No.	% en peso Alimentación		Relacion de moles		% en moles S en alimentación AF	% en moles BA en alimentación BF
	S	BA	S	BA		
1	20	80	0.1923076	0.625000	23.52	76.48
2	40	60	0.3846153	0.468750	45.07	54.93
3	50	50	0.4807692	0.390625	55.17	44.83
4	60	40	0.5769230	0.312500	64.86	35.14
5	80	20	0.7692307	0.156250	83.12	16.88

TABLA No. 4.28

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

MODELO DE JOHNSON

CALCULO DE PROBABILIDADES P_{AA} P_{AB} P_{BA} P_{BB}

Muestra No.	$P_{AA} = \frac{r_1 \% A_f}{r_1 \% A_f + \% B_f}$	$P_{A-B} = \frac{\% B_f}{r_1 \% A_f + \% B_f}$	$P_{B-A} = \frac{\% A_f}{\% A_f + r_2 \% B_f}$	$P_{BB} = \frac{r_2 \% B_f}{\% A_f + r_2 \% B_f}$
1	0.1895071	0.8104928	0.6721536	0.3277892
2	0.3840760	0.6159231	0.8454403	0.1545596
3	0.4832824	0.5167175	0.8913554	0.1086445
4	0.5838149	0.4161850	0.9248408	0.0751593
5	0.7891349	0.2108650	0.9704385	0.0295614

TABLA No. 4.29

SISTEMA DE COPOLÍMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

MODELO DE JOHNSON. CÁLCULO DE T_g PARA EL SISTEMA S - Bu A

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A P_{AA}}{T_{gAA}} + \frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{T_{gAB}} + \frac{W_B P_{BB}}{T_{gBB}}$$

Mues- tra No.	$\frac{W_A P_{AA}}{T_{gAA}}$	$\frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{T_{gAB}}$	$\frac{W_B P_{BB}}{T_{gBB}}$	$\frac{1}{T_g}$	°K T _g
1	0.0099233	0.2404884	0.1197403	0.3701520	270.15
2	0.0411878	0.2589805	0.0423450	0.3425133	291.95
3	0.0647831	0.2419369	0.0248046	0.3315246	301.60
4	0.0939112	0.2129371	0.0137277	0.3205760	311.93
5	0.1692514	0.1246665	0.0026996	0.2966175	337.13

Gráfica: No. 4.30

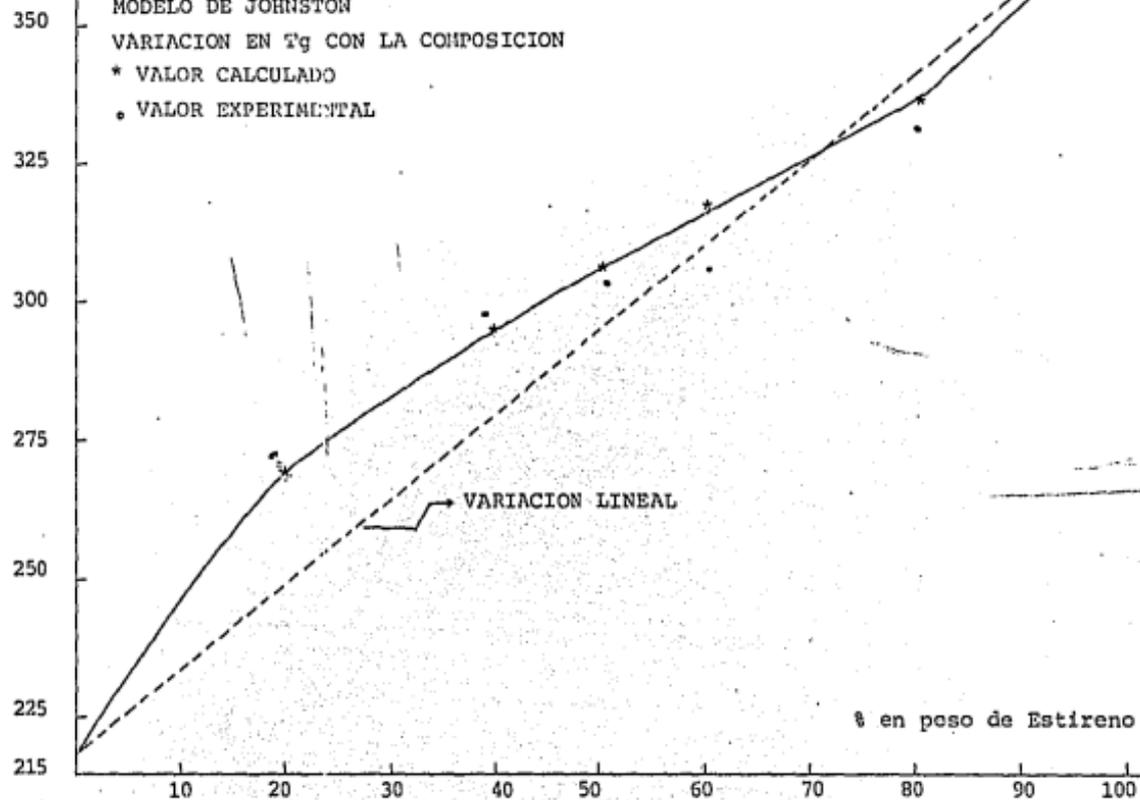
SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO

MODELO DE JOHNSTON

VARIACION EN T_g CON LA COMPOSICION

* VALOR CALCULADO

◦ VALOR EXPERIMENTAL



5.- Resultados y Discusión

Este trabajo consta de dos partes, la primera tiene por objeto la obtención de las propiedades térmicas (T_g , T_m , T_d , ΔH_f y ΔS_f) de un grupo de copolímeros preparados a escala industrial y además de una serie de copolímeros de estireno-acrilato de butilo de composición variable. En la segunda parte se trató de probar la validez de cuatro de los modelos teóricos más utilizados para predecir una propiedad fisicoquímica de los copolímeros, la temperatura de transición vítrea. Finalmente se hace una contrastación entre los valores de las propiedades obtenidas experimentalmente y aquellas que predicen los modelos seleccionados.

Los copolímeros industriales seleccionados son emulsiones acrílicas de gran importancia en el mercado para formular adhesivos debido a que exhiben características específicas que permiten la unión a muchos sustratos (telas, plásticos, hules, metales, maderas) proporcionando superficies perfectamente transparente e incoloras. Los acrílicos no entrecruzados se usan en el laminado de una amplia variedad de sustratos usados en empaques, y en las industrias automotiva y de la construcción. Las emulsiones acrílicas pueden usarse solas, en adhesivos termoplásticos o combinadas con resinas nitrogenadas para formar adhesivos termofijos -- cuando se requiere mayor dureabilidad. Además de las aplicaciones en laminados, estas emulsiones se usan en la formulación de adhesivos textiles cuando se requiere resistencia al lavado con agua o en seco. Por sus múltiples aplicaciones, las emulsiones acrílicas y los acrílicos en general tienen un gran impacto en el mercado, por estas razones se considera útil el estudio de los acrílicos comerciales para compararlos después con acrílicos sintetizados en el laboratorio de investigación y desarrollo de polímeros en la Facultad.

De los modelos matemáticos que registra la literatura para predecir la temperatura de transición vítrea, se aplicaron los desarrollados por: T.G. Fox, M. Gordon, J.W. Taylor, J.M. Barton y N.M. Johnston.

Las razones de esta selección se basan en primer lugar en la investigación bibliográfica realizada que informa que estos son los modelos más empleados. Un análisis de los principios en que se sustentan, muestra que cada uno corresponde a diferentes teorías para explicar la transición vítrea, además cada uno satisface diferentes necesidades.

Así si se trata de sistemas compatibles, no polares, el modelo de Fox ofrece un método rápido de cálculo, que puede dar buenos resultados si se cumplen las condiciones indicadas.

Si se desea aplicar la teoría del volumen libre el modelo de Gordon y Taylor permite al mismo tiempo predecir el valor de T_g en los copolímeros y también valorar la validez de dicha teoría para explicar la transición vítrea.

Si se acepta la teoría del equilibrio de Gibbs y Di Marzio, el modelo de Barton, basado en consideraciones de la flexibilidad de los enlaces que se encuentran en cada elemento estructural (diadas AA, AB, BA, BB) y en la posibilidad de rotación libre de dichos enlaces, corresponde a las consideraciones analizadas por aquellos autores.

Por último, el modelo de Johnston al considerar factores probabilísticos en la formación de diadas, de acuerdo con los valores de los factores de reactividad r_1 y r_2 puede explicar en muchos casos la obtención de valores máximos y mínimos en las curvas de T_g vs concentración en los copolímeros estadísticos.

5.1. Propiedades generales de los sistemas estudiados.

En la Tabla No. 1 se indican algunas características de los copolímeros proporcionados por los laboratorios Rohm and Hass. Estos polímeros se obtienen por una técnica de polimerización en emulsión, se observa que el porcentaje de sólidos dispersados es mayor en el caso del EA-S; para los sistemas EA-AN y BuMA-MMA el contenido de sólidos es el mismo pero hay una viscosidad mayor en el último, esto se debe a la presencia en el sistema BuMA-MMA de un agente reticulante que aumenta notablemente la viscosidad. Los sistemas emulsificantes no se especifican con detalle, ya que son patentes de la compañía.

En la Tabla No. 2 se indican la composición el pH de la emulsión y los sistemas de disolventes empleados para purificar cada copolímero. Todas las emulsiones tienen pH ácido excepto la de EA-S que es alcalina, la precipitación del polímero se logró usando metanol o bien acidificando, más aún, el medio con un ácido mineral como el HCl 5N.

En cuanto a la solubilidad en general se utilizó con éxito cloroformo o acetona pero en el caso de EA-EMA y EA-MMA hubo mayor dificultad por lo que se ensayaron otros disolventes de diferente polaridad, muy polares hasta poco polares como: agua, alcoholes, cetonas, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetrahidro furano, tolueno, benceno, entre otros. Cabe hacer mención

TABLA No. 1

CARACTERISTICAS DE LOS COPOLIMEROS ANALIZADOS			
MUESTRA	SOLIDOS EN LA EMULSION %	SISTEMA EMULSIFICANTE	VISCOSIDAD(CPS) APROX. (25°C) (BROOKFIELD)
EA- AN	46	No iónico	200
EA- S	50	Aniónico	200
BuMA-MMA (MOA)	46	No iónico	600
AC-A MA	28		

PROPIEDADES GENERALES:	FORMAN EMULSIONES
	SE USAN PARA FORMULAR ADHESIVOS
	FORMAN PELICULAS
	SE USAN PARA FABRICAR LAMINADOS

TABLA No. 2

CARACTERISTICAS DE LOS COPOLIMEROS ANALIZADOS

MUESTRA	COMPOSICION %	pH (EMULSION)	PRECIPITA CON	SOLUBLE EN
EA-AN	85-15	3 ACIDO	METANOL	ACETONA
EA-S	55-45	10 ALCALINO	HCl	ACETONA
EA-EMA	65-35	4.5 ACIDO	METANOL	T H F *
EA-MMA	95-5	4 ACIDO	HCl	ACETONA *
BuMA-MMA(MOA)	55-40 (5)	3 ACIDO	METANOL	ACETONA
AC-AMC	59-41	3 ACIDO	HCl	SOLUCION ALCALINA

* PARCIALMENTE

que se probaron todos los disolventes que actúan sobre los homopolímeros correspondientes, pero en algunos casos no dieron resultado positivo o bien el proceso de solubilidad fue lento y parcial, como sucedió con EA-EMA en que cada homopolímero es soluble en THF pero el copolímero sólo se disuelve parcialmente. El EA-NMA también resultó poco soluble en acetona, siendo un buen disolvente para los homopolímeros. Este resultado es congruente con la presencia de toda una serie de propiedades en los copolímeros que no son necesariamente la suma o el promedio de las propiedades de los homopolímeros correspondientes. Por último el sistema AC-AMC resultó muy soluble en soluciones alcalinas (carbonato o hidróxido de sodio en agua) lo que resulta lógico, debido al carácter fuertemente ácido del copolímero que tiene dos grupos carboxilos libres en cada elemento estructural.

La segunda parte del trabajo experimental se refiere al análisis de un grupo de copolímeros estireno-co-acrilato de butilo sintetizados (en el laboratorio de Ingeniería de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad), (Tabla No. 3) por la técnica de polimerización en emulsión, utilizando diferentes concentraciones de monómeros en la alimentación y diferentes condiciones de polimerización. Las técnicas de polimerización empleadas se identifican con las siglas 1.1 a 1.7 y corresponden a diferentes tiempos de reacción, la técnica está descrita en el capítulo 3.1.

