

16
2º



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**RELACION ESTRUCTURA-PROPIEDAD DE HOMOPOLIMEROS
Y COPOLIMEROS DE ESTIRENO Y/O BUTADIENO,
CARACTERIZADOS MEDIANTE CROMATOGRAFIA POR
PERMEACION EN GEL Y TEMPERATURA DE TRANSICION
VITREA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
EDUARDO DE MORAES BENITEZ**

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1996

**TESIS CON
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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR

DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo de Tesis titulado:

Relación Estructura-Propiedad de Homopolímeros y Copolímeros de Estireno y/o Butadieno, Caracterizados Mediante Cromatografía por Permeación en Gel y Temperatura de Transición Vitrea

que presenta el pasante: Eduardo De Moraes Benites
con número de cuenta: 9056010-5 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 13 de Mayo de 1976

PRESIDENTE	<u>Dr. Rafael Herrera Méjora</u>	
VOCAL	<u>I. Q. Fernando Orozco Ferreras</u>	
SECRETARIO	<u>I. Q. Alvaro Leo Ramírez</u>	
1er. SUPLENTE	<u>M. en C. Eligio Pastor Rivas Martínez</u>	
2do. SUPLENTE	<u>I. Q. M. Elena Quiros Macías</u>	

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Gerencia de Investigación y Desarrollo de I.N.S.A., así como a todo el personal del Centro de Investigación y Desarrollo de G.I.R.S.A, lugar donde se desarrolló el presente trabajo, por todo el apoyo y facilidades prestadas para su realización.

Asimismo, agradezco profundamente al Dr. Rafael Herrera y a su esposa I.Q. Margarita Alonso por la oportunidad que me brindaron, por su apoyo incondicional y sobretodo, por su amistad.

También quiero agradecer a la I.Q. Luz María Ruiz del departamento de polímeros de la Facultad de Química de la UNAM, por su paciencia y por sus valiosas contribuciones en el desarrollo de la parte analítica de este trabajo.

De igual manera, agradezco a los sinodales por la aportación de ideas y por los comentarios hechos para la culminación del trabajo.

Pero sobretodo doy gracias a Dios, por permitirme vivir y por darme todo a través de mi familia, para poder luchar por alcanzar mis metas.

Lalo

DEDICATORIAS

A mi papás, José De Moraes e Hilda Benitez, a quienes quiero y admiro tanto y les debo todo lo que soy, les dedico este trabajo de todo corazón por el amor, la confianza y el apoyo que siempre me han dado.

A mis hermanos Sergio, Tavo, Patty y Pepe, cada uno de ellos un ejemplo a seguir para mí, por la amistad, el cariño y la alegría que hemos compartido.

A Guadalupe, Vicky y Corky, por su amistad y apoyo, así como a mis sobrinos, por la inmensa alegría que han traído a la familia.

A mis amigos del CID: Emma, Rodrigo, Vladimir, Manuel G., Lorena, Mayra, José Luis, Manuel R., Norma, Elvia, Araceli y Patricio, con quienes compartí momentos inolvidables.

A todos mis compañeros de la 17va. generación de I.Q. de FES-Cuautitlán, pero en especial a Alejandra, Mario, Carlos, Beto, Verónica, Helen, Alma, Javier, Juan, Oscar, Gerardo, Felipe, Fernando, Miguel, Polo y Sam, con quienes viví muchos de los momentos más alegres de mi vida.

A todos aquellos que luchan contra el confort de la mediocridad y que pretenden ser mejores cada día.

Lalo

INDICE

NOMENCLATURA	i
I.- RESUMEN	iii
II.- INTRODUCCION	1
III.- OBJETIVOS	3
IV.- MARCO TEORICO	4
V.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
VI.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSION	42
VII.- CONCLUSIONES	81
BIBLIOGRAFIA	83
APENDICES	86

NOMENCLATURA

a	Parámetro de ajuste lineal (ordenada al origen)
A	Constante
A_{910}, A_{966}	Absorbancia muestra a 910 y 966 cm^{-1}
$A_{\text{STD}910}, A_{\text{STD}966}$	Absorbancia estándar a 910 y 966 cm^{-1}
A_{c910}, A_{c966}	Absorbancia por unidad de concentración muestra a 910 y 966 cm^{-1}
$A_{c\text{STD}910}, A_{c\text{STD}966}$	Absorbancia por unidad de concentración estándar a 910 y 966 cm^{-1}
b	Parámetro de ajuste lineal (pendiente)
B	Bloque de polibutadieno
C	Concentración muestra para análisis de IR (mg/ml)
C_{STD}	Concentración estándar para análisis de IR (mg/ml)
C_i	Concentración molar de la especie <i>i</i>
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DP	Grado de polimerización.
\overline{DP}	Grado de polimerización promedio
GPC	Cromatografía por permeación en gel
I	Iniciador
IR	Infrarojo
<i>k</i>	Constante
$k_i, k_p, k_t,$	Constantes de velocidad de reacción
$k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}$	Constantes de velocidad de copolimerización
<i>m</i>	Masa total de monómero (g)
m_i	Masa de monómero <i>i</i> (g)
mcal/s	milicalorías por segundo
mW	miliwatts
M	Monómero; Molaridad
M_n, M_m	Cadena de polímero de $\overline{DP} = n, m$ respectivamente
M_i	Motor <i>i</i>
<i>M</i>	Peso molecular total del polímero (g/gmol)
M_i	Peso molecular especie <i>i</i> en el polímero (g/gmol)
M_n	Peso molecular promedio en número (g/gmol)
M_w	Peso molecular promedio en masa (g/gmol)
M^*	Centro activo de propagación

n	Número de moles de polímero
N_i	Número de moles polímero i
Pd	Índice de polidispersión
PB	Polibutadieno
PS	Poliestireno
r	Coefficiente de correlación lineal
r_i	Relación de reactividad de copolimerización del monómero i
R_i	Reactor i
S	Bloque de poliestireno
-(SB)-	Bloque al azar
T	Especie terminadora o desactivante
T_g	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$ ó $^{\circ}\text{K}$)
T_{g_i}	Temperatura de transición vítrea polímero o fase i ($^{\circ}\text{C}$ ó $^{\circ}\text{K}$)
T_{g_0}	Temperatura de transición vítrea teórica ($^{\circ}\text{C}$ ó $^{\circ}\text{K}$)
T_g^{∞}	Temperatura de transición vítrea de poliestireno de peso molecular infinito ($^{\circ}\text{K}$)
T_m	Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$ ó $^{\circ}\text{K}$)
TMEDA	N,N,N',N' - tetrametiletilendiamina (aleatorizante)
V	Volumen total de monómero (ml)
V_i	Volumen de monómero i (ml)
w	Masa de polímero (g)
w_i	Masa de polímero i (g)
x_i	Fracción peso especie i
ZT	Zona de transición
$\Delta\beta_i$	Diferencia entre los coeficientes de expansión volumétrica del líquido y del sólido vítreo del polímero i ($\text{m}^3/(\text{m}^3/^{\circ}\text{K})$)
ΔT_g	Amplitud de la transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$ ó $^{\circ}\text{K}$)
ΔC_p	Diferencia de la capacidad calorífica del polímero entre el estado vítreo y el elastomérico ($\text{J/g } ^{\circ}\text{K}$)
ρ_i	Densidad especie i (g/ml)
λ	Amplitud de la zona de transición (angstroms)
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca (cm^3/g)
ω	Número de puntas de cadena de polímero
Λ (sub o superíndice)	Referente a la fase al azar
\mathfrak{B} (sub o superíndice)	Referente a la fase polibutadieno
\mathfrak{S} (sub o superíndice)	Referente a la fase poliestireno

I. RESUMEN

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una propiedad característica de los polímeros que refleja sus demás propiedades tales como peso molecular, composición, estructura, etc., y por ende, determina sus aplicaciones. Dependiendo del valor de la T_g los polímeros se pueden comportar como sólidos vítreos o como elastómeros. Los sólidos vítreos (como el poliestireno) son materiales con estabilidad dimensional pero con baja resistencia al impacto, mientras que los elastómeros (como el polibutadieno) tienen las propiedades inversas. Para cubrir las deficiencias de ambos tipos de materiales se han sintetizado polímeros que contienen ambas fases (copolímeros) y con esto se logra un equilibrio entre flexibilidad y resistencia.

Con el propósito de controlar desde la síntesis del polímero dicho equilibrio, es necesario conocer el efecto de la macro y microestructura del polímero sobre su(s) T_g '(s), lo cual correspondió a la parte central del presente trabajo. Mediante polimerización aniónica se sintetizaron homopolímeros y copolímeros de estireno y/o butadieno y fueron caracterizados mediante Cromatografía por Pemeación en Gel (GPC), Espectroscopia de IR y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En una primera etapa, con el fin de establecer la confiabilidad del método analítico de DSC, se estudiaron las variables que afectan su sensibilidad para la determinación de las T_g 's. Posteriormente se estudió el efecto del peso molecular del poliestireno y el de la composición de la microestructura del polibutadieno sobre sus respectivas T_g 's. Para los copolímeros, se analizaron los efectos sobre la(s) T_g '(s) de diferentes tipos de estructuras tales como: bloques ideales (di, tri, multibloques), bloques no ideales, al azar, lineales, en estrella, etc.; en lo referente a la síntesis, se estudió el efecto en la(s) T_g '(s) de la forma de adición de los monómeros.

La segunda parte del trabajo consistió en la determinación de la factibilidad de síntesis de copolímeros de estireno-butadieno de estructuras específicas mediante el estudio de sus T_g 's; además, se estableció el efecto del procedimiento de síntesis sobre el control y repetibilidad de dichas estructuras a través de los resultados del análisis de DSC.

II. INTRODUCCION

La mayoría de los polímeros muestra una secuencia característica de cambios mientras son calentados. En general, los polímeros lineales de peso molecular relativamente alto (mayor de 50,000 g/gmol) son sólidos a baja temperatura, pero conforme ésta se incrementa, el polímero cambia gradualmente del estado vítreo al elastomérico, en el cual tiene características tanto de sólido como de líquido. En el estado elastomérico, el polímero tiene una forma y volumen definidos y no existe evidencia de que fluya, pero cuando se le aplica un esfuerzo, el polímero se deforma como si fuera un fluido, y recobra su forma original cuando el esfuerzo cesa. Este comportamiento de los polímeros les da propiedades muy valiosas que otros materiales no tienen.^{1,2}

A la temperatura en la cual el polímero pasa del estado vítreo al estado elastomérico se le conoce como temperatura de transición vítreo (T_g). Cuando un polímero amorfo se calienta más allá de su T_g , pasa por una serie de estados elastoméricos, con una estructura poco definida, hasta que llega al estado líquido.

La temperatura de transición vítreo es característica de cada polímero en la misma manera que la temperatura de fusión es característica de compuestos ordinarios de bajo peso molecular. De hecho, la T_g varía con el tipo de átomos presentes en la cadena principal de polímero, con el tipo de sustituyentes de la cadena e incluso con la disposición espacial de dichos sustituyentes. Es por esto que un área importante en la investigación de polímeros, está enfocada al entendimiento del efecto de las diferentes estructuras sobre la T_g .

La utilidad práctica de los polímeros dependen en gran medida de sus propiedades, tales como su(s) temperatura(s) de transición vítreo, peso molecular, etc. Por ejemplo, un material como el poliestireno, con una T_g superior a la temperatura ambiente (100°C), puede ser usado como material estructural debido a propiedades tales como rigidez y estabilidad. Por otro lado, un material cuya T_g está muy por debajo de la temperatura ambiente (-100°C), como el hule natural, no puede ser empleado en aplicaciones estructurales por su inestabilidad dimensional, sin embargo, su capacidad para absorber energía, lo hace útil en la manufactura de materiales resistentes a los impactos (llantas, plásticos de ingeniería).

En el presente trabajo se estudia el efecto de la macro y microestructura sobre la Tg de homopolímeros y copolímeros de estireno-butadieno. Dentro de la macroestructura se contempla el tipo de estructura (lineal o acoplada), el tipo de polímero (dibloque, tribloque, multibloque, al azar), la composición y el peso molecular. La microestructura se refiere al contenido de enlaces Cis, Trans y Vinilo del polibutadieno.

La determinación de la Tg se llevó a cabo mediante análisis térmico, el cual ha tenido su mayor aplicación en los últimos años en el área de materiales poliméricos. En particular, se utilizó la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); en esta técnica, la muestra y un material de referencia son mantenidos isotérmicamente la una con la otra mediante la aplicación de energía eléctrica conforme son calentados o enfriados a velocidad constante. Los cambios en el flujo de calor en cada muestra son debidos a transiciones entálpicas endotérmicas o exotérmicas, dentro de las cuales se encuentra la transición vítrea, que es identificada en los termogramas como un cambio de pendiente en la línea base.^{3,4}

En trabajos anteriores se han hecho estudios similares para el poliestireno⁵, polibutadieno y copolímeros de estireno-butadieno al azar⁶, copolímeros estireno-butadieno en bloque^{7,8} y para otros sistemas como estireno-dimetilsiloxano⁹ y estireno-isopreno¹⁰. A pesar del gran número de trabajos realizados, no todos se pueden comparar ya que se llevaron a cabo bajo condiciones diferentes unos de otros. El objetivo de este trabajo es hacer un estudio sistemático que abarque tanto los homopolímeros como los copolímeros, incluyendo estructuras que no han sido estudiadas a detalle tales como los polímeros en estrella, los copolímeros en bloque con alto contenido de vinilos y los copolímeros denominados tapered. Respecto a este último tipo de polímeros, existe un interés especial, ya que se ha encontrado que presentan propiedades llanteras relevantes.^{11,12}

III. OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos particulares que integran el presente trabajo.

- Analizar las variables que afectan la sensibilidad del método de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para la determinación de la temperatura de transición vítrea.
- Determinar el efecto de la macro y microestructura de homopolímeros y copolímeros de estireno y/o butadieno sobre su(s) temperatura(s) de transición vítrea.
- Establecer el control y repetibilidad que se puede tener sobre las Tg's de copolímeros de estireno-butadieno sintetizados vía polimerización aniónica, en función del procedimiento empleado.

IV. MARCO TEORICO

En este capítulo se presenta un resumen de los aspectos teóricos relacionados con el tema en cuestión; en particular se incluyen generalidades sobre polímeros, polimerización aniónica, morfología y transiciones en polímeros por efectos térmicos, así como los principios de las técnicas analíticas empleadas.

4.1.- Conceptos básicos.

Un polímero es una molécula grande (macromolécula) formada por la repetición de unidades químicas simples y pequeñas. Dichas unidades repetitivas por lo general son equivalentes o casi equivalentes al monómero, que es el material inicial a partir del cual se forma el polímero. El tamaño de la cadena de polímero está dado por el número de unidades repetitivas presentes en la cadena; a este número se le conoce como grado de polimerización (DP). Debido a que prácticamente cualquier muestra de polímero está constituida por cadenas del polímero de diferentes tamaños es más frecuente el uso del grado de polimerización promedio (\overline{DP}) para caracterizar dichos materiales. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva y \overline{DP} . La mayoría de los polímeros comerciales tienen pesos moleculares entre 10,000 y 1,000,000 g/gmol ($\overline{DP} \gg 100$).^{1,13,14}

Si el polímero es preparado a partir de un solo monómero, el producto se denomina homopolímero. Cuando es preparado a partir de dos monómeros diferentes se denomina copolímero y los polímeros que tienen tres tipos de monómeros se denominan terpolímeros. Una manera más adecuada de definir homopolímero, copolímero y terpolímero es en base al número de unidades repetitivas de diferente tipo presentes en el polímero.

La secuencia de monómeros (o de unidades repetitivas) a lo largo de la cadena de un copolímero o terpolímero varía con el método y mecanismo de síntesis. Existen cinco tipos principales de arreglos para este tipo de polímeros, los cuales se muestran en la Figura 4.1.^{1,14,15}

- A - A - A - A - A - A - A - A - A - A -	Homopolímero									
- A - B - A - B - A - B - A - B - A - B - A -	Copolímero Alternante									
- A - A - B - A - B - B - B - A - A - B - A -	Copolímero al Azar									
- A - A - A - A - A - A - B - B - B - B - B -	Copolímero en Bloque "Ideal"									
- A - A - A - B - A - A - B - A - B - B - B -	Copolímero en Bloque "No Ideal"									
- A - A - A - A - A - A - A - A - A - A - A -	Copolímero Insertado									
<table style="margin-left: 40px;"> <tr> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B B</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B B</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> </table>	B	B B	B	B	B B	B	B	B	B	
B	B B	B								
B	B B	B								
B	B	B								

Figura 4.1.- Tipos de distribución de monómeros en copolímeros.

Si los monómeros se distribuyen alternadamente a lo largo de la cadena se denominan "alternantes" o "regulares", pero si lo hacen aleatoriamente se denominan "al azar". Otro tipo de arreglo es en "bloque", que como su nombre lo dice, cada monómero forma uno o varios bloques (di, tri o multibloques). Cuando los bloques del copolímero están perfectamente definidos se denomina copolímero en bloques "ideal", y si no lo están, se denomina copolímero en bloques "no ideal" o "tapered"; este último tipo de copolímero puede visualizarse como un copolímero en bloques con una región de transición entre los mismos. En base a la definición de los copolímeros en bloques tapered¹⁶, que dice que son copolímeros en los que la composición de un componente se incrementa o disminuye a lo largo de toda la cadena, los copolímeros en bloques "ideales" son un tipo especial de los copolímeros en bloque tapered donde la fracción de un componente cambia instantáneamente de cero a uno y viceversa, a lo largo de la cadena. No obstante, el término "tapered" en este trabajo se utilizará solo para aquellos copolímeros en bloque, "ideales o "no ideales", en los cuales se tenga un bloque al azar intermedio a bloques de poliestireno y polibutadieno.

En la Figura 4.2 se muestra la diferencia entre los perfiles de composición para copolímeros en bloque "ideales", "no ideales" y tapered. Debe notarse que los copolímeros tapered son tribloques del tipo S-(SB)-B, donde -(SB)- es el bloque al azar, mientras que los copolímeros en bloques "ideales" y "no ideales" pueden tener dos o más bloques.¹⁶

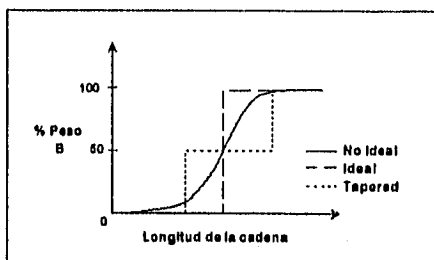


Figura 4.2.- Perfil de la composición en copolímeros en bloque.

El último tipo de distribución de monómeros mostrado en la Figura 4.1 es un arreglo en bloque no lineal llamado "insertado", que consiste en una cadena de polímero A que tiene ramificaciones o injertos del polímero B.

Por su estructura, los polímeros pueden clasificarse en: lineales, ramificados y reticulares (Figura 4.3).^{1,14} Como su nombre dice, los polímeros lineales (a) consisten en largas cadenas de átomos que no tienen más ramificaciones que los grupos sustituyentes asociados con los monómeros (por ejemplo, el grupo fenilo del estireno).

Los polímeros ramificados (b y d) pueden visualizarse como polímeros lineales que tienen como sustituyentes a otras cadenas lineales que pueden ser de la misma estructura básica que la de la cadena principal, y que por lo general, son producto de reacciones laterales durante la polimerización o de un acoplamiento intencional de dichos polímeros lineales; dentro de este último grupo se encuentran los copolímeros de inserción y los polímeros en estrella (d).

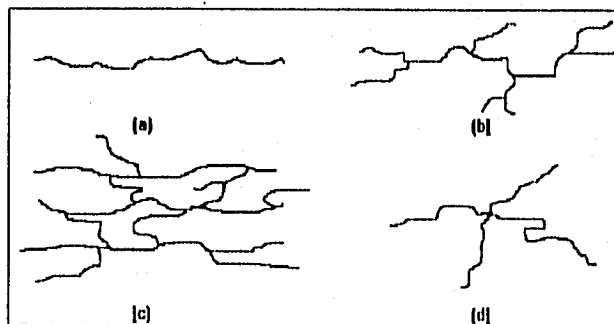


Figura 4.3.- Representación de tipos de estructuras comunes en polímeros.

Los polímeros reticulares o entrecruzados (c) se producen cuando una parte lineal de una molécula se une químicamente con otra parte lineal de otra molécula en varios puntos. Debido al entrecruzamiento, las cadenas de los polímeros reticulares no pueden deslizarse una sobre la otra, y el material muestra estabilidad dimensional. Además, cuando el grado de entrecruzamiento es alto, el polímero no puede ser fundido y por lo tanto tampoco puede ser moldeado mediante calentamiento. Este tipo de polímero es llamado termofijo. Los polímeros termofijos son insolubles, ya que el entrecruzamiento aumenta considerablemente el peso molecular, y sólo se inchan cuando el solvente penetra la red polimérica.

Los polímeros no reticulares (lineales y ramificados) y los que presentan ligero grado de entrecruzamiento, generalmente pueden ser disueltos en algunos solventes y en la mayoría de los casos funden y fluyen al calentarse. A estos materiales se les llama termoplásticos.

4.2.- Peso molecular y distribución de peso molecular.

Uno de los rasgos característicos más importantes que distingue los polímeros de las moléculas simples de bajo peso molecular es la incapacidad de poderle asignar un peso molecular exacto al polímero. Esto es resultado de que en la reacción de polimerización, la longitud de la cadena formada está determinada completamente por eventos aleatorios. En una polimerización por condensación, el peso molecular (que es proporcional al DP y a la longitud de cadena) depende de la disponibilidad de grupos reactivos adecuados mientras que en una polimerización por adición, el peso molecular depende principalmente del tiempo de vida de la cadena activa. Inevitablemente, debido a la naturaleza aleatoria de las reacciones de propagación, el producto es una mezcla de cadenas de diferente longitud (una distribución de longitudes de cadena) que en muchos casos puede ser calculada estadísticamente.

El polímero es mejor caracterizado por una distribución de peso molecular y por los pesos moleculares promedio de cada una de las modas de la distribución, en vez de un solo valor de peso molecular. La distribución típica que se muestra en la Figura 4.4, puede ser descrita por una variedad de promedios, cuyos valores dependen del método empleado para su determinación.^{14,15}

Los métodos empleados para determinar el peso molecular pueden ser relativos o absolutos. Los métodos relativos requieren calibración con muestras de peso molecular

conocido, como es el caso de la cromatografía por permeación en gel. Los métodos absolutos se clasifican según el tipo de promedio que dan y, como su nombre lo indica, no requieren de una referencia, como es el caso del análisis por dispersión de luz.

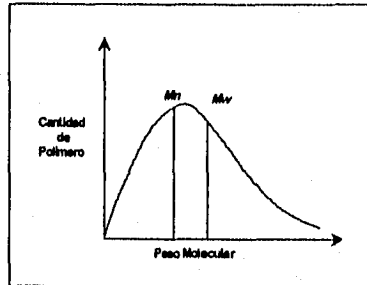


Figura 4.4.- Distribución típica de peso molecular de un polímero.

Los métodos que dependen de análisis de grupos terminales o de propiedades coligativas (disminución del punto de congelación, elevación del punto de ebullición, presión osmótica) cuentan el número de moléculas presentes en una masa conocida de polímero (w) y proporcionan el peso molecular promedio en número (Mn) definido como:

$$Mn = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (4.1)$$

donde N_i es el número de moléculas de especies i de peso molecular M_i .

Otros métodos como la dispersión de luz y la ultracentrifugación toman en cuenta no sólo el número de moléculas sino también sus tamaños relativos (a mayor masa mayor contribución en la medición) y dan origen al peso molecular promedio en peso (Mw) que se define:

$$Mw = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (4.2)$$

A diferencia de M_n , que es la sumatoria de la fracción mol de cada especie por su peso molecular, M_w representa la sumatoria de la fracción peso de cada especie por su peso molecular. Por esta razón M_w siempre es mayor que M_n excepto cuando todas las moléculas son del mismo peso ($M_n = M_w$).

A la relación M_w/M_n se le conoce como índice de polidispersión o de heterogeneidad (Pd), y es una medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Los valores de Pd varían según el método de polimerización; en polimerización aniónica Pd es cercano a la unidad.¹³

El método más empleado para la determinación de la distribución de pesos moleculares de polímeros es la Cromatografía por Permeación en Gel (GPC). Con esta técnica se lleva a cabo la separación de las moléculas de polímero en base a su tamaño por medio de columnas empacadas con material altamente poroso; es por esto que a esta técnica también se le conoce como cromatografía por exclusión de tamaño. Los materiales de empaque son variables pero los más comunes son lechos de poliestireno reticulado con divinilbenceno inchados con solvente, y también lechos rígidos y porosos de sílica gel.

El principio de separación se basa en que las moléculas más pequeñas se difunden dentro de los poros del material de empaque y por ende, se desplazan lentamente a través de la columna, mientras que las moléculas más grandes eluyen rápidamente. La detección de las fracciones de polímero en el eluyente se lleva a cabo con detectores de índice de refracción o de espectroscopía de UV o IR.

Un cromatograma típico por permeación en gel muestra la respuesta del detector contra el tiempo de elución de la muestra (Figura 4.5). Para obtener el peso molecular a cada tiempo de retención, el cromatograma debe compararse con otro cromatograma de referencia obtenido con fracciones de peso molecular conocido y corrido bajo las mismas condiciones (columna, solvente y temperatura).

La principal desventaja de la técnica radica en el hecho de que sólo existen algunos estándares comerciales para ser usados como referencia (poliestireno lineal) y son utilizados para análisis de polímeros de diferente estructura. Debido a que el tiempo de elución depende del tipo de polímero, se pueden tener errores considerables en las determinaciones.

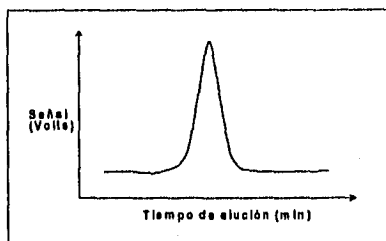


Figura 4.5.- Cromatograma típico obtenido mediante GPC.

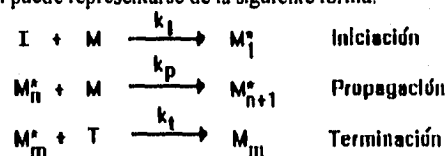
Para evitar dichos errores, se sugiere el uso del método de calibración universal que se basa en la observación de que el producto de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y el peso molecular es independiente del tipo de polímero.¹⁷

4.3.- Polimerización aniónica.

La polimerización aniónica es un caso particular de la polimerización por adición cuyas características generales son:^{13,14,18}

- Se lleva a cabo en tres etapas: iniciación, propagación y terminación.
- Las moléculas de monómero sólo pueden reaccionar con los centros activos de propagación (carbaniones) y lo hacen de una en una.
- Los carbaniones son regenerados continuamente durante la reacción.
- El monómero se consume en forma relativamente lenta, pero el peso molecular se incrementa rápidamente.

Los monómeros susceptibles a la polimerización aniónica se clasifican en dos grandes grupos: monómeros vinílicos y monómeros heterocíclicos. Dentro del primer grupo se encuentran olefinas que contienen sustituyentes electroattractores capaces de estabilizar al carbanión ya sea por inducción (nitro, ciano, carboxilo) o por resonancia (vinilo y fenilo). Ejemplos de monómeros de este grupo son el butadieno, el estireno y el isopreno, mientras que el óxido de etileno es un ejemplo típico de monómeros heterocíclicos.^{18,19} La reacción global de polimerización puede representarse de la siguiente forma:

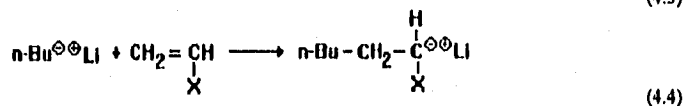
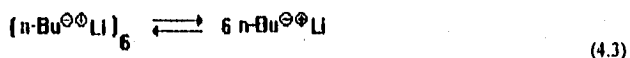


donde I = iniciador; M = monómero; Mn o Mm = cadena de polímero (DP = n ó m); M* = centro activo (carbanión); T = Especie terminadora; ki, kp y kt = constantes de velocidad de reacción de iniciación, propagación y terminación respectivamente.

Iniciación.

Los iniciadores de polimerización aniónica se clasifican en dos tipos: aquellos que reaccionan por adición de un ión negativo y aquellos que lo hacen por transferencia de electrones. Los iniciadores más comunes de la primera clase son compuestos organometálicos de metales alcalinos. Los iniciadores del tipo alquil-litio son particularmente buenos en la iniciación de monómeros vinílicos y diénicos, y tienen la ventaja de ser solubles en disolventes hidrocarbonados.¹⁹ Bajo estas condiciones, los alquil-litios se encuentran asociados en agregados del tipo micelas, formando tetrámeros ó hexámeros, los cuales se disocian (Ecuación 4.3) y reaccionan con el monómero.^{20,21}

La reacción de iniciación de estireno o butadieno con n-BuLi se representa de manera general en la Ecuación 4.4.



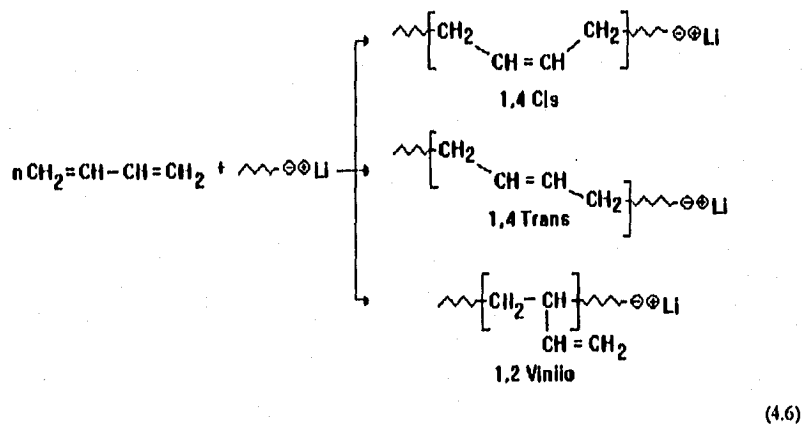
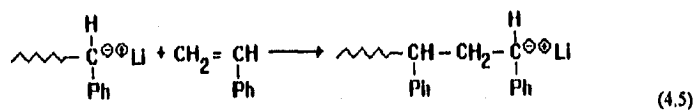
donde X = fenilo (-C₆H₅) para el estireno, y vinilo (-CH=CH₂) para el butadieno.

Propagación.

