

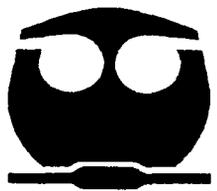


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLIMEROS N-FENILMALEIMIDA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
JORGE GODÍNEZ SÁCHEZ



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F.

2002

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

Vocal: ENRIQUE SALDIVAR GUERRA

Secretario: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

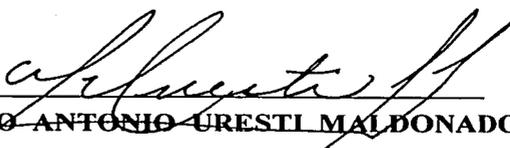
1er. Suplente: RAFAEL HERRERA NAJERA

2do. Suplente: EDUARDO VIVALDO LIMA

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Polímeros, Facultad de Química Edificio "E" UNAM.

Asesor del tema:


M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO.

Sustentante:


JORGE GODÍNEZ SÁNCHEZ

A mis padres por darme la vida, apoyarnos a mis hermanas y a mí incondicionalmente y porque sé que siempre estarán con nosotros en las buenas y en las malas.

A Rossi y Araceli mis hermanitas.

A toda mi familia.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por formarme como profesional.

Al M. En C. Marco A. Uresti M.

Por la dirección de esta tesis y por el gran apoyo brindado en mi formación.

A la Q. Marisela Gutiérrez Franco.

Por la ayuda prestada en los espectros de Infrarrojo.

Al Dr. Rafael Herrera Najera.

Por su ayuda en la obtención de los termogramas.

Al doctor Enrique Saldivar Y el M. Carlos Guzmán

Por la colaboración y correcciones de esta tesis.

A Enrique, Alberto, Gilberto y en general a los compañeros del laboratorio de polímeros.

ÍNDICE

Capítulo I

Introducción Y Objetivos.

1.1 Resúmen.....	01
1.2 Introducción.....	02
1.3 Objetivos.....	03

Capítulo II

Antecedentes

2.1 Copolímeros	04
2.2 Tipos de polimerización.....	05
2.3 Procesos de Polimerización.....	07
2.3.1 Polimerización en masa.....	07
2.3.2 Polimerización en solución.....	08
2.3.3 Polimerización en suspensión.....	08
2.3.4 Polimerización en emulsión.....	09
2.3.4.1 Procesos de Polimerización en emulsión.....	10
2.3.4.2 Descripción general del mecanismo de polimerización en emulsión	11
2.4 Monómeros.....	14
2.4.1.1 N-Fenilmaleimida.....	14
2.4.1.2 Copolímeros de N-Fenilmaleimida.....	16
2.4.2.1 Estireno.....	17
2.4.2.2 Proceso de obtención	18
2.4.2.3 Propiedades del Estireno y Poliestireno.....	19
2.4.3.1 Metacrilato de metilo.....	20
2.4.3.2 Proceso de obtención.....	20
2.4.3.3 Propiedades del Metacrilato de metilo y Polimetacrilato de metilo.....	22
2.5 Copolimerización.....	22
2.5.1 Reacciones de copolimerización de los sistemas Estireno-N-Fenilmaleimida y Metacrilato de metilo-N-fenilmaleimida.....	24
2.6 Caracterización de polímeros.....	30
2.6.1 Propiedades térmicas.....	30
2.6.1.1 Modelos para predecir la temperatura de transición vítrea.....	33
2.6.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	35
2.6.2 Peso molecular.....	36
2.6.2.1 Viscosimetría.....	37
2.6.2.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC).....	39
2.6.3 Métodos espectroscópicos de análisis.....	40
2.6.3.1 Espectroscopia infrarroja.....	40
2.6.3.2 Tamaño de Partícula (DTP).....	42

Capitulo III

Desarrollo Experimental

3.1 Material.....	43
3.1.1. Descripción del equipo de reacción.....	45
3.2 Copolimerización en emulsión de NFM-St y NFM-MMA.....	47
3.3 Caracterización Fisicoquímica de los materiales obtenidos.....	50
3.3.1 Viscosimetría	51
3.3.2 Tamaño de partícula.....	52
3.3.3 Espectroscopia Infrarrojo.....	52
3.3.4 Análisis Térmico DSC.....	52
3.3.5 Cromatografía de Permeación en Gel GPC.....	53
3.3.6 Determinación del Porcentaje de conversión (Gravimetría).....	53

Capitulo IV

4.1 Conversión.....	55
4.2 Diámetro Promedio de Partículas.....	57
4.3 Pesos Moleculares	60
4.3.1 Viscosimetría.....	60
4.3.2 GPC.....	62
4.4 Espectroscopia de Infrarrojo.....	63
4.5 Temperatura de transición vítrea.....	65

Capitulo V

5.1 Conclusiones	68
5.2 Recomendaciones.....	69

Capitulo VI

Apéndice.....	70
Bibliografía.....	102

CAPITULO I

1.1 RESUMEN

Se realizó la síntesis en emulsión, por lotes, de copolímeros N-Fenilmaleimida con Estireno (I) y Metacrilato de metilo (II), variando la concentración relativa del monómero N-Fenilmaleimida en 0,4,8,12 y 16 % mol para I y 0,8,12 y 16 %mol para II. Con el fin de estudiar el efecto de dicho monómero, sobre las propiedades térmicas de los copolímeros obtenidos.

Se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los productos por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía en la región de infrarrojo (IR), viscosimetría, diámetro promedio de partículas y cromatografía de permeación en gel (GPC).

En el caso I (St-NFM) se obtuvieron diámetros promedios de partículas que van desde 80 hasta 115 nm, así como las bandas características correspondientes en infrarrojo, viscosidad intrínseca, se obtuvieron 2 temperaturas de transición vítreas una correspondiente al homopolímero de estireno (104 °C), y la otra la de un copolímero de St-NFM (205-208 °C).

En el caso II (MMA-NFM) se obtuvieron diámetros promedio de partículas que van desde 80 hasta 120 nm, así como las bandas características correspondientes en el IR y a diferencia del caso I, se obtuvo una sola T_g correspondiente al copolímero (137-143 °C), la cual se aproximó al valor predicho por el modelo de Fox. En este caso también se determinaron los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos, por GPC y viscosidad intrínseca.

1.2 INTRODUCCIÓN

El hombre ha empleado desde siempre los polímeros. en una primera etapa fueron polímeros naturales. Las resinas y las gomas naturales han sido utilizadas desde hace miles de años, el asfalto era utilizado en los tiempos prebíblicos, el ámbar era conocido por los antiguos griegos y la goma de mascar era usado por los romanos.

En la actualidad, cuando se habla de polímeros nos referimos a polímeros sintéticos naturales y modificados. En 1938 se preparó el primer polímero orgánico sintético, al polimerizarse accidentalmente el cloruro de vinilo; poco después de que el estireno se sintetizó y purificó se descubrió el poliestireno en 1939, ya que el estireno reacciona espontáneamente, a menos, de que se le agregue un inhibidor.

En 1939, Charles Goodyear descubrió como convertir la savia polimérica gomosa, del árbol de hule, en un material fuerte y elástico, calentándola con azufre, obteniendo hule vulcanizado, el cual revolucionó rápidamente la fabricación de llantas, botas e impermeables.

Los polímeros en la actualidad, son materiales de gran importancia, con aplicaciones tan diversas que están presentes en cualquier parte del quehacer humano.

Dentro de las diversas aplicaciones de los polímeros, se tienen a los materiales de alto desempeño térmico, que son aquellos que presentan una temperatura de transición vítrea, superior a 130 °C. Estos materiales se requieren para la sustitución de metales, cerámicos y materiales compuestos, en una gran variedad de aplicaciones en la industria electrónica, automotriz, aeroespacial y petrolera.

Existe un considerable interés en la síntesis de copolímeros que contienen maleimidias, tales copolímeros tiene una alta estabilidad térmica, por lo que se han realizado amplios estudios para la obtención de estos copolímeros.

En este trabajo se pretende estudiar la síntesis y caracterización de copolímeros de N-Fenilmaleimida con Metacrilato de metilo y Estireno en emulsión, vía radicales libres en un reactor batch para lo cual se estableció el siguiente objetivo.

1.3 OBJETIVOS

Estudiar el efecto de la concentración relativa de monómeros (4,8,12 y 16 % mol) sobre las propiedades térmicas de copolímeros de N-fenilmaleimida con estireno y Metacrilato de metilo, obtenidos en un reactor por lotes. Para lo cual se propusieron los siguientes puntos:

- a) Llevar a cabo la síntesis en emulsión de los copolímeros de N-fenilmaleimida-Estireno (NPI-St) y N-fenilmaleimida –Metacrilato de metilo (NPI-MMA).
- b) Realizar la caracterización fisicoquímica, de los materiales obtenidos, para tener información sobre: los pesos moleculares, la temperatura de transición vítrea, el tamaño de partícula y composición global de los copolímeros obtenidos.
- c) Comparar las temperaturas de transición vítreas predichas por modelos teóricos, con las obtenidas experimentalmente.

CAPITULO II

2.1 Copolímeros

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples, que se forma, a partir de la reacción de muchas moléculas pequeñas simples denominadas monómeros, generalmente están unidas por enlaces covalentes y llegan a formar cadenas de mas de 1000 unidades repetitivas, alcanzando altos pesos moleculares.

Los copolímeros son polímeros formados a partir de la reacción de dos o más monómeros, cuando el polímero se forma a partir de la reacción de un monómero se llama homopolímero; por lo regular al copolimerizar se busca formar materiales que contengan ciertas propiedades, las cuales, el homopolímero por si solo no tiene, así pues, se han obtenido copolímeros con propiedades mecánicas y temperaturas de trabajo modificadas, así mismo se han plastificado, hecho más rígidos, y se han funcionalizado para su posterior aplicación.

Un polímero puede llegar a formar estructuras lineales, en otras ocasiones se unen algunas cadenas a la cadena principal, formando estructuras ramificadas y pueden llegar a formar redes tridimensionales, entonces se dice que tenemos polímeros entrecruzados. En la figura 2.1 se muestran algunas de las formas que adoptan las estructuras poliméricas.

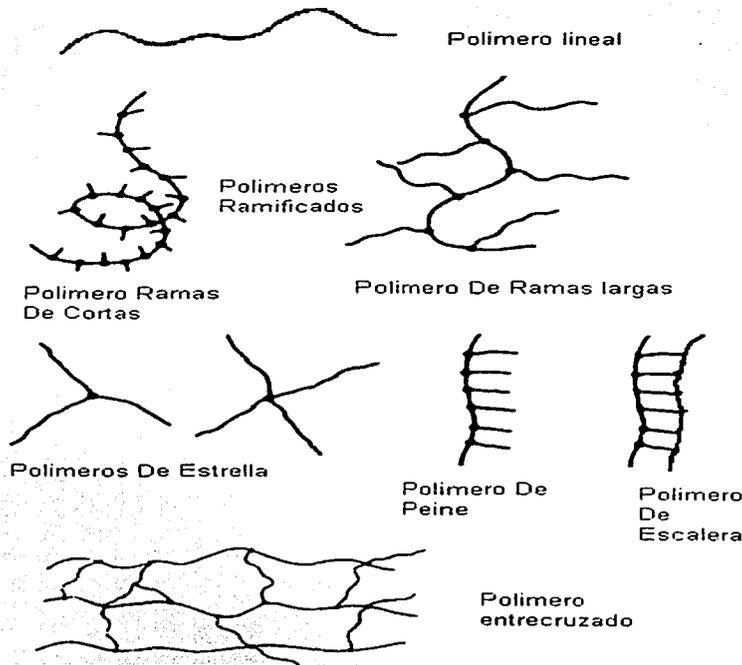


Figura 2.1. Estructuras de polímeros

Según el tipo de síntesis empleada (aniónica, catiónica, viviente, radicales libres, por catalizadores y por reacción en etapas). podemos obtener los siguientes tipos de copolímeros; donde A y B son las unidades químicas repetitivas 1 y 2:

- a) A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B: Copolímero en Bloques: se tiene este tipo de copolímeros, cuando los monómeros de una misma especie reaccionan entre sí hasta formar pequeños bloques, los cuales se unen a los bloques del otro homopolímero.
- b) A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A: Copolímero regular ó alternado: en este tipo de copolímeros las unidades repetitivas se acomodan de forma alternada
- c) A-B-A-A-B-B-A-A-A-B-B: Copolímero Aleatorio o al Azar: estos copolímeros siguen una secuencia desordenada.

- d) $\begin{array}{l} \text{A-A-A-A-A-A-A} \\ | \\ \text{B} \end{array}$ Copolímero de injerto: En este tipo de copolímero, las cadenas del polímero B se injertan a una cadena de A ya existente.

Las propiedades fisicoquímicas de un mismo copolímero pueden variar de acuerdo a la forma que adopte su estructura y secuencia.

2.2 Tipos de polimerización

Existen dos tipos de polimerización: polimerización por reacción en etapas y adición.

La polimerización por reacción en etapas se divide en policondensación y poliaductos. La polimerización en condensación se lleva a cabo entre moléculas polifuncionales, al reaccionar estas se forman otras moléculas pequeñas como subproducto de la reacción, tales como el agua, estos subproductos se pueden separar del polímero, mientras que en los poliaductos no se obtienen subproductos el caso típico son los poliuretanos.

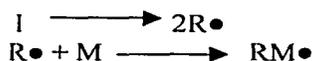
En este tipo de polimerización: se pueden aislar a los intermediarios de reacción, el monómero desaparece al comienzo de la reacción, el peso molecular del monómero aumenta continuamente durante la reacción por lo que se requieren tiempos de reacción largos para obtener altos pesos moleculares, es esencial que los monómeros presenten una igual reactividad.

En este tipo de polimerización no existe iniciación, la propagación se da por el crecimiento de ambos lados de las cadenas, la terminación se da al establecerse el equilibrio químico, o con la adición de agentes monofuncionales (para evitar el crecimiento, desactivando a los extremos).

La polimerización por adición (en esta clasificación se incluye a la polimerización por radicales libres, aniónica, catiónica, viviente, radicales libres y por catalizadores) se lleva a cabo entre moléculas que presentan enlaces insaturados; Son excepciones los éteres cíclicos, como los óxidos de etileno o de propileno y los aldehídos, en este tipo de polimerización se alcanzan pesos moleculares altos desde los primeros instantes y cambia poco durante el transcurso de la reacción, la concentración de monómero disminuye de forma continua durante el transcurso de la reacción, tiempos de reacción largos conducen a altas conversiones, pero sin afectar mucho al peso molecular. La polimerización por adición consta de los siguientes pasos:

1.- Iniciación:

En este paso una especie reactiva llamada iniciador I, la cual debe de ser capaz de formar un radical libre, un catión o anión (si forma cationes o aniones se puede llamar polimerización aniónica y catiónica respectivamente) se descompone se forman los radicales libres, los cuales atacan a los enlaces vinílicos de los monómeros.



2.- Propagación:

El radical formado en la iniciación ataca a otro monómero y así sucesivamente, hasta el agotamiento de monómero.



