

00579

2

2c)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

COPOLIMEROS N-FENILMALEIMIDA- ALFA-METILESTIRENO: SINTESIS Y CARACTERIZACION

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
(INGENIERIA DE PROCESOS)

P R E S E N T A
FERNANDO LUNA CANUT
MEXICO, D. F. 1992



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 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.

	Pag.
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	5
 CAPITULO I: MARCO TEORICO	
Marco Teorico	7
I.1.- Sistemas de Polimerización	8
I.2.- Copolimerización Vía Radicales Libres	11
I.3.- Copolimerización Alternada	15
I.4.- Determinación de las Relaciones de Reactividad ...	17
I.5.- Análisis Térmico	19
I.6.- Modelos para Predecir Tg	24
 CAPITULO II: TECNICAS EXPERIMENTALES.	
Técnicas Experimentales	28
II.1.- Reactivos	29
II.2.- Reactores	32
II.3.- Técnicas de Caracterización	33

	Pag.
CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION.	
Resultados y Discusión	40
III.1.- Efecto del Proceso de Síntesis	41
III.2.- Reacciones de Transferencia	54
III.3.- Efecto de la Composición de Mezcla Inicial	56
III.4.- Efecto de la Temperatura	66
III.5.- Efecto del Tipo y Concentración del Iniciador ..	71
III.6.- Temperaturas de Transición Vitrreas	76
CONCLUSIONES	79
BIBLIOGRAFIA	83

INTRODUCCION

Los materiales de alto desempeño térmico son aquellos que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 130°C. Estos materiales se requieren para la sustitución de metales, cerámica, plásticos y materiales compuestos para una gran variedad de aplicaciones en la industria electrónica, de computación, enseres domésticos, automotriz, aeroespacial y petrolera. El requerimiento común es la estabilidad a elevadas temperaturas durante la fabricación de los componentes (soldadura) o durante su vida útil (partes en el interior del cofre de un automóvil).

El α -Metilestireno se obtiene principalmente como un subproducto de poco valor comercial en los procesos de reacción de cumeno a fenol. Sin embargo, este monómero es capaz de formar polímeros con una elevada temperatura de transición vítrea. Por otra parte, en la literatura se ha reportado la copolimerización de N-arilmaleimidias con diferentes donadores de electrones y se ha demostrado que se obtienen copolímeros con excelente estabilidad térmica, particularmente cuando se usa la N-Fenilmalimida. Sin embargo, no se han realizado esfuerzos importantes por polimerizar al α MS aunque se sabe que copolimeriza con anhídrido maleico. La síntesis del copolímero α MS-NPM se reporta pero a conversiones menores del 50%.

Los escasos intentos que se han hecho para obtener este copolímero se deben a la presencia de graves problemas en la reacción por radicales libres, ya que la velocidad de reacción que se obtiene para este sistema es muy baja, la solubilidad de la NPM en α MS es pobre y se presentan diversos problemas en la manipulación y

purificación del copolímero.

Este trabajo pretende estudiar la influencia de la variación de parámetros de reacción tales como temperatura, tipo y concentración de iniciador y composición de mezcla inicial, así como observar el impacto del proceso de síntesis en el rendimiento y composición final del producto.

En el primer capítulo se exponen conceptos básicos que constituyen el fundamento teórico para el desarrollo experimental y para la discusión de los resultados experimentales.

En el segundo capítulo se presentan los reactivos utilizados así como sus características, los reactores que se utilizaron en el desarrollo experimental y las técnicas de caracterización que se emplearon para determinar la composición del copolímero, peso molecular y temperatura de transición vítrea de éstos.

En el tercer capítulo se muestran diversas reacciones realizadas en solución, emulsión y suspensión, efectuadas en un reactor por lotes con las que se ha estudiado el efecto de la variación de parámetros experimentales como composición de alimentación, tipo de iniciador, temperatura y concentración de iniciador. Esta experimentación ha permitido estimar las constantes de transferencia al solvente a tres temperaturas distintas y también permitió obtener las relaciones de reactividad. Haciendo uso del modelo terminal se calcularon las curvas de composición global y composición instantánea en función de la conversión y por último, se comparan los resultados experimentales de temperatura de transición vítrea con los valores obtenidos con varios

INTRODUCCION.

modelos teóricos y se demuestra que el modelo que mejor reproduce los datos experimentales es el modelo de Fox.

OBJETIVOS.

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

- Conocer el mecanismo fundamental para obtener materiales que presenten una elevada estabilidad térmica.
- Demostrar la factibilidad de síntesis del copolímero α -Metilestireno N-Fenilmaleimida a conversiones mayores del 90%.
- Obtener mediante distintos procesos de síntesis copolímeros a partir de α -Metilestireno y N-Fenilmaleimida y cuantificar el efecto que tienen los procesos de síntesis en las propiedades del copolímero.
- Estudiar la influencia de la variación de parámetros de la polimerización en solución en la síntesis del copolímero α MS-NPM tales como temperatura, tipo y concentración de iniciador y composición de mezcla inicial.
- Calcular las relaciones de reactividad para este sistema a las condiciones de trabajo y compararlas con las reportadas en la literatura.
- Caracterizar los materiales obtenidos y contrastar los resultados experimentales con los resultados obtenidos a través de modelos teóricos.

MARCO TEORICO.

I.1.- Sistemas de Polimerización.

I.1.1.- Polimerización en solución⁽¹⁾:

En este tipo de sistemas el monómero, el polímero y el iniciador son solubles en el disolvente y el proceso es homogéneo. La viscosidad del medio de reacción se incrementa conforme avanza la reacción pero no en forma tan notable como sucede en la polimerización en masa en la cual no existe el solvente. Los solventes más comunes son: benceno, tolueno, ciclohexano, heptano y agua.

La mayor desventaja de este sistema de polimerización es eliminar, separar o recuperar al solvente y monómero residual del polímero. La ventaja sobre la polimerización en masa consiste en una mayor facilidad para la transferencia de calor del seno de la reacción al medio de enfriamiento o calentamiento según sea el caso y por ende mayores conversiones cuando ésta se ve limitada por el efecto vítreo en la obtención de polímeros de elevada temperatura de transición vítreo.

I.1.2.- Polimerización en Suspensión⁽²⁾:

En este proceso, los monómeros, que deben ser relativamente insolubles en agua, se dispersan en forma de gotas gracias a una agitación vigorosa la cual se mantiene a lo largo de la polimerización y se produce el polímero en forma de una dispersión de sólidos en agua. El iniciador es soluble en los monómeros y no en la fase acuosa como sucede en la polimerización en emulsión.

La mayor dificultad de este proceso de polimerización es la formación de una dispersión lo más uniforme posible de gotas de monómeros en la fase acuosa y la prevención de la coalescencia de las partículas pegajosas durante la polimerización, para lo cual se requiere del empleo de un agente de suspensión del tipo coloide protector como se menciona posteriormente.

Típicamente se obtienen partículas con un diametro que van de 10 μ m a 5mm, además la polimerización en suspensión generalmente requiere de sustancias conocidas como agentes de suspensión. Estas sustancias previenen la coalescencia de las gotas de monómeros y la adhesión de las partículas parcialmente polimerizadas gracias a ellos, las partículas que se producen tienen forma esférica que es como las gotas de monómero se dispersan en agua.

Una dispersión se puede definir como un sistema heterogéneo que consiste en al menos un líquido inmiscible íntimamente disperso en otro en forma de gotas⁽³⁾. Mientras que en una emulsión, la estabilidad se mantiene durante largos periodos de tiempo, las

suspensiones se consideran dispersiones inestables que en ausencia de agitación coalescen y se separan en dos fases distintas.

Durante la polimerización en suspensión, las gotas de monómero tienden a permanecer en una dispersión estable hasta que se alcanza una conversión del 30%, en este momento las partículas se vuelven pegajosas y se empiezan a agregar. El agente de suspensión forma una capa alrededor de la gota-partícula, de esta manera se previene la coalescencia y la aglomeración mediante un mecanismo análogo a la estabilización estérica.

I.1.3.- Polimerización en emulsión⁽⁴⁾:

La polimerización en emulsión implica la emulsificación de monómeros, insolubles en agua, en un medio acuoso usando un tensoactivo produciendo una dispersión de partículas de polímero en agua. El tamaño de partícula típico que se obtiene en este tipo de polimerización va de 0.1 a 0.3 μm .

La polimerización en emulsión se puede dividir en tres: nucleación, crecimiento de las partículas y agotamiento de monómeros. En la primera etapa el número de partículas que se forman depende del tipo y de la concentración del tensoactivo, de la velocidad de generación de radicales y otros parámetros.

La sucesión de eventos durante la polimerización, de acuerdo con la teoría de nucleación micelar en emulsión es la siguiente: Los radicales se generan en la fase acuosa y entran en las micelas que contienen monómero para iniciar la reacción y pasan a formar

partículas de polímero hinchadas con el monómero. Solamente una de cada 100-1000 micelas captura un radical. La etapa de nucleación termina con la desaparición de las micelas y comienza la etapa de crecimiento. Las gotas de monómero actúan como bodega de monómero, alimentando de éste a las partículas mediante un mecanismo de difusión. Hacia el final de la polimerización las gotas de monómero desaparecen y para continuar la reacción se consume el monómero presente dentro de la partícula. Conversiones finales cercanas al 100% son comunes en este sistema de polimerización.

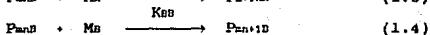
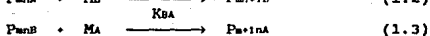
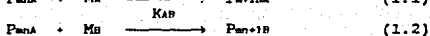
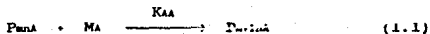
Dentro de las ventajas de este sistema se pueden contar las siguientes: se tiene un mejor control del proceso, de los problemas de transferencia de calor y los cambios en la viscosidad son muy pequeños, el producto con frecuencia se puede utilizar directamente sin necesidad de separar el polímero del agua (pinturas, recubrimientos, etc.).

I.2.- Copolimerización vía radicales libres⁽⁵⁾.

La copolimerización permite la síntesis de una variedad muy grande de polímeros y se usa frecuentemente para obtener un mejor conjunto de propiedades para aplicaciones comerciales.

La copolimerización consiste en que uno o dos tipos de monómeros se añadan al centro activo, localizado en la cadena polimérica en crecimiento.

Aunque la reactividad de un monómero en una copolimerización no se puede predecir a partir de su comportamiento en la homopolimerización, el modelo llamado terminal puede predecir, con cierto grado de error, la microestructura del copolímero y en algunos casos la velocidad de consumo de los monómeros. En otros casos será necesario el uso de modelos más sofisticados para predecir detalles en la microestructura de la cadena polimérica. La hipótesis básica del modelo terminal consiste en considerar que la reactividad del centro activo depende solamente de la última unidad monomérica de la cadena, por tanto, para una copolimerización binaria, la microestructura de la cadena y el consumo de monómeros está descrito por solamente cuatro reacciones de propagación. Cabe mencionar que la cadena debe ser suficientemente larga para asegurar que el consumo de monómero en reacciones laterales sea despreciable (suposición de la cadena larga).



donde P_{m+n} es una cadena viva con m unidades del monómero A (M_A) y n unidades del monómero B (M_B) y con el centro activo localizado en el monómero terminal A.

