



21
275

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION FISICOQUIMICA
DE LOS COPOLIMEROS POLI (METACRILATO
DE GLICIDILCO-ESTIRENO)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
ABEL TOBIAS HERNANDEZ DE LA ROSA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGUN TEMA

PRESIDENTE PROF HELIO FLORES RAMIREZ

VOCAL PROF JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

SECRETARIO PROF JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET

1er SUPLENTE PROF FERNANDO LEON TEDEÑO

2do. SUPLENTE PROF BLAS FLORES PEREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

LABORATORIO DE FISICOQUIMICA MACROMOLECULAR

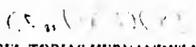
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUIMICA

ASESOR


DR JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

SUSTENTANTE


ABEL TOBIAS HERNANDEZ DE LA ROSA

DEDICATORIAS

Dedicado a:

A mi Dios:

Porque El es el camino de la verdad y de la vida.

A mi padre:

El Sr. Tobías Hernández González por todo el cariño, apoyo moral y económico que durante todo este tiempo me ha brindado. Mi padre ha significado para mí un ejemplo de responsabilidad, dedicación, sacrificio y entrega a su trabajo y a sus seres queridos.

A mi madre:

La Sra. Francisca de la Rosa de Ardey, por el cariño, comprensión, cuidados y apoyo moral que me ha proporcionado durante toda mi vida.

A mis hermanos

A mis maestros

A mis amigos y compañeros

A la M. en C. Laura E. García:

En memoria y agradecimiento por una amistad sincera y desinteresada.

AGRADECIMIENTOS

Mi más profundo agradecimiento a:

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a todas las escuelas públicas que hacen posible la preparación, formación y sueño de muchos jóvenes con pocos recursos económicos.

A la Facultad de Química y a todos los maestros que imparten clases en las diferentes carreras de la misma, para ellos mi más sincera gratitud.

A la División de Estudios de Posgrado y en especial a los Departamentos de Fisicoquímica y Espectroscopía por hacer posible la realización de este trabajo de tesis.

Al Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Director de esta tesis, por todo el apoyo, confianza y manifestaciones de estímulo que me proporcionó durante el desarrollo de este trabajo.

INDICE

CAPITULO I Introducción	1
CAPITULO II Antecedentes	5
CAPITULO III Desarrollo Experimental	20
III.1 Reactivos utilizados y su purificación	
III.2 Síntesis	
III.3 Purificación de los copolímeros	
III.4 Caracterización de los copolímeros	
III.5 Determinación de la reactividad de los monómeros	
CAPITULO IV Resultados y discusión	38
CAPITULO V Conclusiones	65
CAPITULO VI Bibliografía	67

CAPITULO I
INTRODUCCION

INTRODUCCION

El trabajo que se presenta a continuación, tiene como finalidad el estudio del sistema polimérico POLI (Metacrilato de glicidilo-co-estireno) con el propósito de encontrar parámetros de copolimerización que son importantes en el estudio de este tipo de reacciones. Para ello, se realizó la síntesis de los polímeros con diferentes composiciones de los monómeros de metacrilato de glicidilo y estireno; y formar así siete copolímeros para realizar el estudio antes mencionado. Después de la síntesis, se hizo la caracterización de estos materiales utilizando diferentes técnicas fisicoquímicas, las cuales serán mencionadas más adelante.

También se realizaron cálculos y representaciones gráficas de los resultados para encontrar los valores de reactividad de los monómeros; el diagrama de copolimerización que es primordial en este tipo de estudios; comparación de las composiciones reales de los copolímeros con las composiciones en la alimentación de los mismos y la temperatura de transición vítrea.

Tanto el desarrollo experimental de la síntesis de los copolímeros, como su caracterización, fueron realizados cuidadosamente para que los resultados obtenidos y que se encuentran a lo largo de este trabajo fueran confiables y satisfactorios esperando que sean de utilidad para quienes se dediquen a realizar este tipo de estudios ya que son importantes para llegar a conocer las reacciones de copolimerización.

En cuanto al desarrollo experimental, podríamos señalar lo siguiente

En la síntesis se utilizaron diferentes cantidades de los monómeros de metacrilato de glicidilo y estireno, como la polimerización fué en disolución se utilizó como disolvente, tolueno; como agente de transferencia de cadena, dodecil mercaptano y como iniciador, vazo (2,2 - azobisisobutironitrilo), la reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno para evitar posibles oxidaciones; el tiempo de reflujo fué de 10 a 12 horas con estricto control de la temperatura de reacción.

Debido a que la reacción se llevó a cabo en disolución hubo necesidad de precipitar los copolímeros; para ello, se utilizó metanol hasta precipitación total del polímero y después se decantó el disolvente.

Después de obtener a los copolímeros, éstos fueron purificados utilizando cloroformo (RA) para su disolución y metanol (previamente destilado) para su precipitación.

Los copolímeros ya purificados fueron caracterizados, utilizando cuatro técnicas fisicoquímicas que son: la espectroscopia infrarroja, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, la calorimetría diferencial de barrido y la cromatografía de permeación en gel; las cuales son las más comúnmente usadas en la caracterización de este tipo de materiales poliméricos.

En cuanto a la caracterización de los copolímeros sintetizados, podemos indicar lo siguiente:

Por la espectroscopia infrarroja pudimos identificar los principales grupos funcionales presentes en la estructura de los copolímeros: poli(metacrilato de glicidilo-co-estireno). Como uno de los monómeros, en este caso, el metacrilato de glicidilo se considera bifuncional, debido a la presencia de una doble ligadura y un grupo epoxi en la molécula; al analizar el espectro de infrarrojo, lo primero que queríamos observar es que la reacción de polimerización con el otro monómero, se hubiese llevado a cabo por la doble ligadura y no por el grupo funcional epoxi, así como también la no presencia de dobles ligaduras en el sistema polimérico en estudio.

La interpretación de los espectros de resonancia magnética nuclear nos fue muy útil para calcular la composición de los copolímeros, dato importante que nos permitió realizar los diferentes cálculos para encontrar los parámetros de copolimerización de la reacción en estudio.

La técnica de calorimetría diferencial de barrido nos permitió observar en los termogramas resultantes dos eventos térmicos de los cuales identificamos la temperatura de transición vítrea, T_g ; utilizando el método de Fox comparamos la T_g con la composición de los copolímeros llevados a una gráfica; los datos experimentales no se ajustaron al modelo de Fox.

Por último, la cromatografía de permeación en gel nos permitió conocer la distribución de los pesos moleculares de cada uno de los copolímeros. De la interpretación de los cromatogramas podemos decir que, los pesos moleculares resultantes fueron bajos, lo cual era de esperarse porque bajo las condiciones a las cuales se llevó a cabo la reacción se pretendía esto.

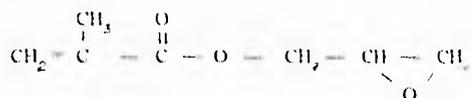
Para calcular los valores de reactividad de los monómeros se utilizaron dos métodos: Clumpeter y Finemann-Ross, a partir de los resultados obtenidos por la técnica de resonancia magnética nuclear, es decir, la composición real de los copolímeros y la ecuación general de la copolimerización. Así, también se graficó la composición teórica y la composición real; de uno de los polímeros, en este caso, se tomó el metacrilato de glicidilo para obtener el diagrama de copolimerización correspondiente, el cual es muy importante para poder predecir de alguna manera la composición que uno desea obtener en base a este diagrama.

CAPITULO II
ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

MONOMERO DE METACRIATO DE GLICIDILO (MAG)

El metacrilato de glicidilo aparece descrito en la literatura en una patente a principio de los años 50. La alta reactividad bifuncional del monómero tiene que ver con la siguiente estructura química:



Es un líquido transparente, incoloro que es insoluble en agua pero soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Este monómero exhibe fuerte absorción en las bandas de infrarrojo en 10.99 y 11.86 micrones, las cuales son características de la función epóxido.

MANEJO

El uso prolongado del metacrilato de glicidilo causa irritación e inflamación, algunas veces severas quemaduras y dermatitis; por lo que, es recomendable sea manejado con guantes de hule, transferirlo en áreas ventiladas o utilizarlo con mascarilla. Este tipo de productos y algunos semejantes deben ser almacenados en la oscuridad y en un lugar fresco con la presencia de un inhibidor tipo hidroquinona. Elevadas temperaturas y exposición directa a la luz afecta directamente la estabilidad de estos materiales.

PROVEEDOR

El metaacrilato de glicidilo es comercializado bajo la marca Nissan Blenmer G. y es surtido principalmente por la Nippon Oils y Fats Company de Tokio, Japon

TABLA 1 ESPECIFICACIONES Y PROPIEDADES FISICAS DEL MONOMERO METACRILATO DE GLICIDILO

ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO

Apariencia	Líquido transparente incoloro
Pureza	97 min
Humedad (%)	0.5 máx
Contenido de cloro (%)	1.0 máx
Color APHA	75 máx

PROPIEDADES FISICAS

Fórmula molecular	$C_{10}H_{16}O_4$
Peso molecular g/g mol	142.2
Gravedad específica D₄²⁰	1.074
Índice de refracción n_D²⁰	1.448
Punto de ebullición °C/mmHg	189/760 100/34 75/10
Punto de fusión °C	menor de -50
Punto de inflamación °C	aprox 84
Solubilidad	Insoluble en agua Soluble en la mayoría de solventes orgánicos
Oxígeno oxirano, teórico (%)	11.2
Índice de bromo, teórico	112
Índice de saponificación, teórico	395
Inhibidor (MEHQ)	50 ppm

HOMOPOLIMERIZACION

El metacrilato de glicidilo ha sido homopolimerizado con catalizadores catiónicos tal como el BF_3 eterato, cloruro de aluminio, cloruro de estaño y algunos ácidos minerales. La polimerización catiónica de MAG con BF_3 eterato o cloruro de aluminio implica solo a la función epóxido. Estas polimerizaciones ocurren a bajas temperaturas (p. ej. -15°C) resultando polímeros solubles en etanol, acetona y dioxano con pesos moleculares cercanos a 800. El metacrilato de glicidilo ha sido también homopolimerizado aniónicamente con butil litio o alcalis, como el sodio metálico (Na), con este último se obtienen productos resultado de la polimerización del anillo epóxido, por el contrario, con butil litio causa polimerización a través de la doble ligadura.