3.- Terminación:

Finalmente la reacción llega a su fin de dos formas, en la primera una cadena viva se une a otra (combinación) para formar una sola y en la segunda una de las cadenas dona un electrón a otra, por lo que se forman dos cadenas una con un doble enlace terminal y otra con un enlace simple (desproporción). Es necesario señalar que en la polimerización iónica y catiónica no se presentan éstas reacciones de terminación



4.- Transferencia de cadena.

Existe un cuarto paso en la cual otro compuesto químico interviene en la reacción, el cual acorta algunas de las cadenas del polímero, por lo que baja el peso molecular; en este tipo de reacciones, en las cuales se tienen altos pesos moleculares en tiempos cortos es muy útil para controlar el peso molecular del polímero.

En este caso XA es el agente de transferencia de cadena, una cadena en crecimiento termina cuando x es transferido a esta, y se forma un radical nuevo A, el cual continua con el crecimiento de otra cadena.



En esta tesis se realizó la síntesis por adición, los mecanismos se verán mas adelante.

2.3 Procesos de polimerización

Existen cuatro procesos de polimerización, estos son: Emulsión, Suspensión, Masa y solución;

Los dos primeros son procesos heterogéneos y los otros dos salvo algunas excepciones son homogéneos, cada uno de estos procesos tienen ventajas y desventajas, y se escoge él mas adecuado según las necesidades, en este trabajo se estudiara mas la polimerización en emulsión, por ser el tipo de proceso que se llevo a cabo. Algunos autores clasifican de otra manera los procesos, por ejemplo, los dividen por fase (homogéneo y heterogénea) en fase continua o dispersa (30).

2.3.1 Polimerización en masa

La polimerización en masa, es ampliamente practicada para la obtención de polímeros de condensación, en los que las reacciones son ligeramente exotérmicas y la mayor parte de la reacción tiene lugar cuando la viscosidad de la mezcla es todavía lo bastante baja para permitir con facilidad la mezcla, la transferencia de calor y la eliminación de burbujas; en cambio con los monómeros vinílicos es más difícil, pues las reacciones son altamente exotérmicas, y como los iniciadores usuales se descomponen térmicamente, la rapidez de reacción será función de la temperatura.

Esto, unido al problema de transferencia de calor debido al incremento de la viscosidad en la reacción y a la poca conductividad térmica de los polímeros, lleva a dificultades para el control de la temperatura por lo que se tienen "puntos calientes" y zonas localizadas no controladas.

La polimerización en masa se usa comercialmente en la preparación de piezas coladas, por ejemplo, de poli(metacrilato de metilo), y el poliestireno y el poli(cloruro de vinilo) se pueden obtener algunas veces en masa.

2.3.2 Polimerización en solución.

La polimerización de los monómeros vinílicos en disolución, es ventajosa desde el punto de vista de la disipación de calor (permitiendo el reflujó del disolvente) y su control, pero tiene dos desventajas potenciales. Primera, debe elegirse el disolvente con cuidado para evitar la transferencia de cadena y, segunda, el polímero debe utilizarse preferentemente en disolución, como es el caso del poli(acetato de vinilo) para ser convertido en poli(alcohol vinílico) y algunos acabados de ésteres acrílicos, pues la eliminación completa del disolvente de un polímero es a menudo difícil, por otro lado tiene aplicaciones de uso directo (adhesivos, recubrimientos, etc.), en los cuales no es necesario eliminar el solvente.

2.3.3 Polimerización en suspensión

Esta polimerización se realiza en un sistema acuoso con el ó los monómeros en una fase dispersa, los cuales darán lugar a un polímero como fase sólida dispersa. El proceso se distingue de la superficialmente similar polimerización en emulsión por la localización del iniciador y la cinética que obedece. En una polimerización en suspensión típica el iniciador está disuelto en el monómero y la cinética es la misma que la de la polimerización en masa

La dispersión del monómero en gotitas, típicamente de 0.01-0.3 cm de diámetro, se mantiene por una combinación de agitación y uso de estabilizadores solubles en agua. Entre ellos pueden incluirse materiales orgánicos e inorgánicos insolubles finamente divididos, que interfieren con la aglomeración mecánicamente, electrolitos para aumentar la tensión interfacial entre las fases y polímeros solubles en agua para aumentar la viscosidad de la fase acuosa.

La tendencia a aglomerarse puede hacerse crítica cuando la polimerización ha avanzado hasta el punto en que las perlas de polímero se hacen pegajosas. Al completarse la reacción, a veces se libera el polímero de estabilizador lavándolo, y se seca. En algunas aplicaciones, las perlas y/o granulos de polímero pueden utilizarse directamente, mientras que para otras es necesaria su compactación.

2.3.4 Polimerización en emulsión (29,33)

La polimerización en emulsión es en la actualidad el proceso predominante en las polimerizaciones comerciales de: vinyl acetatos, cloroprenos, varias copolimerizaciones de acrilatos y copolimerizaciones de butadieno con estireno y acrilonitrilo; es también usada para metacrilatos, cloruro de vinilo, acrilamidas y algunos etilenos fluorados.

La polimerización en emulsión se diferencia de la polimerización en suspensión en:

- a) El iniciador está situado en la fase acuosa, el tamaño de las gotas son del orden de 0.1 μm , unas diez veces menores que las más pequeñas encontradas en la polimerización en suspensión.
- b) En el tipo de iniciador empleado si es o no soluble en agua.
- c) En la dependencia del peso molecular del polímero con los parámetros de reacción.

El proceso de polimerización en emulsión tiene distintas ventajas a saber: El estado físico de la emulsión (coloidal), facilita el control del proceso, se evitan los problemas térmicos y de viscosidad que son muy significativos en la polimerización en masa. Los productos de una polimerización en emulsión, llamado látex, pueden, en muchas instancias, ser usado directamente sin separarse (otra manera de usarse es realizando una operación de mezclado, Ej. La adición de pigmentos) tales aplicaciones incluyen pinturas, recubrimientos, acabados, pulidores de piso, pegamentos, etc.

En la polimerización en emulsión se puede aumentar el peso molecular del polímero sin disminuir la rapidez de reacción, ó se pueden hacer grandes modificaciones en el peso molecular del polímero, usando un agente de transferencia de cadena, bajando la concentración del iniciador o la temperatura de la reacción.

Los componentes típicos del sistema de polimerización en emulsión son: él(los) monómero(s), el iniciador, el dispersante, el emulsificante, un regulador de pH y en ocasiones un agente de transferencia de cadena.

El dispersante (líquido) es medio en el cual se dispersan los diferentes componentes de la emulsión, generalmente agua desionizada, ya que la presencia de iones extraños o en concentraciones no controladas, puede interferir con el proceso de iniciación y la acción del emulsificante. La proporción de agua con relación al monómero(s) generalmente está en el intervalo 70/30 a 40/60 (relación en peso).

El emulsificante (también llamado surfactante o jabón) es un compuesto en el cual sus moléculas constan de una parte hidrofílica y otra hidrófoba formando micelas. Estos agentes proporcionan la estabilidad coloidal y definen el tamaño y número de partículas del látex, los emulsificantes se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfiónicos y zwitterionicos.

Los emulsificantes aniónicos son los usados más comúnmente en los sistemas de polimerización en emulsión, en concentraciones del 0.2 al 2% en agua; por ejemplo los esteratos, lauratos, y palmitatos de sodio o potasio.

Los emulsificantes no iónicos en general, se usan menos ya que su eficiencia para producir emulsiones estables es menor. Sin embargo, se emplean cuando se desea que el látex final sea insensible, en un amplio intervalo, a los cambios de pH. Se usan en mayor concentración que los aniónicos, 2 al 10% con respecto al agua. Algunos como el polióxido de etileno, el alcohol polivinílico y la hidroxietil celulosa se usan algunas veces junto con surfactantes aniónicos para mejorar algunas propiedades del látex, o bien para controlar el tamaño de partícula y su distribución, para reforzar la postpolimerización, la estabilidad coloidal contra la agitación mecánica, el congelamiento y los electrólitos agregados.

Los emulsificantes catiónicos se usan menos debido a su poca eficiencia como emulsificantes y a sus efectos adversos sobre el iniciador. Pueden usarse para obtener látex cuyas partículas tengan cargas positivas, y para látex con aplicaciones especiales para recubrimientos de papel y aditivos para asfalto.

Los iniciadores de radicales libres, solubles en agua, predominan sobre los solubles en aceite cuando se preparan emulsiones acuosas y pueden ser de dos tipos:

1.- Aquellos que forman radicales libres por ruptura térmica.

2.- Los que generan radicales libres por mecanismos de transferencia de electrones y que requieren de un iniciador de radical libre y un agente reductor (sistemas redox). Son los más comunes, ya que proporcionan fases de iniciación moderadas a temperaturas relativamente bajas (-50 a 50 C).

El iniciador soluble en agua, que normalmente se usa es una sal inorgánica de ácido persulfúrico, como persulfato de potasio, que se disocia en dos radicales aniónicos de sulfato que pueden comenzar la polimerización. Los iniciadores Redox son una mezcla de un agente oxidante y un agente reductor cuyas reacciones generan los radicales (como persulfato-bisulfito), son útiles para la polimerización a temperaturas bajas. Los iniciadores solubles en aceite, como compuestos azo, también se usan en polimerización en emulsión. Una variedad de agentes de transferencia de cadena, como los mercaptanos, se usan para controlar la masa del molar del polímero principalmente.

2.3.4.1 Procesos de polimerización en emulsión. (29)

Normalmente se usan tres tipos de procesos en polimerización en emulsión: lotes, semi-lotes, y continuo.

En una polimerización por lotes, todos los ingredientes se agregan al inicio de la polimerización, y esta empieza en cuanto se agrega el iniciador, la temperatura aumenta, con la formación y crecimiento simultáneo de partículas de látex; es necesario ejercer un control de las variables que puedan afectar el curso de la polimerización, entre otras cosas la temperatura del sistema, es decir disipar el calor generado por la reacción y mantener una atmósfera inerte. Con el fin de ejercer algún control en la reproducibilidad del número y tamaño de partículas, con frecuencia se utiliza un látex de semillas de prefabricadas al inicio de la polimerización.

En el proceso semi-lotes, uno o más de los ingredientes se agrega continuamente o en incrementos. Los monómeros pueden agregarse solos, o en emulsión. Las diferentes formas de adición de los ingredientes, normalmente conducen a perfiles diferentes de formación y crecimiento de partículas a lo largo del proceso de la polimerización. La ventaja de este proceso es la habilidad de ejercer un control riguroso sobre las variables de una polimerización en emulsión que incluyen la rapidez de polimerización así como la rapidez de generación y disipación del calor de polimerización, el número de partículas, la estabilidad coloidal, la composición del copolímero y la morfología de la partícula.

En el proceso continuo, los ingredientes de la polimerización se alimentan de manera continua en uno o más reactores conectados en serie, mientras el producto de látex es simultáneamente sacado en la misma proporción. Los procesos continuos pueden ofrecer las ventajas de alta rapidez de producción, disipación de calor constante, y la calidad uniforme del látex.

Otras variaciones en estos procesos básicos incluyen la adición "intermitente" de lotes de uno o más componentes y la adición "inyección".

2.3.4.2 Descripción general del mecanismo de polimerización en emulsión. (29)

Quizás el rasgo más importante de polimerización en emulsión es su heterogeneidad de inicio a fin.

Al mezclar los monómeros, agua y el emulsificante, las moléculas de emulsificante se arraciman en micelas con sus centros hidrófobos englobando al monómero; sus diámetros típicos son del orden de 5-15 nm, y su densidad numérica es del orden de 10^{17} - 10^{18} /dm³.

El monómero, se encuentra en forma de gotas de gran tamaño con moléculas de surfactante adsorbidas en sus superficies; sus diámetros están típicamente en el intervalo de 1-10 μ m, y se encuentran en un número de 10^9 - 10^{11} /dm³.

Al agregar el iniciador, se forman radicales en la fase acuosa aproximadamente a razón de 10^{16} - 10^{18} radicales dm⁻³ s⁻¹. Estos radicales se propagan en la fase acuosa para formar oligoradicales por la adición de las moléculas del monómero -presente como una pequeña porción del monómero total- disuelto en la fase acuosa.

La nucleación de partícula empieza en este punto a través de uno o más mecanismos (micelar homogéneo o gota), formando partículas de polímero, que se hinchan con monómero por difusión de este a partir de sus gotas presentes en el medio.

Estas partículas del polímero, hinchadas con monómero, son los sitios principales donde se llevan a cabo las reacciones de propagación, dando como resultado el crecimiento de la partícula. El monómero requerido para esta propagación proviene de las gotas del monómero por difusión a través de la fase acuosa. La redistribución de moléculas del surfactante de las micelas que no han iniciado y /o las superficies de las gotas que desaparecen, y su adsorción en la superficie de las partículas crecientes del polímero mantienen la estabilidad coloidal de las partículas. La

polimerización se completa cuando todo el monómero se convierte en polímero. El producto final comprende partículas submicrónicas de polímero dispersas en la fase acuosa y estabilizadas principalmente por la capa de surfactante adsorbido.

Harkins da una descripción cualitativa de la polimerización en emulsión, y la divide en 3 intervalos -I, II y III-.

Intervalo I: el número de partículas y la rapidez de polimerización se incrementa a través del tiempo, y su final es indicado por la desaparición de micelas que es la fuente principal de nucleación de la partícula.

Intervalo II: el número de partículas permanece constante y las gotas de monómero proporcionan el monómero requerido a las partículas del polímero en crecimiento, para mantener la saturación que hincha y apoya la reacción de propagación. Clásicamente se considera que la rapidez de polimerización durante este intervalo es constante.

Intervalo III: el inicio es indicado por la desaparición de las gotas de monómero al punto que la proporción de la polimerización debe disminuir como resultado de la concentración del monómero decreciente dentro de las partículas del polímero. El número de las partículas también permanece constante durante este periodo. La proporción de la polimerización durante este intervalo, puede mostrar un comportamiento de decremento-incremento-decremento que depende de la naturaleza del monómero / polímero y tamaño de la partícula. Este segundo aumento en la rapidez, se atribuye a una disminución en la rapidez de terminación entre los radicales dentro de las partículas debido a que la viscosidad interior aumenta, un fenómeno conocido como el efecto gel Tromsdorff.

En la figura 2.3.4.2. se muestra el esquema de una polimerización en emulsión.

