

11
201



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EDIFICIO PROFESORAL
FAC. DE QUIMICA**

**"CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS
ESTIRENO (S) / ACRILATO DE BUTILO (ABu) POR
CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO**

P R E S E N T A :

ALFREDO GERMAN GARCIA PEREZ



MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1991



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 está 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.

INDICE

CAPITULO	TEMA	PAGINA
CAP. I	INTRODUCCION	.1
	1.1 OBJETIVOS	.2
CAP. II	MARCO TEORICO	.3
	2.1 COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS POLIMEROS	.3
	2.2 TRANSICIONES TERMICAS	.4
	2.3 TEMPERATURA DE FUSION	.7
	2.4 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA	.7
	2.5 TEORIAS QUE EXPLICAN EL FENOMENO DE LA TRANSICION VITREA	.9
	2.6 EFECTO DE LA COPOLIMERIZACION SOBRE LA T _g	.13
	2.7 EFECTOS QUE TIENEN INFLUENCIA SOBRE LA T _g	.16
	2.8 EFECTOS CAUSADOS POR LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES	.23
	2.9 ANALISIS TERMICO	.24

CAP. III	DESARROLLO EXPERIMENTAL	.20
	3.1 MATERIAL Y REACTIVOS	.20
	3.2 CUAGULACION DEL LATEX	.20
	3.3 SECADO DE LOS COPOLIMEROS	.20
	3.4 PREPARACION DE LA MUESTRA	.20
	3.5 DESCRIPCION DE LA MUESTRA	.20
CAP. IV	ANALISIS DE RESULTADOS	.31
CAP. V	CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS	.39
CAP. VI	BIBLIOGRAFIA	.41
ANEXO I	SINTESIS DE LOS COPOLIMEROS	.44
ANEXO II	RESUMEN	.46

1- INTRODUCCION

Los copolímeros de Estireno (S) y Acrilato de Butilo (ABu) son materiales con múltiples aplicaciones industriales gracias a la posibilidad de conjugar las propiedades de cada homopolímero que presenta el material al variar tanto el proceso de polimerización como la composición en la mezcla inicial de monómeros. De este modo es posible sintetizar materiales para un determinado uso en base a composiciones específicas.

En la década pasada , numerosos trabajos y patentes describiendo la preparación de copolímeros estructurados por polimerización en emulsión de múltiples etapas. Trabajos más recientes proveen de información sobre los mecanismos de polimerización en Core-Shell así como sobre las principales variables que controlan la morfología de la partícula en copolímeros de Estireno y Acrilato de Butilo usando poliestireno como semilla. (1, 2)

Por otra parte , se han desarrollado métodos para poder examinar la estructura de la partícula en este tipo de látex , entre los cuales destacan los métodos espectroscópicos , análisis térmico y de microscopía electrónica (3 , 24 , 33). Dentro de las técnicas que más destacan en el campo del análisis térmico se encuentra la calorimetría diferencial de barrido (DSC) cuyo uso está muy difundido no sólo en la caracterización de propiedades de los materiales (polímeros , arcillas , fármacos , etc.) sino que ya se emplea con éxito en el estudio de membranas de sistemas biológicos , en el estudio cinético para el desarrollo de nuevos catalizadores y en la química orgánica en la investigación de los mecanismos de reacción. (5 , 6)

En el presente trabajo se han realizado una serie de estudios con el objeto de relacionar la estructura de la partícula con una de sus propiedades físicas: la temperatura de transición vítrea (Tg) de los copolímeros utilizados , y determinar el comportamiento de estos al someterseles a un análisis térmico , para lo cual se han establecido la siguientes hipótesis:

a) Un homopolímero presenta solo una temperatura de transición vítrea, de igual manera, un copolímero homogéneo en composición debe presentar también una sola T_g .

b) Un copolímero en Bloques debe presentar las T_g 's asociadas a los homopolímeros presentes ó inclusive valores intermedios.

c) Los copolímeros Core-Shell deben presentar dos valores de T_g , uno correspondiente al núcleo y otro correspondiente a la coraza (Shell).

d) En un copolímero multicapas deben de observarse tantas T_g 's como capas tenga el copolímero (en el caso de tener tres capas se detectarían tres T_g 's).

Además, se pretende que el presente trabajo cumpla con los siguientes objetivos:

OBJETIVOS:

1- Explicar el método de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), como un método eficaz al relacionar la estructura con las propiedades térmicas de los copolímeros sintetizados.

2- Dar explicación a fenómenos que se presentan durante el análisis.

2- MARCO TEÓRICO

2.1- COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros pueden presentar a temperatura ambiente diferentes estados físicos dependiendo de su constitución química, estructura y peso molecular. Algunos son rígidos, otros son sólidos elásticos o líquidos muy viscosos, de modo que las propiedades que se observan son el resultado de su naturaleza química y física, por lo tanto muchas de estas pueden predecirse estudiando su estructura. (2 , 16)

El comportamiento térmico de los polímeros constituye una de sus principales características, para polímeros cristalinos este comportamiento lo determina la temperatura de fusión (T_m) mientras que para polímeros amorfos por la temperatura de transición vítrea (T_g) aún aunque la mayoría de los polímeros son semicristalinos. El conocimiento de estos parámetros es fundamental para una completa caracterización, así como para el procesamiento y manufactura de los materiales poliméricos. (28)

En los polímeros semicristalinos existen dos zonas principales: La zona amorfa (desordenada) y la zona cristalina (ordenada). La zona cristalina tiene su origen con las atracciones intermoleculares y la morfología de las moléculas. Cuando el polímero no tiene grupos laterales grandes o voluminosos las cadenas quedan muy cercanas entre si y las fuerzas de atracción son más intensas, cuando esto sucede las cadenas moleculares quedan orientadas, entonces se dice que tenemos cierto grado de cristalinidad. No todos los polímeros son capaces de cristalizar, para esto es necesario que el polímero tenga una estructura geométrica regular o bien que cualesquiera átomo o grupo sustituyente en " la espina dorsal " del polímero sean lo bastante pequeños para que puedan ubicarse en una estructura ordenada llegando a formar pequeñas zonas llamadas " islas " ó " cristalitas " rodeadas de material amorfo. (3) Cuando se trata de polímeros vinílicos en la cadena de este los sustituyentes quedan

hacia arriba o hacia abajo del plano la configuración se llama isotáctica, mientras que si queda alternativamente hacia arriba o hacia abajo se llama sindiotáctica y si están completamente distribuidas al azar se llama atáctica, las configuraciones isotáctica y sindiotáctica favorecen la cristalinidad, mientras que la atáctica no. Por el contrario la zona amorfa se forma al existir en la cadena de la molécula grupos laterales que impiden la formación de zonas ordenadas. (3)

Los polímeros también pueden clasificarse en tres grupos: lineales, ramificados y reticulados. La distinción se basa en las relaciones intermoleculares que se presentan en cada uno de estos, a los dos primeros se les denomina polímeros termoplásticos y al tercero termofijo, caso el comportamiento que presentan frente al calor. Termoplástico es aquel material que al aplicarle calor cambia a un estado fundido, mientras que el termofijo se refiere a que cuando a un material de este tipo se le aplica calor este no se funde sino que llega primero a su temperatura de descomposición. La explicación radica en que los dos primeros son cadenas lineales y/o ramificadas las cuales pueden llegar a tener cierta movilidad una vez que han sido vencidas fuerzas electrostáticas como atracciones de Van Der Waals o enlaces tipo puente de Hidrógeno. Mientras que los polímeros termofijos presentan enlaces covalentes entre molécula y molécula lo que implica ruptura de estos y descomposición térmica. (3 , 22)

22- TERMOGÉNICIA DE LAS TRANSICIONES TÉRMICAS

GENERALIDADES (1 , 8 , 20)

Cuando en un sistema termodinámico alteramos algunas de las variables que sirven para especificar su estado, esa variación afecta también las demás variables de estado, la velocidad en la variación de algunas de estas con respecto a otras propiedades define a las propiedades térmicas del sistema, para este caso concreto esas propiedades reciben el nombre de coeficientes térmicos los cuales nos dan información sobre la

variación de una variable termodinámica con respecto a otra.

Por otra parte, al establecer la ecuación de estado de un sistema, se considera que la energía total o interna del mismo puede aumentar o disminuir en virtud de que el sistema puede intercambiar energía en forma de calor o de trabajo con los alrededores o con otros sistemas. La energía interna de un sistema al experimentar un cambio con respecto a la temperatura también experimenta un cambio en sus propiedades energéticas como Capacidades Caloríficas y Coeficientes Calorimétricos en donde la Capacidad Calorífica se define como la cantidad de calor necesaria para incrementar en un grado su temperatura, y los coeficientes calorimétricos son los que comprenden a su vez los calores latente y sensible de un sistema.

TRANSICIONES DE FASE (I , II , III)

Los sistemas termodinámicos se clasifican en homogéneos y heterogéneos, los homogéneos son aquellos donde la fase homogénea queda separada física y químicamente de las demás por una superficie límite definida que marca una discontinuidad en las propiedades del sistema. Se observa también que los heterogéneos son los que están constituidos por varias fases. En determinadas condiciones, una fase puede experimentar un cambio de estado o bien un cambio de fase en la cual varían una o todas las propiedades que caracterizan el estado de la misma. Mientras se produce este cambio la fase pasa por estados que no son de equilibrio termodinámico, sino solo equilibrio térmico y mecánico (para que un sistema heterogéneo constituido por dos fases de un mismo componente este en equilibrio termodinámico es necesaria la igualdad en la temperatura, la presión, y el potencial químico en ambas fases).