COPOLIMERIZACION

De los artículos encontrados al hacer la búsqueda bibliográfica, en uno de ellos (1), se encuentra descrito un trabajo de síntesis y caracterización del metacrilato de glicidilo con acrilato de tert-butilo, es un trabajo importante que se describe a continuación.

"El metacrilato de glicidilo (MAG) fue copolimerizado con acrilato de tert-butilo (tBA) en masa a una temperatura de 60°C , utilizando peróxido de benzoilo como iniciador por medio de radicales libres. La composición de los copolímeros fue determinada por análisis químico, así como también por ^{13}C -RMN. La relación de reactividad de los monómeros fue calculada usando el método YBR. El número promedio de longitud de secuencia de los copolímeros fue determinado, también por ^{13}C -RMN y comparada con las obtenidas de la relación de reactividad. La viscosidad intrínseca fue determinada en DMF y la estabilidad térmica, así como también, el mecanismo de la degradación térmica de los copolímeros fue evaluado.

En este estudio de síntesis y caracterización, los materiales utilizados fueron primero purificados por diferentes técnicas; por ejemplo, los monómeros MAG y tBA por destilación a presión reducida, el peróxido de benzoilo fué purificado por recristalización con metanol y una solución base patrón con cloroformo. Todos los solventes fueron grado reactivo.

Las reacciones de copolimerización se realizaron a una temperatura de $60^{\circ} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Para mostrar reproductibilidad, las reacciones se realizaron por duplicado con relaciones en cuanto a la adición en la alimentación, idénticas. Las composiciones de los copolímeros fueron determinados en base al grupo epóxido usando ácido clorhídrico y reactivo dioxano, así como también por datos de la técnica ^{13}C -RMN.

A los resultados a los que llegaron los investigadores y autores de este artículo fueron: la relación de reactividad para $\text{MAG}(\text{M}_1)$ y $\text{tBA}(\text{M}_2)$ en este sistema de copolimerización son:

$$r_1 = 1.46 \pm 0.08 \quad \text{y} \quad r_2 = 0.28 \pm 0.04$$

El valor más alto de r_1 comparado con el r_2 , indican la relación preferencial de MAG con el creciente macroradical. Con esto es evidente que la cadena del copolímero consiste de una larga secuencia de unidades MAG interrumpidas por el tBA.

La alta resolución de la técnica ^{13}C -RMN, se utilizó para elucidar las microestructuras de estos copolímeros. Algunas distribuciones acordes se determinaron, las cuales se utilizaron para la distribución de secuencia estimada de los monómeros en los copolímeros.

La viscosidad intrínseca de los copolímeros determinada en DMF se encuentra registrada en una tabla en este artículo. Los datos revelan que con un incremento en el contenido de MAG en el copolímero, el valor aumenta.

Como resultado, con un aumento en el contenido de MAG el peso molecular del copolímero aumenta. Esto es más evidente con un valor de r_1 , el cual indica un mayor número de unidades MAG en el copolímero y en secuencia un alto peso molecular.

El comportamiento térmico de estos copolímeros se resume a partir de su modelo de degradación térmica utilizando la termogravimetría, un espectrómetro de masas, un cromatógrafo de gas y la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g).

Hablando solamente de copolimerización del metacrilato de glicidilo en solución se encontró la siguiente información:

El metacrilato de glicidilo ha sido copolimerizado en solución con el monómero de acrilato de metilo llevándose a cabo la siguiente reacción (2)

TABLA I. Valores de reactividad para metacrilato de glicidilo (M_1) y estireno (M_2)

Monómero (M_2)	Solvente	r_1	r_2
Estireno	Tetrahidrofurano	0.68	0.37
	Benceno	0.66	0.37
	Acilonitrilo	0.63	0.37
	Dióxano	0.51	0.45

MONOMERO DE ESTIRENO (E)

El estireno es muy reactivo y fácilmente se puede someter a una homopolimerización y copolimerización ($Q = 1.0$, $e = -0.8$). La polimerización la pueden iniciar ácidos fuertes y peróxidos. Aunque el estireno no reacciona con bases, las bases pueden reaccionar con el iniciador tBC (t-butilcatecol), permitiendo al estireno polimerizarse. El estireno oxida a varias formas de compuestos incluyendo benzaldehído, formaldehído, ácido fórmico y peróxido de poliestireno (copolímero 1:1 estireno-oxígeno). El estireno también reacciona con cloruros y otros halogenuros (4). En la siguiente tabla se enlistan las propiedades físicas de este monómero.

TABLA 2. PROPIEDADES FISICAS DEL MONOMERO DE ESTIRENO, (4)

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular	104.153
Punto de ebullición, °C	145.15
Punto de congelación	-30.6
Densidad Crítica (Dc), g/ml.	0.297
Presión Crítica (Pc), MPa	3.83
Temperatura Crítica (Tc), °C	362.1
Volumen crítico (Vc), ml/g	3.37
Límites flamable, % Vol. en aire	1.1 - 6.1
Punto de inflamación (vaso cerrado), °C	31.1
Autoignición, °C	490
Calor de combustión (AHc), KJ/g	-40.93
Calor de fusión (AHm), KJ/g	-0.1056
Calor de polimerización (AHp), KJ/g a 25°C	-0.6702

La variedad de copolímeros que pueden ser preparados con estireno tiene gran desarrollo en el uso de este monómero. A continuación se describen algunas reacciones de polimerización en solución del estireno con otros monómeros

TABLA 3. CONDICIONES DE ALGUNAS REACCIONES DE COPOLIMERIZACION EN SOLUCION DEL MONOMERO ESTIRENO (A) CON OTROS MONOMEROS (B). (5)

MONOMERO A	MONOMERO B	CONDICIONES DE REACCION
ESTIRENO	Acrilato de butilo	A 25 ± 0.01 °C. en una solución 0.05 molar de peróxido de benzilo en benceno
	Cloropreno	A -18°C. utilizando como catalizador tri fluoruro de boro-eterato en solución de ciclohexano
	p-Clotoestireno	A 32 °C. en una solución al 2.0% en peso de cloruro estánico (Friedel-Crafts) en CCl ₄ (tetracloruro de carbono)
	Acido itacónico	A 70°C. peróxido de benzilo en solución de dioxano
	Anhidrido maleico	A 80°C. peróxido de benzilo en solución de benceno
	Acrilato de metilo	A 70 °C. 0.4% mol de peróxido de benzilo en 40% del monómero en tolueno
	Metacrilato de metilo	A 35 °C. 1.64% peso en peróxido de benzilo en solución de benceno
	Acetato de vinilo	A 25°C. bromuro estánico en solución de nitrobenceno
	Cloruro de vinilo	A 48 °C. peróxido de benzilo. en solución de acetona
4-vinilpiridina	A 80°C. peróxido de benzilo en solución de tolueno	

Como ya se mencionaba, el estireno copolimeriza con una amplia gama de monómeros por lo que sería interminable mencionar más de estas reacciones que se encuentran registradas en la bibliografía. A continuación se describen algunos valores de relaciones de reactividad del estireno con otros monómeros, que también son comúnmente usados y la temperatura de reacción.

TABLA 4. VALORES DE REACTIVIDAD DEL ESTIRENO (A) CON OTROS MONÓMEROS COMUNES, (4)

MONÓMERO B	r_1	r_2	TEMPERATURA °C
ACRILONITRILLO	0.4	0.04	60
BUTADIENO	0.5	1.40	50
ANHÍDRIDO MALEICO	0.014	0.0	80
METACRILATO DE METILO	0.52	0.46	60
m-DIVINILBENCENO	0.65	0.64	60

Por último, como antecedente de este trabajo se reportan parámetros de copolimerización del estireno con monómeros acrílicos, dentro de los cuales se encuentra el sistema de copolimerización de metacrilato de glicidilo MAG y estireno (1), lo cual es muy importante, ya que nos permitirá más adelante comparar estos resultados con los que se encontraron experimentalmente en la realización del presente trabajo.

TABLA 5. PARAMETROS DE COPOLIMERIZACION Y TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA (T_g) PARA ESTIRENO (M 2) Y MONOMEROS ACRILICOS (M 1), (6)

M1	r1	r2	Q	e	T _g °C
Acrilato de metilo	0.14	0.68	0.41	0.73	8
Acrilato de etilo	0.16	1.01	0.34	0.58	-22
Acrilato de n-butilo	0.21	0.80	0.41	0.51	-54
Acrilato de 2-etilhexilo	0.26	0.91	0.41	0.39	-85
Acido acrilico	0.25	0.23	1.14	0.90	
Acido metacrilico	0.61	0.20	1.59	0.66	185
Metacrilato de metilo	0.46	0.52	0.74	0.46	105
Metacrilato de etilo	0.41	0.53	0.70	0.44	65
Metacrilato de n-butilo	0.47	0.52	0.74	0.19	20
Metacrilato de isobutilo	0.40	0.55	0.68	0.41	48
Metacrilato de laurilo	0.61	0.61	0.74	0.20	-65
Metacrilato de 2-hidroxietilo	0.65	0.57	0.91	0.4	55
Metacrilato de hidroxipropilo	0.65	0.56	0.79	0.20	71
Metacrilato de glicidilo	0.58	0.43	0.91	0.18	46
Metacrilato de dimetilaminoetilo	0.38	0.51	0.70	0.48	18
Metacrilato de n-butilaminoetilo	0.83	0.47	0.98	0.17	11

Antes de iniciar un trabajo experimental es necesario consultar en la bibliografía las propiedades de los materiales o sustancias a utilizar, por lo que, en la tabla siguiente, se describen las principales propiedades de las sustancias utilizadas en el desarrollo de este trabajo.