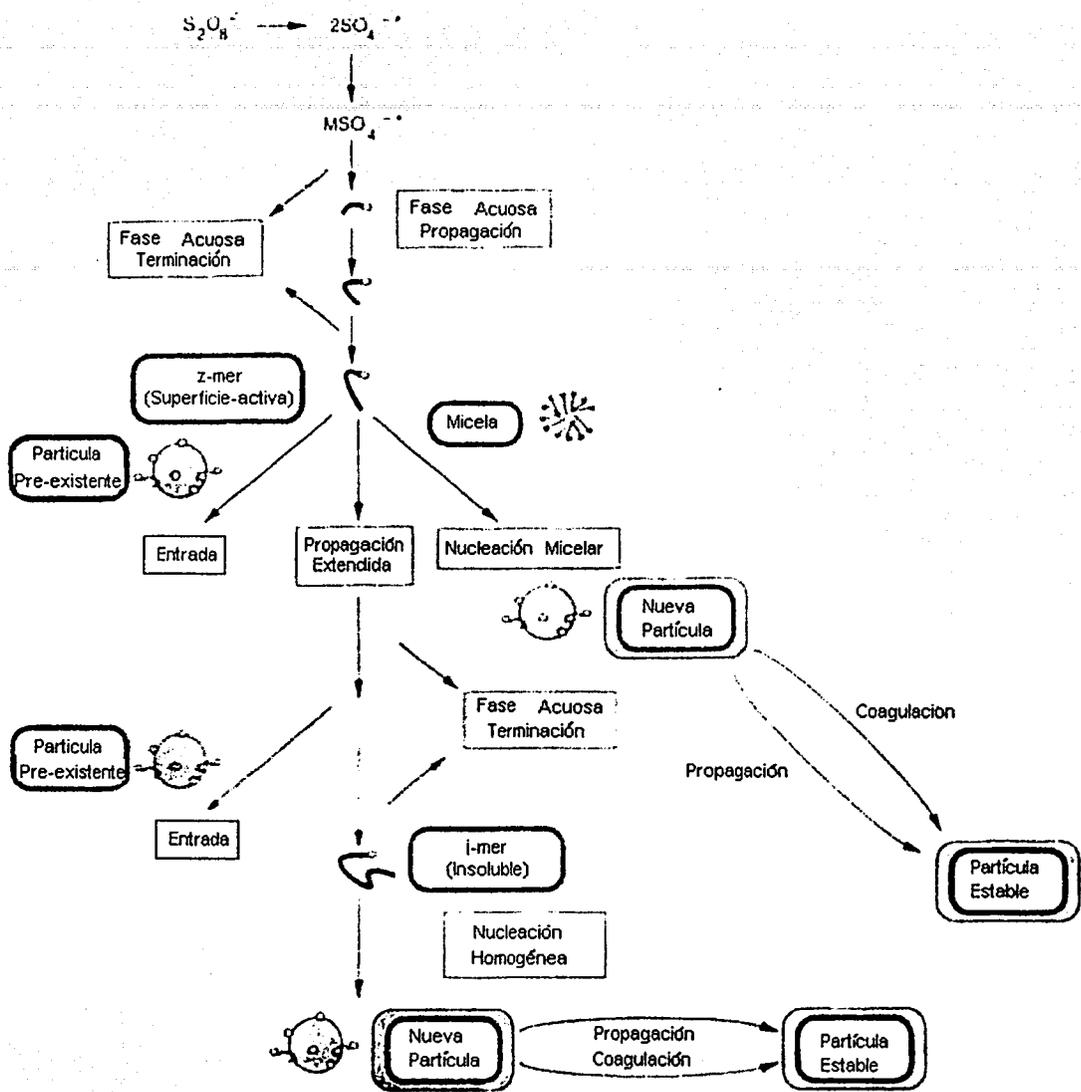


Figura 2.3.4.2. esquema de una polimerización en emulsión

2.4 Monómeros.

Como se mencionó anteriormente; durante este trabajo se estudió la obtención de copolímeros de N-Fenilmaleimida con Estireno y Metacrilato de metilo. A continuación se mencionan las características de los monómeros involucrados.

2.4.1.1 N-Fenilmaleimida (25, 23, 27)

Los polimaleimidas son una nueva clase de polímeros, obtenidos sobre la base de N-substitutos de maleimidas (RMI) o bismaleimidas(BMI). Los RMI's son derivados del anhídrido maleico (MA).

La síntesis de diferentes estructuras de RMI fueron realizadas por los métodos de Searle e Ivanov, principalmente en interacción con aminas primarias alifáticas y aromáticas con MA donde R es H, OH, Alquil, Aril, fenil, etc. Figura 2.4.1.1.

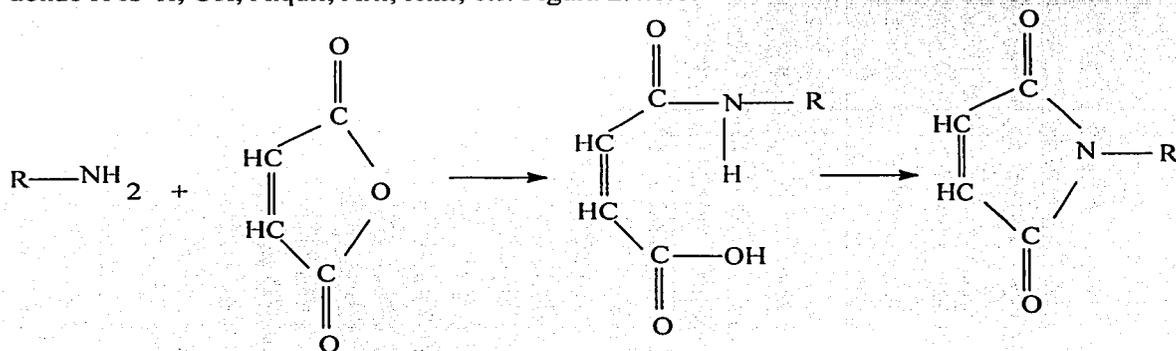


Figura 2.4.1.1.a Obtención de R-maleimidas.

La N-Fenilmaleimida C₁₀H₇O₂N (figura 2.4.1.1.b), peso molecular 173.16 g / gmol, se encuentra como cristales de color amarillo canario, con punto de fusión de 85-89 °C, su forma comercial puede ser en polvo. Es soluble en dimetil acetoimida, acetona, cloroformo, benceno, ciclohexano y xileno -en cualquier tipo-, es irritante al contacto con la piel y debe de evitarse su aspiración.

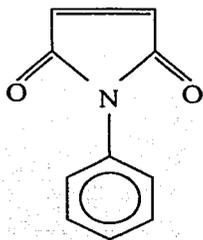


Figura 2.4.1.1.b N-Fenilmaleimida

Sus primeras síntesis datan de fines del siglo pasado y los métodos de obtención han evolucionado hasta la fecha. Algunos de métodos de obtención de N-Fenilmaleimida son:

- 1) Destilación seca de la sal de anilina del ácido málico.
- 2) Tratamiento de la sal de anilina del ácido málico con pentóxido de fósforo.
- 3) Tratamiento del ácido maleánico con tricloruro de fósforo o con pentóxido de fósforo. Método de obtención en el que la formación de n-fenilmaleimida es un producto intermedio, que se obtiene en tres minutos con un 57% de rendimiento.
- 4) Tratamiento de anhídrido maleico con aminas primarias en disolventes orgánicos, obteniendo el ácido maleánico, el cual es destilado azeotrópicamente para obtener 97.5% de N-Fenilmaleimida.
- 5) Tratamiento de anhídrido maleico con anilina en presencia de un disolvente orgánico, lactamas y ácido sulfúrico como catalizadores, obteniendo 95.1% de N-Fenilmaleimida.
- 6) Condensación de anhídrido maleico con arilamidas en presencia de catalizadores ácidos y xilenos como disolvente, para obtener 96.7% de N-Fenilmaleimida.

La n-fenilmaleimida se caracteriza por tres tipos de reacción:

a) Reacciones de sustitución y adición:

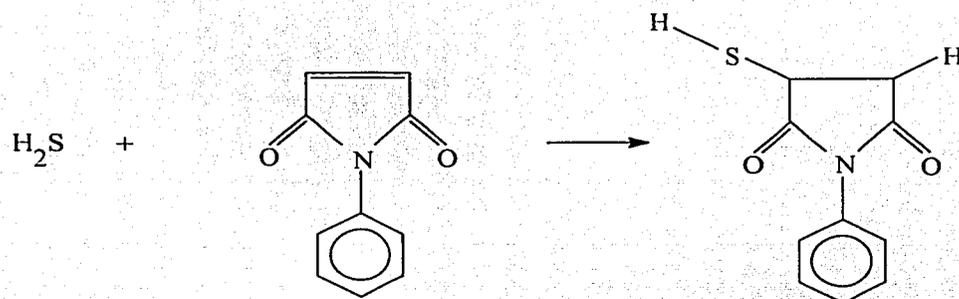


Figura 2.4.1.1.c

b) Reacciones de copolimerización con etileno y compuestos que tienen el grupo vinilo, que producen compuestos de cadena saturada:

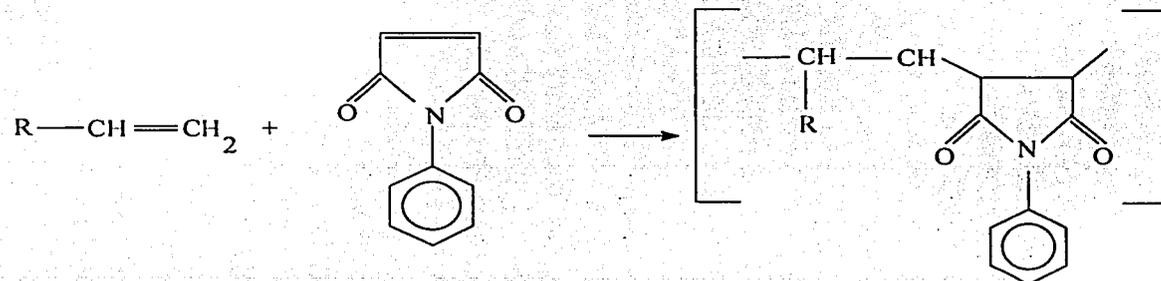


Figura 2.4.1.1.d

c) Reacciones de Diels-Alder con dienos que contienen agrupamiento C=C conjugados. Se forman compuestos de adición cíclicos, como los anhídridos de ácidos ciclohexenodiarboxílicos:

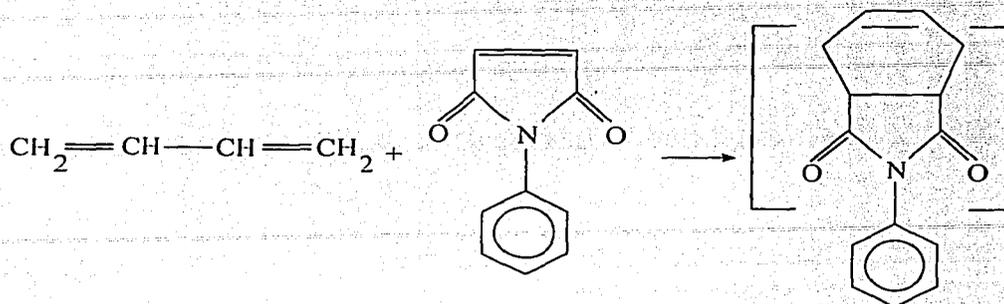


Figura 2.4.1.1.e

Se han encontrado muy diversas aplicaciones a la N-Fenilmaleimida, ente otras se tienen:

- Fabricación de copolímeros.
- Compuestos para investigaciones.
- Agroquímicos, funguicidas.
- Agentes antimicrobianos.
- Agentes absorbentes de agua.
- Como cicloaductor en reacciones de Diels-Alder.
- Obtención de algunas sustancias como la benzaldoxima.

2.4.1.2 Copolímeros de N-Fenilmaleimida.

Existe un considerable interés en la síntesis de copolímeros que contienen maleimidias, ya que debido a la estructura de la N-Fenilmaleimida proporciona una gran rigidez en la cadena polimérica y por lo tanto los copolímeros resultantes se caracterizan por poseer una alta estabilidad térmica.

La forma de copolimerizar la N-Fenilmaleimida, ha sido por: solución, emulsión y suspensión, obteniendo diferentes productos con incrementos en estabilidad térmica, resistencia a: la tensión, química, a la flama, a disolventes, etc. además de proporcionar los más finos acabados, sin burbujas cuando esta seco, cuando se llevan a cabo reacciones poliméricas en materiales terminados.

Se han realizado copolimerizaciones con: metacrilatos, poliéteres sulfonados, policarbonato, acilonitrilo, polifenil óxido, estireno, ABS (acilonitrilo-butadieno-estireno), PVC (policloruro de vinilo), glucol furanodiol, poliacrilato, glicol, polietileno, anhídrido maleico, etiloxazolina,

butadieno, polivinilacrilato. Isobutileno, etileno, polioxoetileno, Poli(isobutilo de vinil propileno), etc.(1,3,5,6,15,18)

Las copolimerizaciones de estireno con N fenilmaleimida, se han llevado a cabo, como ya se dijo, por los procesos de solución, emulsión y suspensión, usando procesos batch y semibatch. En solución se han realizado en solventes como: benceno, dioxano, tolueno y cloroformo, y en cada uno de ellos se han usado diferentes tipos de iniciadores y se han obtenido diferentes propiedades. Los copolímeros que se han obtenido en emulsión poseen alta estabilidad térmica, con estructuras homogéneas y heterogéneas, además se ha observado que la resistencia a la tensión disminuye con el aumento del contenido de N-fenilmaleimida. También se ha realizado la copolimerización vía aniónica y se han reportado estudios cinéticos.(6, 7, 13, 14, 31).

Los copolímeros de Metacrilato de Metilo y N-fenilmaleimida muestran una alta estabilidad térmica, con distribución de secuencia al azar, se han estudiado las propiedades reológicas de este tipo de copolímeros, también la distribución de pesos moleculares y se han reportado las constantes de Mark-Houwink. (2, 4, 8)

Otra aplicación de estos copolímeros es como modificadores de propiedades térmicas y mecánicas en mezclas.(9, 10, 11, 16, 17, 20)

En cuanto al homopolímero de N-fenilmaleimida se ha reportado su síntesis iniciada con 9-borabicyclo[3.3.1] nonano a 0 °C y con un iniciador aniónico, se han realizado estudios de distribución de pesos moleculares, análisis espectrográfico infrarrojo y análisis térmicos solo de sus copolímeros.(12, 31).

2.4.2.1 Estireno (25, 26, 27, 34)

En 1839 Simón, un farmacéutico Berlines lleva a la destilación del storax obteniendo un destilado muy reactivo al que le llamo Estireno, mas tarde observó la transformación del líquido transparente semejante al agua, en una masa viscosa traslúcida. Posteriormente en 1845 los químicos Blyth y A.W. Hoffman, basándose en los datos anteriores, llevaron al estireno a temperaturas altas con ello obtuvieron productos sólidos parecidos al vidrio. En 1868 Berthelot descubrió la primera obtención práctica del estireno, a partir de la eliminación de hidrógeno de la molécula de etilbenceno. En la actualidad esta ruta continua siendo la base de la polimerización de estireno.

Simultáneamente en Alemania y en Estados Unidos se trabajó, para lograr la síntesis técnica y la obtención industrial de la polimerización, destacando en 1920 los estudios de Staudinger sobre la polimerización de estireno y las propiedades del polímero. Con base en esos estudios, en 1930 la compañía BASF, entonces como Frabenindustric A.G., inicia la producción industrial del poliestireno, instalando una planta para producir 100 ton/año.