Los cambios de fase de primer orden están caracterizados por el hecho de que las primeras derivadas del potencial químico son discontinuas en la transición, es decir:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial u^i} \right)_p \neq \left(\frac{\partial u^i}{\partial T} \right)_p \quad \dots (1)$$

Por lo tanto van acompañadas de manifestaciones energéticas en forma de calor ($s' \neq s''$). Ejemplo de este tipo de transiciones son , los cambios de sólido a líquido , sólido a gas , líquido a gas , transiciones alotrópicas , transición conductor superconductor en presencia de campo magnético , etc.

Los cambios de fase de segundo orden son aquellos en los cuales una transición de fase que tiene lugar de modo que las primeras derivadas del potencial químico sean continuas en la transición pero no así las segundas como lo muestran las ecuaciones 2 y 2A.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial u''}{\partial T} \right)_p \quad \dots (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T^2} \right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 u''}{\partial T^2} \right)_p \quad \dots (2A)$$

Por tanto no van acompañadas de manifestaciones energéticas en forma de calor ($s' = s''$) pero sí de cambios en las propiedades energéticas ($C_p' \neq C_p''$) y térmicas. Entre las transiciones de fase que podemos citar están las del Helio normal a Helio superfluido , conductor superconductor en ausencia de campo magnético , orden - desorden , etc.

TRANSICIONES TÉRMICAS Y LA T_g

Durante la transición vítrea se manifiesta una discontinuidad en la primera derivada de la Energía Libre , Entalpía , Contenido de Calor , y Volumen , estas cantidades son funciones continuas de la temperatura , por esta razón la T_g se relaciona con una transición de segundo orden aparente dados los cambios que se presentan , pero estos solo son algunas de las características asociadas a una transición de 2do orden , de tal manera que cuando se llega al punto de la transición se puede observar un incremento repentino en el Coeficiente de Expansión y en el Calor Específico , además , durante el intervalo no hay absorción de Calor Latente cuando se continúa calentando el polímero. (2B) El C_p es la pendiente de H con respecto a la temperatura , si H cambia discontinuamente a la temperatura de

transición, su pendiente en ese punto debe ser infinita, la razón física de este fenómeno es que, la adición de calor al sistema a su temperatura de transición se utiliza para llevar a cabo la transición más que para aumentar la temperatura del sistema. (20)

2.3- TEMPERATURA DE FUSION (T_m)

Para polímeros cristalinos o semicristalinos, el punto de fusión constituye la más importante transición térmica. El cambio de propiedades es tan drástico como en la T_g (que ocurre solamente en la fase amorfa). Estos cambios son característicos de una transición de 1er orden que incluye el calor de fusión y discontinuidad en la capacidad calorífica, índice de refracción, densidad, birrefringencia y transparencia. Cualquiera de estas propiedades puede ser utilizada para conocer la temperatura de fusión. El punto de fusión de un polímero ocurre en un intervalo de temperaturas debido a la existencia de cristales de diferentes tamaños. (3 , 10)

2.4- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T_g)

La temperatura de transición vítrea T_g es la temperatura abajo de la cual el polímero presenta propiedades similares a las de los vidrios inorgánicos (transparencia, dureza, rigidez, etc.) y por encima de la cual el polímero es un fluido viscoso. La T_g de un polímero es una característica de la región amorfa (no cristalina). (3 , 27)

Desde el punto de vista molecular se interpreta como la temperatura en la cual el polímero adquiere suficiente energía térmica para llevar a cabo movimientos rotacional isoméricos y oscilaciones torsionales que ocurren en muchos de los enlaces de la cadena principal (20). A temperaturas muy bajas cercanas al cero absoluto los átomos en la cadena tienen solo movimientos vibratorios alrededor de un punto de equilibrio, estos se mueven en contra de las restricciones formadas por las fuerzas de enlaces

secundarias como en un retículo cristalino(31), cuando aumenta la temperatura , aumenta la magnitud cooperativa de estas vibraciones entre átomos vecinos , hasta llegar a una transición térmica la temperatura de T_g .

Por encima de la T_g los segmentos de la cadena presentan movimientos de tipo rotacional, translacional y difusional; llamados comúnmente movimientos difusionales a pequeña escala , cuando la temperatura se eleva lo suficiente ($T_g + 100^\circ\text{C}$) las moléculas se desplazan en gran medida y el material se comporta como un líquido muy viscoso. (22)

TRANSICIONES α , β y γ

Los términos α , β y γ se usan para discriminar entre las múltiples transiciones que existen en polímeros, las que se llevan a cabo a temperaturas más altas se denotan por " α " por tanto las relajaciones se relacionan con T_α , las relajaciones " β " con T_β y las relajaciones " γ " con T_γ (glass-to-glass). (2 , 25)

La relajación α es la temperatura por encima de la T_g considerada como un proceso primario y referida a una transición con cambio de fase al estado elástico, resulta de los rearrreglos conformacionales a gran escala en la cadena del polímero, esta ocurre mediante en mecanismos de rotación alrededor de los enlaces de la cadena. (2 , 25)

Relajación β , es el proceso abajo de la transición vítrea considerado como secundario y referido a la T_g , resulta de los movimientos rotacionales y vibracionales de los grupos independientemente de la cadena principal. (2 , 25)

Relajación γ es el proceso asociado con desordenes en regiones completas en el polímero. (25)

2.5.- TEORIAS QUE EXPLICAN EL FENOMENO DE LA T_g

TEORIAS DEL EQUILIBRIO. (17 , 28)

Las teorías del equilibrio consideran a la temperatura de transición vítrea como una transición de segundo orden , donde la segunda derivada de la energía libre de Gibbs sufre un cambio abrupto en sus propiedades , como son el C_p y en los coeficientes de expansión y de compresibilidad α y κ . Las eq.(3 , 4 , 5) muestran estos cambios.

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = \left(\frac{d^2G}{dT^2} \right)_p \dots (3)$$

$$\alpha = V^{-1} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \dots (4)$$

$$\kappa = - V^{-1} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T \dots (5)$$

Donde:

C_p = capacidad calorífica a presión constante

α = coeficiente de expansión térmica , que corresponde al incremento de volumen por unidad de aumento en la temperatura del sistema a presión constante.

κ = coeficiente de compresibilidad , correspondiente al decremento en el volumen por incremento en la presión a temperatura constante.

Cuando las transiciones presentan discontinuidades de este tipo sus derivadas toman valores infinitos. Algunos autores consideran que la base teórica de esta afirmación esta en que , existe una transición de segundo orden cuando el sistema pasa através de una región crítica. En un sistema monocomponente el punto crítico ocurre a un valor de P y T donde se pierde la separación entre una estabilidad y una inestabilidad definida.

En este modelo se analizan las propiedades termodinámicas de la fase amorfa de las moléculas lineales por medio de una teoría de cuasiredes que conduce a la variación del volumen con la temperatura en cadenas rígidas.

Se predice en estos materiales una transición de 2do. orden que corresponde a la transición vítrea , la cual es una función creciente de la rigidez y de la longitud de la cadena , así mismo , es una función decreciente del volumen libre.

Este modelo se aplica solo a la fase amorfa de los polímeros lineales y considera que todas las conformaciones permitidas caen dentro de una red cuyas celdas son del tamaño que acomodan como máximo un segmento de la cadena en cada una , quedando cierto número de sitios vacantes. En la teoría de Gibbs y Birgard se establece una temperatura T_2 a la cual ocurre la transición de segundo orden , bajo esta condición los parámetros α , C_p y k son discontinuos. En esta temperatura la Entropía configuracional es cero y el sistema permanece en un estado de mínima energía , coincidiendo con el estado basal del empacotamiento amorfo.

Varios autores difieren en esta teoría en virtud de que opinan que la transición vítrea no puede considerarse una transición termodinámica genuina ya que no hay un equilibrio verdadero entre las fases , además este proceso no puede considerarse como tal ya que depende de la velocidad de enfriamiento y de calentamiento.

TEORÍA Y CONCEPTO DE VOLUMEN LIBRE (20 . 31)

Considerando el modelo de un líquido , el cual consiste en un número de moléculas contenidas en un volumen V , cada una de estas moléculas ocupará un volumen $v = V/n$ a una temperatura dada , este volumen por molécula tendrá también asociado un v_f ó volumen libre , que es el espacio no ocupado por una molécula , donde , cada una de estas podrá vibrar desde su posición de equilibrio excluyendo a otras moléculas para tomar una posición cercana a

estas. (3 , 21)

Definiendo ,el volumen libre (vfl) de los líquidos esta dado por (4) :

$$vfl = V_t - V_o \quad \dots (4)$$

Donde:

V_t es el volumen total del líquido.

V_o es el vol.molar teórico de la estructura del líquido a cero grados kelvin.

Para un gran número de polímeros que presentan un estado vítreo , la fracción de volumen libre es igual a 0,025.