La reacción de propagación consiste en la adición de monómero a la cadena creciente de polímero hasta que se agota todo el monómero. Debido a la estabilización por resonancia, la adición del estireno y del butadieno es del tipo cabeza-cola.^{14,15}

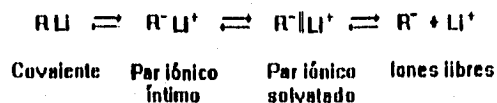
La reacción de propagación del estireno se muestra en la Ecuación 4.5 (donde Ph = fenilo); en el caso del butadieno, existe una variedad de productos debido a la presencia del doble enlace, dando tres productos principales de adición: adición 1,4 (cis y trans) y adición 1,2 (vinilo), cuyas estructuras se representan en la Ecuación 4.6. A la proporción

de estos productos de adición es a lo que se le conoce como composición de la microestructura, entendiéndose por esta última a la disposición del doble enlace en la cadena del polímero. La microestructura del polibutadieno puede determinarse mediante espectroscopia de infrarojo; la banda de 965 cm^{-1} es debida a la estructura trans, la banda de 911 cm^{-1} se debe a la estructura vinilo y la banda de 740 cm^{-1} (en ocasiones 725 cm^{-1}) corresponde a la estructura cis.¹⁹



Empleando n-BuLi como iniciador, ciclohexano como disolvente y temperaturas relativamente altas ($> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) se ve favorecida la adición 1,4 sobre la 1,2 (aproximadamente 10% de vinilos).^{19,22,23}

Los centros de propagación de polimerización aniónica son básicamente pares iónicos, que dependiendo de la polaridad del disolvente, temperatura y contracción, se pueden encontrar presentes de manera predominante en alguna de las formas que se muestran a continuación:^{14,15,19,21}



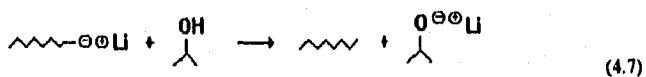
La velocidad de adición de monómero se incrementa de izquierda a derecha; en disolventes no polares predominan las dos especies de la izquierda, mientras que en disolventes polares, las dos de la derecha.

La adición de pequeñas cantidades de materiales polares, como aminas y éteres, aumenta la disociación del par iónico responsable de la propagación, por un efecto de complejación del contraión, y por ende, aumenta la velocidad de adición de monómero. Debido a este aumento de reactividad, la microestructura del polibutadieno se ve alterada, resultando favorecida la adición 1,2 (aproximadamente 60-70% vinilos).^{19,21,22,23} Por lo anterior, a los compuestos polares que se adicionan en pequeñas cantidades a la mezcla de reacción se les conoce como modificadores de microestructura; un ejemplo de estos compuestos es el N,N,N',N' -tetrametiletilendiamina (TMEDA).

Terminación.

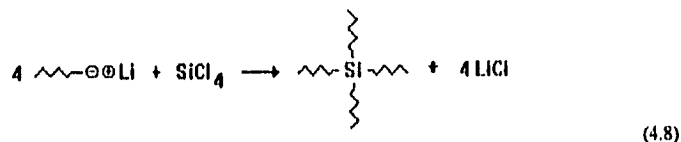
La reacción de terminación consiste en la desactivación de la especie activa (carbanión). Bajo condiciones de atmósfera inerte de nitrógeno, es decir, en ausencia de oxígeno, agua, dióxido de carbono, y en general, en ausencia de compuestos de naturaleza ácida, la polimerización aniónica carece de reacción de terminación, dando origen a lo que se conoce como polímeros "vivos", los cuales son ideales para la síntesis de copolímeros en bloque, en estrella y con grupos funcionales al final de la cadena.^{18,19,20,21}

En el presente trabajo, la reacción de terminación o de desactivación de las cadenas de polímero, se llevó a cabo con la adición de isopropanol al sistema (Ecuación 4.7).



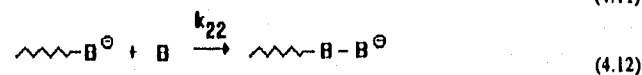
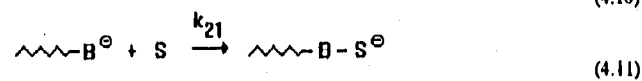
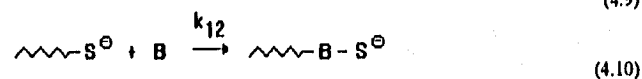
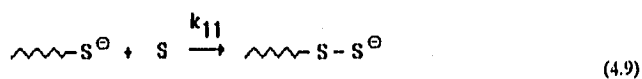
Acoplamiento.

La reacción de acoplamiento o de formación de polímeros en estrella se puede llevar a cabo haciendo reaccionar la cadena viva de polímero con SiCl_4 . Como se muestra en la Ecuación 4.8, el producto es un polímero de cuatro ramas, con un peso molecular promedio teórico de cuatro veces el peso molecular del polímero lineal precursor.^{19,20,21}



Copolimerización de estireno y butadieno.

Las posibles reacciones que se pueden dar durante la copolimerización de dos monómeros son las presentadas en las Ecuaciones 4.9 a 4.12.



A partir de estas reacciones se define la relación de reactividad (r) para cada monómero, la cual representa la reactividad del centro de propagación con su propio monómero, respecto a la reactividad de dicho centro con el otro monómero. Si r es mayor que 1, el centro activo prefiere adicionarse con su mismo monómero, y si es menor de 1, prefiere hacerlo con el otro monómero. Así, $r_{\text{butadieno}} = k_{22} / k_{21}$ y $r_{\text{estireno}} = k_{11} / k_{12}$.

En lo referente a la copolimerización de estireno y butadieno iniciada con alquil-litio y en solventes hidrocarbonados se han reportado los siguientes resultados^{19,20}: $r_{\text{butadieno}}$ varió de 10 a 20 mientras que r_{estireno} siempre fue menor de 0.1. Estos valores indican que en la copolimerización de estireno-butadieno, primero reacciona el butadieno (90%) y sólo hasta que casi se agota, comienza a reaccionar el estireno, para dar así un copolímero con un bloque con alto contenido de polibutadieno, seguido de una transición relativamente pequeña de polibutadieno-poliestireno y, finalmente, un bloque rico en poliestireno.

Debido a la diferencia de reactividades entre el estireno y el butadieno, la formación de copolímeros al azar solo puede lograrse manteniendo la concentración de butadieno muy por debajo de la del estireno durante su copolimerización simultánea, o con el empleo de

modificadores como el TMEDA, que aumentan la reactividad del carbanión, haciendo que la velocidad de polimerización del estireno sea semejante a la del butadieno.¹¹

Cuando se emplea el TMEDA como agente aleatorizante, se tiene el efecto adicional del aumento en el contenido de vinilos en la microestructura del polibutadieno; sin embargo, el uso de otros aleatorizantes, como son los butóxidos de metales alcalinos, permiten obtener copolímeros con un bajo contenido de vinilos (10%).^{24,25,26}

Polimerización en solución.

La polimerización aniónica se lleva a cabo en la mayoría de los casos mediante polimerización en solución. En este método, además del monómero y del iniciador, se adiciona un solvente que actúa como diluyente del monómero y del polímero, disminuyendo así la viscosidad de la solución y mejorando la eficiencia de la agitación y de la disipación del calor generado durante la polimerización. La velocidad de reacción y el grado de polimerización son más uniformes que en la polimerización en masa debido a que no hay incrementos locales de temperatura.^{13,14,15,27}

Como se puede apreciar, la polimerización en solución presenta muchas ventajas, sin embargo, tiene dos principales desventajas. La primera es que el solvente debe ser seleccionado cuidadosamente ya que puede interferir en la polimerización (por la polaridad del medio). El uso de solventes en polimerización aniónica está limitado a aquellos solventes de baja o moderada polaridad, como los alcanos (hexano, ciclohexano), benceno, tetrahidrofurano, etc.. Los solventes altamente polares (agua, alcoholes, cetonas) no pueden emplearse ya que tienden a reaccionar o a formar complejos estables con los carbaniones.^{18,19}

La segunda desventaja de la polimerización en solución, es que la completa remoción del solvente para la obtención del polímero sólido puede llegar a ser prohibitivamente costosa. La elección de la relación óptima solvente/monómero es determinada por las características del polímero deseado y por un balance económico entre los costos de manejo y control de soluciones más viscosas y los de separación y recuperación del disolvente.²⁷

Aunque la polimerización en solución se considera un sistema homogéneo, no siempre es así, tal es el caso de las polimerizaciones de monómeros con alta presión de vapor (propileno, butadieno), en donde una parte del monómero se encuentra disuelta en el

solvente y otra parte se encuentra vaporizada; a medida que el monómero disuelto es removido durante la polimerización, monómero adicional es disuelto desde la fase vapor. De este modo, la velocidad de reacción se puede ver afectada por las variables que afectan la transferencia de masa del monómero desde la fase vapor, tales como la agitación, la presión del reactor y la viscosidad de la solución.²⁷

4.4.- Transición vítrea.

La mayoría de los polímeros no son ni sólidos ni líquidos clásicos, son materiales viscoelásticos. El estado viscoelástico tiene características tanto del estado sólido como del líquido. Por ejemplo, si se toma una pieza de hule natural, se puede notar que tiene todas las características de un sólido (forma y volumen definidos, no hay evidencia de escurrimiento), pero si se le aplica un esfuerzo o si se calienta, el hule tenderá a cambiar su forma (como un líquido), pero finalmente recobra su forma original cuando el esfuerzo o el calentamiento cesa. Estas son algunas características del estado viscoelástico que brindan a los polímeros valiosas propiedades que otros materiales no poseen.

Los polímeros termoplásticos muestran una secuencia característica de cambios conforme se incrementa su temperatura: a bajas temperaturas son sólidos vítreos, pero cuando se calientan, alcanzan un punto en el cual el polímero cambia del estado vítreo al elastomérico o viscoelástico; a este cambio se le conoce como transición vítrea. Aún cuando la transición vítrea ocurre en un rango estrecho de temperatura (2-5°C), se acostumbra asignarle un valor de temperatura que se conoce como temperatura de transición vítrea (T_g).^{1,2,28,29} Desde el punto de vista termodinámico, la transición vítrea es identificada como una transición de segundo orden.^{29,30}

A nivel molecular, la transición vítrea se relaciona con la movilidad o energía cinética de las cadenas de polímero. Cuando un polímero está en el estado vítreo, la movilidad de sus cadenas está "congelada", pero con el calentamiento, las moléculas ganan suficiente energía hasta llegar a la transición vítrea, en la cual, segmentos de cadena de 20 a 100 átomos de polímero, participan como unidades en la agitación cinética general.^{14,29} Conforme se sigue incrementando la temperatura, la movilidad de las moléculas sigue aumentando hasta que las cadenas completas de polímero se mueven libremente y el polímero funde.

En términos generales, existen dos morfologías características en los polímeros en estado sólido: la amorfa y la cristalina. La primera es un estado físico caracterizado por la falta de

orden entre las moléculas, mientras en que la segunda, las moléculas de polímero se encuentran alineadas u orientadas en forma regular. Debido a que en la práctica no existen los polímeros 100% cristalinos, es común clasificar la morfología de los polímeros en amorfa y semicristalina.^{1,14,15}

Cuando un polímero amorfo se calienta más allá de su T_g , pasa sucesivamente a través de diferentes estados elastoméricos (hule, goma) para llegar finalmente al estado líquido, sin presentar alguna división clara entre los diferentes estados (Figura 4.6). Por su parte, los polímeros semicristalinos se mantienen flexibles y termoplásticos a temperaturas mayores que la T_g hasta alcanzar la temperatura de fusión cristalina (T_m); en este punto, el polímero funde como líquido viscoso a una temperatura característica y claramente definida. En un polímero perfectamente cristalino no se observa la transición vítrea, sólo se presenta la fusión.

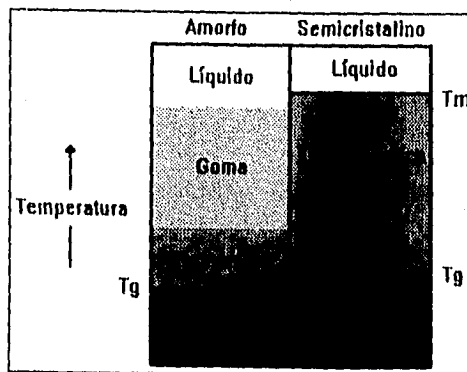


Figura 4.6.- Transiciones térmicas en polímeros amorfos y semicristalinos.

Las propiedades de los diferentes estados que pueden presentar los materiales poliméricos se describen a continuación:¹

Estado vítreo. En este estado, los polímeros son dimensionalmente estables y no presentan escurrimiento; aunque tienen cierta flexibilidad en capas delgadas, no son elastómeros. Tienen moderada resistencia al impacto, pero pueden ser rotos por golpes agudos. Los polímeros cuya T_g se encuentra muy por arriba de la temperatura ambiente, como el poliestireno, se comportan como sólidos vítreos.

Debido a que gran parte de los polímeros vítreos son usados como materiales estructurales, la rigidez, la resistencia al escurrimiento, la resistencia al impacto y la Tg elevada son propiedades deseables. Sin embargo, la resistencia al impacto es una característica propia de los elastómeros más que de los sólidos vítreos.

El fenómeno de fragilidad está relacionado con la facilidad con la que una pequeña fractura se propaga a través del polímero. La aplicación de una fuerza de impacto a un polímero en estado vítreo origina la separación de cadenas en el punto del impacto y la ruptura de los enlaces de la cadena principal. La separación de cadenas individuales tiene lugar por el vencimiento de las débiles fuerzas de atracción de Van der Waals. Para romper enlaces covalentes se requiere más energía, pero el problema es que en cualquier discontinuidad superficial inducida por el impacto, se provocará un incremento en el esfuerzo local en ese punto, lo cual concentra la energía del impacto en pocos enlaces y la fractura se propaga rápidamente conforme los enlaces covalentes y las atracciones de Van der Waals van cediendo.

El problema fundamental con los sólidos vítreos es que la disipación de la energía de impacto solo puede traducirse en ruptura de enlaces, mientras que los elastómeros absorben la energía mediante movimientos moleculares no dañinos para la cadena del polímero. En el estado vítreo las moléculas de polímero se encuentran rigidamente acomodadas y la movilidad molecular absorbidora de energía de impacto no se lleva a cabo.

Estado elastomérico. Los elastómeros son polímeros cuya Tg está muy por debajo de la temperatura ambiente; la mayoría son amorfos, aunque algunos presentan cierto grado de cristalinidad. Las características elastoméricas se pierden cuando la temperatura es suficientemente elevada para inducir el comportamiento de goma. Sin embargo, el entrecruzamiento de las cadenas puede ayudar a mantener la condición elastomérica del material a temperaturas elevadas.

Los elastómeros tienen propiedades de líquidos ya que cambian de forma o fluyen cuando se someten a esfuerzos débiles, pero difieren de los líquidos en que tienen capacidad de recobrar su forma original cuando se interrumpe el esfuerzo. Este comportamiento es resultado de la gran movilidad de los enlaces de la cadena principal. Las cadenas pueden sufrir cambios conformacionales con facilidad para dar estructuras contraídas o extendidas como respuesta a las fuerzas externas.

La capacidad de un elastómero para recobrar su forma original después de una deformación se puede atribuir a dos hechos: en primer lugar, las conformaciones moleculares altamente comprimidas son preferidas por razones entrópicas, de manera que un polímero sometido a tensión tenderá a contraerse cuando la fuerza cesa para permitir la maximización de la entropía; en segundo lugar, el entrecruzamiento previene el deslizamiento de las cadenas unas sobre otras cuando la tensión aplicada es excesiva o prolongada. Como consecuencia de lo anterior, muchos elastómeros altamente entrecruzados tienen elevados módulos y alta resistencia a los esfuerzos. El entrecruzamiento también reduce la tendencia al escurrimiento.

Los elastómeros tienen dos características adicionales: son resilientes, absorben solventes y se inchan en gran medida. La resiliencia es la habilidad del material de rebotar; la comparación de la altura del rebote respecto a la altura de donde se soltó el material es una medida de la resiliencia. La resiliencia refleja la capacidad del elastómero de absorber energía, almacenarla y luego regresarla inmediatamente después del impacto. A nivel molecular, refleja la capacidad de las cadenas de polímero de sufrir distorsiones conformacionales de su estado preferido (de menor energía), y la facilidad y rapidez con la que recuperan dicho estado y liberan la energía almacenada. A su vez, esto depende de la flexibilidad de los enlaces de la cadena y de las bajas energías de cohesión entre cadenas adyacentes. Estas mismas características moleculares explican por qué los elastómeros tienen elevada resistencia al impacto: absorben la energía mediante cambios conformacionales y luego la liberan (no absorben la energía mediante el rompimiento de enlaces).

La propiedad de los elastómeros de absorber solventes e incharse es un fenómeno bien conocido. Dicha absorción es favorecida por la constante movilidad de las moléculas en el polímero; así, las moléculas de solvente pueden penetrar con mayor facilidad la red polimérica y aumentar el espacio intermolecular. Si no existe entrecruzamiento, el polímero se disolverá por completo. El entrecruzamiento es una limitante para la separación molecular y por ende, del inchamiento; de hecho, el grado de inchamiento puede ser una medida de la densidad de entrecruzamiento. En estos casos, los solventes son conocidos como plastificantes.

En general, los elastómeros no se usan en aplicaciones estructurales debido a su inestabilidad dimensional; no obstante, son muy utilizados como modificadores de impacto

en la manufactura de llantas y recubrimientos flexibles y resistentes al impacto, debido a su capacidad de absorción de energía.

Estado flexible no elastomérico. Muchos polímeros con cierto grado de cristalinidad son empleados como materiales de películas flexibles o formadores de fibras cuando están a temperaturas superiores a su T_g . En tales condiciones, presentan algunas de las propiedades de los elastómeros tales como flexibilidad, resistencia al impacto, inchamiento en solventes, etc., pero su principal característica es una combinación de flexibilidad con estabilidad dimensional.

Estos materiales pueden verse como elastómeros amorfos, en los que existen zonas de entrecruzamiento en forma de redes microcristalinas, las cuales le brindan al material cierta rigidez en comparación con el material 100% amorfo, además de que exhibe una menor tendencia al escurrimiento. Sin embargo, cuando el grado de cristalinidad es muy alto, el polímero se vuelve frágil.

Los plastificantes se usan frecuentemente para extender el rango de propiedades de polímeros flexibles. Su efecto consiste en inchar la región amorfa, disminuir la cohesión entre las cadenas y permitir a esas regiones funcionar como fronteras elastoméricas flexibles. También se usan para modificar polímeros con T_g mayor que la temperatura ambiente; en estos casos, sirven para disminuir la T_g , hasta que alcanza valores inferiores que la temperatura ambiente.

Estado líquido. Si no existe entrecruzamiento, tanto los polímeros amorfos como los cristalinos funden a altas temperaturas. La fusión origina la separación de las cadenas, permitiendo el flujo viscoso.

Sistemas de dos fases. Quizá el mayor problema en la tecnología de los polímeros es el diseño de materiales que tengan estabilidad dimensional y alta resistencia al impacto. Una forma de lograrlo es adicionar cargas reforzantes como fibra de vidrio, asbesto, carbón pulverizado, etc., a polímeros que tienen T_g 's elevadas. Una segunda alternativa para aumentar la resistencia al impacto de materiales con alta T_g consiste en incrementar el grado de entrecruzamiento entre las cadenas. Otra alternativa es la preparación de polímeros que posean tanto la fase vítrea como la elastomérica; la región vítrea proporciona estabilidad dimensional mientras que la elastomérica funciona como absorbidora de impactos.

Temperatura de transición vítrea.

Como se mencionó anteriormente, la transición vítrea representa el cambio poco definido que ocurre en los polímeros termoplásticos cuando el material pasa del estado vítreo al elastomérico. De la misma manera que el punto de fusión es característico para compuestos ordinarios de bajo peso molecular, la temperatura de transición vítrea lo es para los polímeros. La utilidad práctica de los polímeros depende en gran medida de sus Tg's, por lo que una área importante en la investigación de polímeros está enfocada al entendimiento de los factores que afectan la Tg.

A diferencia de la temperatura de fusión de los polímeros (T_m), que representa la facilidad de separación de las moléculas, la Tg es una medida de la flexibilidad de los enlaces de la cadena de polímero. A pesar de esta diferencia, existe una correlación estrecha entre la Tg y la T_m , por ejemplo, en homopolímeros lineales la razón T_g/T_m cae en el rango de 0.5 a 0.8 en el 80% de los casos.^{15,28}

La flexibilidad de la cadena de polímero depende principalmente de la rotación o torsión de los enlaces de la cadena, y en menor medida, de los ángulos o distancias de enlace. Si se tienen cadenas con alta flexibilidad la Tg será baja, pero si las cadenas son rígidas, la Tg será alta; sin embargo, la flexibilidad o rigidez inherente de la cadena es sólo un factor que afecta la Tg. La movilidad torsional de los enlaces de la cadena también se ve afectada por los grupos sustituyentes; grupos grandes o cargados en la misma cadena se repelen o atraen entre sí, lo cual puede alterar considerablemente la movilidad de la cadena; aún más, las interacciones polares entre cadenas vecinas pueden incrementar la Tg.

En base a lo anterior, es posible establecer que la Tg depende del tipo de átomos presentes en la cadena de polímero, del tipo de sustituyentes, de la disposición espacial de dichos grupos e incluso del tamaño y grado de entrecruzamiento de las cadenas.^{1,2,14,15,28,29}

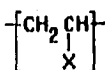
Existen diversas teorías que explican la transición vítrea, dentro de las cuales se encuentra la teoría del volumen libre propuesta por Fox y Flory.^{2,15,29,31} Esta teoría establece que en una masa de polímero a temperaturas mayores que la Tg, existe una gran cantidad de espacios vacíos o huecos (volumen libre) originados por la expansión térmica del material, los cuales permiten la movilidad de segmentos de cadenas de polímero. El volumen libre, depende linealmente de la temperatura; conforme el polímero es enfriado, el volumen libre

disminuye hasta que alcanza un valor crítico en la transición vítrea, en el cual, la movilidad de los segmentos de cadena de polímero cesa.

Así, queda claro que cualquier factor que afecte el volumen libre de un polímero, afectará su Tg. La presencia de grupos altamente polares a lo largo de la cadena de polímero aumenta las fuerzas intermoleculares entre éstas y hace que se acerquen más, con lo que se reduce el volumen libre y, consecuentemente, aumenta la Tg. Otro factor importante es el impedimento estérico. Los grupos voluminosos y poco flexibles dificultan la rotación libre de las cadenas, y por lo tanto, incrementan la Tg; lo opuesto se presenta con grupos flexibles que permiten el movimiento libre de las cadenas.^{2,14,15}

En la Tabla 4.1 se presentan las Tg's de algunos polímeros comunes. El efecto del tamaño de los grupos sustituyentes se aprecia comparando las Tg's del polietileno, polipropileno y poliestireno; el efecto de la polaridad se muestra en la Tg del cloruro de polivinilo y en la del alcohol polivinílico, en donde los grupos cloro e hidroxilo son de tamaño semejante al metilo pero son más polares.

Tabla 4.1.- Tg de algunos polímeros vinílicos comunes.



Polímero	Grupo X	Tg (°C)
Polietileno	- H	-20
Polipropileno	- CH ₃	5
Poliestireno	- C ₆ H ₅	100
Cloruro de polivinilo	- Cl	81
Alcohol polivinílico	- OH	85

En la transición del estado vítreo al viscoelástico se observan cambios pronunciados en propiedades del polímero tales como el volumen específico, los módulos mecánicos, la capacidad calorífica y el índice de refracción entre otras; la determinación experimental de la Tg está basada en el seguimiento de estas propiedades.^{1,2,15,28,29} Entre las principales técnicas de detección de la Tg están la dilatometría, la refractometría y las técnicas de análisis térmico que se describen a continuación.

4.5.- Análisis térmico.

El análisis térmico es definido por la Confederación Internacional de Análisis Térmico como el conjunto de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia es medida como una función de la temperatura mientras la sustancia se sujeta a un programa de temperatura controlado. Dentro de las técnicas más comunes de análisis térmico se encuentran la termogravimetría (TG), que da la ganancia o pérdida de peso; la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis diferencial térmico (DTA), que proporcionan el cambio en la capacidad calorífica; el análisis termomecánico (TMA) y la termodilatometría, que dan cambios dimensionales; el análisis mecánico dinámico (DMA) que proporciona cambios en los módulos; y otras más.³²

Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la técnica dominante en la investigación termoanalítica de polímeros. En esta técnica se mantiene a la muestra y a la referencia (blanco) en condiciones isotérmicas mediante la aplicación de energía eléctrica, conforme son calentados o enfriados a velocidad constante. En la Figura 4.7 se muestra un diagrama general de este tipo de instrumentos en donde se observa que las celdas (referencia y muestra) cuentan con resistencias individuales de calentamiento.^{3,32}

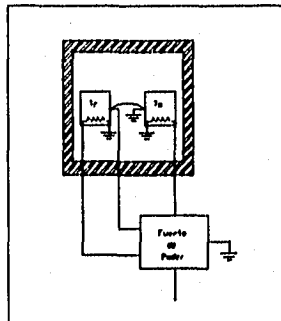


Figura 4.7.- Diagrama de una celda de DSC.

En esta técnica se registra la variación del flujo de calor suministrado, en milicalorías por segundo o en miliwatts (mcal/s, mW), como función de la temperatura; a esta representación se le denomina termograma. En la Figura 4.8 se muestra un termograma cualitativo de un material polimérico; ahí se pueden identificar diferentes tipos de transiciones características

como son la transición vítrea, la cristalización, la fusión, la oxidación y la descomposición. También se puede apreciar que la transición vítrea se identifica por un cambio en la línea base del termograma, mientras que los demás fenómenos se asocian con picos. El área comprendida en cada pico es proporcional al calor liberado o absorbido durante el fenómeno. En la Tabla 4.2 se muestran los fenómenos físicos y químicos antes referidos y el tipo de cambio entálpico que generan.³

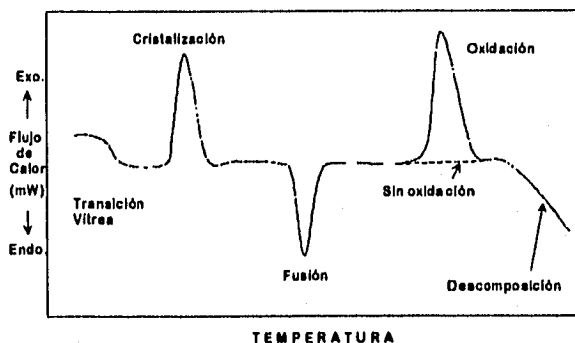


Figura 4.8.- Termograma cualitativo de un polímero.

Los equipos comerciales de DSC operan de -200 hasta 750°C; en este rango de temperatura se cubre la mayoría de las aplicaciones para polímeros; adicionalmente, se puede contar con atmósfera controlada (nitrógeno, helio, argón, oxígeno) dentro de la cámara de la celda. El programa de temperatura puede ser isotérmico o mediante variación lineal con el tiempo (calentamiento o enfriamiento); las velocidades de barrido varían desde 0.1 °C/min hasta 200°C/min, siendo el común comercial de 2-20 °C/min.

Tabla 4.2.- Naturaleza del cambio entálpico en diferentes fenómenos físicos y químicos.

Fenómeno	Cambio Entálpico	
	Endotérmico	Exotérmico
a) Físicos.		
Fusión	X	
Cristalización		X
Transición Vítrea	Cambio en la línea base (no picos)	
b) Químicos		
Oxidación		X
Polimerización		X
Descomposición	X	

La sensibilidad de estos equipos varía en el rango de microwatts, pero debido a que casi cualquier fenómeno involucra cambios entálpicos, se pueden presentar interferencias de fenómenos ajenos al estudiado (como la fusión de impurezas durante la determinación de la Tg) que pueden afectar la precisión de las determinaciones hasta +/- 5%.⁴

Debido a la gran variedad de fenómenos que pueden estudiarse mediante DSC, los equipos comerciales no pueden operar siempre bajo las mismas condiciones, para lo cual debe conocerse el efecto de las variables operacionales tales como la velocidad de barrido, cantidad de muestra, tipo de atmósfera, etc., para hacer una selección adecuada de la técnica.^{3,4}

A pesar de que la Tg es una característica de cada polímero, su valor puede estar afectado de manera importante por las condiciones de medición; por lo tanto, cuando se van a comparar polímeros en términos de sus Tg's, todas las determinaciones deben hacerse bajo las mismas condiciones.

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el trabajo experimental realizado, el cual está dividido en dos partes: la síntesis y la caracterización. En la primera parte se describen los materiales, condiciones y procedimientos de síntesis, así como un resumen de todos los polímeros preparados. En la segunda parte se describen las técnicas y procedimientos con los cuales fueron caracterizados los polímeros estudiados.

A) SÍNTESIS.

1.- Materias primas.

A continuación se enlistan las materias primas empleadas, así como la función de cada una:

Tabla 5.1.- Lista de materias primas y su función.

Materia prima	Función
Nitrógeno de ultra alta pureza	Atmósfera inerte y gas acarreador
Ciclohexano	Disolvente
Butadieno y Estireno	Monómeros
n-butilitio/ciclohexano	Iniciador
N,N,N',N' - tetrametiletilendiamina (TMEDA)	Modificador (aleatorizante)
Tetracloruro de Silicio (SiCl ₄)	Acoplante
Isopropanol	Desactivante
2,6 diterbutil-p-cresol (BHT)	Antioxidante
Metanol	Coagulante

Exceptuando las materias primas que no se introducen al reactor (isopropanol, BHT y metanol), todas demás deben almacenarse en recipientes acondicionados con atmósfera inerte.

2.- Descripción del equipo.

Las síntesis se llevaron a cabo en un sistema como el mostrado en la Figura 5.1. El sistema de polimerización consta de dos reactores enchaquetados de vidrio, R_1 y R_2 , de 1.5 y 2.5 lt de capacidad respectivamente. Cada reactor tiene dos baños de calentamiento de agua, uno para la chaqueta y otro para el serpentín, así como un sistema de agitación accionado por un motor eléctrico de velocidad variable (M_1 y M_2). Debido a la naturaleza de la polimerización aniónica, el sistema debe estar libre de humedad y O_2 , por lo que debe ser hermético y mantenerse en atmósfera inerte.

Los monómeros y el solvente se alimentan al sistema a presión haciéndolos pasar a través de un tren de columnas empacadas con alúmina y con malla molecular, en donde se eliminan en gran parte impurezas, humedad e inhibidores de polimerización que contienen los monómeros, como es el t-butilcatechol (TBC). Las cantidades de cada uno se miden en tubos de nivel graduados (LG) y luego se alimentan a los reactores. El iniciador, el modificador y en general todos los reactivos que se necesiten en cantidades pequeñas se adicionan con jeringa a través del septum (s). Los productos se descargan a presión por el tubo buzo.