Durante la 2a Guerra Mundial, se realizaron injertos de estireno en polibutadieno, obteniéndose un hule sintético para sustituir al caucho natural debido a su escasez. Después en 1945, Estados Unidos inicia la producción de nuevos plásticos de estireno, especialmente copolímeros. El desarrollo, del poliestireno ha permitido formar un grupo de plásticos denominados, familia de polímeros estirénicos, en la que se incluyen:

- 1) Poliestireno cristal o de uso general (PS)
- 2) Poliestireno grado impacto (PS-I)
- 3) Poliestireno expansible (EPS)
- 4) Poli(Estireno-co-Acrilonitrilo) (SAN)
- 5) Hule de estireno butadieno (SBR)
- 5) Copolímero, en bloque de estireno butadieno / estireno (SBS)
- 6) Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)
- 7) Aleaciones

Los estirénicos son de gran relevancia en el mercado, ocupan el cuarto lugar del consumo, y ello se debe a su gran número de aplicaciones, debidas a sus propiedades, fácil moldeo y procesabilidad.

2.4.2.2 Proceso de obtención

Para la obtención del monómero del estireno, que es la materia prima básica de los polímeros de estireno, se parte del etileno y del benceno, los cuales se obtienen de la refinación del petróleo. Al reaccionar el etileno con el benceno se origina el etilbenceno.

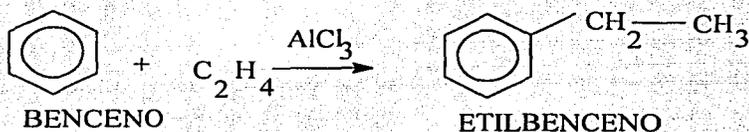


Figura 2.4.2.2.a

Una vez que se tiene el etilbenceno por medio de una deshidrogenación catalítica se obtiene el estireno.

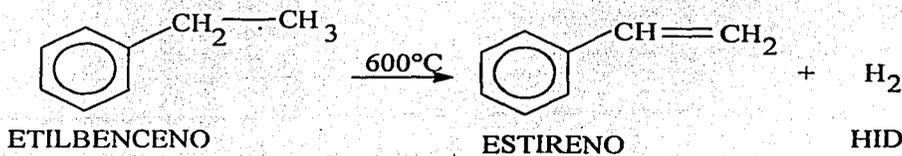


Figura 2.4.2.2.b

En México Petróleos Mexicanos (PEMEX) obtiene el estireno mediante el proceso que se muestra a continuación:

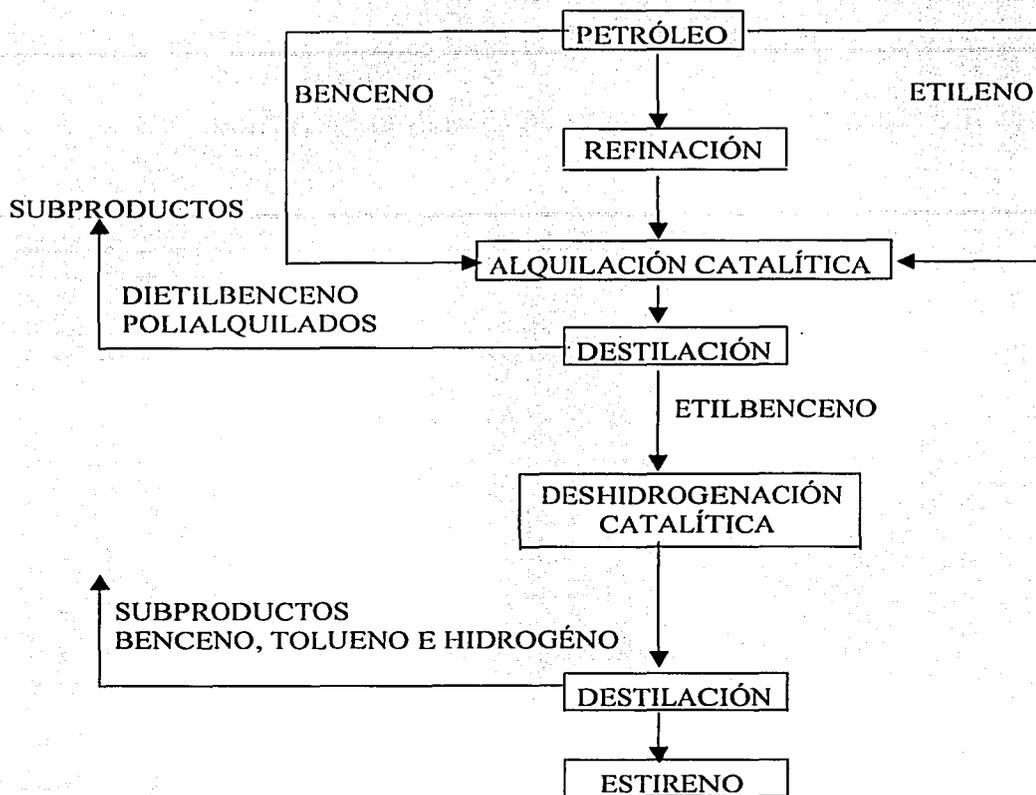


Figura 2.4.2.2.c. Esquema Del Proceso De Obtención de Estireno

2.4.2.3 Propiedades del Estireno y Poliestireno

El Estireno es un líquido transparente, muy reactivo, de olor penetrante y apariencia aceitosa, insoluble en agua, con punto de ebullición de 145 °C, peso molecular de 104.153 g/gmol, densidad de 0.9007 g/ml, se polimeriza en presencia de oxígeno, cuando se expone a la luz o se calienta, e incluso a temperatura ambiente; por tal razón, se almacena con inhibidores.

Las propiedades del poliestireno varían según el tipo, de manera general el poliestireno tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) que se encuentra alrededor de los 100 °C, de acuerdo al grado de poliestireno que se tenga se tienen diferentes propiedades como: resistencia al impacto, transparencia, flexibilidad, diferentes pesos moleculares y por consiguiente diversas aplicaciones.

2.4.3.1 Metacrilato de Metilo (25, 26, 34)

Los primeros usos de Poli(metacrilato de metilo) (PMMA), fueron en la fabricación de laminas para ventanas de aviones durante la Segunda Guerra mundial; poco después de la guerra, surgieron nuevos mercados para las laminas de PMMA -adornos luminosos por ejemplo-. Aproximadamente en ese tiempo se introdujeron "pellets" para moldeo, con muchas aplicaciones automotrices, una vez que se encontraron colorantes ligeros y estables al calor y luz. En los sesentas, se comercializaron procesos para moldeo continuo de lamina y polimerización en bloques para producir pellets. Durante principios de los 80s las laminas de fusión-calandreo continuo se desarrollaron y el vaciado en celda se ocupó en muchas aplicaciones donde se bajaron costos de producción.

2.4.3.2 Proceso de obtención

En México las materias primas para la obtención del PMMA son ácido cianhídrico, acetona y metanol, el proceso es llamado acetocianidrina. En este proceso la acetona y el cianuro de hidrógeno reaccionan para formar acetocianhidrina, posteriormente se calienta y se adiciona al metanol en presencia de ácido sulfúrico, para producir el monómero de MMA, tal como se muestra en la figura 11.

El Polimetacrilato de metilo, se puede obtener comercialmente por los cuatro diferentes métodos de polimerización ya mencionados. Cada uno de estos métodos utiliza la química de radicales libres. Otras formas de polimerización (por ejemplo aniónica, transferencia de grupos y otros tipos de polimerizaciones vivas) conocidas no son importantes en la actualidad.

2.4.3.4 Propiedades de Metacrilato de Metilo y Polimetacrilato de Metilo.

El monómero de Metacrilato de metilo, es un líquido de olor penetrante y apariencia aceitosa, insoluble en agua, con punto de ebullición de 100 a 101 °C, peso molecular de 101.11 g/gmol, densidad de 1.4116 g/ml, se almacena con inhibidores como mono etil eter hidroquinona (MEHQ).

El poli(metacrilato de metilo) tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 110-115 °C (La T_g se define mas adelante), aunque existen otros valores reportados que varían de acuerdo a la isomería que presenten. El material ó el PMMA presenta una resistencia mecánica media, una rigidez elevada, dureza y una superficie fácil de pulir y su densidad se encuentra entre 1.11 y 1.19 g/cm³, lo que lo convierte en 50 % más ligero que el vidrio. Pierde aproximadamente un 1% trasmisión de luz en 5 años, y con el paso del tiempo no pierde su color original ya que expuesto a la intemperie los efectos de los rayos UV no causan amarillamiento. La temperatura de uso común se extiende de -40 a 75 °C y puede llegar a 100 °C, la temperatura para moldeo e inyección es de aproximadamente 180 °C, sufre expansiones y contracciones con cambios bruscos de temperatura, resiste a los ácidos, bases de concentración baja o media, resiste disolventes como hidrocarburos alifáticos y aceites, no resiste disolventes polares como esterres y cetonas o hidrocarburos clorados, tiene una absorción de humedad de aproximadamente 0.3%. Los polímeros de MMA disponibles comercialmente tienen pesos moleculares que oscilan entre 70,000 a 200,000 para usarse en aplicaciones de moldeo y extrusión.

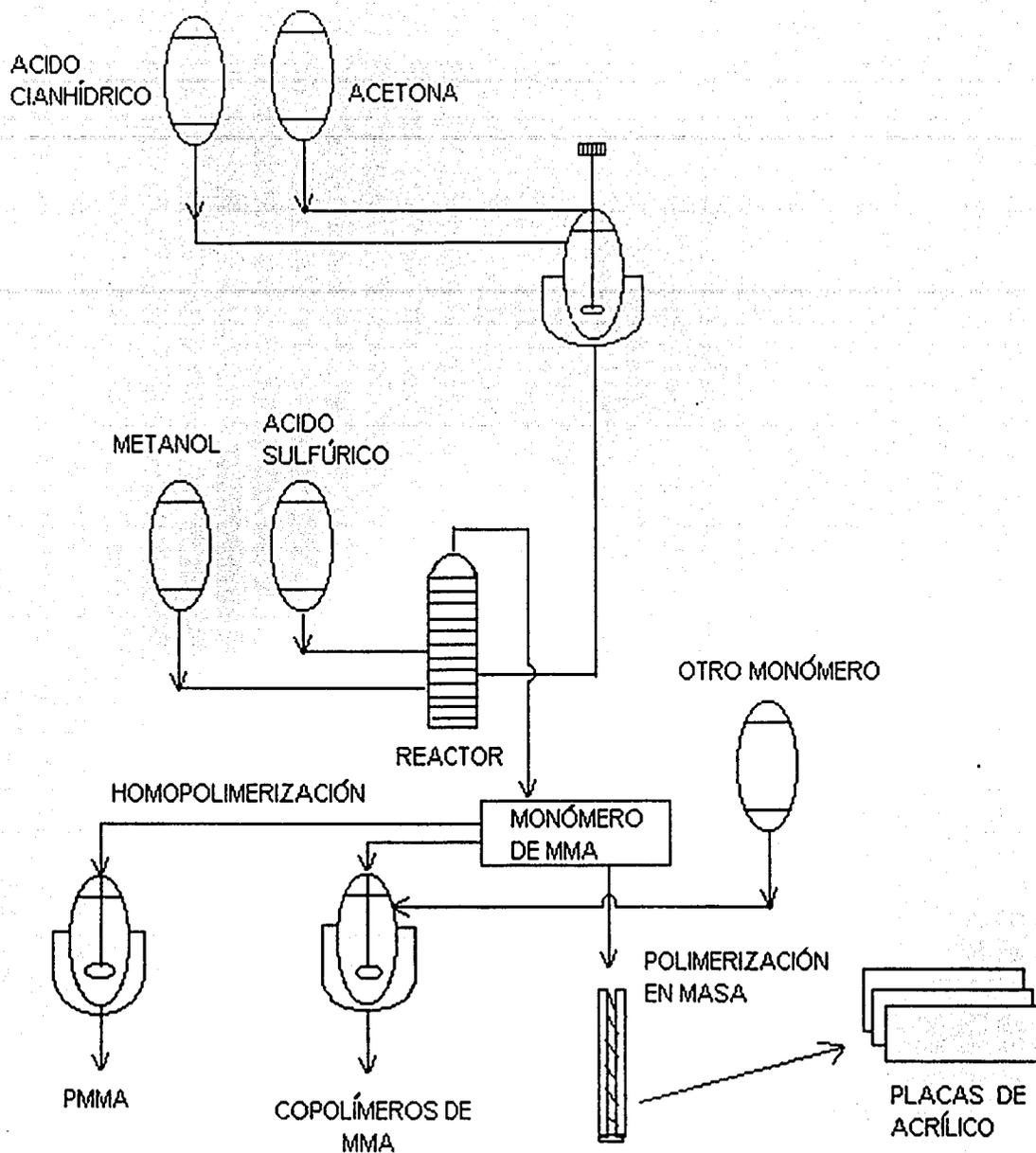


Figura 2.4.3.3. Proceso De Obtención De MMA y PMA

Las laminas por moldeo y los polímeros obtenidos por emulsión pueden llegar a tener pesos moleculares del orden de 10^6 , la polimerización de MMA es una reacción exotérmica con una liberación de un calor de alrededor de 13.8 kcal/mol. El peso molecular del PMMA, por emulsión como ya se dijo puede alcanzar varios millones, esto no es fácil de obtener por otros métodos de polimerización.

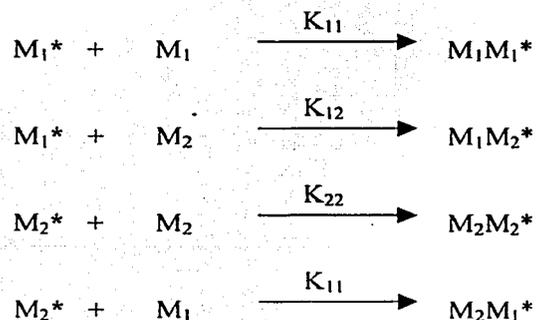
2.5 Copolimerización (23, 30)

Cuando más de un monómero se polimeriza al mismo tiempo, se pueden obtener diferentes estructuras y arreglos de las diferentes unidades que intervienen en la reacción. Si se ponen a reaccionar cantidades equimolares de 2 monómeros y reaccionan a diferentes rapidezces, de manera que uno polimeriza más rápido que el otro se tendrán partes de homopolímero y copolímero al final de la polimerización; en una polimerización de dos o más monómeros, la forma en que se acomodan para construir la cadena principal es función de su reactividad fundamentalmente (o constantes de rapidez relativa), lo que determina la composición y las propiedades del copolímero formado.

La reactividad se ve influenciada por la naturaleza del extremo terminal de la cadena en formación, esto es, del monómero adicionado previamente.

En la copolimerización por condensación, la reactividad de los grupos funcionales es normalmente independiente de otras variables y el resultado es que la adición al azar depende de la relación de concentraciones entre los diferentes monómeros.

En el caso de los radicales libres, con dos monómeros presentes en el medio de reacción son posibles 4 reacciones de propagación, asumiendo que la formación de la cadena no se ve influenciada por la naturaleza del monómero terminal en el polímero y del monómero que reacciona:



Las relaciones de reactividad entre los monómeros se expresa de la siguiente manera:

$$r_1 = K_{11}/K_{12}$$

$$r_2 = K_{22}/K_{21}$$

donde: MI* y M2* representan los macrorradicales con M1 y M2 como grupos terminales respectivamente; cada relación es el cociente de la constante de rapidez de adición de un monómero consigo mismo, y la constante de velocidad del monómero con otro comonómero, los valores de r pueden predecir las formas de polimerización, así un valor de $r > 1$ indica que el radical prefiere homopolimerizarse, y viceversa, por otro lado su producto indica que cuando $r_1 r_2 = 0$, ningún monómero se adiciona a si mismo y la propagación ocurre por la adición de un primer monómero y luego del segundo, dando un copolímero alternado, normalmente $0 < r_1 r_2 < 1$.