TABLA No. 3

COPOLIMEROS ESTIRENO - ACRILATO DE BUTILO

CARACTERISTICAS DE LOS SISTEMAS ANALIZADOS

COMPOSICION ALI- MENTACION % S - AB	TECNICA DE POLIMERIZACION	PURIFICACION POR PRECIPITACION CON	SOLUBLE EN	COMPOSICION DEL COPOLIMERO R.M.N. % S - AB
20 - 80	1.7	METANOL	CLOROFORMO O ACETONA	33.31 - 66.68
20 - 80	1.1	METANOL	CLOROFORMO O ACETONA	60.00 - 40.00
40 - 60	1.1	METANOL	CLOROFORMO O ACETONA	64.58 - 35.42
60 - 40	1.2	METANOL	CLOROFORMO O ACETONA	75.78 - 24.22
80 - 20	1.1	METANOL	CLOROFORMO O ACETONA	87.98 - 12.02

La composición en la alimentación fue controlada variando el porciento en peso de estireno-acrilato de butilo, (20-80 , 40-60, 50-50, 60-40 y 80-20 respectivamente). La composición del copolímero obtenido fue verificada por resonancia magnético nuclear de protón y está registrada en la última columna de la Tabla 3. Es interesante notar que las dos primeras muestras cuya composición en la alimentación es la misma, 20-80, presentan una composición del copolímero 33-66.68 en el primer caso (técnica 1.7) y de 60.00-40.00 en el segundo (técnica 1.1) esto se explica considerando que el tiempo de polimerización es diferente en cada caso.

Se indica también la forma como se purificaron estas muestras a través de procesos sucesivos de disolución y precipitación usando como disolvente cloroformo o acetona y precipitando con metanol.

5.2. Eventos Térmicos

- Temperatura de transición vítrea (T_g)
- Temperatura de fusión, T_m , Temperatura de Degradación T_d . Cambios de Entalpía y Entropía en la Fusión. Relación entre T_g y T_m .

En la tabla No. 4 se indican los valores de T_g , T_m , T_d y la relación T_g/T_m para los copolímeros proporcionados por Rohm and Hass. Los valores más altos para T_m se presentan en el sistema poli(ácido acrílico-co-ácido metacrílico), $T_m=488$ K seguramente debido al carácter polar; el sistema poli(acrilato de etilo - co - acrilonitrilo) tiene también un valor alto, $T_m=322$ K, el sistema EA-S presenta una temperatura de fusión de 472 K (El poliestireno isotáctico tiene una temperatura de fusión $T_m=523^\circ\text{K}$). Los otros sistemas EA-EMA; EA-MMA; BuMMA-MMA tienen valores de T_m alrededor de los 300 K.

En cuanto a la temperatura de degradación, T_d , sólo se registró en los casos del EA-AN y del AC-MMA y corresponde al punto en que se inicia el proceso de descomposición del sistema observado en el termograma.

En cuanto a la relación T_g/T_m se registraron valores entre 0.62 y 0.88 para los sistemas estudiados. De acuerdo con la teoría de Simha y Boyer (29) la relación: $\frac{T_g}{T_m} = K$

donde K toma los valores de 0.50 para cadenas simétricas y de 0,7 para cadenas asimétricas (2) lo cual indicaría que las estructuras de los sistemas analizados son asimétricas.

TABLA No. 4.
ANALISIS TERMICO DE COPOLIMEROS

MUESTRA	COMPOSICION %	Tg (°K) Experimental	Tm (°K) Experimental	Td (°K) Experimental	Tg/Tm
EA-AN	85-15	280	322	476	0.86
EA-S	55-45	295	472		0.62
EA-EMA	65-35	268	316		0.84
EA-MMA	95-5	255	303		0.84
BuMA-MMA (MOA)	55-40(5)	268	303		0.88
AC-AMC	59-41	338	488	577	0.69

En la literatura consultada (2,29) se encontraron valores de T_g/T_m para homopolímeros, que fluctúan entre 0.37 para el polietileno lineal hasta 0.86 para el policarbonato. El poliestireno isotáctico y el polimetacrilato de metilo isotáctico tienen un valor de $K=0.7$.

En cuanto al grupo de copolímeros poli(estireno-co-acrilato de butilo) en la tabla 5 se incluyen los valores de la temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión, así como la relación T_g/T_m , que fluctúa entre 0.5 a bajas concentraciones de estireno hasta 0.9 a altas, lo que indicaría que el aumento en la concentración de estireno aumenta la asimetría de las moléculas de copolímero.

Comparando los valores obtenidos para los copolímeros analizados se observa que los sistemas conteniendo acrilato de etilo como los siguientes:

	T_g/T_m
EA-AN(81-15)	0.86
EA-EMA(65-35)	0.84
EA-MMA(95-5)	0.84

tiene valores de T_g/T_m comparables entre sí. En el caso de los sistemas con estireno se pueden comparar los siguientes:

S-EA (45-55)	0.62
S-AB (33.31-66.68)	0.52
S-AB (60.00-40.00)	0.57

mientras que a mayores concentraciones de estireno esta relación aumenta, así para los sistemas

S-AB	T_g/T_m
70.23-29.77	0.92
87.98-12.02	0.98

TABLA No. 5

ANALISIS TERMICO DE COPOLIMEROS ACRILATO DE BUTILO-CO-ESTIRENO

Composición por RMN % S - A B	T _g °K	T _m °K	T _g /T _m
33.31 - 66.68	258	495.0	0.52
60.00 - 40.00	275	480.5	0.57
70.23 - 29.77	298	318.0	0.92
87.98 - 12.02	332	338.0	0.98

lo cual indica que a altas concentraciones de estireno el intervalo entre T_g y T_m disminuye y aumenta la asimetría de las moléculas.

En las tablas 6 y 7 se incluyen los valores del cambio entálpico ΔH_f y del cambio entrópico ΔS_f (obtenidos por DSC según se indica en la sección 3.3) en la fusión, por gramo y por peso del elemento estructural respectivamente. Se observa que los copolímeros con grupos polares como el EA-AN y el AC-MMA tienen valores altos para ΔH_f , esto se debe a la formación de enlaces del tipo puente de hidrógeno o simplemente a atracciones de tipo electrostático entre las cadenas poliméricas. El sistema BA-MMA, tiene también valor alto de ΔH_f lo cual puede deberse a la reticulación en la molécula producida por un tercer monómero.

En la tabla No. 8 se incluyen los valores de la temperatura de fusión, así como el ΔH y el ΔS de fusión, calculados por gramo de sustancia y por peso del elemento estructural. No fue posible calcular estos valores para todos los copolímeros ya que en algunos casos no se pudo definir adecuadamente en el termograma el área bajo la curva que permite calcular el valor de ΔH_f , ya que la muestra se degrada fácilmente de tal manera que una vez fundida se inicia rápidamente la descomposición y no se recupera una línea base que permita definir el

Los valores que se indican para estas propiedades son valores promedio. En el capítulo 6 se incluye el análisis estadístico de resultados.

TABLA No. 6
CAMBIOS DE ENTALPIA Y ENTROPIA EN LA FUSION

MUESTRA	COMPOSICION	ΔH (cal/g)	ΔS (cal/g K)
EA-AN	85-15	6.0236	0.0187
EA-MMA	65-35	3.6416	0.0120
EA-EMA	95-5	1.984	0.0063
BuMA-MMA (MOA)	55-40 (5)	10.961	0.0361
AC-AMA	59-41	27.3022	0.0559

TABLA No. 7

CAMBIOS DE ENTALPIA Y ENTROPIA EN LA FUSION PARA CINCO COPOLIMEROS.
(POR ELEMENTO ESTRUCTURAL)

MUESTRA	COMPOSICION	PESO DEL ELEMENTO ESTRUCTURAL	ΔH Cal/gEE	ΔS Cal/gEE ^{°K}
EA-AN	85-15	153	921.61	2.86
EA-MMA	65-35	200	728.32	2.40
EA-EMA	95-5	214	424.57	1.34
BuMA-MMA (1:0A)	55-40 (5)	243	2663.66	8.77
AC-AMA	59-41	158	4313.74	8.83

TABLA No. 8

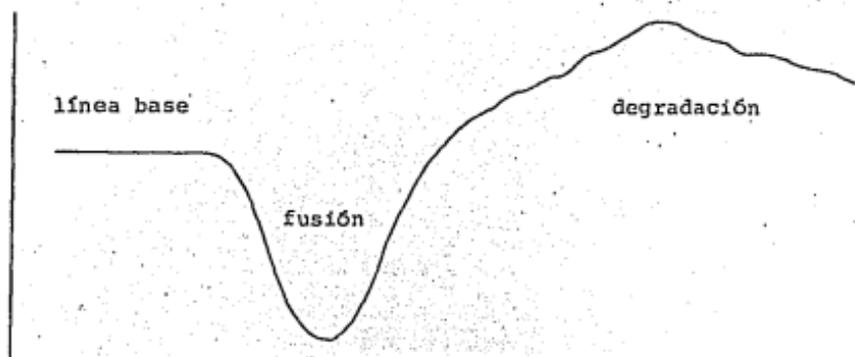
CAMBIOS DE ENTALPIA Y ENTROPIA EN LA FUSION

COPOLIMEROS ACRILATO DE BUTILO-CO-ESTIRENO

COMPOSICION POR R.M.N % S - AB	Tm °K	Δ H	ΔH	Δ s	ΔS
		Cal/g	Cal/gEE	Cal/g °K	Cal/gEE °K
33.30 - 66.70	495.0	2.080	482.56	0.0042	0.9744
60.00 - 40.00	480,5	2.084	483.48	0.0043	0.9976
70.23 - 29.77	318.0	1.490	345.68	0.0047	1.0094
87.98 - 12.02	338.0	1.400	324.80	0.0041	0.9512

EE = elemento estructural

$$\Delta H \frac{\text{cal}}{\text{gEE}} = \frac{\Delta h \text{ cal}}{g} \times \text{masa del elemento estructural}$$



árca; En estos casos tal vez fuera conveniente hacer el análisis en atmósfera de nitrógeno y agregar un estabilizador; pero esto último daría variaciones en los valores de T_g y T_m que serían motivo de una nueva investigación.

Se observa que los valores más altos de cambio de entalpía corresponden a las concentraciones más bajas de estireno

% S	ΔH (cal/g)	T_m (K)
33.3	2.080	495.0
60.0	2.084	480.5

y los valores más bajos del cambio entálpico corresponden a las concentraciones más altas del mismo monómero

% S	ΔH (cal/g)	T_m (K)
70.23	1.49	318.0
87.98	1.40	338.0

TABLA No. 9
ANALISIS TERMICO DE COPOLIMEROS

MUESTRA	COMPOSICION %	Tg _K * EXP.	Tg _K (FOX)	ΔTg	Tg (GORDON) K	ΔTg.
EA-A N	85-15	280	261.8	-18.2	267.1	12.9
EA-S	55-45	295	292.8	2.2	304.8	- 9.8
EA-EMA	65-35	268	274.2	- 6.2	280.1	-12.1
EA-MMA	95-5	255	253.3	1.7	255.4	- 0.4
BuMA-MMA (MOA)	55-40 (5)	268	325.9	-54.9	331.2	-63.3
AC-AMC	60-40	338	419.9	-81.9	427.8	-89.8

* Los valores que se registran son valores promedio.

Esto podría explicarse si se considera que los grupos fenilo del estireno dificultan el empaquetamiento de las moléculas disminuyendo el punto de fusión y disminuyendo el valor de ΔH_f . Sin embargo los intentos que se han desarrollado para correlacionar la estructura molecular con el punto de fusión de los polímeros han sido sólo cualitativos (2). Los factores que afectan la temperatura de fusión son bastante complejos incluyendo además de la movilidad molecular, la energía implícita en las situaciones de orden-desorden de la red cristalina (en el caso de polímeros semicristalinos) así como el grado de orden en el fundido. Los copolímeros analizados son semicristalinos y amorfos.

5.3. Contrastación con los modelos de Fox y Gordon Taylor.

En la siguiente Tabla (No. 9) se sintetizan los resultados de las tablas 4.1. a 4.6 del capítulo anterior y se registran los valores de la temperatura de transición vítrea obtenidos experimentalmente por DSC, se contrastan con los valores que predicen los modelos de Fox y de Gordon Taylor y se obtienen los valores de ΔT_g correspondientes a las desviaciones del modelo, con respecto al valor experimental.

De acuerdo con estos modelos, los valores de T_g que se predicen para los sistemas de copolímeros analizados no corresponden a los valores experimentales que se obtuvieron, observándose una desviación notable especialmente en el sistema EA-NMA 1.7 (Fox) y -0.4 (G.T.) con respecto a los valores para EA-EMA -6.2 (Fox) y -12.1 (G.T.) explicándose el aumento en el valor de la T_g , en función del tamaño del radical y de la posibilidad de rotación libre que disminuye al aumentar el volumen del radical. (Tabla No. 10).