Las velocidades de desaparición de los monómeros son:

$$-\frac{dM_A}{dt} = K_{AA}[M_A^*][M_A] + K_{BA}[M_B^*][M_A] \quad (1.5)$$

$$-\frac{dM_B}{dt} = K_{AB}[M_A^*][M_B] + K_{BB}[M_B^*][M_B] \quad (1.6)$$

Haciendo uso de la suposición del estado estacionario, es decir, que las velocidades de reacción cruzadas son iguales y haciendo la manipulación algebraica adecuada, se puede llegar a la ecuación de copolimerización:

$$\frac{dM_A}{dM_B} = \frac{M_A}{M_B} * \frac{r_A M_A + M_B}{M_A + r_B M_B} \quad (1.7)$$

en donde r_A , r_B son las llamadas relaciones de reactividad y se definen como:

$$r_A = \frac{K_{AA}}{K_{AB}} \quad (1.8)$$

$$r_B = \frac{K_{BB}}{K_{BA}} \quad (1.9)$$

donde K_i son las constantes de velocidad de propagación.

dM_A/dM_B es la relación molar de los monómeros en el copolímero.

M_A , M_B es la concentración molar de los monómeros en la alimentación.

La ecuación de copolimerización se puede expresar en términos de fracción mol en lugar de concentración. Si f_A y f_B son la fracción mol de los monómeros en la alimentación, entonces:

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (1.10)$$

donde F_A , F_B son la fracción mol de los monómeros en el copolímero.

Generalmente en una copolimerización, la composición del copolímero no corresponde a la composición de alimentación, esto se debe a que los monómeros presentan distintas tendencias a reaccionar dependiendo del comonómero con que reaccionen. Pero en el caso en que dichas composiciones sean iguales, entonces se trata de una copolimerización azeotrópica.

Dependiendo de los valores numéricos de las relaciones de reactividad, se pueden tener distintos tipos de comportamiento en la copolimerización:

a) $r_1 r_2 = 1$.

Se llama copolimerización ideal y significa que las dos especies propagantes M_1^* y M_2^* tienen la misma preferencia a reaccionar con uno u otro de los dos monómeros.

b) $r_1 r_2 = 0$.

Este tipo de comportamiento se conoce como polimerización alternada. Bajo estas circunstancias, los monómeros se añaden en cantidades equimolares en un arreglo alternado a la cadena polimérica. El copolímero siempre tiene la misma estructura independientemente de la composición de alimentación. Conforme el producto $r_1 r_2$ tienda a cero, se incrementa la tendencia a la

alternancia.

Es importante hacer hincapié en el hecho práctico que cuando $r_1 r_2$ es muy pequeño la tendencia a la alternancia es muy grande y que el intervalo de composiciones de copolímero que se pueden obtener es limitado.

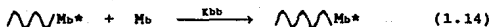
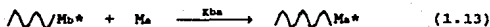
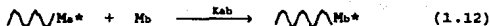
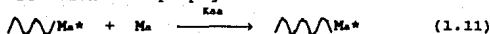
c) $r_1 > 1, r_2 > 1$.

Quando se tiene este caso, la tendencia es a formar bloques de ambos monómeros en la cadena. El caso extremo corresponde a la homopolimerización simultánea de los dos monómeros y no se ha observado excepto en uno o dos sistemas⁽⁵⁾.

I.3.- Copolimerización Alternada.

Quando dos monómeros copolimerizan, la composición del producto es diferente a la composición inicial de alimentación. Esto sugiere que hay factores que gobiernan la incorporación de cada monómero a la cadena en crecimiento.

Si las reacciones de propagación son:



Las constantes de velocidad de reacción se pueden expresar en términos de las relaciones de reactividad: $r_a = k_{aa}/k_{ab}$ y $r_b = k_{bb}/k_{ba}$ las cuales son una medida de la preferencia del radical terminal a agregar un monómero del mismo tipo o a agregar al otro monómero. Para obtener una estructura alternada los valores de k_{ab} y k_{ba} deben ser mucho mayores que los de k_{aa} y k_{bb} y, por tanto, r_a y r_b tenderán hacia cero. Así, para un copolímero alternado, su composición es esencialmente constante e igual a 1:1 en mol, independientemente de la composición inicial de alimentación.

Sin embargo, este no es el único criterio para determinar la tendencia a formar copolímeros alternados, también hay que tomar en cuenta efectos estéricos, la polaridad de los dobles enlaces de los comonómeros y la dificultad de éstos para producir los homopolímeros. En general, cuando en una copolimerización vía radicales libres, se involucra a un fuerte donador de electrones y a un fuerte aceptor de electrones, el copolímero resultante presentará una estructura alternada. Ejemplos típicos de estos monómeros se muestran en la tabla 1 y, por tanto, una copolimerización que involucre a un monómero de una columna con otro monómero de la otra columna, el producto obtenido presentará un alto grado de alternancia.

TABLA 1 ⁽²⁾ Monómeros Donadores y Aceptores de electrones	
Donadores Butadieno α-Metilestireno Metilmetacrilato Estireno Acetato de Vinilo Cloruro de Vinilo	Aceptores Acrilonitrilo Anhídrido Maleico Maleimida Acrilato de Metilo N-Fenilmaleimida

I.4.- Determinación de las Razones de Reactividad.

Las razones de reactividad se definen como:

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} ; r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

Estos parámetros indican la tendencia de los monómeros a copolimerizar. Un valor de r_1 menor a la unidad, implica que un radical M_1^* adicionará preferentemente al monómero M_2^* . Un valor de r de cero significaría que dicho monómero es incapaz de formar su homopolímero.

Los métodos para evaluar r_1 y r_2 involucran la determinación experimental de la composición del copolímero a muy bajas conversiones para diferentes composiciones de alimentación.

Un método para determinar razones de reactividad consiste en graficar la composición instantánea del copolímero contra la composición de alimentación y después determinar qué curva teórica se

ajusta mejor seleccionando por prueba y error a r_1 y a r_2 .

Un segundo método, conocido como método de Mayo⁽⁵⁾, consiste en reorganizar la ecuación de copolimerización de la siguiente forma:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{dM_2}{dM_1} \left(1 + \frac{r_1 M_1}{M_2} \right) - 1 \right) \quad (1.15)$$

Los datos de composición de copolímero y de alimentación se substituyen en la ecuación anterior y se grafica r_2 en función de varios valores de r_1 . Cada experimento produce una línea recta y en la intersección de las líneas para varias alimentaciones diferentes corresponde a los mejores valores de r_1 y r_2 .

El método de Fineman y Ross⁽⁵⁾ consiste en reorganizar la ecuación de copolimerización de la siguiente forma:

$$\frac{f_1(1 - 2f_1)}{F_1(1 - f_1)} = r_2 + \left(\frac{f_1^2(F_1 - 1)}{F_1(1 - f_1)^2} \right) r_1 \quad (1.16)$$

El lado izquierdo de la ecuación se grafica contra el coeficiente de r_1 para producir una línea recta con pendiente igual a r_1 y ordenada al origen igual a r_2 .

Por último, el método de Kelen-Tüdös ha demostrado ser una herramienta eficaz para determinar las relaciones de reactividad⁽⁶⁾ en sistemas de copolimerización por radicales libres. La ecuación de Kelen-Tüdös es:

$$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha})\xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (1.17)$$

donde:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

$$F = \frac{X^2}{Y} \quad G = \frac{X(Y - 1)}{Y}$$

$X = \frac{M_1}{M_2}$: relación de concentraciones molares en aliment.

$Y = \frac{dM_1}{dM_2}$: relación en mol en el copolímero.

$\alpha = (F_1 F_2)^{0.5}$: este es un parámetro que sirve para distribuir uniformemente y simétricamente los puntos entre cero y uno. F_1 y F_2 son el más grande y el más pequeño de los valores de F a partir de los valores experimentales.

Para evaluar las relaciones de reactividad se grafica η contra ξ según la ecuación de Kelen-Tüdös y se obtienen directamente r_2 y r_1 de las intersecciones en $\xi=0$ y $\xi=1$ respectivamente.

1.5.- Análisis Térmico ⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

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, elastomérico o fluido viscoso. El comportamiento mecánico de cada uno de estos estados es

diferente; a temperaturas que corresponden 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.

La temperatura de transición vítrea, T_g , se asocia a un intervalo de 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.

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, las cadenas de átomos tienen sólo movimientos vibratorios, 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 los segmentos moleculares llega a ser posible y el material se vuelve viscoelástico. Arriba de T_g , los segmentos de la cadena pueden seguir movimientos de tipo rotacional, traslacional y difusional; cuando la temperatura se eleva lo suficiente ($T_g + 100^\circ$) las moléculas se desplazan como un todo y el material se comporta como un líquido de alta viscosidad.

La determinación de la T_g de los materiales poliméricos es importante para establecer las condiciones de procesado 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. En este caso, la T_g es un criterio de la resistencia al frío del material. La T_g de un polímero amorfo que es sólido a temperatura ambiente, determina la región de temperatura arriba de la cual el polímero se ablanda, entonces la T_g es un criterio de la resistencia al calor.

De acuerdo con el valor de T_g , los polímeros se dividen en cinco clases⁽⁹⁾:

- a) Elastoméricos.- estos materiales se usan arriba de T_g con el fin de mantener una alta movilidad de los segmentos locales.
- b) Vítreos.- se usan abajo de su T_g .
- c) Pieles artificiales.- se usan en la vecindad de T_g en que son flexibles y resistentes.
- d) 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.
- e) Polímeros orientados.- estos materiales se usan a temperaturas de orden de $T_m - 100^\circ$ ya que presentan cambios en la estructura conforme la temperatura se aproxima a T_m (temperatura de fusión cristalina).

Factores que afectan a Tg**a) Peso Molecular.-**

La temperatura de transición vítrea aumenta con el peso molecular debido al aumento en la energía de interacción de la molécula en relación con sus vecinas. Entre mayor es la energía de interacción, mayor será la energía de movimiento térmico de la molécula requerido para sobrepasar las fuerzas de interacción para desplazar las moléculas. De ahí que a mayor peso molecular, mayor será la temperatura a la cual las moléculas empiezan a moverse.

A medida que la longitud de la cadena aumenta, cambia la naturaleza de sus movimientos térmicos, que se vuelven dobles de segmentos o movimientos de secciones particulares. Entonces la energía térmica requerida para el desplazamiento de tales secciones es la misma independientemente de la longitud total de la cadena. Esto significa que la transición del estado vítreo al estado elastomérico siempre ocurre en el mismo intervalo de temperatura, es decir, la temperatura de transición vítrea llega a ser independiente del peso molecular. Fox y Flory⁽¹⁰⁾ demostraron que para el poliestireno, la Tg es casi independiente del peso molecular arriba de 10^5 pero decrece rápidamente al decrecer el peso molecular abajo de dicho valor.

b) Entrecruzamiento.-

Un polímero al entrecruzarse se vuelve

incapaz de fluir, hay un aumento gradual de la rigidez del polimero. Cuando el grado de entrecruzamiento es pequeño y cuando las secciones macromoleculares entre los puntos de entrecruzamiento son grandes en relación con el tamaño de los segmentos macromoleculares, la Tg no cambia.

Cuando el grado de entrecruzamiento aumenta, la distancia entre los nodos disminuye haciendo que un segmento pierda independencia de movimiento y tenga que moverse en grupos, lo que requiere gran cantidad de energía térmica, de ahí que el valor de Tg aumenta.

c) Flexibilidad de la Cadena.-

La flexibilidad está determinada por la facilidad con la cual ocurre una rotación alrededor de un enlace. La rotación involucra superar una barrera de energía. Al decrecer la flexibilidad en la cadena, aumenta la Tg debido al 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 la Tg aumenta.