Se espera que un polímero pase a la forma vítreo por enfriamiento alcanzando un valor límite inferior donde deja de cambiar con la temperatura , al ocurrir este fenómeno se considera como un estado de isovolumen.

Existen otras definiciones de volumen libre en función de los segmentos moleculares , considerando que estos se encuentran en una red formada por sus vecinos más cercanos. Se define también como el volumen en exceso \bar{v}^e como la diferencia entre el volumen específico y el volumen molecular V_o , basado en el radio de van der Waals.

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

Otra definición propone una fracción de volumen no ocupado , que establece que a cualquier temperatura el estado cristalino es el de menor entropía y mejor empaquetamiento , por lo tanto la ecuación es una medida de la fracción de volumen disponible de para un rearrreglo molecular. (11)

CONSIDERACIONES PARA LAS TEORÍAS DE
OSER - SPARZIO Y DEL VOLUMEN LIBRE

Los autores consideran que apesar de ser expresiones diferentes explican el mismo fenómeno y tratan de llegar a conclusiones similares, para ello proponen lo siguiente.

Cuando se alcanza una temperatura de transición cuasi-estática implica que los tiempos de relajación son tan grandes que no permiten que se establezca un equilibrio, cualesquiera que sea la duración del experimento, cuando ocurre esto se le asocia al sistema una disminución de los valores de las configuraciones del sistema. (11 , 28)

TEORÍA DE WILLIAMS-LANDEL-FERRY (7 , 31 , 34)

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

$$\log t / T_0 = a; \quad \dots (7)$$

La razón a expresa la relación entre el tiempo de relajación mecánico obtenido por determinaciones viscoelásticas y su valor correspondiente a la temperatura T_0 .

Desde el punto de vista de las teorías viscoelásticas a refleja la dependencia con la temperatura de la movilidad de los segmentos, de la cual dependen todos los arreglos configuracionales.

En principio T_0 puede ser la temperatura de referencia ya que se puede obtener experimentalmente, sin embargo el valor de esta se ve afectada por muchos factores, por lo que se prefiere una temperatura T_0 arbitraria en donde a se pueda expresar mediante $T-T_0$, esta relación ofrece buenos resultados dentro de un intervalo de $T-T_0$ menor que 50°C .

Cuando el sistema se aproxima a su T_g se minimiza el volumen libre y origina un incremento de la viscosidad. La

existencia de si implica que la naturaleza en el cambio de volumen y su efecto en las velocidades de los rearrreglos configuracionales son esencialmente los mismos para todos los sistemas, independientemente de su estructura molecular.

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

$$\log (\eta / \eta_g) = \frac{V_f / 2303 f_g (T - T_g)}{f_g / \alpha_2 + (T - T_g)} \quad \dots (8)$$

Donde:

η y η_g son las viscosidades a T y T_g

f_g es la fracción de volumen libre en el estado vítreo

α_2 es la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica arriba y abajo de la temperatura de transición vítrea.

Esta relación solo es válida dentro del intervalo de temperaturas f_g y $T_g + 100$, ya que a temperaturas mayores las curvas experimentales difieren del comportamiento esperado.

2.6.- EFECTO DE LA COPOLIMERIZACIÓN SOBRE LA T_g

Las temperaturas de transición vítrea de un copolímero homogéneo comúnmente caen entre los valores de las T_g de cada uno de los homopolímeros, siendo la T_g para dicho copolímero frecuentemente una medida ponderal dada por la ecuación (9)

$$w_1 (T_g - T_{g1}) + w_2 (T_g - T_{g2}) = 0 \quad \dots (9)$$

Donde: T_{g1} y T_{g2} se refieren a los valores de los homopolímeros y w_1 y w_2 son las fracciones en peso de los monómeros 1 y 2 en el copolímero. A menudo se suele encontrar que los polímeros de bloque y de injerto al tener segmentos

considerablemente grandes de homopolímero llegan a presentar los valores de las T_g de cada uno en vez de valores intermedios o inclusive estos. (9 , 5 , 10 , 22 , 26)

ECUACIONES QUE PREDICEN LA T_g EN COPOLÍMEROS HOMOGENEOS.

Se han reportado una serie de ecuaciones que se utilizan para predecir la temperatura de transición vítrea de copolímeros estadísticos , algunas de estas son semi-empíricas y nos dan el valor de la T_g en términos de la T_g de los homopolímeros y de su composición. Otros consideran una serie de propiedades , que pueden ir desde volumen específico , energía molar cohesiva , relaciones de reactividad de los comonomeros participantes , hasta la secuencia de "diadas" (aa , ab , bb) encontradas en el copolímero. (11 , 19 , 22 , 28)

MODELO DE FOX

Fox propuso una relación empírica simple que establece la dependencia de la temperatura de transición vítrea con la composición molar y de las temperaturas de transición vítrea de cada homopolímero , esta ecuación es la más utilizada y puede predecir la T_g en copolímeros y en un polímero plastificado , esta relación es la siguiente:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_a} + \frac{W_b}{T_b} \quad \text{---(10)}$$

Donde:

T_a y T_b representan las temperaturas de transición vítrea de los componentes.

W_a y W_b son las fracciones en peso respectivas de cada componente.

ORDON-TAYLOR:

Los autores consideran en este modelo que los copolímeros puedan tratarse como soluciones de pequeñas moléculas, también consideran para el modelamiento el fenómeno de la aditividad ideal del volumen específico. Sobre estas bases derivan una ecuación que puede predecir las T_g de los copolímeros, partiendo de las temperaturas de transición de 2do. orden de los homopolímeros puros y de los coeficientes de expansión en los estados vítreo y elástico.

$$(T_g - T_a) w_a + k (T_g - T_b) w_b = 0 \quad \dots (11)$$

Donde:

w_a y w_b representan las fracciones en peso de los monómeros A y B.

T_a y T_b representan las temperaturas de transición vítreas de los homopolímeros A y B.

k es una constante cuya naturaleza depende del volumen específico (β) de los estados vítreo y elástico.

BARTON:

Se propone una ecuación que relaciona la temperatura de transición vítreas de los copolímeros con su estructura molecular en términos de la fracción mol de las diferentes secuencias de díadas, formadas por unidades de monómeros combinadas en la cadena polimérica y de los parámetros de cada tipo de secuencia N_{ij} e introduciendo el número de enlaces rotables (α_{ij}) de los grupos atómicos más pesados que el Hidrógeno.

$$T_g = N_{aa} T_{ga} + N_{bb} T_{gb} + (N_{ab} + N_{ba}) T_{gab} \quad \dots (12)$$

JOHNSON:

Esta teoría propone que el valor de T_g depende no solo de las composiciones básicas y de las temperaturas de transición vítreas de los homopolímeros correspondientes, sino que depende también de la temperatura de transición vítreas del copolímero perfectamente alternado T_{gaa} y de las probabilidades condicionales de la formación de diadas: $(P_{AA}, P_{AB}, P_{BA}, P_{BB})$.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{(w_A P_{AA})}{T_{gA}} + \frac{(w_B P_{BB})}{T_{gB}} + \frac{(w_A P_{AB} + w_B P_{BA})}{T_{gAB}}$$

... (13)

2.7- EFECTOS ESTRUCTURALES QUE INFLUYEN EN LA T_g

FLEXIBILIDAD DE LA CADENA

Entre los factores que más influyen en el desplazamiento de la temperatura de transición vítreas se encuentra la flexibilidad de la cadena.

La flexibilidad está determinada por la facilidad con la cual ocurre la rotación alrededor de los enlaces de valencia. La rotación involucra superar una barrera de energía potencial, del mismo orden que la energía cohesiva. Al decrecer la flexibilidad en la cadena aumenta la T_g por el incremento en el impedimento estérico.

Como se puede observar en la tabla 1 el anillo bencénico propicia la rigidez de la cadena y por lo tanto la T_g es mucho más elevada que en los otros dos casos. Por otra parte el incremento en el número de setillos hace más flexible la cadena polimérica.
(22 , 23)

POLIMERO	ESTRUCTURA	T _g (°C)
poliacetilenodifluorato	$\left(-\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{(CH}_2\text{)}_2\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{(C}_2\text{H}_2\text{)}_2\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-} \right)_n$	80
poliacetilenodipropileno	$\left(-\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{(CH}_2\text{)}_2\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{(CH}_2\text{)}_2\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-} \right)_n$	-80
poliacetilenodipropileno	$\left(-\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{(CH}_2\text{)}_2\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{(CH}_2\text{)}_2\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-} \right)_n$	-80

Tabla 1. Efecto de la flexibilidad de la cadena sobre la T_g de algunos polímeros. (88)

IMPEDIMENTO ESTÉRICO

El aumento en el tamaño de algunos de los sustituyentes es un factor importante para la modificar la temperatura de transición vítrea, cuando el sustituyente aumenta su tamaño disminuye su movilidad y por consiguiente su T_g será mucho más elevada. (ver tabla 8)

La introducción de grupos laterales flexibles produce un incremento en las distancias intermoleculares, se incrementa el volumen libre y la T_g disminuye.