La naturaleza de la restricción a la rotación alrededor de un enlace dado en la cadena, depende no sólo del enlace aislado sino de la conformación del resto de la cadena. A altas temperaturas ($S > 0$) hay muchas formas de empaquetamiento de las moléculas; sin que éstas necesariamente prefieran alguna configuración sobre las otras posibles, ya que pueden colocarse en cualquiera de los sitios vacíos contiguos disponibles en la red (modelo de Gibbs y Di Marzio (19)). A medida que se enfría el sistema las moléculas tienen menos energía y pueden ocurrir dos procesos: 1) comienzan a predominar

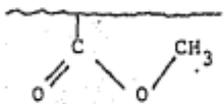
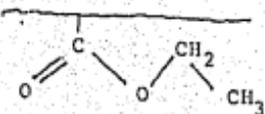
las conformaciones moleculares de menor energía y 2) el volumen decrece. El número de formas en las cuales la molécula puede empacarse se reducen puesto que los sitios vacíos requeridos por los segmentos moleculares deben comenzar a satisfacer requerimientos geométricos o estereoquímicos estrictos. A la temperatura de transición vítrea, en el sistema se alcanza una configuración de mínima energía permisible, el estado basal del empaquetamiento amorfo (vítreo).

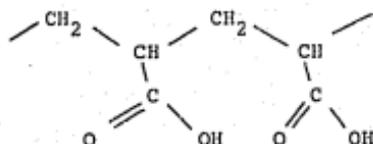
En cuanto al sistema EA-S la desviación con respecto a los modelos de Fox y Gordon Taylor es de 2.2 y -9.8 respectivamente, en este caso se podría recordar que la presencia de grupos rígidos o voluminosos, como el fenilo, inhiben la rotación libre de los segmentos de la cadena, decreciendo su movilidad, y dando valores más elevados para la T_g . Por ejemplo la sustitución de los hidrógenos alternados, en la cadena del polietileno con grupos metilo (polipropileno) o con fenilos (poliestireno) aumenta T_g de 153 K a 255 K y 373 K respectivamente. Un aumento mayor en el tamaño del radical fenilo en el poliestireno, por sustitución en el anillo aromático provoca un incremento mayor en T_g . (orto metil poliestireno: 388 K, para cloro poliestireno: 403 K) (2).

En cuanto al sistema EA-AN presenta una desviación positiva, ΔT_g de 18.2 y 12.9 con respecto a los modelos de Fox y de Gordon Taylor. Este caso podría explicarse analizando el grupo nitrilo (-CN:) que es un grupo polar, con un momento dipolo igual a 3.6 D mientras que los grupos ester metilo y ester etílico tienen un momento dipolo de 1.6 D.

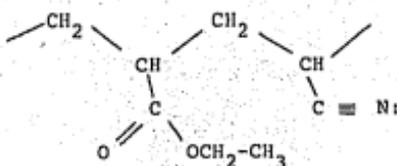
TABLA No. 10

Relación entre T_g y posibilidad de rotación libre entre copolímeros de acrilato de etilo (monómero I) y

volumen	rotación libre	monómero 2 metil metacrilato	ΔT_g (FOX)	ΔT_g (GORDON)
menor ↑	mayor ↑		1.7	0.4
mayor ↓	menor ↓	etil metacrilato	6.2	12.1
				



Acido acrílico-co-acido metacrilato



Acrilato de etilo-co-acrilo nitrilo

En general la presencia de grupos polares, los puentes de hidrógeno y los factores que aumentan las fuerzas intermoleculares tienden a aumentar T_g(20). Este efecto puede observarse comparando las temperaturas de transición vítrea de:

- polipropileno 291 K
- cloruro de polivinilo 350 K
- poli acrilonitrilo 376 K

Si se considera que los efectos estéricos de los grupos -CH₃, -Cl y -CN son similares, el aumento de T_g puede atribuirse a la polaridad de los sustituyentes -Cl y -CN. el puente de hidrógeno produce efectos similares, así por ejemplo el ácido poliacrílico que tiene puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilo tiene una temperatura de transición vítrea 100 grados superior a la del polimetacrilato de metilo.

TABLA No. 11

Relación entre Tg y momento dipolo del sustituyente en Copolímeros de Acrilato de Etilo
(Monómero 1 con Monómero 2)

Monómero 2	Ramificaciones	ΔT_g (FOX)	ΔT_g (GORDON)	Momento dipolo Sustituyente
α metil acrilato de metilo	-COO CH ₃	1.7	0.4	1.9 D
α metil acrilato de etilo	-COO CH ₂ -CH ₃	6.2	12.1	1.9 D
estireno	-C ₆ H ₅	2.2	9.8	0
acrilo nitrilo	- C N	18.2	12.9	3.6 D

La falta de congruencia entre los valores que predice Fox y los valores experimentales es explicable, debido al hecho de que este modelo se aplica a sistemas compatibles, no polares. (17)

En cuanto al modelo de Gordon Taylor la falta de congruencia entre los valores calculados y los experimentales se debe seguramente a que la suposición de $K = 1$ y variación lineal en los valores de T_g , de acuerdo con la ecuación (21).

$$T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A$$

no corresponde a la realidad y debería investigarse para cada sistema el valor de K más congruente.

El valor de K está relacionado de acuerdo con el modelo (21) con el cambio brusco en los valores del coeficiente de dilatación volumétrica en la transición vítrea.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)$$

Gordon considera $\beta = \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)$

$$y \quad K = \frac{B_G^\beta - B_R^\beta}{A_G^\beta - A_R^\beta}$$

en donde A y B se refieren a los homopolímeros G y R a los polímeros vítreos y elastoméricos respectivamente.

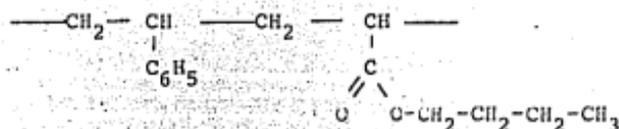
Podría calcularse un valor empírico de K para ajustar el modelo, pero se prefiere no hacerlo porque sólo hay un punto de referencia que corresponde a una sola composición por lo que los valores no serían confiables.

En todos los casos para obtener conclusiones válidas y confiables respecto al comportamiento térmico de estos materiales, especialmente en cuanto a T_g se refiere, sería conveniente tener una gama más completa de copolímeros de diferentes composiciones.

Pero si se recuerda esta parte del trabajo se refiere a polímeros comerciales y sólo se encontraron en el mercado muestras de estas concentraciones.

En el caso de los copolímeros de poli (estireno-co-acrilato de butilo, en la tabla No.12 se indican los valores de T_g obtenidos experimentalmente y se comparan con los valores que predicen los modelos de Fox y de Gordon-Taylor, para la serie de copolímeros que se obtienen por la técnica de copolymerización 1.1 y 1.2 observándose en todos los casos una desviación negativa con respecto a los valores esperados.

Estas desviaciones se analizan principalmente tomando como base la estructura molecular del copolímero que reúne en el elemento estructural.



la presencia del grupo fenilo y del radical butilo, estas ramificaciones ejercen efectos considerables sobre la estructura de la molécula ya que inhiben la rotación libre de los elementos de

TABLA No. 12

COMPARACION DE LOS VALORES DE T_g POR DSC CON LOS VALORES QUE PREDICEN
 LOS MODELOS DE FOX Y GORDON TAYLOR. (TECNICA DE POLIMERIZACION 1.1)
 SISTEMA ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

COMPOSICION POR R.M.N. % S - AB	T _g (Exp) °K	T _g (FOX) °K	Δ T _g	T _g (GT) °K	Δ T _g
60.00 - 40.00	275	291.28	-16.28	311.40	-36.4
64.58 - 35.42	293	296.25	-3.75	318.45	-25.45
70.23 - 29.77	298	308.54	-10.54	327.15	-29.15
*75.78 - 24.22	300	318.27	-18.27	335.70	-35.70
87.98 - 12.02	332	343.92	-11.92	354.48	-34.48

* Técnica de Polimerización 1.2

la cadena, aumentan la distancia intermolecular, disminuyen las fuerzas de Van der Waals, reducen la eficiencia del empaquetamiento y en general modifican el valor de Tg, difiriendo de los valores previstos por modelos sencillos como el de Fox y el de Gordon-Taylor sobre todo en este último, debido a que se utilizó un valor de K=1 en los cálculos de Tg, por falta de información en la literatura del valor de K adecuado para este sistema. (21)

En este caso en que se tienen varios copolímeros de diferentes composiciones, una forma sencilla de resolver el problema es calcular el valor de K para el sistema, considerando que los valores de Tg experimentales son correctos y despejando K de la relación (2,3)

$$(T_g - T_A) W_A + K (T_g - T_B) W_B = 0$$

se obtiene

$$K = \frac{(T_A - T_g) W_A}{(T_g - T_B) W_B}$$

Aplicando esta ecuación en los casos indicados en la tabla No. 12 se obtienen los siguientes resultados:

Composición	Tg exp.	K	$\bar{K} = 2.456$
S-BA			1
60-40	275	2.62	$S^2 = 0.11928$
64.58-35.42	293	1.97	
70.23-29.77	298	2.23	$S = 0.3453$
75.78-24.22	300	2.81	
87.98-12.02	332	2.65	

Los valores de K obtenidos se encuentran entre 1.97 y 2.81 la media aritmética es de 2.45 con variancia $S^2 = 6.11928$ y desviación estándar $S = 0.3453$.

La ecuación para obtener T_g a partir de 2.3 es:

$$T_g = \frac{T_A W_A + K T_B W_B}{W_A + K W_B}$$

o bien

$$T_g = \frac{T_A W_A}{W_A + K W_B} + \frac{K T_B W_B}{W_A + K W_B}$$

lo cual indica que la variación de T_g con la composición no es lineal como se había supuesto para $K=1$ en la relación 2.32

$$T_g = T_B + (T_A - T_B) W_A \quad \text{BA} = \text{Acrilato de butilo}$$

Si se recuerda el valor de K

S = Estireno

G = Vítreo

R = Elastomérico

$$K = \frac{BA^{\beta_G} - BA^{\beta_R}}{S^{\beta_G} - S^{\beta_R}} = 2.45$$

indica que el cambio en la relación $\beta = \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)$ del poliacrilato de butilo vítreo a elastomérico es mayor que en el poliestireno.

El valor de $K=2.45$ obtenido matemáticamente tendría que corroborarse en investigaciones posteriores en que se determinara su valor experimentalmente a partir del cálculo del coeficiente de expansión cúbica en regiones cercanas a T_g para los copolímeros analizados.

A continuación se indican en una tabla los valores de T_g para este valor de K y la gráfica correspondiente.

COPOLIMEROS ACRILATO DE BUTILO-CO-ESTIRENO
 VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION
 ECUACION DE GORDON TAYLOR

$$T_g = \frac{T_A W_A + K T_B W_B}{W_A + K W_B}$$

$$K = 2.45$$

W_A	W_B	$T_A W_A$	$K T_B W_B$	$T_A W_A + K T_B W_B$	$W_A + K W_B$	$T_g = \frac{T_A W_A + K T_B W_B}{W_A + K W_B}$
1.00	0.00	373.00	0.0000	373.0000	1.0000	373.00
0.95	0.05	354.35	26.8275	381.1775	1.0725	355.41
0.90	0.10	335.70	53.6550	389.3550	1.1450	340.04
0.85	0.15	317.05	80.4825	397.5325	1.2175	326.51
0.80	0.20	298.40	107.3100	405.7100	1.2900	314.50
0.75	0.25	279.75	134.1375	413.8875	1.3625	303.72
0.70	0.30	261.10	160.9650	422.0650	1.4350	294.12
0.65	0.35	242.45	187.7925	430.2425	1.5075	285.40
0.60	0.40	223.80	214.6200	438.4200	1.5800	277.48
0.55	0.45	205.15	241.4475	446.5975	1.6525	270.25
0.50	0.50	186.50	268.2750	454.7750	1.7250	263.63
0.45	0.55	167.85	295.1025	462.9525	1.7975	257.55
0.40	0.60	149.50	321.9300	471.4300	1.8700	252.10
0.35	0.65	130.55	348.7575	479.3075	1.9425	246.74
0.30	0.70	111.90	375.5850	487.4850	2.0150	241.92
0.25	0.75	93.25	402.4125	495.6625	2.0875	237.44
0.20	0.80	74.60	429.2400	503.8400	2.1600	233.25
0.15	0.85	55.45	456.0675	511.5175	2.2325	229.12
0.10	0.90	37.30	482.8950	520.1950	2.3050	225.68
0.05	0.95	18.65	509.7225	528.3725	2.3775	222.23
0.00	1.00	0.00	536.5500	536.5500	2.4500	219.00
T _g _{AB}	219					
T _g _S	373					

Tg (K)