TABLA 6. PROPIEDADES DE REACTIVOS

NOMBRE	FORMULA	PM	PJ	Peb	Densidad	N _p ^o
MONOMERO DE METACRILATO DE GLICIDIL	$C_{10}H_{16}O_4$	142.15		100%	1.042	1.4494
MONOMERO DE ESTIRENO	C_8H_8 CH=CH ₂	104.15	113	143.146%	0.9090	1.5468
VAZO (2,2-AZOBISISOBUTIRONITRIL)	$(CH_3)_2C=CNH-NH-CN(CH_3)_2$	164.21	105%			
DODECIL MERCAPTANO	$C_{12}H_{26}SH$	202.39		100%	0.8335	1.4589
TOLUENO	$C_6H_5CH_3$	92.14	94.9%	110.6%	0.8665	1.4561
ALCOHOL METILICO	CH_3OH	32.04	97.6%	64.6%	0.7914	1.5208
CLOROFORMO	$CHCl_3$	119.38	63.6%	61%	1.4832	1.4457

CAPITULO III
DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 REACTIVOS UTILIZADOS Y SU PURIFICACION

REACTIVO	METODO DE PURIFICACION
1 Monómero de metacrilato de glicidilo grado técnico Celanese Mexicana, S A	Destilación a presión reducida
2 Monómero de estireno grado técnico Celanese Mexicana, S A	Destilación a presión reducida
3 Tolueno Reactivo analítico Reactivos Monterrey, S A	Rebujó y destilación con sodo
4 Vazo Reactivo analítico Dupont, S A	Se utilizó sin purificarlo
5 Dodecil mercaptano Reactivo analítico Laboratorios Aldrich, S A	Se utilizó sin purificarlo
6 Alcohol Metílico Grado técnico Reactivos Monterrey, S A	Se utilizó sin purificarlo
7 Cloroformo Reactivo analítico Reactivos Monterrey, S A	Se utilizó sin purificarlo

III.2 SINTESIS

Se sintetizaron siete copolimeros de polimetacrilato de glicidilo-co-estireno, en solución con las composiciones que se pueden ver en la tabla 1

Tabla 1. Composición de las mezclas reaccionantes expresadas en % mol y sus equivalencias en gramos tomando como base 40 milmoles para ambos monómeros

Copolimero	MAGi % mol	Estireno % mol	MAGi (g)	Estireno (g)
1	10	90	0.568	1.799
2	20	80	1.136	1.33
3	30	70	1.704	2.9
4	40	60	2.272	2.499
5	50	50	2.84	2.082
6	60	40	3.408	1.66
7	80	20	3.534	0.833

En la formulación se utilizó como iniciador Vazo, agente de transferencia, dodecil mercaptano y como disolvente, tolueno

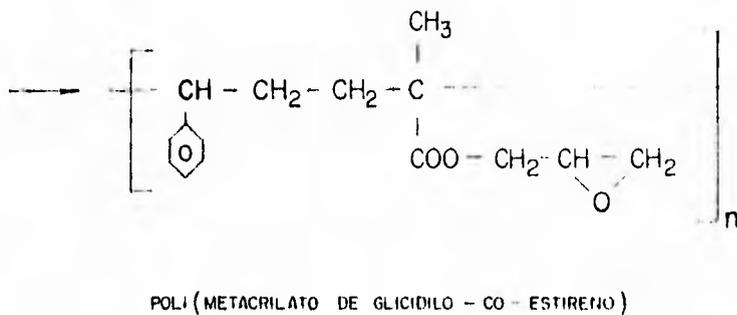
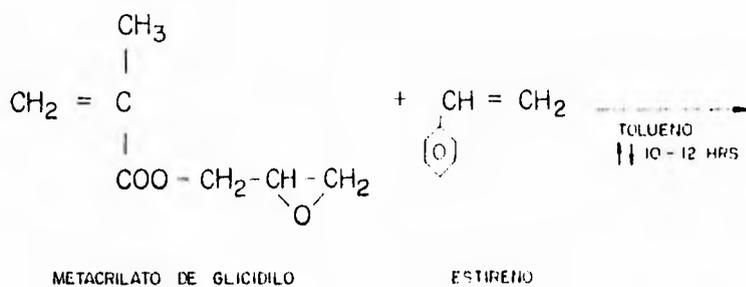
III.2.1 CANTIDADES UTILIZADAS DE DISOLVENTE, INICIADOR Y AGENTE DE TRANSFERENCIA

Como ejemplo para el copolímero No. 5, 50% MAGI-50% estireno, las cantidades utilizadas de disolvente, iniciador y agente de transferencia fueron las siguientes

REACTIVOS	% Mol	% Peso	Peso (g)	Peso (g)
MAGI	50		2.84	
Estireno	50		2.08	
Iniciador (VAZO)		7		0.0984
Agente de transferencia				
(Dodecil mercaptano)		1		0.040
Disolvente (tolueno)		7.5		14.76

El % de iniciador, % de agente de transferencia de cadena estan referidos a la suma de monómeros.

III. 2.2 Reacción de copolimerización



ESQUEMA 1. Reacción de la síntesis de los copolímeros formados

III 2.3 Procedimientos de la síntesis

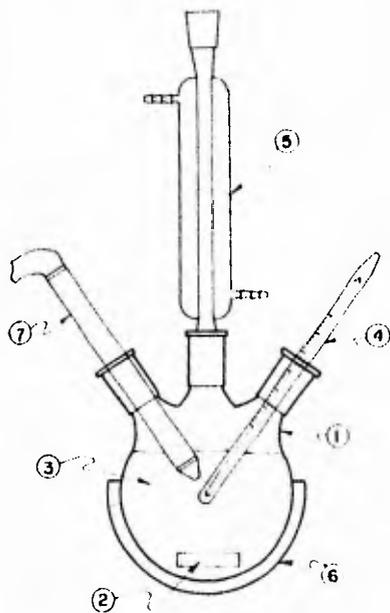
En un matraz de tres bocas de 100 ml, una de las bocas del extremo del matraz conectada al tanque de nitrógeno, la de en medio al refrigerante, en el otro extremo se colocó un termómetro, tal como se puede apreciar en el esquema (2).

Se añadió el disolvente, se elevó la temperatura por calentamiento en baño de aceite a 84°C, enseguida se agregó el monómero de estireno, metacrilato de glicidilo y el iniciador, este último disuelto en tres mililitros de tolueno, después de cierto tiempo, se agregó el agente de transferencia y se siguió manteniendo la temperatura, después de dos horas de reacción, se hizo una adición extra de iniciador, disuelto en un mililitro de tolueno (0.1% de iniciador del utilizado inicialmente), esta operación se repitió tres veces más. Después se aumentó la temperatura a 90°C, se dejó reaccionar por dos horas más y con esto finaliza el proceso de reacción.

III2.d. Precipitación del copolímero

Al concluir el tiempo de reacción, el producto se enfrió a temperatura ambiente y en un vaso de precipitados de 250 ml. se vertió el copolímero en solución. Se agregó lentamente metanol hasta precipitación total, se dejó reposar 30 minutos y por último se decantó el solvente, quedando el copolímero en el fondo del vaso, como un sólido blanco en forma de polvo.

El copolímero se secó a temperatura ambiente en el vaso que lo contenía y se procedió a purificarlo.



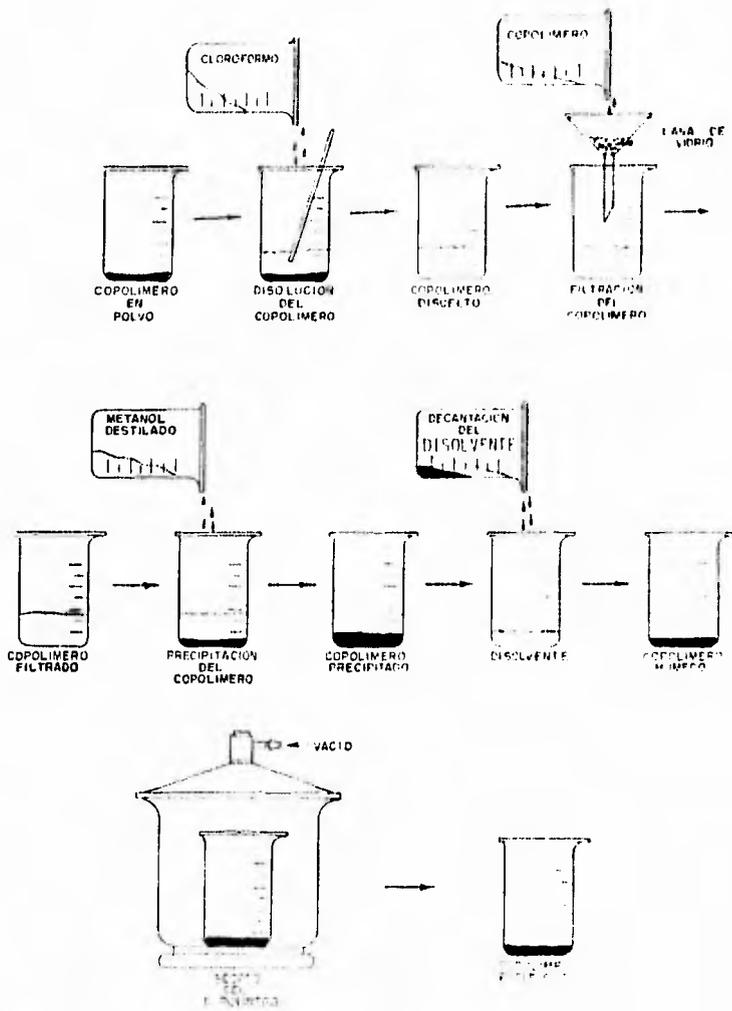
- 1- MATRAZ DE TRES BOCAS
- 2.- BARRA MAGNETICA
- 3.- MEZCLA DE REACCION
- 4.- TERMOMETRO
- 5.- REFRIGERANTE
- 6.- MANTILLA DE CALEFACCION
- 7.- ENTRADA DE GAS NITROGENO

ESQUEMA 2. Material de laboratorio empleado para realizar las reacciones de copolimerización.