La instrumentación con la que se cuenta en cada reactor es un termopar (TI), un manómetro de bourdon (PI), un transductor de presión (T) y una válvula de seguridad conectada al desfogue (D). Las señales del termopar y del transductor, que se indican con líneas punteadas por ser señales eléctricas, se mandan a indicadores digitales y a un graficador para facilitar el seguimiento de la polimerización.

El sistema de polimerización está diseñado de tal manera que los reactores se pueden operar en serie o en paralelo.

3.- Condiciones y seguimiento de la polimerización.

En todas las síntesis la temperatura inicial de reacción fue 70°C. Esta temperatura no fue constante durante la polimerización debido a su naturaleza exotérmica y a que los baños no permitían su control.

Tomando como criterio que cuando la temperatura del sistema se vuelve asintótica la reacción ha concluido, el seguimiento de las polimerizaciones se llevó a cabo mediante los

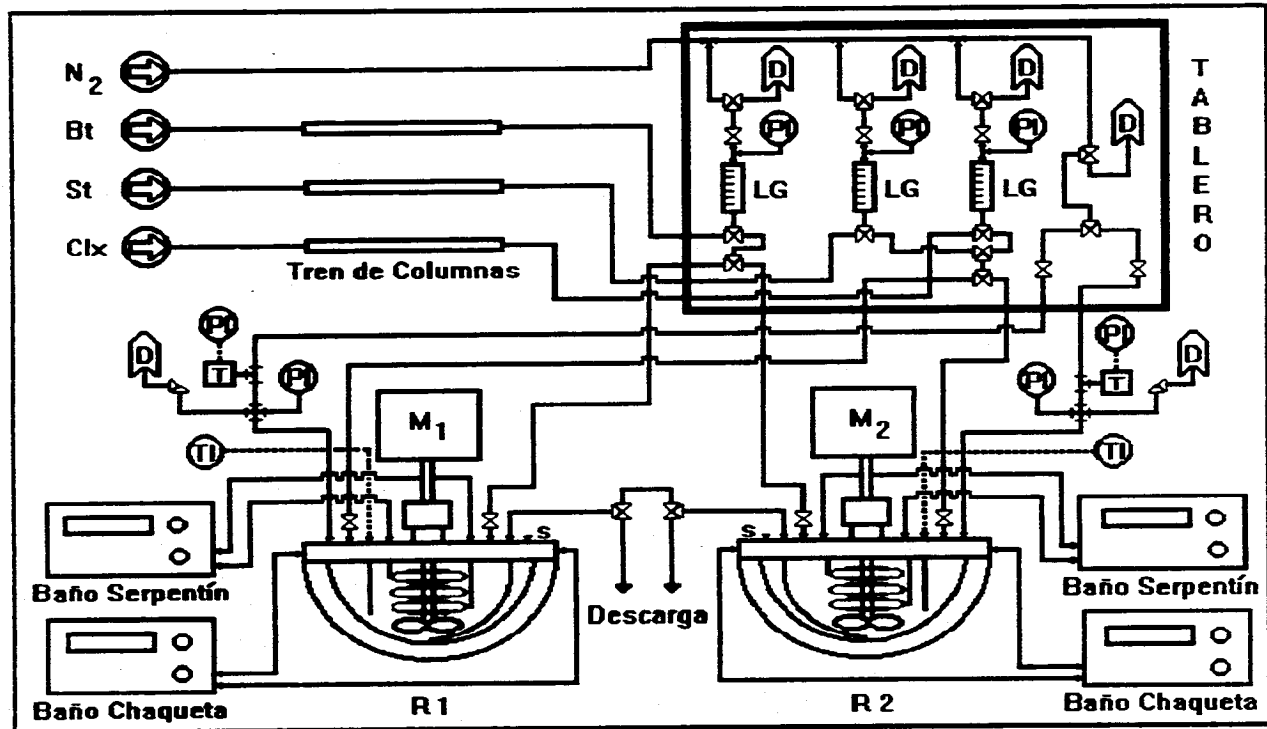


Figura 5.1.- Diagrama del sistema de polimerización aniónica.

perfiles de temperatura observados en el graficador. En la Figura 5.2 se muestra un perfil típico de temperatura durante una polimerización aniónica. Como se puede observar, hay un período de tiempo después de que se adiciona el iniciador (tiempo de inducción) antes del arranque de la polimerización; en el arranque, la temperatura del sistema se incrementa rápidamente y alcanza un máximo en donde la disipación de calor del sistema supera al calor de reacción generado y la temperatura empieza a disminuir hasta alcanzar asintóticamente la temperatura inicial.

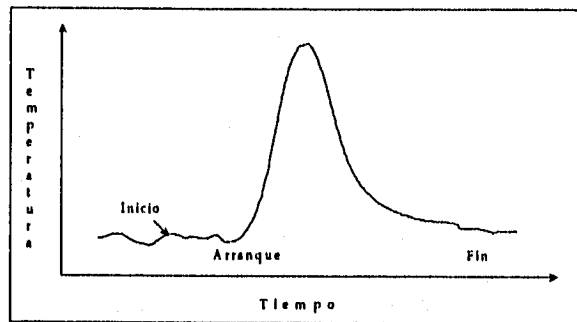


Figura 5.2 .- Perfil típico de temperatura de una polimerización aniónica.

En el caso del butadieno, el perfil de presión también fue un criterio de avance de reacción. A la temperatura del sistema, el butadieno es un material con una presión de vapor relativamente alta, por lo que al adicionarse al reactor, la presión aumenta y conforme transcurre la reacción dicha presión disminuye hasta alcanzar su valor inicial; la Figura 5.3 muestra un perfil típico de presión durante la polimerización de butadieno.

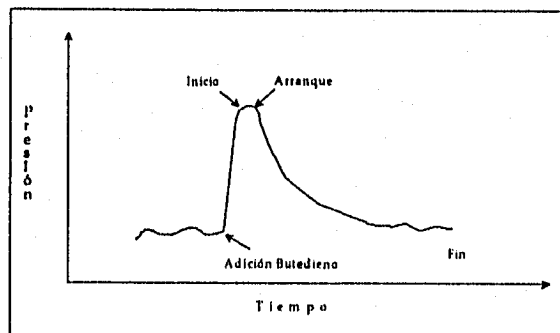


Figura 5.3 .- Perfil típico de presión para la polimerización de butadieno.

Los perfiles anteriores, y por ende los tiempos de reacción de las polymerizaciones, fueron variables y dependieron de la cantidad de monómero, del tipo de polímero sintetizado, así como de la relación solvente/monómero.

La relación solvente/monómero empleada en la mayoría de las síntesis fue 10/1 en volumen. En los copolímeros del tipo tapered, dicha relación fue cambiada a 6/1 en masa con el fin de obtener más muestra para la realización adicional de pruebas de procesamiento.

Gracias a que los reactores son de vidrio, se pudo realizar un seguimiento visual cualitativo del transcurso de la polymerización basándose en aspectos tales como la coloración y viscosidad de la solución.

4.- Cálculos.

A continuación se explica brevemente la forma en que se formuló la mezcla de reacción para la síntesis de los diferentes homopolímeros y copolímeros de estireno y/o butadieno.

Para fijar las cantidades de monómero e iniciador, debe establecerse el peso molecular y composición del polímero deseado, así como la relación solvente/monómero (en masa o en volumen) con que se planea operar el reactor.

Cuando se conoce la relación solvente/monómero en volumen, el procedimiento es el siguiente:

- Fijar la cantidad de solvente, en base a la capacidad del reactor y a la cantidad de producto deseado.
- Con la relación solvente/monómero(s), calcular el volumen total de monómero(s) (V).
- Calcular el peso molecular del poliestireno y polibutadieno en el polímero, M_S y M_B , a partir del peso molecular global (M) y de la composición (x):

$$M_S = M x_S \quad (5.1)$$

$$M_B = M x_B \quad (5.2)$$

- Calcular el número de moles de polímero (n), a partir de la siguiente ecuación:

$$V = V_S + V_B = \frac{n M_S}{\rho_S} + \frac{n M_B}{\rho_B} \quad (5.3)$$

donde ρ_s y ρ_B son las densidades del estireno y butadieno (0.91 y 0.62 g/ml respectivamente). Cada término en la Ecuación 5.3 representa el volumen requerido de cada monómero; para un homopolímero, dicha ecuación se reduce a un solo término. El volumen de estireno y de butadieno se obtiene sustituyendo n en cada término de la misma ecuación.

Debe aclararse que los volúmenes calculados con la Ecuación 5.3 son los totales de cada monómero; en la síntesis de copolímeros multibloque, estos volúmenes deben dividirse proporcionalmente en base al peso molecular de cada bloque.

Cuando se conoce la relación solvente/monómero en masa, el cálculo presenta algunas diferencias, y la secuencia es:

- Fijar la cantidad de solvente en base a los criterios anteriores y calcular su masa con su densidad (0.78 g/ml).
- Con la relación solvente/monómero(s) en masa, calcular la masa total de monómero(s) (m).
- Calcular la masa de estireno y butadieno (m_s y m_B) a partir de la masa total y de la composición. Con estos valores y con las densidades se calcula el volumen total de cada monómero.
- El número de moles de polímero (n) se calcula con la ecuación:

$$n = \frac{m}{M} \quad (5.4)$$

El volumen de n-BuLi activo se obtiene dividiendo n por la concentración molar de la solución de iniciador. De manera semejante, los volúmenes de TMEDA, SiCl_4 e isopropanol se calculan a partir de n ; debe considerarse que la relación molar empleada de TMEDA/n-BuLi fue de 1.5 a 2, y que la relación mol de polímero lineal/mol SiCl_4 es 4. Las ecuaciones correspondientes son las siguientes:

$$V_{n\text{BuLi}} = \frac{n}{C_{n\text{BuLi}}} \quad (5.5) \quad V_{\text{TMEDA}} = \frac{(1.5 - 2) n}{C_{\text{TMEDA}}} \quad (5.6)$$

$$V_{\text{SiCl}_4} = \frac{(n/4)}{C_{\text{SiCl}_4}} \quad (5.7) \quad V_{\text{isopropanol}} = \frac{n}{C_{\text{isopropanol}}} \quad (5.8)$$

En la práctica, el isopropanol se agrega en exceso respecto al calculado con la Ecuación 5.8 debido a que su función es desactivar. El antioxidante se agrega en tal cantidad, que su composición sea aproximadamente del 0.5% en peso.

5.- Formulaciones.

En base al punto anterior se obtuvieron las siguientes formulaciones generales:

a) Formulación 1.- Para el caso de poliestirenos, polibutadienos, copolímeros en bloques y copolímeros al azar. (Peso molecular y composición variable)

Ciclohexano:	800 ml
Monómeros:	80 ml (la proporción Est./But. depende de la composición)
n-BuLi (1.82M):	0.4-6.7 ml *
TMEDA (6.54M):	0.5-0.7 ml *
SiCl ₄ (1M):	2-3 ml *
Isopropanol (2M):	2 ml / 400 ml solución
BHT (0.454M):	2 ml / 400 ml solución

* Depende del peso molecular

b) Formulación 2.- Para los copolímeros tapered (M = 100,000 g/gmol; 50% en peso)

Ciclohexano:	800 ml
Monómeros:	60 ml estireno y 85 ml butadieno
n-BuLi (1.923M):	0.55 ml
TMEDA (6.54M):	0.3 ml
Isopropanol (2M):	2 ml/400 ml solución
BHT (0.454M):	2 ml/400 ml solución

6.- Procedimientos de síntesis.

En general, el procedimiento que se siguió para la síntesis de los diferentes polímeros se puede resumir como sigue:

- Cargar ciclohexano y el(los) monómero(s) al reactor y neutralizar los venenos.³³
- Agregar el n-BuLi activo para iniciar la polimerización y dejar reaccionar hasta que la temperatura y presión sean asintóticas (15-30 min).
- Una vez terminada la reacción, el polímero se saca del reactor, se desactiva con isopropanol y se le agrega BHT.

- d) Los polimeros cuya relación solvente/monómero es 10/1 en volumen se destilan a 70°C por arrastre de nitrógeno hasta eliminar la mayor parte del solvente. Los polimeros cuya relación solvente/monómero es 6/1 en masa no requieren de esta etapa.
- e) Una vez concentrado el polímero, se coagula y enjuaga con metanol y se deja secar en estufa a 60°C por 3 ó 4 horas.
- f) Exceptuando a los polibutadienos, los polimeros son secados adicionalmente a 100°C durante unos minutos hasta que no se observe burbujeo en las muestras.

Dependiendo del tipo de polímero, este procedimiento presentó variaciones, sobre todo en el número y orden de adiciones de monómeros y modificador (TMEDA). A continuación se describe el procedimiento de síntesis para cada uno de los diferentes tipos de polimeros estudiados.

Homopolimeros de estireno o butadieno. La síntesis de este tipo de polimeros corresponde a la planteada en el procedimiento general, es decir, una sola adición de monómero. En el caso de polibutadieno modificado, el TMEDA se agrega antes del iniciador.

Copolimeros en bloques "ideales". Los bloques se forman mediante adiciones sucesivas de monómero en el orden deseado, hasta completar el número de bloques requerido; es importante dejar reaccionar completamente cada bloque antes de adicionar el monómero del siguiente bloque. Para polimeros con la fase de polibutadieno modificada, el TMEDA se puede agregar al inicio o en una etapa intermedia, dependiendo del bloque que se quiera modificar.

Copolimeros en bloques "no ideales". A diferencia de los copolimeros en bloque "ideales", este tipo de copolímero se prepara iniciando la reacción en presencia de ambos monómeros. Se estudiaron dos tipos: un dibloque (SB) y un tribloque (SBS). El dibloque se preparó en base a la Formulación 1 y siguiendo el procedimiento general, es decir, se adicionaron ambos monómeros al reactor y se inició la reacción. El tribloque se preparó con la Formulación 2 y mediante el siguiente procedimiento:

- a) Adicionar el volumen total de estireno en ciclohexano, neutralizar los venenos e iniciar la reacción.
- b) A los 1.5 min del arranque de la polimerización adicionar el butadieno total y dejar polimerizar.

Copolímeros al azar. En este caso se polimerizan ambos monómeros juntos como en los copolímeros en bloque "no ideales", pero además se agrega TMEDA como aleatorizante.

Copolímeros tapered. La estructura de este tipo de copolímeros es del tipo S-(SB)-B, es decir, presenta un bloque al azar intermedio a un bloque de estireno y a uno de butadieno. Se estudiaron cinco tipos de copolímeros tapered cuyas diferencias estriban en la manera de lograr la formación del bloque al azar, en la microestructura de la fase polibutadieno y en la forma de adicionar los monómeros. A continuación se describe el método de síntesis para cada uno.

- **Tapered 1.** (Método de adiciones sucesivas de butadieno sin TMEDA)
 - a) Adicionar el volumen total de estireno (60 ml) en ciclohexano (800 ml) e iniciar la reacción (0.55 ml n-BuLi) previa neutralización de venenos.
 - b) A los 1.5 min del arranque de la polimerización, empezar a adicionar el butadieno correspondiente al bloque al azar. El tiempo durante el cual se dosifica el butadieno debe ser aproximadamente el mismo que le tomaría al estireno del bloque intermedio reaccionar completamente (25-30 min). Las adiciones se repiten cada 2 minutos y el volumen de cada una se determina dividiendo el volumen de butadieno correspondiente al bloque intermedio por 15. En este caso en particular, el volumen de butadieno fue 35 ml y se dosificó en 14 adiciones de 2.5 ml c/u cada dos minutos.
 - c) Después de la última adición de butadieno se debe dejar reaccionar hasta que la temperatura sea asintótica y luego se adiciona el butadieno correspondiente al último bloque (50 ml).

- **Tapered 2.** (Método de adición total de butadieno empleando TMEDA)
 - a) Adicionar el volumen total de estireno (60 ml) en ciclohexano (800 ml), neutralizar los venenos e iniciar la reacción (0.55 ml n-BuLi).
 - b) A los 1.5 min del arranque, agregar 0.3 ml de TMEDA e inmediatamente después adicionar el volumen total de butadieno (85 ml) y dejar reaccionar.

- **Tapered 3.** (Método de bloques ideales con TMEDA, empezando con el estireno)
 - a) Cargar en R₂ 800 ml de ciclohexano y el estireno correspondiente al primer bloque (70 ml), neutralizar los venenos e iniciar la polimerización (1.1 ml n-BuLi).
 - b) Cargar en R₁ 800 ml de ciclohexano, el estireno, el butadieno y el TMEDA, correspondientes al segundo bloque (45, 70 y 0.6 ml respectivamente) y neutralizar los venenos.

- c) Cuando concluya la polimerización del primer bloque en R_2 , trasvasar R_2 a R_1 y dejar polimerizar.
- d) Adicionar a R_1 el butadieno del tercer bloque (100 ml) y dejar polimerizar.

- **Tapered 4.** (Método de bloques ideales con TMEDA, empezando con el butadieno)
 - a) Cargar en R_2 750 ml de ciclohexano y el butadieno correspondiente al primer bloque (145 ml), neutralizar los venenos e iniciar la polimerización (1.56 ml n-BuLi).
 - b) Cargar en R_1 800 ml de ciclohexano, el estireno, el butadieno y el TMEDA, correspondientes al segundo bloque (65, 97 y 0.9 ml respectivamente) y neutralizar los venenos.
 - c) Cuando concluya la polimerización del primer bloque en R_2 , trasvasar R_2 a R_1 y dejar polimerizar.
 - d) Cargar en R_2 750 ml de ciclohexano y el estireno correspondientes al tercer bloque (100 ml), neutralizar los venenos, trasvasar nuevamente R_2 a R_1 cuando termine la formación del segundo bloque y dejar reaccionar.

- **Tapered 5.** (Método de adiciones sucesivas de butadieno con TMEDA)

El procedimiento es el mismo que para el Tapered 1, pero la diferencia es que debe adicionarse TMEDA (0.3 ml) justo antes de empezar las adiciones de butadieno.

Copolímeros acoplados o en estrella. La parte lineal de este tipo de polímeros se prepara de cualquiera de las formas anteriores, y una vez que se ha concluido, se agrega el $SiCl_4$ equivalente para acoplar el 100% de las cadenas lineales y se deja reaccionar por un período de 5 min.

En la Tabla 5.2 se muestra el resumen de los polímeros preparados, indicando su clave de identificación, el tipo de estructura, el peso molecular esperado o teórico, la composición global en el caso de copolímeros, así como la cantidad de modificador añadida en aquellos polibutadienos y copolímeros modificados.

Tabla 5.2.- Resumen de polímeros preparados.

Clave	Tipo ⁽¹⁾	Composición ⁽²⁾ (%)	Peso Molecular (x10 ⁻³)	Modificador TMEDA/nBuLi
Poliestireno				
B-11T	Lineal	100	24	No
B-12RT	Estrella	100	24	No
S-10T	Lineal	100	10	No
S-50T	Lineal	100	50	No
S-70T	Lineal	100	70	No
S-100T	Lineal	100	100	No
Polibutadieno				
B-9	Lineal	100	24	No
B-10	Estrella	100	96	No
B-10R	Estrella	100	24	No
B-21	Lineal	100	24	Si (1.5 : 1)
Copolímeros en Bloque				
B-27T	SB ideal (lineal)	50-50	24	No
B-28T	BS ideal (lineal)	50-50	24	No
B-2RT	SB ideal (estrella)	50-50	24	No
B-13T	SB ideal (lineal)	25-75	24	No
B-15T	SB ideal (lineal)	75-25	24	No
B-3T	SBS ideal (lineal)	33-33-33	24	No
B-7T	BSB ideal (lineal)	33-33-33	24	No
B-17T	(BS) ₄ multibloque ideal (lineal)	(12.5-12.5) ₄	24	No
B-29T	SB no ideal (lineal)	50-50	24	No
6-AT	SBS no ideal (lineal)	30-50-20	100	No

Tabla 5.2.- Resumen de polímeros preparados
(continuación).

Clave	Tipo ⁽¹⁾	Composición ⁽²⁾ (%)	Peso Molecular (x10 ⁻³)	Modificador TMEDA/nBuLi
Copolímeros al Azar				
B-19T	Lineal	50% Estireno	24	Si (1.5 : 1)
B-20RT	Estrella	50% Estireno	24	Si (1.5 : 1)
B-30T	Lineal	75% Estireno	24	Si (1.5 : 1)
B-31T	Lineal	25% Estireno	24	Si (1.5 : 1)
Copolímeros Tapered⁽³⁾				
1-AT 1-BT 1-CT	S-(SB)-B no ideal	30-(20-20)-30	100	No
2-AT 2-BT 2-CT	S-(SB)-B no ideal	30-(20-20)-30	100	Si 2 : 1
3-AT 3-BT	S-(SB)-B ideal	30-(20-20)-30	100	Si 2 : 1
4-AT 4-BT	B-(SB)-S ideal	30-(20-20)-30	100	Si 2 : 1
5-AT 5-BT 5-CT	S-(SB)-B no ideal	30-(20-20)-30	100	Si 2 : 1

Notas:

- (1) El orden en que se colocan los bloques es el mismo en el que se realizó la síntesis, donde S-Estireno y B-Butadieno.
- (2) La composición por bloques se coloca en el mismo orden que en el "Tipo".
- (3) Todos son lineales.

B) CARACTERIZACION.

Los polímeros estudiados se caracterizaron en términos de su peso molecular (promedio y distribución), microestructura y transición(es) vítrea(s), obtenidas vía GPC, espectroscopia de IR y DSC respectivamente.

1.- Peso Molecular.

La distribución de peso molecular, así como el M_n , M_w y P_d se determinaron mediante Cromatografía por Permeación en Gel (GPC) en un aparato modelo Waters Power Line WISP-700. Las muestras se disolvieron a una concentración aproximada de 0.4% en peso en tetrahidrofurano (THF) y luego fueron filtradas a través de filtros millipore (0.22 μm) para evitar la posible presencia de microgeles que pudiesen obstruir las columnas.

Las corridas se hicieron a 35°C con un flujo de THF de 1 ml/min empleando un tren de columnas de 500, 10^3 , 10^4 y 10^6 angstroms. El detector fue de índice de refracción (DRI-410) y los resultados fueron reportados respecto a estándares de poliestireno.

2.- Microestructura.

La microestructura del polibutadieno se determinó mediante Espectroscopía de Infrarojo (IR) en un equipo modelo Perkin Elmer 1600 Series FTIR. Las muestras se disolvieron a una concentración aproximada de 1.1 mg/ml en disulfuro de carbono (CS_2) y se les determinaron las absorbancias correspondientes a los enlaces vinílicos (910 cm^{-1}) y trans (966 cm^{-1}).

La microestructura se calculó tomando como referencia un estándar de polibutadieno de microestructura conocida (49% trans, 41% cis y 10% vinilo). La secuencia de cálculo fue la siguiente:

a) Calcular la absorbancia por unidad de concentración (A_c) a cada longitud de onda para cada muestra, incluyendo al estándar ($A_{c\text{STD}}$). Esto se hace dividiendo la absorbancia observada por la concentración de la muestra.

$$A_{c910} = \frac{A_{910}}{C} \quad (5.9) \quad A_{c966} = \frac{A_{966}}{C} \quad (5.10)$$

$$A_{c\text{STD}910} = \frac{A_{\text{STD}910}}{C_{\text{STD}}} \quad (5.11) \quad A_{c\text{STD}966} = \frac{A_{\text{STD}966}}{C_{\text{STD}}} \quad (5.12)$$

b) El % Trans y el % Vinilo se calculan haciendo una relación lineal entre las absorbancias por unidad de concentración de cada muestra con las del estándar a cada longitud de onda. Las ecuaciones son las siguientes:

$$\% \text{ Trans} = \frac{Ac_{966} (0.49)}{Ac_{STD 966}} \quad (5.13)$$

$$\% \text{ Vinilo} = \frac{Ac_{910} (0.1)}{Ac_{STD 910}} \quad (5.14)$$

c) El % Cis se calcula por diferencia:

$$\% \text{ Cis} = 100 - \% \text{ Trans} - \% \text{ Vinilo} \quad (5.15)$$

3.- Temperatura de transición vítrea (Tg).

La(s) temperatura(s) de transición vítrea se determinaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un aparato modelo Du Pont 2100, en atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de barrido de calentamiento de 10°C/min (la velocidad de enfriamiento no fue controlada). La cantidad de muestra empleada en el análisis fue de 10 a 30 mg; con excepción de los polibutadienos que se prepararon en panel abierto, las demás muestras se prepararon en panel semihermético.

El rango de barrido para los poliestirenos fue de +30 a +140°C, el de los polibutadienos fue de -130 a +30°C y el del resto de las muestras (copolímeros de estireno-butadieno) fue de -130 a +140°C. Las temperaturas subambientales se alcanzaron con nitrógeno líquido.

Cada muestra fue barrida dos veces y los resultados reportados corresponden a la etapa de calentamiento del segundo barrido. La Tg tomada es la del punto de inflexión del cambio de pendiente de la línea base del termograma. En la Figura 5.4 se muestra la forma de cálculo de la Tg y del ΔTg en un termograma hipotético. De acuerdo con esta figura, el ΔTg representa la amplitud de la transición vítrea en °C.

Otro parámetro asociado a la transición vítrea es el denominado ΔCp, que representa la diferencia de la capacidad calorífica del polímero entre el estado vítreo y el viscoelástico. El ΔCp está relacionado con la magnitud del flujo de calor involucrado en la transición vítrea (desplazamiento vertical de la línea base) y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta C_p = \frac{(\text{Flujo de Calor})}{(\text{Cantidad de muestra}) \times (\text{Velocidad de Barrido})} = \frac{(\text{mW})}{(\text{mg}) (\text{°K/s})} = \frac{\text{J}}{\text{g °K}} \quad (5.16)$$

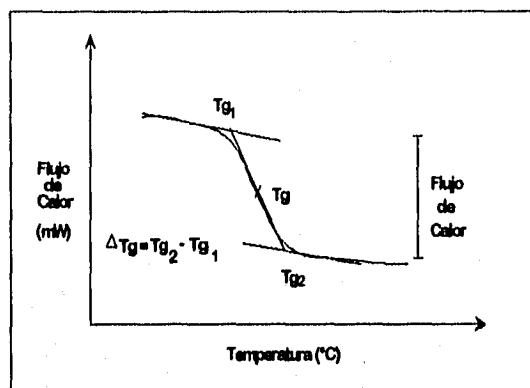


Figura 5.4 .- Cálculo de Tg y ΔTg en un termograma.

En el caso de copolímeros en bloques, para calcular el ΔC_p de cada fase se debe sustituir en la Ecuación 5.16 la cantidad de muestra correspondiente a cada fase y no la cantidad de muestra total.

Inicialmente, con el propósito de sistematizar el análisis, se realizó un estudio del efecto de la preparación y cantidad de la muestra, así como de la velocidad de barrido en la sensibilidad del método analítico de DSC; para esto se utilizó un copolímero en bloques "ideal" (dibloque) de peso molecular de 100,000 g/gmol y 50% de composición nominal.

Los tipos de preparación de muestra fueron:

- Polímero seco en panel abierto.
- Polímero secado en el panel y corrido en panel abierto.
- Polímero seco en panel semihermético.

Las velocidades de barrido probadas fueron: 5, 10 y 20 °C/min.. La Tabla 5.3 muestra la serie de pruebas realizadas.

Tabla 5.3 .- Descripción de pruebas para evaluar el método analítico de DSC.

Clave	Preparación	Cantidad (mg)	Vel. Barrido (°C/min)
MA-A1	Polímero seco en panel abierto	5.1	10
MA-A2	Polímero seco en panel abierto	4.3	10
MA-B1	Polímero seco en panel semihermético	12	10
MA-B2	Polímero seco en panel semihermético	15.5	10
MA-C1	Polímero secado en el panel y corrido en panel abierto	6.7	10
MA-C2	Polímero secado en el panel y corrido en panel abierto	11.8	10
MA-5	Polímero seco en panel semihermético	6	5
MA-20	Polímero seco en panel semihermético	5.6	20

VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSION

En este capítulo se presentan y analizan los resultados del trabajo experimental ya descrito. En principio se realiza el estudio de las variables que afectan el método analítico de DSC para la determinación de la(s) Tg('s). Posteriormente, se presenta el análisis estructura-propiedad comenzando por simplicidad con los homopolímeros de estireno y butadieno, seguido del análisis de los copolímeros en bloques, al azar y tapered.

Para lograr un mejor entendimiento de la relación estructura-propiedad en los diferentes tipos de polímeros estudiados, se deben analizar conjuntamente la Tabla 5.2, las tablas de resultados que se presentan en este capítulo y los termogramas anexados en los apéndices.

1.- Método analítico de DSC.

En esta sección se presenta un estudio de las variables que influyen en la detección de las Tg's durante la caracterización de polímeros mediante DSC. Esto se hizo con el propósito de fijar las condiciones bajo las cuales se tiene mayor sensibilidad para la realización de dichas determinaciones; por esto, el estudio solamente se enfocó al análisis de las características de los termogramas, tales como ruido, curvatura de la línea base y claridad de las Tg's; se entiende por ruido en la línea base a las oscilaciones que ésta presenta.

Los efectos estudiados fueron la forma en que se coloca la muestra en el panel (preparación del panel), la cantidad de muestra y la velocidad de barrido. En todos los casos se trabajó con la muestra denominada MA, la cual es un copolímero dibloque de estireno-butadieno de peso molecular aproximado de 100,000 g/gmol y 50% de composición; en la Tabla 5.3 se resumen las condiciones bajo las cuales se realizó cada determinación y en el Apéndice A se presentan los termogramas correspondientes.

En dichos termogramas se observa que la muestra denominada MA presentó en todos los casos la Tg correspondiente al poliestireno (Tg^S) entre 98 y 103°C y la correspondiente al polibutadieno (Tg^B) entre -89 y -93°C; sin embargo, no se apreció con claridad en todos ellos una Tg intermedia a las anteriores.

A continuación se describen los efectos de cada uno de los factores estudiados en la sensibilidad del método analítico de DSC.

Efecto de la forma de preparación del panel.

Comparando MA-A1, MA-B2 y MA-C1, todos con cantidad de muestra semejante (5.1-6.7 mg), se observa que desde el punto de vista ruido, prácticamente no existe diferencia entre las tres formas de preparar el panel; sin embargo, la Tg intermedia se aprecia con claridad solamente en la muestra preparada en panel semihérmico.