COPOLIMEROS ACRILATO DE BUTILO-CO-ESTIRENO

VARIACION DE Tg CON LA COMPOSICION

ECUACION DE GORDON TAYLOR

CON K=1 - CON K=2.45 -----

VALORES EXPERIMENTALES DSC *

350

325

300

275

250

225

10

20

30

40

50

60

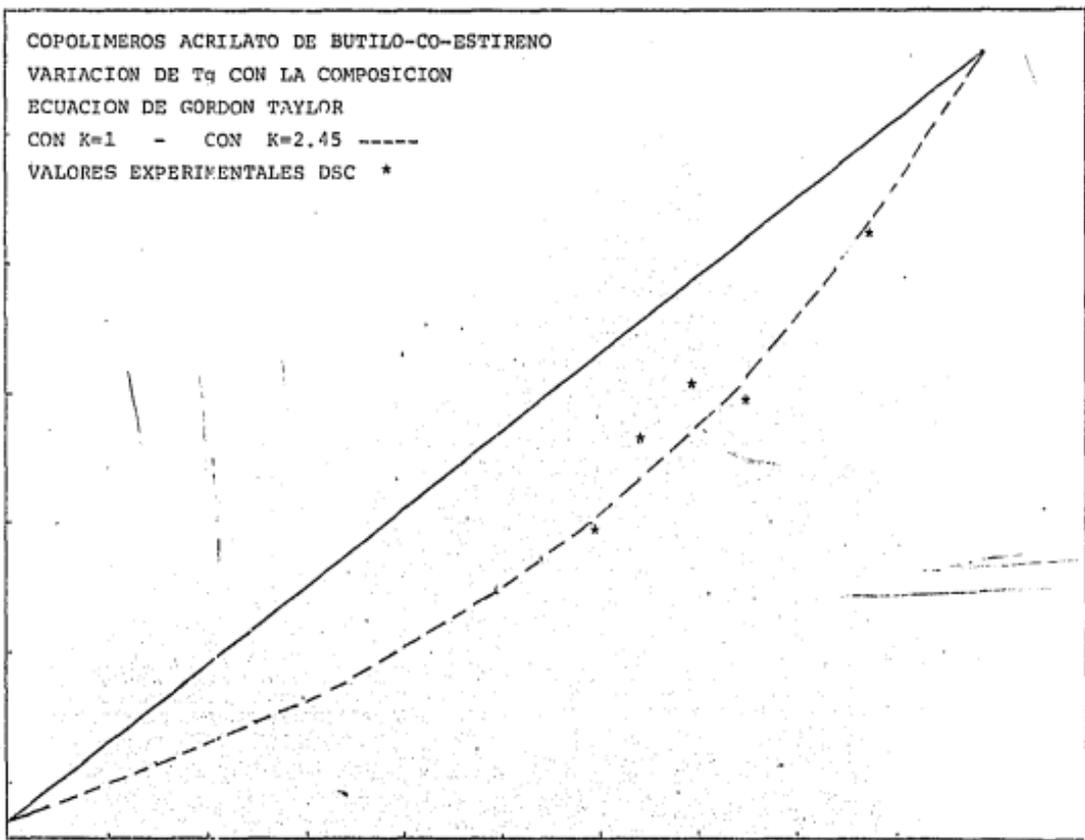
70

80

90

100

% en peso estireno



5. 4. Contrastación con el modelo de Barton. Sistema Acrilato de etilo - estireno. EA-S

A partir de los cálculos teóricos de la sección anterior (Tabla No. 4.8 a 4.15) se obtiene para la muestra EA-S un valor de Tg de 301.93 K, para una composición 55-45.

Composición	Tg
EA - S	K
50 - 50	305.77
55 - 45	301.93
60 - 40	297.90

El valor experimental obtenido por DSC es de 295 K lo que indica un ΔT_g de 6.33. En este caso el desarrollo de los cálculos teóricos tuvo como objetivo ilustrar el modelo ya que sólo se cuenta con una muestra de composición definida, de tal manera que no se pueden sacar conclusiones acerca de la validez del modelo, con solo una determinación experimental, sino que sería necesario preparar una serie de muestras de diferentes concentraciones como se hizo para el sistema poli(estireno-coacrilato de butilo) que se describe a continuación.

Sistema Poli (estireno-co-acrilato de butilo) S-BA.

A partir de la información obtenida en las tablas 4.15 a 4.21 se integra la tabla, No. 13, donde se comparan los resultados obtenidos experimentalmente con los que predice el modelo de Barton y se calcula el ΔT_g , observándose una desviación máxima positiva de 21.0 - en el caso de la concentración S-BA, 20-80 y una máxima negativa de -11.71, relación S-BA, 80-20. En los casos intermedios 40-60 a 60-40 se obtienen desviaciones de alrededor de $\pm 2\%$ que son aceptables dadas las dificultades para precisar el valor de T_g en determinaciones experimentales. (El error experimental del equipo Dupont modelo 990 es de $\pm 2\%$).

Esta situación comparada con los ΔT_g obtenidos en los modelos de Fox y de Gordon-Taylor, permite aceptar el modelo de Barton como más adecuado que los anteriores para predecir el valor de T_g en copolímeros estadísticos, como los del sistema estudiado, dentro de los límites especificados de concentración,

Se debe recordar que el modelo de Barton se basa en la teoría de Gibbs y Di Marzio (19) quienes explican la transición vítrea como una transición de segundo orden, analizando el sistema como una red en que se sitúan los segmentos moleculares dejando espacios vacíos. Se debe superar una barrera de energía para ocupara estos espacios. Esta barrera que restringe el flujo del sistema de una configuración a otra es muy alta en la vecindad de T_2 (temperatura de transición de segundo orden $\approx T_g$) y a todas las temperaturas abajo de T_g debido a que las pocas configuraciones que pudieran ocurrir están ampliamente separadas en el espacio de fase, y el cambio de una a otra implica un cambio considerable en la topología de la molécula.

Los valores de $E_2 \sim E_1$ (energía de flexión en el modelo de Gibbs y Di Marzio) deben de estar de acuerdo con los estudios de las energías internas de impedimento a la rotación en las moléculas simples; entonces deben ser mayores para las cadenas rígidas que para las cadenas flexibles, como se demuestra por experimentos independientes como la dispersión de luz, para la determinación del promedio de la raíz cuadrada de la distancia extremo-extremo. Los valores de $E_2 - E_1$ para la cadena de poliestireno son de 1.43. El modelo de Barton, al tomar en cuenta la fracción de enlaces rotables tanto en la cadena principal como en las ramificaciones, para las diferentes diadas estireno-estireno, estireno-acrilato de butilo y acrilato de butilo-acrilato de butilo, se ajusta mejor a la realidad que se está estudiando en el sistema estireno-co-acrilato de butilo. (4, 8, 19).

En la tabla No. 13 se indican los valores de T_g para las diferentes concentraciones de estireno calculadas en el modelo de Barton; así como los valores experimentales obtenidos por DSC y se observan desviaciones positivas con respecto a los valores que predice el modelo; sólo en el caso de la concentración $n_s = 0.68$ la desviación es negativa. La gráfica 4.21 de la sección anterior representa los valores de T_g obtenidos por el modelo y los valores experimentales correspondientes.

TABLA No. 13

MODELO DE BARTON. VARIACION DE T_g CON LA COMPOSICION

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO

% EN PESO S EN ALIMENTACION S-AB	n_a (a = s)	T _g (EXP) K	T _g (BARTON) K	ΔT _g
20 - 80	0.4530	275	254.00	21.00
40 - 60	0.5785	293	286.97	6.03
50 - 50	0.6330	298	296.91	1.09
*60 - 40	0.6896	300	305.48	-5.98
80 - 20	0.8214	332	321.71	10.29

* Técnica de Polimerización 1.2

Si se conoce experimentalmente el valor de T_g de los homopolímeros y de los copolímeros correspondientes, se puede emplear un método gráfico para calcular el valor de T_g en un copolímero alternado A-B. Se utiliza la relación:

$$T_g - (n'_{aa} T_{aa}) - (n'_{bb} T_{bb}) = (n'_{ab} + n'_{ba}) T_{ab}$$

El lado izquierdo de la ecuación se grafica contra $(n'_{ab} + n'_{ba})$ y si la teoría es válida los puntos deben caer en una línea recta con pendiente igual a T_{ab} e intersección al eje de las ordenadas igual a cero. En la tabla No. 14 se incluyen los cálculos de $T_g - (n'_{aa} T_{aa}) - (n'_{bb} T_{bb})$ en donde T_g es el valor experimental correspondiente a cada copolímero y T_{aa} y T_{bb} los valores para los homopolímeros, n'_{aa} , n'_{bb} y $(n'_{ab} + n'_{ba})$ son los calculados con el modelo de Barton. (21)

En la gráfica No. 15 se observa que la pendiente de la recta es igual al valor de $T_{AB} = 291^\circ K$ que está de acuerdo con los valores que informa la literatura (4).

El modelo de Barton propone una serie de ecuaciones para obtener la composición de copolímeros. Estas ecuaciones se aplicaron y analizaron en la tabla No. 4:20. Experimentalmente la composición de los copolímeros se puede establecer por resonancia magnética nuclear de próton; utilizando esta técnica se obtienen los valores registrados en la tabla No. 16 y se contrastan con los valores teóricos que predice el modelo. Se observa que hay congruencia entre ambos valores.

TABLA No. 14

MODELO DE BARTON. CALCULO DE T_{ab}

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO TECNICA DE POLIMERIZACION 1.1

$$T_g - (n'_{aa} T'_{aa}) - (n'_{bb} T'_{bb}) = (n'_{ab} + n'_{ba}) T'_{ab}$$

% EN PESO ALIMENTACION S-AB	n_a (s)	T_g (EXP) K	$n'_{aa} T'_{aa}$	$n'_{bb} T'_{bb}$	$T_g - (n'_{aa} T'_{aa}) - (n'_{bb} T'_{bb})$	$(n'_{ab} + n'_{ba})$
20 - 80	0.4330	275	19.24	125.43	130.33	0.3756
40 - 60	0.5785	293	49.77	45.61	197.62	0.6583
50 - 50	0.6330	298	68.53	27.92	201.55	0.6888
60 - 40*	0.6396	300	90.21	16.33	193.46	0.6836
80 - 20	0.8214	310	145.22	3.69	161.09	0.5937

* Técnica 1.2

TABLA No. 15

$$T_g = n'_{aa} T_{gaa} + n'_{bb} T_{gbb}$$

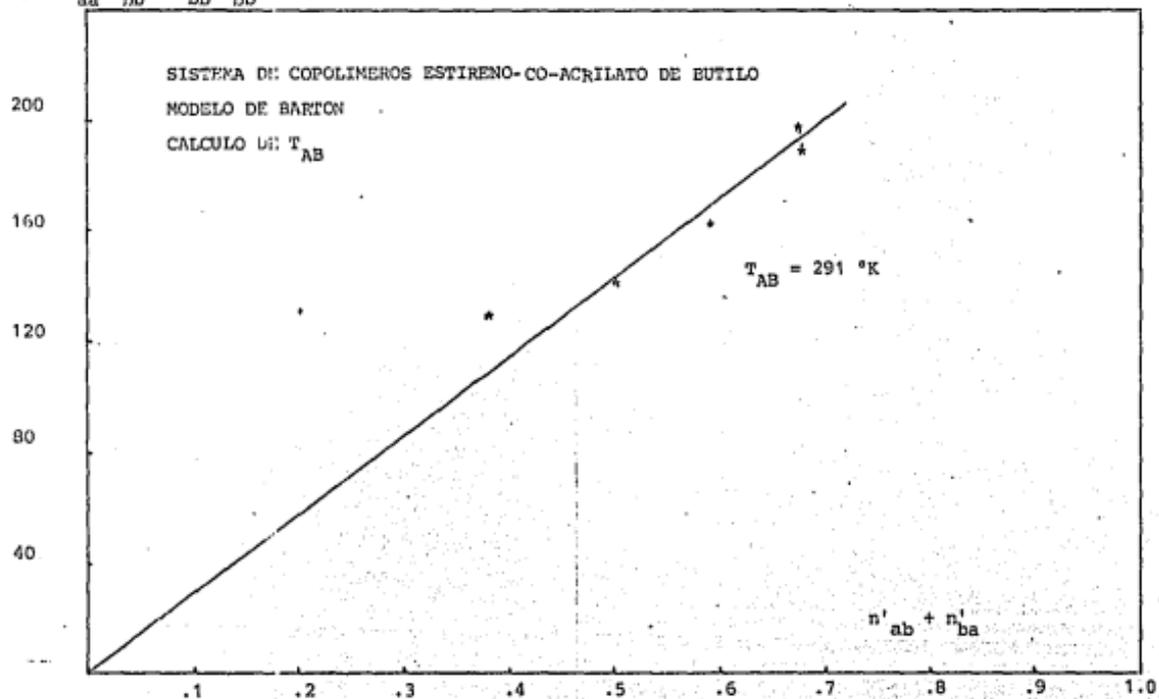


TABLA No. 16

SISTEMA DE COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

COMPARACION DE LA COMPOSICION (EN MOLES POR CIENTO DE ESTIRENO) CALCULADA POR EL MODELO DE BARTON Y LOS DATOS EXPERIMENTALES DE RMN

Muestra No.	S Moles % Teórico (100 n _a) ⁺ (Barton) ^a	S Moles % R M N	Diferencia con respecto al valor experimental Δ	% de dispersión con respecto al valor experimental
1	45.33	33.31	-12.02	36.09
2	57.85	45.72	-12.13	26.53
3	63.30	66.30	3.00	4.52
4	68.96	68.60	0.36	0.52
5	82.14	87.98	5.84	6.63

* n_a calculado en la tabla No. 4.20

5.5. Contrastación con el modelo de Johnston.

Sistemas EA-S y S-BA.