III.3 Purificación del copolímero

El copolímero obtenido, se disolvió en la mínima cantidad de cloroformo (RA), después se filtró a través de lana de vidrio y se vuelve a precipitar con metanol (previamente destilado), se dejó reposar por una hora, se decantó el disolvente y el copolímero se llevó a un desecador al vacío

Se obtuvo un polímero en forma de polvo fino blanco, el cual se utilizó en las pruebas fisicoquímicas



ESQUEMA 4. Técnica de purificación de copolímeros.

III.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS POLI (METAACRILATO DE GLICIDILO-CO-ESTIRENO)

Después de realizar la síntesis de siete copolímeros formados a partir de los monómeros: metacrilato de glicidilo (MAG) y estireno (E) para obtener distintas composiciones de cada uno de estos monómeros y formar los sistemas

Poli(Metacrilato de glicidilo-co-estireno), estos fueron caracterizados por cuatro técnicas que se mencionan a continuación: espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de permeación en gel (GPC) y análisis térmico por DSC.

Técnicas por las cuales fueron analizados cada uno de los siete copolímeros y de las cuales se obtuvo información acerca de sus propiedades o características fisicoquímicas

Estas propiedades fueron las siguientes

Metodo o técnica de Análisis	Propiedad investigada del copolímero
IR	Análisis e identificación de los principales grupos funcionales presentes en el copolímero
RMN	Composición real de los copolímeros en % mol
GPC	Distribución de los pesos moleculares de los copolímeros
DSC	Determinación de la temperatura de transición vítrea (T _g) de cada uno de los copolímeros. Variación de T _g con la composición de las muestras

III.4.1 ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA EN LA REGION INFRARROJA

La espectroscopia en la región infrarroja es una técnica útil para la identificación de grupos funcionales en los sistemas poliméricos pero también se puede aplicar en la medición de la cristalinidad y presencia de ramificación de algunos polímeros (7)

En nuestro caso, se utilizó para la identificación de los grupos funcionales del sistema en estudio. Para ello, se pesaron 0.05 gramos de muestra, con esta cantidad se preparó una película, utilizando como sustrato en algunos casos NaCl y en otros KBr para después correr las muestras de los copolímeros en un espectrofotómetro dispersivo modelo 599-B de la marca Perkin-Elmer

Los resultados obtenidos se encuentran en el siguiente capítulo (resultados y discusión) así como los grupos funcionales identificados en la interpretación de los espectros

III.4.2 ANALISIS POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Para el estudio de los copolímeros, la técnica RMN es muy importante, ya que por medio de ésta se puede obtener información acerca de la composición del copolímero, el estudio de la configuración en cadena y la microestructura del mismo, es decir, la manera en que están distribuidos los co-monomeros a lo largo de la cadena (distribución de secuencias). Esta última determina las propiedades de un material polimérico. (18)

En nuestro caso, RMN se utilizó para conocer la composición real del copolímero, para ello, se pesó la misma cantidad de muestra que para el IR 0.05g, la muestra se disolvió en 0.4 ml. de cloroformo deuterado, $CDCl_3$. Las muestras fueron corridas en un espectrómetro Modelo EM390 de la marca Varian Associates de 60 MHz.

Los resultados obtenidos se encuentran en el siguiente capítulo (resultados y discusión), así como los datos de composición real de los copolímeros, obtenidos de la interpretación de los espectros.

III.4.3 ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC)

La cromatografía de permeación en gel o Técnica GPC, es utilizada para la determinación de peso molecular promedio, consiste en la separación de los copolímeros solubles en disolventes orgánicos dentro de unas columnas empacadas con perlas hinchadas, entrelazadas o hofílicas de poliestireno. El gel puede ser sustituido por perlas de vidrio poroso. Esta técnica también se conoce con el nombre de cromatografía de exclusión en líquidos, (9).

Dependiendo del gel utilizado, este método puede aplicarse a una gran variedad de disolventes y polímeros. Por ejemplo en geles de poliestireno pueden medirse polímeros relativamente no polares en disolventes como tetrahidrofurano, tolueno o - diclorobenceno, en tamices de vidrio poroso pueden utilizarse sistemas que incluyen disolventes acuosos.

En nuestro caso, se utilizó tolueno como disolvente. Se prepararon soluciones al 0.25% de 10 ml. de muestra y se dejó por una noche para lograr la disolución completa de los copolímeros. Se inyectó una muestra de la solución, que consistió en 10 μ l. de la misma a un aparato Waters Associates Modelo 521. Las columnas empleadas en la separación fueron dos de tipo styragel.

Los resultados obtenidos de este análisis se reportan en el siguiente capítulo (resultados y discusión).

III.4.4. ANALISIS TERMICO POR DSC, CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Los calores específicos y las entalpías de transición se pueden medir en un calorímetro diferencial de barrido (DSC), utilizando muestras muy pequeñas. En la calorimetría diferencial de barrido un circuito de temperaturas medias mide y controla la temperatura en los recipientes de la muestra y referencia para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. (6) En un termograma DSC se grafica la energía que se proporciona contra la temperatura media de las muestras.

La muestra y la referencia es mantenida a la misma temperatura aplicando una cantidad de energía para que esto ocurra, el sistema es sometido a un calentamiento controlado, en el cual se registra el flujo de calor dH/dt como función de la temperatura. (8) Así el área bajo la curva en el termograma DSC, representa el calor o entalpia de transición.

La técnica DSC es menos exacta que otros tipos de calorímetros pero su precisión es adecuada y su operación rápida.

En nuestro caso, el parámetro buscado en el termograma fue la temperatura de transición vítrea, T_g ; la cual, fué relacionada con la composición de las muestras en estudio para observar las variaciones presentadas una con respecto de otra.

III.4.5 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE REACTIVIDAD DE LOS MONOMEROS METACRILATO DE GLICIDILO (MAG), r_1 , Y ESTIRENO (E), r_2

Para la determinación de los parámetros de reactividad de los monómeros de MAG, r_1 , y E, r_2 , se utilizaron dos métodos: el método de Champetier y el método de Fineman - Ross, de los cuales, éste último resulta ser en la práctica el más preciso. (10)

METODO CHAMPETIER

En este método, se utiliza la ecuación general de la copolimerización la cual se representa matemáticamente de la siguiente manera:

$$r_2 = \frac{[A]}{[B]} \left[\frac{d[B]}{d[A]} \left(1 + \frac{[A]}{[B]} r_1 \right) - 1 \right] \quad (1)$$

De una manera más amplia, esta ecuación general, la podemos escribir de la siguiente forma

$$r_2 = \frac{r_2}{r_1} \left[\frac{F_2}{F_1} \left(1 + \frac{r_1}{r_2} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

en donde

f = fracción mol del monómero en la alimentación

F = fracción mol del monómero en el copolímero formado

La representación de r_2 en función de r_1 resulta ser una recta. Las rectas correspondientes a las diferentes mezclas de monómeros se cortan en un punto, cuyas coordenadas dan los valores de r_1 y r_2 de los dos monómeros, (7).

Para el sistema en estudio, los valores utilizados de f_1 , F_1 y f_2 , F_2 para cuatro diferentes composiciones de metacrilato de glicidilo y estireno, fueron los siguientes

NUMERO DE COPOLIMERO	Frac. mol en la alimentación		Frac. mol en el copolímero formado	
	f_1 (MAG)	f_2 (E)	F_1 (MAG)	F_2 (E)
2	0.20	0.80	0.301	0.697
3	0.30	0.70	0.385	0.615
4	0.40	0.60	0.465	0.535
5	0.50	0.50	0.56	0.44
6	0.60	0.40	0.615	0.385

Al realizar los cálculos, se le asignan valores arbitrarios de r_1 para determinar r_2 . Al hacer la gráfica se observa que las rectas no se cortan todas en el mismo punto, sino que en su interacción queda definido un rectángulo, utilizando el centro del mismo y observando a las coordenadas, nos dan valores de r_1 para el monómero, MAGI y r_2 para el monómero B.

Los resultados y la gráfica correspondientes, se presenta en el siguiente capítulo (resultados y discusión).

METODO DE FINEMANN Y ROSS

En este método, también, es utilizada la ecuación general de la copolimerización, pero en la que sólo interviene las fracciones molares de uno de los monómeros, en este caso se utilizó la de MAGI.

La ecuación puede representarse de la siguiente forma

$$\frac{F_1 (1 - 2 F_1)}{F_1 (1 - f_1)} r_2 = r_1 \left[\frac{(1 - F_1) F_1^2}{F_1 (1 - f_1)^2} \right] \quad (3)$$

en donde:

f_1 = fracción molar de MAG en la alimentación

F_1 = fracción molar de MAG en el copolímero formado

La representación de Y en función de X es una recta, en la cual, la pendiente es r_1 y la ordenada al origen, r_2 . $Y = r_2 + r_1 X$, (7)

Los resultados y la gráfica que representa el Método de Finemann y Ross para el sistema en estudio se presentan en el siguiente capítulo (resultados y discusión).

CAPITULO IV
RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, sobre todo información en cuanto a la caracterización de los copolímeros formados: tablas, gráficos, espectros y termogramas.

Inicialmente, se presenta en la tabla 1, la composición en la alimentación de los siete copolímeros, en la cual, las cantidades de las sustancias que fueron utilizadas, están en % mol. Después en la tabla 2, también la composición en la alimentación de los copolímeros, pero en este caso las cantidades de las sustancias están expresadas en unidades gramo (g).

