

68
2es.

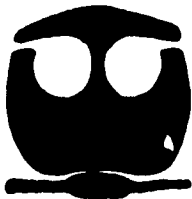


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

POLÍMEROS PEINE

**TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION**
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
PRESENTA:
GUADALUPE PATRICIA HORCASITAS BANDA



CIUDAD UNIVERSITARIA,

OCTUBRE DE 1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
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:

Presidente	Prof. Palacios Alquisira Joaquín
Vocal	Prof. Malanco Covarrubias Fernando
Secretario	Prof. Ogawa Murata Takeshi
1er. suplente	Prof. Avila Zarraga José Gustavo
2do. suplente	Prof. Uresti Maldonado Marco Antonio

Instituto de Investigación de Materiales

Dr. Takeshi Ogawa Murata



G. Patricia Horcasitas Banda



A Carlos y Angela,
por su amor y su apoyo
moral y porque no decirlo
económico, sin los cuales, hoy
no sería lo que soy.

A Claudy, porque ella
sea mejor que yo.

A Miguel Angel,
por estos años.

En estos momentos parece que se alcanzan metas y se obtienen logros, se piensa en todas las personas que han formado parte de nuestra vida y de alguna manera están involucradas en este trabajo, a todas ellas muchas gracias!.

A mis hermanas, mis tíos, mis amigas de la preparatoria, mis alumnos y todos mis amigos.

Finalmente, Gracias Paty R. por tu cooperación para ayudarme a resolver "esos pequeños problemas".

Un agradecimiento muy especial a
Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez
por su desinteresada ayuda,
en la revisión de éste trabajo.

INDICE

Introducción

OBJETIVO

1.- Generalidades.....	1
1.1.- Antecedentes Históricos.....	2
2.- Estructura.....	7
2.1.- Carateristicas Generales.....	7
2.2.- Estado Amórfo.....	8
2.3.- Estado Cristalino.....	16
3.- Síntesis de los Polímeros Peine.....	32
3.1.- Estado Amórfo.....	33
3.2.- Estado Cristalino.....	35
4.- Propiedades Físicas.....	46
4.1.- Formación de Cristales Líquidos.....	46
4.2.- Propiedades Dinámicas-Mecánicas.....	47
4.3.- Propiedades Opticas.....	58
4.4.- Temperatura de Transición Vítrea.....	61
5.- Aplicaciones.....	65
6.- Conclusiones.....	66
Bibliografía.....	67

INTRODUCCIÓN.

En el intento de sintetizar un polímero peine que tuviera propiedades de temperatura de transición vítrea mayores que sus componentes (cadena principal rígida, metacrilato y cadenas laterales flexibles, grupos metilo) , se encontraron diversos problemas desde la técnica de síntesis hasta la búsqueda de materiales con las características de temperatura de transición vítrea requerida.

En un principio la información indicaba que todos los materiales solo podían alcanzar una temperatura de transición vítrea mayor a la de la cadena flexible (para muchos casos la cadena lateral), limitando la posibilidad de una nueva síntesis ya que la cadena principal se degradaba. Después se localizaron publicaciones en donde se informaba la variación de la posición de las cadenas y sus componentes, mejorando así el parámetro de temperatura de transición vítrea y encontrando al mismo tiempo materiales con propiedades físicas diferentes de las macromoléculas ramificadas convencionales .

Pero en 1990 se publicó un artículo, sintetizando un material con triazina que mejoraba los valores de temperatura de transición vítrea, indicando que sí puede existir una combinación de materiales que mejoren ésta propiedad.

OBJETIVO.

1.- Recopilar información sobre materiales que al ser sustituidos en las estructuras, que forman el polímero peine mejoren la propiedades de temperatura de transición vítrea.

2.- Establecer si existen arreglos estructurales que mejoren las propiedades físicas y químicas de los polímeros peine.

3.- Conocer las reacciones químicas y técnicas de síntesis que intervienen en la formación de éstos polímeros.

CAPITULO 1

1.1 GENERALIDADES.

De las grandes cadenas poliméricas ramificadas, que se han sintetizado y estudiado, existen tres grandes grupos que por sus características químicas y físicas han suscitado una gran atención:

- A) Polímeros Peine ⁽¹⁾;
- B) Cristales Líquidos de Cadena Lateral ^(2,3); y
- C) Polimacromonómeros ⁽⁴⁾

La característica fundamental que los identifica y que de alguna manera los coloca en el mismo grupo es tener una cadena principal (rígida ⁽⁵⁻¹⁰⁾ o flexible ⁽¹¹⁻¹⁶⁾) y una cadena lateral (flexible) formada por lo menos de 4 átomos de carbono ⁽¹⁷⁾.

Los polímeros del grupo B y C son una rama muy especial y no pertenecen al alcance de éste trabajo.

Los polímeros del grupo A se pueden clasificar en ⁽¹⁾ :

- a) polímeros peine convencionales
- b) polímeros peine ampliamente espaciados.

Los del tipo "a", son aquellos en los que la cadena lateral se inserta en cada 2 átomos de carbono de la cadena principal .

En los del tipo "b", la cadena lateral, se inserta al azar en cualquier átomo de carbono de la cadena principal. Existen trabajos en donde se ha logrado dar cierto orden a la colocación de

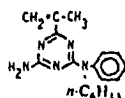
electrones o mediante la recombinación de monómeros en presencia de ácidos de Lewis.

En 1944⁽¹⁹⁾ se generó el primer polímero piene y desde entonces han provocado un gran interés por su gran versatilidad como moléculas funcionales, así como su capacidad de formar cristales líquidos^(11,20-35), para la obtención de películas por la técnica de Langmuir-Blodgett⁽³⁶⁻³⁸⁾, y de sus propiedades mecánicas⁽³⁹⁻⁴⁸⁾, térmicas^(14,49-58) y ópticas⁽⁵⁹⁻⁶⁶⁾.

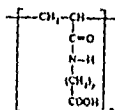
Los tipo "a" y "b" pueden ser amorfos, cristalinos o cristales líquidos.

Generalmente se nombran primero enunciando la cadena principal y después la cadena lateral ejem:

1. -2-Amino-4-(N-alquilanilino)-6-isopropenil-1,3,5, triazina⁽³¹⁾,



2. - poli vinil(N-acriloilglycina)⁽⁶⁷⁾



1.2 ANTECEDENTES HISTORICOS

Rehberg y Fisher⁽¹⁹⁾ en 1944, publicaron por primera vez un documento, que describía las características de un tipo de acrilato que tenía como cadena lateral un grupo alquilo, cuya peculiaridad era la formación de cristales líquidos. Sintetizaron varios polímeros variando la

longitud, de la cadena lateral, con un método general y sencillo, determinaron sus propiedades físicas más comunes (punto de fusión, punto de ebullición, densidades e índices de refracción). Notaron que el polímero cambiaba su consistencia, se reblandecía y se hacía pegajoso al variar el número de átomos de carbono de la cadena lateral a la temperatura ambiente.

El hecho más significativo surgió al revisar una gráfica de temperatura de transición vítrea del polímero, contra el número de átomos de carbono del grupo alquilo, se encontró que al aumentar el número de átomos de carbono en la cadena lateral la curva decaía hasta un valor crítico para n igual a ocho átomos de carbono y después de este punto al aumentar el número de átomos de carbono la curva comenzaba a crecer, fig. 1.1.

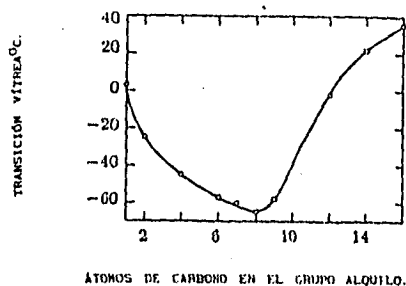


Figura 1.1.- Temperatura de transición vítrea del polímero (n alquil acrilatos)

En 1948, Kaufman⁽¹¹⁾ realizó un trabajo con el que ratificaba mediante técnicas de rayos-X, que lo obtenido por Rehberg si era un cristal líquido de

cadena lateral.

En 1953, *Overberger, Frazier, Mandelman Smith*⁽¹⁴⁾; publicaron la síntesis de un polialquíl estireno, que mostraba las mismas tendencias térmicas con respecto al número de átomos de carbono que los alquíl acrilatos.

Por el mismo año *Wiley y Brauer*⁽⁶⁸⁾, describieron la dependencia del peso molecular, del etil acrilato, con la temperatura de transición vítrea.

Para 1954, *Greenberg y Alfrey*⁽²⁰⁾ realizaron mediciones dilatométricas a poliacrilatos y metacrilatos determinando el cambio de volumen específico con relación a la temperatura y el tiempo.

En 1957, *Chapman*⁽²¹⁾, publicó un artículo sobre los espectros de infrarrojo de los compuestos cristalinos de cadenas laterales largas; que asociaba el modo de vibración de CH_2 , con la señal en la región alrededor de 720 cm^{-1} y el tipo de empaquetamiento de las cadenas laterales (ortorrómbico, triclínico y hexagonal).

En ese mismo año, 1957, *Rogers y Mandelkern*⁽²²⁾, describieron la relación que existía entre la temperatura de transición vítrea, el número de átomos de carbono en la cadena lateral y el volumen específico del polímero, concluyendo que al aumentar el volumen aumenta la temperatura de transición vítrea.

También en ese año *Marvel y Shepherd*⁽⁶⁹⁾, describieron la polimerización de ácidos itacónicos que poseían una cadena lateral con copolímeros de ácidos acrílicos.

En 1960 *Ciferri, Hoeve y P. Flory*⁽⁴⁹⁾,

publicaron la relación existente entre el esfuerzo de tensión que se puede aplicar a los polímeros y la temperatura, a longitudes constantes del material. Demostraron que a altas temperaturas el esfuerzo de tensión del material decrece lentamente con el tiempo. Debido a que la reticulación de las cadenas poliméricas se rompe a alta temperatura.

Para 1965, Lal, Mcgrath, y Scott⁽⁴⁰⁾, publicaron un estudio sobre las propiedades dinámico- mecánicas de los ésteres de poli-vinilo alquilos; encontrando que algunos poli vinil alquilos mostraban mayores coeficientes de temperatura que otros, ejem. poli vinil isobutil éter y poli vinil etil éter que poli vinil alquil éter incluyendo a los n-butilos, n-hexilos y n-octilos. Demostraron que la temperatura de transición vítrea, es un buen factor para correlacionar el comportamiento dinámico-mecánico, de series similares de elastómeros con respecto a la longitud de la cadena lateral.

Pittman y Ludwig⁽¹⁶⁾ en 1969 publicaron un artículo sobre las propiedades de tensión superficial de algunos cristales de polifluoroalquil acrilatos; concluyendo que la aumentar el número de átomos de carbono de la cadena lateral la tensión superficial del polímero aumentaba.

En 1969, Gray y McCrum⁽⁴²⁾, publicaron un artículo sobre el politetrafluoroetileno (PTFE) y el polietileno (LPE), sobre el origen de la relajación mecánica. Esta relajación se estudió a 0.67 hertz, en un intervalo de temperatura entre -190 y -20 °C, llevando a una teoría empírica que relaciona el

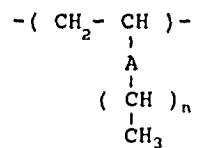
modulo de corte de los "composites" sólidos (cristalinos-amorfos), respecto a la modulación de vibración y la fracción volumétrica de las dos fases. La teoría empírica concordaba con Hill⁽⁷⁰⁾, y Hashin y Shtrikman⁽⁷¹⁾. La teoría se usa para determinar las magnitudes de los modulos de corte de los componentes cristalinos y amorfos con respecto a la relajación de temperatura en LPE y PTFE. En el PTFE la relajación ocurre en la fracción amorfa solamente. En LPE la relajación es una composición, formada por la superposición de pequeños cristales, y grandes regiones amorfas. Entre los años 1971 y 1972, El grupo de Jordan Jr.,^(44,45,46.) publicó una serie de artículos concernientes a los calores y temperaturas de fusión con respecto a la cristalinidad de cadenas laterales en homopolímeros y copolímeros; además de la relación existente entre la cristalinidad de la cadena lateral y la temperatura de transición vítrea. Finalmente un artículo que relaciona las propiedades mecánicas y las temperaturas de transición vítrea de polímeros cristalinos de cadenas laterales.

En la década de los ochentas, el grupo japonés comandado por Yokota^(1,26-30) generó una serie de documentos relacionados con la síntesis estructura y propiedades térmicas de polímeros peine con diferentes tipos de cadenas laterales y estructuras de los mismos que se detallarán en el capítulo 3.

CAPITULO 2 ESTRUCTURA.

2.1 CARACTERISTICAS GENERALES.

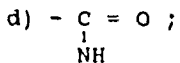
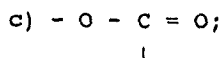
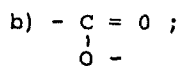
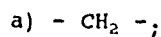
Los polímeros peine están constituidos por cadena principal rígida y cadenas laterales flexibles. La cadena principal puede ser de acrilatos, ésteres, éteres, etc. Mientras que la cadena lateral puede ser alifáticas, parafínicas y algunas otras variantes como fluoruros y se pueden agrupar en amorfos o cristales líquidos. Independientemente de su estado, existe una estructura básica⁽¹⁷⁾ (Fig. 2.1):



En donde;

$$n > 4 ;$$

A puede ser:



...etc.

Entre los compuestos típicos de esta clase, se encuentran los siguientes: poli α -olefinas⁽²³⁾; poli *n*-alquil acrilatos⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽⁴⁵⁾; poli vinil *n*-alquil éteres⁽²⁶⁾⁽⁹⁸⁾; poli *n*-alquil estirenos⁽¹⁴⁾, y otros por el estilo que contengan por lo menos 4 átomos de carbono o más en la cadena lateral, aunque algunos fluoroalquil acrilatos⁽¹⁶⁾ contienen solo un átomo de carbono en la cadena lateral. Aunque aparentemente pertenecen a las grandes moléculas lineales, debido a que la cadena lateral es más corta que la cadena principal, algunas de sus propiedades físicas y químicas, pertenecen a las estructuras ramificadas.

Los estudios sistemáticos acerca de sus propiedades físicas se toman como base de comparación de las propiedades de cada uno de los compuesto independientes que forman el polímero peine (componentes de las cadenas laterales y principales).

2.2 ESTADO AMORFO.

El estado amorfo se caracteriza por un corto arreglo de las moléculas lo que permite alta movilidad de sus cadenas. Independientemente de su estructura básica un aumento en la temperatura le corresponde un aumento en la movilidad de las cadenas. El estado amorfo sólo se puede establecer en películas de polímeros mediante técnicas de análisis tales como: microscopía electrónica, análisis de difracción de rayos-X, difracción óptica^(21,96), etc.

En los trabajos de Kargin⁽⁷²⁾, Kargin y Slonimsky⁽⁷³⁾ se sugiere un alto nivel de arreglo de los polímeros amorfos (Resonancia Magnética Nuclear). Y los trabajos

de: Arzhakov⁽⁷⁴⁾, Wilkes y Lehr⁽⁷⁵⁾, Yeh⁽⁷⁶⁾, Yeh y Lambert⁽⁷⁷⁾, hablan de polímeros amorfos dominados por rotaciones en la cadena polimérica.

En estos trabajos se sugiere un alto nivel de arreglo de los polímeros amorfos lo que se corrobora a través de análisis de RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

Existen dos posibilidades de interacción intramolecular para su arreglo de corto alcance; uno puede ser debido a la interacción intramolecular de su cadena lateral, y el otro puede ser debido a la interacción intramolecular de la cadena principal. Corradini⁽⁷⁸⁾ y Turner-Jones⁽²³⁾, lo demostraron, en un diagrama de rayos-X de poli α -olefinas con sustituyentes de diferentes longitudes, mostrada en la figura 2.2.1. El análisis del diagrama de difracción de rayos-X proporciona los siguientes puntos importantes:

1) La fusión del polietileno lineal está caracterizada por una difracción máxima a 4.5 Å correspondiente a los espacios de las macromoléculas empacadas paralelamente. En la fusión del polipropileno, este punto se corre hacia 5.4 Å;

2) Si la longitud del sustituyente lateral se incrementa en estas series se incrementa también la reflexión en la región de pequeños ángulos espaciados.

Apareciendo también un nuevo máximo, el cual coincide con la difracción máxima del polietileno.



Fig. 2.2.2 Diagrama de difracción de R-X de poli α -olefinas.