En las tablas No. 4.22 a 4.30 del capítulo anterior se indican los cálculos teóricos para obtener el valor de la T_g de acuerdo con el modelo de Johnston.

En las tablas (No.4.18-4.26) se indican los resultados para el sistema poli (acrilato de etilo-co-estireno) el valor que predice el modelo para la composición 55-45 es de 304.97 K , el valor experimental es de 295 K lo que indica una desviación ΔT_g de 9.9 grados. En este caso por ser una sola muestra no se tiene información suficiente para establecer la validez y confiabilidad del modelo.

Para el sistema poli (estireno-co-acrilato de butilo) en que se tiene una gama de composiciones se aplica el modelo de Johnston en las tablas No. 4.27 a 4.30.

De acuerdo con la tabla No. 4.28 los valores de probabilidad más altos para las diadas son

Diada	Composición de la alimentación		probabilidad
	S	BA	
estireno-estireno	80	20	0.18
estireno-acrilato de butilo	20	80	0.81
acrilato de butilo-estireno	80	20	0.97
acrilato de butilo-acrilato de butilo	20	80	0.3

o sea la probabilidad de diadas estireno-estireno es mayor que la probabilidad, acrilato de butilo-acrilato de butilo lo que está de acuerdo con los valores respectivos de las relaciones de reactividad 0.76 y 0.15.

La probabilidad total, igual a la unidad, se obtiene suavando P_{AA} , P_{AB} , o bien P_{BA} y P_{BB} para cada concentración de monómeros en la alimentación.

En la tabla No. 17 se contrastan los valores experimentales con los valores que predice el modelo y se obtiene el valor de ΔT_g comprobándose, en el 80% de los casos, que la desviación llega a un valor máximo de $\pm 2\%$. En la muestra 60-40 se obtiene un valor de ΔT_g del 4% con respecto al valor experimental, en todo caso resulta menor comparado con las diferencias obtenidas con los otros modelos.

Por último en la tabla No. 18 se indican los valores de las desviaciones, con respecto a los valores experimentales de DSC, de los cuatro modelos aplicados. Se observa que las teorías más congruentes con la realidad son las de Barton y las de Johnston, en esta última las desviaciones en general llegan a un $\pm 2\%$ excepto para la concentración 60-40 que tendría que verificarse ya que la técnica de polimerización fue diferente.

El hecho de que los modelos de Barton y de Johnston sean quienes mejor predicen los valores de la T_g para los copolímeros de estireno-acrilato de butilo, confirma que esta propiedad está íntimamente relacionada no sólo con la composición de las macromoléculas sino también con la microestructura; así las ecuaciones

TABLA No. 17
 SISTEMAS DE COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO
 MODELO DE JOHNSTON
 COMPARACION CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Mues- tra No.	Composición en la alimenta- ción		Tg Johnston °K	Tg EXP. °K	Δ Tg
	S	BA			
1	20	80	270.15	275	5.15
2	40	60	291.95	293	1.05
3	50	50	301.60	298	-3.60
4	60	40	311.93	300	-11.93
5	80	20	337.13	332	-5.13

Tabla No. 18

COMPARACION DE LOS VALORES DE ΔT_g EN LOS 4 MODELOS
 APLICADOS PARA EL SISTEMA ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

Mues- tra No.	Composición en la alimentación		ΔT_g	ΔT_g	ΔT_g	ΔT_g
	S	AB	Fox	G.T.	Barton	Johnston
1	20	80	-16.28	-36.40	21.00	5.15
2	40	60	-3.75	-25.45	6.05	1.05
3	50	50	-10.54	-29.15	1.09	-3.60
4	60	40	-18.27	-35.70	-5.28	-11.93
5	80	20	-11.92	-34.80	-11.71	-5.13

que toman en cuenta la distribución de secuencias AA, AB, y BA y BB y admiten valores diferentes de temperatura de transición vítrea para cada una T_A , T_B , T_{AB} , pronostican mejor el comportamiento del material (4,23). La distribución de secuencias puede, de acuerdo con los sistemas, modificar mucho o poco la energía de conformación, la flexibilidad de las moléculas, la posibilidad de rotación o movimiento de los segmentos moleculares y la entropía configuracional del sistema (19, 32, 33, 34) el modelo de Johnston calcula probabilísticamente esta distribución de secuencias mientras el modelo de Barton considera en cada una de ellas, las posibilidades de rotación libre que tienen los diferentes enlaces, lo cual permite en estos modelos una mejor interpretación de la realidad y mayor capacidad de predicción de las propiedades de sistema.

6.- Análisis estadístico de los resultados, en el sistema estireno-co-acrilato de butilo, (39, 40, 41).

A continuación se incluyen una serie de estudios estadísticos para corroborar la validez y la confiabilidad de los valores experimentales de Tg y de los modelos que se utilizaron para predecir estos valores en el sistema S-AB.

En la tabla 6.1 se incluyen los valores de las temperaturas de transición vítrea para los copolímeros de estireno-co-acrilato de butilo a diferentes composiciones, para los cuales se obtienen la media, variancia y desviación estándar. Los valores que se utilizaron en este trabajo son las medias para cada uno de los componentes.

En la tabla 6.2 se realizó una regresión que propone para los datos experimentales de la temperatura de transición vítrea la ecuación

$$y = 230 + 1.4 x - 4.76 \times 10^{-4} x^2$$

donde y = Tg del copolímero

x = % de estireno en la alimentación.

Si la regresión se realiza tomando en cuenta los datos de la composición en el copolímero obtenidos por RMN (tabla No. 6.3)

$y = 219.44 + 1.26 x + 1.36 \times 10^{-2} x^2$ en ambos casos se trata de una ecuación cuadrática, donde el coeficiente de x^2 es muy pequeño por lo tanto, la ecuación podría, a bajos valores de x, reducirse a la ecuación de una recta. Sin embargo al aumentar el valor de x este término se vuelve importante. El valor del índice de correlación entre composición y Tg es de 0.9

Con el fin de comparar los diferentes modelos utilizados para predecir los valores de Tg se realizó un análisis de varianza (tablas 6.4 y 6.5) proponiendo la hipótesis siguiente:

H_0 : Las medias aritméticas de los modelos son iguales entre sí e iguales a μ_0 (debido a que el error experimental se distribuye normalmente en una media poblacional $\mu = 0$ y una variancia σ^2).

El análisis revela que esta hipótesis es válida y los 4 modelos son comparables.

En la tabla 6.6 y 6.7 se incluyen los resultados de las pruebas de confiabilidad de los resultados experimentales contrastados en los valores que predicen los modelos de Fox, Gordon y Taylor, Barton y Johnston. Las pruebas seleccionadas de acuerdo con el problema (36, 37) son la prueba T y el estadístico A de Sandier.

La hipótesis propuesta es:

H_0 : no es significativa la diferencia entre los valores experimentales de T_g y los valores que predice el modelo ($\mu = \mu_0$)

Los resultados indican que en el caso del modelo de Fox y el modelo de Gordon Taylor se rechaza esta hipótesis aceptando la alternativa

H_1 : Es significativa la diferencia entre los valores experimentales de T_g y los valores que predice el modelo $\mu \neq \mu_0$

por lo que estos modelos no son adecuados para predecir el valor de T_g en el sistema estudiado.

En el caso del modelo de Barton y del modelo de Johnston se acepta la hipótesis nula por lo que estos modelos sí son útiles para predecir el comportamiento de los copolímeros estireno-acrilato de butilo con un nivel de significación $\alpha=5$ y por lo tanto una confiabilidad del 95%.

Tabla No. 6.1

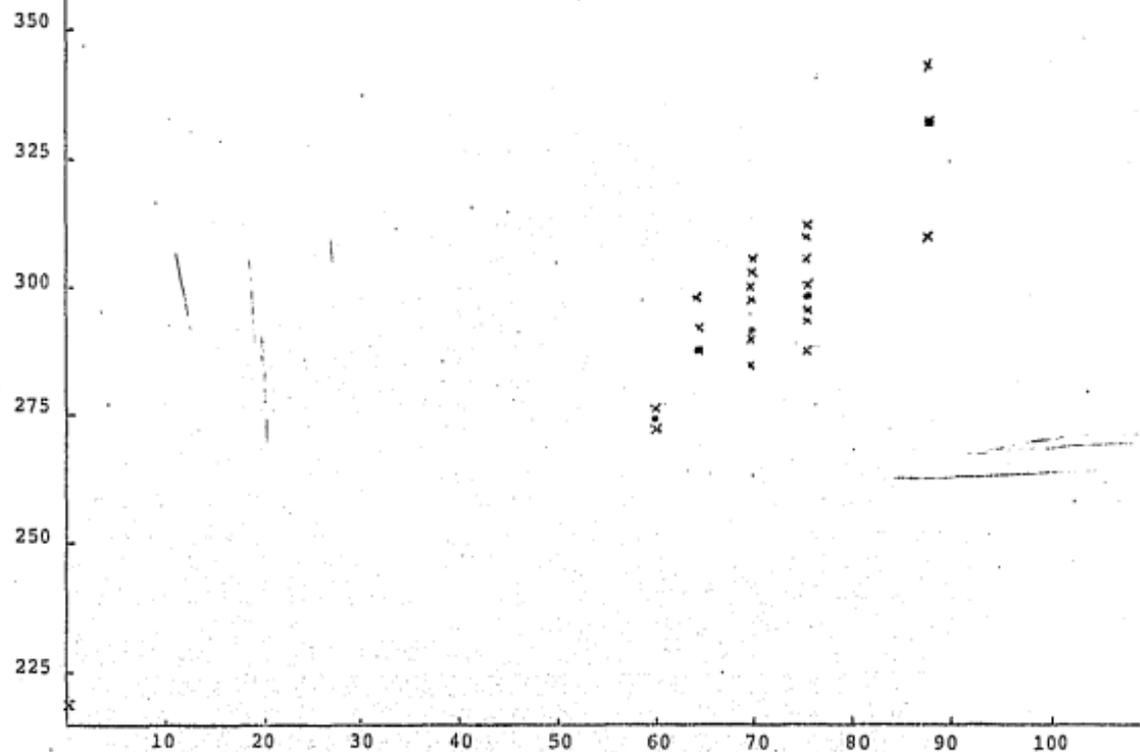
VALORES EXPERIMENTALES DE Tg.

ANALISIS ESTADISTICO

Composición de la alimentación Copolímero RNN	20 - 80	40 - 60	50 - 50	60 - 40	80 - 20
	60 - 40	64.58 35.42	70.23 29.77	75.78 24.22	87.98 12.02
Temperaturas de transición vítrea	276	293	285.5 305.5	300 288.0	310
	276	293	290.5 303.0	310 295.5	332
	274	298	298.0 300.0	305	343
		288		312 294.0	343
Media	275.3	293	297.0	300	332
Variancia	1.5	12.6	58.55	78.20	228
Desviación estándar	1.2	3.5	7.65	8.84	15.09

GRAFICA 6.1

VALORES EXPERIMENTALES



% en peso de estireno en el copolímero

Tabla 6.2.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO, REGRESIÓN
SISTEMA ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO

Composición en la alimentación (% de estireno)	Temperatura de transición vítrea	
\bar{x}	Y	\bar{y} : 298.43
0	219	\bar{x} : 50.00
20	275	s_y^2 2263.28
40	293	s_x^2 1166.70
50	297	a_0 230.00
60	300	a_2 1.40
80	332	a_1 -4.76×10^{-4}
100	373	r^2 0.945

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$$

$$y = 230 + 1.4 x - 4.76 \times 10^{-4} x^2$$

$$y = T_g$$

x = % de estireno en la alimentación.