I.6.- Modelos para Predecir la Temperatura de Transición Vítrea.

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

a) Modelo de Fox⁽⁷⁾.-

Este modelo propone una relación simple para establecer la dependencia de la temperatura de transición vítrea con la composición para un copolímero. Esta relación es:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_a} + \frac{W_b}{T_b} \quad (1.18)$$

T_a y T_b representan las temperaturas absolutas de transición vítrea de cada homopolímero, W_a y W_b son las fracciones en peso en el copolímero.

b) Modelo de Gordon-Taylor⁽⁷⁾.-

Gordon y Taylor derivan una ecuación para predecir la temperatura de transición vítrea 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:

$$T_g = T_b + (T_a - T_b)W_a \quad (1.19)$$

donde T_a , T_b , W_a y W_b representan lo mismo que en el caso anterior.

c) Modelo de Barton⁽⁷⁾.-

Barton 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 transición vítrea (T_g) característicos de cada tipo de secuencia ij.

En un copolímero formado por los monómeros A y B hay cuatro secuencias de pares de unidades estructurales, las cuales pueden representarse por AA, AB, BA y BB. Di Marzo y Gibbs señalaron que la rigidez de la cadena de una secuencia AB o BA es diferente a la de la secuencia AA o BB y, entonces se debe tener en cuenta la distribución de secuencias con el fin de hacer predicciones adecuadas al valor de T_g en un copolímero cuando la fracción de secuencias AB y BA es grande⁽⁷⁾.

Barton parte de la ecuación de Gibbs y Di Marzio:

$$T_g = n'aT_a + n'bT_b \quad (1.20)$$

T_g, T_a y T_b son los valores de las temperaturas de transición vítrea del copolímero y de los homopolímeros de A y B respectivamente.

$n'a, n'b$ son las fracciones de enlaces rotables en las unidades A y B del copolímero.

Barton propone que se extienda para diferenciar las contribuciones a la T_g de todas las secuencias de diadas AA, AB, BA y BB en el copolímero:

$$T_g = n'_{aa}T_{aa} + n'_{bb}T_{bb} + (n'_{ab} + n'_{ba})T_{ba} \quad (1.21)$$

T_{aa} , T_{bb} y T_{ba} corresponden a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de A y B y a la del copolímero alternado respectivamente.

n'_{ij} es la fracción mol de enlaces rotables contenidos en la secuencia ij .

d) Modelo de Johnston⁽⁷⁾.-

Johnston demuestra que la distribución de secuencias de monómeros en copolímeros puede afectar a la T_g debido a que las interacciones por la formación de diadas AA o AB son diferentes de las que se presentan en las diadas AA o BB, por lo cual para predecir a la T_g 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 enlace pueden calcularse a partir de la composición en la alimentación de monómeros y de las relaciones de reactividad:

$$P_{aa} = \frac{r_1 \frac{1}{2}Ar}{r_1 \frac{1}{2}Ar + \frac{1}{2}Br} \quad (1.22)$$

$$P_{ab} = \frac{\frac{1}{2}Br}{r_1 \frac{1}{2}Ar + \frac{1}{2}Br} \quad (1.23)$$

$$P_{ba} = \frac{\frac{1}{2}Ar}{\frac{1}{2}Ar + r_2 \frac{1}{2}Br} \quad (1.24)$$

$$P_{bb} = \frac{r_2 \%B_r}{\%A_r + r_2 \%B_r} \quad (1.25)$$

donde $\%A_r$ y $\%B_r$ es el porcentaje en mol de A y B en la mezcla inicial de monómeros.

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

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a P_{aa}}{T_{gaa}} + \frac{W_a P_{ab} + W_b P_{ba}}{T_{gab}} + \frac{W_b P_{bb}}{T_{gbb}} \quad (1.26)$$

W_a y W_b son las fracciones peso de los monómeros A y B en el copolímero y T_{gaa} , T_{gbb} y T_{gab} corresponden a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de A y B y del copolímero alternado respectivamente.

II.1.- Reactivos.

II.1.1.- Monómeros.-

Los monómeros que se utilizaron en esta trabajo son:

- α -Metilestireno: (Aldrich Chemical Co.)

Apariencia: Líquido incoloro

Pureza: 99%

Densidad: 0.908 g/cm³

Peso Mol.: 118.18 g/mol

Pto. Ebull.: 165°

Pto. Fusión: -23.2°C

Solubilidad en agua: 0.0565 g/l

- N-Fenilmaleimida: (Nippon Sokubai Kagaku Kogyo Co.)

Apariencia: Cristales amarillos.

Pureza: 99%

Densidad: 0.55 g/cm³

Peso Mol.: 173 g/mol

Pto. Ebull.: 162°C @ 12 mm Hg

Pto. Fusión: 87°C

Solubilidad en agua: 1.1 g/l

El α -Metilestireno se mantuvo en refrigeración en frascos ámbar mientras que la n-Fenilmaleimida se mantuvo en bolsas cerradas de polietileno.

II.1.2.- Iniciadores.-

Para las reacciones en solución se utilizaron dos iniciadores: peróxido de benzoilo (BPO) y 2'2- Azo bis-2 metilbutironitrilo (AMBN), para las reacciones en suspensión, el iniciador que se utilizó fue el AMBN y para las reacciones en emulsión el iniciador fue un par redox: persulfato de potasio y metabisulfito de sodio.

a) AMBN: (Hexaquimia)

Apariencia: sólido blanco.

Pureza: 99%

Solubilidad en agua: insoluble.

b) BPO: (Aldrich Chemical Co.)

Apariencia: sólido blanco.

Pureza: 99%

Solubilidad en agua: insoluble.

c) Persulfato de Potasio: (Prod. Químicos Monterrey)

Apariencia: sólido blanco.

Pureza: 99%

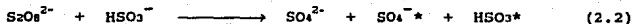
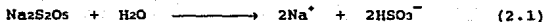
d) Metabisulfito de Sodio: (Prod. Químicos Monterrey)

Apariencia: sólido blanco.

Pureza 99.5%

El equilibrio de disociación que se ha propuesto para este par

redox es el siguiente(11):



II.1.3.- Solventes.-

Para las reacciones en solución el solvente en todas ellas fue tolueno y para las reacciones en suspensión y en emulsión el medio dispersante fue agua destilada y deionizada.

a) Tolueno: (Mallinckrodt)

Apariencia: líquido incoloro de olor característico.

Pureza: 99%

Pto. Ebullición: 110°C

Además, para las reacciones en emulsión se utilizaron los siguientes componentes:

a) Electrolito.-

El electrolito que se utilizó fue carbonato de sodio (Técnica Química S A), pureza 99%.

b) Emulsificante.-

Se utilizó como agente tensoactivo al dodecil sulfato de sodio (Sigma Chemical Co.), pureza 95%.

Para las reacciones en suspensión se utilizó como agente de suspensión al alcohol polivinílico (Aldrich Chemical Co.)

II.2.- Reactores.

Las síntesis en suspensión y en emulsión se realizaron en un reactor por lotes de vidrio de un litro de capacidad.

El reactor es enchaquetado y está provisto de mamparas en su interior. La temperatura de la chaqueta se mantiene constante mediante un baño de agua que a su vez está provisto de un termostato.

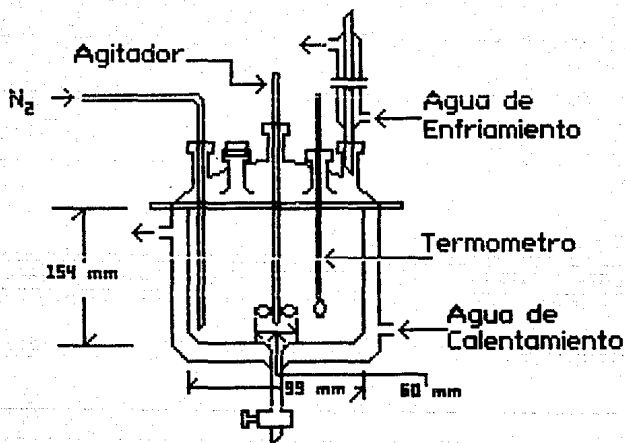
La tapa del reactor tiene cinco boquillas y la figura 2.1 es un esquema general del sistema de reacción.

Para las reacciones en solución se utilizaron matraces erlenmeyer con agitación magnética y parrilla eléctrica con termostato como medio de calentamiento. Cabe mencionar que todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

II.3.- Técnicas de Caracterización.

II.3.1.- Purificación de Polímero.-

Las muestras del reactor primero se disuelven en cloroformo, y en seguida se precipita el polímero con metanol, ligeramente acidulado con ácido clorhídrico, el precipitado se filtra al vacío. Se redisuelve el polímero obtenido en cloroformo y se reprecipita con metanol acidulado, se filtra al



Esquema General del Reactor por Lotes

Figura 2.1

vacío y el polímero resultante se seca en la estufa a 60°C durante por lo menos seis horas.

II.3.2.- Gravimetría.-

Esta técnica permite determinar la conversión a lo largo de la reacción. Para ello, la muestra del reactor se coloca en un frasco con cloroformo previamente pesado en la balanza analítica (F_{CHCl_3}), y se vuelve a pesar con la muestra del reactor (F_M). Se precipita el polímero con metanol acidulado y se filtra al vacío, el polímero se seca en la estufa durante seis horas a 60°C. El polímero seco se pesa (M_s). La diferencia de pesos junto con la proporción de sólidos permite calcular la conversión mediante:

$$X = \frac{M_s}{\%s(F_M - F_{CHCl_3})} \quad (2.3)$$

Donde: X: es la conversión.

%s: es la fracción peso de monómeros en la formulación.

II.3.3.- Espectroscopía de RMN.-

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear representa una espectroscopía de absorción. En este trabajo, los espectros de RMN H^1 se utilizaron tanto para la identificación de los productos como para conocer su composición. Los espectros fueron obtenidos en un aparato Varian modelo EM390 de 90 MHz de frecuencia y las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado sin tetrametil silano.

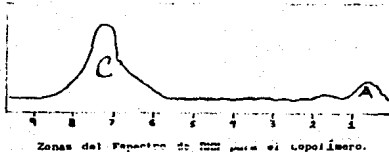
La fracción mol de α -Metilestireno y N-Fenilmaleimida en el copolímero se determina recurriendo a:

$$\alpha = A/3 \quad (2.4)$$

$$N = (C-\alpha)/5 \quad (2.5)$$

$$\%NPM = 100 / (1 + N/\alpha) \quad (2.6)$$

Donde: C es el área que corresponde a los hidrógenos del anillo bencénico de la NPM y α MS; A es el área que corresponde a los hidrógenos del grupo metilo del α MS.



En la figura 2.2a se muestra un espectro de RMN H^1 del copolímero y en la 2.2b uno correspondiente al poli(N-Fenilmaleimida), nótese en este último la ausencia de la señal en la extrema derecha (zona A).