Más adelante, se encuentran los resultados obtenidos del análisis de espectroscopía infrarroja. El diagrama de copolimerización para el sistema polimérico en estudio: Poli(metacrilato de glicidilo-co-estireno), graficado en base a los datos aportados por la técnica RMN. Los valores de reactividad obtenidos por los métodos Champetier y Finemann-Ross y las gráficas correspondientes. De los termogramas, se obtuvo la temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros y de los cromatogramas, resultantes de la técnica GPC, el peso molecular promedio de cada uno de los copolímeros y por último una comparación de algunos datos sobre este tipo de sistema en estudio encontrados en la bibliografía y que aparecen como antecedentes a este trabajo con los determinados experimentalmente. En este orden se encuentran estos resultados.

TABLA N° 1 COMPOSICION EN LA ALIMENTACION DE LOS COPOLIMEROS FORMADOS, CANTIDADES EXPRESADAS EN UNIDADES MOL.

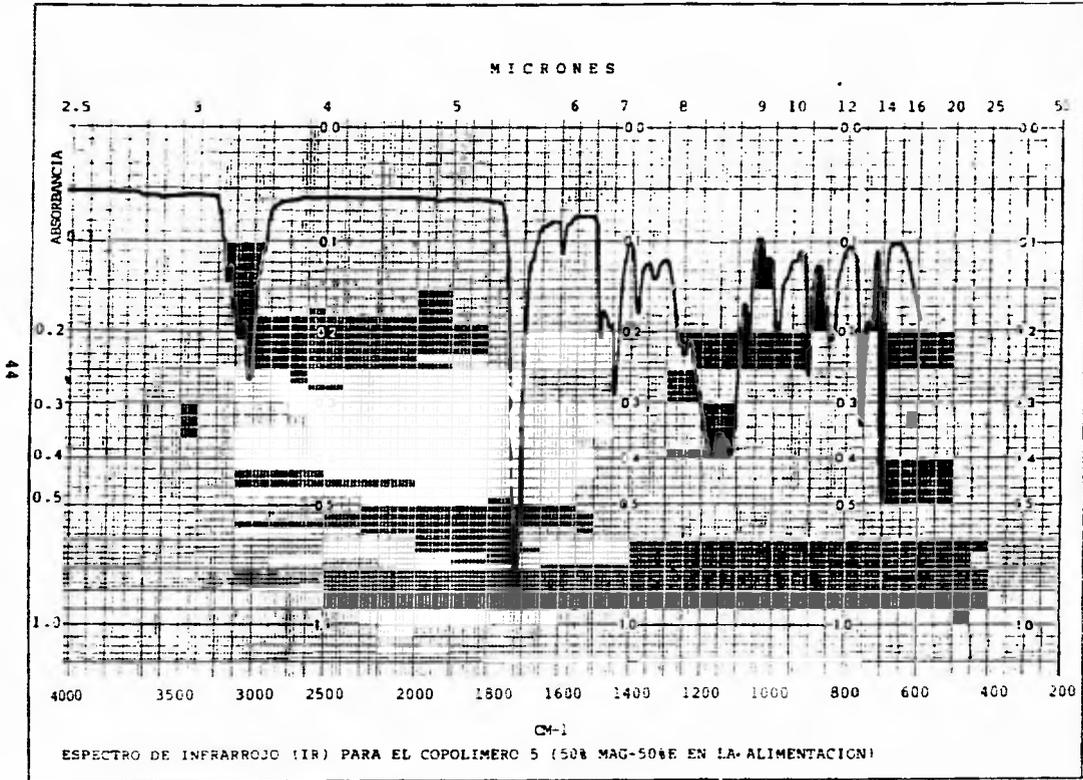
Copolimero	Composición (% Mol)		Composición (Mol)		Solvente (Mol)	Iniciador (Mol)	Agente de Transferencia (Mol)
						(2% Peso)	(1% Peso)
	MAG	Estireno	MAG	Estireno	Tolueno	Vaso	Dodecil Mercaptano
1	10	90	0.004	0.036	0.140	0.00052	0.00021
2	20	80	0.008	0.032	0.145	0.00054	0.00022
3	30	70	0.012	0.028	0.149	0.00056	0.000227
4	40	60	0.016	0.024	0.136	0.00058	0.000235
5	50	50	0.020	0.020	0.160	0.0006	0.000242
6	60	40	0.024	0.016	0.165	0.00062	0.000250
7	80	20	0.032	0.008	0.175	0.00065	0.00026

TABLA N° 2 COMPOSICION EN LA ALIMENTACION DE LOS COPOLIMEROS FORMADOS, CANTIDADES EXPRESADAS EN UNIDADES GRAMO (g).

Copolimero	Composición (% Mol)		Composición (g)		Solvente (g)	Iniciador (g) (2% Peso)	Agente de Transferencia (g) (1% Peso)
	MAG	Estreno	MAG	Estreno	Tolueno	Vaso	Dodecil Mercaptano
1	10	90	0.568	3.749	12.951	0.0863	0.04317
2	20	80	1.136	3.33	13.398	0.08932	0.04456
3	30	70	1.704	2.9	13.812	0.092	0.046
4	40	60	2.272	2.499	14.413	0.09542	0.04771
5	50	50	2.84	2.0828	14.76	0.0984	0.049
6	60	40	3.408	1.66	15.222	0.1014	0.05074
7	80	20	4.544	0.83312	16.13	0.1075	0.0537712

TABLA N° 3 RESULTADOS DE LA INTERPRETACION DEL ESPECTRO DE INFRARROJO CORRESPONDIENTE AL COPOLIMERO 5 (50% MAG- 50% E)

N° DE ONDA cm ⁻¹	INTENSIDAD	ASIGNACION
3050	Baja debil	aromático fenilo
2980	Debil	-CH ₁
2920	Debil	>CH ₂
1735	Fuerte	-C(=O)- ester
1650	Debil	aromatico
1490	Media	
1380	Debil	
1160	Media	C-O-C eter epoxido
1140	Media	C-O-C epoxido
1700	Media	-CH ₂ -



IV.2 DIAGRAMA DE COPOLIMERIZACIÓN DEL SISTEMA POLIMÉRICO POLI (METACRILATO DE GLICIDILO-CO-ESTIRENO)

Por medio de la Técnica de Resonancia Magnética Nuclear se determinó la composición real para los diferentes copolímeros formados a partir de metacrilato de glicidilo (MAG) y estireno (E). Los resultados obtenidos de la interpretación de los espectros RMN, se encuentran reportados en la tabla 4 de este capítulo las composiciones en la alimentación y las composiciones de los copolímeros ya formados. En los cuales, se puede observar, que el monómero de metacrilato de glicidilo se integra más que el estireno en las primeras composiciones; a medida que se va agregando mayor cantidad de metacrilato de glicidilo, éste se integra menos, de tal manera, que en el copolímero 7, donde la composición en la alimentación es de 80% en mol de metacrilato de glicidilo y de 20% en mol de estireno, resultó ser la misma al determinar la composición real del copolímero.

De los resultados obtenidos en cuanto a composición para los siete copolímeros formados, se preparó el diagrama de copolimerización, graficando en el eje de las Y, la fracción molar de F_1 , MAG en el copolímero formado y en el eje de las X, la fracción molar de f_1 , MAG en la alimentación o mezcla de monómeros, donde se puede apreciar de una manera más precisa lo expuesto anteriormente.

TABLA Nº 4 RESULTADOS DE LA COMPOSICION REAL DE LOS COPOLIMEROS DESPUES DE EFECTUAR LA REACCION, EXPRESADOS EN % MOL

COPOLIMERO	COMPOSICION TEORICA (% MOLES)		COMPOSICION REAL (% MOLES)	
	f		F	
	MAG	E	MAG	E
1	10	90	16 0	84 0
2	20	80	30 3	69 7
3	30	70	38 5	61 5
4	40	60	46 5	53 5
5	50	50	56 0	44 0
6	60	40	61 5	38 5
7	80	20	80 0	20 0