Tabla 6.3

ANÁLISIS ESTADÍSTICO. REGRESIÓN

Composición en el copolímero (% de estireno) x	Temperatura de transición vítrea y		
		\bar{y}	298.43
0.0	219.0	\bar{x}	65.51
60.00	275.0	S_y^2	2263.28
64.58	293.0	S_x^2	1024.16
70.23	297.0	a_0	219.44
75.78	300.0	a_1	1.26
87.98	332.0	a_2	1.36×10^{-2}
100.00	373.0	r^2	0.987

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$$

$$y = 219.44 + 1.26 x + 1.36 \times 10^{-2} x^2$$

$$y = T_g$$

$$x = \% \text{ de estireno en el copolímero}$$

$$T_g = 219.44 + 1.26 x + 1.36 \times 10^{-2} x^2$$

TABLA No. 6.4

ANALISIS DE VARIANZA

Fuentes de variación F.V.	Suma de cuadrados S.C.	Grados de libertad G.L.	Estimado de Varianza	F
Modelos	Suma de Cuadrados SC_M	$n_M - 1$	$\frac{SC_M}{n_M - 1} = S_M^2$	$\frac{S_M^2}{S_{EE}^2}$
Error Experimental	Suma de cuadrados del error S.S.E.	$(n_T - 1) - (n_M - 1)$	$\frac{SSE}{(n_T - 1) - (n_M - 1)} = S_{EE}^2$	
TOTAL	$S(X^2)$	$n_T - 1$		

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{n \left(\sum_{j=1}^n X_j^2 \right) - \left(\sum_{j=1}^n X_j \right)^2}{n(n-1)}$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^n X_j}{n}$$

$$S = S^2$$

$$S C_M = \frac{\sum_{j=1}^{n_M} T_{Mj}^2}{n_M} - \frac{T_{00}^2}{n_M \cdot n_T}$$

$$S(X^2) = \sum_{j=1}^n \sum_{j=1}^n X_{ij}^2 - \frac{T_{00}^2}{n_M \cdot n_T}$$

$$S_{SE} = S(X^2) - S C_M$$

$$S C_M = \frac{T_{MB}^2 + T_{MB}^2 + T_{MC}^2 + T_{MC}^2}{n_M} - \frac{T_{00}^2}{n_M \cdot n_T}$$

Tabla No. 6.5

ANALISIS DE VARIANZA.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Estimado de varianza	$F_{\text{calc.}}$ F_{tablas} $\alpha = 5$
Modelos	3643.6536	3	$S_M^2 = 1214.5512$	2.34 3.24
Error Experimental	8304.0481	16	$S_{EE}^2 = 519.003$	$F_{\text{calc.}} < F_{\text{tablas}}$
Total	11947.7016	19		Se acepta la hipótesis nula

H_0 : Las medias aritméticas de los modelos son iguales entre sí e iguales a cero (debido a que el error experimental se distribuye normalmente con una media poblacional $\mu = 0$ y una varianza σ^2)

H_1 : Al menos dos medias aritméticas de los modelos son diferentes.

Tabla No. 6.6.

PRUEBAS DE CONFIABILIDAD DE LOS RESULTADOS: PRUEBA t

Modelo de	media de las diferencias	varianza S^2	desviación estándar S	t cal.	t (tablas) $\alpha = 5$	intervalo de confianza	decisión
Fox	-12.152	31.92	5.65	-4.8	2.78	(-2.78, 2.78)	Se rechaza H_0
Gordon Taylor	-32.300	22.86	4.78	-15.1	2.78	(-2.78, 2.78)	se rechaza H_0
Barton	6.630	98.19	9.90	1.49	2.78	(-2.78, 2.78)	se acepta H_0
Johnston	-2.890	41.85	6.46	1.00	2.78	(-2.78, 2.78)	se acepta H_0

H_1 Es significativa la diferencia entre los valores experimentales de Tg y los valores que predice el modelo $\mu \neq \mu_0$.

H_0 No es significativa la diferencia entre los valores experimentales de Tg y los valores que predice el modelo $\mu = \mu_0$.

PRUEBAS DE CONFIABILIDAD DE LOS RESULTADOS. ESTADISTICO A DE SANDLER

$$A = \frac{\text{suma de los cuadrados de las diferencias}}{\text{cuadrado de la suma de las diferencias}} = \frac{ED^2}{(\Sigma D)^2}$$

$$\text{error estándar de la diferencia de las medias} = \frac{ED^2 - (\Sigma D)^2/n}{n(n-1)}$$

Modelo de	$(\Sigma D)^2$	ED^2	A calc.	A tablas	error	decisión $\alpha=5$
Fox	3699.07	867.50	0.234	0.304	2.52	se rechaza H_0
Gordon Tarlor	46375.62	5025.41	0.108	0.304	complejo	se rechaza H_0
Barton	1098.92	584.67	0.532	0.304	4.27	se acepta H_0
Johnston	209.09	209.22	1.000	0.304	2.89	se acepta H_0

H_1 es significativa la diferencia entre los valores experimentales de T_g y los valores que predice el modelo $\mu \neq \mu_0$.

H_0 no es significativa la diferencia entre los valores experimentales de T_g y los valores que predice el modelo $\mu = \mu_0$.

7.- Conclusiones

7.1. Se obtuvieron experimentalmente los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , y las temperaturas de fusión, T_m , para cinco copolímeros de estireno-co-acrilato de butilo de composición variable; y de seis copolímeros producidos en la industria.

7.2. A partir de los datos del estudio calorimétrico se calcularon los cambios en la entalpia y la entropía de fusión (ΔH_f y ΔS_f) para los sistemas estudiados.

7.3. Los cambios en la entalpia de fusión para el sistema estireno-co-acrilato de butilo varían aumentando su valor, cuando la concentración de acrilato de butilo aumenta.

7.4. Se probaron cuatro modelos para predecir T_g en copolímeros estadísticos. De acuerdo con los resultados obtenidos no todos ellos fueron adecuados:

El modelo de Fox resultó inapropiado ya que predice valores de T_g cuyas diferencias con los valores experimentales que se obtienen por DSC son significativos dentro de un intervalo de 95% de confiabilidad, para el sistema acrilato de butilo-co-estireno. De acuerdo con la ecuación de Fox $\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_A} + \frac{W_B}{T_B}$ se considera que la variación en el valor de T_g depende exclusivamente de la composición W_A , W_B de comonomeros y se encuentra entre los límites fijados por el intervalo T_A y T_B de las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros sin tomar en cuenta factores estructurales en la molécula: ésto que podría ser válido en sistemas --

lineales, no polares es deficiente cuando se analizan sistemas cuya estructura presenta ramificaciones voluminosas, que aumentan la rigidez en la molécula, por ejemplo el grupo fenilo del estireno, o grupos polares como el grupo nitrilo que modifican la estructura del copolímero variando T_g .

El modelo de Gordon y Taylor se usó con un valor de $K=1$ que predice una variación lineal en el valor de T_g , y supone en el copolímero alternado un valor de T_g prácticamente igual al promedio $\frac{T_{g_{aa}} + T_{g_{bb}}}{2}$. Lo cual no coincide con la realidad, puesto que las desviaciones son aún más notables que en el modelo de Fox.

Para el sistema S-BA el valor de $K=2.45$ que relaciona los cambios en el coeficiente de dilatación térmica durante la transición vítrea da una curva que se ajusta mejor a los valores experimentales $T_g = \frac{T_A W_A + K T_B W_B}{W_A + K W_B}$

El modelo de Barton resultó adecuado ya que los valores que predice se ajustan con un $\pm 2\%$ de desviación a los valores experimentales, dentro de los límites de concentración de S-BA de 40-60. Esto se debe seguramente a que este modelo ya toma en cuenta aspectos estructurales cuando define los enlaces rotables en cada uno de los tipos de diadas que pueden presentarse en el copolímero estadístico.

El modelo de Johnston resultó el más apropiado para los sistemas estudiados, sus desviaciones positivas o negativas con respecto a los valores experimentales, son de alrededor del 2% en todo el intervalo de concentración estudiado. Con lo cual se demuestra

que siendo la copolimerización un proceso aleatorio, las consideraciones probabilísticas en la definición de diadas A-A, A-B, B-A y B-B para copolímeros estadísticos, es la más recomendable.

Los análisis estadísticos: t de student y A de Sandler, con un nivel de confiabilidad del 95% confirmaron que los valores que predicen los modelos de Fox y de Gordon-Taylor dan diferencias significativas con los valores obtenidos por DSC para el sistema S-AB. En cambio los modelos de Barton y Johnston no dan diferencias significativas por lo que se pueden aceptar como modelos para pronosticar T_g en estos sistemas.

7.5. Los valores de la relación T_g/T_m calculados para los copolímeros S-BA varían entre 0.5 y 0.9 lo cual indica la presencia de asimetría en las moléculas.

7.- Bibliografía

- 1.- Aklonis J.J. and Kovacs A.J. Contemporary Topics in Polymer Science 3, 267-295 (1979).
- 2.- Armeniades, C.D. and Baer, P. Transitions and Relaxations in Polymers. In: Kaufman, H.S. and Falcetta, J.J. (Eds.) Introduction to Polymer Science and Technology. Chap.6, p.239-300 John Wiley and Sons, N.Y. (1977).
- 3.- Adam, G. and Gibbs, H.J. The Journal Chemical Physics, 43, 139-146 (1965).
- 4.- Barton, J.M. Journal of Polymer Science . 30, 573-597 (1950).
- 5.- Bondi, J., Physical Properties of Molecular Crystals Liquids and Glasses. John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1968).
- 6.- Callen, H.B. Thermodynamics, p. 172-181, John Wiley and Sons Inc. N.Y. (1960).
- 7.- Di Marzio, E.A. and Gibbs, J.A. The Journal of Chemical Physics. 28, 807-813 (1958).
- 8.- Di Marzio, E. A., Gibbs, J. A. Fleming D. and Sánchez, I.C. Macromolecules. 9, 763-773 (1976).
- 9.- Dumond, B. et Guillot, J. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 87, 162-191 (1980).

- 10.- Dunn, J.G. Chemistry in Australia, 47, 281-288 (1980),
- 11.- Eisenberg, A. The Journal of Applied Physics 67, 1333-1336 (1963).
- 12.- Eisenberg, A. and Saito, S. The Journal of American Physics, 45, 1673-1678 (1966).
- 13.- Elias, H.G., Macromolecules, 1, 373-419 (1977).
- 14.- Ferry, J.D. Journal Applied Physics, 24, 911 (1953).
- 15.- Flory, P.J., Principles of Poymer Chemistry, p. 52-57 Cornell University Press. Ithaca (1975).
- 16.- Fox, T.G. and Flory, P.J. Journal Applied Physics. 21, 581-591 (1950).
- 17.- Fox, T.G. Bulletin of American Physics Society. 1, 123 (1956).
- 18.- Fedors, R.F. Polymer. 20, 509-510 (1979).
- 19.- Gibbs, J.A. and Di Marzio, E.A. The Journal of Chemical Physics. 28, 807-813 (1958).
- 20.- Goldstein, M. Journal of Physical Chemistry. 77, 667-673 -- (1973).
- 21.- Gordon, M. and Taylor, J.S. Journal of Applied Chemistry. 2, 493-499 (1952).

- 22.- Harwood, H.J. and Ritchy, W.M. Journal of Polymer Science. - Part B, 2, 601-607 (1964).
- 23.- Johnston, N.M. Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry. 14, 46-51 (1973).
- 24.- Kambe, H. and Garna, P.D. Thermal Analysis. Comparative Studies on Materials. p. 213-239, John Wiley and Sons, N.Y. -- (1974).
- 25.- Kovacs, A.J. La Transition Vitreuse et la Recouvrance Isobare de la Estructure de Verres. En: Physico Chimie des Polymeres. 1, 1-27 Groupe Francaise des Polymeres. Paris (1979).
- 26.- Mackenzie, R.C. Analytical Proc. 217-220 (1980).
- 27.- Portilla, M. y West, A.R. Revista Sociedad Química de México, 21, 335-341 (1977).
- 28.- Rabeck, J.F. Experimental Methods in Polymer Chemistry. -- p. 229-331; 549-580, John Wiley and Sons, N.Y. (1980).
- 29.- Simha, R. and Boyer, R.F. Journal Chemical Physics. 37, -- 1003-1007 (1962).
- 30.- Simha, R. Polymer Engineering and Science. 20, 82-86 (1980).
- 31.- Slichter, W.P. Journal of Chemical Education. 45, 10-16 -- (1968).

- 32.- Tonelli, A.E. Macromoléculas 7, 632-634 (1974).
- 33.- Tonelli, A.E. Macromoleculas 8, 544-547 (1975)
- 34.- Tonelli, A.E. Macromoleculas 10, 633-635 (1977)
- 35.- Widemann, H.G. Thermal Analysis. 3, 3-18 (1972).
- 36.- Willburn. F.W. Analytical Proc. 221-223 (1980).
- 37.- Williams, M.L.; Landel, R.F. and Ferry J.D. Journal American Chemical Society. 77, 3701-3707 (1955).
- 38.- Yeacle, M.L. and Scott, R.M., Applied Polymer Simposia. 10, 107-120 (1969).
- 39.- Haber A. y Runyon R. Estadística General. Fondo Educativo Interamericano, S.A. México 1973.
- 40.- Kreyszig G. Estadística Matemática. Principios y Métodos. Limusa Wiley S.A. México, 1973.
- 41.- Olivera A. y Zúñiga S. Regresión y Correlación. Serie de Probabilidad y Estadística No. 7 Impos Editores, S.A. México 1977.