Efecto de la cantidad de muestra.

Si se comparan MA-B1 (12 mg) y MA-B2 (5.5 mg) se observa que las Tg's son más claras en la que se puso mayor cantidad de muestra; lo mismo sucede entre MA-C1 (6.7 mg) y MA-C2 (11.8 mg), donde la Tg de la zona de transición sólo se observa con claridad en la última. El efecto observado de la cantidad de muestra sobre la sensibilidad de detección de las transiciones vítreas se debe a que el flujo de calor asociado a dichas transiciones es una propiedad extensiva.

Efecto de la velocidad de barrido.

Este efecto se observa al comparar MA-B2, MA-5 y MA-20, que fueron corridas a 10, 5 y 20°C respectivamente; las muestras se prepararon en panel semihérmico y con cantidades de muestra semejante (5.5-6 mg). En dichos resultados se puede observar que en el rango utilizado, conforme aumenta la velocidad de barrido se logra una mejor definición de las Tg's. Analizando la definición del ΔC_p (Ecuación 5.16), se observa que si se aumenta la velocidad de barrido manteniendo constante la cantidad de muestra, para que el ΔC_p sea constante, el flujo de calor debe aumentar, es decir, al aumentar la velocidad de barrido aumenta la sensibilidad del método.

Efecto de la limpieza y/o calibración de la celda.

Este fue un efecto adicional que se observó entre MA-A1 y MA-A2, las cuales son muestras que se prepararon de la misma manera y con la misma cantidad de muestra, pero se analizaron con dos meses de diferencia. La muestra que se analizó después de los dos

meses presentó más ruido y las Tg's no fueron claras. Esto muestra que la calibración y limpieza periódica de la celda es necesaria para minimizar el ruido en la línea base.

Tomando en cuenta los factores anteriores, se pudo establecer que la forma de preparar la muestra tiene poco efecto en la sensibilidad del equipo, mientras que la cantidad de muestra y velocidad de barrido la pueden afectar considerablemente. La velocidad de barrido de 10°C/min fue escogida ya que con ella se puede obtener buena sensibilidad y además porque permitió comparar resultados con trabajos similares realizados anteriormente.^{7,8} Respecto a la cantidad de muestra, se recomienda usar la mayor cantidad posible sin que se derrame del panel (aproximadamente 20 mg), sobre todo en aquellas muestras en que se tengan varias fases o cuando alguna de éstas se encuentre presente en poca proporción (menor al 25%).

Por último, es necesario aclarar que la razón de realizar dos barridos a cada muestra fue para que todas tuvieran la misma historia térmica, y en caso de no estar completamente secas, eliminar los componentes volátiles (solvente, monómero residual, etc.). Sin embargo, en muchas de las muestras no se eliminó completamente el solvente y/o monómero residual en el primer barrido, por lo que fue necesario someter a las muestras a un secado adicional a 100°C antes de realizar el análisis de DSC.

Cuando las muestras están perfectamente secas, los resultados del primer y segundo barrido son similares, y en general, sólo se muestran ligeros corrimientos de las Tg's; en estos casos, se puede valer de cualquiera de las dos corridas para determinar las Tg's. En general, los termogramas del segundo barrido fueron más claros que los del primero, razón por la cual, todos los resultados reportados en el presente trabajo corresponden al segundo barrido.

2.- Homopolímeros.

a) Poliestireno.

En el resumen mostrado en la Tabla 5.2 se aprecia que se estudiaron principalmente poliestirenos lineales de diferentes pesos moleculares y también uno del tipo estrella. En la Tabla 6.1 se presentan los resultados de su caracterización en términos del peso molecular promedio en número y en masa, la polidispersidad, la temperatura de transición vítrea (Tg), así como el ΔTg y ΔCp asociados a dicha transición. También se incluye una

denominada T_{g0} que corresponde a la T_g predicha por diferentes modelos reportados en la literatura, los cuales, se presentan más adelante. Los termogramas correspondientes a cada muestra se presentan en el Apéndice B.

Temperatura de transición vítrea.

Como se puede observar en la Tabla 6.1, la T_g del poliestireno es función del peso molecular; este efecto ha sido ampliamente reportado^{2,5,9,34} y se explica considerando que las puntas de las cadenas de polímero alteran el empaquetamiento de las moléculas y aumentan la fracción de volumen libre. Por lo tanto, una disminución del peso molecular implica un incremento de la concentración de puntas libres, lo que a su vez se traduce en una disminución de la T_g del polímero.²

Tabla 6.1.- Resultados del poliestireno.

Clave	M_n ($\times 10^{-3}$)	M_w ($\times 10^{-3}$)	Pd	ΔC_p (J/g °K)	ΔT_g (°C)	T_g (°C)	T_{g0} (°C)	
							Ec.6.1	Ec.6.2
B-12RT	12	17	1.42	0.326	10	88	80	
S-10T	13	19	1.46	0.316	13 (12)	88 (61)	91	95
B-11T	25	31	1.24	0.408 (.348)	9 (14)	90 (64)	95	97
S-50T	68	92	1.35	0.353	11 (12)	102 (52)	98	99
S-70T	106	151	1.42	0.309	15 (13)	100 (72)	99	99
S-100T	129	183	1.42	0.323	19.5	102	99	9

Notas:

- Los valores entre paréntesis corresponden a la misma muestra pero sin el secado a 100°C.
- Las T_{g0} 's de los polímeros lineales (S-10T, B-11T, S-50T, S-70T y S-100T) son las predichas por las Ecuaciones 6.1 y 6.2 respectivamente.^{2,34}
- La T_{g0} de B-12RT es la predicha por la Ecuación 6.3.²

La dependencia de la T_g del poliestireno lineal con el peso molecular se muestra en la Figura 6.1; en ella se observa que a bajos pesos moleculares (menores de 70,000 g/gmol), un aumento del peso molecular implica un incremento directo de la T_g ; sin embargo, a pesos moleculares elevados (mayores de 90,000 g/gmol) la T_g es prácticamente independiente del peso molecular y tiende a un valor asintótico de 100°C. Este comportamiento coincide con el observado por diversos autores.^{9,34}

Existen dos modelos empíricos que describen el comportamiento anterior. El primero es el propuesto por Fox y Flory^{31,35} (Ecuación 6.1):

$$T_g = T_g^\infty - \frac{k}{M_n} \quad (6.1)$$

y el segundo es el propuesto por Ueberretier y Kanig³⁶ (Ecuación 6.2):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_g^\infty} + \frac{A}{M_n} \quad (6.2)$$

donde T_g (°K) es la temperatura de transición vítrea del polímero de peso molecular promedio en número M_n (g/gmol), T_g^∞ (°K) es la temperatura de transición vítrea del polímero de peso molecular infinito y k (g°K/gmol) y A (g°K/gmol) son constantes positivas cuyo valor depende del tipo de polímero.

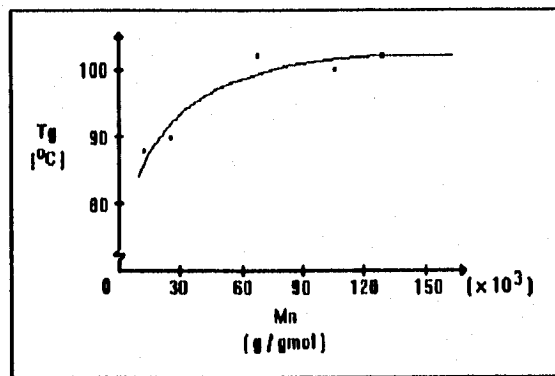


Figura 6.1.- T_g vs M_n para el poliestireno lineal.

Analizando las Ecuaciones 6.1 y 6.2, se observa que la T_g y $1/T_g$ del poliestireno lineal son funciones lineales de $1/M_n$; en la Figura 6.2 se muestran estas relaciones.

Los parámetros de ajuste lineal (T_g^∞ , k y A), obtenidos a partir de datos experimentales, al igual que el coeficiente de correlación lineal (r) se muestran en la Tabla 6.2. El coeficiente de correlación lineal para ambos modelos es similar y se considera aceptable. Los valores reportados^{2,5,34} para T_g^∞ , k y A son 100°C, 1 a 1.9×10^5 g °K/gmol y

0.515 g/gmol °K respectivamente. El valor de T_{g0} en la Tabla 6.1 (predicha por la Ecuación 6.1) se estimó considerando valores de $T_{g0}^s=100^\circ\text{C}$ y $k = 1.2 \times 10^5 \text{ g } ^\circ\text{K/gmol}$ (el más comúnmente reportado); la T_{g0} predicha por la Ecuación 6.2 considera $T_{g0}^s=100^\circ\text{C}$ y $A = 0.515 \text{ g/gmol}^\circ\text{K}$.

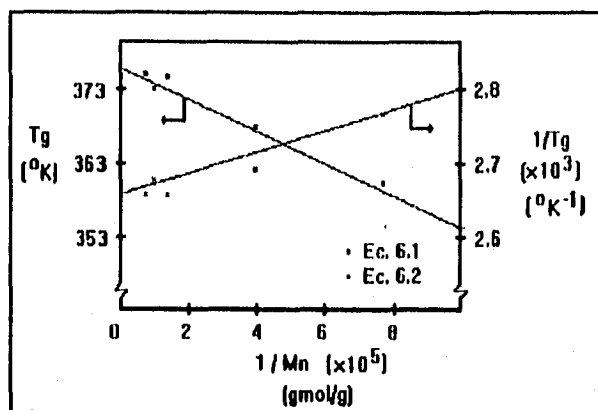


Figura 6.2.- T_g y $1/T_g$ vs $1/M_n$ para poliestireno lineal.

Aún cuando los parámetros de ajuste experimentales del modelo de Fox y Flory tienen mayor semejanza a los reportados, en comparación con los de Ueberretier y Kanig, ambos modelos presentaron mínimas diferencias entre sus predicciones. Los máximos errores encontrados en las predicciones respecto a los valores experimentales fueron de 5 y 7°C respectivamente y se presentaron en los polímeros de bajo peso molecular.

Tabla 6.2.- Parámetros de ajuste lineal de T_g y $1/T_g$ vs $1/M_n$.

Ecuación 6.1 (Fox y Flory)	Ecuación 6.2 (Ueberretier y Kanig)
$r = -.92338$	$r = .92494$
$a = T_{g0} = 376 \text{ }^\circ\text{K}$ ($T_{g0} = 103^\circ\text{C}$)	$a = 1/T_{g0} = 0.00266 \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ ($T_{g0} = 103^\circ\text{C}$)
$b = -k = -2.1 \times 10^5 \text{ g } ^\circ\text{K/gmol}$	$b = A = 1.59 \text{ g/gmol } ^\circ\text{K}$

Las diferencias encontradas entre los parámetros de ajuste de las Ecuaciones 6.1 y 6.2 se pueden atribuir a que los valores reportados se obtuvieron con otras técnicas analíticas (dilatometría y refractometría), y en general, los valores de T_g obtenidos vía DSC son

mayores que los obtenidos mediante dichas técnicas (por la mayor velocidad de barrido).^{5,9,34} Por lo mismo, es posible encontrar valores de Tg superiores a 100°C para poliestirenos de alto peso molecular cuando se analizan vía DSC.

Cabe mencionar que el peso molecular empleado en los modelos anteriores fue M_n y no M_w , y aunque éstos deberían ser muy semejantes por el tipo de polimerización, no lo fueron debido al inevitable contenido de venenos lentos presentes en el estireno empleado. Sin embargo, el comportamiento de la Tg es el mismo con ambos y la diferencia estriba en el valor de las constantes (Tabla 6.3). Como se puede ver en esta tabla, los resultados experimentales se ajustaron mejor con M_w que con M_n , a pesar de que algunos autores^{34,37} hacen énfasis en que los resultados experimentales se ajustan mejor con M_n .

Tabla 6.3.- Parámetros de ajuste lineal de Tg y 1/Tg vs 1/Mw.

Ecuación 6.1 (Fox y Flory)	Ecuación 6.2 (Ueberretier y Kanig)
$r = -.97629$	$r = .9772$
$a = Tg^{\infty} = 376.5 \text{ }^{\circ}\text{K} (Tg^{\infty} = 103^{\circ}\text{C})$	$a = 1/ Tg^{\infty} = 0.002655 \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1} (Tg^{\infty} = 103.6^{\circ}\text{C})$
$b = -k = -3.1 \times 10^5 \text{ g }^{\circ}\text{K/gmol}$	$b = A = 2.3 \text{ g/gmol }^{\circ}\text{K}$

En el caso B-12RT se tiene un polímero del tipo estrella cuyo peso molecular esperado es de 24,000 g/gmol, con 6,000 g/gmol en cada rama; sin embargo, el peso molecular promedio en número obtenido fue de 12,000 g/gmol, lo cual sugiere en primera instancia que el polímero lineal no se tetraacopló completamente. Aunado a lo anterior, al comparar B-12RT con S-10T, ambos polímeros de peso molecular semejante, no se encuentra efecto alguno del acoplamiento sobre la Tg, es decir, la Tg de B-12RT fue similar a la un polímero lineal de peso molecular similar.

Según la teoría de volumen libre, la Tg de la estructura acoplada debería ser menor que la de la estructura lineal, siempre y cuando el peso molecular de ambas sea semejante. Matemáticamente el efecto del acoplamiento sobre la Tg del poliestireno se puede modelar adicionando un parámetro a la Ecuación 6.1 como muestra en la Ecuación 6.3:²

$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{\omega k}{2 M_n} \quad (6.3)$$

donde ω es el número de puntas de cadena de polímero. Esta ecuación es un caso general de la Ecuación 6.1, ya que para un polímero lineal ($\omega/2$) es igual a 1.

Por otra parte, se ha encontrado que la reacción de tetraacoplamiento es cuantitativa y no se puede asegurar que no se halla llevado a cabo; además, debe recordarse que el peso molecular se obtuvo por comparación con estándares de poliestireno lineal, los cuales eluyen de diferente forma que la estructura en estrella y por ende el peso molecular no se puede considerar definitivo. Sin embargo, si se aplica la Ecuación 6.3 con M_w , el valor de la T_g esperada sería de 86°C , la cual es muy semejante a la obtenida experimentalmente (88°C). En este caso se cree que M_w es más adecuado que M_n ya que correspondió al punto central de la distribución de pesos molecular obtenida en el cromatograma de GPC.

Resumiendo las observaciones de B-12RT, se cree que el acoplamiento sí se llevó a cabo pero debido a la alta polidispersión y al tipo de estándar de comparación para obtener el peso molecular, no se aprecia con claridad el efecto del acoplamiento sobre la T_g .

ΔT_g y ΔC_p .

Respecto a la amplitud de la transición vítrea, el promedio obtenido experimentalmente para ΔT_g fue de 13°C ; un valor reportado⁹ de ΔT_g para poliestirenos cuya $P_d < 1.1$ es de 6°C . Se cree que la diferencia no es significativa y puede ser debida a la polidispersión, ya que ésta es una medida de la homogeneidad de la longitud de las cadenas poliméricas de una fase; lo anterior indica que una fase bien definida tendrá un ΔT_g pequeño. No se encontró ninguna relación evidente entre el ΔT_g y el peso molecular.

Por su parte, el ΔC_p fue aproximadamente el mismo para todas las muestras, teniendo un valor promedio de 0.338 ($\text{J/g}^\circ\text{K}$), el cual es muy cercano a algunos valores reportados⁹ como son: 0.288 , 0.296 , 0.282 , 0.31 y 0.295 ($\text{J/g}^\circ\text{K}$).

Por último, es importante resaltar la importancia de secar el poliestireno a 100°C antes de realizar pruebas de DSC, porque como se puede ver en la Tabla 6.1, la T_g puede disminuir hasta 50°C por la presencia de solvente y/o monómero residual (resultados entre paréntesis); a este efecto se le conoce como plastificante. En primera instancia no se observa efecto considerable de los plastificantes en la ΔT_g ni en el ΔC_p .

La causa por la cual en el primer barrido no se eliminan por completo el solvente y/o monómero remanente, está relacionada con la velocidad de barrido; a altas velocidades de barrido se da menos tiempo para la difusión de dichos materiales, por lo que se requiere de un proceso adicional de secado más lento.

b) Polibutadieno.

Como se puede apreciar en la Tabla 5.2 los efectos que se estudiaron en los polibutadienos fueron la composición de la microestructura (alto y bajo contenido de vinilos), el peso molecular y el tipo de estructura (lineal o estrella).

En la Tabla 6.4 se muestran los resultados obtenidos para dichos polibutadienos; además de su caracterización en base a sus pesos moleculares promedio (M_n , M_w y P_d) y su comportamiento térmico (T_g , ΔT_g y ΔC_p), se muestra la composición en peso de su microestructura. En el Apéndice C se muestran los termogramas de los polibutadienos estudiados.

Tabla 6.4.- Resultados del polibutadieno.

Clave	M_n ($\times 10^{-3}$)	M_w ($\times 10^{-3}$)	P_d	Microestructura (%)			ΔC_p ($J/g^{\circ}K$)	ΔT_g ($^{\circ}C$)	T_g ($^{\circ}C$)	T_{g_0} ($^{\circ}C$) Ec.6.4
				Trans	Cis	Vinilo				
B-9	29	29	1.0	55	35	10	0.503	7	-92	-95
B-10	89	126	1.4	55	35	10	0.519	7	-90	-95
B-10R	26	33	1.2	(55)	(35)	(10)	0.494	7	-91	-95
B-21	69	81	1.2	18	9	73	0.499	13	-35	-29

Notas:

- La microestructura de B-10R se considera la misma de B-9 porque se sintetizó bajo las mismas condiciones.
- La T_{g_0} es la calculada con el modelo de Gordon Taylor (Ecuación 6.4).

Temperatura de transición vítrea.

Comparando los resultados de B-9, B-10 y B-10R, todos con microestructura similar, es claro que no hay un efecto importante del peso molecular y del grado de acoplamiento sobre la T_g de los polibutadienos, ya que la T_g es prácticamente la misma (Figura 6.3). En trabajos anteriores⁹ se encontró una variación de solo $4^{\circ}C$ entre las T_g 's de dos

polibutadienos con microestructura similar y pesos moleculares de 2300 y 200,000 g/gmol, lo cual coincide con las observaciones de este trabajo.

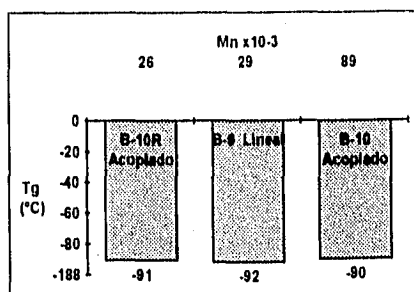


Figura 6.3.- Efecto de M_n y del acoplamiento en la T_g del polibutadieno.

A diferencia de la T_g del poliestireno, la T_g del polibutadieno se ve poco afectada por el peso molecular, lo cual sugiere que a menor impedimento estérico de las moléculas de polímero se tiene menor dependencia de la T_g con el volumen libre producido por las puntas de cadenas de polímero. Comparando los valores de T_g de poliestirenos y polibutadienos se tiene una idea del grado de compactamiento que se tiene en las moléculas del polibutadieno, y por lo tanto, un aumento del volumen libre por disminución de su peso molecular no altera en gran medida dicho empaquetamiento.

Comparando B-10R con B-21, se puede ver que los polibutadienos modificados con TMEDA (B-21) presentan valores de T_g mayores que los no modificados (B-10R); esta diferencia se debe al aumento en el contenido de vinilos del polibutadieno modificado. En la Figura 6.4 se muestra la variación de la T_g del polibutadieno con el contenido de vinilos.

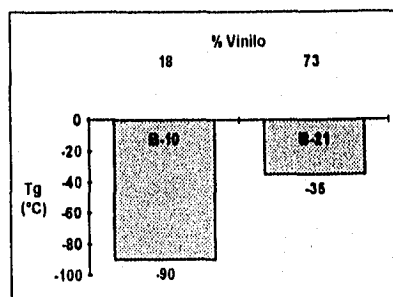


Figura 6.4.- Efecto del % vinilo en la T_g del polibutadieno.

El aumento de la Tg del polibutadieno con el aumento en el contenido de vinilos se puede explicar analizando los valores de las Tg's de cada unidad estructural del polibutadieno mostradas en la Tabla 6.5.^{6,19} En estos valores se remarca la dependencia de la Tg con el impedimento estérico que presenta el polímero; la estructura ramificada de los vinilos origina que su Tg sea hasta 15 veces mayor que la de cis y trans. Como los valores de Tg de cis y trans son semejantes, su variación relativa afecta poco el valor de la Tg del polibutadieno siempre y cuando el contenido de vinilos sea constante.

El polibutadieno puede considerarse como un terpolímero aleatorio de unidades cis, trans y vinilo; en este sentido, se ha encontrado⁶ que la Tg puede ser predicha mediante la ecuación de Gordon-Taylor (Ecuación. 6.4):

$$T_g = \frac{\sum x_i \Delta\beta_i T_{g_i}}{\sum x_i \Delta\beta_i} \quad (6.4)$$

donde x_i es la fracción peso del componente i , T_{g_i} es la temperatura de transición vítrea del homopolímero i (cis, trans y vinilo), y $\Delta\beta_i$ es la diferencia entre los coeficientes de expansión volumétrica del líquido y del sólido del homopolímero i ; estos valores se muestran en la Tabla 6.5 para cada unidad del polibutadieno. La T_{g_0} en la Tabla 6.4 es la predicha por la ecuación 6.4 y tiene un error máximo de 6°C.

La microestructura reportada para polibutadieno no modificado sintetizado bajo las mismas condiciones (70°C con n-BuLi como iniciador) es de 48% trans, 43% cis y 9% vinilo.^{22,23} Para polibutadieno modificado con relación TMEDA/n-BuLi de 2:1 solo se reporta el contenido de vinilos igual 71%.^{22,23} Estos valores concuerdan con los obtenidos experimentalmente.

Tabla 6.5.- Tg's de las diferentes unidades de microestructura del polibutadieno.^{6,19}

Unidad	Tg (°C)	$\Delta\beta \times 10^4$ (m ³ /(m ³ °K))
Cis	-110	4.9
Trans	-104	2.9
Vinilo(atáctico)	-5	4.3

ΔT_g y ΔC_p .

El ΔT_g encontrado para la transición vítrea del polibutadieno modificado es casi el doble que para el no modificado (13 y 7°C respectivamente); el valor reportado de ΔT_g para polibutadieno no modificado es de 5°C.*

Por su parte, el ΔC_p asociado a la T_g del polibutadieno fue semejante para todas las muestras, independientemente de su microestructura, teniendo un valor promedio de 0.503 J/g°K.

3.- Copolímeros.

a) Copolímeros en bloques.

En esta sección se analizan diversos tipos de copolímeros en bloque para determinar el efecto del número bloques (di, tri y multibloques), del orden de formación de éstos, de la composición global, del tipo de estructura (lineal, estrella) y del tipo de bloque (ideal o no ideal) sobre sus T_g 's (ver Tabla 5.2).

En la Tabla 6.6 se presentan los resultados obtenidos para dichas muestras. Al igual que en el caso de los homopolímeros se muestran los pesos moleculares promedio, la composición de la microestructura del bloque polibutadieno y su caracterización térmica en base a las T_g 's, ΔT_g 's y ΔC_p 's observadas. Para diferenciar las T_g 's, ΔT_g 's y ΔC_p 's de los bloques de poliestireno y polibutadieno se emplearán los superíndices S y B respectivamente. Los termogramas correspondientes a los copolímeros en bloque se encuentran en el Apéndice D.

Temperatura de transición vítrea.

Como se puede observar en la Tabla 6.6, los copolímeros en bloque, independientemente del número de bloques, mostraron por lo menos 2 T_g 's, lo cual indica la presencia de dos fases: la del poliestireno (PS) y la del polibutadieno (PB); adicionalmente, en la mayoría de las muestras se observa una tercera T_g intermedia a las anteriores (entre -24 y +14°C), lo cual sugiere la presencia de una tercera fase que representa una zona de transición de composición aleatoria entre las fases antes mencionadas.

Tabla 6.6.- Resultados copolímeros en bloques.

Clave	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Pd	Microestructura (%)		ΔTg (°C)			ΔCp (J/g°K)			Tg (°C)			Tg ₀ (°C)			
				Trans	Cis	Viniño	PB	ZT	FS	PB	FS	PB	ZT	FS	PB	FS	PB	FS
B-27T	(24)	-	-	33	60	7	8	20	5	.536	.196	-14	+91	-92	+90			
B-28T	(24)	-	-	(55)	(35)	(10)	6	12	9	.463	.347	-12	+95	-92	+90			
B-29T	(24)	-	-	(55)	(35)	(10)	20	-	5	.475	.188	-74	+57	-92	+90			
B-2RT	20	27	1.3	(55)	(35)	(10)	11	15	11	.474	.247	-88	+1	+86	+88			
B-13T	28.6	29.1	1.01	(55)	(35)	(10)	8	5	20	.498	.406	-88	-8	+61	-92	+83		
B-15T	28.2	28.6	1.01	(55)	(35)	(10)	24	14	34	.646	.393	-91	-24	+69	-92	+94		
B-3T	26.5	28.4	1.07	(55)	(35)	(10)	11	8	32	.620	.351	-87	-18	+65	-92	+86		
B-7T	28.2	29	1.02	(55)	(35)	(10)	9	16	25	.590	.396	-88	-11	+60	-92	+86		
B-17T	28.9	29.2	1.01	(55)	(35)	(10)	23	11	18	.467	.260	-72	-10	+43	-92	+67		
6-AT	142	189	1.33	(55)	(35)	(10)	8	2	17	.529	.492	-71	-6	+79	-92	+97		

Notas:

- En la Tabla 5.2 se presentan las características estructurales de cada polímero.
- El valor de Mn para B-27T, B-28T y B-29T es el teórico.
- Los valores de microestructura entre paréntesis se consideran los mismos que los de B-9, ya que se sintetizaron bajo las mismas condiciones.
- El ΔCp de la zona de transición (ZT) no se calculó porque se desconoce su masa.
- La Tg₀ del bloque de poliestireno se calculó con la Ecuación 6.1 y la del bloque de polibutadieno se consideró la misma que la de B-9 ya que se supone que tienen la misma microestructura.

En ninguno de los trabajos anteriores^{7,8} se reporta la existencia de una Tg intermedia en copolímeros en bloque "ideales" de estireno-butadieno, por lo que se cree que la formación de una zona de transición apreciable depende principalmente del tratamiento dado a la muestra, de acuerdo al siguiente análisis.

La incompatibilidad termodinámica del sistema poliestireno-polibutadieno es bien conocida, y mediante extensos estudios se ha determinado que las propiedades relevantes de sus copolímeros en bloque son debidas a que las fases presentes no se mezclan y conservan sus propiedades individuales. En la Figura 6.5a se representa la separación de fases de diferentes tipos de copolímeros en bloques donde se puede apreciar una zona de transición entre ambas fases denominada λ , cuya magnitud depende del tipo de copolímero,^{16,38} tal y como se muestra a continuación:

$$\lambda \text{ Mezclas homopolímeros} < \lambda \text{ Cop. "ideales"} < \lambda \text{ Cop. "no ideales"} < \lambda \text{ Cop. tapered}$$

En la Figura 6.5b se muestra el perfil cualitativo de composición de la película del copolímero asociado a la morfología anterior.

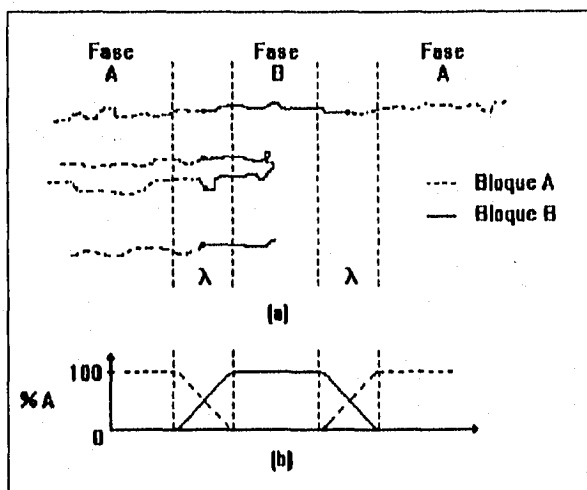


Figura 6.5.- (a) Representación de la separación de fases y (b) representación del perfil de composición en copolímeros en bloques.

En este punto es necesario hacer notar la diferencia entre la estructura de la cadena del copolímero y la estructura de las fases del copolímero. La primera se refiere a la distribución de los bloques a lo largo de una cadena de copolímero aislada de las demás, la cual puede controlarse durante la síntesis, para dar estructuras "ideales" y "no ideales"; los perfiles de composición de dichas cadenas de copolímeros son los mostrados en la Figura 4.2. Por el otro lado, la estructura de las fases se refiere a la morfología del polímero en su totalidad, es decir, la morfología de la mezcla de las cadenas de copolímero; esta morfología depende de la separación de las fases, que a su vez es función de la estructura y composición de las cadenas de polímero, así como de la compatibilidad que exista entre los materiales que constituyen dichas cadenas.

También se ha establecido que en el equilibrio, las fases del sistema poliestireno-polibutadieno se separan casi por completo dando lugar a una zona de transición muy estrecha. Sin embargo, en la práctica no siempre ocurre la separación completa de las fases ya que durante la preparación de la muestra no se da tiempo suficiente para que esto suceda;³⁹ se entiende como preparación de la muestra, el procedimiento empleado para obtener el polímero seco a partir del polímero en solución. Cuando el copolímero es preparado de diferentes formas y/o es sometido a un tratamiento térmico y se enfría rápidamente, la morfología de las fases puede resultar en una estructura que estrictamente hablando está fuera del equilibrio.^{40,41}

La Tg intermedia observada en este trabajo en los copolímeros en bloque se considera que es producto de una estructura fuera del equilibrio, con cantidades de polibutadieno y poliestireno suficientes para manifestarse como una temperatura de transición, originada durante la coagulación o precipitación del polímero de la solución. Por su parte, la evaporación del solvente a vacío reportada en los trabajos anteriores^{7,8}, es un proceso mucho más lento que la precipitación empleada en este trabajo para obtener el polímero sólido, y permite un mayor acercamiento a las condiciones de equilibrio, razón por la cual en dichos trabajos no se detectó la zona de transición.

A su vez, las diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento a las que sometieron las muestras durante el proceso de secado también alteraron la morfología de las fases; el efecto del secado a 100°C originó un corrimiento de la Tg intermedia desde +15 hasta -15°C aproximadamente.