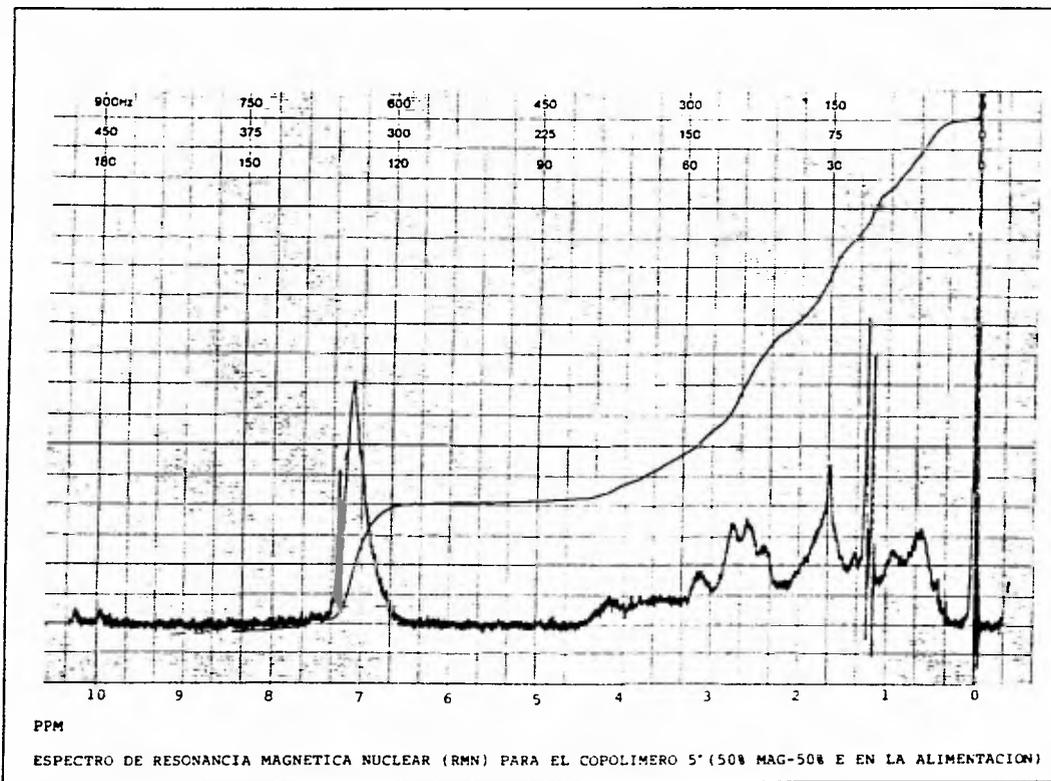
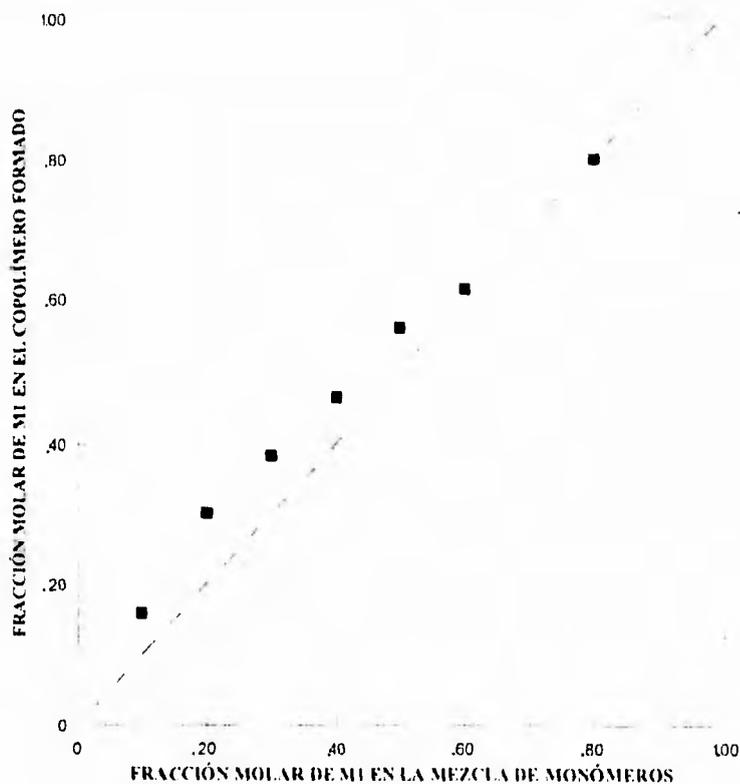


DIAGRAMA DE COPOLIMERIZACIÓN



GRAFICA 1

DIAGRAMA DE COPOLIMERIZACIÓN PARA EL SISTEMA METACRILATO
DE GLICIDIL (M1)/ESTIRENO (M2)

IV.3 VALORES DE REACTIVIDAD DEL METACRILATO DE GLICIDILO (GMA) Y ESTIRENO (E)

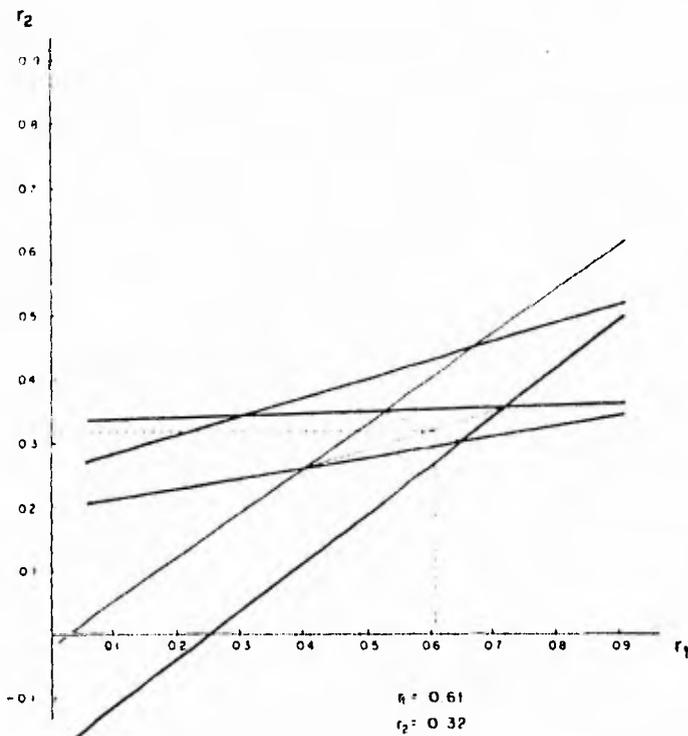
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA GRAFICA POR EL METODO CHAMPETIER

Si observamos la gráfica 2 podemos observar que efectivamente la forma de la figura donde se intersectan las rectas resulta un rectángulo y utilizando el centro del mismo, los valores de reactividad para MAG, resultó ser $r_1 = 0.61$ y para E, $r_2 = 0.32$.

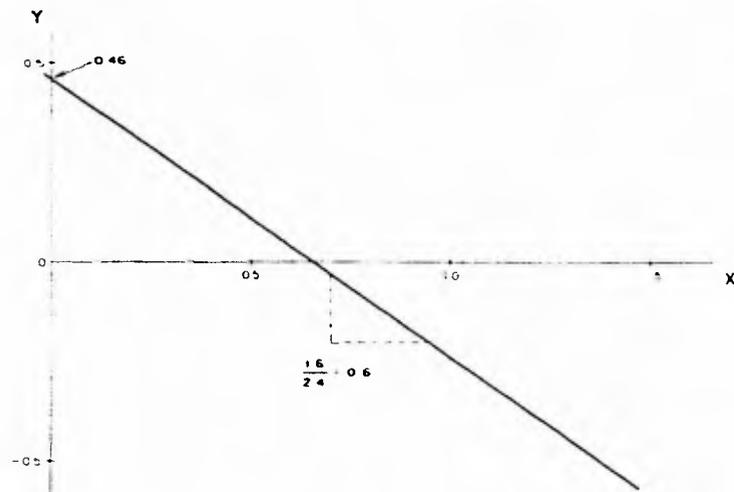
Por este método el monómero con relación de reactividad más grande es el metacrilato de glicidilo y en consecuencia el valor más bajo, el estireno

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA GRAFICA POR EL METODO FINEMANN Y ROSS

De acuerdo con la ecuación de copolimerización número (3), si graficamos F_1 vs F_1 , la pendiente nos da el valor de la reactividad del monómero de metacrilato de glicidilo (MAG), $r_1 = 0.6$ y la ordenada al origen $r_2 = 0.46$, es el valor de reactividad para el monómero de estireno (E). Esto se puede apreciar en la grafica 3 de este capítulo.



GRAFICA 3. REACTIVIDAD DE LOS MONOMEROS: METACRILATO DE GLICIDIL (MAG) Y ESTIRENO (E) UTILIZANDO EL METODO CHAMPETIER; EN DONDE: $r_1 = 0.61$ Y $r_2 = 0.32$ RESPECTIVAMENTE.



GRAFICA 2. REACTIVIDAD DE LOS MONOMEROS METACRILATO DE GLICIDILLO (MAG) Y ESTIRENO (E) UTILIZANDO EL METODO DE FINEMANN Y ROSS; EN DONDE: $r_1 = 0.6$ Y $r_2 = 0.46$ RESPECTIVAMENTE.

IV.4 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA DE LOS COPOLIMEROS FORMADOS Y LA RELACION DE SUS COMPOSICIONES REALES (%peso)

En un termograma de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se grafica la energía que se proporciona vs. la temperatura media. De aquí se obtuvo la temperatura de transición vítrea de los copolímeros. Si observamos los datos presentados en la tabla 6, podemos ver que para el homopolímero de estireno la T_g es de 100°C (373K), a medida que va disminuyendo la cantidad de este co-monomero en los copolímeros la T_g va disminuyendo excepto en el copolímero 2, así hasta llegar al homopolímero de MAG.

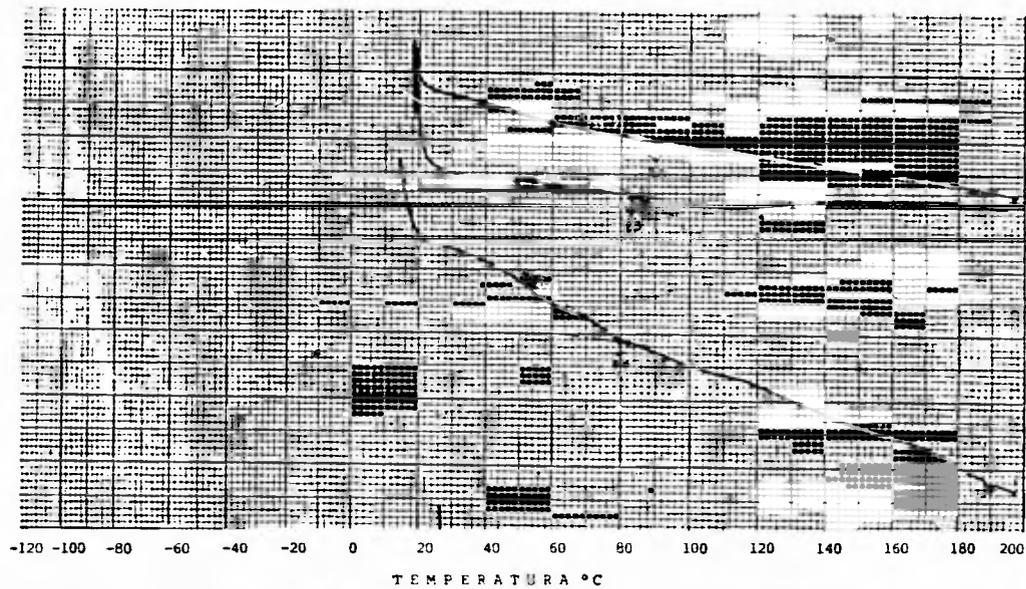
De los resultados interpretados de los espectros de RMN se obtuvo la composición real de los copolímeros en % mol y se hizo la conversión a % en peso para relacionar las fracciones peso con la temperatura de transición vítrea (T_g), utilizando para ello el método de Fox, resultando una gráfica (4), como la que observamos más adelante, en donde se grafica T_g en unidades K (Kelvin) vs la fracción peso de metacrilato de glicidilo (W_a). Trazando una recta entre los valores de T_g para los homopolímeros las fracciones peso, se encuentran por debajo de esta recta.