COPOLIMERIZACION EN EMULSION ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO

Esta síntesis fue realizada en el laboratorio de Ingeniería Química de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química bajo la dirección del Dr. Leonardo Ríos.

Proceso Experimental

Las corridas fueron realizadas en un reactor con capacidad de 1 lt., el cual tenía 3 accesos: uno de ellos para toma de muestras de reacción, otro para un termómetro y el tercero para la entrada de N_2 .

En cada corrida fueron usados 400 ml. de H_2O , 8 g. de emulsificante (Dodecil sulfato de sodio), 5 ml. de CCl_4 , un sistema de iniciación REDOX consistente en 200 mg. de Persulfato de potasio y 200 mg. de Bisulfato de sodio y un baño María para mantener una temperatura de operación constante de $60^\circ C$.

Esencialmente el cambio en cada experimento fue la relación de volúmenes de los monómeros en juego, siendo en todos los casos un volumen total de 200 ml.

El procedimiento experimental fue el siguiente:

El primer paso fue colocar en el baño maría, el reactor conteniendo el volumen de agua correspondiente y comenzar a burbujear nitrógeno aproximadamente durante 30 minutos, tratando de eliminar el oxígeno disuelto. Generalmente para este tiempo se procuraba obtener una $T=60^\circ C$. En seguida se agregó el emulsificante (dodecil sulfato de sodio) y el tetracloruro de carbono, para posteriormente introducir al reactor el volumen de monómeros de acuerdo a las corridas, y finalmente el sistema de iniciación de la reacción, todo esto realizado con agitación continua.

Cabe aclarar que el burbujeo de N_2 no fue suspendido a lo largo de toda la corrida, sino exclusivamente disminuida la presión de burbujeo a partir de la adición de reactivos.

A diferentes tiempos de reacción, que más tarde especificaremos para cada corrida, fueron tomadas muestras de 25 ml. cada una y coaguladas con un volumen igual de una solución saturada de $CaCl_2$ agitada previamente durante 5 minutos. (El látex era agregado al $CaCl_2$ gota a gota con fuerte agitación y lentamente para evitar la aglomeración de las partículas, evitando de esta manera problemas para la purificación del producto.

El copolímero formado fue separado de la solución mediante filtraciones al vacío usando filtros de vidrio poroso tratando de eliminar al máximo cualquier cantidad de líquido posible.

Posteriormente se procedió a la purificación del precipitado de la siguiente manera:

El copolímero obtenido fue disuelto en metil-etil-cetona con agitación continua y después se precipitó con metanol. El precipitado obtenido fue filtrado y puesto a secar durante 12 horas proxímadamente para asegurar la evaporación de solventes remanentes.

La secuencia anterior fue la misma para cada uno de los copolímeros obtenidos a diferentes tiempos de reacción. Al final se pesaron los productos secos y se evaluó la conversión obtenida para luego analizar resultados en función del tiempo.

TABLA DE RESULTADOS

%Estireno-%Acril. But.	100-0	80-20	60-40	50-50	40-60	20-80	0-100
Densidad de solución	0.9568	0.9570	0.9569	0.9569	0.9568	0.9568	0.9564
Numero muestra	Peso Copol.(g) Tiempo Reac.(min) Conversión	Peso Copol.(g) Tiempo Reac.(min) Conversión	Peso Copol.(g.) Tiempo Reac. Conversión	Peso Copol.(g) Tiempo Reac.(min) Conversión	Peso Copol.(g) Tiempo Reac.(Min) Conversión	Tiempo Reac. Conversión	Peso Copol. (g) Tiempo Reac. Conversión
1.1.	1.4066 40 0.2210	0.9746 20 0.1223	1.0250 20 0.1287	0.3639 20 0.0457	1.1974 20 0.1503	0.6 50 10 0.0873	2.2395 10 0.3546
1.2	1.6008 80 0.5657	2.5064 40 0.3146	2.0634 40 0.2590	1.8304 40 0.2298	2.8963 40 0.3636	-2.6030 30 0.3265	4.8622 30 0.7653

Apéndice 2

Caracterización de la distribución de secuencias en copolímeros

Modelo de Harwood, H.J. y Richty, W.M. (22)

Este modelo propone un parámetro (R) que permite establecer un modelo teórico de la distribución de secuencias. R (número de series) es el número promedio de secuencias de monómeros que ocurren en 100 unidades de monómeros presentes en un copolímero. Este parámetro puede relacionarse a través de consideraciones estequiométricas o estadísticas con cualquier propiedad de la estructura copolimérica que dependa de la distribución de secuencias.

Por ejemplo en la siguiente sección de una cadena polimérica se tienen 20 unidades monoméricas arregladas en 12 secuencias alternantes (subrayadas en el diagrama) o series. El número de series asociadas con esta estructura es de 60.



Para relacionar el número de series con propiedades medibles dependientes de la distribución de secuencias, es conveniente eliminar los efectos de los grupos terminales considerando el polímero como un ciclo.

Para calcular el porcentaje de enlaces A-B en un copolímero, se debe notar que cada serie A es seguida por un enlace A-B. Puesto que hay tantas secuencias A como secuencias B en los copolímeros se puede establecer:

$$\% \text{ enlaces A-B} = \frac{R}{2}$$

$$\% \text{ enlaces B-A} = \frac{R}{2}$$

y en consecuencia

$$\% \text{ enlaces (A B + B A)} = R$$

El número de unidades B que tienen vecinos B a la derecha es obviamente igual al número total de unidades B menos el número de aquellas B que tienen vecinos A. Entonces

$$\% \text{ de enlaces B-B} = \% B - \frac{R}{2}$$

y

$$\% \text{ de enlaces A-B} = \% A - \frac{R}{2}$$

donde $\% A$ y $\% B$ se refieren al porcentaje molar de unidades monoméricas en el copolímero.

La longitud número promedio de un tipo dado de secuencias $\langle A \rangle$ ó $\langle B \rangle$, es igual al número total de unidades monoméricas de un tipo dado dividido entre el número de secuencias presentes de ese tipo; así que:

$$\langle A \rangle = \frac{\% A}{R/2} \quad \text{y} \quad \langle B \rangle = \frac{\% B}{R/2}$$

La probabilidad de que una unidad B tenga una unidad A a su derecha es igual al número de unidades B que satisfacen esta condición dividida entre el número total de unidades B presentes. Basándose en 100 unidades monoméricas se tiene:

$$P_{B-A} = \frac{R}{2} / \% B = \frac{R}{2 \% B}$$

$$P_{A-B} = \frac{R}{2 \% A}$$

$$P_{B-B} = \frac{\% B - R/2}{\% B}$$

$$P_{A-A} = \frac{\% A - R/2}{\% A}$$

La probabilidad de que una unidad dada B tenga A unidades en ambos (izquierdo y derecho) lados es el producto de las probabilidades separadas así:

$$P_{ABA} = P_{BA}^2 = \frac{R^2}{4 \% B^2}$$

$$P_{BBB} = P_{BB}^2 = \frac{(\% B - R/2)^2}{\% B^2}$$

y

$$(P_{BBA} + P_{ABB}) = \frac{R (\% B - R/2)}{\% B^2}$$

En esencia, estas probabilidades son las fracciones de unidades B que están centradas en las tres posibles secuencias de triadas (f_{ABA} , f_{ABB} , f_{BBB}). Por supuesto se pueden realizar cálculos similares para las triadas centradas en A. Esta aproximación puede extenderse para el cálculo de secuencias de pentadas o heptadas. Por ejemplo la fracción de A unidades centradas en una pentada del tipo B A A A B se obtiene por la siguiente relación

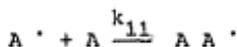
$$P_{B A A A B} = P_{AA} P_{AB} P_{AA} P_{BA} = \frac{R^2 (\% A - R/2)^2}{4 \% A^4}$$

Las propiedades de la estructura de los copolímeros que están relacionados con la distribución de secuencias ($\% AB$, $\% BB$, f_{BBB} , f_{BAAAB} , etc.) son entonces funciones simples de la composición de los copolímeros ($\% A$ ó $\% B$) y de R. Por otra parte R puede evaluarse experimentalmente determinando la composición del copolímero y la proporción de cada una de estas estructuras presentes en el copolímero.

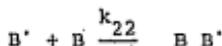
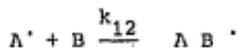
Predicción de R.

Es útil comparar los valores de R medidas experimentalmente con valores de R que predicen los modelos de polimerización.

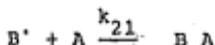
En el caso de copolimerizaciones vinílicas, el modelo propone las siguientes reacciones de propagación



$$Y_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$



$$Y_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$



Es posible, al considerar un estado estacionario derivar una expresión que predice R para polímeros formados instantáneamente a partir de una cierta alimentación. La velocidad a la cual las unidades monoméricas se incorporan al polímero son:

$$\frac{d(A+B)}{dt} = k_{11} (A') (A) + k_{12} (A') (B) + k_{21} (B') (A)$$

+ $k_{22} (B') (B)$ y la velocidad a la cual se genera las secuencias (s) en el copolímero es

$$\frac{d-s}{dt} = k_{12} (A') (B) + k_{21} (B') (A)$$

Dividiendo las dos ecuaciones y haciendo uso de la condición de estado estacionario:

$$k_{12} (A') (B) = k_{21} (B') (A)$$

el número promedio de unidades monoméricas por serie en el polímero instantáneo es:

$$\frac{d(A+B)}{d s} = 1 + \frac{\gamma_1}{2} \frac{\% A_f}{\% B_f} + \frac{\gamma_2}{2} \frac{\% B_f}{\% A_f}$$

donde % A_f y % B_f se refiere a los puntajes molares de A y B en la alimentación inicial. Por definición:

$$R = 100 \frac{d s}{d (A+B)}$$

así que:

$$R = \frac{200}{2 + \gamma_1 (\lambda_f / \beta_f) + \gamma_2 (\beta_f / \lambda_f)}$$

Por una derivación similar y para una composición terminal con relaciones de reactividad penúltimas, se obtiene la ecuación:

$$R = \frac{200}{2 + \frac{1 + \gamma_1 (\lambda_f / \beta_f)}{1 + \frac{1}{\gamma_1} (\beta_f / \lambda_f)} + \frac{1 + \gamma_2 (\beta_f / \lambda_f)}{1 + \frac{1}{\gamma_2} (\lambda_f / \beta_f)}}$$

donde

$$\gamma_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}} \quad \text{y} \quad \gamma_2 = \frac{k_{211}}{k_{212}}$$

CARACTERIZACION DE DISTRIBUCION DE SECUENCIAS
 COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO
 MODELO DE HARWOOD Y RICHTY
 COMPOSICION EN LA ALIMENTACION

Muestra No.	% en peso Alimentación		Relacion de moles		% en moles S en alimentación AF	% en moles BA en alimentación BF
	S	BA	S	BA		
1	20	80	0.1923076	0.625000	23.52	76.48
2	40	60	0.3846153	0.468750	45.07	54.93
3	50	50	0.4807692	0.390625	55.17	44.83
4	60	40	0.5769230	0.312500	64.86	35.14
5	80	20	0.7692307	0.156250	83.12	16.88

CARACTERIZACION DE DISTRIBUCION DE SECUENCIAS
 COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO
 MODELO DE HANWOOD Y RICHTY
 DETERMINACION DE R

Muestra No.	$\frac{A_f}{B_f}$	$\gamma, \frac{A_f}{B_f}$ $\gamma_s = 0.76$	$\frac{B_f}{A_f}$	$\gamma, \frac{B_f}{A_f}$ $\gamma_{AB} = 0.15$	$2 + \gamma_1 \frac{A_f}{B_f} + \gamma_2 \frac{B_f}{A_f}$	$\frac{200}{2 + \gamma_1 \frac{A_f}{B_f} + \gamma_2 \frac{B_f}{A_f}} = R$
1	0.3049163	0.2317363	3.2795883	0.4919382	2.7236745	73.430213
2	0.8204988	0.6235790	1.2187708	0.1828156	2.8063946	71.265815
3	1.2306491	0.9352933	0.8125793	0.1218868	3.0571801	65.419763
4	1.8457590	1.4027740	0.5417823	0.0812673	3.4840447	57.404544
5	4.9241706	3.7423696	0.2030798	0.0304619	5.7728315	34.645043

CARACTERIZACION DE DISTRIBUCION DE SECUENCIAS

COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

MODELO DE HAINWOOD Y RICHTY

CALCULO DE PROBABILIDADES DE DIADAS: P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB}

Mues- tra No.	$R / 2$	$\frac{P_{AA}}{\% A_f - R/2}$	$\frac{P_{AB}}{2 \% A_f}$	$\frac{P_{BA}}{2 \% B_f}$	$\frac{P_{BB}}{\% B_f - R/2}$
1	36.715106	-0.5744042	1.5744042	0.4800615	0.5199384
2	35.632907	0.2093874	0.7906125	0.6486966	0.3513033
3	32.709881	0.4071074	0.5928925	0.7296426	0.2703573
4	28.702272	0.5574734	0.4425265	0.8167977	0.1832022
5	17.322521	0.7915962	0.2084037	1.0262156	0.0262156

CARACTERIZACION DE DISTRIBUCION DE SECUENCIAS

COPOLIMEROS ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO

MODELO DE HARWOOD Y RICHTY

CALCULO DE PROBABILIDADES DE TRIADAS

$$P_{ABA}, P_{BBB}, (P_{BBA} + P_{ABB}), P_{BAB}, P_{AAA}, (P_{AAB} + P_{BAA})$$

Mues- tra No.	P_{ABA}	P_{BBB}	$P_{BBA} + P_{ABB}$	P_{BAB}	P_{AAA}	$P_{AAB} + P_{BAA}$
1	0.2304590	0.2703359	0.4992049	2.4787485	0.3299401	-1.7780594
2	0.4204072	0.1234130	0.4557785	0.6250681	0.043843	0.3310887
3	0.5324783	0.0730930	0.3945284	0.3515215	0.1657364	0.4827419
4	0.6674584	0.0335630	0.2992784	0.1958297	0.3107765	0.4933935
5	1.0531184	0.0006872	-0.0538059	0.0434321	0.6266245	0.3299432

Apéndice 3

Curvas Térmicas de D S C.