II.3.4.- Calorimetría Diferencial de Barrido.-

Las temperaturas a las que ocurren las transiciones físicas son importantes, en calorimetría se pueden observar algunos cambios sutiles de la estructura cuando la muestra de polímero se compara con otro material que está sometido a un proceso de calentamiento pero que

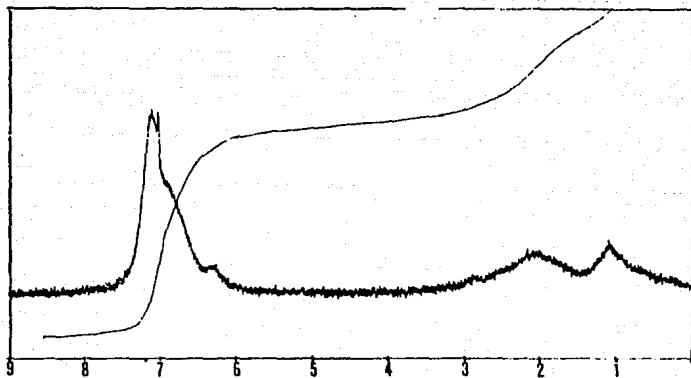


Figura 2.2a: Espectro de RMN del copolímero obtenido en emulsión. (45% en vol de NPM).

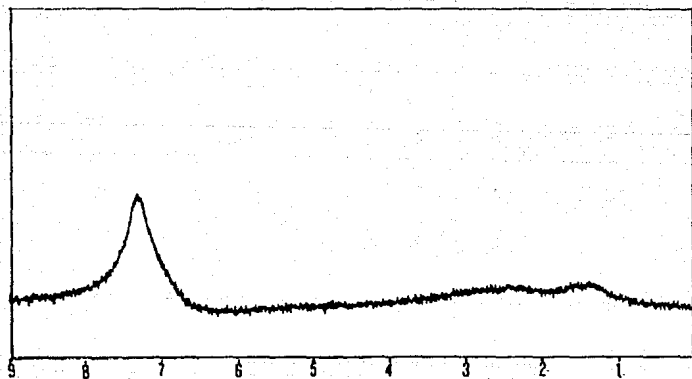


Figura 2.2b: Espectro de RMN del poli(N-Fenilmaleimida) obtenido en solución.

no sufre ninguna transición.

En DSC, se usa un sistema mecánico para proporcionar energía con una rapidez variable tanto a la muestra como a la referencia y así mantener sus temperaturas iguales. En un termograma se representa la variación de la energía que se proporciona contra la temperatura media. La temperatura de transición vítrea se da cuando comienza el movimiento de los segmentos del polímero. El análisis se realizó en un calorímetro Dupont modelo 9900, las muestras se analizaron desde temperatura ambiente hasta -300°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. con flujo de nitrógeno.

La figura 2.3 consiste en un ejemplo de los termogramas obtenidos.

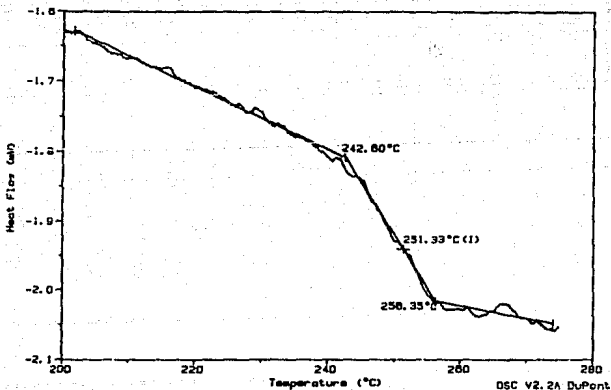


Figura 2.3: Termograma de DSC para el conolímero obtenido en solución. (48% en mol de NPM).

II.3.5.- Cromatografía de Permeación en Gel.-

La cromatografía de permeación en gel es uno de los mejores métodos disponibles para la evaluación rápida de las distribuciones de pesos moleculares⁽¹²⁾. Esta técnica es un método fraccionario en el que se logra una separación gracias a un tamizado molecular que hace un material microporoso que tiene una distribución de tamaño de poro que abarca la mayoría de los tamaños de las moléculas poliméricas.

Cuando se inyecta la muestra, el polímero pasa a través de las columnas, las moléculas más pequeñas son capaces de penetrar en el gel, pero conforme aumenta el peso molecular, el número de poros en los que el polímero puede entrar disminuye y las moléculas pasan por la columna más rápido. De esta manera, las moléculas de mayor peso molecular se eluyen primero y las de más bajo peso molecular eluyen al final.

Para este análisis se utilizó un cromatógrafo Waters, con un detector R-401 y cuatro columnas, con tamaño de poro: 10^3 , 10^4 , 10^5 , y 10^6 Å, un flujo de 1 ml/min. y el solvente fue THF.

II.3.6.- Análisis elemental.-

Este análisis se utiliza para determinar la composición de moléculas orgánicas. El análisis

para determinar carbón, hidrógeno y nitrógeno es uno de los más comunes⁽¹³⁾. La muestra se quema para producir dióxido de carbono, agua y nitrógeno, la determinación de carbón, hidrógeno y nitrógeno se logra con un método cromatográfico. Así, una muestra de 1mg se transforma en agua, dióxido de carbono y nitrógeno, los cuales se registran en un cromatograma de tres picos. La composición se determina comparando la altura de los picos en el cromatograma, los resultados se obtienen con un error del 0.3%⁽¹³⁾. Las ecuaciones de balance para determinar el contenido en NPM en el copolímero son:

$$m_{NPM} = \frac{\%N (100)}{(173) (8.1)} \quad (2.7)$$

$$C_{NPM} = \frac{NPM (173) (69.4)}{100} \quad (2.8)$$

$$m_{\alpha MS} = \frac{(\%C - C_{NPM}) (100)}{(91.52) (118)} \quad (2.9)$$

$$\%NPM = \frac{NPM}{NPM + \alpha MS} \quad (2.10)$$

$$\% \alpha MS = 100 - \%NPM \quad (2.11)$$

donde: 173 g/mol corresponde al peso molecular de la NPM. 118 g/mol corresponde al peso molecular del α MS. El % en peso de N₂ en la molécula de NPM corresponde al 8.1%. El % en peso de carbón en la molécula de NPM corresponde al 69.36%. El % en peso de carbón en la molécula de α MS corresponde al 91.52%. m_{NPM} son las moles de NPM en la muestra; $m_{\alpha MS}$ son las moles de α MS en la muestra; $\%NPM$ es el % en mol de NPM; $\% \alpha MS$ es el % en mol de α MS en la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSION.

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y la discusión de los mismos. En la primera parte, se exponen en forma separada, cada una de las variables de síntesis que se estudiaron: proceso de síntesis, composición de mezcla inicial, temperatura, tipo y concentración de iniciador, y en la parte final se analizan las temperaturas de transición vítreas y se comparan los valores experimentales, obtenidos por DSC, con los calculados a través de varios modelos. En la sección donde se presenta el efecto de la composición inicial, se obtienen las relaciones de reactividad y con ellas se hace el cálculo de la variación de la composición instantánea y de la composición global del copolímero con la conversión y se comparan con, tanto los valores experimentales como las obtenidas con los valores reportados de relaciones de reactividad para este sistema. En la sección donde se comparan los procesos de síntesis se hace el cálculo de la constante de transferencia al solvente a tres temperaturas y se calculan la energía de activación y el factor de Arrhenius.

III.1.- Efecto del Proceso de Síntesis.

Se realizaron síntesis por tres procesos de síntesis diferentes: emulsión, solución y suspensión, manteniendo la composición de la alimentación constante e igual a 50% en mol de NPM, la temperatura a 85°C y la misma relación iniciador/monómeros con el fin de poder

observar de que manera el proceso de síntesis incide en las propiedades finales del copolímero.

III.1.1 Reacciones en Solución.

Las reacciones se realizaron en un matraz Erlenmeyer de 300 ml de capacidad con inyección constante de N_2 y agitación magnética, el solvente que se utilizó fue tolueno y una concentración de monómeros igual a 3 molar, el iniciador en todos los casos fue AMBN y su concentración igual a 0.3% en peso base monómeros^(14,15). Se alcanzó un rendimiento del 100% en 6 horas de reacción y la figura 3.1 representa la gráfica de conversión contra tiempo y donde se observa que se sigue una polimerización normal, es decir, se observa un período de inducción, otro de velocidad constante y por último, la reacción se detiene debido al agotamiento de los monómeros, no se presenta el fenómeno de autoaceleración. Sin embargo, la velocidad de reacción es baja porque aunado a la baja reactividad del sistema, la temperatura de reacción es menor que la temperatura de transición vítrea del copolímero, por lo que las cadenas que tienen el centro activo están vitrificadas y no tienen suficiente movilidad para encontrarse con los monómeros residuales, lo que contribuye a la baja velocidad de polimerización.

Copolimerización Alfa-Metilestireno N-Fenilmaleimida

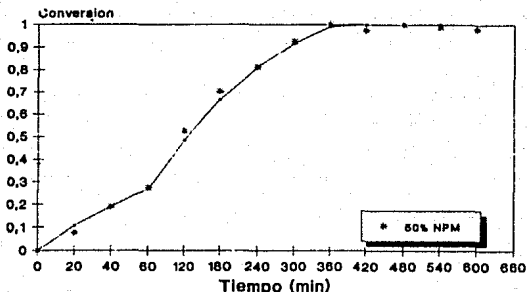


Figura 3.1: Efecto del
Proceso de Síntesis

La composición del copolímero final que se determinó mediante RMN fue de 48% en mol de NPM. La temperatura de transición vítrea experimental es igual a 248.8°C . El peso molecular experimental es igual a 63 353. La figura 3.2a corresponde al termograma experimental donde se observa que existe mucho ruido debido al manejo de la muestra dentro del calorímetro, sin embargo este valor de T_g corresponde al calculado por el modelo de Fox y es por eso que se toma ese valor de

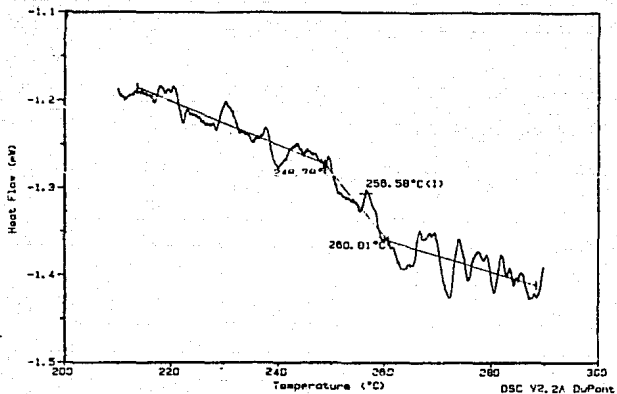


Figura 3.2a: Termograma de DSC para el copolímero obtenido
obtenido en solución. (47.8% en mol de NPM).

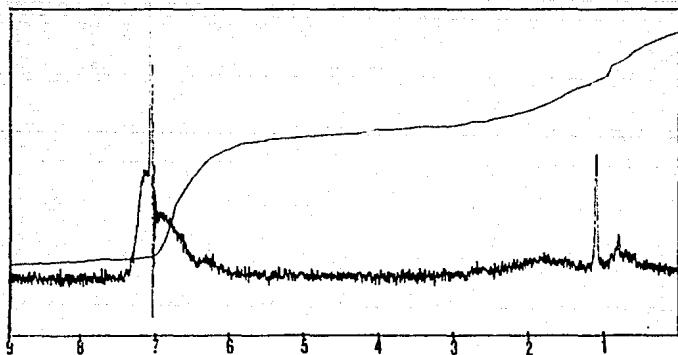


Figura 3.2b: Espectro de RMN para el copolímero obtenido
en solución. (47.8% en mol de NPM).

Tg experimental. La figura 3.2b corresponde al espectro de RMN, en este último se observa que existe el pico en 1 ppm que corresponde a los hidrógenos del metilo, la forma del pico confirma la formación del copolímero y la composición calculada es la mencionada arriba.