- | | |
|-------------------|--------------------|
| 1.- polietileno | 4.- poli 1-penteno |
| 2.- polipropileno | 5.- poli 1-hexeno |
| 3.- polibuteno | 6.- poli 1-deceno |

Los estudios de difracción de Rayos-X y difracción de electrones de polímeros amorfos [tales como: *n*-poli alquil acrilatos (PA), *n*-poli alquil metacrilatos (PMA), *n*-poli alquil vinil esters (PVE), conteniendo de 4 a 18 átomos de carbono en la cadena lateral], indican el largo de la máxima distancia intramolecular, correspondiente a los espacios entre los átomos de carbono en la misma macromolecula (1.5 y 2.5 Å). En la figura 2.2.2, hay dos difracciones máximas más, d' y d'' , cuyos valores se observan en la Tabla 2.2.1, como una función de la longitud de la cadena lateral de los polímeros arriba mencionados y algunos otros más.

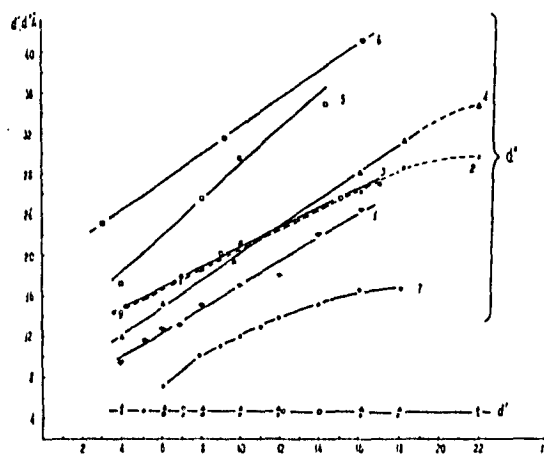


FIG.2.2.3. Valores de difracción (d' y d'') en función del número de átomos de carbono en el radical alquilo en la cadena lateral:

- | | |
|----------------------------------------|-----------------------------|
| 1.- poli α olefinas isotácticas | 5.- P-N-HI |
| 2.- PA | 6.- PPhMOB |
| 3.- PV | 7.- brominatos de n-alcano. |
| 4.- PMA | |

Los valores de $d' = 4.6 - 4.7 \text{ \AA}$, para poli α -olefinas, PA y PVE, y $d' = 4.8 - 5.0 \text{ \AA}$ para PMA son totalmente

independientes de la longitud de la cadena lateral del polímero en el intervalo de entre 4 a 18 átomos de carbono. Estos valores de d' son similares a los patrones de difracción de rayos-X, de polietilenos y de parafinas lineales fundidas porque están determinados por la cadena metilénica lateral Stewart⁽⁷⁹⁾, Warren⁽⁸⁰⁾.

El valor máximo observado en la segunda difracción en la región angular pequeña es directamente proporcional a la longitud de la cadena lateral polimérica.

El modelo de variación de d'' , indica el creciente espaciamiento entre la cadena principal de las macromoléculas con respecto a los valores de n ; por otro lado, apoya el argumento para afirmar que la cadena lateral separada por la cadena principal está alineada en capas. Los valores de d'' se usan para juzgar la conformación estructural de la cadena lateral metilénica, mientras que el valor de d_0 , obtenido extrapolando d'' a $n = 0$, proporciona información acerca del diámetro de la cadena principal junto con el enlace de la cadena lateral.

Esta aproximación no es absoluta y tiene limitaciones inherentes pero se trata de una sustancia amorfa caracterizada por un cierto tipo de "corto arreglo" y no de un polímero cristalino pero permite una evaluación comparativa del estado conformacional de los grupos principales y laterales de las macromoléculas de los polímeros de largas cadenas laterales en el estado amorfo.

La Tabla 2.2.1 presenta los parámetros para resolver la ecuación (1), que a continuación se enuncia:

$$d'' = d_0 + \mu n \quad (1)$$

Los datos fueron calculados para algunos polímeros de cadena lateral larga, para valores de n entre 4 a 18 átomos de carbono, donde: d_0 es lo llamado "diámetro

efectivo" de la cadena principal junto con el punto de union del grupo alquilo; μ es la pendiente de la curva que corresponde a la longitud de la cadena lateral, incrementándose para cada grupo CH_2 ($\mu = 1.27 \text{ \AA}$ para la cadena metilínica en una conformación planar de zig-zag); y n es el número de átomos de carbono del sustituyente alquilo.

Como se aprecia en la figura 2.2.2 y en la Tabla 2.2.1, poli α -olefinas amorfas isotácticas y PMA, tienden a empacarse en capas para mantener una conformación cercana a la planar en zig-zag

Parametros d_0 y μ para polímeros de cadena lateral

Polímero	d_0 (Å)	μ (Å)
POLIOLEFINAS		
α -ISOTÁCTICAS	1.18	5.13
PMA	1.27	6.90
PA	1.01	10.30
PV esters	0.98	10.68
PNMI	1.76	10.85
PPHMOB	1.38	18.80

Tabla 2.2.1

La cadena principal de las macromoléculas está espaciada por distancias desiguales a la longitud de la cadena lateral (empacadas por capas) y los valores de d_0 son un poco diferentes de los estimados. Los valores de μ diferentes de 1.27 \AA y los valores más grandes de d_0 , observados para PA y PVE se asocian con el alto grado de " libre conformación " a las uniones de la cadena lateral, ocasionando distorsiones en los puntos de unión de la cadenal lateral a la cadena principal (curvas, enrollamientos, etc...) que la aleja de la conformación

planar zig-zag. Además se puede esperar que aparezca un número considerable de isómeros con valores de μ bajos, *Blasenbrey*⁽⁸¹⁾; y *Pechold y Blasenbrey*⁽⁸²⁾. Esa " libre conformación " no esta presente en las poli α -olefinas porque se opone a la rotación de los segmentos de la cadena lateral alrededor del enlace C - C (otra vez en PA y PVE), mientras que para PMA la rotación está dirigido por su efecto estérico atraído por los grupos metilos en la cadena principal, soportando la rotación alrededor de los enlaces C - O.

Existen algunos polímeros, para los cuales los valores experimentales de d_0 , determinados de la ecuación (1), se exceden de los estimados y los valores de μ van más allá de 1.27 Å; como ejemplos tenemos el PPhMOB (ácido n-alcoxibenzoico), *Amerik*⁽⁸³⁾ y el PNMI (poli N-alquil meleinimidaz), *Balta-Calleja*⁽⁸⁴⁾.

Esto significa que la alta rigidez en la unión evita que la cadena principal se junte hasta que los espacios sean iguales a la longitud de la cadena lateral ($a > 1.12 \text{ \AA}$). lo que ocasiona una gran distorsión de la conformación de la cadena lateral larga macromolecular, sobre la sección adyacente a la cadena principal (comparando PA y PVE), . Se debe suponer que la gran diferencia en flexibilidad entre los segmentos de la cadena lateral y el ataque de unión está dirigido por una fuerte distorsión conformacional de las macromoléculas, elevándose los valores de d_0 y efectuando una medición de desorden en el empacamiento uni-capa, como evidencia por la aparición de valores diferentes de 1.27 Å.

Las cadenas laterales largas metilínicas -similares a las parafinas derivadas de bajo peso molecular- permiten la estructura de cadenas laterales largas poliméricas, en el estado amorfo siendo consideradas como una cierto tipo de mezcla, contenidas en la fusión de compuestos de

bajo peso molecular colocadas en una matriz polimérica. La matriz polimérica es hexagonal porque sus cadenas laterales están empaçadas con seis vecinos cercanos cuyos ejes están separados por una distancia promedio de entre 4.6 y 4.8 Å en forma cilíndrica; encontrándose como patrón, a los *n*-alcanos.

Para *n*-parafinas puras el patrón de rayos-X no muestra ningún ángulo de desviación sin embargo el patrón de difracción de rayos-X en el punto de fusión de *n*-parafinas conteniendo átomos de bromo como grupo final, si muestra un pequeño ángulo de difracción máximo cuyo valor se incrementa hacia sus grandes homólogos, figura 2.2.2 curva 7. La sucesión de pequeños ángulos se observan también derivados como alcoholes alifáticos y ácidos líquidos. Esta clase de periodicidad se explica usualmente por un cierto orden en los líquidos debido a la formación de grupos isotácticos o ramificados que aparentemente se debe a las mismas fuerzas que transforman a las moléculas en cristales.

Parece ser, que en el caso de polímeros amorfos de cadenas laterales largas ocurre un proceso similar de empaquetamiento en las cadenas laterales. Además de que la cadena principal promueve también el empaquetamiento que se observa en poli α -olefinas, que contienen grupos no polares.

Ciertamente podemos ver de la Figura 2.2.2, que la relación entre d'' y *n* para polímeros de cadenas laterales largas es prácticamente lineal mientras que para compuestos de bajo peso molecular con $n > 10-12$ no es el caso.

Esto nos indica que la estructura de las *n* parafinas se alejan de un empaquetamiento planar en zig-zag apuntando hacia una estructura plegada o enrollada, en las cadenas metilínicas, lo que ocurriría si el número de carbonos

excede el número de 10 o 12. Esta observación está de acuerdo con los datos de *Ubbelohde*⁽⁸⁵⁾, sobre la estructura de alcanos líquidos y gaseosos con $n > 5$, mostrando un alto grado de moléculas enrolladas o ensortijadas.

La cadena principal en macromoléculas de cadenas laterales largas asegura un alto nivel de cooperativa interacción de la cadena lateral al mismo tiempo que impone ciertas limitaciones sobre su estado estructural comparado con sus similares de bajo peso molecular.

Así, la estructura de los polímeros de cadena lateral larga en el estado amorfo se caracterizan por el ordenamiento en capas de sus cadenas metilénicas laterales en paralelo.

Este empacamiento paralelo, de las cadenas laterales adyacentes siempre está energizado favorablemente. El moderado orden en el arreglo de la cadena lateral metilénica debe ser considerado como una manifestación de las "oscilaciones" de cada cadena metilénica de las celdas características, formadas por sus vecinos cercanos. Tales regiones de ordenamiento constituyen el elemento estructural mediante el cual la cristalización puede iniciarse a una cierta longitud crítica de la cadena lateral.

2.3. ESTADO CRISTALINO.

El alto grado de ordenamiento en el estado cristalino también está determinado por la longitud de su cadena lateral.

Las primeras menciones sobre la cristalización de macromoléculas poliméricas de cadenas laterales largas se encuentran en el trabajo de *Rehberg and Fisher*⁽¹⁹⁾.

Ellos estudiaron la relación entre la temperatura de transición vítrea T_g con respecto a la longitud de la cadena lateral en las series de PA y PMA, encontrando que cuando la cadena lateral se incrementa de 8 a 10 átomos de carbono la T_g inicialmente decae y al final se incrementa, (Fig.2.3.1). Supusieron que la extrema relación que existe entre la T_g y el número de átomos de

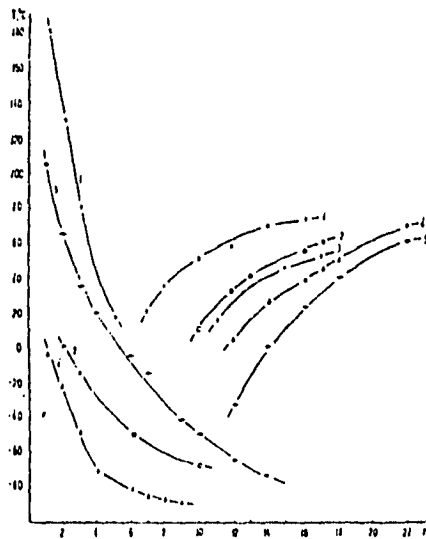


Fig. 2.3.1. Temperaturas de fusión y transición vítrea contra el número de átomos de carbono de la cadena lateral de polímeros peine: 1.-poli α olefinas isotácticas; 2.-PV-éteres; 3.-PV-ésteres; 4.-PA; 5.-PHA.

carbono es determinante para la cristalización de la cadena lateral soportado por el patrón de Rayos-X obtenido por Kaufman⁽¹¹⁾.

Greenberg and Alfrey⁽²⁰⁾ sugirieron en base a datos de difracción de rayos-X que la cadena lateral de estos polímeros puede cristalizar en la misma forma que lo hacen las *n*-parafinas y polietilenos. Hicieron esta suposición sobre la base de una fuerte reflexión a 4.2 Å, que se presentó en el patrón de rayos-X de todas las sustancias estudiadas.

Subsecuentemente esta conclusión se extendió a otros polímeros de cadenas laterales largas, tales como: poli 2-*n*-alquil 1-3, butadieno⁽¹²⁾; poli vinil éteres y ésteres,^{(51) (40) (86) (13) y (87)}; poli *n*-alquil y acil estirenos^{(88) y (14)}; poli *n*-alquil acrilamidas,⁽¹⁵⁾ y poli fluoro *n*-alquil acrilatos,⁽¹⁶⁾; mostrando una relación semejante entre las temperaturas de transición vítrea y el punto de fusión con respecto a la longitud de la cadena lateral.

La fuerte reflexión en el espectro de rayos-X se atribuye a los espacios interplanares alrededor de 4.2 Å, porque coincide con los espacios interplanares para cristales de hidrocarburos de cadenas largas y sus derivados, Chapman⁽²¹⁾ y Vereshagin⁽⁸⁹⁾

Antes de 1964 no se había reportado ningún estudio sistemático de difracción de rayos-X para polímeros de cadenas laterales largas que pudieran determinar la celda cristalina, el tipo de empacamiento de la cadena principal y de la cadena lateral y el juego de la microtacticidad en la cristalización.

En trabajos posteriores, entre los que se cuentan los de:

Jordan^(44, 45 y 46), Morosoff⁽⁹⁰⁾, Platé⁽⁹¹⁾ y Shivaev⁽⁹²⁾, se revisaron críticamente estas

conclusiones y en base al patrón de difracción de Rayos-X se sugirió un reticulado de macromoléculas ramificadas y se estableció la relación entre la estructura y las propiedades fisicoquímicas en las fases condensadas y en solución de polímeros de cadena lateral larga.

Turner-Jones⁽²³⁾ demostró en detalle con estudios de difracción de R-X, del 1-polihexeno-1-poliocetadeceno isotáctico, que con una cadena lateral formada por 4 o 5 átomos de carbono el polímero podría cristalizar solamente a temperaturas abajo de 0 C° con un grado de cristalización bajo. Las macromoléculas de 1-polihexeno que tienen una conformación helicoidal en la cadena principal y lateral están empacadas en una celda ortorrómbica o monoclinica, mientras que las del 1-polihepteno están empacadas en celdas tipo monoclinica o triclinica. El 1-polioceteno es amorfo y no cristaliza aun a bajas temperaturas. Pero si la cadena lateral tiene más de 7 átomos de carbono, entonces la cadena lateral y la principal, quedarán involucradas en la cristalización de las poli α -olefinas.

Dependiendo de las condiciones del tratamiento térmico, a las cuales la muestra es expuesta, las poli α -olefinas forman dos estructuras diferentes, (Tabla 2.3.1). El patrón de difracción de R-X, sirve para definir el tipo de arreglo de empacado para macromoléculas de cadena lateral larga diferenciándose en dos tipos I y II.

Los polímeros de la forma I involucran a todas las poli α -olefinas isotácticas los ramales laterales están dispuestos en ángulos rectos en la cadena principal cuya estructura es helicoidal; los grandes espacios encontrados experimentalmente concuerdan con los valores estimados para cadenas laterales, Tabla (2.3.1). Se supone que la forma cristalina I, está determinada

predominantemente por la cristalización de la cadena principal de forma helicoidal, mientras que la cadena lateral está poco empacada.

POLÍMERO	VALOR VALOR d_{est}	FORMA I d_{exp} (A)	FORMA II d_{exp} (A)
1-POLIOCTADECENO (PO-16)	45.3	44.5	35.2
1-POLIHEXADECENO (PO-14)	40.3	39.5	31.6
1-POLITETRADECENO (PO-12)	35.2	34.8	28.0
1-POLIDODECENO (PO-10)	30.1	29.5	----
		29.0**	
1-POLIDECENO (PO-8)	25.0	24.5	----
		23.8**	
1-POLINONENO (PO-7)	22.5	21.5	----
1-POLIHÉPTENO (PO-5)	17.4	16.2	----

TABLA 2.3.1 VALORES ESTIMADOS Y EXPERIMENTALES DE α -POLI OLEFINAS ISOTÁCTICAS, FORMAS I Y II.