EA - ACN

83-15

Velocidad Programada 10°C/min.

Corrimiento de 0

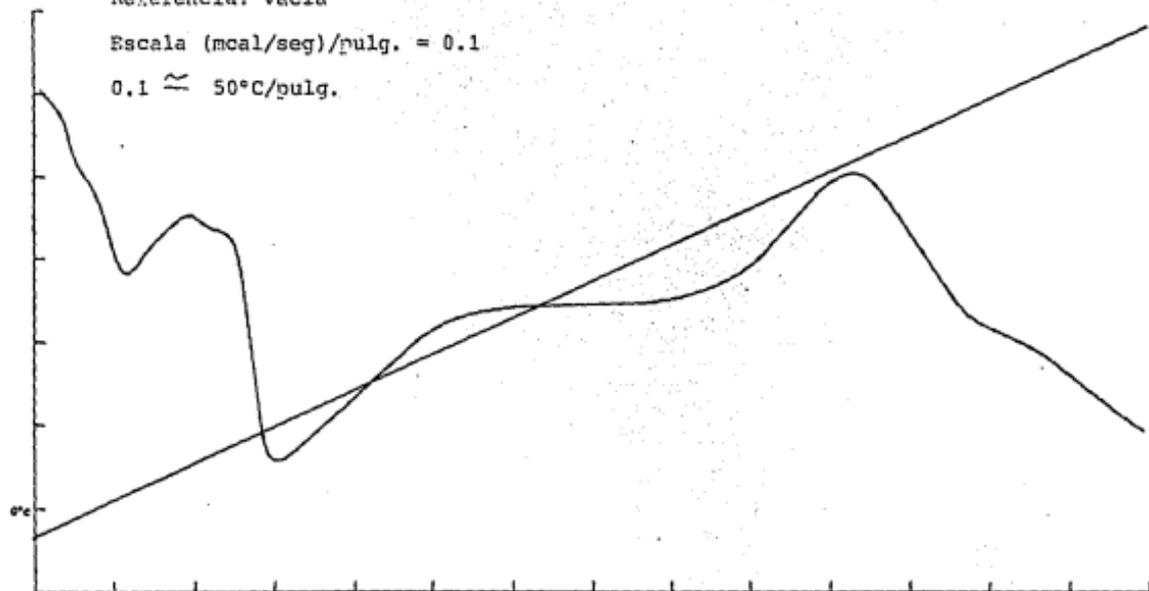
Base de tiempo 2 min/pulg.

Peso: 15 mg.

Referencia: Vacía

Escala (mcal/seg)/pulg. = 0.1

0.1 \approx 50°C/pulg.



EA - S

55-43

Velocidad Programada 10°C/min.

Corrimiento de 0

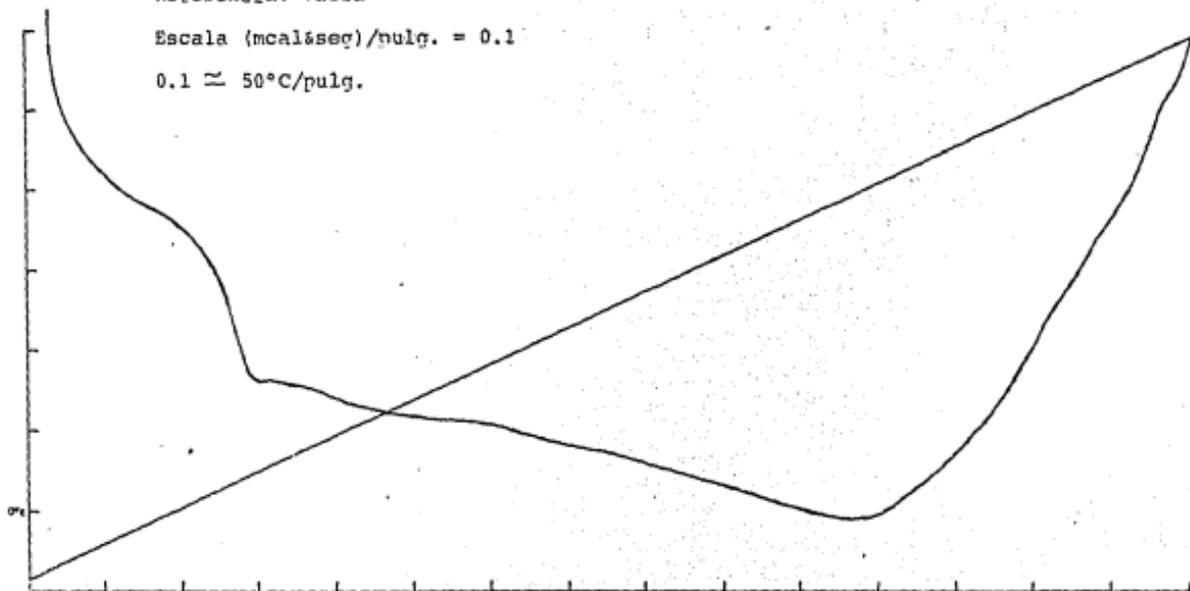
Base de tiempo 2 min/pulg.

Peso: 12.3 mg.

Referencia: Vacía

Escala (mcal/seg)/pulg. = 0.1

0.1 \approx 50°C/pulg.



EA - EMA

66 - 32

Velocidad Programada 10°C/Min.

Corrimiento de 0

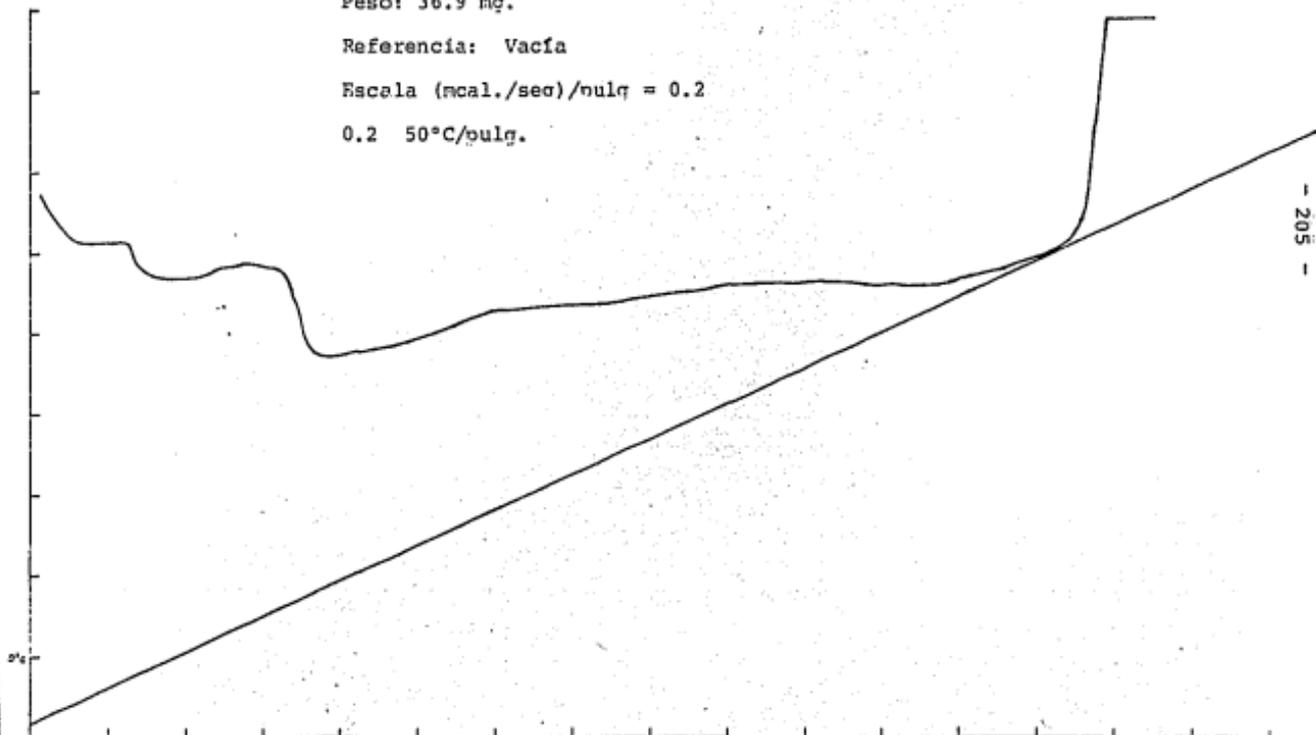
Base de tiempo 2 min./pulg.

Peso: 36.9 mg.

Referencia: Vacía

Escala (mcal./seg)/pulg = 0.2

0.2 50°C/pulg.



EA - MIA

93-5

Velocidad Programada de 10°C/min.

Corrimiento de 0

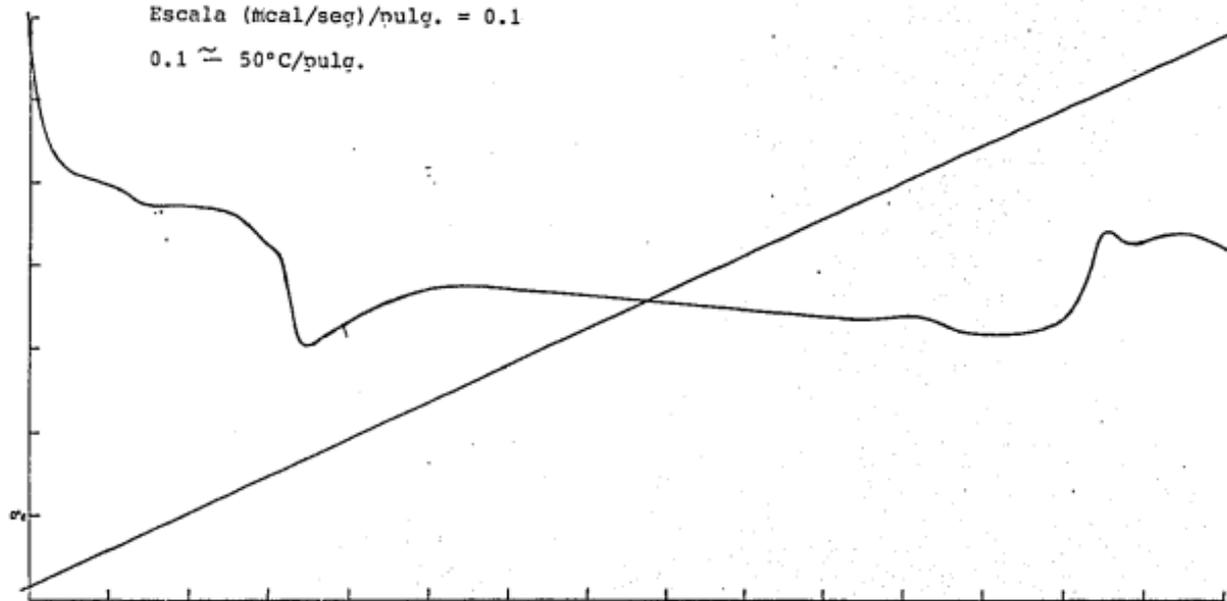
Base de tiempo 2 min./pulg.

Peso: 11.4 mg.

Referencia: Vacía

Escala (mcal/seg)/pulg. = 0.1

0.1 \approx 50°C/pulg.



Bu MA-MMA

55-40

Velocidad Programada 10°C/min.

Corrimiento de 0

Base de tiempo 2.0 min./pulg.

Peso: 4.5 mg.

Referencia Vacía

Escala (mcal/pulg. = 0.1

0.1 \approx 50°C/pulg.