III.1.2 Reacciones en Suspensión.

Las reacciones se realizaron en un reactor enchaquetado de un litro de capacidad, se mantuvieron las mismas condiciones de composición de mezcla inicial, concentración de iniciador y temperatura que en las reacciones en solución.

Debido a que una suspensión es una dispersión inestable, es muy importante encontrar las condiciones hidrodinámicas de estabilidad. Como las dimensiones tanto del reactor como del agitador están fijas, se siguió la siguiente metodología⁽¹⁸⁾ para determinar las revoluciones por minuto del agitador:

1.- De la relación D/T y el nivel de agitación se obtiene la constante ϕ de la figura 3.3; donde D es el diametro del impulsor y T es el diametro del reactor.

2.- ϕ está dada por: $\phi = N^{3.75} (D^{2.81} / U_s)$; N corresponde a las revoluciones por minuto, D el diametro del agitador en pulgadas y U_s es la velocidad de asentamiento.

3.- La velocidad de asentamiento para sólidos en suspensión está dada por: $U_s = U_t(f_w)$; donde f_w es un factor de corrección para la

velocidad de asentamiento de sólidos en mezclas, que depende del porcentaje de sólidos en la mezcla. Dicho factor se obtiene de la tabla 3.1.

f de Sólidos	f _w
2	0.8
10	0.91
15	1.0
20	1.1
25	1.2
30	1.3
35	1.42
40	1.55

4.- U_t es la velocidad terminal de asentamiento. Para obtener este valor se lee en la figura 3.4, que es función de la gravedad específica de la fase continua sin sólidos, $(S_g)_L$ y de la gravedad específica de los sólidos, $(S_g)_s$, así como el tamaño medio de éstos.

5.- De la ecuación para ϕ , se obtiene el número de revoluciones por minuto a las cuales el agitador ha de trabajar.

Los resultados que se obtienen de estas consideraciones son una base cercana a la resolución del problema de agitación. Con esta metodología se obtuvo una velocidad de agitación igual a 350 rpm, usando un agitador de paleta, sin embargo, además del agitador de paleta se hicieron pruebas con agitador de doble propela, porque presentaba un mejor patrón de agitación. Cuando se usó este último

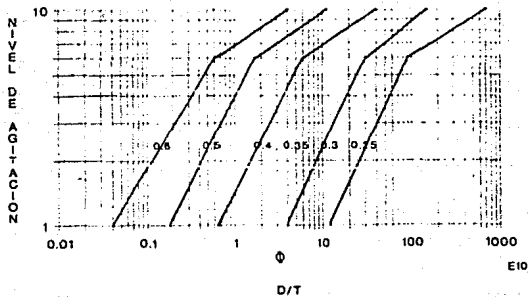


Figura 3.3: Gráfica para obtener la constante β

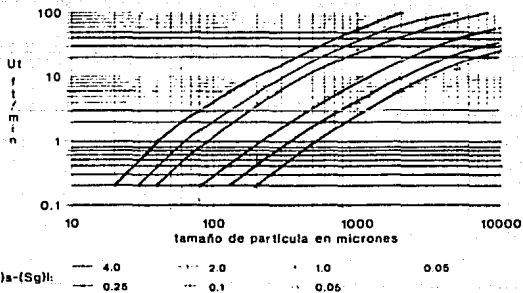


Figura 3.4: Gráfica para obtener la velocidad de asentamiento.

agitador, las suspensiones perdieron su estabilidad alrededor de la hora de reacción; debido a esto, se desechó a este tipo de agitador y con el agitador de paleta se probaron tres concentraciones de agente de suspensión y tres velocidades de agitación hasta que se llegó a las condiciones en que la suspensión es estable durante 8 horas de reacción. La formulación para las reacciones en suspensión que son estables son: 10% de sólidos, .03% en peso del agente de suspensión y 370 rpm.

Se alcanzó un rendimiento del 80% en seis horas de reacción. La diferencia de rendimientos entre la suspensión y la solución se puede atribuir a la solubilidad de la NPM en agua. Según la literatura⁽¹⁹⁾, la ecuación de solubilidad en agua es:

$$\text{GNPM} = -4.567 \times 10^{-2} + 4.52 \times 10^{-3} T + 9 \times 10^{-5} T^2 \quad (3.1)$$

donde: T es la temperatura en °C

GNPM son gramos de NPM en 100 gr de agua.

La figura 3.5 es la representación gráfica de la solubilidad de la NPM. A 80°C corresponde a 0.892 gr de NPM en 100 gr de agua, lo que implica que en el reactor se solubilizan 5.97 gr de NPM y debido a las características del sistema el rendimiento máximo que se puede alcanzar es de 87.2%.

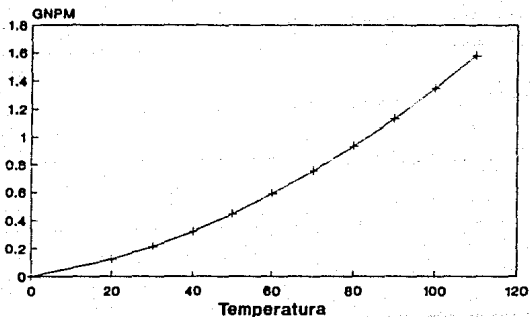
Grafica de Solubilidad de
NPM en Agua

Figura 3.5

La composición experimental del copolímero final fue de 54.7% en mol de NPM y la figura 3.6a corresponde al espectro de RMN; se observa que el pico que corresponde a los hidrógenos del metilo está desplazado hacia el 1.5 ppm lo cual se debe a que como se quiere detectar al metilo del α MS no se usa como cero el tetrametilsilano, y las señales se pueden desplazar por la ausencia de una referencia. La temperatura de transición vítrea es 211.4°C; la figura 3.6b corresponde al termograma para esta reacción y se observa que la Tg es



Figura 3.6a: Espectro de RMN para el copolímero obtenido en suspensión. (45.3% mol de NPM).

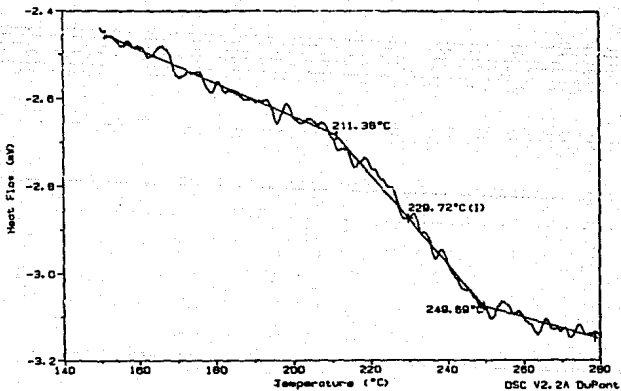


Figura 3.6b: Termograma de DSC para el copolímero obtenido en suspensión.

30° más baja que la obtenida por solución, esto se puede deber a que como se tiene una conversión inferior que en solución y a que la NPM es sólida, ésta pueda estar actuando como un plastificante y, por tanto, la η_g se abate; el peso molecular peso determinado fue de 127 242.

III.1.3.- Reacciones en Emulsión.

Las reacciones en emulsión también se realizaron en el reactor enchaquetado de un litro de capacidad y de nuevo se mantuvieron las condiciones mencionadas de composición de mezcla inicial, temperatura y concentración de iniciador. El rendimiento final fue de 81.6% en seis horas de reacción, que concuerda con la observación anterior en cuanto a que la solubilidad de la NPM en agua impide llegar a conversiones mayores a 90%. La figura 3.7 corresponde a la gráfica de conversión contra tiempo, en la que se observa un mínimo período de inducción ya que el iniciador que se usa es redox soluble en agua, seguido de un período de velocidad de reacción constante.

Copolimerización Alfa-Metilestireno N-Fenilmaleimida

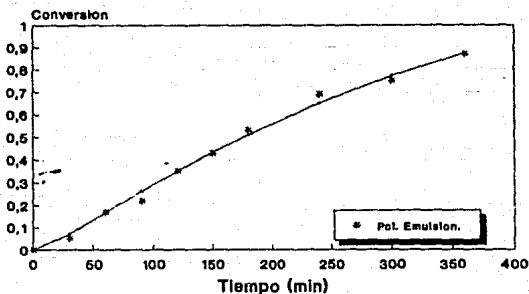


Figura 3.7: Efecto del
Proceso de Síntesis

A las diferentes muestras que se tomaron durante la reacción se les midió el diámetro de partícula promedio por dispersión de luz. Se observa que conforme aumenta la conversión se incrementa el diámetro de las partículas, esto se debe a que conforme avanza la reacción, hay un mayor número de unidades estructurales en las cadenas y, por tanto el diámetro de las partículas tiene que aumentar; hacia el final de la reacción no se observa una disminución del diámetro como se observa en otros sistemas que involucran al α MS⁽¹²⁾ por lo que se infiere que el

hinchamiento no es tan grande y no se alcanza a observar cuando se consume el monómero que está hinchando a la partícula, es decir, la etapa III de la polimerización en emulsión.

La figura 3.8 muestra la evolución del diámetro de partícula y del número de partículas con la conversión.

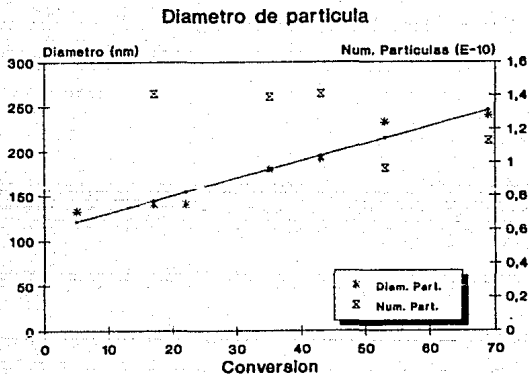


Figura 3.8

La composición del copolímero final es 43% en mol de NPM, la temperatura de transición vítrea experimental fue de 247°C ; el peso molecular experimental fue 148 354.

III.2.- Reacciones de Transferencia.

Es clara la diferencia en los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en solución (63 353) y los obtenidos en emulsión (148354) y en suspensión (137 242) . Esta diferencia indica que puede existir una reacción de transferencia al solvente, lo que hace que el peso molecular disminuya en forma apreciable por este tipo de proceso.

Utilizando la relación de Mayo⁽⁵⁾ para el grado de polimerización, es posible calcular la constante de transferencia al solvente.

La relación de Mayo es:

$$\frac{1}{X_n} = \frac{1}{X_{n0}} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (3.2)$$

donde:

X_n es el grado de polimerización. X_{n0} es el grado de polimerización en ausencia de la reacción de transferencia. C_s es la constante de transferencia. $[S]$ es la concentración del agente de transferencia. $[M]$ es la concentración de monómeros.