Si $r_1/r_2 = 1$, se dice que la copolimerización muestra la misma preferencia a reaccionar con cualquiera de los monómeros. La composición de la estructura del producto depende de las cantidades existentes de monómeros en el medio de reacción.

Si la relación de reactividad es mayor a la unidad, el copolímero tiene una mayor proporción de monómero más reactivo, y conforme la diferencia de reactividades, entre los dos monómeros, se incrementa será más difícil sintetizar copolímeros que tengan cantidades apreciables de ambos monómeros.

Los coeficientes de reactividad reportados para los sistemas N-Fenilmaleimida –Estireno y N-Fenilmaleimida-Metacrilato de metilo se presentan a continuación:(13, 25, 35, 36).

Monómero 1	Monómero 2	Solvente	T °C	r1	r2
N-fenilmaleimida	Estireno	Benceno	35	0.047	0.012
N-fenilmaleimida	Estireno	Dioxano	60	0.016	0.068
N-fenilmaleimida	Estireno	Dioxano	-	0.012	0.052
N-fenilmaleimida	Estireno	Agua	60	0.053	0.025
N-fenilmaleimida	Estireno	Tolueno	60	0.0325	0.0524
N-fenilmaleimida	Metacrilato de metilo	Benceno	35	0.183	1.022
N-fenilmaleimida	Metacrilato de metilo	Benceno	-	0.30	0.98
N-fenilmaleimida	Metacrilato de metilo	Benceno	70	0.38	1.2
N-fenilmaleimida	Metacrilato de metilo	Dioxano	60	0.145	1.378

Tabla 2.5 coeficientes de reactividad de N-Fenilmaleimida –Estireno y N-Fenilmaleimida-Metacrilato de metilo

En esta tesis no se realizo un estudio de la cinética de copolimerización, sin embargo es necesario tener presente lo que puede ocurrir.

2.5.1 Reacciones de copolimerización de los sistemas Estireno-N-Fenilmaleimida y Metacrilato de metilo-N-Fenilmaleimida

El mecanismo de copolimerización ya se mencionó, a continuación se verá con detalle lo que pasa en estos sistemas:

1) Iniciación

Como iniciador se utilizó un par redox compuesto por persulfato de potasio y meta_bisulfito de sodio, los cuales presentan esta reacción:



Los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y HSO_3^{\bullet} reaccionan con los monómeros del sistema I (N-fenilmaleimida y Estireno) (figura 2.5.1.a.), y del sistema II (N-fenilmaleimida y Metacrilato de metilo) figura 2.5.1.b., para fines prácticos en las siguientes reacciones solo pondremos al radical sulfato en la iniciación, pero puede ser cualquiera de los dos radicales.

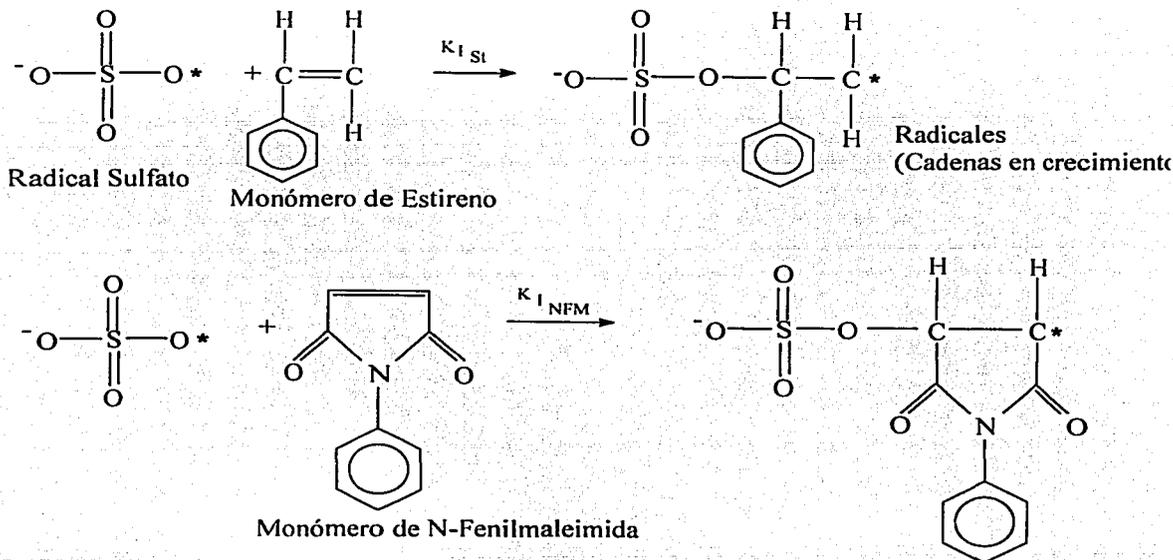


Figura 2.5.1.a. Sistema I

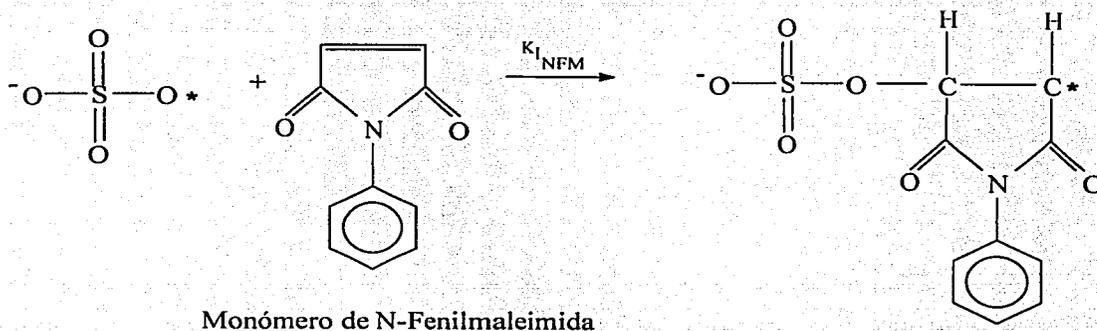
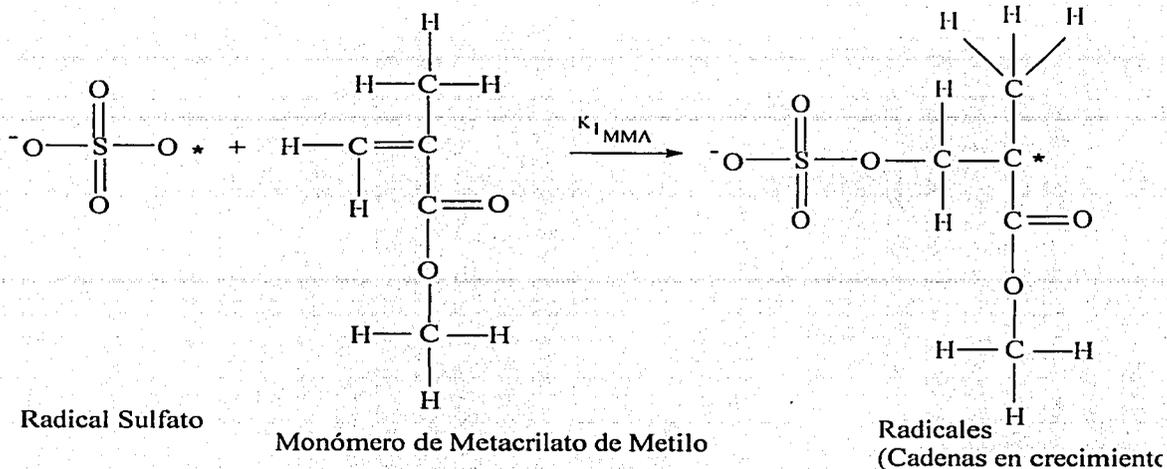


Figura 2.5.1.b. Sistema II

2) Propagación

En la propagación ocurren cuatro posibles reacciones para cada sistema.

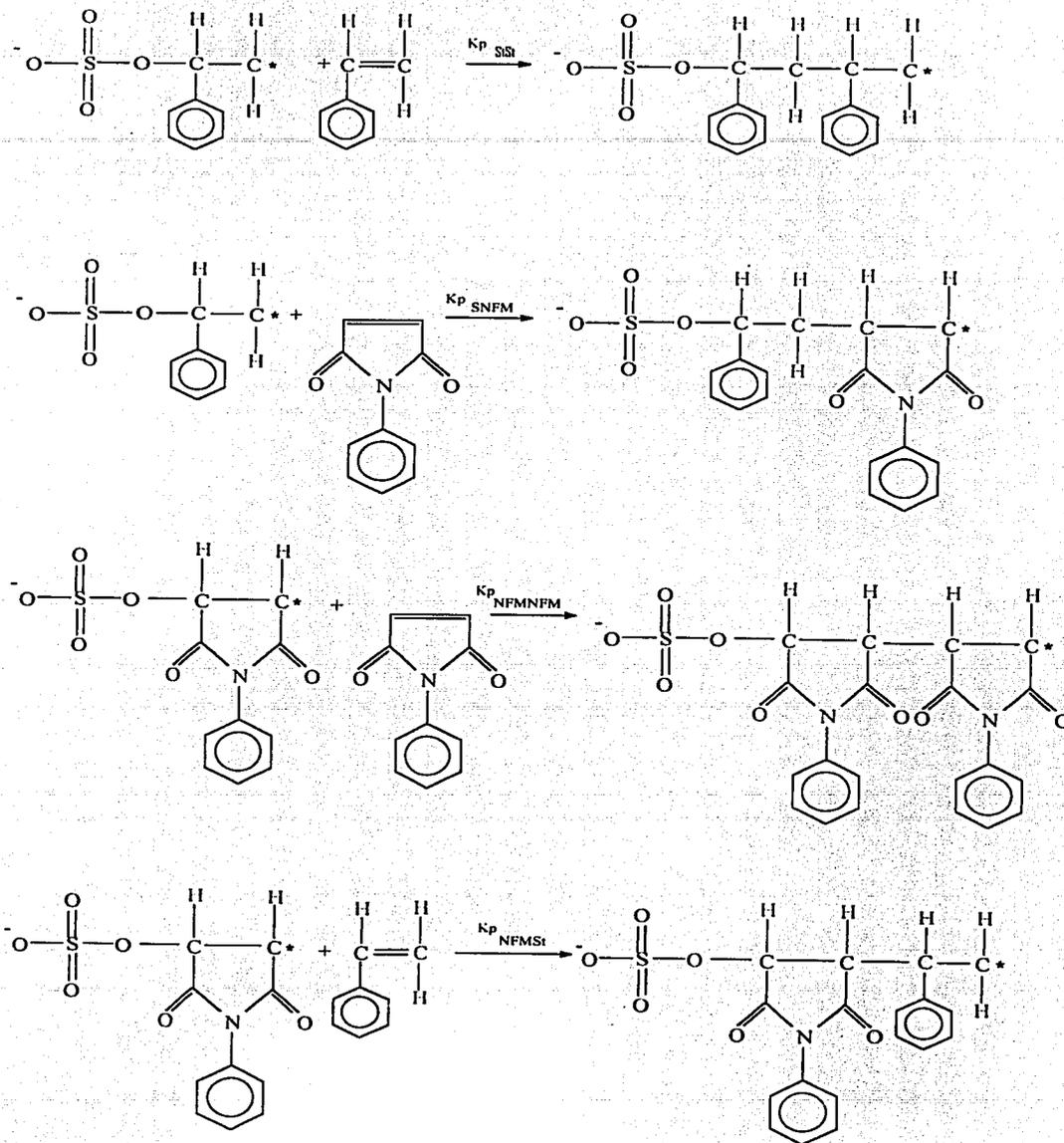


Figura 2.5.1.c. Propagación Sistema I

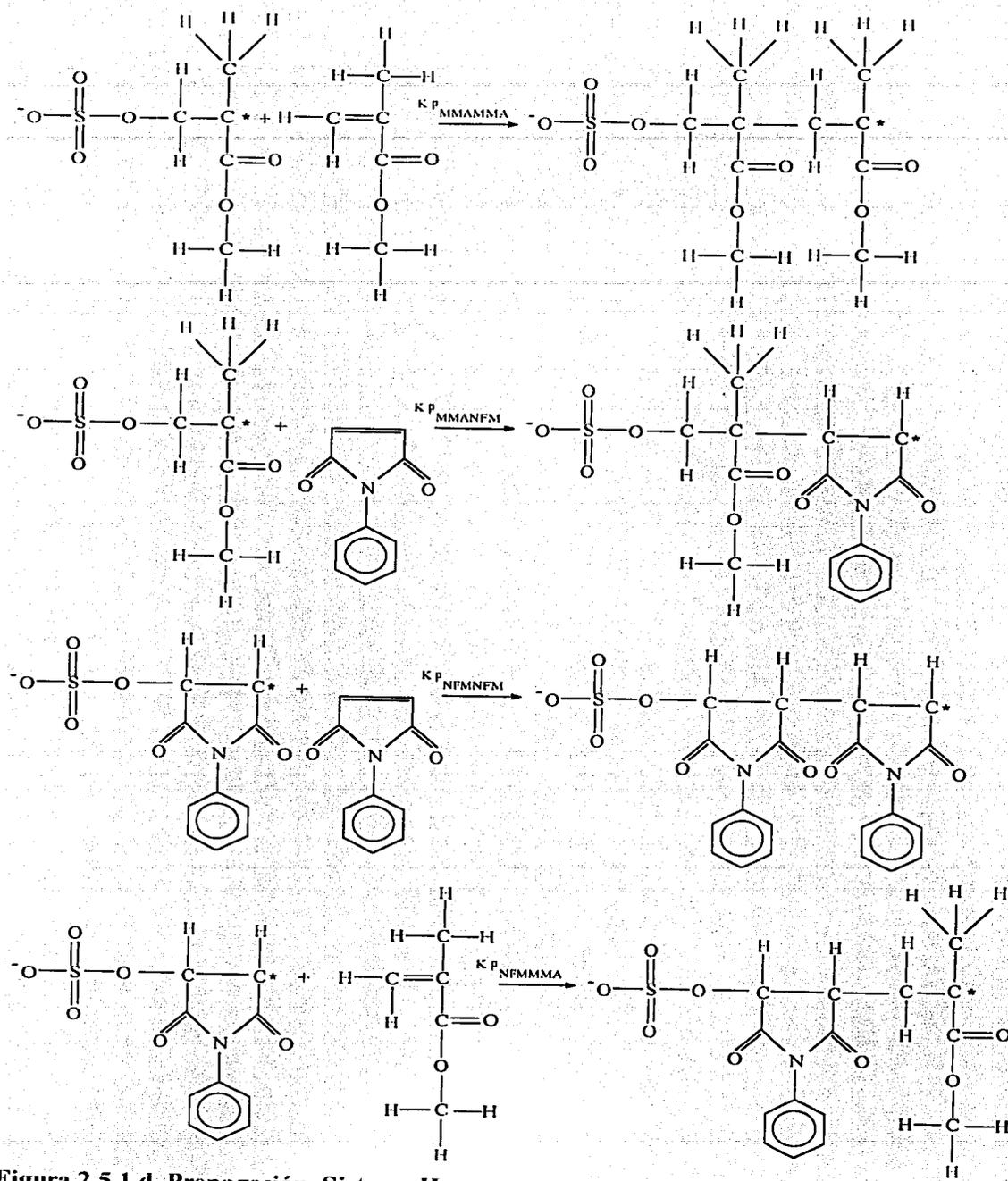


Figura 2.5.1.d. Propagación Sistema II

3) Transferencia de cadena.