Esta clase de reticulado corresponde a una celda de polietileno en forma triclinica.

Polímeros de la forma II, muestran un alto grado de cristalinidad pero para valores pequeños de "d" (Tabla 2.3.1), correspondiente a una celda ortorrómbica en donde la cadena principal tiene una conformación estructural de una hélice cuaternaria y la cadena lateral está inclinada hacia el eje axial formando un ángulo de 130° empacada junto con la cadena principal en una celda ortorrómbica en el polietileno.

Los polímeros de la forma II tienen radicalmente puntos diferentes comparados con los polímeros que contienen una cadena de forma parecida a la I; (fig.2.3.1 curva 1).

Es necesario puntualizar que aparte de las formas cristalinas de 1-polihexadeceno y 1-polioctadeceno, existe otra estructura ordenada hexagonalmente. Según Turne-Jones⁽²³⁾ estas variaciones surgen debido al arreglo brusco de los ramales del hidrocarburo.

La Tabla 2.3.1, muestra los espacios interplanares y los índices de Miller para los planos cristalográficos de polímeros de cadenas laterales largas y copolímeros que difieren en composición química y microestructura. Todos esos valores fueron obtenidos con base en los patrones de difracción de Rayos-X. Los patrones para PA, PMA y ésteres y éteres polivinílicos, indican que todos estos compuestos en el estado cristalino muestran ángulos idénticos, independientemente de la longitud de la cadena lateral y de la microestructura. Además el patrón de Rayos-X de estos polímeros es diferente a los de polietileno, poli α -olefinas y parafinas y excluye la posibilidad de que cristalicen en una red de tipo ortorrómbica.

En un fotodiagrama de rayos-X de esos polímeros se observan algunas peculiaridades (Fig.2.3.2.a). Todos los patrones muestran solamente 3 reflexiones: $d_7 = 4.15-4.19 \text{ \AA}$; $d_8 = 2.40-2.43 \text{ \AA}$; $d_9 = 2.08-2.10 \text{ \AA}$. Solamente uno de ellos, d_7 , es puntiagudo y suficientemente fuerte como se puede ver la en la figura (2.3.2.a).

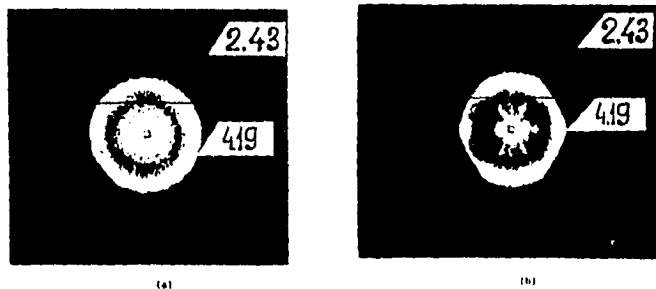


FIG. 2.3.2.a FOTODIAGRAMA DE R-X DE PA-6. DESORIENTADO (a) Y ORIENTADO (b)

El empaquetamiento hexagonal se sabe que es inherente a compuestos capaces de libre impedimento rotacional alrededor de sus ejes.

En polímeros de cadena lateral larga, como el PA y los polivinil ésteres y éteres la capacidad de rotación de la molécula está a cargo de la cadena lateral alifática debido a que el enlace C - O tiene alta movilidad.

La rotación de la molécula aquí implica una dispersión estadística de la orientación axial de la cadena lateral alrededor de la posición de equilibrio, en donde la cadena principal solo sirve para fijar la posición.

La amplitud del ángulo de orientación de la cadena lateral que se describe por la función $f(\varphi)$ (Fig.2.3.3), si su sección cruzada es cercana a un círculo, fácilmente se llega a un compendio de todas las orientaciones posibles. De aquí que se hable de una cierta orientación en sentido estadístico, es decir la orientación de las cadenas laterales poliméricas es azarosa. Lo cual conduce a que se encapsulen en una red hexagonal. La figura 2.3.3.b muestra el diagrama de difracción de R-X para PA-16, el cual parece tener un empaquetamiento hexagonal. La figura 2.3.4. muestra un esquema de estos ramales encapsulados hexagonalmente, tomados del diagrama de R-X;

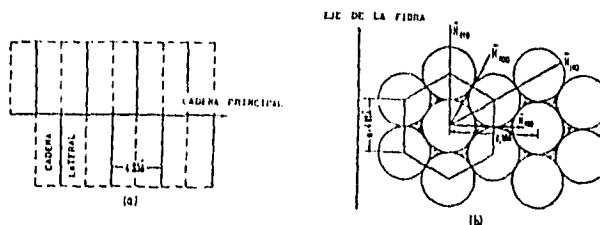


FIG. 2.3.3.
a) ESQUEMA DE UNA MACROMOLÉCULA CON SU CADENA LATERAL
b) EMPACIAMIENTO HEXAGONAL

en este diagrama la cadena principal se extiende a lo largo de su eje mientras que la cadena lateral se acomoda en ángulos rectos con respecto al eje de la cadena principal formando una red hexagonal en un plano perpendicular a sus ejes.

Chapman⁽²¹⁾ ya demostró que diferentes modificaciones de cristales de compuestos de cadenal lateral larga como las parafinas, ésteres, alcoholes, etc. tienen diferentes bandas de absorción en el espectro de infrarrojo. Así las formas hexagonales están caracterizadas por una fuerte absorción máxima a 720 cm^{-1} , que corresponde a la oscilación del grupo C - H de las cadenas metilénicas. Para una forma rómbica más estable, las bandas de absorción se dividen en dos picos (720 y 730 cm^{-1}) de igual intensidad, que corresponden a la interfase y a la exofase de la vibración de la unión de los grupos metilo, respectivamente. El espectro de infrarrojo para PA, PMA, y ésteres y éteres polivinílicos que cristalizan en forma hexagonal están caracterizados por un pico de absorción simple a 720 cm^{-1} . La figura 2.3.4, muestra el espectro de PVE - 17, de forma hexagonal y su monómero cristalizado en celdas ortorrómbicas, mostrando un doblete característico en 720 y 730 cm^{-1} . Un espectro polarizado de IR para polímeros de cadenal lateral larga, muestra la peculiar orientación de sus macromoléculas, Fig. 2.3.6. Los radios estimados para las principales bandas características de PA-18, PMA-18 y polietileno, indican que a distintas formas de polietileno, el grupo metileno de las macromoléculas ramificadas tiene una orientación directamente planar, extendiéndose en una dirección perpendicular al eje.

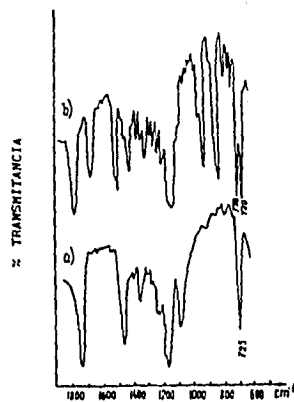


FIG.2.3.4. ESPECTROS DE INFRARROJO DE PV-17: (a) FORMA HEXAGONAL Y (b) ORTORRÓMBICA.

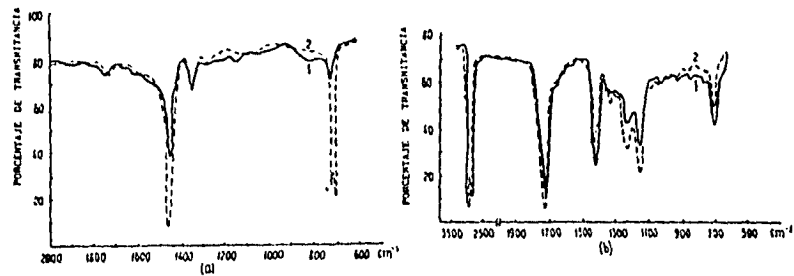


FIG.2.3.5. ESPECTRO POLARIZADO DE IR DE PELÍCULAS ORIENTADAS DE POLIETILENO (a) PA-18 (b).

La forma en que la cadena principal es atacada por la cadena lateral ya sea de poli α -olefinas isotácticas, PA, PMA, y polivinil ésteres y éteres,

remarca las diferencias esenciales en sus estructuras cristalinas: en el primer caso, la cristalización se da en forma de cristales ortorrómbicos, mientras que en los otros casos la cristalización es en forma de celda hexagonal.

Estos diferentes tipos de reticulado se deben al desorden de la cadena principal cuando la cadena lateral gira o rota pero la macromolécula no es uniforme mostrando que la figura 2.3.3 es ideal.

Esta diferencia se puede expresar mediante la relación del radio molecular o no-uniformidad (r_n), contra el promedio del radio de la molecula ($2r_{av}$), según Vainstein⁽⁹³⁾.

$$k = \frac{r_n}{2r_{av}} = \frac{r_{max} - r_{min}}{r_{max} + r_{min}} = r_n/\bar{a} \quad (2)$$

en donde: k es el coeficiente de radio no-uniforme; r_{max} y r_{min} son los radios máximos y mínimos moleculares respectivamente; y a es la distancia promedio entre el centro del eje y la distancia de la cadena lateral.

De acuerdo a la teoría de análisis de difracción de Rayos-X de Vainstein⁽⁹³⁾, si la cadena molecular lateral polimérica sufre una rotación estadística entonces el máximo orden de reflexión (p_{max}) se encuentra de:

$$p_{max} \approx \pi / 8k \quad (3)$$

Para polímeros de cadenal lateral larga que cristalizan en forma hexagonal, $k \approx 0.19$ ($r_{max} = 2.55 \text{ \AA}$, $r_{min} = 1.75 \text{ \AA}$). Con este valor de k obtenemos para p de la ec. 3, el valor de 2 y el modelo hexagonal de empacamiento de la cadena lateral enrollada dando dos reflexiones.

Para valores relativamente pequeños de k se forma una

red desordenada.

Los enrollamientos paralelos a la dirección del eje indican que existen en los espacios de la sustancia estudiada, capas perpendiculares a la dirección del eje que están formadas en este caso, por la cadena lateral. De aquí que los grandes espaciamentos y el orden de reflexión formen una celda hexagonal.

Los compuestos de bajo peso molecular se separan en dos grupos: compuestos formando un solo tipo de capa reticulada molecular (parafinas, etil ésteres, o ácidos grasos, etc...) y compuestos caracterizados por doble capa reticulada molecular (alcoholes *n*-alifáticos, ácidos, etc...) fig. 2.3.6.

En cada uno de los diagramas de la figura 2.3.6, los grandes espaciamentos corresponden a la distancia, marcando la densidad en donde los grupos finales están localizados.

Debido a las similitudes y diferencias, entre polímeros peine y compuestos moleculares hay preguntas respecto a la forma de reticularse.

Primero, los compuestos de bajo peso molecular, cristalizan de diferentes formas (rómbrica, triclínica, monoclínica) mientras que los polímeros de cadena lateral larga cristalizan solamente en forma hexagonal. Después la forma de red encontrada en compuestos de bajo peso molecular, como las parafinas, es atribuida fundamentalmente a la presencia de impurezas; mientras que para polímeros de cadenal lateral larga como poli α -olefinas empaçadas ortorrómbicamente pudiendo cristalizar en forma hexagonal, proporcionan condiciones desfavorables para la cristalización. Consecuentemente la cadena principal y el enlace de la cadena lateral parecen funcionar como la impureza que le dá estabilidad a la modificación hexagonal. En

cuanto a su reticulación, se ve de la tabla 2.3.1, que prácticamente todas las clases de polímeros peine tienen dos espaciamientos característicos d_1 y d_2 cuyos valores lineales se incrementan con un aumento del número de átomos de carbono de la cadena lateral. Aquí cabe mencionar, que la intensidad de reflexión d_1 es mucho más grande que d_2 para PA polivinil éteres y ésteres, mientras que para PMA es lo contrario. Los valores de d_1 para todos los polímeros practicamente corresponden a los espacios estimados entre las cadenas principales paralelas condicionando a las cadenas laterales a tener un arreglo planar en zig-zag extendiéndose en ángulos rectos con respecto a los ejes de la macromolécula.

Dibujando las similitudes entre el reticulado de las macromoléculas de los compuestos de bajo peso molecular con las cadenas verticales, por ejemplo las formas α de *n*-parafinas, etil ésteres, ácidos grasos, ácido acético y ésteres de alcóholes grasos, en celdas hexagonales, podemos concluir que los valores de d_2 son indicativos de una reticulación unicapa. Estos valores son confirmados por la variación de los valores de d_2 de acuerdo al incremento del número de átomos de carbono en las series de PMA y los compuestos de bajo peso molecular de la forma α arriba mencionados.

Los espaciamientos d_1 dan una reflexión máxima para las series PA, poliésteres y poliéteres y son mucho más grandes que los valores de d_2 , como se muestra en la tabla 2.3.1. Como se ve en la fig. 2.3.8, estos valores estan más cercanos a d_1 , cuyas características son de un reticulado de doble capa en la molécula de triglicéridos, que son de bajo peso molecular.

En la misma figura 2.3.6 podemos observar los valores de d_1 , para poli α -olefinas isotácticas, con cristalización

de doble reticulado en la cadena lateral (forma I). De aquí que podamos darnos cuenta que los polímeros de cadena lateral larga igual que los compuestos de bajo peso molecular cristalicen en un capa o dos capas y en la tabla 2.3.1 se ve que los dos tipos de empaquetamiento pueden coexistir para algunos polímeros de cadenal lateral larga.

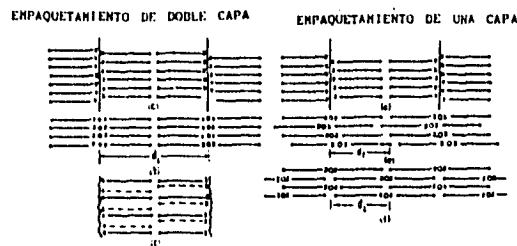


FIG. 2.3.6 ESQUEMA DE LA RETICULACIÓN DE MACROMOLÉCULAS CRISTALINAS DE POLÍMEROS PEINE.

En la fig. 2.3.6.a, b, se presenta un modelo de polímero sindiotáctico con la cadena lateral colocada en posición trans a la cadena principal. Si existiera isotacticidad su reticulación estará relacionada esencialmente con el arreglo distorsionado alrededor del "puente" de unión entre la cadena principal y la cadena lateral.

En un esquema alternativo en la fig.2.3.6.c se observa que la cadena lateral, y la cadena principal de cada macromolécula están colocadas paralelamente pero

situadas en dos planos diferentes.

El grado de flexibilidad de la cadena principal y la unión determinará el número de grupos metilos involucrados en el proceso de cristalización y también el grado de imperfección de los cristales que se están formando.

En el caso de PA y polivinil éteres y ésteres que tiene suficientes cadenas principales flexibles la cadena lateral es capaz de incrustarse en la cadena principal reticulando de acuerdo al esquema de la figura 2.3.6.b. Los valores de espaciamiento corresponden a un reticulado de doble capa de la cadena lateral. La intensa rigidez de la cadena principal así como la presencia de grupos voluminosos en polímeros del tipo de PMA o copolímeros como el A-16 con isopropiloacrilatos (IPA) y ácidos metacrílicos (MAA), ocasionan considerables distorsiones conformacionales tanto en la cadena principal como en la cadena lateral.

El resultado es el incremento de volumen de la cadena principal, el desarreglo del reticulado regular de los grupos finales de la cadena lateral y el impedimento de reticulados cercanos de las cadenas laterales de las macromoléculas de capas. En este caso la cristalización del polímero mediante el reticulado de la cadena lateral en una red hexagonal, acompañado por el cambio de las capas hacia los ejes de la cadena lateral, tendiendo hacia un reticulado de una capa, como se muestra en las figuras 2.3.6.d y e.

El tipo de reticulado de una o dos capas, determina el orden de reflexión, mostrándose en el patrón de rayos-X del polímero, valores siempre son múltiplos de los valores de espaciamientos. Para polímeros que cristalizan predominantemente en una capa su orden de difracción esta caracterizado por valores pares o nones, mientras que

para polímeros que cristalizan en una doble capa los valores de su orden de difracción son generalmente pares o múltiplos de los valores de espaciamiento.

Un factor importante en la formación del tipo de encapsulamiento, lo constituye las condiciones de cristalización. Bajo condiciones prolongadas de temperaturas entre 10 y 15 °C, se obtienen un reticulado de doble capa.

Para mostrar esta dependencia de la temperatura con respecto a los espaciamientos, tenemos el siguiente diagrama. fig 2.3.7.