Se realizaron polimerizaciones en emulsión a 60°, 70° y 80°C con los siguientes datos experimentales de peso molecular:

Temperatura °C	Proceso de Síntesis	Mw
60	Solución	123 509
60	Emulsión	139 897
70	Solución	98 508
70	Emulsión	130 080
80	Solución	63 353
80	Emulsión	148 354

Con los datos experimentales disponibles, se llega a que la constante de transferencia del copolímero al solvente, es:

Temperatura (°C)	K_{tr}
60	3.295×10^{-5}
70	6.731×10^{-5}
80	5.418×10^{-4}

Si comparamos los valores obtenidos de estas constantes con las reportadas en la literatura para la reacción de transferencia de estireno a tolueno⁽²⁰⁾, éstas son un orden de magnitud menor a las evaluadas para el copolímero, lo que indica que es más frecuente la transferencia al tolueno por parte del copolímero, en detrimento del peso molecular. Teniendo en cuenta los valores de la tabla 3.3 se calculó la energía de activación para este proceso así como el factor

de Arrhenius, con los siguientes resultados:

$$A = 3.1408 \times 10^6$$

$$E_a = 16\ 909 \text{ cal.}$$

La energía de activación es sensiblemente menor que para el caso del estireno ($E_a = 26\ 938 \text{ cal}$), lo que nos da una idea de que la barrera energética que hay que vencer para tener una reacción de transferencia en la síntesis del copolímero es mucho menor que la que hay que vencer en el caso del estireno, por mencionar un ejemplo ampliamente reportado.

III.3.- Efecto de la Composición de la Mezcla Inicial del Lote.

Esta parte del trabajo es una de las más importantes porque con los datos experimentales, es posible evaluar las relaciones de reactividad para las condiciones específicas de experimentación. Esta parte consistió en seis reacciones por lotes en solución de tolueno con distinta composición de mezcla molar inicial. Se tomaron muestras a conversiones menores al 10% para determinar la composición del copolímero obtenido mediante análisis elemental y resonancia magnética nuclear. En todas estas reacciones la temperatura se mantuvo constante a 80°C, la concentración fue 0.3% en peso y la concentración de los monómeros fue 3 molar.

Se manejaron las siguientes composiciones de mezcla inicial:

Referencia	% NPM (en mol)	% AMS (en mol)
1	10	90
2	30	70
3	50	50
4	70	30
5	90	10

Se siguió en cada una de ellas, el avance de reacción por gravimetría. Debido a que el sistema tiene una tendencia muy marcada a producir copolímeros alternados y, con el objeto de obtener la menor temperatura de transición vítrea, se mantuvo una temperatura de reacción superior a la temperatura techo de la NPM (76°C)⁽²¹⁾, por lo que en las reacciones con 10% y 90% en mol de NPM en la mezcla inicial (reacciones 1 y 5), el rendimiento máximo que se puede obtener es del 20%; mientras que en las reacciones con mezcla inicial de 30% y 70% en mol de NPM (reacciones 2 y 4) es de 60% y solamente en la reacción con mezcla inicial equimolar (reacción 3) es posible llegar al 100% de conversión.

En la figura 3.9 de conversión experimental contra tiempo para estas seis reacciones se observa que en las reacciones en que no hay una composición inicial equimolar, la polimerización se detiene cuando el reactivo que está en menor proporción se agota. También la velocidad de polimerización máxima se obtiene cuando la composición

inicial es equimolar. Tampoco se observa que se presente, en ningún caso, un fenómeno de autoaceleración. Sin embargo, todas las polimerizaciones se realizaron abajo de la temperatura de transición vítrea del copolímero, esto aunado a las características del sistema hace que las velocidades de reacción sean bajas y solamente en la reacción con mezcla inicial equimolar se alcanzan conversiones cercanas al 100%.

Copolimerización Alfa-Metilestireno N-Fenilmaleimida

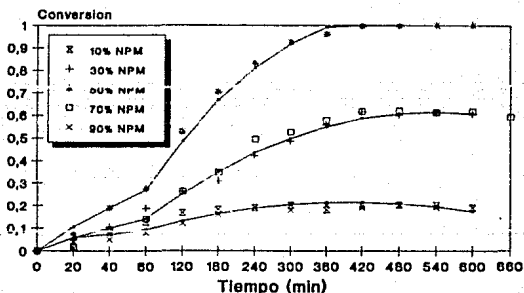


Figura 3.9: Efecto de la
Composición de Mezcla Inicial

Las composiciones de los copolímeros a bajas conversiones se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 3.5 Composiciones Promedio a 10% de conversión Máximo			
Referencia	% NPM inicial	% NPM en cadena RMN	%NPM en cadena AE
1	10	43.6	44.3
2	30	44.0	45.6
3	50	47.9	47.8
4	70	52.3	50.2
5	90	64.1	70.4

Como se puede observar en la tabla 3.5, hay buena concordancia en las composiciones determinadas por RMN y por análisis elemental (AE). Una vez que se tienen los datos de composición a bajas conversiones de copolímero y composición de la mezcla inicial del lote, es posible evaluar las relaciones de reactividad, para ello se utilizaron dos métodos.

a) Método de Fineman-Ross.-

La ecuación que utiliza esta

método es:

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left(\frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right) r_1 \quad (3.3)$$

Al graficar el lado izquierdo de la ecuación de Fineman-Ross

contra el coeficiente de r_1 de ésta ecuación, se obtiene una línea recta con pendiente igual a $r_{NPK/\alpha MS} = 0.072$ y ordenada al origen igual a $r_{\alpha MS/NPK} = 0.015$.

Metodo de Fineman-Ross

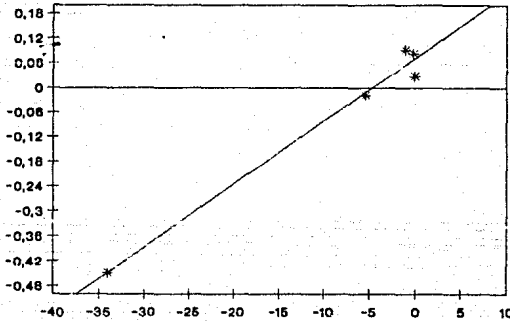


Figura 3.10

b) Método de Kelen-Tüdös.-

La ecuación que utiliza este

método es:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (3.4)$$

para nuestro sistema $\alpha=0.7274$; al graficar η contra ξ se obtiene una línea recta, las relaciones de reactividad se obtienen cuando: $\xi=1$
 $r_{NPH/QNS} = 0.089$ y $r_{QNS/NPH} = 0.013$.

Metodo de Kelen-Tudos

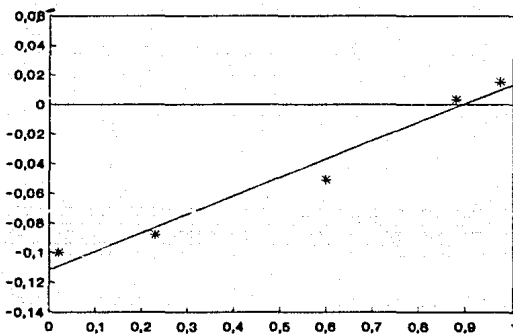


Figure 3.11

Los valores de $r_{NPH/QNS}$ y $r_{QNS/NPH}$ obtenidos por los dos métodos son muy parecidas, sin embargo, el coeficiente de correlación que se

obtiene en el método de Kalen-Túdós es mucho más cercano a uno (0.99 vs 0.98), por lo que en lo sucesivo, los valores de $r_{\text{NPM}/\text{AMS}}$ y $r_{\text{AMS}/\text{NPM}}$ corresponderán a las determinadas por este método. Las relaciones de reactividad reportadas para este sistema son $r_1=0.21$, $r_2=0.03^{(14)}$ y $r_1=0.04$, $r_2=0.003^{(17)}$. Como se puede observar, hay discrepancia entre los valores reportados y los obtenidos en esta tesis, sin embargo, estas diferencias se deben a la forma de analizar los copolímeros y al hecho de que las muestras obtenidas tienen diferente grado de conversión; a pesar de lo anterior todos los valores de relaciones de reactividad, incluyendo las evaluadas en esta tesis, nos muestran un sistema con fuerte tendencia a la alternancia.

Si se hace la gráfica de composición de mezcla inicial (F_1) contra composición instantánea del copolímero (f_1), utilizando la ecuación de copolimerización normal (figura 3.12) se observa que, independientemente de la composición de la mezcla inicial y del par de relaciones de reactividad, el sistema tiende a que se obtengan copolímeros alternados como se observa en los resultados de RMN y, por tanto, todas las propiedades térmicas serán muy parecidas entre los productos de todas estas reacciones. Las composiciones azeotrópicas para cada caso, se muestran en la tabla 3.6 y se observa claramente que todas las composiciones azeotrópicas son muy cercanas entre sí.

Tabla 3.6 Composiciones Azeotrópicas		
$r_{\text{NPM/AN}}/r_{\text{AN/AN}}$	$r_{\text{AN/NPM}}/r_{\text{AN/NPM}}$	Comp. Az.
0.21	0.03	0.55
0.04	0.003	0.49
0.089	0.013	0.48

Comp. Copolímero vs
Comp. Alimentación.

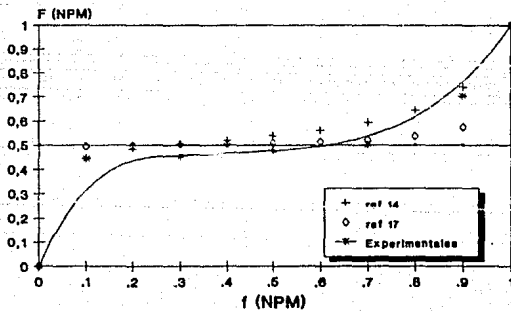


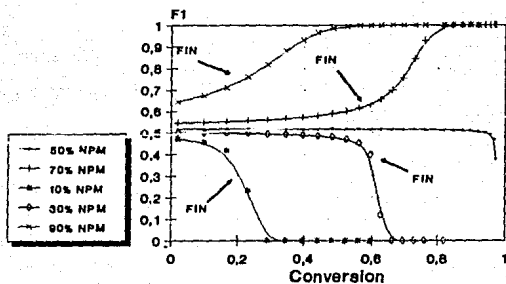
Figura 3.12

La figura 3.13 corresponde a las curvas de simulación de composición instantánea en función de la conversión para estas reacciones utilizando la ecuación de copolimerización normal y, la figura 3.14 corresponde a las curvas de composición global en función de la conversión. En ambas figuras se marca el final de las reacciones aunque se calculó las curvas hasta el 100% de conversión. Se observa en ambas figuras que si se utilizan mezclas molares de 90/10 ó 10/90 la reacción se detiene a conversiones muy bajas; el resto de las curvas muestran que en todos los casos se obtienen copolímeros prácticamente alternados y prácticamente sin deriva de composición.

En cuanto a las temperaturas de transición vítrea para estas reacciones, se presentan en la tabla 3.7 pero se discutirán en la última parte de este capítulo; también en la misma tabla se presentan los resultados de GPC.

% NPM inicial	T _g (°C)	Mw
10	234	18 542
30	247.5	46 607
50	260.8	63 353
70	266.4	38 886
90	284.2	20 434

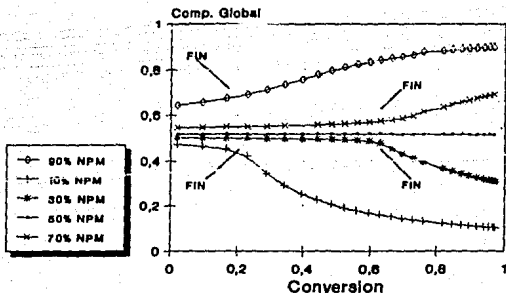
Comp. Instantanea vs. Conversion
M1- NPM



$r1=0.089; r2=0.014$

Figura. 3.13

Comp. Global vs. Conversion
M1- NPM



$r1=0.089; r2=0.014$

Figura 3.14

III.4.- Efecto de la Temperatura.

En esta parte se estudió la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción, para ello se realizaron polimerizaciones en solución de tolueno manteniendo una composición de mezcla inicial 50% en mol de NPM, la concentración de iniciador (AMBN) se mantuvo igual a 0.3%. Se realizaron polimerizaciones a tres temperaturas: 60, 70 y 80°C.