En el caso del sistema I se uso un agente de transferencia de cadena, este es un ejemplo de lo que pasa:

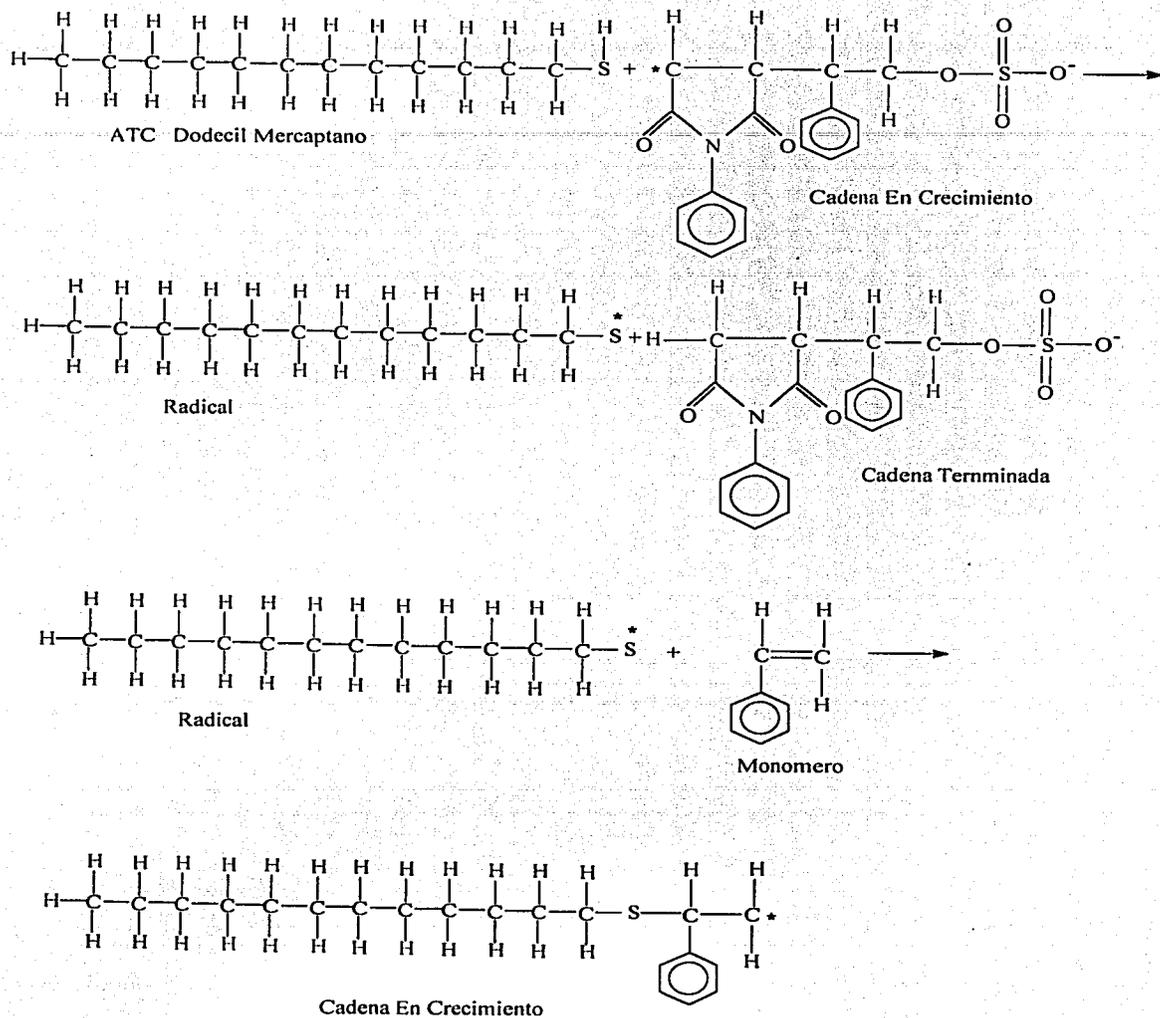
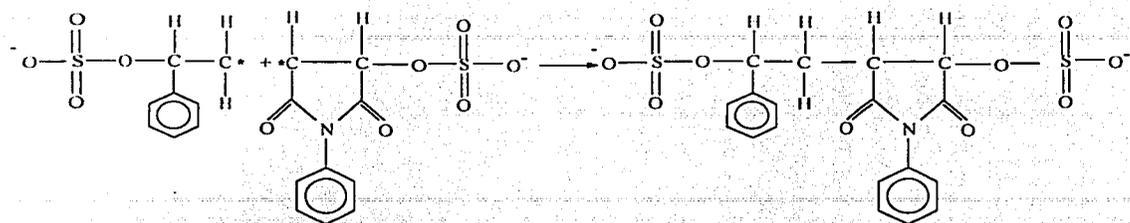


Figura 2.5.1.e. Transferencia De Cadena Sistema I

4) Terminación. Se lleva de dos formas:

a) Recombinación



b) Desproporción

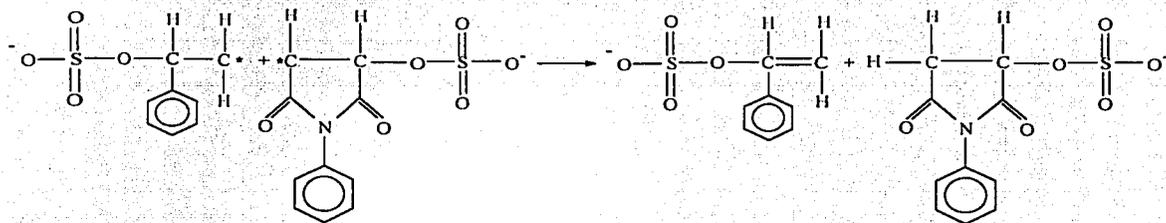
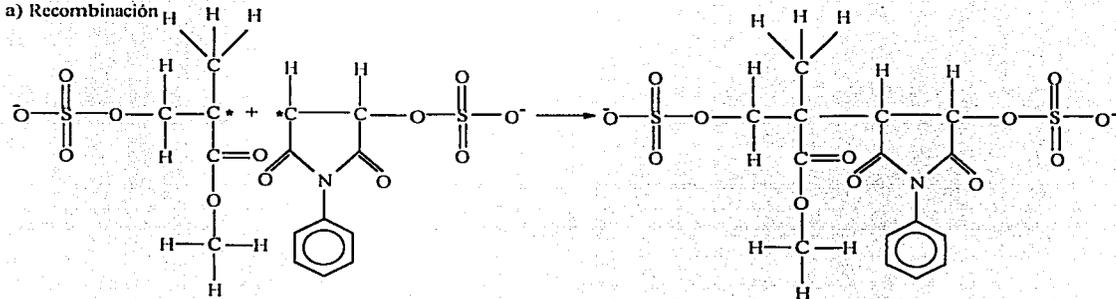


Figura 2.5.1.f. Terminación Sistema I

a) Recombinación



b) Desproporción

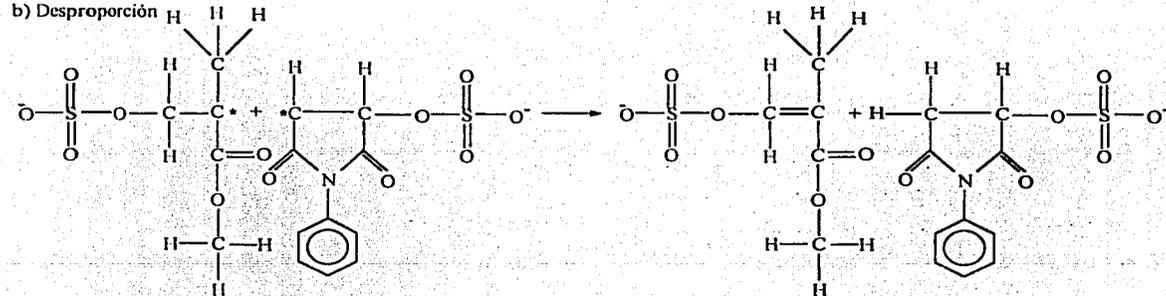


Figura 2.5.1.g. Terminación Sistema II

2.6 Caracterización de polímeros. (37)

La caracterización molecular de un polímero, es el proceso por el cual se obtiene información a cerca de:

- a) La estructura química de las macromoléculas.
- b) El peso promedio molecular del sistema.
- c) La distribución de pesos moleculares
- d) El tamaño de las macromoléculas.
- e) La forma de las macromoléculas, la forma que toman los agregados moleculares.
- f) Los movimientos moleculares originados por el calentamiento del sistema.

El objetivo terminal de un proceso de caracterización debe ser, correlacionar las características y propiedades de las moléculas (micro estructura) de un polímero, con sus propiedades macroscópicas o sea con aquellos parámetros fisicoquímicos empleados en el diseño de ingeniería.

En la tabla 2.6.1. se muestran algunas de las técnicas de caracterización y la información que proporcionan.

2.6.1 Propiedades térmicas. (24, 28, 38)

Por medio del análisis térmico, se pueden estudiar los cambios de entalpía asociados con el calentamiento, enfriamiento templado, cristalización, o diferentes tratamientos térmicos de los polímeros, y además se pueden estudiar una gama de respuestas de los sistemas poliméricos a la temperatura, que incluyen polimerización, degradación u otros cambios químicos.

Un polímero puede ser *termoplástico*, el cual al ser calentado se ablanda ó se funde; o *termofijo* el cual al ser calentado se descompone antes de fundir.

Los polímeros presentan actividad térmica importante, así pues el tratamiento usual que se le da a una muestra de polímero es un enfriamiento a la temperatura del nitrógeno líquido y posteriormente un calentamiento a rapidez constante, con el fin de registrar las etapas térmicas que presentará el polímero. La primera etapa que se registra es el cambio de un estado sólido amorfo a un estado viscoelástico esta etapa se llama **Temperatura de transición vítrea T_g** . Se aplica a polímeros amorfos, aunque los polímeros semicristalinos también tienen ó presentan T_g , porque todos los polímeros tienen regiones amorfas entre las regiones microcristalinas.

Si se emplea un polímero semicristalino a una temperatura superior a la T_g de las regiones amorfas, éstas últimas serán flexibles y el material será viscoelástico. Si la temperatura es inferior a la T_g , las regiones amorfas serán vítreas y el material será quebradizo y duro.

Si se continua el calentamiento, se presenta además una liberación de calor importante cuando la muestra se cristaliza (transición de un líquido viscoso a un sólido microcristalino) **temperatura de transición cristalina T_c**

Tabla 2.6.1. Técnicas de polimerización (37)

Técnica	Estructura Química	Forma y Tamaño Molecular	Orden Molecular	Peso Molecular Distribución	Movimientos Moleculares
Análisis elemental	X				
Espectroscopia Infrarrojo	X		X		X
E. Raman	X				
E. RMN	X		X	X	X
E. UV	X				
E. Visible	X				
Pirolisis	X				
Dispersión luminosa	X	X	X	X	
Viscosidad	X			X	
Osmometría				X	
Crioscopia				X	
Ebulloscopia				X	
Ultracentrifugación				X	
Sedimentación				X	
Gromatografía de Permeación en Gel	X			X	
Fraccionación				X	
Turbidimetría				X	
Difusión				X	
Transición Sol-gel				X	
Filtración				X	
Rayos X		X	X		
Microscopia Óptica		X	X		
Microscopia Electrónica		X	X		
Módulos Mecánicos			X		
Difracción de neutrones			X		X
Dureza			X		
Dilatometría			X		X
Vol. Específico			X		
Calorimetría	X		X		X
Índice de refracción			X		

A mayor temperatura, se presenta una absorción de calor que se emplea para fundir al polímero llamada **temperatura de fusión T_m** . Si el proceso continúa a mayores temperaturas, pueden darse reacciones que modifican la estructura química, como pueden ser reacciones de reticulación o de oxidación. Finalmente se presenta una fuerte absorción cuando el polímero se degrada.

La temperatura de reblandecimiento es una medida arbitraria de la temperatura a la cual el polímero alcanza un grado de ablandamiento específico, es de gran importancia como temperatura superior de servicio del polímero, pero tiene poco significado a nivel molecular.

La T_g suele ser la mitad o dos tercios de la T_m para casi todos los polímeros cuando las temperaturas están dadas en grados absolutos, las desviaciones a esta regla se deben a distribuciones poco usuales de peso molecular, rigidez en la cadena y simetría. La T_g puede variar según el peso molecular del polímero, del método de preparación, la distribución de grupos terminales y el grado amorfo de una muestra polimérica.

Estabilidad térmica: se puede presentar inestabilidad térmica a temperaturas elevadas cuando el material se oscurece, hay desprendimiento de gas, se abriganta o hay un incremento o decremento irreversible en la fluidez.

La temperatura de adhesión, es aquella en la cual dos piezas recién cortadas de una muestra, se adhieren al ser presionadas una con la otra; se dice que a esta temperatura la viscosidad de la muestra es de $10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$.

2.6.1.1 Modelos para predecir la temperatura de transición vítrea.

De los modelos que se han desarrollado, para predecir T_g en copolímeros estadísticos, se describen los de Fox, Gordon-Taylor, Barton y Johnston.

a) Modelo de Fox

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

$$1/T_g = W_a/T_a + W_b/T_b$$

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

b) Modelo de Gordon-Taylor.

Gordon y Taylor derivaron una ecuación para predecir la temperatura de transición vítrea a partir de las temperaturas de transición de segundo orden de los polímeros puros.

$$T_g = T_b + (T_a - T_b) W_a$$

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

c) Modelo de Barton

Barton, propone una ecuación que relaciona la temperatura de transición vítrea de los copolímeros, con su estructura molecular en términos de la fracción mol de las diferentes secuencias de diadas formadas de unidades de monómeros combinados en la cadena polimérica y los parámetros de transición vítrea (T_{ij}) característicos de cada tipo de secuencia ij .

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

Barton parte de la ecuación de Gibbs y Di Marzio:

$$T_g = n'aT_a + n'bT_b$$

T_g , T_a y T_b son los valores de las temperaturas de transición vítrea del copolímero y de los homopolímeros de A y B respectivamente. $n'a$, $n'b$ son las fracciones de enlaces rotables en las unidades A y B del copolímero.

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

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

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

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

d) Modelo de Johnston

Johnston demuestra que la distribución de secuencias de monómeros en copolímeros puede afectar a la T_g debido a que las interacciones por la formación de diadas AA o AB son diferentes de las que se presentan en las diadas AA o BB, por lo cual para predecir a la T_g es necesario tomar en consideración la distribución de secuencias de los monómeros y asignar a las diadas AB, BA, AA y BB sus propios valores de T_g .