POLIMERO	ESTRUCTURA	T _g (°C)
poliestireno	$\left(-\text{CH}_2 - \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}} - \right)_n$	100
polimetilacrilato	$\left(-\text{CH}_2 - \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \right)_n$	177
polipropileno	$\left(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \right)_n$	-10
polietileno	$\left(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right)_n$	-125

TABLE 2. Efecto del impedimento estérico sobre la T_g de varios polímeros. (26)

DENSIDAD DE ENERGÍA COHESIVA

Existen varios tipos de interacciones moleculares entre las cuales se encuentra la "energía cohesiva", que es la cantidad de energía necesaria para separar una molécula de otra ya sea en estado sólido o líquido. (26)

Los sustituyentes polares aumentan la cohesión de la cadena y la T_g aumenta al formar enlaces secundarios por asociación.

Como se puede observar en la tabla 3, en la medida en que se incrementa la energía cohesiva la temperatura de transición vítrea también se incrementa. Es importante hacer notar que en el caso del poliestireno se conjugan dos factores: el impedimento estérico y la propia densidad de energía cohesiva. En el caso del cloruro de polivinilo no existe el impedimento estérico y el incremento de la T_g se debe solamente a la asociación de dipolos.

POLIMERO	ESTRUCTURA	D. E. C. (cal/mol)	T _g °C
poliestileno	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_n$	48.4	-118
poliestireno	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$	55.8	100
poliacetato de vinilo	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-)_n$	56.8	57

TABLE 3. Efecto de la densidad de energía cohesiva sobre la temperatura de transición vítrea para varios polímeros. (28)

SIMETRIA DE LA CADENA.

Un factor muy importante que influye notablemente en la T_g es la simetría de la cadena. La tabla 3 y 4 muestra el caso de cloruro de polivinilo, la introducción de un átomo de cloro abate la T_g 104 °C, en este caso, el efecto de la densidad de energía cohesiva es mucho menor que el efecto de simetría de la cadena.

Para el caso del polipropileno, la introducción de un metileno propicia un abatimiento de 53 °C sobre la T_g, de esta manera se puede contemplar que el efecto de impedimento estérico es menos importante que el de densidad de energía cohesiva. (11)

POLEMERO	ESTRUCTURA	T _g °C
poliisotera de vinilo	$\left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \right)_n$	87
polipropileno	$\left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \right)_n$	-10
poliisotera de vinilideno	$\left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} - \right)_n$	-17
poliisobutileno	$\left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \right)_n$	-18

TABLA 4. Efecto de la simetría de la cadena sobre la T_g de varios polímeros. (28)

PESO MOLECULAR DEL POLÍMERO

En una serie de polímeros acrílicos que difieren en el grado de polimerización, se puede observar que la T_g aumenta progresivamente debido al aumento en la energía de interacción de la molécula en relación a sus vecinas, a medida que crecen en tamaño. Entre mayor es la energía de interacción mayor es la energía de movimiento térmico de la molécula para sobrepasar las fuerzas de interacción y desplazar a sus vecinas.

El efecto del peso molecular en la variación de la temperatura de transición vítrea fue estudiado por Fox y Flory (1950) descubriendo que para el poliestireno la T_g es casi independiente del peso molecular cuando el valor es superior a 10⁵, pero el valor de la T_g decrece cuando el peso molecular disminuye por debajo de este valor crítico (ecuación (14)).

$$T_g - T_{g\infty} = K_g / \bar{M}_n \quad \dots (14)$$

Donde:

$T_{g\infty}$ = T_g del polímero con peso molecular infinito
(por extrapolación)

k_g = constante 10^5

M = peso molecular

T_g = Temperatura de transición del polímero

SISTEMA	M_n	T_g (°C)
estireno monómero	104	-118
" dímero	208	-106
" trímero	312	-100
poliestireno-500	500	-100
" 1000	1000	98
" 2000	2000	98
" 5000	5000	98
" 10000	10000	98
" 20000	20000	100

TABLA 5. Efecto del peso molecular sobre la T_g para el poliestireno. (28)

La tabla 5 muestra la influencia del peso molecular en la temperatura de transición vítrea. Este efecto parece tener gran importancia cuando se trata de seleccionar el polímero adecuado, teniendo en cuenta que por arriba de su temperatura de transición vítrea el polímero cambia notoriamente sus propiedades.

DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES

La dependencia de la temperatura de transición vítrea con la distribución de pesos moleculares (d.p.a) se encuentra bien documentada (27). La presencia de fracciones de bajo peso molecular en la región amorfa de un polímero semicristalino puede

producir una plastificación y causar una disminución en el valor de la Tg. (Tabla 6) (28)

POLYESTIRENO	Mv	Mn	Tg(°C)	Mv/Mn
a	11700	111000	100	1.00
b	69000	10400	88	6.14
c	71000	9400	70	18.30
d	19400	3740	48	19.10
e	84000	1800	48	20.70

TABLA 6.Efecto de la distribución de pesos moleculares sobre la Tg del poliestireno.(28)

RETICULACION

Los sistemas al irse entrecruzando se vuelven incapaces de fluir , hay un incremento en la rigidez del polímero .Cuando el grado de entrecruzamiento es grande se origina que la distancia entre los nodos se acerque al tamaño del segmento de la cadena , haciendo que esta pierda la independencia de movimiento y debe moverse en todo su conjunto , lo que requiere de una gran cantidad de energía térmica . En el caso en el que la reticulación sea completa no se permite ningún movimiento de algún segmento con respecto a otro y por lo tanto todo esto resulta en la solidificación del polímero a cualquier temperatura , siendo en este caso mayor la Tg que la temperatura de degradación.(11) (22)

ENPAÑAMIENTO DE LAS CADENAS

Existe un valor de peso molecular (peso molecular crítico) a partir del cual las cadenas poliméricas tienen interacciones físicas o enredamientos ("entagiamientos") que son puntos donde las cadenas se tocan y llegan a producir cambios en la Tg similares a los producidos por la reticulación. (22)

2.8- EFECTOS CAUSADOS POR LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las condiciones en las cuales se realizan las determinaciones calorimétricas llegan a afectar los resultados en los análisis térmicos, estas condiciones pueden incluir desviaciones causadas por efectos instrumentales, la atmósfera del horno, el tamaño de este y el porta muestras, el material del portamuestras y su resistencia a la corrosión, tamaño del alambre, el espesor del termopar, de la velocidad de calentamiento, la velocidad de respuesta del equipo de registro, la posición de los termopares de la referencia y de la muestra. (2, 13, 14, 21, 33)

Otro conjunto de factores importantes depende de las características de la muestra; estos incluyen espesor de la capa, tamaño de partícula, densidad de empaque, conductividad térmica del material, capacidad calorífica, facilidad de escape de los gases eflorescentes y atmósfera circundante. (21)

DISOLVENTES Y PLASTIFICANTES

La presencia de moléculas de bajo peso molecular como disolventes, agua, plastificantes, etc. en la fase amorfa del polímero semicristalino disminuye el valor de T_g , cuyo valor estará dado por la ecuación (15): (25)

$$T_g^m = \frac{w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}}{k w_1 w_2} \quad \dots (15)$$

Donde T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de plastificante y polímero respectivamente w_1 y w_2 son las fracciones en peso de plastificante y polímero (ver ref. 1), la constante k está dada por la ec. (16):

$$w_1(r-1) + w_2(g-1) \quad \dots (16)$$

w_1 y w_2 son los coeficientes de expansión térmica con los subíndices r y g para los estados de referencia y vítreo.

2.9- ANALISIS TÉRMICO

El análisis térmico se puede definir como "la medición de cambios en propiedades físicas ó químicas en los materiales en función de la temperatura". (21)

Estas propiedades pueden ser: coeficientes de expansión térmica , calor específico , dureza ó bien algunos eventos térmicos (cambios de fase , cristalización , descomposición , etc.). (2 , 21 , 22)

De entre los mas importantes técnicas de análisis térmico podemos encontrar: análisis termogravimétrico TGA (Thermo Gravimetric Analysis) , análisis térmico diferencial DTA (Differential Thermal Analysis) , Calorimetría Diferencial de Barrido DSC (Differential Scanning Calorimetry) , Dilatometría ó análisis termomecánico TMA (Thermo Mechanical Analysis) , DPC (Differential Photo Calorimeter) , DEA (Dielectric Analyzer) con estos tipos de analisis no solo se pueden estudiar los cambios de entalpia asociados con los eventos térmicos mencionados , sino que pueden estudiarse una amplia gama de respuestas en los sistemas con la temperatura. (2 , 21 , 23 , 24 , 25)

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)

En el Analisis Térmico Diferencial (DTA) se miden las temperaturas de una muestra y de un material de referencia (térmicamente inerte) en función de una temperatura programada , ambas sustancias se colocan sobre el bloque de calentamiento de un horno unico , se introducen un par de termopares de manera que al inicio del analisis su temperatura sea igual y el voltaje resultante sea cero (25). Cualquier transición de la muestra resulta en un desprendimiento ó absorción de energía , presentando una desviación en la temperatura (ΔT) en función de la temperatura programada (T) a la que se hace la determinación , esta señal indica la temperatura a la que se lleva a cabo la transición y si esta es exotérmica ó endotérmica.

fig. 1



fig. 2



PRUEBAS PARA LA DETERMINACION DE Ia

PRUEBAS DEFINIDAS POR EQUILIBRIO TERMODINAMICO

PROPIEDAD QUE VARIA	METODO	VELOCIDAD DEL EXP.	COSTO DEL EQUIPO (10)
volumen, v o dv/dt	dilatometria	medio	bajo
indice de refracción	refractometria	medio	medio
compresibilidad	dilatometria	bajo	medio
dv/dp a T constante	volümetria		
calor específico	calorimetria	rapido	alto
calor específico	calorímetro térmico	rapido	alto

DEFINIDAS POR TEORIAS DINAMICAS O DE TRANSPORTE

PROPIEDAD QUE VARIA	METODO	VELOCIDAD DEL EXPERIMENTO	COSTO (10)
Niveles de energía vibracional	espectroscopia infrarroja	media	alta
Elongaciones del protón	R M N	baja	media
Índice de refracción	hierrifugencia en esfuerzo	rápido	media
momento dipolo	dielectrics	baja	media
velocidad, módulo elástico	relajación esfuerzo	baja	media
absorción de energía mecánica	prop. dinámicas mecánicas	baja	alta

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (D S C)

Segun la ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) define al DSC como " La tecnica en la cual se mide la diferencia de potencial (puesta a una sustancia y a un material de referencia cuando estos son sometidos a un programa de control de temperaturas " (22).