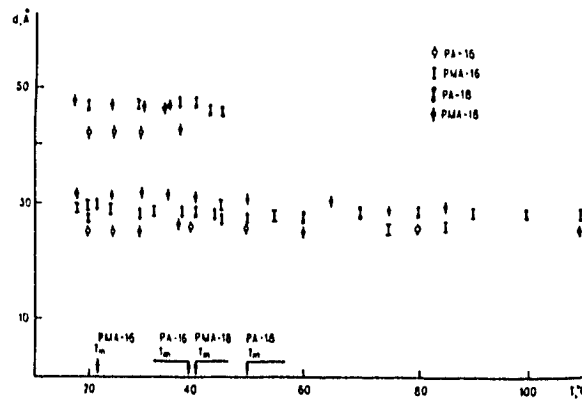


FIG. 2.3.7. RELACIÓN ENTRE LA TEMPERATURA Y LOS ESPACIAMIENTOS d_1 Y d_2 PARA PA-16; PA-18; PMA-16; PMA-18.

Debido al reticulado hexagonal de la gran cadena lateral polimérica, sus calores de fusión ΔH_f , son un poco menores a 15 o 26 cal / g, Jordan⁽⁴⁴⁾, lo cual depende de la naturaleza química del polímero y de la longitud de la cadena lateral. Estos valores son del orden de 2 a 2.5

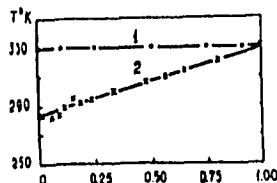
veces menores que los calores de fusión de parafinas cristalizadas en las formas rómbicas o triclinicas, que tiene macromoléculas de la misma longitud que la cadena lateral.

Jordan⁽¹⁶⁾ estimó el número de grupos metilenos que toman parte en la cristalización, n_{cryst} , utilizando datos termodinámicos relacionando el calor de fusión con el número de átomos de carbono de los grupos alquilo de la cadena lateral y *n*-alquenos, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta H_f \text{ (cal/mol)} = \Delta H_f + b (n) \quad (9)$$

en donde ΔH_f es la contribución de los grupos finales de las macromoléculas a la entalpia de fusión y *b* es el incremento de entropía de fusión para cada grupo CH_2 .

Análisis de los diagramas de fase de algunos copolímeros, muestran que los copolímeros forman mezclas cristalizadas, cuyos puntos de fusión son prácticamente independientes del radio molar del compuesto.



Fracción en peso de A-18
 FIG. 2.3.8. DIAGRAMA DE FASES DE COPOLÍMEROS: 1. A-18 Y VE-17; 2. A-18 Y A-12

La figura 2.3.8 representa el diagrama de fases para los copolímeros A-12-A-18 y A-18-VE-17. En ambos casos el punto de fusión está en relación lineal con la composición del copolímero en todo el rango de variación del radio del compuesto. Así las diferentes longitudes de

la cadena lateral, no interfieren con el patrón hexagonal del reticulado de la cadena metilénica.

Los estudios de la estructura de muchos copolímeros de monómeros de cadenal lateral larga con comonómeros voluminosos, como por ejemplo: acrilato de isopropilo o ácido metacrílico; demuestran que los copolímeros que contienen entre 50 y 60 % en mol de este comonómero, mantienen una estructura hexagonal cristalina con grandes valores de espaciamiento, justificando el reticulado en capas de las macromoléculas.

El punto de fusión y el calor de fusión de los copolímeros con cadenal lateral larga de comonómeros, disminuyen al incrementarse el contenido del segundo componente, pero no disminuye tanto como predice la teoría de "Flory", porque el polímero cristaliza por el reticulado de su cadena lateral.

De esta manera, los copolímeros de cadenal lateral larga, cristalizan por el reticulado de la cadena lateral en un amplio rango de composiciones, es decir, introduciendo unidades "extranjeras", causando pequeños defectos en el reticulado de las macromoléculas de cadenal lateral larga.

CAPITULO 3. SINTESIS DE LOS POLIMEROS PEINE

Los polímeros peine se forman al llevarse a cabo una reacción de síntesis conocida como copolimerización "graft".

En esta reacción las ramificaciones de un monómero crecen en una cadena principal de una molécula de polímero previamente formada. Como en el caso del polietileno, al ser radiado con rayos gamma en una atmósfera de aire, o con electrones acelerados, que liberan radicales libres de peroxidos, "atrapados", en la cadena principal polimérica. Expuesto a un monómero reactivo como el acrilonitrilo, la polimerización, se realiza via radicales libres en los lugares de ramificación, creciendo a partir de la cadena del polietileno, Rodríguez⁽⁹⁴⁾.

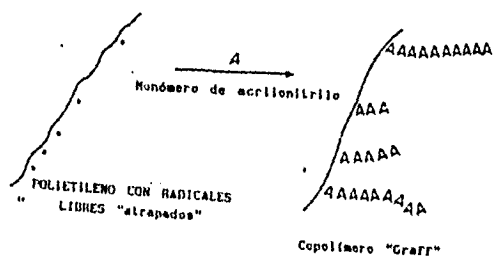


FIGURA 3.1.1. ESQUEMA DE POLIMERIZACION "GRAFT".

3.1. SINTESIS EN EL ESTADO AMORFO.

Existen diversos trabajos sobre la síntesis de los polímeros peine amorfos. Por mencionar algunos tenemos:

poliestireno ⁽⁷⁶⁾; polietileno ⁽⁹⁵⁾; N-octadecil acrilamida ⁽³⁷⁾; películas de fulereno ⁽³⁸⁾ y membranas de biopolímeros ⁽⁶⁶⁾.

Para representar la síntesis de este tipo de polímeros se utilizará el trabajo de *Balyuzi y Burge*⁽⁹⁶⁾, por considerarlo de importancia como un modelo del método de barrido de rayos-X para identificar sistemas de polímeros amorfos biológicos.

Preparación del polímero.

El poli metil butil metracrilato reticulado, se prepara de acuerdo al método enunciado por *Glauert*⁽⁹⁷⁾, con una relación de volumen de 3:7 de metil y butil metacrilato, respectivamente con divinilbenceno como agente reticulante. Produciendo 20 monómeros de metacrilato por cada molécula de divinilbenceno.

La Araldita en polímero fue usada de una base aromática de resina epóxica de Araldita (CY 212), fabricada por CIBA Ltd. Los compuestos fueron preparados siguiendo el método de *Glauert*⁽⁶¹⁾, de volúmenes iguales de resina epóxica y anhídrido dodecil succínico (DDSA) figura 3.1.1. Polimerizando con diglicidil éter del bisfenol A figura 3.1.2 junto con el DDSA para formar la estructura que se muestra en la figura 3.1.3.

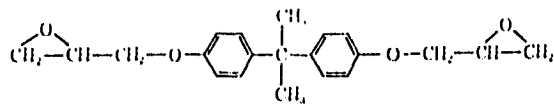


FIGURA 3.1.1- ESQUEMA DE LA MOLÉCULA DE DIGLICIL ÉTER DEL BISFENOL A.

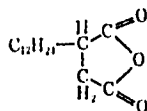


FIGURA 3.1.2- ESQUEMA DE LA MOLÉCULA DE DDSA.

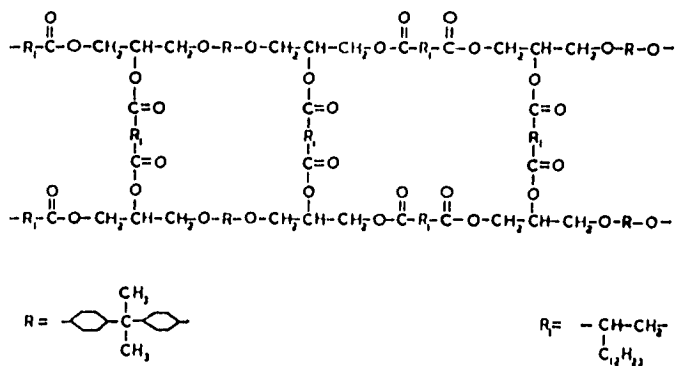


FIGURA 3.1.3 - ESQUEMA DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLÍMERO DE ARALDITA CY-212.

3.2. ESTADO CRISTALINO

Como se dijo en el capítulo anterior los polímeros peine cristalizan cuando la longitud de su cadena lateral tiene más de ocho átomos de carbono. Las síntesis registran los tipos convencionales y ampliamente espaciados.

Desde que se sintetizó el primero en 1944⁽¹⁹⁾ hasta la fecha gran variedad de combinaciones posibles y sustituyentes se han utilizado con el propósito de cambiar sus propiedades químicas y físicas. Los polímeros peine cristalinos y convencionales y ampliamente espaciados se clasifican en los siguientes grupos:

- a) aquellos que tienen una cadena rígida principal y las cadenas laterales flexibles ;
- b) los que tienen la cadena principal flexible y la cadena lateral rígida;
- c) los poliuretanos; y
- d) las acrilamil-triazinas.

A continuación se enlistan algunos ejemplos de síntesis y técnicas para sintetizarlos de los polímeros nombrados arriba. La secuencia que se establece no tiene que ver con el orden de importancia sino con el año en el que se publicó el artículo en donde se expuso la síntesis.

3.2.1.- Entrecruzamiento y degradación de poli n-alkil acrilatos por radiación y ⁽⁹⁸⁾

3.2.2.- Cinética de cristalización en monocapas de poli n-octadecil metacrilato⁽⁹⁹⁾.

3.2.3- Polimerización en multicapas de vinil estearato por radiación ⁶⁰Co⁽¹⁰⁰⁾.

3.2.4.- Copolimerización alternada de estireno-acrilato y determinación de su coisotacticidad mediante técnicas de RNM⁽¹⁰¹⁾.

3.2.5.- Polimerización coordinada de monómeros de metil metacrilato-estireno alternados y su estudio de ^{13}C de RMN ⁽¹⁰²⁾.

3.2.6.- Copolimerización Graft de metil metacrilato-esterail metacrilato y su caracterización por Cromatografía Inversa de Gas.

3.2.7.- Síntesis estructura y propiedades de N-octadecil poli(p-fenil tereftalamida) ⁽¹⁰⁴⁾.

3.2.8.- Síntesis de macromonómeros de PEO-metacrilato a través de un método funcional y su caracterización por ^1H de RMN. ⁽¹⁰⁵⁾.

3.2.9.- Síntesis de macromonómeros de poli (ϵ -caprolactona) ⁽¹⁰⁶⁾.

3.2.10.- Estudio de la Cristalización de la cadena lateral de polímeros peine. Oxido de polietilen-poliacrilato y -polimetacrilato. ⁽¹⁰⁷⁾.

3.2.11.- Polimerización via radicales libres de diferentes ácidos. 11-metacriloilamino-undecanoico, ésteres y oligoésteres esterificados mediante lifasas ⁽¹⁰⁸⁾.

3.2.12.- Síntesis de polímeros peine de ácidos metacril-11-aminoundecanoico y 6-aminocaproico en la cadena lateral. Este trabajo no estaría completo sin que se incluyera una síntesis completa reportada por alguno de los autores mencionados.

Cuatro ejemplos se mencionan a continuación.

1.- Síntesis de copolímeros de alquil metacrilatos ⁽¹⁸⁾.

Monómeros

Los grupos alquilo se obtuvieron comercialmente en grado puro. El alquil metacrilato fue preparado mediante la alcoholólisis de metil metacrilato con alcoholes de cadena

larga en presencia de ácido *p*-toluensulfónico, como catalizador y con trazas de hidroquinona como inhibidor. Se purificaron mediante destilación al vacío en presencia de un inhibidor y se caracterizaron mediante sus puntos de fusión y con espectros de IR y espectros de resonancia magnética protónica (RMN) ¹H.

El dodecil, el tetradecil, el hexadecil y el octadecil metacrilato fueron sintetizados.

Otros reactivos

El dicloro etil aluminio fue obtenido de la corporación "Ethyl Corp." destilado en vacío y disuelto en tolueno, al 50% en volumen. El cloruro de vanadio fue disuelto en hexano como receptor. La *p*-toluensulfonilhidrazina, extra pura, fue recristalizada con etanol.

Polimerización

La síntesis del polímero alternado de alquil-metacrilato se efectuó de acuerdo a la descripción de Furukawa⁽⁶²⁾; que a continuación se describe: En un tubo de prueba en atmósfera de nitrógeno, se coloca el butadieno a -78° C (4 ml) y MMA (5 ml). El cloruro de dietilaluminio (2 ml) y el cloruro de vanadio (1 ml) fueron agregados también y mezclados. El tubo fue sumergido en un baño de hielo y agitado ocasionalmente por un lapso de 24 hrs. Al sólido restante se le agregó metanol (200 ml) con 1% de ácido clorhídrico y se continuó agitando. El polímero fue reprecipitado con benceno-metanol y liofilizado de benceno. El rendimiento fue del 78%. La adición de trazas de *tert*-butil-catecol evitó la formación de geles. La posible estructura, fue bien identificada por Furukawa, mediante el espectro de IR y RMN de ¹H, los cuales muestran que el copolímero contiene cantidades equimolares de butadieno y de MMA y que las unidades de butadieno se encuentran colocadas en posición *trans*-1,4. El peso molecular fue determinado por una cromatografía de permeación en gel y se especificó que

era de 1.5×10^5 g/mol.

Hidrogenación

La muestra del copolímero (1.5 g) se disolvió en tetrahidrofurano (50 ml) y fué mezclado magnéticamente con platino negro como catalizador (65 mg) en un tubo de prueba.

La suspensión se mantuvo en atmósfera de nitrógeno por cuatro días. El catalizador fue precipitado y al sobrenadante se le agregó metanol. El polímero recuperado cuantitativamente fue liofilizado con benceno.

2.- Síntesis de polímeros peine conteniendo en la cadena lateral grupos fluoroalquilo⁽²⁶⁾.

Monómeros.

El monómero de fluoroalquil metacrilato se preparó haciendo reaccionar un exceso de metil metacrilato con alcohol fluoroalquílico en presencia de ácido p-toluensulfónico con hidroquinona a reflujo. El alcohol fluoroalquílico, $-CF_2(CF_2)CH_2CH_2OH$ en una mezcla de $n = 6$ y 8 - se obtuvo de las Industrias "Daikin Ltd.". El monómero obtenido se purificó con una destilación fraccionada. El rendimiento fue del 60 % .

Otros reactivos.

El dicloro etil aluminio se obtuvo de la "Ethyl Corp." destilado a vacío y disuelto en tolueno (3.89 mol dm^{-3}). El cloruro de vanadio extra puro, fue disuelto en hexano como receptor (0.31 mol dm^{-3}). La p-toluensulfonhidracina fue recristalizada con etanol.

Polimerización.

En una atmósfera de nitrógeno, se mezclaron el fluoroalquil metacrilato (3 cm^3 , 9.3 mmol), el tolueno (3 cm^3) y la solución de dicloruro de etilo (1 cm^3 , con 40 % en mol de metacrilato) y se agitaron. El Butadieno (2 cm^3 , 22 mmol)

fue condensado a la temperatura de nitrógeno líquido. El contenido fue mezclado con buena agitación y gradualmente calentado. Finalmente la solución de dicloruro de vanadio (0.1 cm^3 , $1/125 \text{ mol de Al}$) fue introducida en la mezcla. El recipiente fue sellado y sumergido en un baño de agua por toda la noche. Se precipitó una masa de color marrón. El contenido se purificó con un exceso de metanol conteniendo ácido clorhídrico. La reprecipitación de la solución de benzotrifluoruro se efectuó con metanol, dando como resultado un copolímero elastomérico blanco de un metacrilato alternado con fluoroalquil-butadieno. El producto fue secado a vacío a peso constante. Dando un rendimiento del 77 %, $\eta_{sp}/c = 0.68$.

El homopolímero de fluoroalquil metacrilato, fue obtenido de una mezcla de fluoroalquil metacrilato (3 cm^3), tolueno (3 cm^3), y 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) (100 mg) con calentamiento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por un día. Se reprecipita con benzotrifluoruro en tetrahidrofurano y se seca en vacío. Dando un rendimiento del 88 %.

Hidrogenación

El fluoroalquil-butadien metacrilato (1 g) fue disuelto en benzotrifluoruro (40 cm^3) con trazas de t-butyl catecol. La solución fue agitada y calentada con p-toluensulfonhidrazina (1.3 g , 4 equivalentes) a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 hrs. El copolímero hidrogenado fue precipitado y purificado con metanol y secado a vacío. El rendimiento fue cuantitativo.