Las probabilidades de enlace pueden calcularse a partir de la composición en la alimentación de monómeros y de las relaciones de reactividad:

$$P_{aa} = \frac{r_1 \%A_f (1.22)}{r_1 \%A_f + \%B_f}$$

$$P_{ab} = \frac{\%B_f}{r_1 \%A_f + \%B_f}$$

$$P_{ba} = \frac{\%A_f}{\%A_f + r_2 \%B_f}$$

$$P_{bb} = \frac{r_2 \%B_f}{\%A_f + r_2 \%B_f}$$

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

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

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

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

2.6.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, es una técnica que registra los cambios de energía necesarios para que sea cero, la diferencia de temperaturas entre una sustancia y una referencia, cuando se someten los especímenes a condiciones idénticas de velocidad de calentamiento o enfriamiento en función del tiempo o de la temperatura.

Un DSC trabaja de esta forma: un circuito de temperaturas mide y controla las temperaturas en los recipientes de la muestra y de la referencia, para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Esta temperatura se presenta sobre uno de los ejes del registrador x-y. Al mismo tiempo, un circuito de diferencias de temperatura compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia, suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se mantengan iguales. Cuando la muestra experimente una transición térmica, la potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener sus temperaturas, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia. El área situada bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Dentro de la información que puede proporcionar esta técnica, se encuentran las temperaturas de fusión T_f , las temperaturas de cristalización T_c , temperaturas de transición vítrea T_g , las temperaturas de descomposición T_d . Y las energías de transición: el calor latente de fusión ΔH_f , calor latente de cristalización ΔH_c , calor latente de vaporización ΔH_v , etc. En la figura 2.6.1.2. se muestra un termograma típico de DSC.

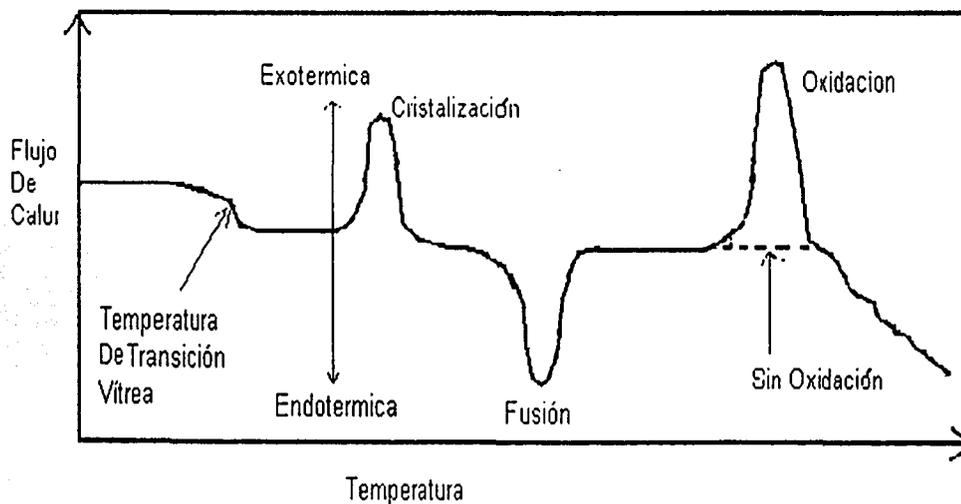


Figura 2.6.1.2. Diferentes tipos de transiciones obtenidas en DSC
2.6.2 Peso molecular⁽²⁸⁾

Los productos poliméricos contienen moléculas que presentan longitudes de cadena muy diferentes, la longitud de cadena es determinada por sucesos aleatorios, tanto en los procesos de

polimerización por adición como en etapas, por lo tanto se tiene una distribución de pesos moleculares. Para algunos tipos de polimerización la distribución de pesos moleculares resultante puede calcularse estadísticamente, por lo que, la medición experimental del peso molecular puede dar solo un valor medio.

Existen varios pesos moleculares promedio, estos son:

a) El peso molecular promedio en número (\bar{M}_n) se define como el peso total de todas las especies del soluto dividido por el número total de moles presente:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i},$$

Donde:

N_i es el número de moles de soluto de las especies i ,
 M_i es el peso molecular de las especies i ,
 $N_i M_i$ es el peso real de las especies i .

El peso molecular promedio en número (\bar{M}_n) es altamente sensible a la presencia de un número de pequeñas fracciones de macromoléculas de bajo peso molecular; y puede ser obtenido por osmometría de membrana, ebulloscopia, crioscopia, y análisis de grupos terminales.

b) El peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) se define como:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i},$$

El \bar{M}_w es altamente sensible a las fracciones de alto peso molecular; puede ser obtenido por dispersión de luz ó ultracentrifugación y es dependiente del peso de soluto presente.

c) Los pesos moleculares promedio en Z y Z+1 \bar{M}_z y \bar{M}_{z+1} son definidos como:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2},$$

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3},$$

Es posible calcular promedios aun más altos aumentando los exponentes de M_i

d) El peso molecular promedio viscosimétrico \bar{M}_v se define como:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a} \quad a = 0.5-1$$

El \bar{M}_v se puede obtener midiendo viscosidades.

Algunas veces se usa la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n que es llamada polidispersidad, se utiliza para medir la amplitud de la distribución de pesos moleculares.

De manera general se espera una distribución de pesos moleculares de la siguiente forma:

$\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z < \bar{M}_{z+1}$ La figura 20 se muestra como se distribuyen estos valores

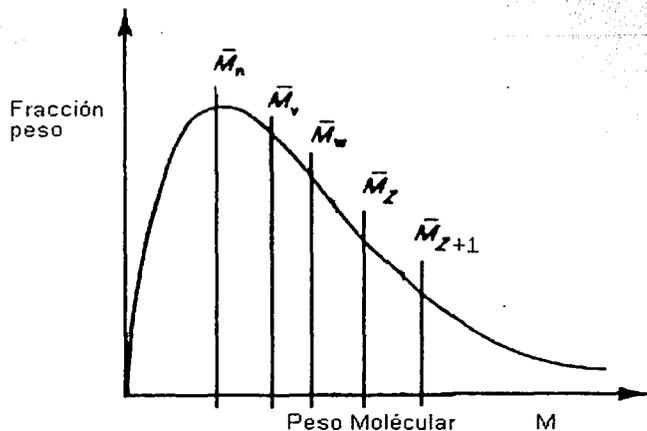


Figura 2.6.2. Típica curva de distribución de Pesos moleculares.

2.6.2.1 Viscosimetría (32, 28)

La viscosidad de una disolución es básicamente una medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales; la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de polímeros.

Las medidas de la viscosidad de una disolución comúnmente se realizan comparando, el tiempo de flujo t , requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar, con el correspondiente tiempo de flujo, t_0 , para el disolvente.

Se han definido diferentes tipos de relaciones de viscosidad para disoluciones de polímero y así se tienen:

a) Viscosidad relativa $\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$

en donde η , es la viscosidad de la solución de polímero y η_0 , es la viscosidad del disolvente utilizado, es adimensional.

b) Viscosidad específica $\eta_{sp} = \eta r - l = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \approx (t - t_0) / t_0$

c) Viscosidad reducida $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$.

d) Viscosidad intrínseca $[\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c=0} = [(\ln \eta r) / c]_{c=0}$ La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a $c = 0$, pero es una función del disolvente utilizado.

e) Viscosidad inherente $\eta_{inh} = (\ln \eta r) / c$. La viscosidad inherente para una concentración específica frecuentemente se utiliza como una aproximación de $[\eta]$.

La viscosidad de una disolución diluida, se mide en viscosímetros capilares como los que se muestran en al figura 2.6.2.1:

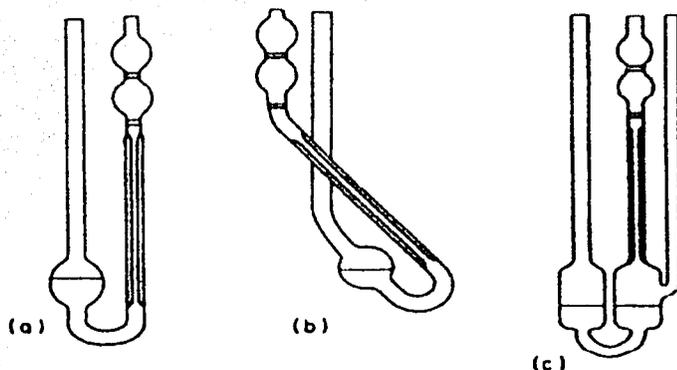


Figura 2.6.2.1. Diferentes tipos de viscosímetros: a) Viscosímetro de Ostwald; b) Viscosímetro de Cannon-Fenske; c) Viscosímetro de Ubbelohde

Para evaluar a $[\eta]$, es necesario determinar las viscosidades de soluciones de polímero a diferentes concentraciones, así como también debe determinar la viscosidad del disolvente. Para lograr una precisión elevada, se deben observar las siguientes precauciones: las medidas de viscosidad deben realizarse en un baño a temperatura constante, regulado por lo menos hasta $\pm 0.02^\circ\text{C}$. ya que por regla general una variación de 0.01°C origina un cambio de viscosidad de 0.02% . los viscosímetros deben estar colocados siempre perpendicularmente ya que de otra forma, las longitudes efectivas del capilar varían de determinación en determinación, las distintas soluciones y el disolvente poseen densidades distintas por lo que para medir en condiciones iguales de presiones motrices P , deben llenarse los viscosímetros siempre a la misma altura h (en el viscosímetro de Ubbelohde, es necesario), h_0 ; el tiempo de flujo debe ser normalmente largo (con preferencia mayor a 100 seg.) para minimizar las correcciones necesarias que se aplican a

los datos observados. Para precisar en la extrapolación a $c = 0$, la concentración de la disolución se restringe al intervalo en el que las viscosidades relativas están situadas entre 1.1 y 1.5.

La predicción de Staudinger en 1930 de que la viscosidad reducida de un polímero es proporcional a su peso molecular ha necesitado sólo una ligera modificación; la viscosidad intrínseca ha sido sustituida por la viscosidad reducida y se ha admitido que es proporcional a una potencia del peso molecular, α , un poco menor que 1. La relación se expresa en la ecuación de Mark-Houwink-sakurada:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

En donde K y α son constantes que se determinan a partir de una representación doble logarítmica de la viscosidad intrínseca frente al peso molecular. Para polímeros enrollados al azar, el exponente α varía de 0.5 en un disolvente θ hasta un máximo de alrededor de 1. Para muchos sistemas α se sitúa entre 0.6 y 0.8. Los valores típicos de K se sitúan en un rango entre 0.5 y 5×10^{-4} . Ambos, K y α vienen dados en función de los disolventes así como del tipo de polímero y de la temperatura. Esta relación empírica entre viscosidad y peso molecular es válida sólo para polímeros lineales

2.6.2.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC).

La cromatografía de permeación en gel (GPC), es uno de los métodos más completos para determinar peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares; consiste en inyectar una disolución de polímero a través de columnas empacadas con material poroso y en cuyo interior la disolución definida de polímero se eluye y las cadenas poliméricas son separadas por volumen hidrodinámico a solución.

Las moléculas más pequeñas penetran a los poros, las moléculas grandes pasan a través de la columna entre los espacios que deja el empaque. Así, las moléculas pequeñas tardan más tiempo en pasar que las grandes. El flujo continuo de la muestra de polímero separa a las moléculas de acuerdo a su tamaño, a sí que las moléculas más grandes se eluyen antes que las más pequeñas. Las fracciones de diferentes pesos moleculares, las cuáles tienen su propio volumen de elución, son analizadas por un detector que mide la concentración de polímero que pasa a través de la columna en un tiempo determinado. Los detectores de índice de refracción y ultravioleta son de los más utilizados. Se obtiene una curva gaussiana similar a la figura 20.

Los datos de la curva obtenida, se tratan mediante programas de computadora integrados al aparato, para obtener los pesos moleculares promedio y la polidispersidad. Los cromatogramas pueden ser unimodales o multimodales, dependiendo del tamaño de las cadenas que predominan en la muestra. Para analizar hacer los cálculos se necesita una curva de calibración que relacione el peso molecular con el volumen de elución. Para la curva de calibración se analizan muestras de poliestireno de pesos moleculares conocidos. Estrictamente, el uso de estas curvas solo se debe aplicar a polímeros de la misma naturaleza del estándar.

2.6.3 Métodos espectroscópicos de análisis (22,37)

Los métodos espectroscópicos más comúnmente usados para el estudio de polímeros son:

Vibracional:	Infrarrojo., Raman
Resonancia Spin:	RMN, ESR
Electrónico:	Ultravioleta Visible
Dispersión:	Rayos X, Electrónica, Neutrónica.

2.6.3.1 Espectroscopia infrarroja

Cuando la luz infrarroja pasa a través de una muestra, algunas de las frecuencias son absorbidas y otras se transmiten. Las transiciones involucradas en absorción infrarroja son asociadas con cambios de vibración dentro de la molécula. Los diferentes enlaces presentes en polímeros (C-C, C=C, C-O, C--O, O-H, N-H, etc.) tienen frecuencias de vibración diferentes, la presencia de estos enlaces en polímeros puede ser descubierta identificando las frecuencias características como bandas de absorción en el Espectro Infrarrojo. Las aplicaciones de espectroscopia infrarroja en polímeros se encuentran en el intervalo de $650\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ (15.4-2.5 μm). La región de frecuencia de $650\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ se llama el Infrarrojo Lejano, y la región de frecuencia de $4000\text{--}12,500\text{cm}^{-1}$ se llama Infrarrojo Cercano.

Hay dos tipos generales de vibración molecular:

- i) La vibración extensional es un movimiento rítmico a lo largo del eje de los enlaces, de forma que las distancias interatómicas aumentan o disminuyen,
- ii) La vibración rotacional puede consistir en (a) un cambio en los ángulos de enlace entre el enlace de un átomo común, o (b) el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula, sin el movimiento de los átomos en el grupo con respecto de uno a otro.

Las aplicaciones de espectroscopia infrarroja para la caracterización de polímeros incluyen lo siguiente:

- a) Información de la Estructura. Después de que el espectro infrarrojo se ha obtenido, las bandas más fuertes se seleccionan y se intenta identificar a los grupos funcionales que corresponden dichas bandas. Esto puede producir a menudo problemas de frecuencias características traslapadas, por lo que es conveniente usar información adicional, como otros datos espectroscópicos, o cualquier otros datos químicos o físicos que estén disponibles; después de que las bandas más fuertes se han asignado, se debe de intentar asignar las bandas de intensidad moderada ó débil, para esto es útil examinar espectros de compuestos de ejemplos relacionados. Finalmente, una serie de posibles modelos debe ser asumida por regla de selección y debe compararse con aquellos observados.

b) Determinación de la estructura en copolímeros, la espectroscopia infrarroja puede algunas veces proveer información acerca de la distribución de la secuencia y tacticidad en copolímeros. La interpretación de estos espectros es difícil porque las absorciones quedan muy cerradas, juntas y a menudo se traslapan. También es a veces difícil decidir si las diferencias que se observaron en una cierta región, en los espectros de una serie de copolímeros, solo son debidas a los cambios en composición del copolímero o también a efectos de distribución en la sucesión.