La presencia de una tercera Tg en copolímeros en bloques se le atribuye entonces al mezclado de fases diferentes en su interfase (agrandamiento de la interfase); a dicho efecto se le conoce como efecto "límite de fase"¹⁶, y en base a lo anterior, no solo depende de la estructura y composición de las cadenas poliméricas sino también de la preparación de la muestra.

Por otro lado, en la Figura 6.6 se hace la comparación entre las Tg's observadas y las esperadas tanto para la fase PS como para la fase PB de los copolímeros en bloques. En esta figura se puede observar que las diferencias entre las Tg's observadas y las esperadas son mayores que las mostradas en los homopolímeros.

La temperatura de transición vítrea esperada para la fase PS (Tg^S_O) es la Tg esperada en un homopoliestireno del mismo peso molecular que el del bloque de poliestireno en la molécula en cuestión (Mn^S). No debe confundirse Mn^S con el peso molecular total de poliestireno por molécula, ya que en el caso de copolímeros tribloque y multibloque no son iguales; el Mn^S se define como:

$$Mn^S = (Mn \times \text{Composición Global Estireno}) / \text{No. bloques PS} \quad (6.5)$$

Por su parte, la temperatura de transición vítrea esperada para la fase PB (Tg^B_O) es la Tg esperada en un homopolibutadieno con la misma microestructura que el polibutadieno en el bloque del copolímero. La Tg^S_O se calculó con la Ecuación 6.1 ($k=1.2 \times 10^5 \text{ g}^\circ\text{K/gmol}$ y $Tg^o=373^\circ\text{K}$) y la Tg^B_O es la obtenida para B-9, que es un polibutadieno que se sintetizó bajo las mismas condiciones (temperatura, iniciador y solvente).

La microestructura de B-27T, obtenida experimentalmente, fue: 33% trans, 60% cis y 7% vinilo, la cual, es semejante en el contenido de vinilos de B-9 (55% trans, 35% cis y 10% vinilo), que es la microestructura esperada por las razones arriba mencionadas; la diferencia entre la composición de cis y trans no afecta mucho al valor de la Tg^B debido a que las Tg's individuales de cis y trans son similares (Tabla 6.5). La Tg^B_O predicha por la Ecuación 6.4 es de -101°C , pero se consideró que una mejor predicción era tomar la Tg de B-9 como Tg^B_O . Aún si se hubiera considerado la Tg^B_O predicha por la Ecuación 6.4, el error esperado no debería ser mayor que el observado para los homopolibutadienos (5°C).

La Tg^S_O puede presentar mayor error que en los homopoliestirenos por dos razones: la primera es que los valores de peso molecular del copolímero en bloque se obtuvieron por comparación con estándares de poliestireno, y la segunda es que la composición considerada para estimar Mn^S fue la teórica.

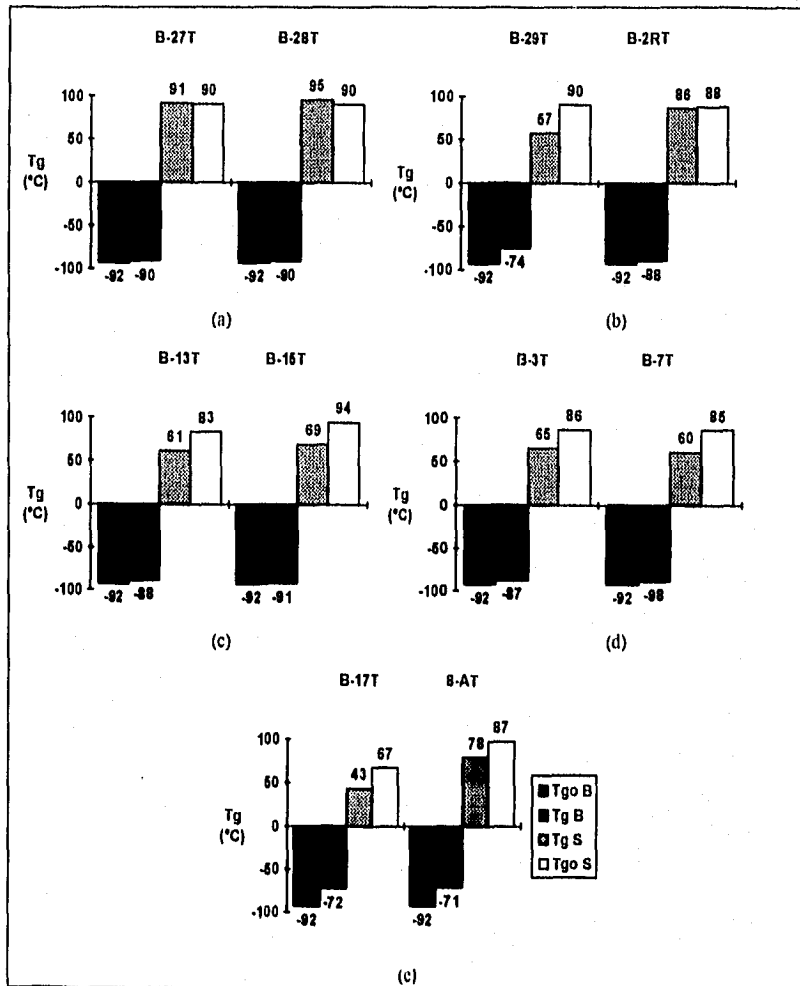


Figura 6.6.- T_g vs T_{g0} para los copolímeros en bloques.

Los resultados experimentales indican que en general la T_g^S es menor que la esperada (de 2 hasta 33°C), y a su vez, la T_g^B es mayor que la esperada (de 1 hasta 21°C). Estas diferencias pueden deberse por una parte, al error implícito de los modelos para predecir las T_g 's, y por otra, al efecto de la presencia de trazas de polibutadieno en el bloque de poliestireno y viceversa, es decir, a un mezclado de una fase dentro de la otra. Al efecto del mezclado de una fase en otra se le conoce como "mezclado en fase";¹⁶ este efecto es diferente del efecto "límite de fase", y ha sido observado por diversos autores^{7,8,9,16} en copolímeros en bloque de varios pesos moleculares.

Resumiendo, se puede decir que el corrimiento de las T_g 's en copolímeros en bloque no depende del tratamiento dado a la muestra sino de la estructura del copolímero; por lo que respecta al efecto "mezclado en fase", se considera que es debido a la unión química entre los bloques de PS y PB, que impide a las fases separarse por completo y, consecuentemente, genera interacciones entre ellas.³⁸ Conforme aumentan las interacciones entre las dos fases, también aumenta el corrimiento de sus T_g 's.

Las únicas excepciones a este comportamiento las presentan B-27T y B-28T, donde la T_g^S es mayor que la $T_g^S_0$ (Figura 6.6a). Para explicar esto se puede considerar que la $T_g^S_0$ fue calculada en base al M_n^S teórico o nominal (12,000 g/gmol) y, como ya se mencionó, el M_n^S real es mayor que el teórico, por lo que la $T_g^S_0$ debe ser mayor que la indicada.

Efecto del orden de los bloques. La similitud entre los resultados de B-27T y B-28T (SB y BS "ideales") indica que el orden de adición de los bloques durante la síntesis de copolímeros en bloques "ideales" no tiene un efecto apreciable sobre sus T_g 's (Figura 6.6a). De acuerdo con esto, se descarta la posibilidad de que el efecto "mezclado en fase" en los copolímeros en bloques "ideales" tenga su origen durante la polimerización simultánea del monómero del nuevo bloque con trazas del monómero remanente del bloque anterior; de ser así, la T_g de la fase del bloque que se sintetizó primero, mostraría menor corrimiento que la del segundo bloque. A su vez, esto indica que los bloques "ideales" están bien definidos y que los criterios de seguimiento de las polimerizaciones son adecuados.

Efecto del tipo de bloques. En el caso de copolímeros dibloque "no ideales" (B-29T), el corrimiento de las T_g 's respecto al de los "ideales" (B-27T y B-28T) es mayor, tal y como se muestra en la Figura 6.6b, lo que indica que en los bloques "no ideales", producto de la copolimerización simultánea de los monómeros, la separación de fases es menor y se favorece el "mezclado en fase"; sin embargo, éste fue el único copolímero que no mostró la

Tg intermedia. Respecto a esta última observación, se cree que a pesar de que la zona de transición es más amplia, se encuentra menos definida debido a que las fases son más compatibles por el efecto "mezclado en fase" y, por lo tanto, no se tiene una transición bien definida.

El otro copolímero "no ideal" sintetizado fue 6-AT, el cual es un tribloque del tipo SBS de alto peso molecular ($M_n = 142,000$ g/gmol). La estructura SBS ha mostrado tener propiedades relevantes dentro de los copolímeros en bloques y es por esto que se realizó esta síntesis, teniendo como objetivos disminuir el tiempo de reacción para la obtención de este tipo de estructuras y determinar el efecto de la síntesis sobre sus Tg's.

El procedimiento de síntesis se basó en la diferencia de reactividades entre el butadieno y el estireno. Bajo las condiciones ya antes mencionadas, la reactividad del butadieno es 10 veces mayor que la del estireno; esto permite obtener un tribloque con sólo dos adiciones de monómero. Cuando se adiciona el butadieno total a una primera adición de estireno que está polimerizando, comienza a polimerizar el butadieno y sólo hasta que se agota casi por completo, vuelve a reaccionar el estireno remanente, para dar así la estructura deseada. El seguimiento de los perfiles de temperatura y presión durante este tipo de síntesis permitieron establecer que la reacción se llevó a cabo en la forma esperada.

Se estima que la distribución de peso molecular por bloque fue de $(40-70-30) \times 10^3$ g/gmol, la cual, se dedujo a partir del M_n del polímero, de la composición y del M_n^s del primer bloque. La determinación del tiempo de reacción del estireno antes de que se adicione el butadieno, así como del M_n^s obtenido en el primer bloque se presenta en la sección de los copolímeros tapered.

El tiempo de reacción fue de 55 min, el cual es menor que el obtenido para tribloques del mismo tipo que se sintetizaron como bloques ideales (~1hr 15min). Los valores de Tg obtenidos se muestran en la Figura 6.7, donde además se comparan con los de B-3T, que también es un SBS pero del tipo "ideal" y de menor peso molecular (ver Tabla 6.6).

Como era de esperarse, el corrimiento de la Tg³ en el tribloque "no ideal" fue mayor que en el "ideal", debido a la copolimerización simultánea. En lo que respecta a la Tg⁵, aunque parece que presentó mayor corrimiento en el tribloque "ideal", en realidad, los corrimientos fueron similares, y las diferencias observadas se debieron a los valores de M_n^s .

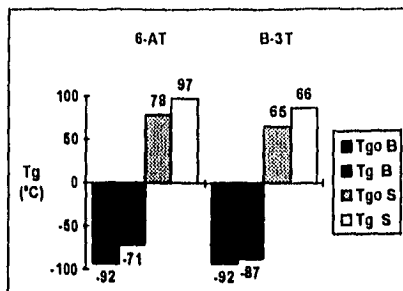
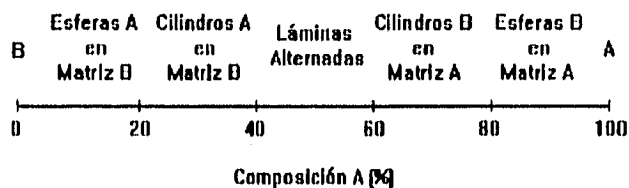


Figura 6.7.- Comparación de Tg's para SBS "no ideal" e "ideal"

A diferencia del dibloque "no ideal" (B-29T), que no presentó Tg intermedia, el tribloque "no ideal" sí la presentó. Existen dos diferencias principales entre ambos copolímeros, la primera es el peso molecular y la segunda es el número de bloques, por lo cual no es posible establecer de manera definitiva si uno o ambos factores favorecen el efecto "límite de fase" en los copolímeros en bloque "no ideales".

Efecto del peso molecular. En lo referente al peso molecular, se sabe que la separación de fases es favorecida conforme se incrementa el peso molecular del polímero⁴². Como se observó en la sección de método analítico de DSC, un dibloque "ideal" con $M_n=125,000$ g/gmol y 50% de poliestireno presentó en promedio los siguientes valores: $Tg^B=-92^\circ\text{C}$ y $Tg^S=100^\circ\text{C}$ (ver Apéndice A). Las Tg's esperadas eran: $Tg^B_0=-92^\circ\text{C}$ y $Tg^S_0=99^\circ\text{C}$, con lo cual se muestra que el corrimiento de las Tg's fue mínimo. A su vez, la Tg intermedia se observó en la mayoría de las corridas, por lo que se sugiere que el efecto "mezclado en fase" es menos evidente en copolímeros en bloques "ideales" de alto peso molecular, mientras que el efecto "límite de fase" se ve poco afectado por esta variable.

Efecto de la composición. El efecto de la composición sobre las Tg's de copolímeros en bloques tiene relación con la morfología global de la muestra, que a su vez está determinada por la composición de las cadenas y por el método de preparación de la muestra. Desde el punto de vista global de la muestra, se han identificado tres geometrías básicas en copolímeros en bloques: esferas, cilindros y láminas, cuya dependencia con la composición se muestra en el siguiente esquema:³⁹



En la Figura 6.8 se presenta el efecto de la composición global de los copolímeros en bloque sobre sus Tg's, donde se comparan las Tg's de copolímeros dibloque, de peso molecular semejante pero con diferente composición. En esta figura se observa que la Tg^B se ve poco influenciada por la composición global, mientras que la Tg^S muestra variaciones significativas. Como el peso molecular total es constante, no es válido comparar directamente las Tg's ya que el Mn^S es variable; sin embargo, si se comparan los corrimientos de las Tg's para B-13T, B-27T y B-15T (22, ~5 y 25°C respectivamente) se aprecia que el "mezclado en fase" es mayor cuando la composición de una de las fases es menor del 25%. Conforme disminuye la composición de una fase, el tamaño de las microfases dispersas disminuye y aumenta la superficie interfacial, lo cual implica mayor interacción entre las fases lo que a su vez origina un incremento en el "mezclado en fase"³⁹, en especial para la fase PS. En trabajos previos se reporta que no se encontró algún efecto de la composición global sobre las Tg's en copolímeros del tipo SB.^{7,8}

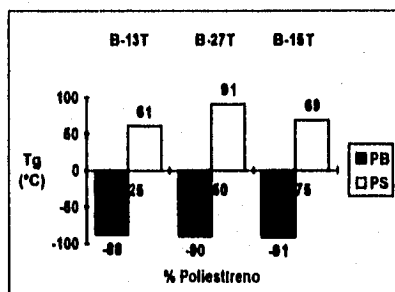


Figura 6.8.- Efecto de la composición en las Tg's de copolímeros dibloques "ideales".

En términos generales se pudo observar que el principal efecto de la composición global es sobre la sensibilidad de detección de las Tg's. Conforme disminuye la cantidad relativa de alguna fase es más difícil su detección, debido a que el flujo de calor asociado a la transición

vítrea es un parámetro extensivo y, por lo tanto, depende de la cantidad relativa de cada material.

Efecto del número de bloques. El efecto del número de bloques sobre las Tg's de copolímeros en bloques "ideales" se muestra en la Figura 6.9. Se puede observar que en este tipo de polímeros, conforme aumenta el número de bloques, se presenta un mayor corrimiento de las Tg's debido al efecto "mezclado en fase", lo cual indica que a mayor número de bloques se restringe más la separación de las fases. También se aprecia que la variación de la Tg^s es mayor que la de la Tg^l, pero debe hacerse notar que para copolímeros cuyo peso molecular y composición global es semejante, conforme aumenta el número de bloques, el M_n^s y la Tg^s disminuyen. Por lo tanto, la Tg^s disminuye por dos efectos: M_n^s y el "mezclado en fase". Por su parte, el aumento en la Tg^l se debe únicamente al "mezclado en fase", por la relativa independencia de la Tg^l respecto del peso molecular.

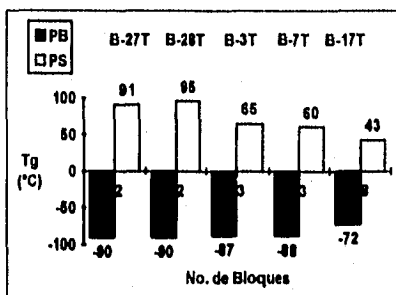


Figura 6.9.- Variación de la Tg con el no. de bloques en copolímeros en bloque "ideales".

Efecto del acoplamiento. Con respecto al grado de acoplamiento, no se observó un efecto significativo de éste sobre las Tg's de B-2RT ya que su comportamiento fue similar al de los demás copolímeros en bloque lineales (Figura 6.6b). Debido al efecto predominante del "mezclado en fase" que se presenta en los copolímeros en bloques, no son evidentes los efectos del grado de acoplamiento y de la composición sobre las Tg's de estos copolímeros.

ΔT_g y ΔC_p .

En lo que respecta a los ΔT_g 's, en general éstos fueron mayores que los obtenidos en los homopolímeros; para la fase PB variaron desde 6 hasta 24°C y para la del PS desde 5 hasta 34°C, lo cual concuerda con lo obtenido por otros investigadores, ya que se han reportado

valores de ΔTg^H de 5 a 13°C y de ΔTg^S desde 22 hasta 70°C⁷; también se hace referencia de que las mediciones de DSC que arrojan estos resultados no son tan confiables como las de otras técnicas, como la dilatometría y la refractometría, en las cuales las transiciones son mucho más definidas que en DSC. La diferencia entre ΔTg 's se debe probablemente a los tiempos de análisis de cada técnica. Con las técnicas lentas (dilatometría y refractometría) se da tiempo suficiente para que los límites de fase se acerquen al equilibrio y estén mejor definidos. Es por esto que el aumento del ΔTg en copolímeros en bloque se atribuye a los efectos "límite de fase" y "mezclado en fase".⁸

Los ΔCp 's obtenidos presentan variaciones significativas entre sí, pudiendo ser dos las causas principales: la primera es que éstos se calculan en base al cambio del flujo de calor asociado a la transición, el cual se determina gráficamente y conlleva a cierto error; la segunda es que para determinar el ΔCp de cada fase se requiere conocer la cantidad de cada una presente en la muestra, y ésta se determina a partir de la composición por bloque del copolímero y de la cantidad de polímero empleada en el análisis. El modelamiento con base en la composición teórica por bloque no es confiable ya que ésta se ve afectada por la presencia de una tercera fase. El ΔCp^S varió desde 0.19 hasta 0.40 J/g °K, mientras que para el ΔCp^B se observaron valores entre 0.46 y 0.65 J/g °K. Los valores reportados también tienen un amplio rango de variación: 0.27 a 1.5 J/g °K para la fase PS y de 0.52 a 0.8 J/g °K para la fase PB.⁷ Sin embargo, se establece que debido al "mezclado en fase", el ΔCp^S en el copolímero tiende a ser mayor que en el homopoliestireno, y por el contrario, el ΔCp^B tiende a ser menor en el copolímero que en el homopolibutadieno.

La relación ($\Delta Cp^B/\Delta Cp^S$) osciló entre 1.2 y 2.7, siendo el valor promedio 1.82, lo cual indica que el cambio en el flujo de calor de la transición vítrea de la fase PB es casi el doble que la de la fase PS cuando se tiene la misma composición. Esto explica el por qué la Tg^H se detectó sin problemas, incluso en aquellos casos donde su composición global fue menor del 25%, mientras que la Tg^S presentó problemas en su detección, aún en muestras con una composición global del 50%. En algunos casos la Tg^S se detectó sólo hasta que se aumentó la cantidad de muestra a 20 mg; aunque el manual de operación de la celda de DSC especifica que 5 mg son suficientes para la determinación de la Tg , con el uso, la celda va perdiendo sensibilidad y requiere más muestra.

Se considera oportuno incluir en esta parte del trabajo los principales problemas que se presentaron para la determinación gráfica de la Tg , ΔTg y flujo de calor, principalmente para

la fase PS y la zona de transición; estos problemas fueron los siguientes (ver termogramas en el Apéndice D):

- Ruido en la línea base. Se refiere a las oscilaciones que presenta la línea base y que son producto del mal contacto que hace el material con el panel o por suciedad en la celda. Este tipo de problema se observó marcadamente en muestras como B-29T, B-13T, B-7T y B-17T.
- Línea base curva. Este tipo de problema se presentó entre la Tg de la zona de transición y la Tg^s; puede representar una transición poco definida entre dichas Tg's. La mala calibración del equipo también pudo influir en menor grado en este problema. Ejemplos de muestras que mostraron este problema fueron: B-27T, B-28T, B-2RT y B-15T.
- Transiciones amplias y poco definidas (no homogéneas). Este fue el problema principal en la detección de la Tg^s de la mayoría de los copolímeros en bloque. Se debe principalmente a los efectos "mezclado en fase" y "límite de fase", así como al bajo flujo de calor asociado con la Tg^s. Como ejemplos se tienen a B-29T, B-13T, B-15T, B-3T, B-7T y B-17T.
- Picos en la línea base antes y/o después de la Tg. Se cree que se trata de un fenómeno de histéresis, es decir, un retraso de la respuesta del material al calentamiento. Este fenómeno se produce cuando los esfuerzos acumulados en el polímero son liberados al pasar de una estructura rígida a una flexible (en la Tg); la acumulación de esfuerzos depende de la historia térmica y del manejo que se le halla dado al polímero. La diferencia entre las velocidades de barrido de calentamiento y enfriamiento es una de las causas principales de este fenómeno,^{7,9,43} el cual se manifestó principalmente en algunas Tg's intermedias (B-15T, B-17T) y en la Tg^s (B-2RT). La problemática que representan dichos picos es que pueden ocultar la Tg y confundirla con el ruido de la línea base.

Los problemas arriba mencionados no fueron exclusivos de los copolímeros en bloques, sino que también se observaron en los homopolímeros, en los copolímeros al azar y en los copolímeros tapered.

b) Copolímeros al azar.

En este tipo de copolímeros se estudió el efecto de la composición en polímeros lineales y el efecto de la estructura en estrella sobre la Tg (ver Tabla 5.2). Las muestras se caracterizaron en los mismos términos que los copolímeros en bloque y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.7; en el Apéndice E se muestran sus termogramas.

Temperatura de transición vítrea.

Como se puede ver en la Tabla 6.7, los copolímeros al azar, a diferencia de los copolímeros en bloque, mostraron una sola Tg con un valor intermedio a las observadas en el poliestireno y en el polibutadieno. Esto indica que la polimerización simultánea de estireno y butadieno en presencia de TMEDA favorece la formación de una sola fase homogénea, cuya estructura es una distribución aleatoria de poliestireno y polibutadieno.

Los copolímeros al azar son un caso límite de los copolímeros multibloque, en los que el número de bloques tiende a ser infinito. Esto concuerda con las observaciones realizadas en los copolímeros en bloque, respecto a que conforme se incrementa el número de bloques en el copolímero, las Tg's de las fase PS y PB tienden a juntarse.

La Tg de los copolímeros al azar resultó ser función de la composición global, tal y como se muestra en la Figura 6.10. En esta figura se pueden apreciar tres curvas, de las cuales una corresponde a los resultados experimentales (Exp.) y las otras dos corresponden a la Tg esperada (Tg₀) según diferentes modelos propuestos para predecirla. Los resultados experimentales presentados en dicha figura son los de B-21, B-31T, B-19T, B-30T y B-11T, los cuales corresponden al 0, 25, 50, 75 y 100% de poliestireno respectivamente.

La Tg₀(1) es la predicha por el modelo de Gordon-Taylor (Ecuación 6.4), pero adicionando al poliestireno como cuarto componente (calculando su Tg como función del peso molecular y tomando $\Delta\beta_{PS} = 1.5 \times 10^{-4}$).⁶ Por su parte, la Tg₀(2) es la predicha por el modelo de Fox^{2,10}, que se basa en consideraciones de volumen libre (Ecuación 6.6), donde x^S , x^B , Tg^S y Tg^B son las fracciones peso y temperaturas de transición vítrea (°K) del PS y PB respectivamente.

$$\frac{1}{Tg} = \frac{x^S}{Tg^S} + \frac{x^B}{Tg^B} \quad (6.6)$$

Tabla 6.7.- Resultados copolímeros al azar.

Clave	M_n ($\times 10^{-3}$)	M_w ($\times 10^{-3}$)	Pd	Microestructura (%)			ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔC_p ($\text{J/g}^{\circ}\text{K}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g_0} ($^{\circ}\text{C}$)	
				Trans	Cis	Vinilo				Ec. 6.4	Ec. 6.6
B-31T	(24)	-	-	(16)	(21)	(63)	11	0.555	-14	-29	-20
B-19T	29.3	29.5	1.0	16	21	63	9	0.487	-6	-7	10
B-20RT	12	17	1.4	(16)	(21)	(63)	12	0.491	-7	-10	7
B-30T	(24)	-	-	(16)	(21)	(63)	15	0.456	37	28	46

Notas:

- En la Tabla 5.2 se presentan las características estructurales de cada polímero.
- El valor de M_n para B-30T y B-31T es el teórico.
- Los valores de microestructura entre paréntesis se consideran los mismos que los de B-19T, ya que se sintetizaron bajo las mismas condiciones.
- La T_{g_0} se calculó con las ecuaciones 6.4 y 6.6 respectivamente.

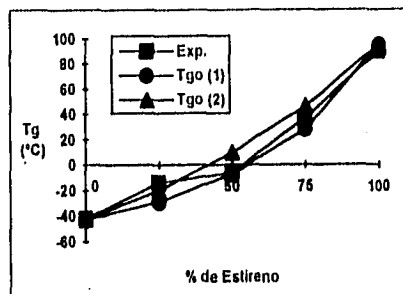


Figura 6.10.- Tg vs % Estireno en copolímeros al azar.

Existen otros modelos para predecir la Tg de copolímeros al azar, tales como el de Dimarzio & Gibbs o el de Pochan¹⁰, sin embargo, sólo se emplearon los anteriores por la sencillez que presentan.

En base a los modelos anteriores, la Tg del copolímero al azar, además de depender de la composición global, es función de la Tg del poliestireno y del polibutadieno, suponiendo que conservan sus características como fases independientes. Por lo tanto, la Tg de copolímeros al azar también es función de las variables que afectan las Tg's de los homopolímeros, es decir, de la microestructura del polibutadieno y del peso molecular del poliestireno. El contenido de vinilos de B-19T (63%), fue semejante al reportado a 66°C con una relación TMEDA/n-BuLi de 2:1 (58-61%).²²

El comportamiento mostrado en la Figura 6.10 indica un aumento no lineal de la Tg con el contenido de poliestireno. Los valores predichos por las ecuaciones 6.4 y 6.6 se ajustan aceptablemente a los experimentales, mostrando diferencias máximas de 15 y 14°C respectivamente. Si se emplean ambos modelos para predecir la Tg se puede tener mayor precisión, ya que la Tg experimental fue cercana o cayó dentro del intervalo de temperaturas predicho por los mismos. Considerando los posibles errores en los análisis de IR y de GPC por el tipo de estándares empleados, y que la composición empleada fue la nominal, las predicciones son buenas.

Por lo que se refiere al efecto del acoplamiento, al igual que en los homopolímeros y copolímeros en bloque, no se encontró evidencia suficiente de que el acoplamiento tuviera un efecto significativo sobre la Tg (Figura 6.11). Debe notarse que el caso de B-20RT puede ser similar al de B-12RT, y por lo mismo no se apreció ningún efecto.

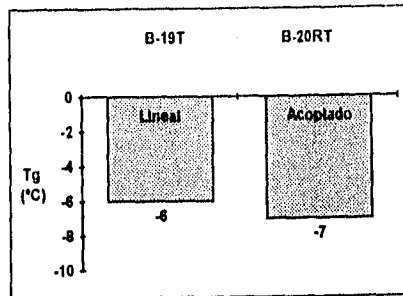


Figura 6.11.- Efecto del acoplamiento en la Tg de copolímeros al azar.

ΔT_g y ΔC_p .

El ΔT_g promedio fue de 12°C , el cual es del mismo orden que el de los homopolímeros y ratifica que los copolímeros al azar se comportan como una fase homogénea y bien definida. Por su parte, el ΔC_p mostró cierta dependencia con la composición (Figura 6.12); conforme aumenta el contenido de estireno, el ΔC_p disminuye desde 0.503 hasta $0.338 \text{ J/g}^\circ\text{K}$ que son los valores de ΔC_p de los homopolímeros de polibutadieno y poliestireno respectivamente. Los valores experimentales de ΔC_p mostrados en la Figura 6.12 corresponden a las mismas muestras que las de la Figura 6.10.

De acuerdo con lo anterior, se pudiera pensar en el ΔC_p como una propiedad más para determinar la composición de un copolímero al azar, sin embargo, no es una mejor opción que la T_g porque puede representar mayor fuente de error.

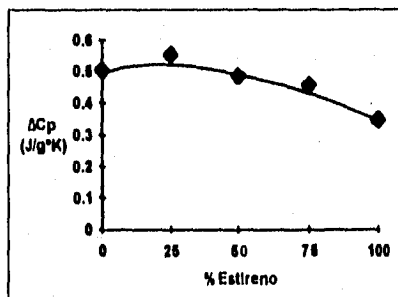


Figura 6.12.- Variación del ΔC_p con la composición global en copolímeros al azar.

Por último, es importante mencionar que en los copolímeros al azar también se observó un corrimiento de la Tg con el pretratamiento a 100°C; el efecto fue el de aumentar su valor y fue más pronunciado en los copolímeros con mayor contenido de poliestireno.

c) Copolímeros tapered.

Como ya se definió anteriormente, los copolímeros denominados "tapered" son aquellos copolímeros en los que la cantidad relativa de sus componentes aumenta (o disminuye) paulatinamente a lo largo de la cadena. Debido a que en esta definición entran varios tipos de copolímeros, en el presente trabajo se limitó el uso del término tapered a un copolímero tribloque de estructura S-(SB)-B, es decir, un bloque al azar intermedio a un bloque de PS y otro de PB. El interés en el estudio de este tipo de copolímeros radica en el hecho de que se ha encontrado que presentan propiedades llaneras relevantes.^{11,12}

Teniendo como base que en los copolímeros tapered se encuentran presentes tres fases de diferente naturaleza y que cada una tiene una transición vítrea característica, es posible que el estudio de sus Tg's permita determinar sus propiedades estructurales. En esta parte del estudio se buscó no solo obtener tres Tg's, sino tener control de sus valores.

En la Tabla 6.8 se presentan los resultados de los copolímeros tapered estudiados en términos de peso molecular, microestructura y temperatura de transición vítrea; en la Tabla 5.2 se describe el tipo de estructura de cada uno. Para diferenciar las Tg's, ΔTg 's y ΔCp 's de los diferentes bloques presentes, PS, Azar y PB, se emplean los superíndices S, A y B, respectivamente.