La Calorimetria Diferencial de Barrido (DSC) esta estrechamente relacionada con el DTA en virtud de que en ambas tecnicas se somete a las sustancias a los efectos de una temperatura que se incrementa linealmente , de tal manera que , se detectan las transiciones y los cambios en forma de una señal proporcional a la diferencia de temperaturas. En DSC la proporcionalidad se lleva a cabo mediante la diferencia de potencial $\Delta\theta$ puesta a la muestra y al material de referencia cuando se calientan a una velocidad controlada , de manera que al verificarse una transición se añade o sustrae energia térmica al recipiente de la muestra o al material de referencia para mantenerlos a la misma temperatura. (8 , 24 , 25)

Debido a que este suministro de energia es equivalente en magnitud a la energia absorbida o desprendida por la transición que se produce , esta señal proporciona una medida calorimétrica directa de la energia de transición (11). De acuerdo al diseño de la celda calorimétrica se distinguen dos tipos: compensación de potencial y flujo de calor , los cuales se muestran en las figuras (1 y 2).

En DSC Perkin Elmer (compensación de energia) , un circuito de control de temperaturas mide y controla la temperatura en ambos recipientes , Para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura , esta temperatura se marca directamente sobre uno de los ejes del registrador , al mismo tiempo un circuito de diferencias de temperatura compara las temperaturas para que se mantengan a la misma temperatura , cuando la muestra experimenta una transición térmica , el voltaje de las dos resistencias se ajusta y entonces se registra sobre el segundo eje una señal proporcional a la diferencia de potencial. (26)

El Calorímetro Diferencial de Barrido DSC DuPont opera de una manera diferente (flujo de calor). El horno es único , este calienta tanto la muestra (M) como la referencia (R) por medio de un disco de constantes , de manera que la diferencia de temperaturas se registra y cambia a unidades de calor por medio del parámetro E, el cual se calcula a partir de la curva de fusión del Indio (metal utilizado en la calibración del equipo) , de tal manera que el parámetro E se obtiene mediante la ec.(17): (17 , 24 , 25 , 26)

$$E = \frac{\Delta H \cdot m}{40 \cdot A \cdot B \cdot \Delta T} \quad \dots (17)$$

Donde:

- E=Coficiente de calibración de la celda (mJ/mV)
- ΔH =Calor de fusión (J/g)
- m=Peso de la muestra (mg)
- A=Área del pico (cm²)
- B=Base tiempo (min/cm)
- ΔT =Sensibilidad en el eje de las "T"

Tanto en DTA como en DSC es necesario hacer una calibración de temperaturas con materiales de historia térmica conocida (compuestos puros , orgánicos o inorgánicos) , para DSC es necesario hacer la calibración con metales puros , con Entalpías y puntos de fusión conocidos.(25)

METODOLOGIA PARA DSC Y DTA

En general , cualquier sustancia produce un termograma de DSC ó DTA en el que el número , posición y formas de las características endotérmicas y exotérmicas , sirven como medio de identificación cualitativa de la sustancia. (27 , 28)

Cuando se verifica un cambio endotérmico , la temperatura de la muestra se atrasa con respecto a la de

referencia , debido al calor absorbido por la misma. (26)

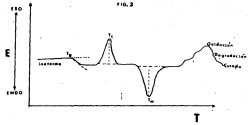
Las endotermias generalmente representan cambios físicos más que químicos. Las endotermias agudas son indicativas de reordenamientos cristalinos , fusiones y transiciones de estado sólido , cuando se trata de materiales relativamente puros .Las endotermias anchas cubren fenómenos que van desde una deshidratación , a comportamientos de fase dependientes de la temperatura de fusión de los polímeros. (33)

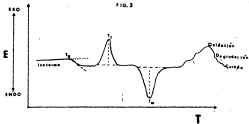
En un termograma , el punto de iniciación de un cambio de fase o de una reacción química corresponde al punto en el cual la curva comienza a desviarse de la línea base , cuando la transición se completa , la situación térmica restablece rápidamente el equilibrio de la muestra , la temperatura máxima (o mínima) indica el punto en el cual la reacción se completa. figura 3 (25 - 26)

Cuando la curva no exhibe una inflexión definida , es posible obtener un punto reproducible trazando una línea tangente a la línea base y otra tangente a la pendiente inicial de la curva. Un termograma de DSC permite deducir diversos tipos de comportamiento. la capacidad calorífica en cualquier punto es proporcional al desplazamiento de la línea base testigo , una endotermia ancha indica un cambio lento de capacidad calorífica (figura 3). (28 - 33)

El comportamiento exotérmico (sin descomposición) está asociado con la disminución de entalpía de una fase ó de un sistema químico. Las exotermias agudas generalmente indican una cristalización (aumento de orden) de un sistema metaestable , bien sea un compuesto orgánico , inorgánico , polímero amorfo , un líquido subenfriado , ó la liberación de la energía almacenada como resultado de esfuerzos mecánicos. Las exotermias anchas denotan reacciones químicas , polimerización ó curado de resinas termofijas (figura 3). (33) Las exotermias con descomposición pueden ser anchas ó agudas, dependiendo de la cinética del comportamiento. (37)

FIG. 3





3- DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1- MATERIAL Y REACTIVOS.

6 Vasos de precipitados de 150 ml
3 Agitadores de vidrio
Buchner con alargadera
Retraz Kitasato
18 frascos de vidrio mediano
papel filtro

solucion de HCl 0.1N
cloroformo grado reactivo

Latex de Estireno-Acrilato de Butilo de diferentes composiciones y procesos de síntesis (ver anexo I).

3.2- COAGULACION DE LOS LATEX

Técnica: a un volumen de 20 ml de una solución 0.1N de ácido clorhídrico contenida en un vaso de precipitados se le adicionó gota a gota y con agitación el latex de cada corrida , hasta la coagulación total del polímero , una vez coagulado se retiró de la solución decantando en el caso de (copolímeros) y filtrando por vacío en el caso del poliestireno sencilla. Este procedimiento se llevo a cabo con cada una de las muestras por separado.

3.3- SECADO DE LAS MUESTRAS

Técnica: el procedimiento que se llevó a cabo consistió en , colocar cada una de las muestras de polímero coagulado , en una serie de chandlas de aluminio cubriendo la superficie de la masa con el material para asegurar un secado homogéneo , estas

luego fueron introducidas luego a una estufa , a presión reducida y a una temperatura de 50°C durante 24 hrs.

3.4.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Técnica: durante el análisis se requirió de dos tipos de muestras las "purificadas" y las "no purificadas" de tal manera que , se efectuaron dos análisis para cada una de las muestras utilizando el siguiente procedimiento.

a)para las muestras "no purificadas": cada una de las muestras secas fueron trituradas , en los casos cuya composición fue más rica en poliestireno y otras fueron cortadas cuando la composición de poliacrilato de Butilo fue mayor.

b)"purificadas": la muestra seca se disolvió en un volumen de 10 ml de cloroformo caliente , se filtró la solución , se agregó una pequeña cantidad de agua desionizada con el fin de eliminar esterina soluble (iniciador , emulsificante , sales , etc.) y luego se separaron las fases acuosa y orgánica mediante un embudo de separación , recuperándose de esta última por evaporación del cloroformo al polímero secándolo posteriormente en la estufa a 50°C y a presión reducida durante 24 hrs.

3.5.- DESCRIPCION DEL EQUIPO

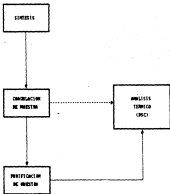
El trabajo se desarrolló en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) DuPont modelo 9900 que opera mediante el sistema 910 DSC. Consiste de una celda base donde se encuentran los controles de calibración al frente y donde se coloca una celda estándar para DSC a manera de un módulo , la cual es el sistema de medición del flujo diferencial de calor , dentro de esta se encuentran la resistencia hecha con una aleación de Platino y los termopares , este conjunto está dentro de un horno de plata , además los termopares están puestos en contacto con un disco de

Constantes sobre del cual se colocan muestra y referencia dentro de paneles de aluminio (figura 4), esto a su vez se encuentra cubierta por un capuchon metálico removible llegando a formar una pieza , esta se cubre con un capelo de vidrio.