3.- Síntesis de polímeros peine formados por polimidas, derivadas de anhídrido piromelítico (PMDA) y 2,5-di-n-alcoxi-1,4-fenil-n-diamina, conteniendo cadenas laterales alcóxicas con 4 y 16 átomos de carbono⁽¹⁰⁾.

Materiales y métodos.

El anhídrido piromelítico (PMDA), fue obtenido de la "HULS AG" y purificado via cristalización con 1,4-dioxano, el cual se forma realmente cuando el PMDA se mezcla con 1,4-dioxano seco. El complejo resultante se descompuso por calentamiento en vacío para dar la dianhidrina pura. Los disolventes como la dimetilacetamida (DMAC) suministrada por "Fluka", 1,3-dimetil-2-oxoperhidropirimida (DMOP) de "Fluka", dimetil formamida (DMA) de "Fluka", 1-metil-2-pirrolidona (NMP) de "Fluka" y tetrahidrotiofen-1,1-dioxido de "HULS AG", fueron purificados con una mezcla con CaH_2 y mediante destilación. La 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y el imidazol de "Merck", se utilizaron sin purificar. Sus viscosidades inherentes fueron medidas en DMOP como disolvente a una concentración de 5 g l^{-1} .

Síntesis de diisocianato.

Una solución de 0.02 moles de dicloruro de 2,5-dialcoxitereftaloil en 500 ml de acetona se adicionaron a gotas, en frío, a una solución de 0.06 moles de azida de sodio en 30 ml de agua. La mezcla fue agitada por 2 hrs. a temperatura ambiente y extraída con tolueno. La fase orgánica, que contiene a la diazina, fue secada con sulfato de magnesio y calentada a 80°C . Los isocianatos obtenidos fueron convertidos en compuestos de imidazol, por medio de goteo de la solución en tolueno, el cual contenía cantidades estequiométricas de imidazol. El bloque de 5 isocianatos, que se precipitaron de la mezcla, fueron filtrados, lavados con acetona y secados a vacío. La tabla 3.2.1 muestra el análisis elemental y el punto de fusión de los compuestos 5a-f.

	Punto de fusión	Carbón		Hidrógeno		Nitrógeno		•
	°C	c	e	c	e	c	e	
5a	146	59,94	60,02	6,29	6,36	19,10	19,04	
b	145	62,93	62,88	7,25	7,31	16,93	16,92	
c	142	66,92	67,08	8,55	8,61	13,84	13,80	
d	131	68,70	68,64	8,93	9,10	12,61	12,64	
e	129	69,92	69,97	9,46	9,51	11,68	11,66	
f	127	71,14	71,10	9,79	9,86	10,83	10,81	

• TABLA 3.2.1- ANÁLISIS ELEMENTAL Y PUNTO DE FUSIÓN DE PMDA
5a-f

• c calculado e encontrado

Preparación de los polímeros

El monto estequiométrico de los compuestos y el **PMDA**, se disolvieron juntos en **DMOP** con un 5 a 7 % en mol de **DMAP**, como catalizador para obtener una solución al 70% en peso del disolvente. La mezcla fue agitada y calentada a 120 °C, en atmósfera de Argón hasta que termina la producción de CO₂. Para que la solución permanezca fluida, se adiciona más disolvente, poco a poca, hasta que la concentración del polímero disminuye aproximadamente al 10 % en peso. En todos los casos, una parte del polímero precipita durante la policondensación. Cuando se completa la reacción el disolvente se destiló. El polímero resultante se extrajo con acetona y fue secado a vacío a 40 °C. El análisis elemental y las viscosidades inherentes de las polímidas resultantes se enlistan en la tabla 3.2.2.

	Carbono		Hidrógeno		Nitrógeno		$\eta_{in}/ dl \cdot g^{-1}$
	c	e	c	e	c	e	
1a	66,35	64,77	5,10	5,47	6,45	7,12	—
b	68,56	68,21	6,16	6,20	5,71	5,84	0,78
c	71,74	71,58	7,69	7,73	4,65	4,73	0,63
d	72,92	72,86	8,26	8,19	4,25	4,36	0,40
e	73,92	73,85	8,74	8,64	3,92	3,98	0,42 ^{b)}
f	74,77	74,68	9,15	9,19	3,63	3,69	0,54 ^{b)}

TABLA 3.2.2- ANÁLISIS ELEMENTAL Y VISCOSIDADES INHERENTES DE LAS POLIMIDAS I a-f

* c calculado e encontrado

4.- Síntesis de polímeros peine con triazina⁽³¹⁾.

Materiales.

El óxido de azufre (DMSO), la N,N-dimetil acetamida (DMAC), el tetrahidrofurano (THF) y el benceno se purificaron mediante métodos ordinarios y se destilaron en presencia de hidruro de calcio en atmósfera de nitrógeno. El hidruro de sodio en suspensión en parafinas y el bromuro de alquilo en grado reactivo, se utilizaron como receptores. La 2-Amino-4-anilino-6-isopropenil-1,3,5-triacina (AAIT), se preparó como se describe en un trabajo anterior⁽⁶²⁾.

Monómeros.

La 2-Amino-4-(N-propilanilino)-6-isopropenil-1,3,5-triacina (N3). El AAIT (22.7 g, 0.1 mol) fue adicionado al dimetil dióxido de azufre (300 ml) en presencia de hidruro de sodio (60 % en suspensión de parafinas) (4 g, 0.1mol) agitando continuamente a 30 °C durante 2 hrs. Entonces el bromuro de propilo (12.3 g, 0.1 mol) se adicionó a gotas y la mezcla se agitó a 30 °C por 24 hrs. La mezcla de la reacción fue lavada con un gran exceso de agua para precipitar el sólido.

El sólido se filtró y se lavó abundantemente con agua varias veces. El producto fue cristalizado cuatro veces con metanol.

A continuación se enlistan los diferentes monómeros de larga cadena lateral que pueden ser preparados:

La 2-Amino-4-(N-hexilanilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina (N6), se sintetizó mediante una reacción de AAIT con bromuro de hexilo, similar a la reacción de N3. El producto fue recrystalizado con *n*-hexano, 3 veces.

La 2-Amino-4-(N-octilanilino)-6-isopropenil-1,3,5,-triazina (N8), fue sintetizado con una reacción de AAIT, con bromuro de octilo, similar a la obtencion de N3. El producto fue recrystalizado con *n*-hexano, 3 veces.

La 2-Amino-4-(N-decilanilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina (N10), fue sintetizado con una reacción de AAIT con decil bromuro, igual a la de N3. El producto fue recrystalizado con *n*-hexano, 3 veces.

La 2-Amino-4-(N-dodecilanilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina (N12), fue sintetizado con una reacción de AAIT con dodecil bromuro, igual a la de N3. El producto fue recrystalizado con *n*-hexano, 3 veces.

La 2-Amino-4-(N-tetradecilanilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina (N14), fue sintetizado con una reacción de AAIT con tetradecil bromuro, similar a la síntesis de N3. El producto fue recrystalizado con *n*-hexano y 3 veces más con metanol.

La 2-Amino-4-(N-hexadecilanilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina (N16), fue sintetizado mediante la reacción de AAIT con bromuro de hexadecilo, similar a la síntesis de N3. El producto se recrystalizó igual que el N14.

La 2-Amino-4-(N-octadecilanilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina (N18), el cual se sinterizó mediante una reacción de AAIT con bromuro de octadecilo similar a la síntesis de N3. El producto se recrystalizo igual al N14.

La 2-amino-4-(N-decosianilino)-6-isoprepnil-1,3,5-triazina (N22), fue sintetizado mediante una de reacción de AAIT con bromuro de dodecosilo similar a la síntesis de N3. El producto se recrystalizo 3 veces con *n*-hexano. El rendimiento, punto de fusión, análisis elemental y datos típicos de la síntesis de los monómeros, se dan en la tabla 3.2.3.

Polimerización.

La polimerización de los monómeros sintetizados, se efectuó utilizando (AIBN) como iniciador en DMSO, DMAC, o benceno a 60 °C . Las concentraciones del monómeros y del AIBN fueron de : 0.15- 0.40 mol⁻¹ y 1.4 mmol⁻¹ respectivamente. El volumen requerido de monómero y AIBN fueron puestos dentro de un tubo de polimerización.

Después de sellar el tubo, se colocó en una baño a temperatura constante por un determinado tiempo. Ya retirado del baño, el polímero se precipitó en un exceso de metanol, filtrado en vacío, secado y pesado.

TABLA 3.2.3

Monómero	Rendimiento	punto	Análisis elemental		
			fusión	(Calcd)	
AnIT	%	°C	C/%	H/%	N/%
A2IT	51.5	184	59.06 (59.14)	6.03 5.67	29.15 29.56; C ₁₄ H ₁₈ N ₆ O
A3IT	85.7	166	60.08 (60.39)	6.12 6.08	27.75 28.17; C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O
A4IT	61.4	187	61.25 (61.52)	6.49 6.45	26.73 26.90; C ₁₆ H ₂₀ N ₆ O
A6IT	70.3	114	63.20 (63.51)	7.21 7.11	24.39 24.69; C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O
A8IT	84.4	113	64.77 (65.19)	7.83 7.66	22.46 22.81; C ₂₀ H ₂₈ N ₆ O
A10IT	91.3	121	66.84 (66.64)	8.50 8.13	21.27 21.19; C ₂₂ H ₃₂ N ₆ O
A12IT	84.2	121	67.49 (67.89)	9.00 8.55	19.52 19.79; C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O
A14IT	87.9	104	68.75 (68.99)	9.27 8.91	18.23 18.57; C ₂₆ H ₄₀ N ₆ O
A16IT	84.0	130	69.70 (69.96)	9.41 9.23	17.11 17.48; C ₂₈ H ₄₄ N ₆ O
A18IT	89.3	129	70.54 (70.83)	10.50 9.51	16.13 16.52; C ₃₀ H ₄₈ N ₆ O

Para finalizar mostraremos las estructuras más representativas de algunos polímeros peine.

- a)
$$\begin{array}{c} -C-C-C-C- \\ | \\ C=O \\ | \\ O \\ | \\ R \end{array}$$
 Copolímero alternado de estireno-eter acrílico. Se inserta la cadena lateral en cada 4 átomos de carbono.
- b)
$$\begin{array}{c} C \\ | \\ C-C=C-C-C-C- \\ | \\ C=O \\ | \\ O \\ | \\ R \end{array}$$
 Copolímero alternado de butadieno-metacrilato. Se inserta la cadena lateral en cada 6 átomos de carbono.
- c)
$$\begin{array}{c} C-C-C-C-C- \\ | \\ C=O \\ | \\ O \\ | \\ R \end{array}$$
 Copolímero periódico de etileno-etileno-metacrilato. La cadena lateral se inserta en cada 6 átomos de carbono.
- d)
$$\begin{array}{c} -O-C-C-C-O-C-Cn-C- \\ | \quad | \quad | \\ R \quad O \quad -O \end{array}$$
 Poli 2 hexadeciltrimetileno. La cadena lateral se inserta en cada 11-15 átomos de carbono. (n=4-8)
- e)
$$\begin{array}{c} -C-C- \\ | \\ X \\ | \\ R \end{array}$$
 La cadena lateral alquílica R cristaliza como un polímero convencional. X es un grupo funcional. La cadena lateral se inserta en cada 2 átomos de carbono.

CAPÍTULO 4 PROPIEDADES FÍSICAS

Los polímeros peine presentan una serie de propiedades físicas derivadas de su estructura dual. En ellos existe una cadena rígida y una cadena lateral, de aquí que sus propiedades serán delimitadas por las propiedades físicas de los dos componentes. En algunos casos la cadena rígida impondrá condiciones y en otros, las propiedades que se impondrán son las de la cadena flexible.

De las propiedades físicas importantes que podemos enunciar están:

- 4.1) Formación de cristales líquidos;
- 4.2) Propiedades dinámicas-mecánicas características;
- 4.3) Propiedades ópticas.
- 4.4) Propiedades térmicas peculiares;

4.1.) Formación de cristales líquidos.

Los polímeros peine en cuya cadena lateral hay más de cuatro átomos de carbono pueden formar un cristal líquido, la explicación se dió ampliamente en el capítulo 3.

4.2.1) PROPIEDADES DINÁMICAS

Lal, MaGrat y Scott⁽⁴⁰⁾, estudiaron la relación existente entre la resiliencia dinámica y la temperatura de los polímeros peine a través de modelos matemáticos y gráficos. La posición de las curvas de resiliencia dinámica con respecto al módulo dinámico de estos polímeros, generalmente se encontraba localizada alrededor de su temperatura de transición vítrea. Las gráficas de resiliencia dinámica contra el módulo dinámico, se desplazan más allá de los valores de resiliencia altos y bajos de módulo dinámico dependiendo del cambio de la temperatura. Por ejemplo, el polivinil isobutil éter y el polivinil etil éter muestran un coeficiente de resiliencia de temperatura mayor que otros polivil alquil éteres, incluidos los *n*-butilos, *n*-hexilos y *n*-octilos.

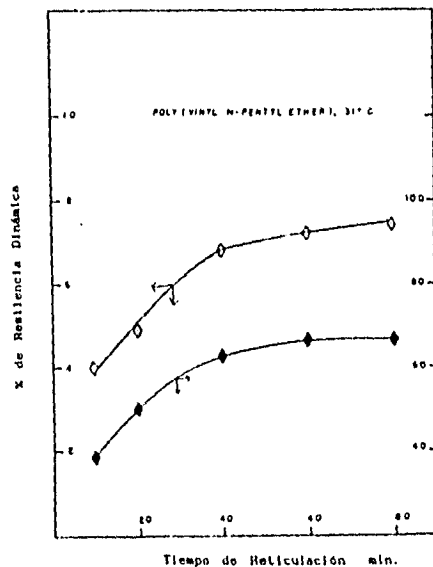
Aparentemente, la medida de T_g es el mejor factor para determinar el comportamiento del módulo dinámico de estos materiales poliméricos.

Ferry⁽¹¹⁰⁾ estudió las propiedades dinámicas de una serie de poli *n*-alquil metacrilatos poniendo énfasis en la influencia que tiene la longitud de la cadena de los grupos alquil ésteres en la relajación dinámica de esos polímeros. Schmieder y Wolf⁽¹¹¹⁾, determinaron la temperatura de transición vítrea de poli vinil alquil éteres, con: metil, etil, *n*-propil, *n*-butil, isobutil y ter-butil como grupos colgantes, relacionando el módulo dinámico con la disminución del logaritmo del porcentaje de reticulación del polímero a diferentes temperaturas.

La gráfica (4.2.1), analiza los datos de resiliencia dinámica y del módulo dinámico, graficados como una función del tiempo de reticulación.

La resiliencia dinámica se ha definido como la relación de energía de dos ciclos sucesivos de vibración al someter una

sustancia a diferentes tipos de esfuerzo y la capacidad que tienen las sustancia para recobrar su volumen original, se expresa comúnmente como un porcentaje. El porcentaje de la resiliencia dinámica es igual a $100 \exp(-2 \pi \tan \delta)$, en donde δ es el factor de pérdida mecánica.



GRÁFICA 4.2.1 Dependencia de la resiliencia dinámica \diamond y el módulo dinámico \blacktriangle vs el tiempo de reticulación.

La gráfica indica que el módulo dinámico vs el módulo de resiliencia de estos elastómeros depende de su grado de reticulación.

La figura (4.2.2). representa los puntos de módulo dinámico y módulo de resiliencia eliminando el tiempo de reticulación de los compuestos y muestra que no se puede considerar un único valor de módulo dinámico y un único valor de resiliencia como característica de la reticulización, pero sí indica para la vulcanización de un goma, que los valores de módulo dinámico y de resiliencia están limitados en un

intervalo muy corto.

La principal utilidad de la figura (4.2.2) de módulo dinámico contra la resiliencia dinámica, es ofrecer una comparación y categorización de las propiedades mecánicas dinámicas de gomas entrecruzadas.