Los diferentes métodos propuestos para obtener la estructura S-(SB)-B varían entre sí en tres aspectos: i) la manera de lograr la formación al azar (adiciones sucesivas de butadieno o con un aleatorizante: TMEDA); ii) en la microestructura de la fase PB (modificada y no modificada) y iii) en la secuencia de adición los monómeros. Debido a estas diferencias, cada tipo de polímero exhibe Tg's particulares.

Respecto a la secuencia de adición de los monómeros, se probaron dos formas diferentes: la primera (Tapered 3 y 4), consistió en la formación de bloques perfectos, es decir, se adicionaron los monómeros correspondientes a cada bloque en forma secuencial dando tiempo suficiente para su polimerización; la segunda (Tapered 1, 2 y 5), consistió en la adición del estireno total desde el inicio y a un tiempo "t" del arranque de la polimerización

Tabla 6.8.- Resultados copolimeros tapered.

Clave	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Pd	Microestructura (%)			ΔTg (°C)		ΔCp (J/g°K)		Tg (°C)		Tg0 (°C)				
				Trans	Cis	Vinilo	PB	Asir	PS	PB	Asir	PS	PB	Asir	PS	PB	Asir
1-AI	151	200	1.32	55 (55)	35 (35)	10 (10)	22	11	1.15	.234	391	-62	-10	+70	-92	-30	+97
1-BI	136	163	1.2	55 (55)	35 (35)	10 (10)	17	14	.858	.241	254	-71	-7	+93	-92	-30	+97
1-CI	165	227	1.37	55 (55)	35 (35)	10 (10)	13	13	1.14	.550	420	-71	-4	+70	-92	-30	+97
2-AI	148	186	1.25	18 (16)	9 (21)	73 (63)	11	12	1.98	.482	641	-9	+29	+96	-35	+16	+97
2-BI	140	174	1.24	18 (16)	9 (21)	73 (63)	16	17	1.45	.340	247	-8	+33	+91	-35	+16	+97
2-CI	130	160	1.23	18 (16)	9 (21)	73 (63)	18	11	1.29	.210	304	-8	+43	+90	-35	+16	+97
3-AI	121	174	1.43	18 (16)	9 (21)	73 (63)	8	25	.428	.589	564	-31	0	+91	-35	+16	+97
3-BI	126	187	1.48	18 (16)	9 (21)	73 (63)	4	11	.362	.417	233	-28	+6	+93	-35	+16	+97

Tabla 6.8. - Resultados copolímeros tapered (continuación).

Clave	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Pd	Microestructura (%)			ΔTg (°C)			ΔCp (J/g°K)			Tg (°C)			Tg0 (°C)		
				Trans		Vinilo (63)	PB	Azar	FS	PB	Azar	FS	PB	Azar	FS	PB	Azar	FS
				Cis	(21)													
4-AT	78	123	1.58	55 (16)	35 (21)	10 (63)	6	20	23	.500	.512	.680	-91	-14	+87	-92	+16	+95
4-BT	129	179	1.39	55 (16)	35 (21)	10 (63)	3	6	3	.582	.790	.166	-90	0	+93	-92	+16	+97
5-AT	129	182	1.4	18 (16)	9 (21)	73 (63)	5	16	5	.509	.669	.254	-29	+10	+93	-35	+16	+97
5-BT	124	169	1.36	18 (16)	9 (21)	73 (63)	5	42	14	.489	.810	.351	-32	+6	+86	-35	+16	+97
5-CT	129	169	1.31	18 (16)	9 (21)	73 (63)	9	12	10	.333	.466	.310	-33	-1	+84	-35	+16	+97

Notas:

- En la Tabla 5.2 se presentan las características estructurales de cada polímero.
- Los valores de microestructura no se determinaron experimentalmente; se consideraron los mismos que para B-9 (PB no modificado), B-21 (PB modificado) o B-19T (Azar con TMEDA) según los tipos de PB presentes en el copolímero. El primer valor de microestructura corresponde al de la fase PB y el segundo (entre paréntesis) corresponde al de la fase al azar.
- La Tg^S se calculó con la ecuación 6.1; la Tg^A se calculó con la ecuación 6.6; y la Tg^B se consideró la misma que la de B-9 (para PB no modificado) o la misma que la de B-21 (para PB modificado).

se agregó el butadieno correspondiente a los siguientes bloques. En este último procedimiento se permitió la neutralización de los venenos del total de estireno, además de que disminuyó el tiempo global de polimerización respecto al procedimiento de bloques perfectos.

Para determinar el tiempo de polimerización del estireno que debe esperarse antes de iniciar la preparación del segundo bloque, se hizo un estudio preliminar del avance de la polimerización del estireno, bajo condiciones similares a las de las síntesis de los copolímeros tapered (Formulación 2). El seguimiento de la polimerización se hizo en términos del M_n , determinado vía GPC; los resultados se muestran en la Figura 6.13.

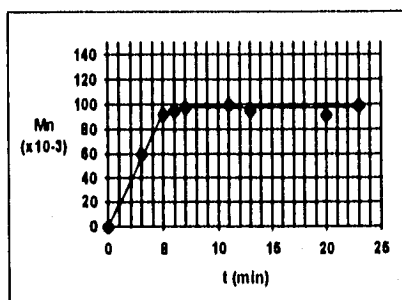


Figura 6.13 .- Avance de reacción para la polimerización de estireno.

El peso molecular planeado fue de 100,000 g/gmol mientras que la distribución de peso molecular por bloque planeada fue 30-40-30 (S-(SB)-B); esto implica que el peso molecular del bloque de PS debería ser 30,000 g/gmol. De la Figura 6.13 se observa que para obtener el bloque de PS planeado, se debe dar un tiempo de reacción aproximado de 1.5 min, a partir del arranque de la polimerización.

En la Tabla 6.9 se muestran los resultados de M_n para el bloque de PS en dos de los copolímeros en cuya preparación se empleó este procedimiento. En dicha tabla se observa que aunque M_n fue mayor que el planeado de 30,000 g/gmol, la proporción de poliestireno en bloque sí resultó cercana a la planeada de 30%.

Tabla 6.9.- Mn^S para copolímeros del tipo S-(SB)-B (Tapered 1, 2 y 5).

Clave	Mn^S ($\times 10^{-3}$)	Mn ($\times 10^{-3}$)	% PS en bloque
1-AT	47.5	151	31.4
5-BT	40.3	124	32.5

Temperatura de transición vítrea.

Tapered 1.- En este caso, el bloque de PS se formó durante los 1.5 min iniciales después del arranque de la polimerización, y por su parte, el bloque al azar se formó por adiciones sucesivas de butadieno, mientras reaccionaba el estireno remanente de la adición inicial; la idea fue obtener múltiples bloques alternantes de PS y PB que simularan una estructura completante al azar. Como no se empleó TMEDA en la formación del bloque al azar, la microestructura del PB en todo el polímero es baja en vinilos (~10%). El tiempo de reacción promedio de las síntesis fue de 1hr 15 min.

Analizando los termogramas correspondientes (Apéndice F), se puede apreciar que la Tg^B se distingue con claridad en las tres muestras, la Tg^A no es del todo clara en una de ellas (1-AT) y la Tg^S fue poco clara en los tres casos; la poca definición de algunas Tg 's representó la principal problemática para estas muestras. La falta de claridad de la Tg^S se atribuye a que no se logró una marcada separación de las fases PS y al azar en el copolímero sólido. Las Tg 's obtenidas en los copolímeros sintetizados con este procedimiento se muestran en la Figura 6.14, junto con las Tg 's esperadas para cada fase.

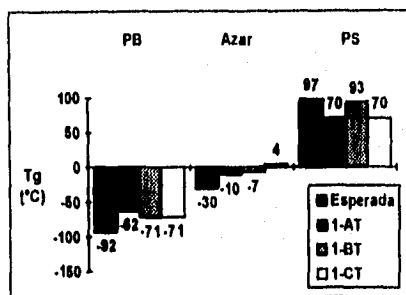


Figura 6.14.- Comparación de las Tg 's obtenidas para el Tapered 1.

En esta figura es claro que las Tg's experimentales muestran diferencias apreciables respecto a las Tg's esperadas. Considerando que las fases no se encuentran bien definidas, los corrimientos de las Tg's se pueden atribuir al efecto "mezclado en fase". Por su parte, las diferencias entre las Tg's experimentales y las esperadas para la fase al azar también se pueden deber a que con las adiciones sucesivas no se logra una formación al azar del todo controlada. En general, la repetibilidad de los resultados entre las tres síntesis no fue buena.

Tapered 2.- Al igual que en los copolímeros del tipo Tapered 1, el bloque de PS se formó durante los 1.5 min iniciales después del arranque, pero en este caso, para formar el bloque al azar se empleó TMEDA. Cuando se adiciona el butadieno total al reactor, éste polimeriza simultáneamente con el estireno remanente para formar el bloque al azar, y como se encuentra en exceso, sigue reaccionando para formar el bloque PB. Debido a la presencia del TMEDA, la microestructura del polibutadieno para la fase PB y para la fase al azar se estima con un contenido relativamente alto de vinilos (63 y 73% respectivamente).

La forma en que se agregaron los monómeros (sólo dos adiciones) es la más práctica en comparación con los demás métodos, y condujo a los menores tiempos de reacción (50 min).

A diferencia de los copolímeros Tapered 1, las Tg's en estos copolímeros fueron claras en las tres muestras (Apéndice F), lo cual es indicativo de que las fases están bien definidas. En la Figura 6.15 se presentan las Tg's obtenidas y las esperadas para estos copolímeros; en ella, se puede observar que la Tg^B mostró mayor corrimiento que la Tg^S, lo cual sugiere que el butadieno del tercer bloque copolimerizó con estireno remanente de los primeros bloques.

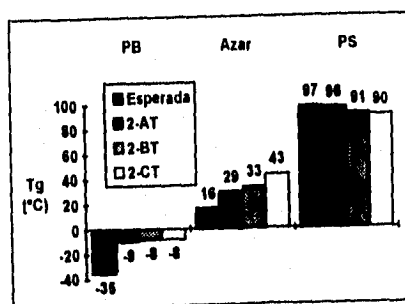


Figura 6.15.- Comparación de las Tg's obtenidas para el Tapered 2

Las diferencias encontradas entre las Tg's experimentales y las esperadas para la fase al azar son de consideración e indican corrimientos por posible "mezclado en fase", o por diferencias estructurales entre el bloque al azar formado y el planeado; sin embargo, las diferencias son menores que las encontradas en los copolímeros Tapered 1. La repetibilidad de los resultados experimentales entre las diferentes muestras fue buena.

Tapered 3.- El procedimiento de síntesis de este tipo de copolímero consistió en la formación de bloques "ideales", empezando con la formación del bloque de PS, seguido del bloque al azar (para lo cual se empleó TMEDA), y por último el bloque de PB. Debido a que el polibutadieno, tanto del bloque al azar como del bloque PB, se formó en presencia de TMEDA, se estima que el contenido de vinilos de la microestructura es del mismo orden que el de los copolímeros Tapered 2, es decir, 63 y 73% respectivamente.

La síntesis de cada polímero se llevó a cabo en dos reactores con el fin de disponer de monómeros libres de venenos, en especial, para la formación del bloque al azar. Debido a que el contenido de venenos en el butadieno no era considerable, no fue necesario neutralizar los venenos del butadieno correspondiente al tercer bloque; además, para poderlos neutralizar, se necesitaba hacerlo en ciclohexano, el cual podía tener más venenos que el mismo butadieno.

La razón por la cual se trasvasó el poliestireno del primer bloque al reactor que contenía los monómeros del segundo bloque, y no al revés, fue que parte del butadieno correspondiente al bloque al azar se encontraba vaporizado y resultaba problemático trasvasarlo rápida y completamente a través del tubo buzo. El tiempo de reacción promedio fue de 1hr 55 min.

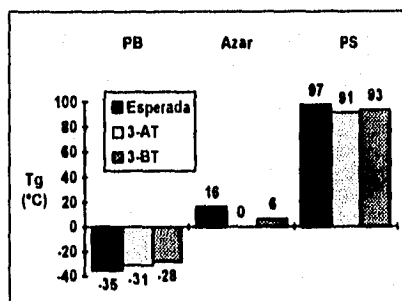


Figura 6.16.- Comparación de las Tg's obtenidas para el Tapered 3.

En la Figura 6.16 se puede observar que las Tg's experimentales son bastante cercanas a las esperadas, incluyendo la Tg^A, además de que la repetibilidad entre los valores experimentales es bastante buena.

Tapered 4.- La síntesis de este tipo de copolímero fue análoga a la de los copolímeros Tapered 3, es decir, mediante la formación de bloques "ideales", excepto que en este caso se comenzó la síntesis con la formación del bloque de PB, en vez del bloque de PS. Con esta variante, la microestructura del bloque de PB no se modificó, ya que el TMEDA se agregó posteriormente al reactor.

El tiempo de reacción promedio fue el mayor de todos los copolímeros tapered (2hr 5 min), seguido del obtenido en los copolímeros Tapered 3; esto se debió a que cada bloque se formó independientemente de los demás bloques.

La diferencia en los tiempos de reacción de los copolímeros Tapered 3 y 4 radica en la diferencia de reactividades del estireno y butadieno, esto es, es más difícil que reaccione el estireno que el butadieno para formar el tercer bloque. Este efecto se mostró en el perfil de temperatura de reacción observado en la formación del bloque de estireno, el cual fue un brinco pequeño y ancho comparado con los perfiles observados en los demás bloques. Los valores de M_n y Tg^S de 4-AT, indican que el tiempo de reacción dado para la formación del tercer bloque no fue suficiente debido al efecto anterior.

Como se puede ver en la Figura 6.17, las Tg's experimentales concuerdan aceptablemente con las esperadas, siendo la única excepción la Tg^A de 4-AT. Al igual que en los copolímeros Tapered 3, la repetibilidad de resultados fue buena.

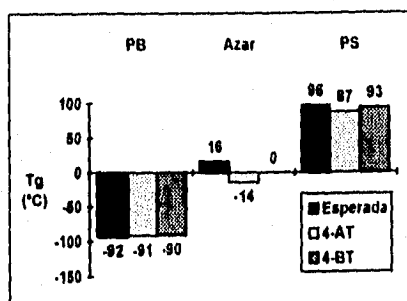


Figura 6.17.- Comparación de las Tg's obtenidas para el Tapered 4.

Tapered 5.- El método de síntesis de este tipo de copolímero es una combinación de los métodos de los copolímeros Tapered 1 y 2. El bloque de PS se formó primero durante los 1.5 min iniciales de la polimerización de estireno; después se agregó TMEDA para la formación del bloque al azar seguido de la adición del butadieno correspondiente a dicho bloque; a diferencia del método de los copolímeros Tapered 2, el butadieno se dosificó por adiciones sucesivas de la misma manera que el procedimiento de los copolímeros Tapered 1. Por último, se adicionó el butadieno correspondiente al tercer bloque. El tiempo de reacción promedio (1hr 10 min) fue similar al de los copolímeros Tapered 1.

En la Figura 6.18 se presentan los resultados obtenidos para estos copolímeros. Los corrimientos observados en dicha figura son considerablemente menores que los vistos en la Figura 6.14 (Tapered 1). Esto indica que debido a la presencia del TMEDA, después de las adiciones sucesivas de butadieno, quedó muy poco estireno que pudiera copolimerizar con el butadieno del tercer bloque.

Por otro lado, en la T_g^A se observaron valores cercanos a los esperados y buena repetibilidad, en comparación con los copolímeros Tapered 1 y 2. Sin embargo, en los termogramas correspondientes a estas muestras (Apéndice F), es claro que al igual que en los copolímeros Tapered 1, no existe una transición bien definida después de la T_g^B (5-BT y 5-CT); incluso, se podría considerar la existencia de al menos dos T_g 's adicionales o una T_g no homogénea entre la T_g^B y la T_g^S . Aunque en este caso en particular se puede pensar que la línea base en forma de escalera pudo ser producto del ruido, debe considerarse la posibilidad de una transición continua y, por lo tanto, un cambio continuo de la línea base, desde la fase PS hasta la fase PB. No obstante lo anterior, la T_g^A reportada es de la misma magnitud y claridad que la observada en otros copolímeros.

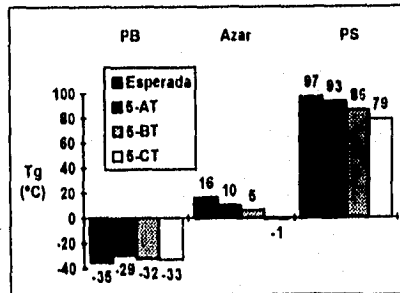


Figura 6.18.- Comparación de las T_g 's obtenidas para el Tapered 5.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ΔT_g y ΔC_p .

Los resultados de ΔT_g 's para los copolímeros tapered fueron semejantes a los obtenidos en los copolímeros en bloque, pero los ΔC_p 's variaron considerablemente: desde 0.166 a 0.68 J/g $^{\circ}$ K para la fase PS; desde 0.114 a 1.98 J/g $^{\circ}$ K para la fase PB y desde 0.21 a 0.81 J/g $^{\circ}$ K para la fase al azar. Esta falta de homogeneidad fue semejante a la reportada en los copolímeros en bloque.⁷

Comparación de métodos de síntesis de copolímeros tapered.

En la tabla 6.10 se hace una comparación entre los cinco métodos propuestos para la obtención de la estructura S-(SB)-B, desde los puntos de vista: tiempo de reacción, control y repetibilidad en las Tg's. El control es una medida de qué tan cercanos fueron los resultados experimentales respecto a los planeados, y una forma de determinarlo es estableciendo la diferencia promedio (en $^{\circ}$ C) entre las Tg's experimentales y las Tg's esperadas; no debe interpretarse que el término control implica que el seguimiento de este tipo de estructuras ya es bien conocido. La repetibilidad por su parte, se refiere a la reproducibilidad de los resultados, y se determina estableciendo la diferencia promedio (en $^{\circ}$ C) entre las Tg's experimentales. Debido a que estas comparaciones se hacen para cada fase del copolímero, se presentan tres resultados para cada copolímero.

Parte de las diferencias encontradas entre las Tg's experimentales y las esperadas, pueden deberse al tipo de estándares empleados para determinar el peso molecular y microestructura, al error implícito de los modelos empleados en las predicciones y a que la composición empleada fue la nominal. Por esto, la columna de control no debe considerarse definitiva.

Respecto a la formación del bloque al azar, se encontró que con las adiciones sucesivas de butadieno no se logra una clara definición de las fases, y como el procedimiento representa mayor dificultad en su realización, se presta a errores operacionales, y por tanto, a tener menor control sobre la estructura deseada. Es por esto, que se considera que el procedimiento más recomendable es el uso de TMEDA, ya que facilita la operación (adición simultánea de reactivos) y produce una mayor velocidad de reacción, todo lo cual permite tener menores tiempos de reacción, procesos más continuos y mejor control y repetibilidad.

Tabla 6.10.- Comparación de los métodos para obtener la estructura S-(SB)-B.

Tapered	Tiempo de Reacción	Control (°C) [T _{exp} - T ₀]			Repetibilidad (°C) [T _{exp} - T _{exp}]		
		PS	Azar	PB	PS	Azar	PB
1	1 hr 15 min	19	26	24	15	9	6
2	50 min	5	19	27	4	9	1
3	1 hr 55 min	5	11	6	2	6	3
4	2 hr 5 min	6	23	2	6	14	1
5	1 hr 10 min	11	11	4	9	7	3

En general, se puede decir que los métodos de bloques perfectos o "ideales" (Tapered 3 y 4) son en los que se tiene mejor control y repetibilidad, pero requieren mayores tiempos de reacción; adicionalmente, requieren del uso de dos reactores para poder neutralizar los venenos de los monómeros del segundo y tercer bloque (si se desea tener mejor control de la estructura del polímero). Estos métodos solo serían recomendables para la síntesis de copolímeros muy específicos en los que se requiriera un estricto control de la estructura (polímeros modelo).

Si la estructura deseada es un copolímero tapered con alto contenido de vinilos, de los tres posibles métodos (Tapered 2, 3 y 5), se considera que la mejor opción es el método del Tapered 2, ya que se logra buena repetibilidad en el menor tiempo de reacción y con mayor facilidad de operación, lo cual es recomendable a escala industrial. No obstante, con dicho procedimiento el control no fue del todo aceptable, y de requerirse una mejoría en este aspecto se sugiere una variante en la forma de adicionar al butadieno, la cual consiste en adicionar primero el volumen correspondiente al bloque al azar, dejar que se forme dicho bloque y posteriormente adicionar el resto del butadieno. Obviamente, con esta modificación el tiempo de reacción se incrementaría.

Si la estructura deseada requiere PB con bajo o medio contenido de vinilos, ninguno de los dos métodos propuestos sería adecuado a nivel industrial (Tapered 1 y 4) por los inconvenientes ya mencionados para las adiciones sucesivas y para los bloques perfectos. Una alternativa sería un método semejante al del Tapered 2 pero empleando un aleatorizante que no incremente en gran medida el contenido de vinilos, como son los butóxidos de metales alcalinos.^{24,25,26}

VII. CONCLUSIONES

- La temperatura de transición vítrea (T_g) es una propiedad característica de los polímeros que refleja de manera general sus características estructurales tales como: el peso molecular en el caso del poliestireno, la microestructura en el caso del polibutadieno, el tipo de arreglo de los monómeros en la cadena (bloques o al azar) en el caso de los copolímeros, y la composición en el caso de copolímeros al azar.
- La T_g del poliestireno sólo es función del peso molecular; conforme éste aumenta la T_g lo hace también, pero para pesos moleculares mayores de 85,000 g/gmol, la T_g se vuelve independiente de éste y tiende a un valor de 100°C.
- La T_g del polibutadieno depende principalmente de la composición de su microestructura. A mayor contenido de vinilos en la microestructura, se tienen mayores valores de T_g .
- Los copolímeros en bloques de estireno-butadieno presentan dos T_g 's, lo cual indica la presencia de dos fases incompatibles, la del poliestireno y la del polibutadieno. Adicionalmente, se puede presentar una T_g intermedia a las anteriores, la cual representa una zona de transición de composición aleatoria entre ambas fases. A este efecto se le conoce como "límite de fase", y consiste en el mezclado de las fases en su interfase, es decir, en el agrandamiento de la interfase. La presencia de una tercera T_g , indica que se tiene una estructura fuera del equilibrio, posiblemente originada durante la precipitación y/o secado del polímero.
- En los copolímeros en bloques, la T_g de la fase PS presenta valores menores que homopoliestirenos del mismo peso molecular, y la T_g de la fase PB presenta valores superiores que homopolibutadienos con la misma microestructura. Los corrimientos en los valores de las T_g 's se explican por un "mezclado en fase", es decir, la presencia de trazas de PB en la fase PS y viceversa.
- El efecto "mezclado en fase" se ve favorecido: en copolímeros en bloques "no ideales" (aquellos que se producen via la copolimerización simultánea de los monómeros); cuando se incrementa el número de bloques en copolímeros en bloques "ideales"; cuando disminuye el peso molecular del polímero y/o cuando la composición global de alguna de

las fases es menor del 25%. En este último caso, se presenta un problema adicional, que es la pérdida de sensibilidad del método de DSC en la detección de las Tg's, particularmente la del material que está en menor proporción.

- El orden de formación de los bloques no afecta los valores de las Tg's en los copolímeros en bloque del tipo "ideal".
- No se encontró evidencia de efecto alguno del grado de acoplamiento sobre la Tg de homopolímeros y copolímeros.
- Los copolímeros al azar presentan una sola Tg cuyo valor es intermedio a las Tg's del poliestireno y del polibutadieno, lo cual indica la presencia de una sola fase homogénea; su valor depende de la composición y características de las fases que la componen. Para la formación de bloques al azar es recomendable el uso de aleatorizantes como el TMEDA.
- Manejando los parámetros principales de la polimerización aniónica en solución de butadieno y estireno, es posible obtener copolímeros con valores específicos de Tg's.
- Los métodos de síntesis de copolímeros en bloques que involucran la formación de bloques perfectos o "ideales" son los que permiten mejor control y repetibilidad de las estructuras, aunque involucran los mayores tiempos de reacción. Por su parte, los métodos que involucran la copolimerización simultánea de monómeros, pueden resultar más adecuados en aquellos casos en que no sea tan estricto el control de la estructura del polímero.
- La sensibilidad de detección de Tg's mediante DSC se puede mejorar aumentando la cantidad de muestra empleada para el análisis y/o aumentando la velocidad de barrido. Para mejorar la claridad en los termogramas se recomienda preparar la muestra en panel semihermético.

BIBLIOGRAFIA

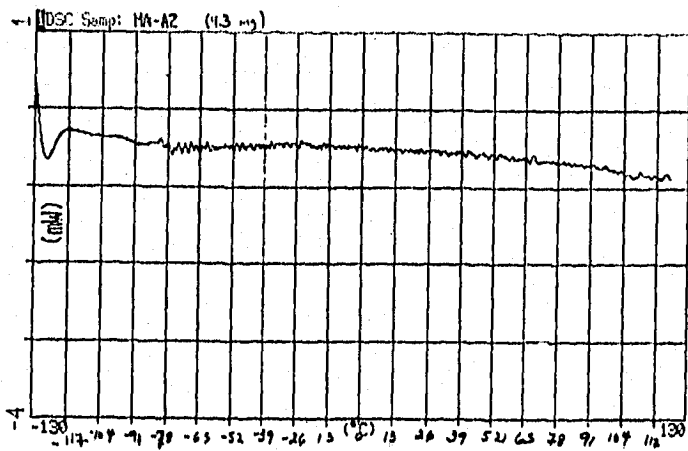
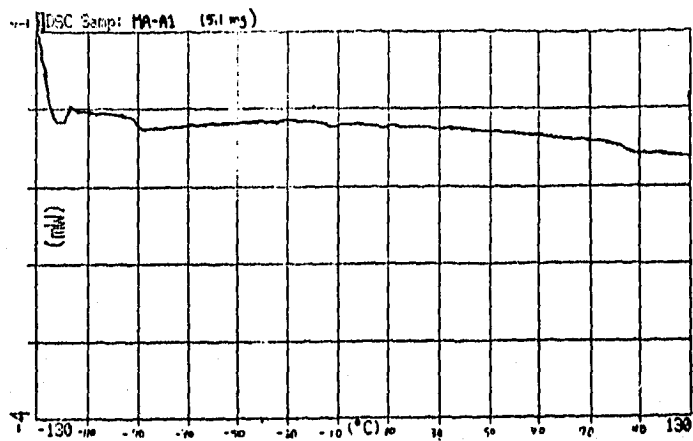
- 1.- Allcock, H.R. and F.W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry"
2da. ed., Prentice Hall, Nueva York, 1990, p. 1-12, 420-441.
- 2.- Meares, P., "Polymers: Structure and Bulk Properties"
1ra. ed., Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1965, p. 237-275.
- 3.- Wendlant, W.W., "Thermal Methods of Analysis"
2da. ed., John Wiley & Sons, Nueva York., 1974, p. 134-201, 251-318.
- 4.- McKenzie, R.C., "Differential Thermal Analysis" Vol. 1
1ra. ed., Academic Press, Londres, 1982, p. 3-16, 101-122.
- 5.- Krause, S. and Z-h. Lu, *J. Polym. Sci.*, **19**, 1925-28, (1981).
- 6.- Kraus, G and C. Childers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1581-91, (1967).
- 7.- Krause, S., Z-h. Lu and M. Iskandar, *Macromolecules*, **15**, 1076-82, (1982).
- 8.- Paul, D.R. and L.H. Sperling (eds.), "Multicomponent Polymer Materials"
ACS Symp. Ser. 211, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1986, p. 127-138.
- 9.- Krause, S., M. Iskandar and M. Iqbal, *Macromolecules*, **15**, 105-11, (1982).
- 10.- Meyer, G. and J. Widmaier, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 389-98, (1982).
- 11.- Bond, R., G. Morton and L.H. Krol, *Polymer*, **25**, 132-140, (1984).
- 12.- Lemstra P.J. and L.A. Kleintjenz, "Integration of Fundamental Polymer Science
and Technology", No. 4, 2da. ed., Elsevier Applied Science, Londres, 1990,
p. 54-59.
- 13.- Billmeyer, F.W., "Textbook of Polymer Science"
3ra. ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1984, p. 3-27, 126-134.
- 14.- Stevens, M.P., "Polymer Chemistry: An Introduction"
2da. ed., Oxord University Press, New York, 1990, 636 p.

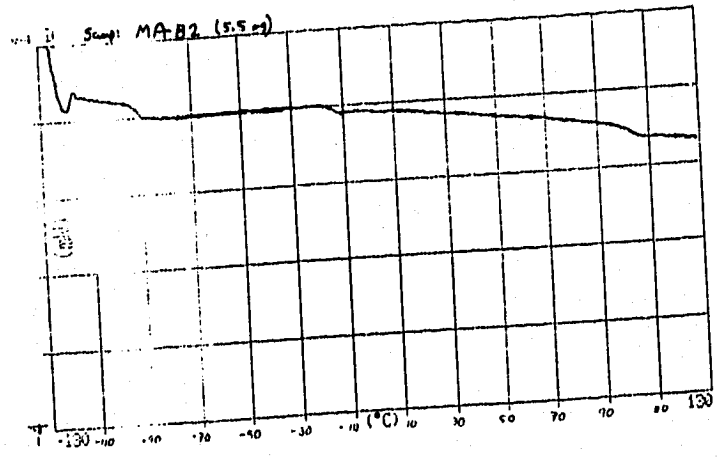
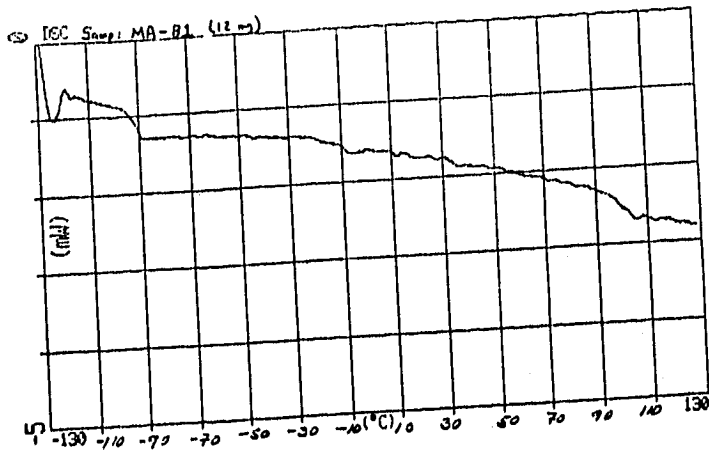
- 15.- Cowie, J.M.G., "Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials"
2da. ed., Chapman and Hall, Nueva York, 1991, 433 p.
- 16.- Hashimoto, T. et al, *Macromolecules*, **16**, 648-57, (1983).
- 17.- Grubisic, Z., P. Rempp and H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, **B5**, 753, (1967).
- 18.- Mark, H.F. et al, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Vol. 3
2da. ed., Wiley-Interscience, Nueva York, 1990, p. 274-288.
- 19.- Ref. 18, Vol. 2, p. 1-43, 550-568.
- 20.- Schildknecht C.E. (ed.), "Polimerization Processes" Vol. XXIX
Ira. ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1977, p. 251-305.
- 21.- Allport, D.C. and W.H. Janes, "Block Copolymers"
Ira. ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1975, p. 62-104.
- 22.- Antkowiak, T.A. et al, *J. Polym. Sci.*, A-1, **10**, 1319-1334, (1972).
- 23.- Escobar, V.A., "Síntesis de polibutadienos y copolímeros butadieno-estireno con
microestructura controlada", Tesis, FES Cuautitlán, UNAM, 1992.
- 24.- Brydson, J.A. "Rubbery materials and their compounds"
Ira. ed., Elsevier Applied Science, Nueva York, 1988, p. 99-114.
- 25.- Haward R.N., "Developments in polymerization - 1"
Ira. ed., Applied Science Publishers, Londres, 1979, p. 25-39.
- 26.- Hsieh, H.L., *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 533, (1970).
- 27.- Ref. 18, Vol. 12, p. 504-515.
- 28.- Ref. 18, Vol. 7, p. 531-544.
- 29.- Jenkins, A.D. (ed.), "Polymer Science" Vol. 1
Ira. ed., North-Holland Publishing Company, Londres, 1972, p. 193-249.
- 30.- Gibbs, J.H. and E.A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373, (1958).
- 31.- Fox, T.G. and P.J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581, (1950).
- 32.- Ref. 18, Supp. Vol. p. 690-711.