Todo el conjunto se encuentra conectado a un analizador térmico que controla y amplifica las señales correspondientes a cada evento térmico ocurrido durante el análisis , y a una computadora , que recibe y almacena estas señales (14).

ESQUEMA DE PURIFICACION Y ANALISIS

DE LOS COPOLIMEROS DE ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO



4.- ANALISIS DE RESULTADOS

El objetivo de este capítulo es correlacionar los resultados obtenidos del análisis con la estructura de los materiales y con los procesos de síntesis utilizados para cada uno de estos.

La temperatura de transición vítrea al ocurrir en un intervalo muy amplio de temperaturas, se suele reportar por dos métodos:

El primero (figura 6) se conoce como el método de las líneas tangentes y consiste en: a) trazar una recta tangente a la línea base, b) trazar otra línea tangente donde la línea base experimenta el cambio de pendiente c) el punto donde las líneas se intersectan es entonces la T_g . (17 , 21)

El segundo (figura 7) método llamado el punto $\frac{1}{2}\Delta C_p$ considera la temperatura de transición vítrea como el punto medio de la recta entre las rectas que conforman la línea base antes y después (donde la línea base regresa a su condición horizontal) de la transición vítrea. (17 , 21)

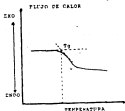
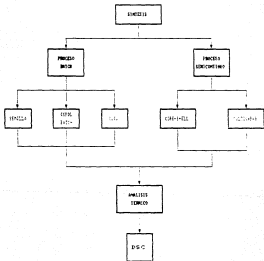


Fig. 6



Fig. 7

ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO DE SINTESIS
Y ANALISIS DE LOS COPOLIMEROS DE
ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO



CLAVE	PROCESO DE POLIMERIZACION	C O M P O S I C I O N E S				
		C O S E		E N E L L O		
	 BWA B BWA B BWA
CC1	COMPOSICION	00	100000	--	--	--
CC2	CONTROLADA	00	100000	--	--	--
CC3	RAYOS	00	00	--	--	--
CS1	CORR-ENELL	--	NO (ENELLAS)	00	00	--
CS2	CORR-ENELL	--	NO (ENELLAS)	00	00	--
CS3	CORR-ENELL	--	NO (ENELLAS)	00	00	--
ML1	MULTICAPAS	--	NO (ENELLAS)	00	00	00
ML2	MULTICAPAS	--	NO (ENELLAS)	00	00	00
ML3	MULTICAPAS	--	NO (ENELLAS)	00	00	00

RESULTADOS EXPERIMENTALES

MUESTRAS SIN PURIFICAR					
MUESTRA	NÚMERO DE TRANSICIONES	INICIO DE LA TRANSICIÓN ROTORA	FIN DE LA TRANSICIÓN ROTORA	INFORME DE LA TRANSICIÓN ROTORA	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN ROTORA
01	1	181	189,5	181 - 181,5	181,5
012	2	-58	5	14 - 58 = 5	+58
012	2	25	48	25 - 48	25
012	1	9	24	9 - 24	9
01	1	14	26	14 - 26	14
01	1	50	62	50 - 62	50
011	2	-34	-32	+34 - +32	+34
011	2	8	28	8 - 28	8
011	1	-37	-37	+37 - 13	+37
011	1	37	59	18 - 21	22
011	1	5	27	5 - 27	5
MUESTRAS PURIFICADAS					
011	2	17,13	18,79	17,20 - 18,79	17,20
011	2	-42	4	+42 - 4	+42
011	1	9	17	9 - 17	9
01	1	7,4	21,2	7,4 - 21,5	7,4
01	1	54	54	26 - 54	16,8
011	2	17	14,2	17 - 14,5	17
011	2	184	123	184 - 221	184
011	2	-13	-42	+13 - +42	+13
011	2	37	12	18 - 21	18
011	2	31	17	24 - 17	14

POLESTIRENO SEPIA

El primer termograma figura (9) que se analiza es el de el poliestireno "sepiella" sin purificar , en este termograma se observan dos transiciones térmicas , la primera , consiste en una evaporación de alguna sustancia comprendida en un rango de 17.0°C a 35°C , al observar la tendencia de la línea base. Se supone dada la presencia de monómero residual.

La segunda transición que presenta el termograma es una transición vítrea , con un valor de 103.5°C en la literatura se reporta un valor de 100°C (22) , este desplazamiento se puede atribuir a la presencia impurezas en el material que favorecen el incremento en el valor de la T_g .

MUESTRA	TRANSICION TERMICA	T_g $^{\circ}\text{C}$
p-Estireno sepiella no purificada	17.0 a 35.0	103.5

FIGURA 10 Resultados obtenidos para el poliestireno sepiella sin purificar.

COPOLIMEROS S-ABM/ SINTETIZADOS EN PROCESO BATCH

El siguiente par de termogramas figura (9 y 10) se refieren a un copolimero Estireno-Acrilato de Butilo con una composición de 31% de ABu y 69% de Estireno Tabla 7 , sintetizado mediante un proceso Batch corregido , mediante el cual se pretendía obtener un copolimero de composición homogénea.

El proceso se llevó a cabo poniendo a reaccionar la mezcla de monómeros , obteniéndose un material que al ser sometido al análisis presenta dos transiciones vítreas características según el comportamiento observado en la línea base, la cual sufre un cambio de pendiente y no recupera su valor original con después de la transición. De esto se puede decir que al tener dos T_g , se puede estar formando un copolimero en bloques

que tiene la particularidad de presentar grandes sucesiones del mismo monómero polimerizado, presentando regiones completas de un mismo homopolímero dentro del copolímero.

Considerando que ambos monómeros reaccionan en proporciones diferentes, si la reactividad del Estireno ($r=0.71$) es mayor que la reactividad del Acrilato de Butilo ($r=0.21$), se espera que se agote primero el Estireno y luego reaccione el Acrilato de Butilo, formando una sucesión relativamente grande de poliestireno (en el caso de ser este un proceso Batch ordinario) pero al calcular las cantidades de los comonómeros se espera que ambos monómeros se incorporen de manera constante para poder obtener el copolímero homogéneo. Sin embargo el análisis de la composición obtenida por ^{13}C RMN (Tabla II) revela la existencia de una serie de conformaciones que se obtuvieron en la síntesis de los copolímeros lo que confirma la existencia de copolímeros con una proporción de uno y de otro monómero.

Aplicando el modelo de PDR para copolímeros con las proporciones de monómero especificadas en la Tabla 7 se encontró que, la T_g esperada era de $35^{\circ}C$ para un copolímero homogéneo en composición, esto concuerda con uno de los valores encontrados ($10^{\circ}C$ y $35^{\circ}C$) como lo muestra la figura 9, probablemente el valor de $10^{\circ}C$ corresponde a una estructura más rica en Acrilato de Butilo, ya que el resto de las estructuras podrían encontrarse en poca proporción y no ser detectadas por un cambio en la capacidad calorífica (C_p).



Tabla 4.11 Datos experimentales obtenidos por RMN ^{13}C de la composición de las triadas encontradas en el análisis del copolímero S-ABU sintetizado por método Batch (12).

Con respecto a la variación de la T_g , se explica en términos de las impurezas presentes en el material, se observa un desplazamiento considerable en el intervalo donde se encuentra la transición vítrea así como un incremento en el tamaño del rango para este caso (Tabla 12).

MUESTRA	INTERVALO	
Purificada	9.4	25.4
En purificador	18.7	26.0

Tabla 12 Muestra el efecto de , la presencia de impurezas sobre el intervalo de T_g en la muestra B3.

En la muestra impura, también se puede observar un efecto de relajación, causado por esfuerzos residuales presentes en la película polimérica, los cuales son liberados por efectos del incremento en la temperatura figura 10.

COPOLIMÉROS S-ABU SINTETIZADOS MEDIANTE UN PROCESO DE COMPOSICIÓN CONTROLADA (CC)

Las figuras 11 y 12 muestran el comportamiento de un copolímero sintetizado por un proceso de composición controlada (CC) correlacionando el método de síntesis utilizado, con los resultados obtenidos de los termogramas se observó que ambos presentan los mismos eventos térmicos (transiciones) el comportamiento se puede explicar en función de los métodos de síntesis y de la composición inicial de monómeros de la siguiente manera, se hizo reaccionar una mezcla controlada de monómeros la cual fue seguida lo largo de la reacción por cromatografía de gases de monómero resonante hasta completar la polimerización. Los resultados del análisis se observan en la tabla 13.

CASO	TRANSICION VITREA	T _{g1}	T _{g2}
Sin purificar	-48 a -4 °C	-48	
	-18 a 48 °C		-18
Purificada	-45 a -19 °C	-45	
	18.5 a 18.5 °C		18.5

TABLA 13 Muestra los intervalos de las transiciones para copolímeros del tipo composición controlada (CCI).

Los datos de la tabla 13 muestran dos temperaturas de transición vítrea (T_g), lo que hace pensar en la formación de un copolímero con una gran proporción de AB.