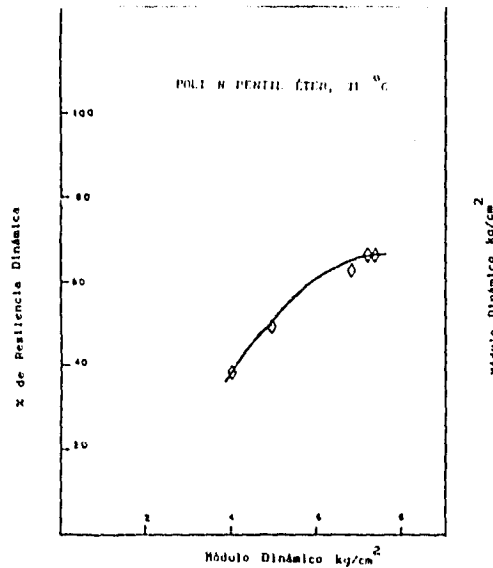


Fig.4.2.2. MÓDULO DINAMICO VS RESILIENCIA DINÁMICA
PARA POLIVINIL N-PENTIL ÉTER RETICULADO A 31°C.

En la figura (4.2.3) los valores de resiliencia dinámica a 31 °C, están graficados contra el módulo dinámico para muestras de seis polívinil alquil éteres, cada uno a diferente grado de vulcanización, mostrando que el grado de entrecruzamiento afecta a los puntos localizados en la gráfica, colocándolos más allá de los puntos de la curva característica. (Específicamente el n-pentilo).

La posición relativa de izquierda a derecha de las curvas en la figura (4.2.3), está en orden creciente a sus temperaturas de transición vítrea. Como se puntualizó antes, los valores de T_g decrecen con el incremento de la

longitud del grupo de *n*-alquilo, de etilo a *n*-octilo.

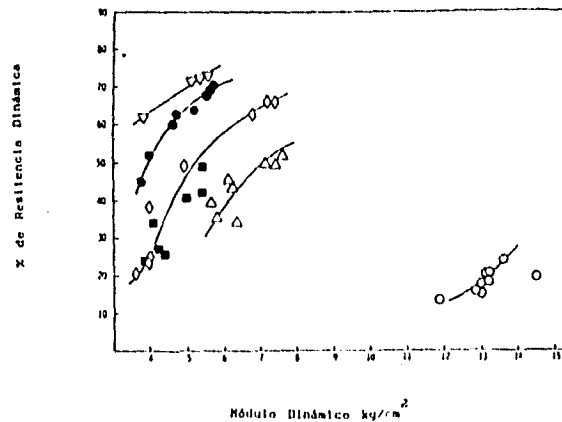


FIG.4.2.3 RELACIÓN DE LA RESILIENCIA DINÁMICA VS MÓDULO DINÁMICO DE POLIVINIL ALQUIL ÉTERES RETICULADO A 31°C

(O) etilo; (Δ) n-butilo; (◇) n-pentilo;
 (●) n-hexilo; (▽) n-octilo; (■) 2-etilhexilo

Las figuras (4.2.4) y (4.2.5) muestran datos similares a los de la figura (4.2.3) pero a temperaturas de 60 °C y 93 °C, la posición relativa de las curvas de cada material es constante.

En las gráficas 3 a 5 se pueden observar que a una temperatura dada las mediciones de módulo dinámico para cada elastómero están limitados a un pequeño intervalo de valores. Es preferible considerar los datos de la gráfica 5 a 93 °C, ya que esta temperatura está más allá de la T_g de cada uno de estos elastómeros para minimizar cualquiera de las diferentes dificultades que se deben esperar a temperaturas cercanas a la T_g . Tomando como base a la teoría de elasticidad uno debe esperar que el módulo dinámico refleje las contribuciones físicas y químicas de las redes elastoméricas reticuladas. Como la química de reticulación de estos polímeros (vinil alquil éteres) debe

ser similar, entonces el mismo orden de reticulación química estará presente para tiempos iguales de exposición al catalizador. De aquí que los valores de módulo dinámico exhibidos por esos elastómeros, primero presenten diferencia en el grado de reticulación física para las gomás. Esas diferencias en la reticulación física, parecen ser debidas al conjunto de cadenas enmarañadas, y de aquí que el módulo dinámico decrezca, así como la T_g , debido a la consideración de dos aproximaciones ocasionadas por el volumen libre de la muestra:

4.2.a.- Efecto del diluyente.- Esta aproximación es estrictamente experimental y es conocida como efecto del diluyente.

Muchos polímeros peine se consideran variaciones simples, como una dilución de un polímero conformado como cadena principal. Varias técnicas químicas han demostrado que la concentración del enmarañamiento de las cadenas decrece proporcionalmente con el aumento del diluyente presente, *Bueche*⁽¹¹²⁾. Al mismo tiempo el diluyente baja la T_g del polímero.

4.2.b.- La segunda aproximación es teórica y está basada en el efecto de la dureza de la cadena, *Bueche*⁽¹¹³⁾ en su modelo teórico predice que la dureza de la cadena polimérica, se incrementa al crecer la cantidad de cadenas enmarañadas del polímero. En la teoría de *Gibbs* y *DiMarzio*⁽¹¹⁴⁾ la T_g del polímero se incrementa al incrementarse la dureza. Las teorías sobre la temperatura de transición vítrea, basadas solamente en el concepto de volumen libre llegarán a esta misma conclusión, si se incluye la suposición del endurecimiento de la cadena que necesita un alto grado de coordinación del movimiento del segmento con mucho volumen libre crítico hasta alcanzar un grado detectable de movimiento a la T_g . En la base de estos modelos teóricos, se puede esperar que la T_g y la

concentración del enmañaramiento de la molécula (y de aquí, el módulo dinámico), se incrementen tanto como la dureza de la molécula aumente. *Slichter y Davis*⁽¹¹⁵⁾, han mostrado en estudios de relajación de RMN, de poli α -olefinas, que un incremento en la longitud de la cadena lateral de *n*-alquilo contribuiría a aumentar la movilidad de los segmentos de los polímeros. Así que un incremento en la longitud de la cadena lateral de *n*-alquilo incrementará tanto en la T_g como la concentración de las cadenas enmarañadas (o módulo dinámico). Aunque existen excepciones a la generalidad, ejem. poli vinil isobutil éter.

En la figura (4.2.6), los datos para poli vinil *n*-pentil éter y poli vinil 2-etilhexil éter, se muestran juntos a partir de las gráficas (4.2.3) -(4.2.5).

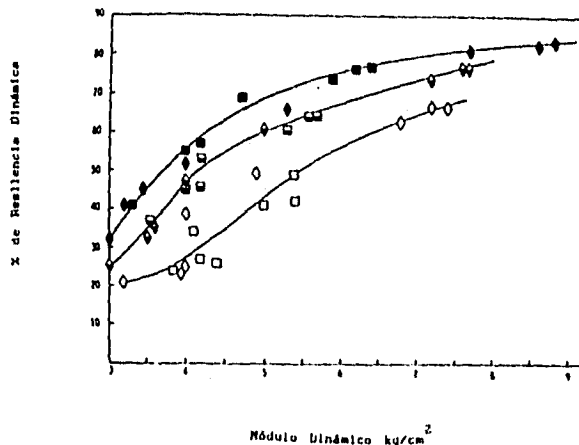


FIG. 4.2.6. RELACIÓN ENTRE LA RESELENCIA DINÁMICA Y EL MÓDULO DINÁMICO DE LOS POLIVINIL ALQUIL ÉTER VULCANIZADOS A LAS TRES TEMPERATURA DE PRUEBA.

(○) *n*-pentilo, 31 °C; (□) 2-etilhexilo, 31°C; (◇) *n*-pentilo, 60 °C;
 (◊) 2-etilhexilo, 60°C; (●) *n*-pentilo, 93 °C; (■) 2-etilhexilo, 93°C;

Los datos para polivinil n-pentil éter y poli vinil 2-etilhexil éter se graficaron juntos, a partir de las gráficas 4.2.3 - 4.2.5 a 60 y 93 °C debido a que tienen similares valores de punto de transición vítrea y caen prácticamente en la misma curva. Esto demuestra que la T_g es aparentemente el mejor factor para correlacionar el comportamiento mecánico-dinámico de estos elastómeros.

La influencia de la forma y tamaño del grupo alquilo es primordial para determinar los valores de T_g . Existe una pequeña dependencia de las propiedades mecánicas en la estructura del grupo alquilo lateral.

En la figura (4.2.7) los datos del poli vinil etil, n-butil e isobutil éter, a las tres temperaturas medidas se muestran juntos. El poli vinil isobutil y el etil éter muestran un gran coeficiente térmico de resiliencia a diferencia de los otros polímeros como los éter vinil alquilo. Las posiciones relativas de las curvas de poli vinil isobutil éter y poli vinil etil éter son contrarias, cuando la temperatura de medición se incrementa desde 31 a 93 °C.

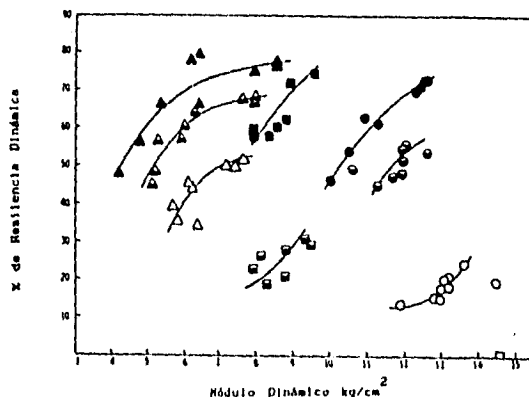


FIG.4.2.7. RELACIÓN ENTRE LA RESILIENCIA DINÁMICA Y EL MÓDULO DINÁMICO DE LOS POLIVINIL ALQUIL ÉTERES VULCANIZADOS A LAS TRES TEMPERATURA DE PRUEBA

(○)etil, 31°C; (Δ)n-but, 31°C; (□)isobut, 31°C; (◊)etil, 60°C; (◌)n-but, 60°C; (◑)isobut, 60°C; (◒)etil, 93°C; (◓)n-but, 93°C; (◔)isobut, 93°C

Los datos para polivinil n-pentil éter y poli vinil 2-etilhexil éter se graficaron juntos, a partir de las gráficas 4.2.3 - 4.2.5 a 60 y 93 °C debido a que tienen similares valores de punto de transición vítrea y caen prácticamente en la misma curva. Esto demuestra que la T_g es aparentemente el mejor factor para correlacionar el comportamiento mecánico-dinámico de estos elastómeros.

La influencia de la forma y tamaño del grupo alquilo es primordial para determinar los valores de T_g . Existe una pequeña dependencia de las propiedades mecánicas en la estructura del grupo alquilo lateral.

En la figura (4.2.7) los datos del poli vinil etil, n-butil e isobutil éter, a las tres temperaturas medidas se muestran juntos. El poli vinil isobutil y el etil éter muestran un gran coeficiente térmico de resiliencia a diferencia de los otros polímeros como los éter vinil alquilos. Las posiciones relativas de las curvas de poli vinil isobutil éter y poli vinil etil éter son contrarias, cuando la temperatura de medición se incrementa desde 31 a 93 °C.

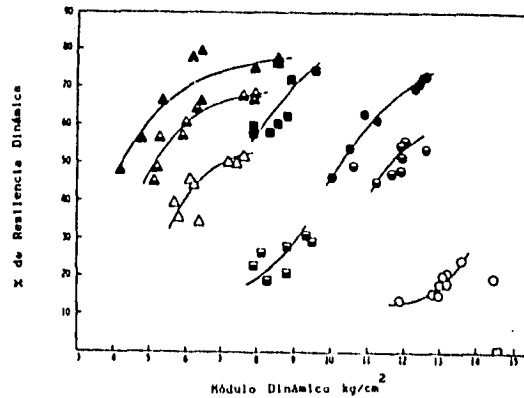


FIG.4.2.7. RELACIÓN ENTRE LA RESILIENCIA DINÁMICA Y EL MÓDULO DINÁMICO DE LOS POLIVINIL ALQUIL ÉTERES VULCANIZADOS A LAS TRES TEMPERATURA DE PRUEBA

(○)etil, 31°C; (△)n-butil, 31°C; (□)isobutil, 31°C; (◐)etil, 60°C; (◑)n-butil, 60°C; (◒)isobutil, 60°C; (●)etil, 93°C; (▲)n-butil, 93°C; (■)isobutil, 93°C ;

El poli vinil isobutil éter tiene una viscosidad interna muy grande o viscosidad dinámica a 31 °C. Sus módulos están cerca de 15 kg/cm² y los valores de resiliencia son menores del 1 % para varios grados de reticulación. A 60 °C, su curva cambia considerablemente más a la izquierda en relación a las otras curvas de los otros poli vinil alquil éteres. Este gran cambio sería esperado a partir del poli vinil isobutil éter, teniendo la mayor T_g . En general el monto del desplazamiento o cambio con la temperatura de las curvas de varios polímeros se incrementa, tanto como la temperatura de transición vítrea aumente y alcance el valor de la temperatura de prueba. Lo cual está de acuerdo con la dependencia en general de la temperatura observada para otro tipo de materiales viscoelásticos, Ferry⁽¹¹⁰⁾. En la figura Fig.(4.2.8), aparentemente la vulcanización de vinil alquil eter, tienen un módulo dinámico bajo, comparado con las vulcanizaciones de azufre y del hule natural.

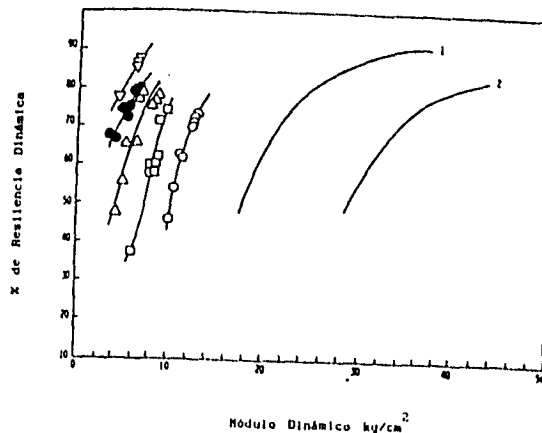


FIG.4.2.8.PROPIEDADES DINÁMICAS DE HULE VULCANIZADO A 93°C Y DE VARIOS POLIVINIL ALQUIL ETERS

(O) etilo; (Δ) n-butilo; (□) isobutilo;
(●) n-hexilo; (■) n-octilo; (1) hule natural; (2) SBR⁽¹⁶⁷⁾

Si se selecciona adecuadamente la longitud del grupo alquilo se pueden obtener valores de módulo dinámico y resiliencia específicos. La figura 4.2.8 indica que no solo la temperatura de transición vítrea es el único factor que controla las propiedades dinámicas mecánicas y que aparentemente los cambios en la estructura de la cadena principal de un polímero tienen una marcada influencia en el comportamiento dinámico.

La figura 4.2.9, muestra con gran detalle el efecto de la temperatura sobre el módulo dinámico de algunos polímeros. Los datos fueron obtenidos en muestras con tiempos de reticulación de 80 min. a 143 °C y se supuso que las muestras tuvieron el mismo grado químico de entrecruzamiento.

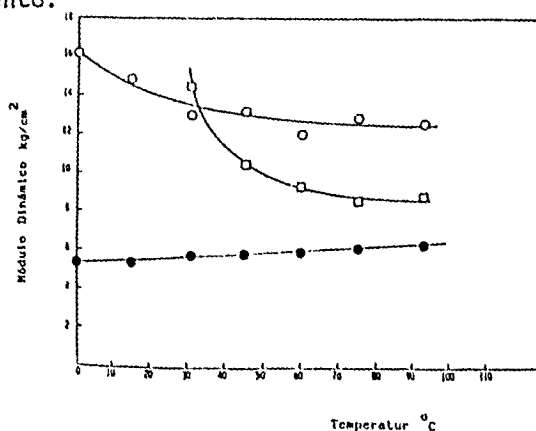


FIG. 4.2.9. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL MÓDULO DINAMICO DE POLI ALQUIL ÉTERES VULCANIZADOS:

(O) etilo; (□) isobutilo; (●) n-hexilo;

Los efectos de la temperatura sobre la resiliencia dinámica de esas mismas muestras se presenta en la figura 4.2. 10. Estas curvas están limitadas para valores arriba de la T_g . Las curvas son muy similares en forma, la resiliencia dinámica comienza en el 5 % de la temperatura a 60 °C, más

alta que la temperatura dilatométrica T_g , de los polímeros y entonces se incrementa con la temperatura hasta un valor límite, entre 100-140 °C, arriba de la T_g .