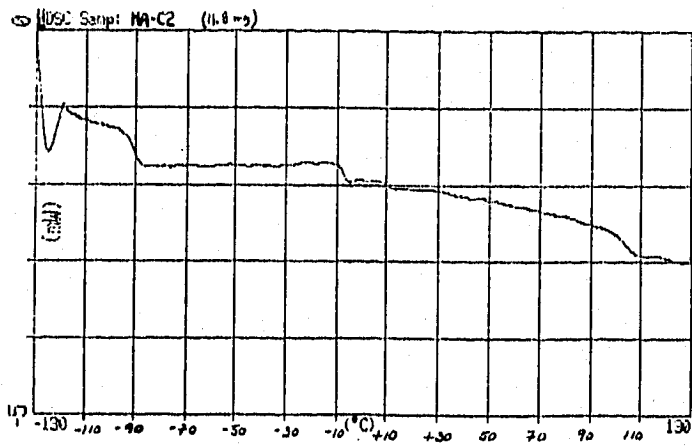
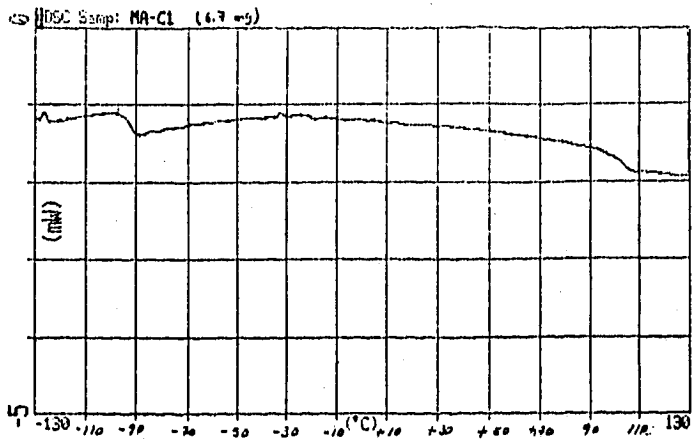
- 33.- Guevara, S.G., "Cuantificación de venenos en ciclohexano y venenos totales en la polimerización de butadieno a nivel laboratorio", I.N.S.A., Doc. Int. LI 045-89.
- 34.- Ref. 18, Vol. 16, p. 106-110.
- 35.- Fox, T.G. and P.J. Flory, *J. Polymer Sci.*, **14**, 315, (1954).
- 36.- Ueberreiter, K. and G.J. Kanig, *J. Colloid Sci.*, **7**, 569, (1952).
- 37.- Turi, E.A. "Thermal Characterization of Polymeric Materials"
Ira. ed., Academic Press, Londres, 1987, p. 245-268.
- 38.- Ref. 18, Vol. 2, p. 379-415.
- 39.- Dawkins, J.V., "Developments in Polymer Characterization - 1"
Ira. ed., Applied Science Publishers, Londres, 1978, p. 363-408.
- 40.- Slonimskii, G.L., *J. Polymer Sci.*, **30**, 625, (1958).
- 41.- Hughes, L.J. and G.L. Brown, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 580, (1961).
- 42.- Kroschwitz, J.I., "Polymers: High Performance Polymers and Composites"
Ira. ed., John Wiley and Sons, Nueva York, 1991, p. 65-82.
- 43.- Ref. 18, Vol. 16, p. 786-790.

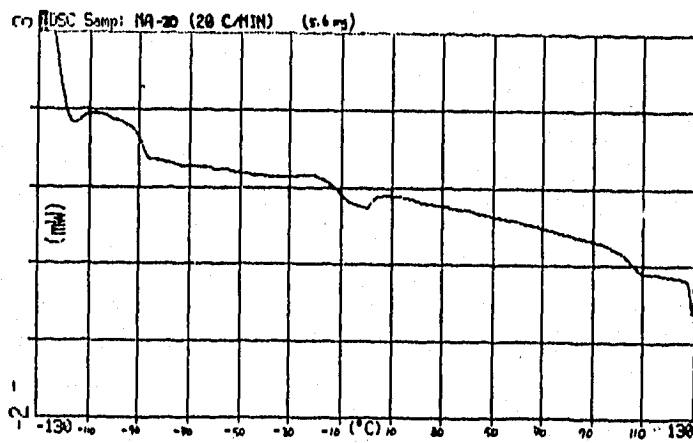
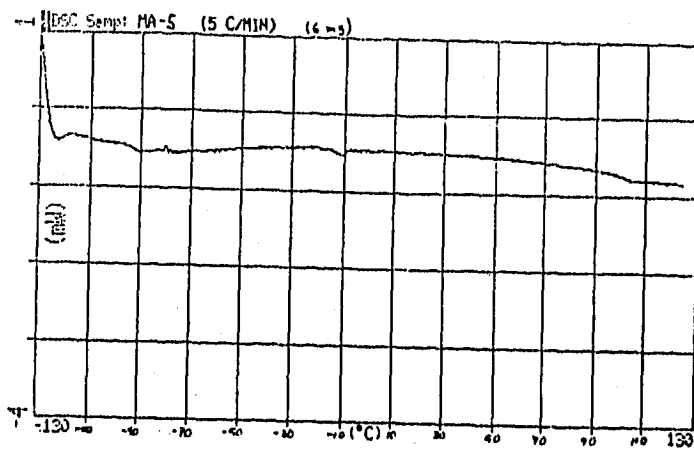
APENDICE A

TERMOGRAMAS METODO ANALITICO DE DSC









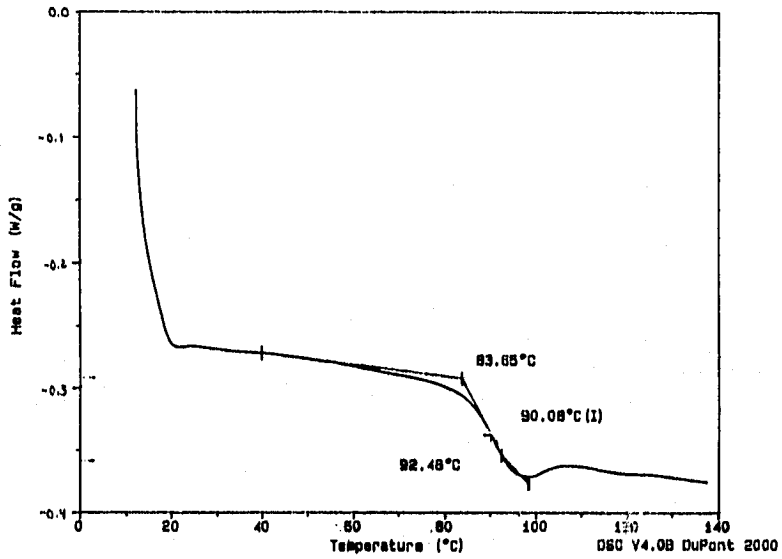
APENDICE B

TERMOGRAMAS POLIESTIRENO

Sample: EXP D-117
Size: 9.0000 mg
Method: JLG
Comment: DETERMINACION DE LA Tg

DSC

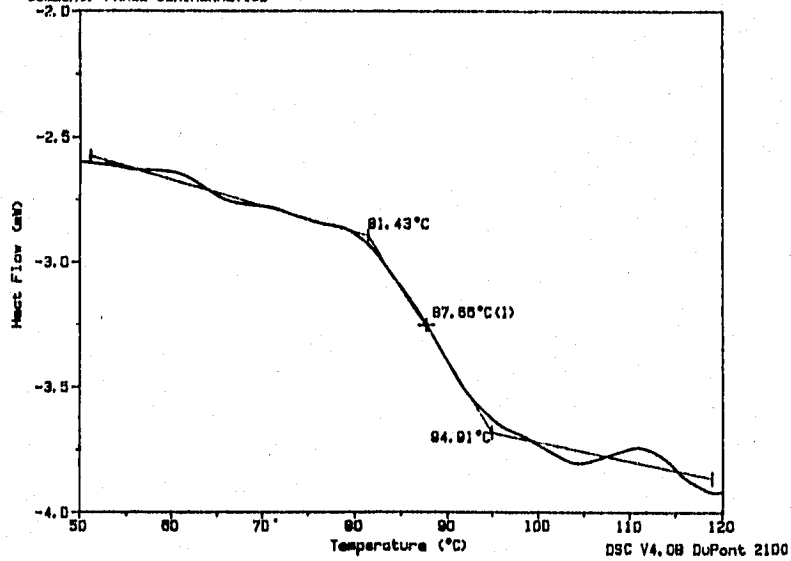
File: R616.002
Operator: PSMH
Run Date: 6-Apr-95 14:46



Sample: S-10 T
Size: 16.1 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

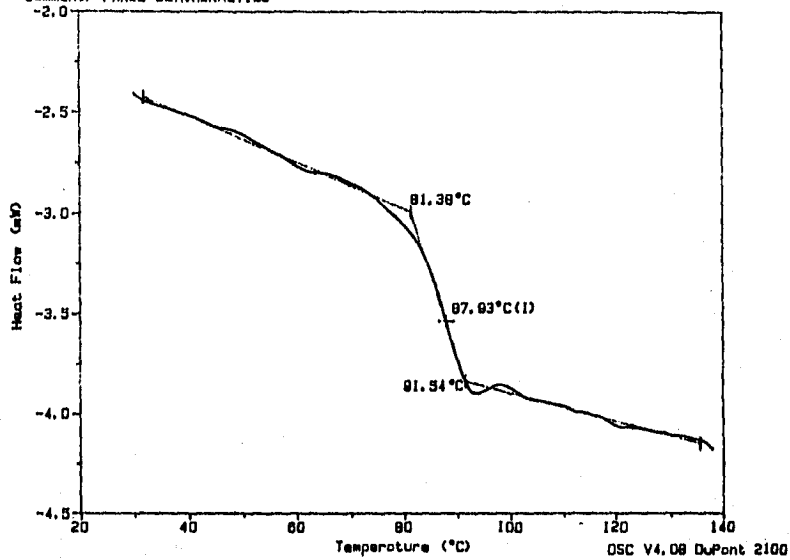
File: A. EDUARDO, 637
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 24-Apr-95 15:34



Sample: B-12RT
Size: 15.6 mg
Method: EDUARDO
Comments: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

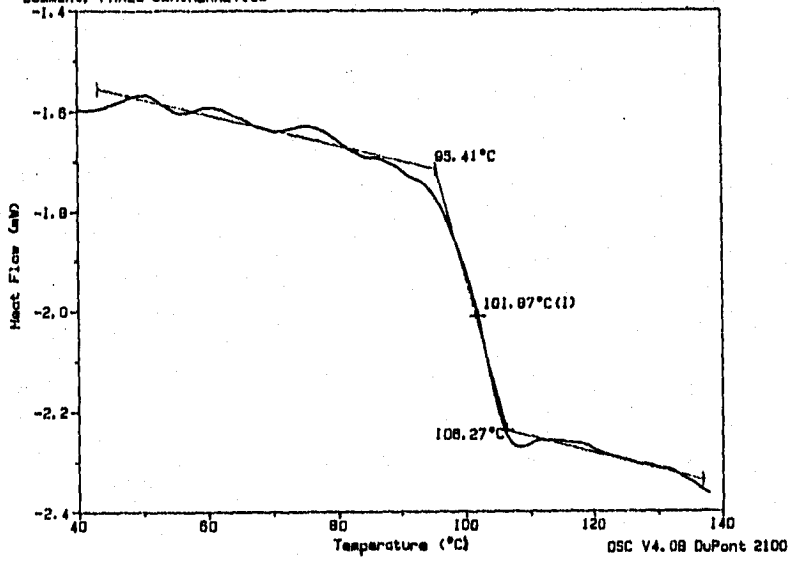
File: A:EDUARDO.070
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 18-May-95 00:33



Sample: S-50T
Size: 1.0 mg
Method: EDUARDO
Comments: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

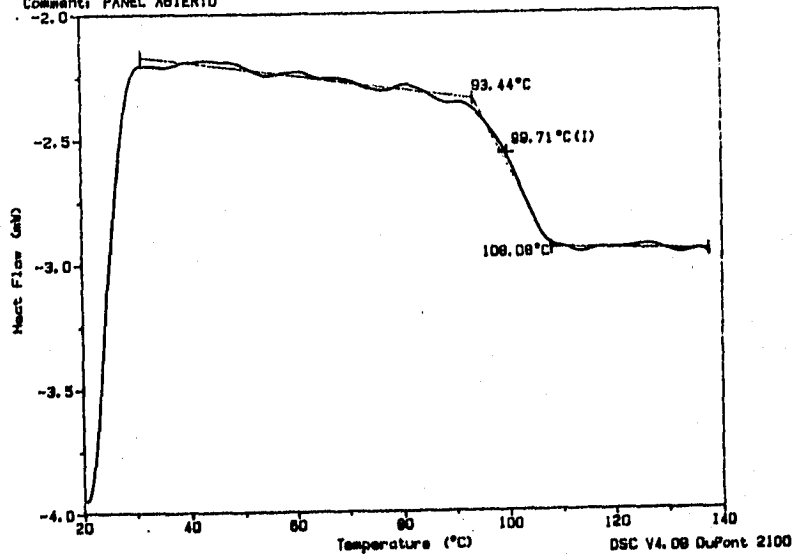
File: A:EDUARDO.050
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 9-May-95 11:50



Sample: S-70T
Size: 11.8 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

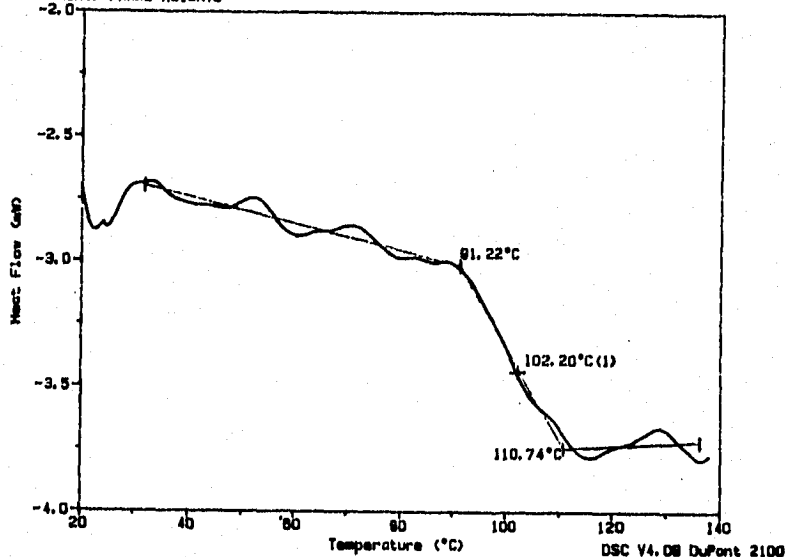
File: A: EDUARDO.717
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 30-Jun-95 08:23



Sample: S-100T
Size: 13.5 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A: EDUARDO.715
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 30-Jun-95 07:48



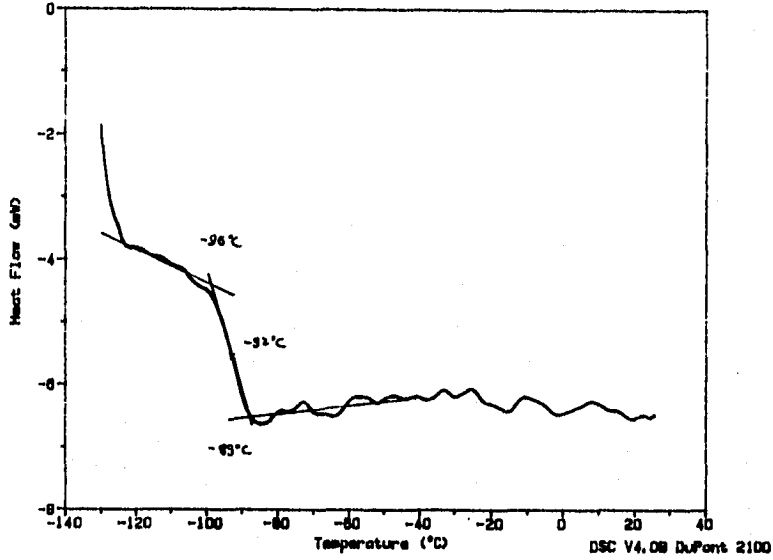
APENDICE C

TERMOGRAMAS POLIBUTADIENO

Sample: B-9 POLIBUTADIENO Mn = 20 000
Size: 23.5 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

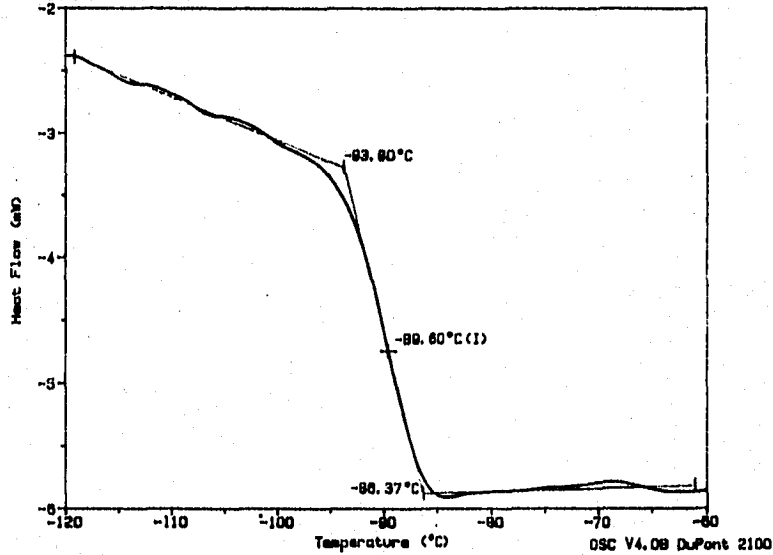
File: A:EDUARDO.083
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 14-Aug-85 08:05



Sample: B-10
Size: 21.9 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

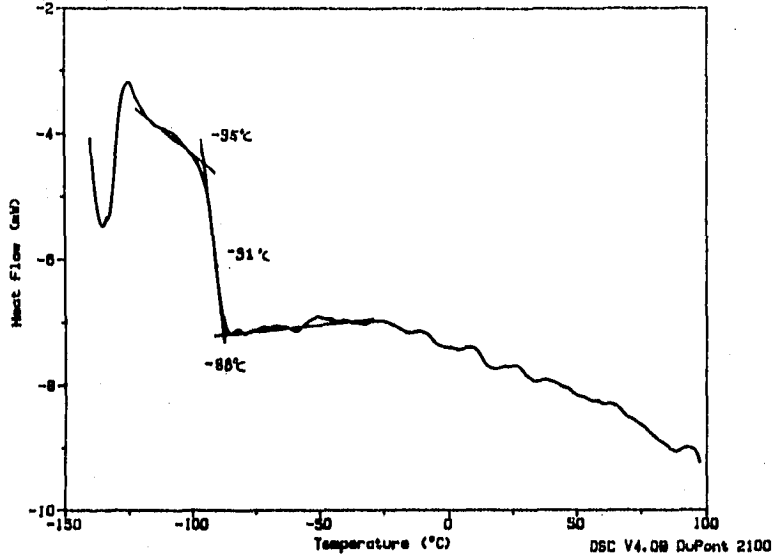
File: A:EDUARDO.214
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 11-Jul-84 08:35



Sample: B-10R
Size: 12.3 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

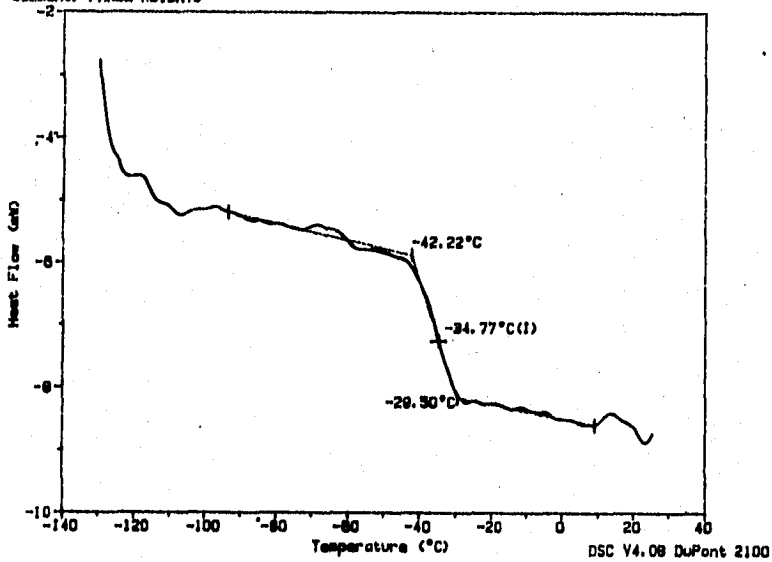
File: A: EDUARDO.405
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 22-Sep-84 05:07



Sample: B-21 POLIBUTADIENO Mn= 20 000
Size: 25.0 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A: EDUARDO.085
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 14-Aug-85 00:35

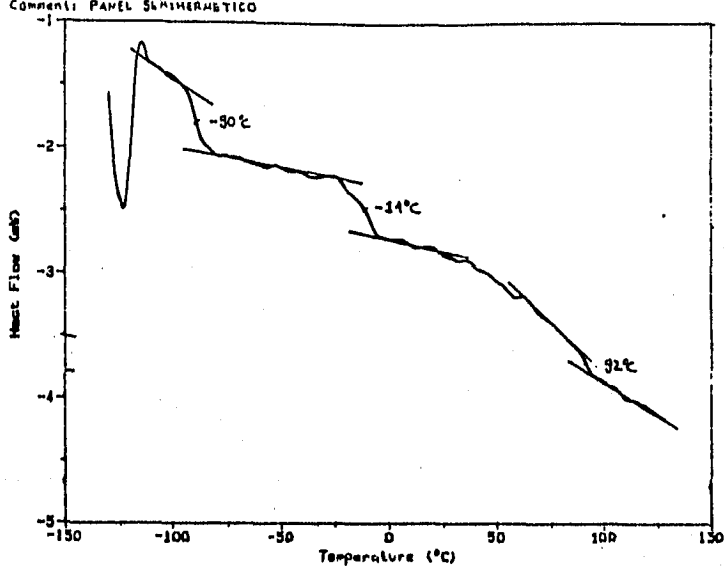


APENDICE D

TERMOGRAMAS COPOLIMEROS EN BLOQUE

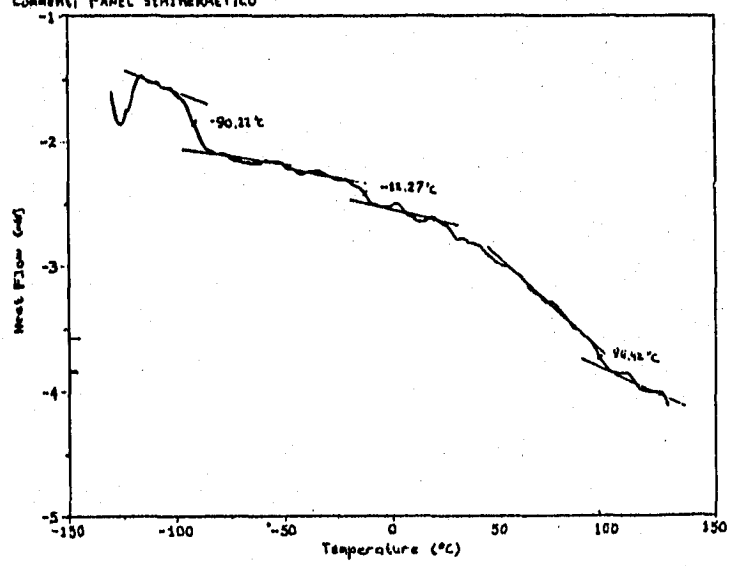
Sample: B-27T
Size: 11.6 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC File: A: Eduardo. 570



Sample: B-28T
Size: 9.8 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

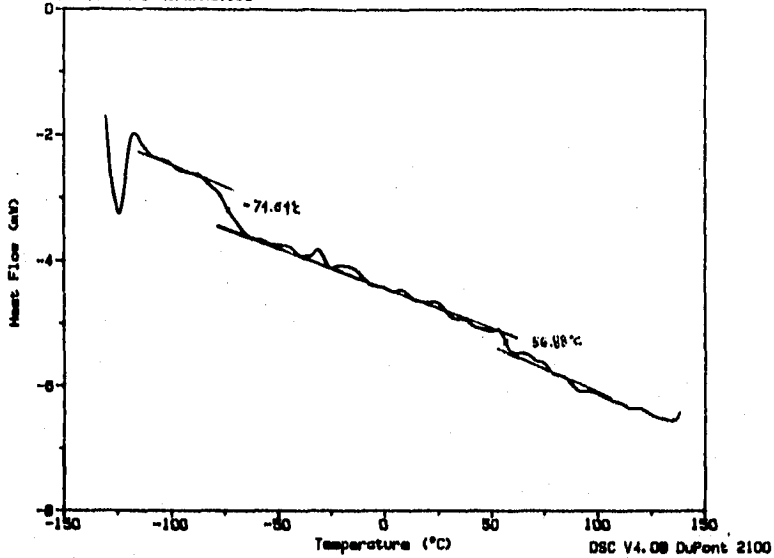
DSC File: A: Eduardo. 572
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 8-Mar-95 01:21



Sample: B-28 T
Size: 22.2 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

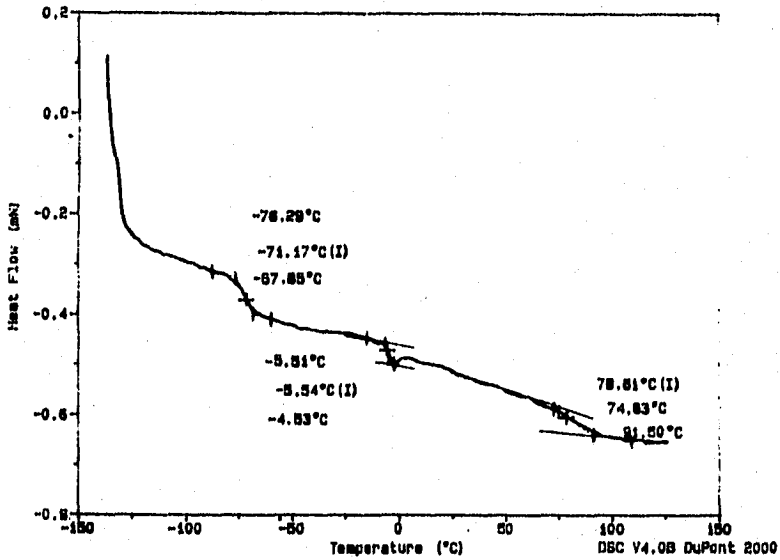
File: A: EDUARDO.041
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 24-Apr-95 18:07



Sample: C-AT
Size: 19.5000 mg
Method: JLB
Comment: DETERMINACION DE Tg

DSC

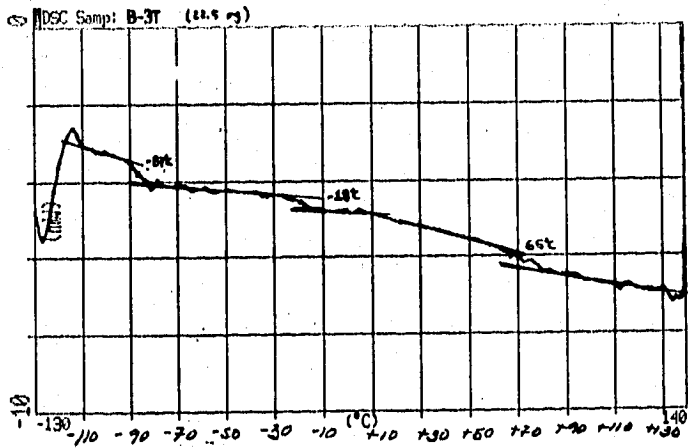
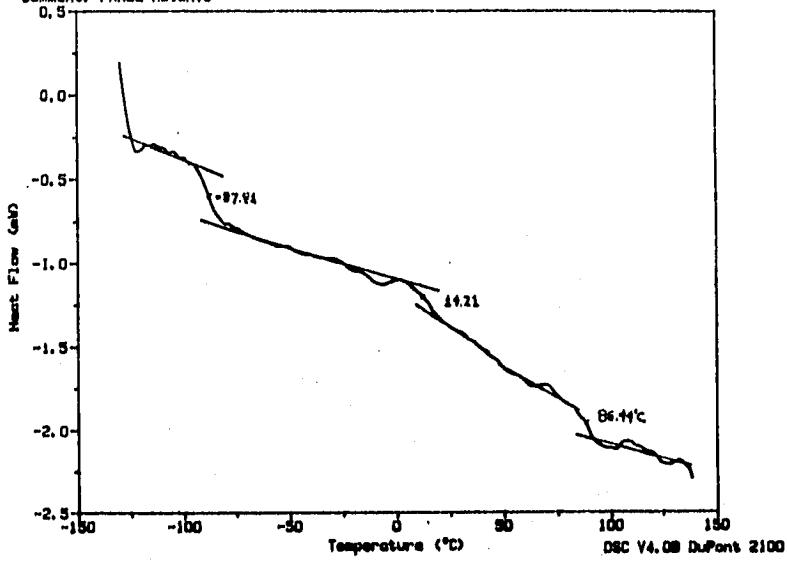
File: R441A.002
Operator: PSM
Run Date: 27-Apr-95 17:50