La figura 3.15 corresponde a la de conversión contra tiempo para estas tres reacciones.

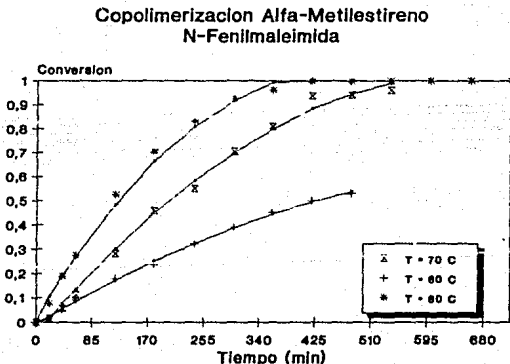


Figura 3.15: Efecto de la Temperatura

Como se puede observar claramente, conforme aumenta la temperatura aumenta la velocidad de polimerización ya que es sabido que las constantes cinéticas dependen en forma exponencial con la temperatura. Así, para la reacción a 60°C se obtiene un rendimiento de tan solo 23.66% en 7 horas de reacción, mientras que para la polimerización a 70°C se obtuvo 100% de rendimiento en 7 horas y también 100% de conversión en 7 horas cuando la polimerización se llevó a cabo a 80°C. Tampoco se observa autoaceleración en ninguna de estas reacciones.

Las composiciones de los copolímeros finales se determinaron por RMN:

Temp (°C)	% mol cadena NPM
60	47.0
70	47.5
80	47.8

De la tabla 3.8 se observa que la temperatura no tiene ninguna influencia en la composición final de los copolímeros y que todos tienen la misma composición. Los resultados experimentales de pesos moleculares y temperaturas de transición vítrea se resumen en la tabla 3.9.

Tabla 3.9		
Temp. de Rxn (°C)	Tg (°C)	Mw
60	245.4	123 509
70	227.3	98 508
80	248.8	63 353

Se observa que a menor temperatura de reacción el peso molecular aumenta, esto es debido a que conforme disminuye la temperatura, la velocidad de transferencia al solvente también disminuye y, por tanto, se obtienen pesos moleculares mayores. A continuación se presentan algunos de los termogramas y espectros de RMN obtenidos, donde se observan los picos característicos para el copolímero.

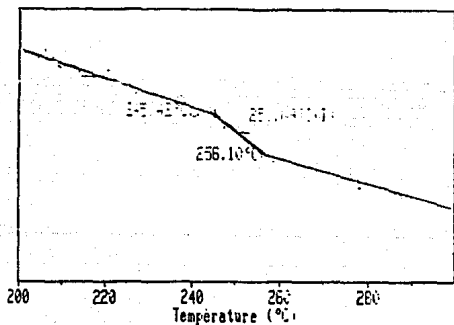


Figura 3.16a: Termograma de DSC para el copolímero obtenido en solución.

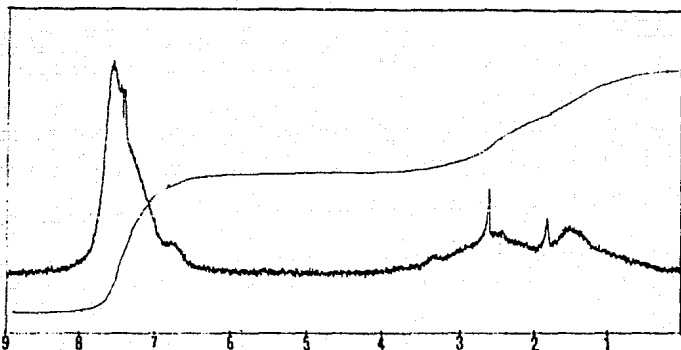


Figura 3.16b: Espectro de RMN para el copolímero obtenido en solución. (45% en mol de NPM).

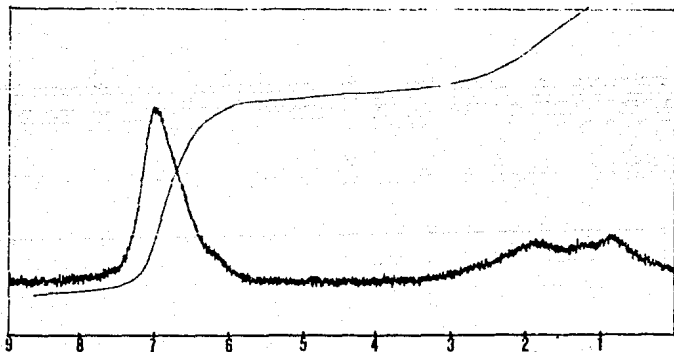


Figura 3.16c: Espectro de RMN para el copolímero obtenido en solución. (47% en mol de NPM).

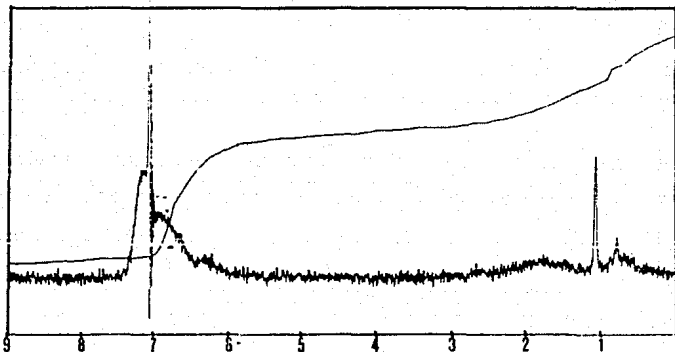


Figura 3.16d: Espectro de RMN para el copolímero obtenido en solución. (47.9% en mol de NP4).

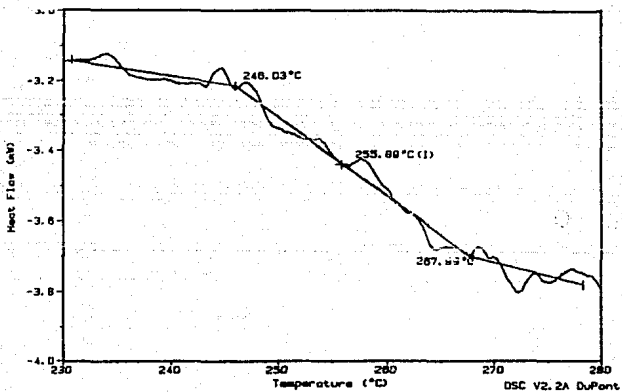


Figura 3.16e: termograma de DSC para el copolímero obtenido en solución.

III.5.- Efecto del Tipo y Concentración del Iniciador.

Esta parte consiste en cinco reacciones en solución de tolueno con una composición de mezcla inicial equimolar y la temperatura se mantuvo constante a 80°C. Se probaron dos tipos de iniciador, el peróxido de benzoilo (BPO) y el AMBN, la concentración del iniciador se mantuvo constante a 0.3% en peso de los monómeros.

La figura 3.17 es la correspondiente a la gráfica experimental de conversión contra tiempo. Se observa claramente que la mayor velocidad de reacción se obtiene con el AMBN ($k_d = 9.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) alcanzando 91.4% de rendimiento en cuatro horas de reacción, mientras que con el BPO ($k_d = 2.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) en el mismo tiempo se llega solamente a 73% de conversión. Esta diferencia se debe a la naturaleza de ambos iniciadores, puesto que el AMBN produce más radicales en cuatro horas que el BPO y, por tanto, la velocidad de polimerización es mayor. Sin embargo, en ambos casos se alcanza el 100% de conversión final.

La composición final del copolímero es prácticamente la misma en ambas polimerizaciones: 50% (AMBN) y 47% de NPM (BPO). En el peso molecular sí existe un efecto del tipo de iniciador; mientras que si se usa AMBN, hay una mayor velocidad de polimerización debido a que hay un mayor número de radicales, esto se traduce en que hay un mayor número de cadenas activas y, por tanto, con menos unidades estructurales que cuando se usa BPO. Este efecto es muy claro en los resultados de GPC. Así para la polimerización con AMBN se obtiene un $M_w = 49\ 656$ y, para la polimerización con BPO se obtiene un $M_w = 63$

353. La decisión de usar uno u otro iniciador, está supeditada a las necesidades del caso específico, puesto que se sacrifica velocidad de polimerización en favor de un mayor peso molecular y por tanto se pueden esperar mejores propiedades mecánicas.

Copolimerización Alfa-Metilestireno N-Fenilmaleimida

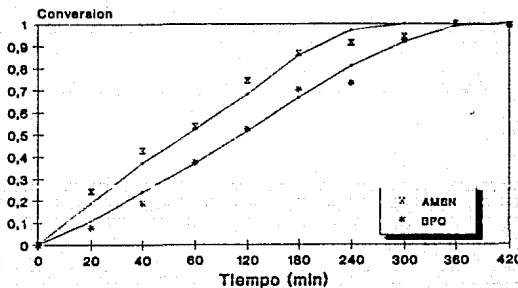


Figura 3 17: Efecto del
Tipo de Iniciador

III.5.2.- Efecto de la Concentración del Iniciador.

Para una polimerización homogénea, se supone un estado estacionario en el cual la velocidad de iniciación y la de terminación son iguales, de aquí que se pueda hacer la siguiente igualación⁽⁵⁾:

$$[M^*] = \left\{ \frac{R_i}{K_t} \right\}^{1/2} \quad (3.5)$$

y la expresión de la velocidad de polimerización (R_p) es:

$$R_p = \left(2f K_d \frac{K_p^2}{K_t} \right)^{1/2} [M] [I]^{1/2} \quad (3.6)$$

De acuerdo con esta expresión, la velocidad de polimerización depende linealmente de la raíz cuadrada de la concentración del iniciador.

Se realizaron polimerizaciones en solución de tolueno con tres niveles de concentración de iniciador: 0.15%, 0.3% y 0.6% en peso de los monómeros, la temperatura se mantuvo constante a 80°C y la composición de la mezcla inicial fue equimolar en todos los casos; la concentración de monómeros fue 3 molar y en todos los casos el iniciador fue AMBN.

La figura 3.18 corresponde a la gráfica de conversión experimental contra tiempo. Se nota que a mayor concentración de iniciador se obtiene una mayor velocidad de polimerización. Al graficar la velocidad de polimerización (R_p) contra la raíz cuadrada de la concentración del iniciador (figura 3.19), se observa que la primera es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del

Copolimerización Alfa-Metilestireno N-Fenilmaleimida

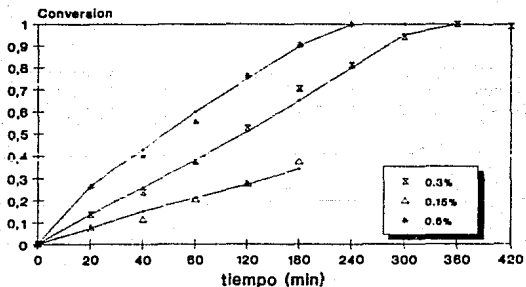


Figura 3.18 Efecto de la Concentración del Iniciador

Copolimerización Alfa-Metilestireno N-Fenilmaleimida

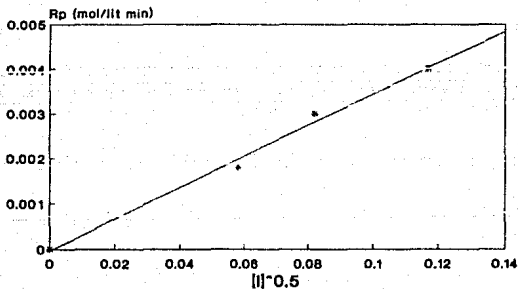


Figura 3.19: Efecto de Concentración de iniciador

iniciador, lo que indica que hacer la suposición del estado estacionario para este sistema es adecuado y sigue el comportamiento reportado en la literatura⁽²²⁾ para sistemas que involucran derivados del anhídrido maleico.