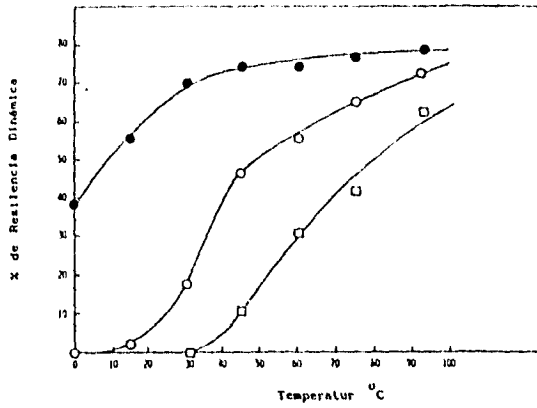


FIG. 4.2.10. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA RESILIENCIA DINÁMICA DE POLIVINIL ALQUIL ETER VULCANIZADOS

(O) etilo; (□) isobutilo; (●) n-hexilo;

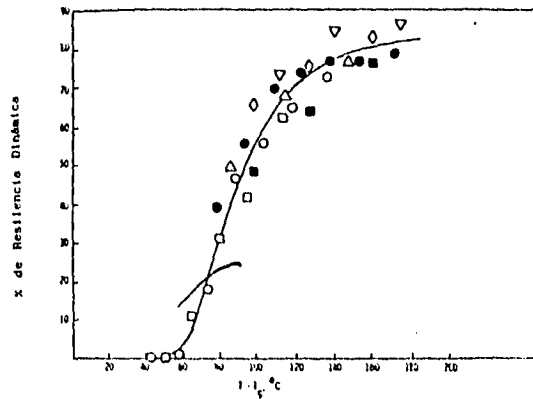


FIG.4.2.11 RELACIÓN ENTRE RESILIENCIA DINÁMICA Y $(T-T_g)$ PARA POLIVINIL ALQUIL ETER VULCANIZADOS:

(O) etilo; (Δ) n-butilo; (◇) isobutilo; (□) n-pentilo;
 (●) n-hexilo; (▽) n-octilo; (■) 2-otilhexilo.

En la figura 4.2.11, los valores de resiliencia dinámica para los polímeros mostrados en la figura 4.2.10, se graficaron contra $T - T_g$, en donde T es la temperatura de prueba.

Aparentemente, la T_g domina el comportamiento de la resiliencia dinámica de esos elastómeros de una serie similares. Esto está de acuerdo con lo que uno podría esperar de la ecuación de *Ferry*⁽¹¹⁰⁾ y con otras observaciones en la dependencia del comportamiento viscoelástico, *Smith*⁽³⁹⁾.

4.3. PROPIEDADES OPTICAS.

La óptica no-lineal (ONL), se define como la capacidad que tienen los materiales para alterar la frecuencia o el color de la luz y amplificarlos con respecto a la fuente o de alterar su transmisión característica a través del medio dependiendo de su intensidad⁽¹¹⁶⁾.

Los polímeros peine como cualquier otro material muestran alta capacidad de óptica no-lineal. La amplia utilización de éstos materiales se debe a su baja constante dieléctrica y en consecuencia rápida modulación⁽¹¹⁷⁻¹²⁰⁾.

Para películas delgadas no polarizadas, la actividad ONL de las moléculas se presenta fortuitamente en la matriz polimérica. La simetría central de la película se pierde al momento de alinearse la actividad ONL de la molécula. Las propiedades de óptica no-lineal de segundo orden, son proporcionales al orden de orientación de los responsables ópticos de la matriz de la molécula. La polaridad es alcanzada mediante el empleo de un campo eléctrico externo, usando diferentes arreglos de electrodos, como por ejemplo: polarización de platos paralelos⁽¹²¹⁾, polarización con electrodos integrados⁽¹²²⁾, y la polarización con corona⁽¹²³⁻¹²⁴⁾.

La polarización con una corona de descarga, es el método más efectivo para alinear la ONL de las moléculas dentro de una matriz polimérica.

Una corona de descarga ocasiona una ionización parcial del aire generalmente a presión atmosférica. Durante el proceso de polarización de la corona las cargas se depositan sobre la película polimérica, si el voltaje aplicado es más alto que la descarga de voltaje en la corona. Esas cargas dan origen a un gran campo local, obtenido a partir de la ecuación (4.3.1) :

$$E = \sigma / \epsilon \quad (4.3.1)$$

El campo eléctrico local, depende de la σ (densidad superficial de carga) y de ϵ (la constante dieléctrica).

a) GENERACION ARMONICA DE SEGUNDO ORDEN.

El coeficiente de ONL d_{33} del siguiente copolímero: metacrilato de metilo y 4-4-(metilacriloxi) octiloxi 2-metilfeniliminometil cianobenceno, puede ser obtenido midiendo el GASO (Generación Armónica de Segundo Orden)

El cálculo detallado del OLN para d_{33} , se puede obtener siguiendo el método de *Jerphagnon and Kurtz*⁽¹²⁵⁾. Para una película uniaxial de polímero, el GASO se obtiene generalmente de⁽¹²⁵⁾:

$$P_{2\omega} = \frac{8}{\epsilon_0 A} \frac{t^4 T_{2\omega}^2 d^2 p^2 P_{\omega} R(\theta)}{\left[\frac{\sin^2 \varphi(\theta)}{(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)} \right]}$$

En donde: A es el área del rayo laser, P_{ω} es la potencia de la incidencia del rayo laser, t_{ω} y $T_{2\omega}$ son los factores de transmisión de Fresnel, n representa el índice de refracción y $\varphi(\theta)$ es la dependencia angular del poder de GASO, resultante entre las ondas libres y entrelazadas.

Una técnica más utilizada para medir la susceptibilidad GASO, es comparar la intensidad de la GASO de una muestra desconocida con respecto al coeficiente d_{11} del cuarzo. Esta relación se representa con la ecuación de Kurtz⁽¹²⁶⁾:

$$\frac{P_{2\omega}^p}{P_{2\omega}^q} = \frac{d_{11}^2(t_{11}^4)(T_{2\omega})_q R_q(0)(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)_q^2 \sin^2 \varphi_p p_q^2}{d_{33}^2(t_{33}^4)(T_{2\omega})_p R_p(0)(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)_p^2 \sin^2 \varphi_q p_p^2} \quad (2)$$

en donde: d_p y d_q son coeficientes armónicos de segundo orden de la película polimérica y del cuarzo respectivamente, y p representa los factores de proyección.

Se ha observado que la intensidad en el decaimiento de SH, esta determinada por dos parámetros de relajación, que se discuten en la siguiente ecuación :

$$I = A e^{-\lambda_1} + B e^{-\lambda_2}$$

En donde **A** y **B** son constantes que dependen de la concentración de las moléculas de OLN; del espesor de la película; y de la polaridad del campo.

Prácticamente para determinar cual es la capacidad de óptica no-lineal de los materiales, es necesario que cumplan con algún modelo matemático o alguna ley de reflexión.

4.4- TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA T_g .

La temperatura de transición vítrea se define como el punto en el que dos curvas obtenidas por dilatometría se tocan en un punto tangente. Físicamente ocurre cuando un polímero líquido (fundido) se enfría y la transición de altamente viscoso a vidrio rígido ocurre a la temperatura 1, y a la temperatura 2 el proceso de solidificación termina (vitrificación) Figura 4.4.1⁽¹²⁸⁾.

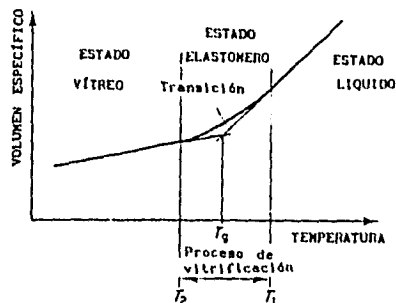


FIGURA 4.4.1. VOLUMEN ESPECÍFICO COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA EN EL INTERVALO DE TRANSICIÓN.

La temperatura de transición vítrea, interviene en las propiedades características del estado vítreo, en el espesor y en la rigidez del dominio amorfo de la macromolécula.

Las cadenas principales, de T_m alta, se encuentran formadas por material rígido y cristalizan cuando lo hacen las ramas laterales formadas por fragmentos de más de ocho átomos de carbono. El polímero peine tiene una temperatura de transición vítrea intermedia a la de sus componentes originales. Esto tiene un soporte técnico que se respalda por los siguientes trabajos:

El de Rehberg y Fisher⁽¹⁹⁾, presenta una gráfica de temperatura de transición vítrea, contra el número de átomos de carbono.

El de Yan, Déjardin y Gramain⁽¹⁰⁷⁾, evalúa, con un modelo matemático la relación entre el número de átomos de carbono

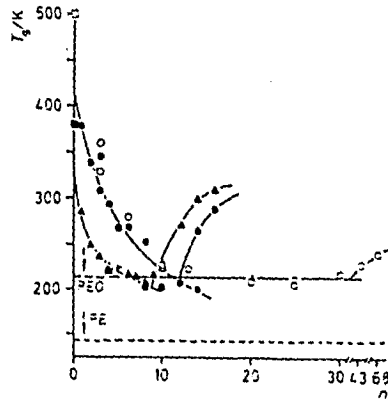
(n) de la cadena lateral y la temperatura de transición vítrea (T_g). La relación analítica propuesta tiene la siguiente forma logarítmica:

$$T_g / K = \alpha + \beta \log n \quad (1)$$

Representada por la figura 4.4.2.

Esta relación representa los puntos de cambio (β), las pendientes de la curva (α), llamados parámetros de control y K que es la velocidad de calentamiento en °K.

Los valores para polímeros amorfos como los poliácridatos y polimetacrilato ($B < 0$) se extrapolan hasta cruzar con el eje de T_g para encontrar el valor de $n = 45$ a 50 que corresponde al 90 % en peso de átomos de carbono, en proporción, del contenido del polímero. Para PEO, la T_g de su polímero lineal es en $n = 6.3$ [M_g (PEO) = 92.4] y $n = 15$ [M_g (PEO) = 220] para PA y PMA respectivamente. El número crítico de átomos de carbono que influyen la cristalinidad



Las T_g para los siguientes polímeros, se obtuvieron de la referencia (85): n-alquil poliácridatos (Δ); n-alquil polimetacrilatos (\bullet); ácido polimetacrílico (\square); ácido poliacrílico (\blacksquare); y 2-oxetilit poliacrilato (\diamond). PEO-polimetacrilato (\circ) y PEO-poliacrilato (Δ)

FIGURA 4.4.2- GRÁFICA DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA CONTRA EL NÚMERO N DE GRUPOS EN LA CADENA LATERAL DE PEO Y POLÍMEROS PEINE N-ALQUILOS.

(n) de la cadena lateral y la temperatura de transición vítrea (T_g). La relación analítica propuesta tiene la siguiente forma logarítmica:

$$T_g / K = \alpha + \beta \log n \quad (1)$$

Representada por la figura 4.4.2.

Esta relación representa los puntos de cambio (β), las pendientes de la curva (α), llamados parámetros de control y K que es la velocidad de calentamiento en $^{\circ}K$.

Los valores para polímeros amorfos como los poliácridatos y polimetacrilato ($B < 0$) se extrapolan hasta cruzar con el eje de T_g para encontrar el valor de $n = 45$ a 50 que corresponde al 90 % en peso de átomos de carbono, en proporción, del contenido del polímero. Para PEO, la T_g de su polímero lineal es en $n = 6.3$ [M_g (PEO) = 92.4] y $n = 15$ [M_g (PEO) = 220] para PA y PMA respectivamente. El número crítico de átomos de carbono que influyen la cristalinidad

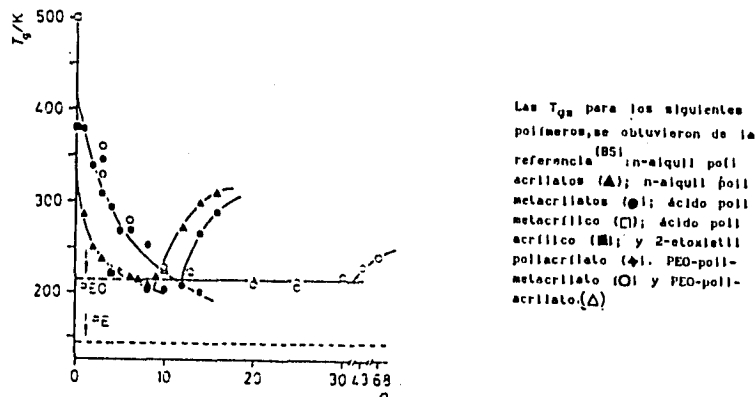


FIGURA 4.4.2- GRÁFICA DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA CONTRA EL NÚMERO n DE GRUPOS EN LA CADENA LATERAL DE PEO Y POLÍMEROS PEINE N-ALQUILOS.

es 8.5 y 11.7 para n alquil polímeros y 22 para polímeros de tipo PEO. Arriba de los valores críticos de n, la cristalización incrementa la T_g , pero esta dependencia es mucho más fuerte para polímeros de cadena lateral de n-alcuilos que para polímeros del tipo PEO (o sea lineales sin ramificar).

Finalmente, la gráfica logarítmica permite cuestionar la veracidad de ciertos valores reportados de $T_g^{(127)}$, principalmente para n-alcuilo PM con $10 < n < 18$, que no cumplen con la ecuación (1). En este intervalo, las mediciones de T_g pueden ser fuertemente afectadas por la cinética de cristalización.

Relación de la T_g con respecto a la longitud de la cadena lateral en las regiones amorfas.

En la región amorfa la temperatura de transición vítrea es difícilmente observable.

La longitud de los segmentos de las cadenas laterales, es inversamente proporcional a la flexibilidad de la cadena polimérica. En polímeros comunes se estima que la flexibilidad varíe proporcionalmente con la longitud del espacio entre los dientes equivalente a la unión C-C.

Existe una relación empírica que representa muy bien la relación entre la flexibilidad de los segmentos laterales y la temperatura de transición vítrea

$$T_g = T_{qa} w_a + T_{qb} w_b + K w_a w_b \quad (4.4.2)$$

T_{qa} y T_{qb} son las temperaturas de transición vítrea de los respectivos homopolímeros, w_a y w_b son sus fracciones de masa y K es un constante empírica; en el caso especial en el que K tenga el valor = 0, la variación de T_g es lineal con respecto a la composición como se puede observar en algunos polímeros.

La dependencia con la temperatura de transición vítrea con respecto al peso molecular en polímeros lineales, es pronunciada en la región en donde el polímero tiene bajo peso

molecular.

Muchos trabajos se han propuesto para predecir la dependencia de la T_g , con respecto al peso molecular promedio. Algunos de estos métodos son empíricos, mientras que otros métodos son estadísticos. Todos estos trabajos se contabilizan en el trabajo de *J.M. Barrales-Rienda, F. Fernández-Martín, C. Romero Galicia*,⁽⁵⁴⁾.

En algunos trabajos como los de *Rehberg and Fisher*⁽¹⁹⁾ y *Wiley y Brauer*⁽⁶⁸⁾ sobre la temperatura de transición vítrea y temperaturas de transición de segundo orden, se afirman que dependiendo del incremento en la longitud de la cadena lateral, se inicia un decremento en la temperatura de transición vítrea y posteriormente ésta reinicia un incremento hasta un valor máximo.

En el trabajo de *Overberger*⁽¹⁴⁾ una gráfica muestra esta correlación.

En la serie de los trabajos de *Jordan*⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾, se hace mención a esta relación entre la temperatura de transición vítrea y la longitud de la cadena lateral, concluyendo que si la cadena lateral tiene más de 8 átomos de carbono, el polímero cristalizará.

5.- APLICACIONES.

En general los polímeros peine cristalinos, se utilizan como cualquier cristal líquido; fundamentalmente para producir películas delgadas en recubrimientos, como adhesivos y dispersantes o en usos biomédicos⁽¹⁰³⁾.

Dentro de las aplicaciones biomédicas podemos mencionar, a los procesos enzimáticos de selección estereoquímica y la formación de películas por la técnica de Lagmuir-Blodgett, para producir biomembranas.

Entre otros usos podemos mencionar la posibilidad de que se manejen como una sustancia patrón para medir la configuración de copolímeros mediante pruebas de RMN⁽¹⁰²⁾.

Y en la preparación de fibras con buenas propiedades de óptica no-lineal.

6 CONCLUSIONES.

El problema fundamental en el uso de los polímeros peine cristalinos, es que reticulan, antes de que la cadena principal rígida alcance la temperatura de transición vítrea.