TABLA N° 5 RESULTADOS DE LA COMPOSICION REAL DE LOS COPOLIMÉROS
DESPUES DE EFECTUAR LA REACCION, EXPRESADOS EN % PESO

COPOLIMERO	COMPOSICION REAL (% PESO)	
	MAG	E
1	21.5	78.5
2	17.1	62.7
3	46.0	54.0
4	54.1	45.7
5	63.4	16.6
6	68.6	31.4
7	84.5	15.5

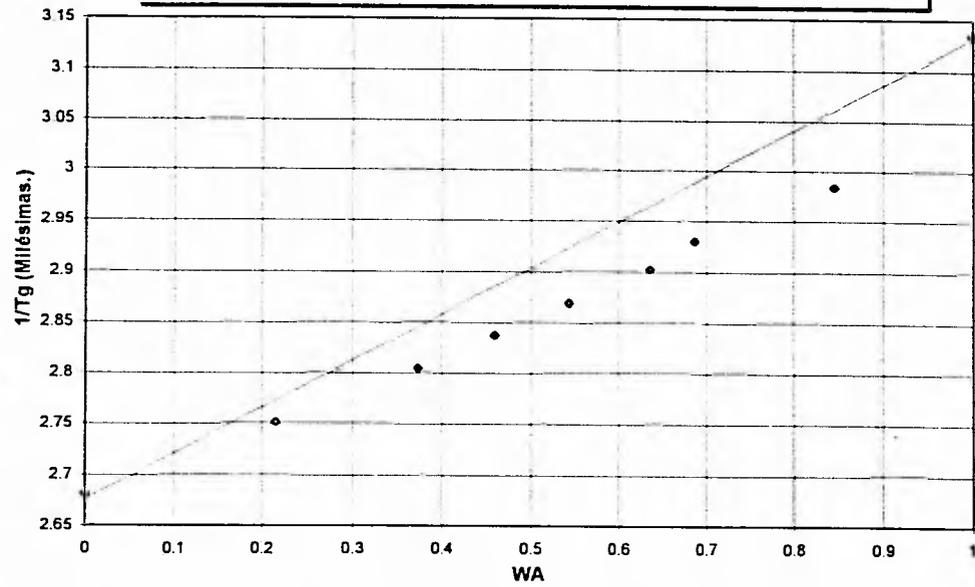
TABLA N° 6 RESULTADOS DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA (Tg) DE LOS COPOLIMEROS FORMADOS EN °C Y K ASI COMO SUS COMPOSICIONES EN FRACCION PESO

N° COPOLIMERO	Tg °C	Tg K	1/Tg	WA	WB
Homopolimero Estireno	100	373.0	0.0026	0	1
7	90	363	0.0027	0.215	0.785
6	81	356	0.0028	0.373	0.627
5	80	353	0.00283	0.46	0.54
4	70	343	0.0029	0.543	0.457
3	62	335	0.00298	0.634	0.366
2	65	338	0.00296	0.686	0.314
1	58	331	0.0030	0.845	0.155
Homopolimero Metacrilato de Glicidilo	46	319.0	0.00313	1	0



TERMOGRAMA EN EL CUAL SE OBSERVA LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg) DE LOS COPOLIMEROS 5,6 y 7; LOS VALORES DE ESTAS TEMPERATURAS SON: 80.83 y 90°C RESPECTIVAMENTE.

**GRAFICA 4. MODELO DE FOX Tg COPOLIMEROS.
COPOLIMERO DE MAG-ESTIRENO**



IV. 5 Resultados de los pesos moleculares promedio de los copolímeros formados

Los pesos moleculares promedio de los copolímeros se obtuvieron de los cromatogramas obtenidos por la técnica de cromatografía de permeación en gel o GPC. Estos valores se encuentran reportados en la tabla 7 de este capítulo. Si observamos la tabla los pesos moleculares de los copolímeros se encuentran en el intervalo de 1.1×10^4 y 10.7×10^4 . Estos valores se consideran bajos, es decir, de bajo peso molecular, hablando de macromoléculas. Esto se debió a las condiciones de reacción a las cuales se llevaron a cabo las reacciones de copolimerización. Condiciones, que fueron programadas de esta manera para obtener estos resultados en cuanto a peso molecular. Ya que, para poder estudiar el sistema polimérico era necesario que estos pesos fueran pequeños.

TABLA N° 7 RESULTADOS DE LOS PESOS MOLECULARES PROMEDIOS DE LOS COPOLIMEROS FORMADOS DETERMINADOS EN EL APARATO DE CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC)

COPOLIMERO	PESO MOLECULAR PROMEDIO
1	10.7×10^5
2	4.8×10^5
3	6.4×10^5
4	4.8×10^5
5	4.8×10^5
6	6.7×10^5
7	1.1×10^6

IV. 6 COMPARACION DE RELACIONES DE REACTIVIDAD CON LOS PARAMETROS Q Y E.

Contando con valores de reactividad de algunos monómeros acrílicos y su valor de Q correspondiente, tomados de los antecedentes a este trabajo (tabla 5 del capítulo I) y escritos en la tabla 8 de este capítulo; se graficó un valor con respecto a otro y de esta gráfica (5) se puede señalar lo siguiente:

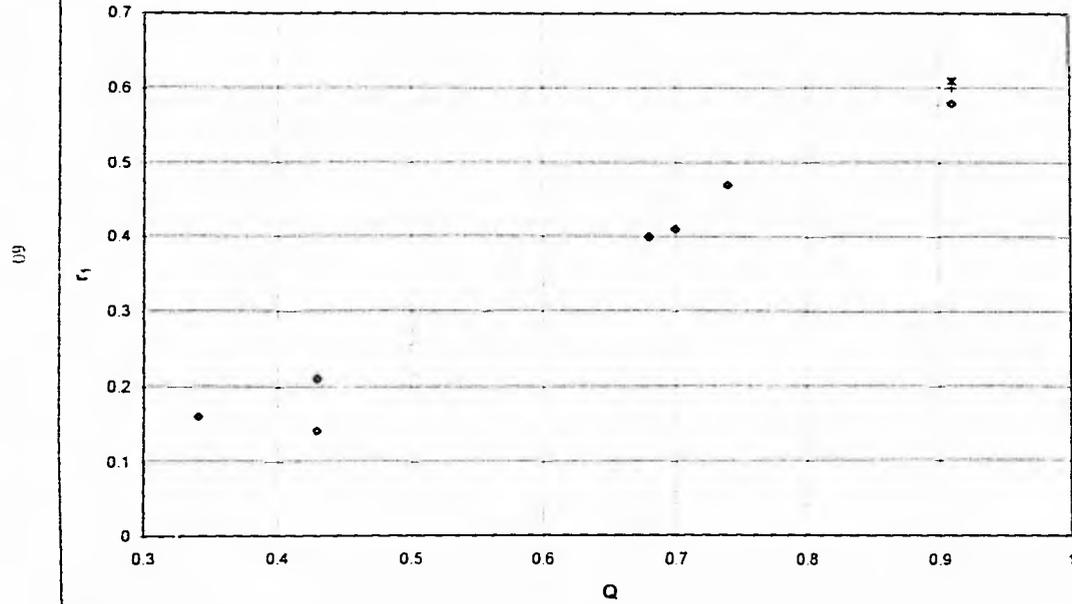
Tabla 8 Valores de reactividad de monómeros acrílicos (r₁) y su valor Q correspondiente

MONÓMEROS ACRÍLICOS	VALOR DE r ₁	VALOR DE Q
Metacrilato de glicidilo	0.58	0.91
Metacrilato de n-butilo	0.47	0.74
Metacrilato de etilo	0.41	0.70
Metacrilato de isobutilo	0.40	0.68
Acrilato de n-butilo	0.21	0.43
Acrilato de metilo	0.14	0.43
Acrilato de etilo	0.16	0.34

Si observamos casi todos los valores caen dentro de una recta trazada con los dos puntos extremos representados en la misma y el único valor que sale fuera de esta, es el punto que corresponde al acrilato de metilo

Los valores de reactividad para el metacrilato de glicidilo (MAG) determinados con los datos experimentales e indicados en la gráfica con un (*) se encuentran cercano al valor de reactividad teórica (0.58) utilizando el mismo valor para Q.

GRAFICA 5. REPRESENTACION DE VALORES DE REACTIVIDAD DE MONOMEROS ACRILICOS VS. EL VALOR DE Q CORRESPONDIENTE.



También de los datos de los antecedentes a este trabajo, se intentó relacionar los valores de reactividad de MAG y E determinados en reacciones de polimerización en disolución utilizando dióxano y benceno como disolventes comparándolo con el disolvente utilizado: tolueno y relacionando éstos con la constante dieléctrica del disolvente (ϵ). Los datos de la constante dieléctrica de los disolventes se buscó en la bibliografía (12).