Los termogramas (figuras 13 y 14) también muestran un copolímero sintetizado por el método de composición controlada, pero con la diferencia que la composición fue variada a 55 % de (AB) y 45 % de (S) en ambos se encontró una sola transición vítrea cuyos intervalos fueron de 4 °C hasta 17.4 °C para el "purificado" y 10 °C hasta 23.5 °C cuando se trata del caso "sin purificar" con lo anterior se observa que al disminuir sustancialmente la composición (AB) inicial e incrementar la proporción de (S) durante la polimerización se obtiene una sola T_g, que nos habla de la formación de un copolímero homogéneo en composición. (Tabla 14)

Utilizando la ecuación de FOE y las proporciones de monómero utilizadas se obtiene un valor de T_g de 2.4 °C que se ajusta bastante al valor encontrado en el termograma. De acuerdo con el análisis de RMN ¹³C la secuencia de triadas con mayor proporción son las siguientes: AB-S-AB y S-AB-S, estas dos triadas aparentemente se encuentran casi en la misma proporción, lo cual apoya la idea de una mejor incorporación de los comonómeros en el polímero.

Caso	Transición vítrea	T _g
Purificado	4 a 17,4 °C	4 °C
Sin purificar	8 a 22,8 °C	8 °C

Tabla 14 Muestra las temperaturas de transición vítrea para ambos casos (purificado y no purificado) del copolímero de S-ABU sintetizado por composición controlada.

COPOLÍMEROS CORE - SHELL (CS)

Los copolímeros sintetizados por un proceso de múltiples etapas (2 etapas) donde la primera consiste en la formación del núcleo (Core) de un homopolímero y la segunda consiste en , la formación de una segunda capa de copolímero (Shell) , se conocen como , copolímeros Core-Shell (nucleación) figura 15 . Con tal motivo se lleva a cabo una polimerización con este característico a fin de obtener un copolímero Core-Shell con una composición de 10 % de Estireno en el núcleo y 77 % Abu 13 % de Estireno en la coraza. Estos copolímeros presentan un comportamiento característico por la estructura formada , las figuras 16 y 17 muestran este comportamiento cuando se les somete al efecto de la temperatura durante un análisis térmico por DSC , en este caso se esperaban dos valores de T_g: Una correspondiente a la semilla de poliestireno en 100 °C y otra correspondiente al copolímero del Shell formado. La figura 18 muestra dos valores de T_g uno en 100 °C correspondiente al 10 % de poliestireno de la semilla y otro valor en 10 °C correspondiente al copolímero del Shell , el cálculo de la T_g que predice la ecuación de Fox para esa composición en el polímero es de 12 °C , que se ajusta al valor experimental encontrado.

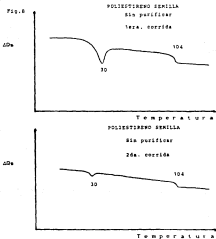
**COPOLIMEROS MULTICAPAS
(ML)**

En el caso de los copolimeros multicapas (figura 18) , se esperaba la aparición de tres valores de T_g: La primera correspondiente a la semilla de poliestireno 10 % , la segunda para el primer Shell con una composición de 47 % ABu y 13 % de S , y la tercera que corresponde a la última capa de poliacrilato de butilo (fase elastomérica) con 10 % de ABu. Muestra un cambio en la línea base muy grande entre -48 °C y -20 °C. Utilizando la ecuación de PDE para el Shell formado en la segunda etapa es de -32 °C. También aparece otra transición a 56 °C la cual no corresponde a ninguna de las transiciones esperadas. De acuerdo con los datos de RMN ¹³C se sugiere la existencia de las siguientes estructuras: S-S-S , ABu-S-ABu , S-ABu-S , S-S-ABu , ABu-ABu-ABu que puedan contemplar las contribuciones respectivas a este intervalo de temperaturas en la región vítrea.

Es importante hacer notar que a los copolimeros obtenidos por varias etapas , Core-Shell y Multicapas cuando se les hacía una segunda corrida en el análisis , estos en la mayoría de los casos no presentaban las mismas transiciones , lo cual hace pensar que , este tipo de copolimeros sean sensibles al análisis térmico. Figura 19 y 20

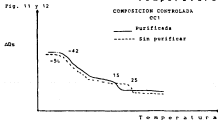
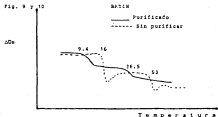
TERMOGRAMAS

COPOLÍMEROS ESTIRO 3 / ACRILATO DE BUTILO



TERMOGRAMAS

CONDICIONES CONTROLADAS / ACRILATO DE BUTILO



TERMOGRAMAS

COPOLIMÉROS ESTIRENO / ACRILATO DE BU LIG

Fig. 13 y 14

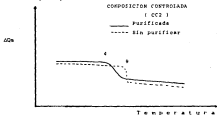
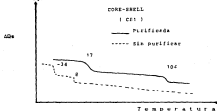


Fig. 14



TERMÓGRAMAS

COPOLÍMEROS ESTIRENO / ACRILATO DE BUTILO

Fig. 17 y 18

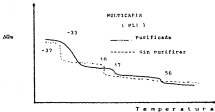


Fig. 19 y 20



5- CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo fue correlacionar la estructura de los polímeros sintetizados en los procesos composición controlada (CC) y por múltiples etapas (CE y ME), con los resultados obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido utilizando la temperatura de transición vítrea (T_g) como criterio principal en este análisis.

En principio las muestras CC1, CC2 y B implicaron procesos en los cuales se controlaron las cantidades de los comonómeros participantes de modo tal que permitiera la formación de copolímeros homogéneos en composición, para esto se consideró la naturaleza reactiva de ambos monómeros siendo el más reactivo el Estireno y el menos reactivo el Acrilato de Butilo. La síntesis de copolímeros homogéneos fue alcanzada en parte en virtud de que las evidencias encontradas por DSC demuestran la existencia de dos temperaturas de transición vítrea (T_g) en las muestras CC1 y B (Batch isotrópico) oponiéndose a lo esperado, la explicación a este fenómeno puede estar en que al tener el ABut una menor reactividad se incorpora al polímero con una frecuencia menor que la del Estireno formando secciones en las cuales la proporción de Estireno es muy alta, donde también pueden existir secciones de la cadena con una composición más rica en ABut cuando la concentración de este monómero es significativamente mayor que la del Estireno ó sea al final de la reacción. En la muestra CC2 se observó una sola T_g lo que significa la posible formación del copolímero homogéneo con lo cual se confirma la hipótesis de que "un copolímero homogéneo, al igual que un homopolímero presentan una sola T_g ". Por otra parte los copolímeros Core-Shell y los multicapas (3 capas) ceden dentro del proceso de síntesis de múltiples etapas cuyo objetivo fue la síntesis de copolímeros que incorporaran una interfase capaz de mantener la afinidad en dos polímeros que son incompatibles en secciones físicas, en ambos casos se observaron dos T_g 's para los copolímeros Core-Shell y tres T_g 's para los multicapas que evidencian la existencia

estructuras de copolímeros que al ser analizadas presentan los valores correspondientes de T_g como función de la composición de estos.

De lo anterior se concluye que el método de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es adecuado como un criterio de homogeneidad ó no homogeneidad en el copolímero , de acuerdo con lo encontrado en los copolímeros sintetizados por los procesos con Composición Controlada y Batch se puede distinguir entre el copolímero homogéneo y el que no lo es según el número y características de las T_g's encontradas , el método resulta poderoso también al asunto de detectar un cambio en la fase de los copolímeros , por ejemplo , los copolímeros sintetizados por Múltiples Etapas (Core-Shell y Multicapas) en los cuales se detectaron el número de T_g's correspondientes a cada fase existente (núcleo de poliestireno , interfase de copolímero S-ABu y fase elastomérica).

SUGERENCIAS

Durante el desarrollo de la parte experimental del presente trabajo se observaron una serie de comportamientos que presentó la muestra al ser analizada , estos comportamientos se refieren básicamente a la respuesta que presentan las muestras cuando cambia su morfología , para algunos casos se tuvieron polvos finamente divididos con una gran proporción de Estireno , mientras que para otros se tuvo una muestra con una composición rica en Acrilato de Butilo lo que provoca que estas muestras tuvieran un comportamiento muy viscoso y pegajoso , lo recomendable para estos casos es , pasar a cada una de estas muestras por una pulverización moliendo la muestra " en frío " adicionando una pequeña cantidad de Nitrógeno líquido , con lo que se obtiene una pulverización casi homogénea.

Otro factor muy importante fue el tamaño , peso y dimensiones de la muestra , se observó que para muestras grandes y poco pulverizadas la respuesta del aparato se ve alterada por inconsistencias en la línea base del termograma (línea sustrada)

, se recomienda para estos casos utilizar muestras pulverizadas o bien la formación de una película , que mantenga perfecto contacto con el porta muestras , para cada una de estas muestras se recomienda un peso de 5 a 30 mg , siendo el más óptimo el de 10 mg.

Se recomienda para estudios posteriores , se trabaje más con el valor cuantitativo en el cambio del C_p para correlacionarlo con la cantidad de material involucrado y por tanto con su estructura.

También se observó la relación que existe con la presencia de impurezas , lo cual causa un cambio en el comportamiento en la temperatura de transición vítrea (T_g) ya sea abatiéndola o incrementándola , por lo tanto , se recomienda la purificación de cada muestra para trabajos analíticos.