Los resultados de peso molecular y temperaturas de transición vítrea se resumen en la tabla 3.10:

Conc. Inic. (% peso)	[AMBN] (mol/l)	T _g (°C)	Comp. Final % NPM (cadena)	Mw
0.15	0.0033	243.5	53.3	80 312
0.30	0.0067	248.8	47.8	63 353
0.60	0.0130	242.1	53.6	42 154

De estos resultados se nota que la concentración de iniciador no tiene influencia en la composición final de copolímero y tampoco la tiene en la temperatura de transición vítrea, sin embargo, sí tiene influencia en el peso molecular; a mayor concentración de iniciador corresponde un menor peso molecular, así, se sacrifica el peso molecular a expensas de obtener una mayor velocidad de polimerización; este comportamiento es típico de las polimerizaciones por radicales libres, a mayor concentración de radicales, se producen más cadenas poliméricas de menor tamaño.

III.6.- Temperaturas de Transición Vitreas.

El principal interés de esta tesis es conocer el mecanismo fundamental para obtener materiales con elevada estabilidad térmica. Se sabe que sistemas que involucran a la N-Fenilmaleimida producen copolímeros con esta característica⁽²⁾ y ya que la temperatura de transición vítrea es un argumento para evaluar dicha característica, se calculó la Tg en el rango de composiciones experimentales por medio de los modelos de Fox, Johnston y Barton, y se compararon con los valores experimentales de DSC.

En la tabla 3.11 se presentan tanto los valores de Tg experimentales como los calculados con los modelos mencionados y el error en cada caso.

Tabla 3.11 Comparación de Tg's							
Fracc. masa NPM (cadena)	Tg exp (°C)	Tg Fox (°C)	% err.	Tg Joh. (°C)	% err.	Tg Bar. (°C)	% err.
0.531	247	250.0	1.2	256.0	3.5	257.0	3.8
0.535	247.5	250.6	1.2	261.5	5.3	258.6	4.2
0.574	248.8	257.0	3.2	263.7	5.6	264.4	5.9
0.616	255	264.0	3.4	268.0	4.8	269.0	5.2
0.724	269.5	283.3	4.8	281.3	4.1	285.4	5.5
\sum Error ²		0.005		0.011		0.050	

Como se observa en la tabla 3.11, el modelo que presenta la menor suma de errores al cuadrado y, por tanto, representa mejor los resultados experimentales es el modelo de Fox, mientras que el modelo

de Johnston presenta el doble de error y el de Barton presenta un error diez veces mayor que el de Fox. La figura 3.20 representa la comparación gráfica entre el modelo de Fox y los valores experimentales y donde se observa que tanto las Tg's experimentales y las calculadas se ajustan bien en todo el intervalo, mientras que la figura 3.21 presenta en un solo gráfico las Tg's calculadas con los tres modelos a modo de comparación.

Comparacion con el
Modelo de Fox

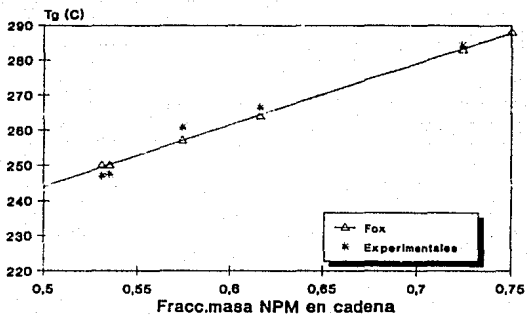


Figura 3.20

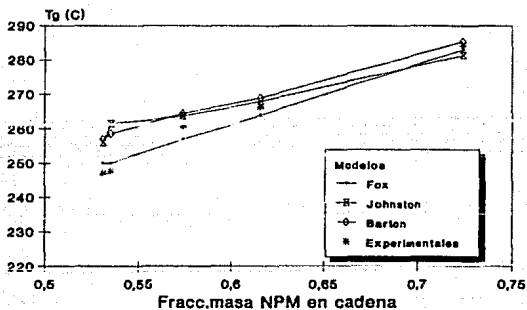


Figura 3.21: Comparacion
con Modelos Teoricos

CONCLUSIONES.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

El sistema α MS-NPM permite pocas libertades en cuanto a la manipulación de las variables de síntesis por su muy marcada tendencia a formar copolímeros alternados y también presenta bajas velocidades de polimerización, sin embargo, las conversiones elevadas y las excelentes propiedades térmicas de estos materiales hacen un sistema muy atractivo.

El proceso de síntesis es determinante para la aplicación de cualquier material y es por esta razón que en esta tesis se exploraron tres sistemas de polimerización. Quedó demostrado que la síntesis del copolímero α MS-NPM es factible en solución, suspensión y emulsión, cada uno de estos procesos con sus ventajas y desventajas.

El proceso de polimerización en solución demostró ser el más adecuado para el estudio de la cinética de la polimerización, sin embargo, a conversiones mayores a 70% el medio de reacción incrementa su viscosidad en forma apreciable con el subsiguiente deterioro en la transferencia de calor, la purificación del producto es relativamente sencilla y, además se encontró evidencia de la existencia de una reacción de transferencia al solvente (tolueno), que es más importante conforme la temperatura de reacción se incrementa.

En la polimerización en emulsión la solubilidad de la NPM en agua impide que toda la NPM se incorpore al copolímero, la purificación del producto es más difícil por este proceso que en solución debido a que el producto es un látex estable.

En cambio, la polimerización en suspensión aunque también usa

como medio dispersante al agua y aunque también la NPM que se incorpora en el copolímero no corresponde al total cargado, el producto se obtiene en forma de perlas sólidas que por filtración se separan del agua y la purificación del producto se simplifica en forma apreciable. Los mayores inconvenientes de la polimerización en suspensión radican por un lado en encontrar la formulación, y por otro, en las condiciones hidrodinámicas para obtener una suspensión estable durante todo el tiempo de reacción, sin embargo, una vez determinadas dichas condiciones, es un proceso de polimerización confiable que da buenos resultados; además tanto en emulsión como en suspensión no se presenta la reacción de transferencia al solvente, y como consecuencia se obtienen materiales con mayor peso molecular que los obtenidos en solución. Ni las temperaturas de transición vítrea ni la composición final de los copolímeros se ven afectadas por el proceso de síntesis.

Para el estudio cinético se demostró que a la temperatura que se hicieron las polimerizaciones, la única composición de mezcla inicial que permite obtener conversiones del 100% es la equimolar y es la que da mayor velocidad de polimerización. Los valores de las relaciones de reactividad que se calcularon a partir de datos experimentales $r_{NPM/OXS} = 0.089$ $r_{OXS/NPM} = 0.013$, concuerdan con los reportados en la literatura ($r_{NPM/OXS} = 0.04$ $r_{OXS/NPM} = 0.003$) e indican que este sistema produce copolímeros alternados, esto es claro cuando se calculan la composición global y la composición instantánea en función de la conversión.

Se demostró que la mayor velocidad de polimerización se obtiene con 80°C, sin embargo, también es la temperatura en la que se obtienen los pesos moleculares más bajos, por lo que se deduce que la velocidad de transferencia al solvente es también la mayor.

El sistema de copolimerización de AMS-NPM demostró seguir un comportamiento cinético clásico, en el que la suposición del estado estacionario y la suposición de la cadena larga son válidas ya que la velocidad de polimerización depende linealmente de la raíz cuadrada de la concentración del iniciador y el modelo terminal explica en forma adecuada los datos de composición de copolímero.

Por último, el modelo de Fox fue el modelo que mejor reprodujo los resultados experimentales de temperaturas de transición vítrea en el intervalo de composición estudiado.

BIBLIOGRAFIA.

1.- Williams D.J., Polymer Science and Engineering, Chain Copolymerization, Production of addition polymers, 110-126, Prentice Hall, Englewoods Cliffs New Jersey 1971.

2.- Allen G, Benington J, Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers, Pergamon Press, 1989.

3.- Becher P, Emulsions: Theory and Practice, ACS Monography, 161, 1965.

4.- Vanderhoff J, Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, 72, 161-198, 1985.

5.- Odian G, Principles of Polymerization, John Wiley and Sons, New York, 1981.

6.- Kelen F, Tudos B, Turcsanyi T, and Kennedy J, Journal of Polymer Science: Polym. Chem., 13, 2277, 1975.

7.- Cruz A, Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, México D.F., 1982.

BIBLIOGRAFIA

8.- Flory P, Principles of Polymer Chemistry, 52-57, Cornell Univ. Press, 1975.

9.- Rabeck J, Experimental Methods in Polymer Chemistry, 229-331, John Wiley and Sons, New York, 1980.

10.- Fox T and Flory P, Journal Applied Physics., 21, 581-591, 1950.

11.- Vazquez F, Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, México D.F. 1990.

12.- Luna F, Tesis, Facultad de Química UNAM, México D.F., 1950.

13.- Pasto J, Johnson C, Organic Structure Determination, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1980.

14.- Fles D, Vukovic H, Ranogajec F, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 27, 3227-3236, 1989.

15.- Fles D, Vukovic H, Ranogajec F, Zuanic M and Fles D, Polimeri (Zagrebi), 10, 6, 143-147, 1989.

16.- Fles D, Vukovic H, Ranogajec F, Fles D, Journal of Macromolecular Science, A27, 13-14, 1621-1630, 1990.

-
- 17.- Takase I, Kawazu K, Aida H, Kohkame H, Kobunshi Ronbunshu, 47, 7, 569-574, 1990.
- 18.- Fragoso T, Metodología de Sistemas de agitación para Sólidos en Suspensión, Industrias Resistol S.A, Investigación y Desarrollo Corporativo, 1991.
- 19.- Nippon Shokubai Kagaku Kogyo, Japan Catalytic Chemical Industry Co., Certificate of Analysis, 1987.
- 20.- Branddrup J, Immergnt E, Polymer Handbook, John Wiley and Sons, New York, 1965.
- 21.- Shouji I, Masataka K, Makoto W, Yasue M and Hideki K, Macromolecules, 24, 5009-5014, 1991.
- 22.- Vukovic R, Kuresevic V and Fles D, Journal of Polymer Science: Polymer Chem., 17, 3835, 1979.
- 23.- Akikazu M, Toru K and Takayuki O, Macromolecules, 23, 4508-4513, 1990.
- 24.- Zbigniew F and Wlodzimierz K, Makromol. Chem., 190, 2141-2147, 1989.

BIBLIOGRAFIA

25.- Zbigniew F, Wlodzimierz K and Katarzyna S, Journal of Polymer Science; Part A: Polym. Chem., 28, 795-801, 1990.

26.- Prementine G, Jones S and Tirrell D, Macromolecules, 22, 770-775, 1989.

27.- Bates F and Baker G, Macromolecules, 16, 707-710, 1983.

28.- Marchessault R, Morikawa H and Revol J, Macromolecules, 17, 1884-1887, 1984.

29.- Jones S and Tirrel D, Journal of Polymer Science; Polym. Chem., 25, 3177-3180, 1987.

30.- Marco Aurelio Villalobos, Tesis Doctorado, McMaster University, Canada, 1993.