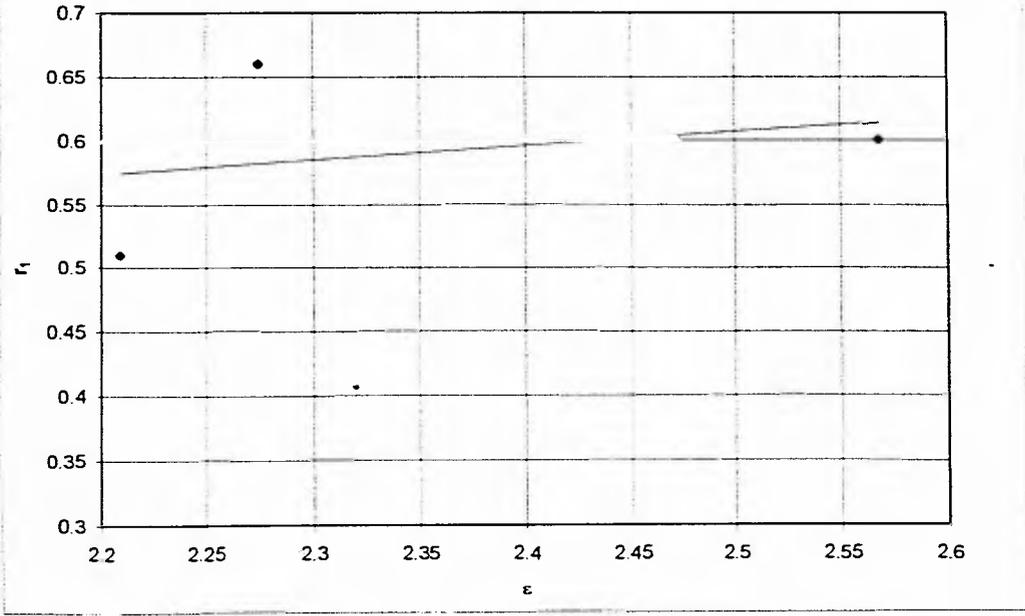
Primero se graficó los valores de reactividad de r_p (MAG) vs la constante dieléctrica (ϵ) del disolvente. Si observamos la gráfica (6)

TABLA 9 VALORES DE REACTIVIDAD DE MAG (r_p) Y LA CONSTANTE DIELECTRICA (ϵ) PARA LOS DISOLVENTES: BENCENO, TOLUENO Y DIOXANO.

NOMBRE DEL SOLVENTE	VALOR PARA r_p (MAG)	CONSTANTE DIELECTRICA DEL SOLVENTE (ϵ)
Benceno	0.66	2.275
Tolueno	0.60	2.568
Dioxano	0.51	2.209

Podemos ver que el valor para benceno y tolueno se encuentran cercanos y formando una recta. Los valores graficados para dioxano se alejan de los otros dos disolventes.

GRAFICA 6. REPRESENTACION DE VALORES DE REACTIVIDAD DE r_1 (MAG) VS. LA CONSTANTE DIELECTRICA (ϵ) DEL DISOLVENTE.



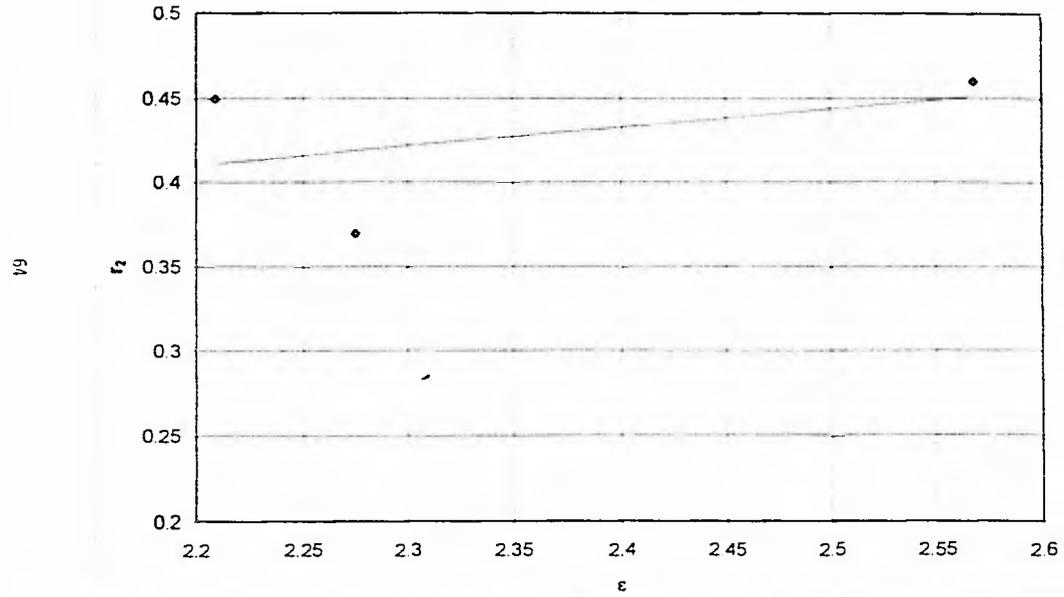
Después, se graficó los valores de reactividad de r_1 (f) vs la constante dieléctrica (ϵ) del disolvente. Si observamos la gráfica (7)

TABLA 10. VALORES DE REACTIVIDAD PARA E (r_1) Y LA CONSTANTE DIELECTRICA (ϵ) PARA LOS DISOLVENTES: TOLUENO, DIOXANO Y BENCENO.

NOMBRE DEL SOLVENTE	VALOR DE r_1 (ESTIRENO)	CONSTANTE DIELECTRICA DEL SOLVENTE (ϵ)
Tolueno	0.46	2.568
Dioxano	0.45	2.209
Benceno	0.37	2.275

Podemos ver que los valores graficados para benceno, tolueno y dioxano se encuentran cercanos a una recta trazada arbitrariamente.

GRAFICA 7. REPRESENTACION DE VALORES DE REACTIVIDAD DE r_2 (ESTIRENO) VS. LA CONSTANTE DIELECTRICA (ϵ) DEL DISOLVENTE.



CAPITULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De este trabajo de tesis podemos concluir lo siguiente.

- 1 Para el estudio de la reacción de copolimerización en solución del sistema polimetacrilato de glicidilo-co-estireno), se sintetizaron siete copolímeros con distintas composiciones, con el objeto de conocer los parámetros de copolimerización que son importantes para conocer propiedades y características de los materiales poliméricos.
- 2 La reacción de copolimerización entre el monómero metacrilato de glicidilo (MAG) y estireno (E) fue una polimerización al azar, utilizando para ello un iniciador (Vazo) y un agente de transferencia de cadena (dodecilmercaptano).
- 3 La reacción de polimerización se llevó a cabo por la doble ligadura del monómero de metacrilato de glicidilo (MAG) y no por el grupo epóxido, esto nos lo indica el análisis por infrarrojo (IR). En los resultados aportados por esta técnica se puede observar la presencia de este grupo epóxido, el grupo éster del monómero MAG, así como otros grupos funcionales importantes en la molécula del copolímero en estudio.
- 4 En la polimerización reacciona preferentemente el monómero de metacrilato de glicidilo; esto, basándonos en los resultados de resonancia magnética nuclear (RMN), al determinar la composición real de los co-monómeros en los polímeros formados.
- 5 De las técnicas de caracterización y hablando en general de síntesis para materiales poliméricos, la técnica de espectroscopia por infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN) resultan herramientas primordiales para el análisis de grupos funcionales y para obtener la composición real de los copolímeros.
- 6 Comparando los métodos utilizados para calcular las relaciones de reactividad de los monómeros; el valor de r_1 para MAG resultó casi el mismo por el método de Champetier y el de Fineman-Ross pero sí diferente para el estireno 0.32 y 0.46 respectivamente. Aunque este último resulta más preciso y cercano a los valores reportados.
- 7 La representación del diagrama de copolimerización es muy importante en el estudio de un sistema debido a que este diagrama sirve de referencia para obtener, si así se desea, la composición que se requiere en la práctica.
- 8 En la representación gráfica de la ecuación de Fox, todos los copolímeros tuvieron un comportamiento por debajo de la línea ideal trazada con las Tg's de los dos homopolímeros.
- 9 Analizando la gráfica del diagrama de copolimerización y la gráfica de las Tg's de los copolímeros por el método de Fox, indica que la reacción produjo copolímeros al azar hablando de la microestructura.
- 10 Los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos van de 1.1 a 7×10^5 y que la idea al realizar la síntesis fue precisamente la preparación de copolímeros de bajo peso molecular. Por lo que si se quisiera copolímeros con pesos moleculares más altos se tendría que cambiar las condiciones de reacción.

CAPITULO VI
BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1 Dhal, P.K. y Babu, G.N.J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed
Vol. 22, 1987-1829 (1984)
- 2 Sandler, S.R. y Karo, W.
Polymer Syntheses
Vol. II
Academic Press, Inc
USA, 1977
- 1 Sandler, S.R. y Karo, W.
Polymer Syntheses
Vol. I
Academic Press, Inc
USA, 1974
- 4 Mark, H.F. et al
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering
Vol. 16
John Wiley & Sons
USA, 1989
- 5 Brundy, R.H. y Boyer, R.F.
STYRENE
Its polymers, copolymers and Derivatives
Part III
Hafner Publishing Co
Darien, Conn. 1970
- 6 Leonard, E.C.
Vinyl and Diene Monomers
Part I
Wiley-Interscience
USA, 1970
- 7 Rodriguez, B.A.
Principios de Sistema de Polimeros
2a Edicion
Editorial El Manual Moderno S.A. de C.V.
Mexico, 1984
- 8 Palacios, A.J. et al
Caracterización de Copolimeros
Sociedad Química de México, A.C.
Mexico, 1982
- 9 Billmeyer, F.W.
Ciencia de los Polimeros
2a Edicion
Editorial Reverte, S.A.
España, 1978

- 10 Uribe, V M
Los Polimeros
Síntesis y Caracterización
Editorial Limusa
Mexico, 1980
- 11 Brandrup, J y Immergut, E H
Polymer Handbook
Third Edition
John Wiley & Sons
USA, 1989
- 12 Dean, J A
Lang's Handbook of Chemistry
Thirteenth edition
Mc Graw-Hill Book Company
USA, 1972

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