Con el fin de dar validez al método se recomienda el uso alternó de otro método analítico capaz de detectar transiciones térmicas -se sugiere el uso del analizador de propiedades dinámico mecánicas DMA y la corroboración de la estructura mediante la microscopía de transmisión convencional HET -.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Adams, F.W., "Fisicoquímica"
Fondo educativo Intereamericano, Mexico, 1980.
- (2) Blazell, A., "Thermal Analysis"
Van Nostrand-Reinhold, London, 1974.
- (3) Billmeyer, F., "Ciencia de los polímeros"
Reverte, Barcelona, 1984.
- (4) Brennan, W.P., "Thermal Analysis Application Study"
7, Perkin Elmer Corp., (1973).
- (5) Brennan, W.P., "Op. Cit. #14, Perkin Elmer Corp., (1974).
- (6) Brennan, W.P., "Op. Cit. #15, Perkin Elmer Corp., (1974).
- (7) Bueche, F., "Physical Properties Of Polymers"
John Wiley and Sons, N.Y., 1973.
- (8) Castellón, S.H., "Fisicoquímica"
Fondo educativo Intereamericano, Mexico, 1982.
- (9) Cavaille, J.Y., "Some Aspects of Physical Behavior of
Polymeric Materials" (provisional document)
- (10) Collins, E.A., "Experiments In Polymer Science"
Wiley-Interscience, N.Y., 1973.
- (11) Cruz, E.A., "Comportamiento térmico de copolímeros al azar. Estudio
de los sistemas: AC-MA, EA-MA, EA-DA, EA-S, EA-AA,
BOMA, S-MA. "
TESIS DE MAESTRÍA, FD-UNAM, Mexico, 1982.
- (12) Cruz-Rivera, A. et. al., "Polymer", 30, 1872, (1989).

- 1 13) Chiu, J.; *Anal. Chem.*, **34**, 1841, (1962).
- 1 14) Chiu, J.; "Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis"
Marcel Dekker, N.Y., 1974.
- 1 15) DiMarzio, E.A. and Gibbs, J.A.; *J. Polymer Sci.* **40**, 121, (1959).
- 1 16) Díver, M.; "Ciencia y tecnología de los plásticos"
C.E.C.S.A., México, 1982.
- 1 17) Dupont de Nemours & Co.; "Operator's Manual 7900 computer/
thermalAnalyzer System"
Concord place Guillen Building Wilmington.
- 1 18) Fox, T.G. and Flory ; *J. Appl. Phys.* **21**, 581, (1950).
- 1 19) Gibbs J.A. et al ; *J. Chem Phys.* **25**, 185, (1956).
- 1 20) Levine, I.H.; "Fisicoquímica"
McGraw-Hill, Bogotá, 1981.
- 1 21) Mackenzie, R.C.; "Differential Thermal Analysis"
Academic Press, London, 1972.
- 1 22) Mark, H.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"
John Wiley & Sons, N.Y., 1988.
- 1 23) Pastor, J.; "Síntesis y caracterización de un terpolímero
homogéneo de Estireno / Metil metacrilato / Acrilato de
butilo en emulsion ; TESIS DE LIC. (U.N.A.M.) (1990).
- 1 24) Portilla, R.; *Rev. Soc. Quím. Mex.*, **21**, 337, (1977).
- 1 25) Portilla, R.; *Rev. Soc. Quím. Mex.*, **29**, 141, (1985).
- 1 26) Repek, J.; "Experimental Methods in Polymer Chemistry"

John Wiley & sons, N. Y., 1980.

- (27) Rodriguez, F., "Principios de sistemas polimericos"
Manual Moderno, Mexico, 1982.
- (28) Sanchez, M. A., " Caracterizacion de polimeros por analisis
termico " ; Por publicar.
- (29) Schwartz, B. & Reszai, F., "Dictionary of Plastics"
Georg Olms LTD, London, 1964.
- (30) Turi, E. A., "Thermal Characterization Of Polymeric Materials"
Academic Press, Orlando, 1982.
- (31) Van Dorel, B. M., " Properties Of Polymers "
Elsevier, Amsterdam, 1986.
- (32) Mandlart, W. W., "Thermal Methods Of Analysis"
Wiley-Interscience, N. Y., 1974.
- (33) Willard, H., "Metodos instrumentales de analisis"
C.E. C.S.A., Mexico, 1981.
- (34) Williams, et al ; J. Chem Phys. ; 25, 185, (1956).

A N E X O I

SINTESIS DE LOS COPOLINEROS ESTIRENO - ACRILATO DE BUTILO

1.-PREPARACION DE LOS LATES.

El propósito principal de el trabajo " Copolimeros en emulsion Saccaro / Acrilato de Butilo , relacion Estructura-Propiedades " (1) fue proveer informacion referente al efecto de la morfologia de las particulas sobre las propiedades termicas y mecanicas de los diferentes copolimeros sintetizados.

La polimerizacion de estos copolimeros se lleva a cabo en emulsion con la presencia de una mezcla de emulsificantes (sacosa) NABO + Benzoni 22n) y Persulfato de potasio (Sulfide) como iniciador , ademas se utilizo una mezcla de tres diferentes composiciones de estos comonomeros : 25/75 , 50/50 , 75/25 . las reacciones se realizaron en procesos: composicion controlada , semi-continuo (Core-Shell) y (Multicapas). De donde se obtuvieron tres series de lates , cada una con las composiciones de acuerdo con los procesos de polimerizacion. (1)

2.-LOS METODOS.

Composicion controlada (CC):Esta copolimerizacion se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla calculada de los comonomeros , el monomero menos reactivo ABu (mó.21) y el más reactivo Estireno (mó.71) se verifico la cantidad de monomero reaccionado por cromatografía de gases , con el fin de estimar la fraccion de ABu que no polimerizo.

Coagulación Core-Shell (CS). Esta coagulación consistió en dos etapas, en la primera se sintetizó una "semilla" o núcleo de poliestireno llegando a obtener el 100% de conversión, y la segunda etapa, donde se suministra la cantidad de los comonomeros previamente calculadas, que se iniciaron reaccionar para la formación del Shell.

Polymerización Multicapa (PM). Este caso se ejecuto de modo similar al de los dos anteriores con solo dos diferencias: la mezcla de comonomeros fue más rica en Estireno en la segunda capa, y posteriormente se introdujo una tercera capa de ABu puro en el tercer paso, con el fin de que, la composición global fuera similar a la de la "coraza" del segundo caso (CS). (12)

Partículas Estructuradas

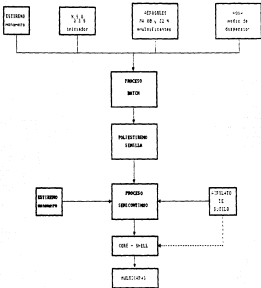


Core Shell



Tri-Capa

SINTESIS DE COPOLIMEROS



ANEXO II 197

RESUMEN

FACTORES QUE AFECTAN EL VALOR DE LA T_g

FAVORECEN EL INCREMENTO DE T_g

rigidez en la cadena
 incremento en la polaridad
 cadenas laterales voluminosas
 o rígidas
 aumento en el peso molecular
 aumento en la energía cohesiva
 entrecruzamiento

FAVORECEN EL DECREMENTO DE T_g

flexibilidad en la cadena
 aumento en la simetría
 cadenas laterales flexibles
 adición de diluyentes ó
 plastificantes
 aumento en la tacticidad
 ramificaciones

EFECTOS DE LA ESTRUCTURA DEL POLÍMERO SOBRE LA T_g

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES	EFECTOS GENERALES	T_g	EJEMPLO $^{\circ}C$
isotacticismo	barreras de energía rot. menores	disminuye	metil. acríl. iso: 511
sindiotacticismo	barreras de energía rot. mayores	ausenta	sin: 378 atactico: 378

reticulacion	se unen las moléculas y decrece el vol. libre	aumenta	p-estireno de butilo
cristalinidad	amorfo	disminuye	p-etileno baja dens.
	cristalino	aumenta	alta dens.
peso molecular	bajas	disminuye	p-estireno n=3000 316
	altas	aumenta	n=300000 373
	muy altas	independ.	n=1000000 373

EFFECTOS ESTRUCTURALES

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES	EFFECTOS GENERALES	T _g	EJEMPLO °C
flexibilidad de la cadena lineal	bajas fuerzas intermoleculares facilidad para mover segmentos moleculares	baja	p-etileno 153 p-oximetileno 188 p-propileno 255
rigidez de la cadena lineal	decrece la mov. de los segmentos moleculares	alta	p-tereftalato 343 p-carbonato 423
grupos polares	aumentan fuerzas intermol., se red. el vol. libre	aumenta	p-butadieno 188 p-isopreno 198 p-cloropreno 283 p-propileno 255 pvc 350 p-acrilonitrilo 374

grupos sust.
rígidos y vol.

Inhiben la
rotación de los
segmentos
de la cadena

susenta

p-estireno
373
p-oxetil
estireno
448

grupos sust.
flexibles

mantienen las
cadenas separadas
liberan el mov.

diseñ.

propileno
388
metacato de
vinilo
308
metacato de
butilo
277

disminución en
el vol.de la
ramificación

disminuye el
volumen libre

susenta