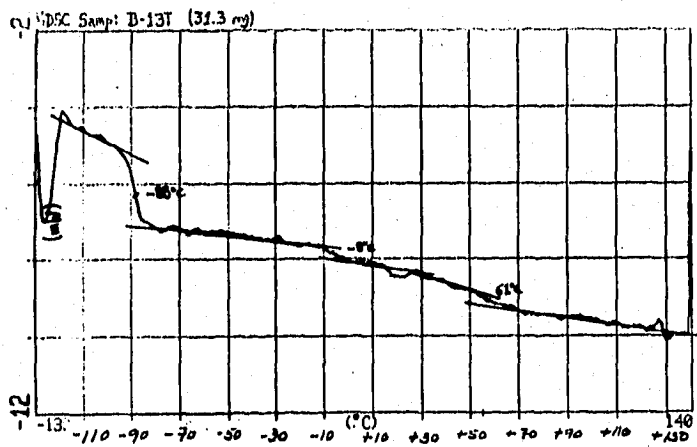
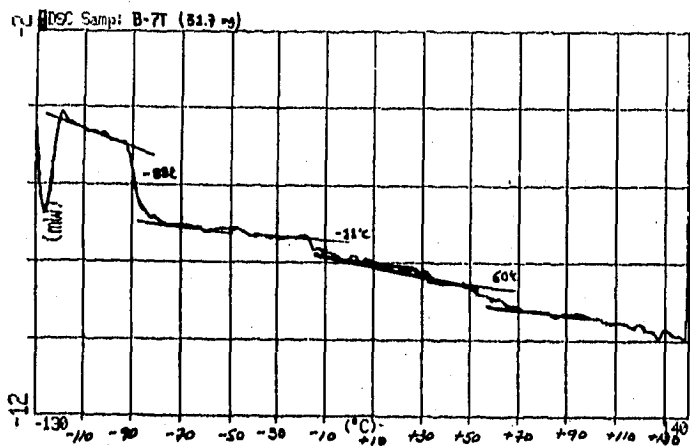


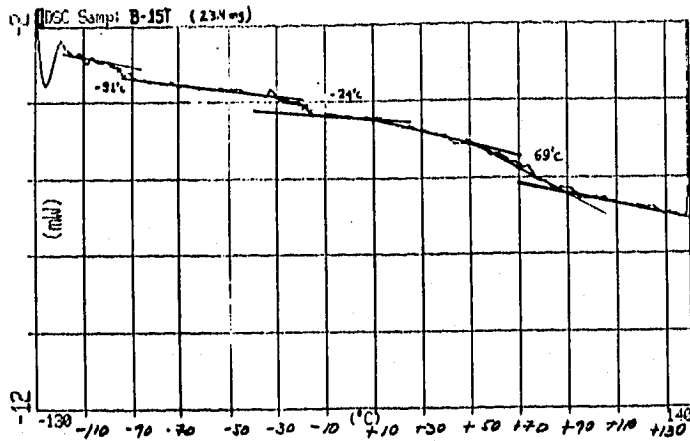
Sample: B-2RT
Size: 9.7 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: A:EDUARDO.403
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 21-Sep-04 07:01



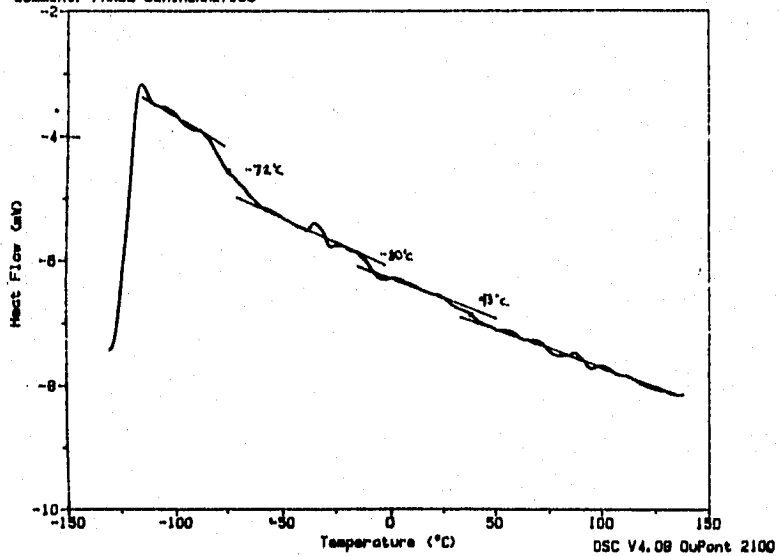




Sample: B-17T
 Size: 27.2 mg
 Method: EDUARDO
 Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

File: A:EDUARDO.664
 Operator: LUZ MARIA RUIZ
 Run Date: 18-May-83 08:11



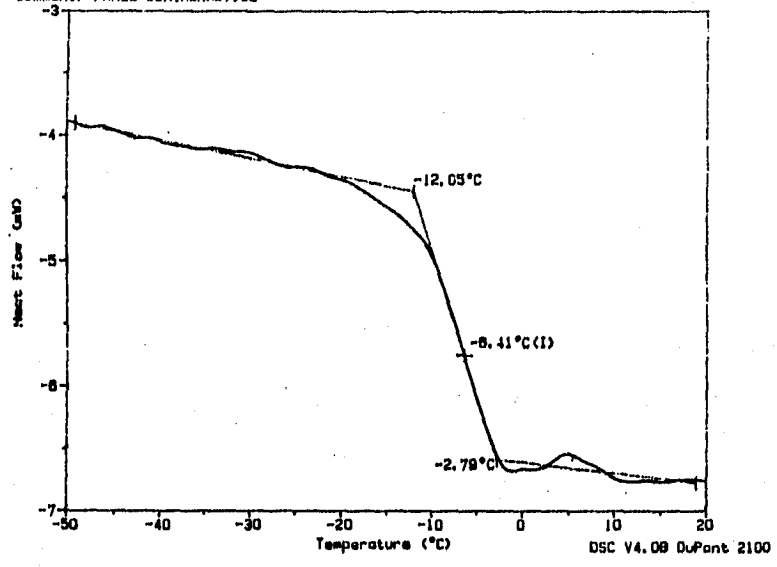
APENDICE E

TERMOGRAMAS COPOLIMEROS AL AZAR

Sample: B-19T
Size: 26.7 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

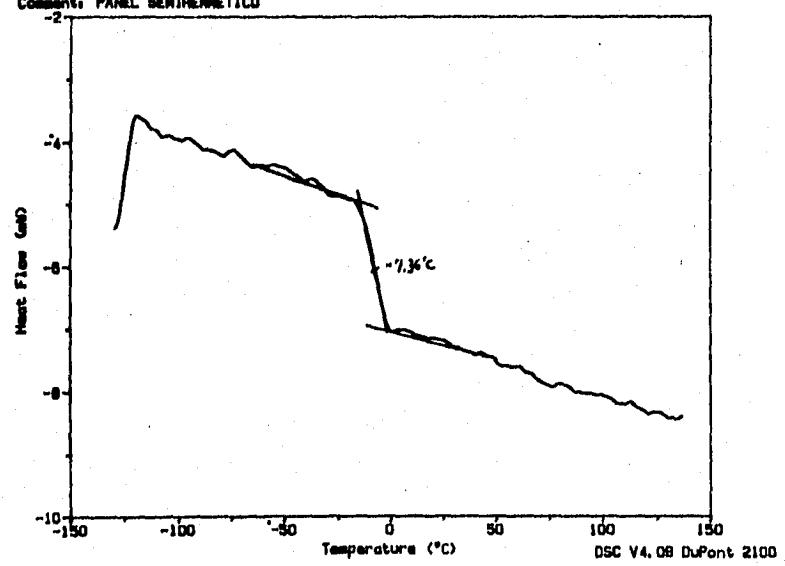
File: A:EDUARDO.666
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 18-May-95 11:17



Sample: B-20T
Size: 25.1 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

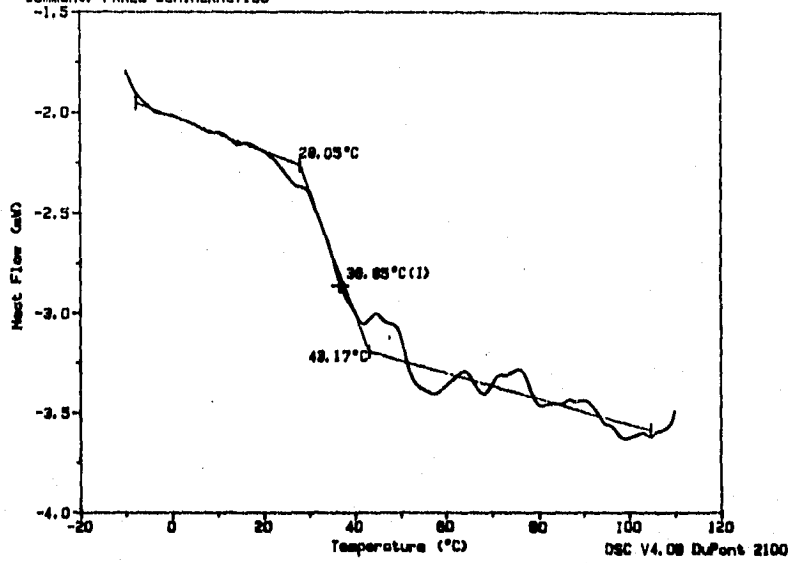
File: A:EDUARDO.708
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 29-Jun-95 07:18



Sample: B-30T
Size: 11.5 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

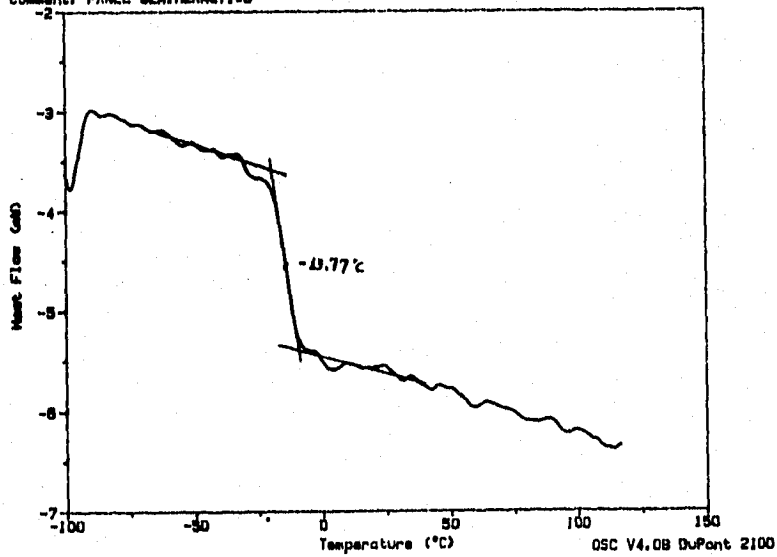
File: A: EDUARDO.D84
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 28-Aug-93 07:26



Sample: B-317
Size: 9.8 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

File: A: EDUARDO.D86
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 28-Aug-93 04:54



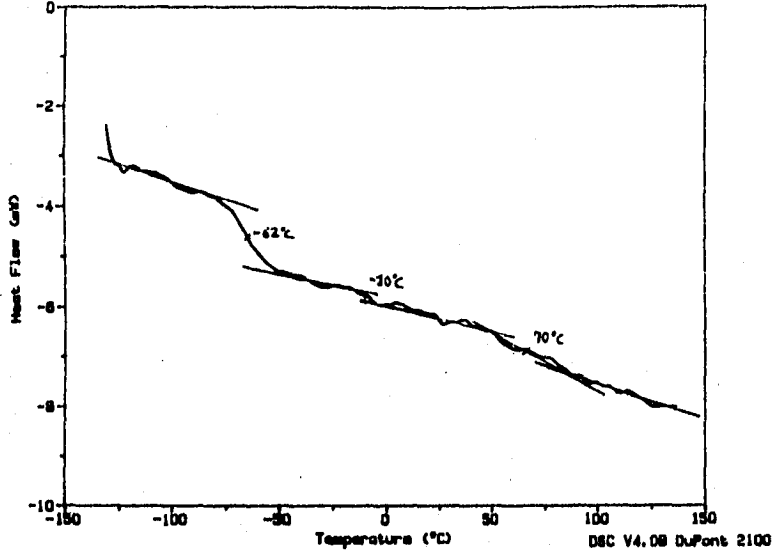
APENDICE F

TERMOGRAMAS COPOLIMEROS TAPERED

Sample: 1-AT SBR "TAPERED" 50X St
Size: 23.5 mg
Method: EDUARDO
Comments: PANEL SEMIHERMETICO M=100 000

DSC

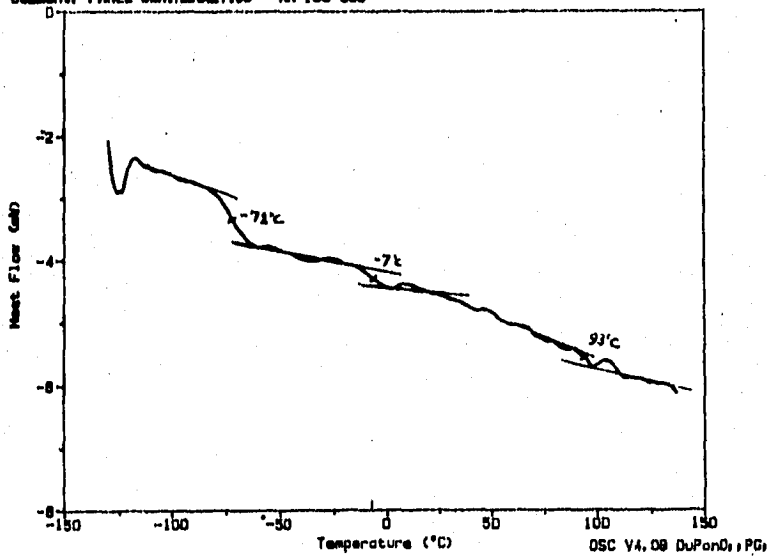
File: A:EDUARDO.087
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 18-Aug-95 07:31



Sample: 1-BT-SBR TAPERED 50X St
Size: 20.0000 mg
Method: EDUARDO
Comments: PANEL SEMIHERMETICO M=100 000

DSC

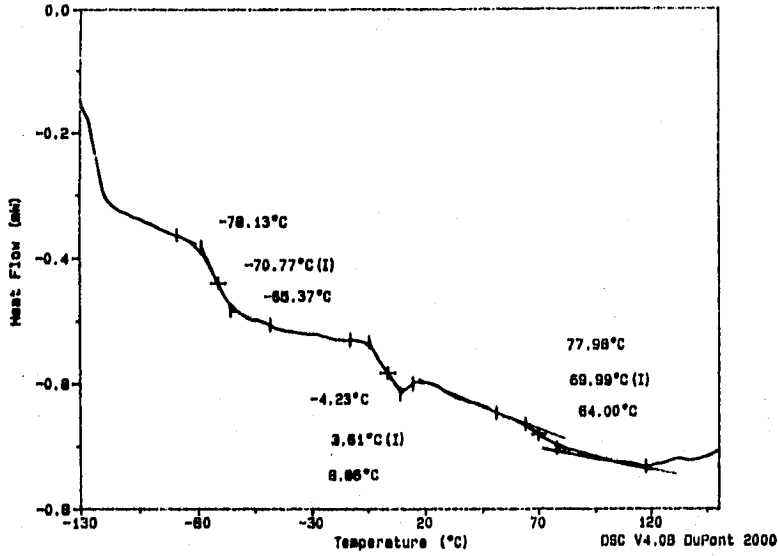
File: A:EDUARDO.088
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 29-Aug-95 08:51



Sample: EXP 1-CT
Size: 20.4000 mg
Method: JLG
Comment: DETERMINACION DE Tg

DSC

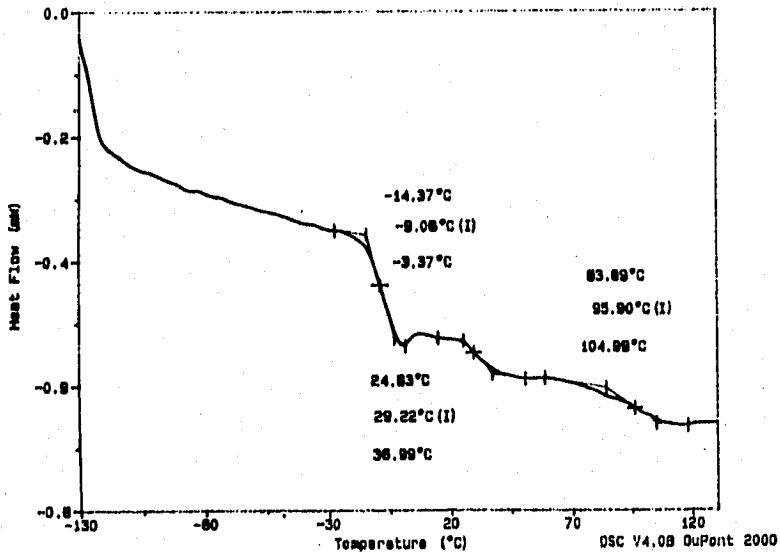
File: R480.002
Operator: PSH
Run Date: 26-Apr-95 12:39



Sample: EXP 2-AT
Size: 18.5000 mg
Method: JLG
Comment: DETERMINACION DE Tg

DSC

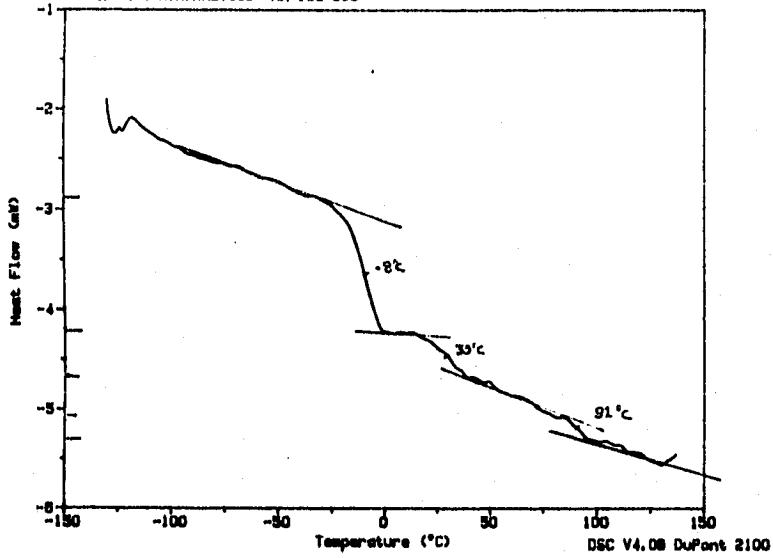
File: R482.006
Operator: PSH
Run Date: 27-Apr-95 11:52



Sample: 2-BT SBR "TAPERED" 50X St
Size: .179.0 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO Mn 100 000

DSC

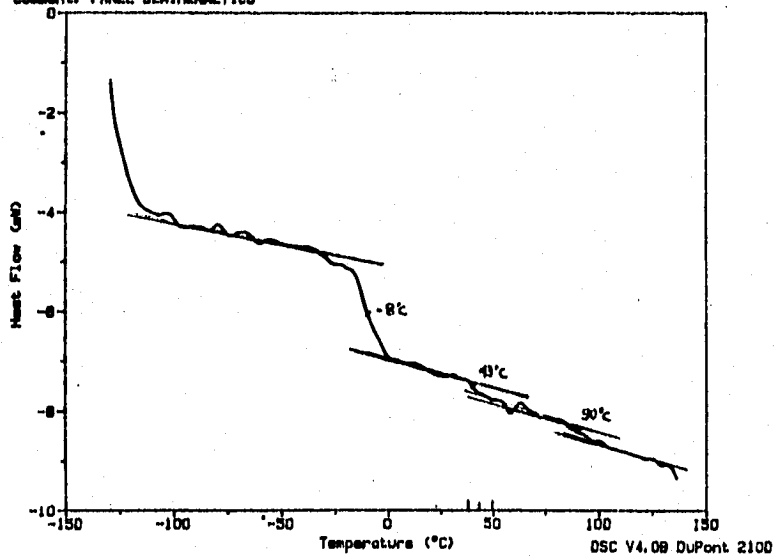
File: A:EDUARDO.068
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 16-Aug-93 08:25

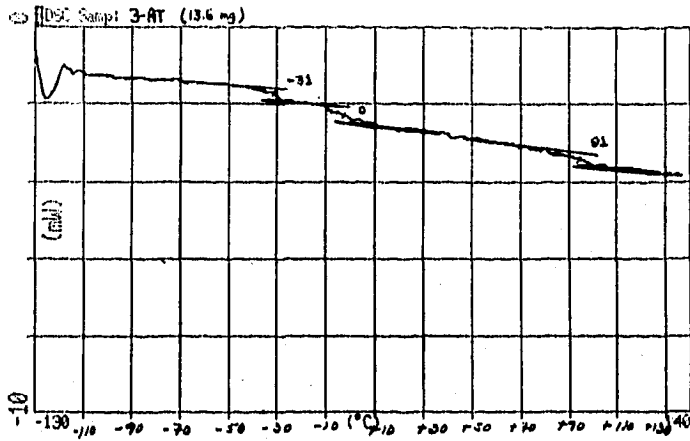


Sample: 2-CT SBR "TAPERED" 50X St
Size: 28.5 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICO

DSC

File: A:EDUARDO.078
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 22-Aug-93 05:25

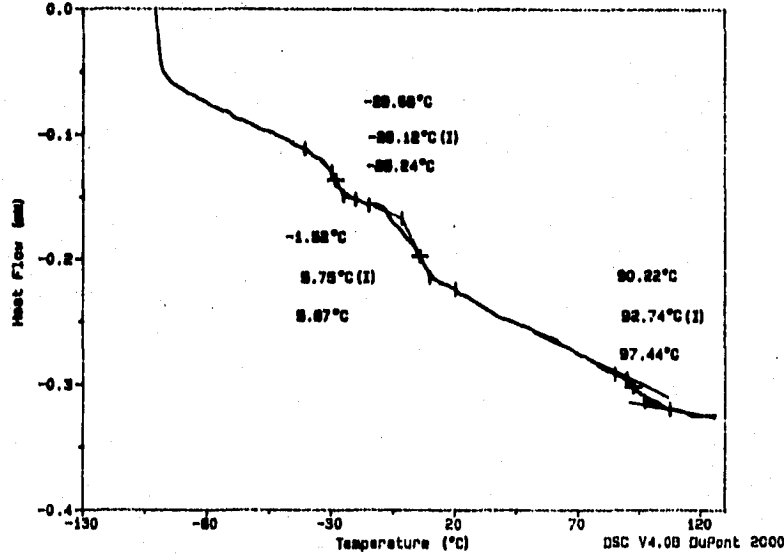




Sample: EXP 3-AT
 Size: 20.9000 mg
 Method: JLG
 Comment: DETERMINACION DE Tg

DSC

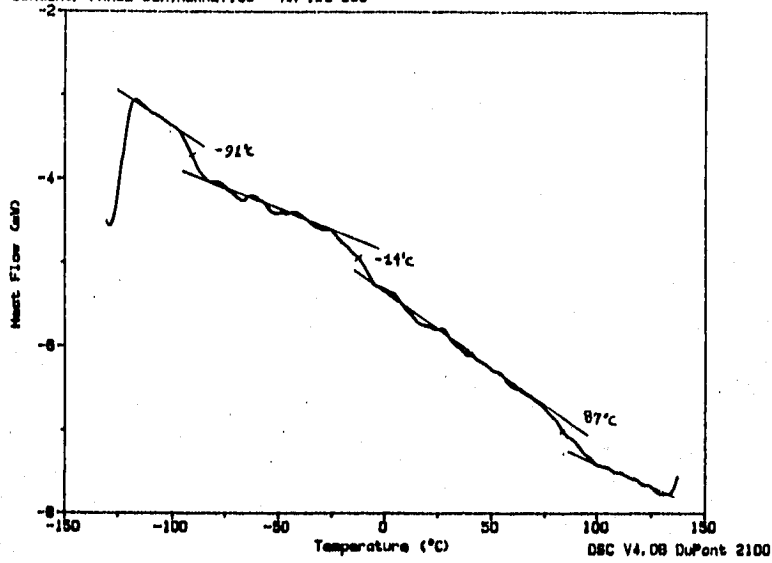
File: R483.009
 Operator: PSM
 Run Date: 27-Apr-95 20:53



Sample: 4-AT-SBR TAPERED SOX St
 Size: 21.0 mg
 Method: EDUARDO
 Comment: PANEL SEMIHERMETICO Wn=100 000

DSC

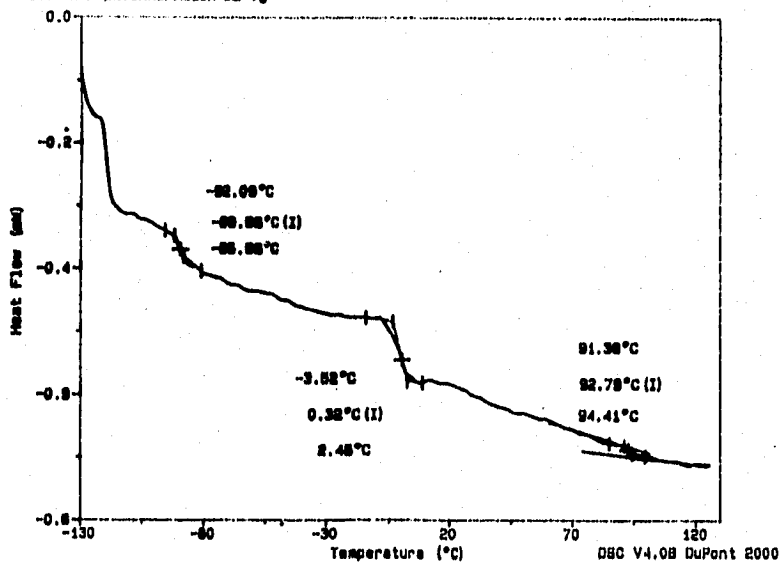
File: A: EDUARDO.090
 Operator: LUZ MARIA RUIZ
 Run Date: 30-Aug-95 04:09



Sample: EXP 4-BT
 Size: 19.5000 mg
 Method: JLS
 Comment: DETERMINACION DE Tg

DSC

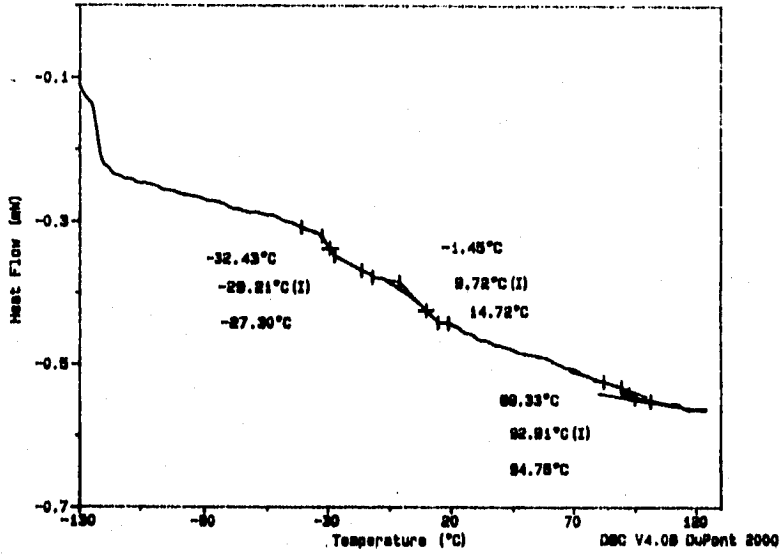
File: R484.003
 Operator: PSM
 Run Date: 27-Apr-95 15:11



Sample: EXP B-AT
 Size: 14.6000 mg
 Method: JLG
 Comment: DETERMINACION DE LA Tg

DSC

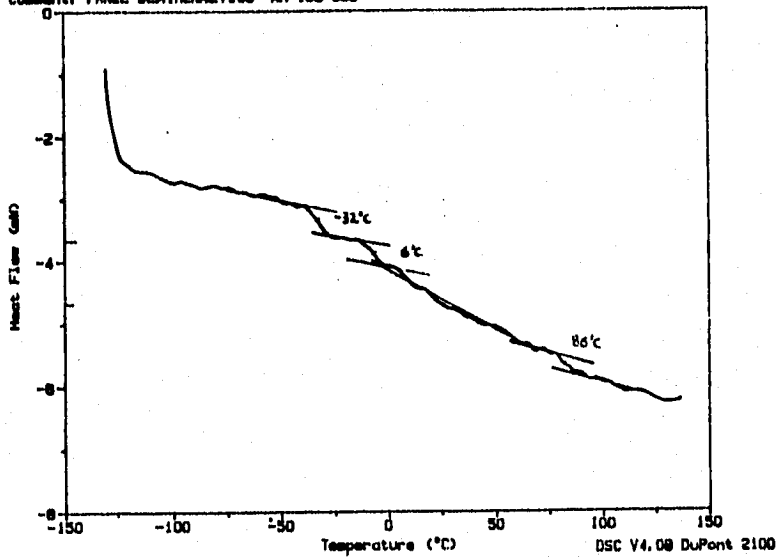
File: R485.004
 Operator: PSHM
 Run Date: 18-Apr-95 11:18



Sample: S-BY SBR "TAPERED" 50X St
 Size: 78.5 mg
 Method: EDUARDO
 Comment: PAMEL SEMIHERMETICO Nr 100 000

DSC

File: A: EDUARDO.071
 Operator: LUZ MARIA RUIZ
 Run Date: 17-Aug-95 07:38



Sample: S-CT SBR "TAPERED" 50X St
Size: 75.0 mg
Method: EDUARDO
Comment: PANEL SEMIHERMETICD Mn= 100 00

DSC

File: A: EDUARDO, 079
Operator: LUZ MARIA RUIZ
Run Date: 22-Aug-85 07:54