El campo de los polímeros peine no ha sido completamente estudiado y existen algunos polímeros con materiales del tipo triazinas, como cadena principal, que aumentan el valor de la temperatura de transición vítrea, siendo aún mayor que la de la cadena lateral cristalina.

Por lo arriba mencionado es necesario seguir investigando todas las posibilidades con el objeto de encontrar materiales que combinen mejor y den la posibilidad de un material de polímero peine con más ventajas que los polímeros convencionales, ya que las propiedades físicas de los polímeros peine son mejores que las de los materiales poliméricos convencionales.

Por ejemplo las propiedades dinámicas, específicamente la resiliencia, aumentan con respecto a una cadena polimérica lineal y las propiedades ópticas son mejores hasta en un 60 %.

Por estos puntos expuestos es necesario seguir investigando todas las posibilidades con el objeto de encontrar materiales que combinen mejor y den la posibilidad de un material de polímero peine con mejores propiedades, fundamentalmente térmicas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- K. Yokota, T. Kougo y T. Hirabayashi., *Polym. J.* , 15, 891 (1983).
- 2.- P. Potin y R. DeJaeger., *Eur. Polym. J.*, 20, 341 (1991)
- 3.- H. Finkelman y G. Rehage., *Adv. Polym. Sci.*, 60/61, 99 (1984).
- 4.- P. Rempp y E. Franta., in "Recent Advances in Anionic Polymerization", ed. T. E. Hogen-Esch y J. Smid., p. 353, Elsevier Amsterdam (1987).
- 5.- S. M. Aharoni, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 17, 683 (1979).
- 6.- S. M., *Macromolecules*, 12, 94 (1979).
- 7.- S. M. Aharoni y E. K. Walsh., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 17, 321 (1979).
- 8.- S. M. Aharoni y E. K. Walsh, *Macromolecules*, 12, 271 (1979).
- 9.- S. M., *Macromolecules*, 12, 537 (1979).
- 10.- M. Wenzel, M. Ballauf y G. Wegner, *Makromol. Chem.*, 188, 2865 (1987).
- 11.- H. S. Kaufman., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 3147 (1948).
- 12.- C. Overberger, L. H. Arond, R. H. Wiley y R. R. Garret., *J. Polym. Sci.*, 7, 431 (1951).
- 13.- W. S. Port, J. E. Hansen, E. F. Jordan Jr; T.L. Diety y D. Swern., *J. Polym. Sci.*, 7, 207 (1951).
- 14.- C. G. Overberger, C. Frazier, J. Mandelman y H. F. Smith., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 3326 (1953).
- 15.- E. F. Jordan Jr., G. R. Riser, B. Artzmyshyn, W. E. Parker, J. W. Pensabene y A. N. Wrigley., *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1777 (1969).
- 16.- A. G. Pittman y B. A. Ludwig., *J. Polym. Sci.*, A-1, 7, 3053 (1969).
- 17.- N. A. Plate y V. P. Shibaev., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 8, 117 (1974).
- 18.- K. Yokota y T. Hirabayashi., *Macromolecules*, 14, 1613 (1981).
- 19.- C. E. Rehberg y C. H. Fisher., *J. Amer. Chem. Soc.* , 66, 1203 (1944).
- 20.- S. A. Greenberg y T. Alfrey., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 6280 (1954).
- 21.- D. Chapman., *J. Chem. Soc.*, 4489 (1957).
- 22.- S. S. Rogers y L. Mandelkern., *J. Phys. Chem.*, 61, 985 (1957).
- 23.- A. Turner Jones., *Makromol. Chem.*, 71, 1 (1964).
- 24.- T. Nakahara, K. Motomura y R. Matuura., *J. Polym. Sci.*, A-2, 649 (1966).
- 25.- M. Takayanagi y T. Katayose., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 141 (1984).
- 26.- K. Yokota y T. Hirabayashi., *Polym. J.*, 17, 991 (1985).
- 27.- K. Yokota y T. Hirabayashi., *Polym. J.*, 18, 117 (1986).

- 28.- T. Hirabayashi y K. Yokota., *Polym. J.* 19, 1115 (1987).
- 29.- T. Hirabayashi, T. Kikuta, K. Kasabou y K. Yokota., *Polym. J.* 20, 693 (1988).
- 30.- T. Hirabayashi, K. Kasabou y K. Yokota., 20, 911 (1988).
- 31.- H. Kunisada, Y. Yuki, S.Kondo, J. Miyatake y C. Maeda., *Polym. J.* 22, 559 (1990).
- 32.- H. Kunisada, Y. Yuki, Y. Miyake, A. Ogawa y H. Yoshimura., *Polym. J.* 23, 29 (1991).
- 33.- Y. Yuki, H. Kunisada y Y. Miyake., *Polym. J.*, 23, 939 (1991).
- 34.- S. M. Fomin, S. A. Makarova, I. A. Volegova, E. V. Pastyshenko, A. N. Flerova y E. N. Teleshov., *Mendeleev. Commun.*, 54 (1992).
- 35.- S. M. Fomin, A. A. Turetskii, S. N. Chvalun, Y. A. Zubov, I. V. Volegova, S. A. Makarova, E. N. Teleshov y N. F. Bakeev., *Polym. Sci.*, 35, 68 (1993).
- 36.- T. Miyashita, H. Yoshida, T. Murakata y M. Matsuda., *Polymer.*, 28, 311 (1987).
- 37.- T. Miyashita, M. Konno, M. Matsuda y S. Saito., *Macromolecules.*, 23, 3531 (1990).
- 38.- X. Zhang, R. Zhang, J. Shen y G. Zou., *Macromol. Rapid. Commun.*, 15, 373 (1994).
- 39.- T. L. Smith y A. B. Magnusson., *J. Appl. Polym. Sci.* V, 218 (1961).
- 40.- J. Lal, J. McGrath y K. W. Scott., *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 3471 (1965).
- 41.- T. Ishikawa y K. Nagai., *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 1123 (1969).
- 42.- R. W. Gray y N. G. McCrum., *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 1329 (1969).
- 43.- R. L. Combs, D. S. Slonaker y H. W. Coover Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 519 (1969).
- 44.- E. F. Jordan Jr., D. W. Feldeisen y A. N. Wrigley., *J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 1835 (1971).
- 45.- E. F. Jordan Jr., B. Artymyshyn, A. Specca y A. N. Wrigley., *J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 3319 (1971).
- 46.- E. F. Jordan Jr., *J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 3367 (1971).
- 47.- B. Cayrol, A. Eisenberg, J. F. Harrod y P. Rocaniere., *Macromolecules*, 5, 676 (1972).
- 48.- A. Dondos y H. Benoit., *Macromolecules*, 6, 242 (1973).
- 49.- A. Ciferri, C. A. J. Hoeve y P. J. Flory., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1015 (1961).
- 50.- R. Kitamaru y L. Mandelkern., *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3529 (1964).
- 51.- J. Lal y G. S. Trick., *J. Polym. Sci.*, A, 2, 4559 (1964).
- 52.- R. A. Haldon y R. Simha., *Macromolecules*, 1, 340 (1968).
- 53.- T. Nishi y T. T. Wang., *Macromolecules.*, 8, 909 (1975).
- 54.- J. M. Barrales-Rienda, F. Fernandez-Martin y C. Romero Galicia., *J. Macromol. Sci. Phys.*, B-23, 1, 93 (1984).
- 55.- J. Watanabe, H. Ono, I. Uematsu y A. Abe., *Macromolecules*, 18, 2141 (1985).
- 56.- J. W. Mays, E. Siakali-Kioulafa y Nl. Hadjichristidis., *Macromolecules*, 23, 3530 (1990).

- 57.- F. Yan, P. Dejardin, Y. Frere y P. Gramain., *Makromol. Chem.* 191, 1197 (1990).
- 58.- L. Lestel, G. Galli, M. Laus y E. Chiellini., *Polym. Bulletin*, 32, 669 (1994)
- 59.- W. Burlant, J. Hinsch y C. Taylor., *J. Polym. Sci., A*, 2, 57 (1964).
- 60.- M. Ilavsky y W. Prins. *Macromolecules*, 3, 415 (1970).
- 61.- H. Koinuma, T. Tanabe y H. Hirai., *Macromolecules*, 14, 883 (1981).
- 62.- G. R. Meredith, J. G. VanDusen y D. J. Williams., *Macromolecules*, 15, 1385 (1982).
- 63.- Y. Chen, M. Rahaman, T. Takahashi, B. Mandal, J. Lee, L. Kumar y S. Tripathy., *Japanes. J. Appl. Phys.*, 30, 672 (1991).
- 64.- H. Ritter, R. Somborn, Y. Stolzenbach., *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 12, 403 (1991).
- 65.- B. K. Mandal, T. Takahashi, M. Maeda, S. Kumar, A. Blumstein y S. Tripathy., *Makromol. Chem.* 192, 1009 (1991).
- 66.- C. Baehr, B. Glusen, J. H. Wendoff y E. G. J. Staring., *Makromol. Rapid. Commun.*, 15, 327 (1994).
- 67.- R. Barbucci, M. Casolaro y A. Magnani., *Makromol Chem.* 190, 2627 (1989).
- 68.- R. H. Wiley y G. M. Brauer., *J. Polym. Sci.*, 3, 647 (1948).
- 69.- C. S. Marvel y T. S. Shepherd., *J. Amer. Chem. Soc.* 24, 599 (1959).
- 70.- R. Hill., *J. Mech. Phys. Solids.*, 11, 357 (1963).
- 71.- Z. Hashin y S. Shtrikman., *J. Mech. Phys. Solids.*, 11, 127 (1963).
- 72.- V. A. Kargin, A. I. Kitaigorodsky y G. L. Slonimsky., *Kolloid Zn.*, 19, 131 (1957).
- 73.- V. A. Kargin y G. L. Slonimsky., *Introduction to Physical Chemistry of Polymers.*, Chemistry Publishing House. Moscow (1967).
- 74.- S. A. Arzhakov, N. F. Bakeer y V. A. Kabanov., *Vysokomol. Soedin. A*, 15, 1154 (1973).
- 75.- Ch. E. Wilkes y M. H. Lehr., *J. Macromol. Sci. Phys.*, B-7, 225 (1973).
- 76.- G. S. Yeh., *J. Macromol. Sci. Phys.* B-6, 151 (1972).
- 77.- G. S. Yeh y S. L. Lambert., *J. Macromol Sci. Phys.*, B-6, 599 (1972).
- 78.- P. Corradini., in *The Stereochemistry of Macromolecules.* A. D. Ketley., Ed. Marcel Dekker. Nueva York., 3, p. 49 (1968).
- 79.- G. W. Stewart., *Phys. Rev.*, 31, 174 (1928).
- 80.- B. E. Warren., *Phys. Rev.*, 44, 9691 (1933).
- 81.- S. Blasenbrey y W. Pechhold., *Rheol. Acta.*, 6, 174 (1967).
- 82.- W. Pechhold y S. Blasenbrey., *Kolloid, Z-Z Polym.* 216/217, 235 (1967).
- 83.- Y. B. Amerik, A. A. Baturin, I. I. Konstantinov y B. A. Krentsel., *The Second Scientific Conference on Liquid Crystal, Preprints, Ivanovo.*, p. 35 (1972).
- 84.- F. J. Balta-Calleja, J. G. Ramos y J. M. Barrales -Rienda., *Kolloid. Z. Polym.* 250, 474 (1972).

- 85.- A. R. Ubbehohde., *Melting and Crystal Structure.* Claredon, Oxford (1965).
- 86.- D. A. Lutz y L. P. Witnauer., *Polym. Letters*, 2, 31 (1964).
- 87.- H. Teeter., *J. Amer. Oil Chem., Soc.* 33, 399 (1956).
- 88.- D. Brownawell e I. Ming-Feng., *J. Polym. Sci.*, 60, 19 (1962).
- 89.- A. G. Vereshagin., *Uspek. Khim.*, 40, 1995 (1971).
- 90.- N. Morosoff, H. Morawetz y B. Post., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3035 (1965).
- 91.- N. A. Plate, V. P. Shibaev, B. S. Petrukhin, Y. A. Zubov y V. A. Kargin., *J. Polym. Sci. A-1*, 9, 229 (1971).
- 92.- V. P. Shibaev, B. S. Petrukhin, Y. A. Zubov, N. A. Plate y V. A. Kargin., *Vysokomol Soedin.*, A-10, 216 (1968).
- 93.- B. K. Vainstein., *X-Ray Diffraction on Long Chain Molecules, Academy o Sciences of the USSR. Publishing House, Moscow* (1963).
- 94.- F. Rodriguez., *Principles o Polymer Systems, McGraw Hill.* p. 83 (1974).
- 95.- H. G. Zachmann y W. Golz., *J. Polym. Sci. Symposium*, 42, 693 (1973).
- 96.- H.H.M. Balyuzi y R. E. Burge., *Biopolymers*, 10, 777 (1971).
- 97.- A. M. Glauert, *Techniques for Electron Microscopy, Blackwell, London* (1965).
- 98.- W. Burlant, J. Hinsch y C. Taylor., *J. Polym. Sci.*, A, 2, 57 (1964).
- 99.- T. Nakahara, K. Motomura y R. Matuura., *J. Polymer. Sci. A-2*, 4, 649 (1966).
- 100.- A. Cemel, T. Fort Jr. y J. B. Lando., *J. Polymer. Sci.*, A-1, 10, 2061 (1972).
- 101.- K. Yokota y T. Hirabayashi., *J. Polym. Sci.*, 14, 57 (1976).
- 102.- H. Hirai, H. Koinuda, T. Tanabe y K. Takeuchi., *J. Polymer. Sci. Polym Chem. Ed.*, 17, 1339 (1979).
- 103.- K. Ito, N. Usami y Y. Yamashita., *Macromolecules*, 13, 216 (1980).
- 104.- M. Takanayagi y T. Katayose., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 141, (1984).
- 105.- Y. Gnanou y P. Rempp., *Makromol. Chem.* 188, 2111 (1987).
- 106.- Y. Gnanou y P. Rempp., *Makromol. Chem.* 188, 2267 (1987).
- 107.- F. Yang, P. Dejardin, Y. Frere y P. Gramain., *Makromol. Chem.* 191, 1209 (1990).
- 108.- K. Pave y H. Ritter., *Makromol. Chem.* 192, 1941 (1991).
- 109.- M. Niemann y H. Ritter., *Makromol. Chem.* 192, 3035 (1991).
- 110.- J. D. Ferry., *Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, Nueva York* (1961).
- 111.- K. Schmieder y K. Wolf., *Kolloid-Z.*, 134, 149 (1953).
- 112.- F. Bueche., *J. Polym. Sci.*, 25, 243 (1957).
- 113.- F. Bueche., *J. Polym. Sci.*, 25, 243 (1957).
- 114.- J. H. Gibbs y E. A. DiMarzio., *J. Chem. Phys.*, 28, 373 (1958).
- 115.- W. P. Slichter y D. D. Davis., *J. Appl. Phys.*, 35, 10 (1961).
- 116.- N.P. Prosad y J. D. Williams., *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. Wiley N.Y.* (1991).

- 117.-S. J. Lalama y A. F. Garito., *Phys. Rev.*, A-20, 1179 (1979).
 118.- A. F. Garito y K. D. Singer., *Laser Focus*, 80, 59 (1982).
 119.- D. J. Willilams., *Angew. Chem. Int'l. Eng. Ed.* n. 23, 690 (1984).
 120.- J. Zyss., *J. Mol. Electron.*, 1, 25 (1985).
 121.- K. D. Singer, J. E. Sohn y S. J. Lalama., *Appl. Phys. Lett.* 49, 248 (1986).
 122.- G. R. Meredith, J. G. VanDusen y D. J. Williams., *Macromolecules*, 15, 1385 (1982).
 123.- R. D. Small, K. D. Singer, J. E. Sohn, M. G. Kuzyk y S.J. Lalama., *SPIE*. 682, 160 (1987).
 124.- M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgines y A. Dienes., *J. Opt. Soc. Am. B-6*, 733 (1989).
 125.- J. Jerphagnon y S. K. Kurtz., *J. Appl. Phys.*, 41, 1667 (1970).
 126.- S. K. Kurtz., *Quantum Electronics*, eds. H. Rabin y C. L. Tang (Academic Press, Nueva York) 1 p. 209 (1975).
 127.- "Polymer Handbook"., ed. J. Brandrup y E. H. Immergut, 2a ed., J. Wiley y Sons, Inc. N. Y. (1975).
 128.- J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley, Nueva York (1980).