En espectrofotometría infrarroja, el análisis cuantitativo se basa en la aplicación de la Ley Beer Lambert la cual esta dada por:

$$A = \log_{10} (I_0/I) = acl$$

donde:

A es la absorbancia,

I_0 es la intensidad de la radiación infrarroja incidente (ó la intensidad de la radiación que paso a través de una celda de referencia),

I es la radiación infrarroja transmitida a través de la muestra,

a es el Coeficiente de Absorción (en litros g^{-1} el cm^{-1}),

c es la concentración del soluto (en gramos por el litro),

l es la longitud recorrida a través de la muestra (cm).

La absorbancia (A) a una cierta frecuencia (en cm^{-1}) estará dada por

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \log_{10} (AC/AB).$$

Para el análisis se debe escoger una banda en la región donde el transmitancia de la muestra es constante y no es menor que 25%.

Hay varios factores que pueden afectar el espectro infrarrojo:

- a) las bandas sobrepuestas;
- b) la variación en el estado cristalino-amorfo de la muestra del polímero;
- c) la variación en la configuración de las unidades del monómero en la cadena del polímero, por ejemplo la forma estereoquímica diferente (sindiotactico e isotactico);
- d) la formación de enlaces de hidrógeno;
- e) interacción intermolecular entre los componentes en mezclas de polímeros o copolímeros de injerto.

Estos factores deben ser considerados antes de que los procedimientos de calibración, se lleven a cabo. La norma y de modelos que usaron para la calibración debe ser similar a las muestras examinadas.

Para las determinaciones cuantitativas comparativas es necesario usar películas del mismo espesor, y esta condición es difícil satisfacer, por lo que se aplica un método de norma interna estándar para eliminar las diferencias en espesor, para ello se agrega al polímero en polvo ó en solución una cantidad conocida de sustancia, cuya banda de absorción de que es fácil determinar, por ejemplo KIO, Pb(CNS)₂.

2.6.3.2 Tamaño de Partícula Promedio (DTP)

El tamaño de partícula y su distribución (DTP), proporcionan información acerca de la formación y crecimiento de las partículas durante el proceso de polimerización, que en una emulsión afecta de manera determinante las características del producto final.

El tamaño de las partículas y su DTP, proporciona información valiosa en las industrias de pinturas, adhesivos, textil, alimentarias, de aceites, cerámicos, polímeros de ingeniería etc., donde es importante el control del tamaño de la partícula; en los recubrimientos, el tamaño de partícula está relacionado con la formación de la película y de las propiedades ópticas, el control de calidad del producto también esta relacionado con el tamaño de partícula.

Muestras con tamaños de partícula y DTP's grandes dan lugar a películas no uniformes y quebradizas con poco brillo; tamaños de partículas y DTP's pequeños favorecen la uniformidad de las películas y el brillo, pero trae como consecuencia que la viscosidad aumente y cambios importantes en el comportamiento reológico del producto. El tamaño de partícula y su distribución, están determinados por la formulación del sistema, en particular por la cantidad de tensoactivo y por el tipo de proceso.

La determinación de la distribución de tamaño de partícula se lleva a cabo por dispersión de luz. Esta técnica se basa en que las partículas de una dispersión coloidal dispersan la luz en todas direcciones. En este sentido, una emulsión es una dispersión coloidal de partículas líquidas en otro líquido.

Los cálculos se efectúan mediante programas de cómputo que están integrados a los instrumentos de medición. Los resultados que se obtienen a partir de un análisis por dispersión de luz, son la distribución de tamaños de partículas presentes en la dispersión coloidal y el tamaño de partícula correspondiente. Generalmente se obtienen distribuciones monomodales que varían en amplitud, dependiendo de las particularidades del sistema.

Los factores que influyen en los datos que se obtienen de tamaño de partícula y su distribución, como son la floculación, aglomeración de partículas, contaminación de las muestras, inestabilidad de la muestra, etc., por lo que puede ser un método no absoluto y los resultados varían dependiendo de la técnica y de los modelos utilizados en el análisis de resultados.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el desarrollo experimental se establecieron las técnicas a seguir para la síntesis y caracterización de los copolímeros, así como los reactivos y equipo utilizados.

3.1 Material

A continuación se muestran los materiales, reactivos y equipo utilizados

Material:

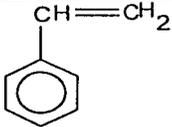
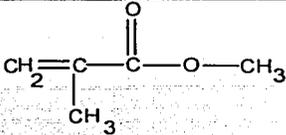
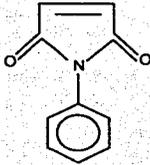
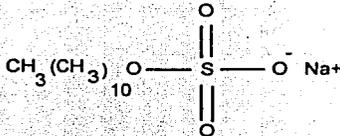
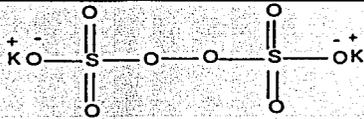
Matraces Erlenmeyer de 250 y 500 ml
Vasos de P.P. de 100, 250, 500 y 1000 ml
Agitadores Magnéticos.
Espátula
Pipetas.
Propipetas.
Soporte universal con accesorios
Embudo de separación
Viales
Cronómetro
Cubeta de plástico

Equipo:

Equipo de reacción
DSC Du Pont Instruments, 910 Differential Scanning Calorimeter.
Submicron Particule Analyzer, Coulter Model N450
Viscosímetro de Ostwald-Fenske
IFT-IR, Perkin Elmer 1615 Spectrometer.
Cromatógrafo de líquidos

En la tabla 3.1 se muestran los reactivos utilizados en la síntesis de los copolímeros.

Tabla 3.1 Listado de reactivos empleados en la síntesis de los Descripción

Nombre	Estructura	Descripción
Estireno		Monómero Reactivo analítico. Aldrich [100-42-5]. 99% de pureza P.M.= 104.04 g. / gmol
Metacrilato de Metilo		Monómero Reactivo analítico. Aldrich P.M. = 100.12 g. / gmol
N-Fenilmaleimida		Monómero Reactivo analítico (Nipón Sokubai Kagaku Kogyo Co.) Cristales amarillos, pureza: 99% P.M.= 173.17 g. / gmol
Lauril Sulfato De Sodio		Emulsificante. Reactivo analítico SIGMA. P.M.= 284.11 g. / gmol
Persulfato De Potasio		Iniciador JT. Baker 99.6 % de pureza. P.M.= 270.352 g. / gmol.
Dodecil Mercaptano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}^- \text{H}^+$	Agente de transferencia de cadena P.M.= 202.18 g. / gmol
Agua des-ionizada	H-O-H	Agente dispersante
Meta_bisulfito de sodio	$\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_5$	Regulador de pH, Agente redox. PM:190 g/gmol
Hidroxido de Sodio	NaOH	Solución al 3%; usada para lavar el poliestireno y dejarlo sin inhibidor. P.M.= 39.97 g. / gmol
Hidroquinona		Inhibidor de reacción P.M.= 110.11 g / gmol

3.1.1. Descripción del equipo de reacción

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 1 litro de capacidad, con una chaqueta de calentamiento, la cual va conectada a un reóstato, para controlar la temperatura; la tapa del reactor tiene cuatro bocas hembra esmeriladas 24/40. En la boca central se coloca la flecha del agitador de 5/16 de pulgada, de acero inoxidable, la primera boca es para colocar el termómetro; la segunda para la entrada de una manguera, por la cual se burbujeará nitrógeno, para tener una atmósfera inerte dentro del reactor; la tercera boca va conectada a un condensador, para poder trabajar a presión atmosférica y evitar pérdida de vapores por medio de un reflujo, la última boca se utilizará para el muestreo de la reacción, a diferentes intervalos de tiempo con el fin de observar el avance de la reacción y diámetro de partícula. Las uniones deben de ir perfectamente selladas, con cera de silicón y con papel parafilm. La agitación la proporciona un motovariador con un intervalo de operación de 0 a 540 RPM. (Ver Figura 3.1.1).

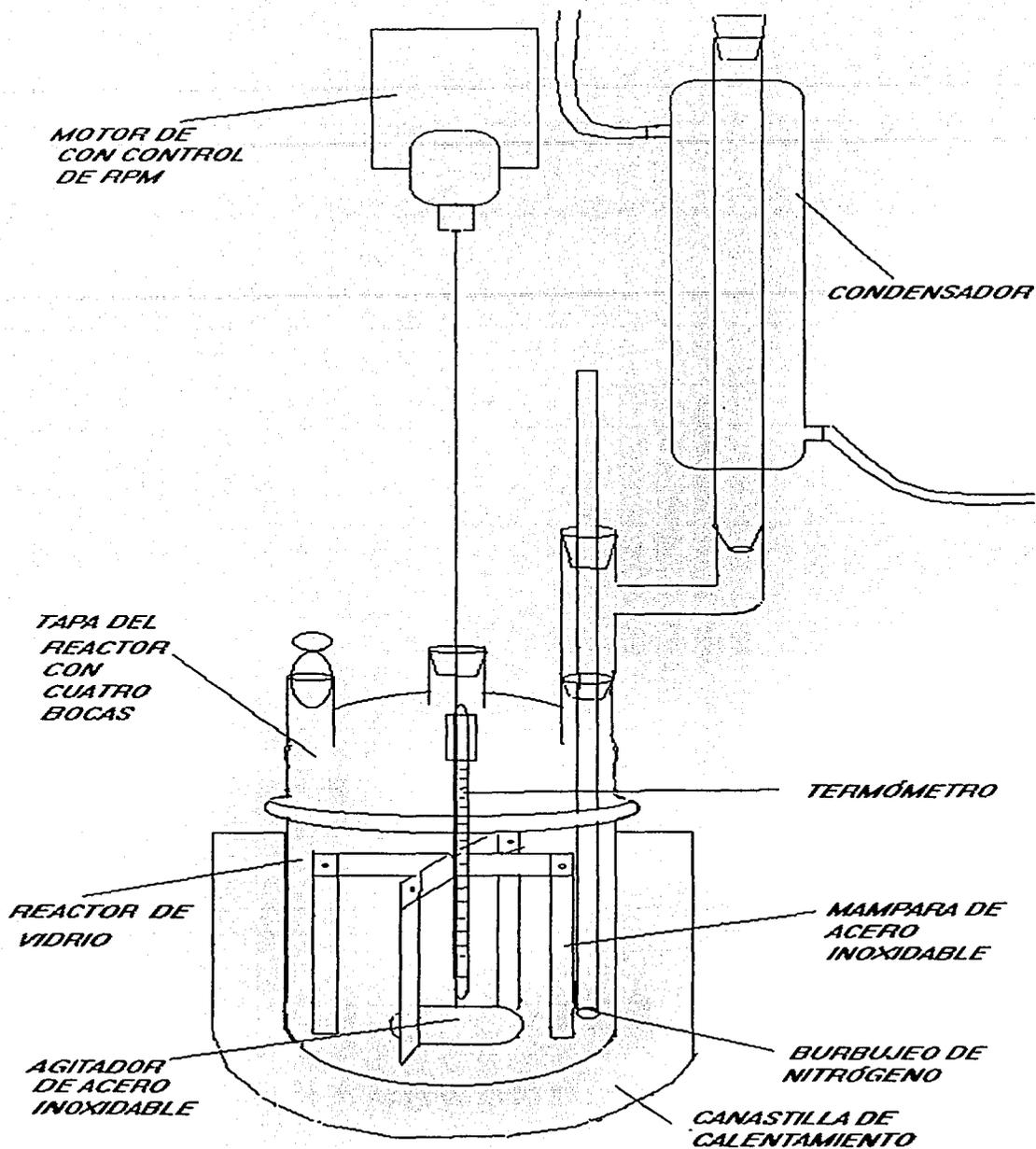


Figura 3.1.1 Equipo de reacción, para síntesis en emulsión.

3.2 Copolimerización en emulsión de NFM-St y NFM-MMA

Para el sistema N-Fenilmaleimida-Estireno (Sistema Ia) se realizaron 5 síntesis y para el sistema N-fenilmaleimida-Metacrilato de metilo (sistema II) se realizaron 4 Síntesis. Para esto se plantearon los siguientes pasos:

1.- Establecimiento de cantidades y condiciones de reacción..

La síntesis del copolímero de Estireno-co-N-Fenilmaleimida, en este caso se varió variando la concentración relativa molar de N-fenilmaleimida de 0, 4, 8, 12 y 16 % (sistema Ia); y de 0, 8, 12 y 16 % en los copolímeros con Metacrilato de Metilo (sistema II); y se mantuvieron constantes las otras variables (temperatura, agitación y concentraciones de los reactivos), esto se realizó con único propósito de analizar el efecto de la concentración de N-fenilmaleimida en los copolímeros obtenidos. Se tomaron muestras en intervalos de 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 minutos, para observar el avance de la reacción.

La reacción se llevó a cabo con una carga de 600g. Para el sistema Ia y 400g para el sistema II Cabe mencionar que en el sistema Ia se trato de realizar la síntesis a un 30% de sólidos, pero la reacción avanzo muy rápido y la agitación empezó a tener problemas, por lo que, se decidió bajar la cantidad de sólidos al 20 %, y además se agregó un agente de transferencia de cadena para un mejor control de crecimiento molecular, y se burbujeo nitrógeno para mantener una atmósfera inerte. Las relaciones propuestas para los sistemas Ia y II se muestran en la tabla 3.2.1

Tabla 3.2.1 Relaciones empleadas en las síntesis de los copolímeros.

Reactivo	Relación Sistema Ia		Relación Sistema II	
Persulfato De Potasio	0.5	% Base Monómero	0.25	% Base Monómero
Metabis_sulfito de sodio	0.5	% Base Monómero	0.25	% Base Monómero
Dodecil mercaptano	0.01	% Base Monómero	0.01	% Base Monómero
Lauril Sulfato De Sodio	0.5	% Base Agua	0.25	% Base Agua
Monómeros	20	% Base Total	20	% Base Total
Agua des-ionizada	80	% Base Total	80	% Base Total
Relaciones Molares Establecidas	0,0.04,0.08,0.12 y 0.16		0,0.08,0.12 y 0.16	

En las tablas 3.2.2 y 3.2.4 se presentan las cantidades de reactivos utilizados para el sistema Ia y II respectivamente; y en el apéndice se reportan los cálculos realizados para la obtención de estas tablas.

Tabla 3.2.2 Cantidades y condiciones utilizadas en el sistema N-Fenilmaleimida-Estireno

EXPERIMENTOS DEL SISTEMA Ia					
REACTIVO	1	2	3	4	5
Persulfato De Potasio	0.6 g.	0.6 g.	0.6 g.	0.6 g.	0.6 g.
Lauril Sulfato De Sodio	2.4 g.	2.4 g.	2.4 g.	2.4 g.	2.4 g.
Metabis_sulfito de sodio	0.6 g.	0.6 g.	0.6 g.	0.6 g.	0.6 g.
Dodecil mercaptano	0.012 g.	0.012 g.	0.012 g.	0.012 g.	0.012 g.
N-Fenil Maleimida	0g.	7.5 g.	14.11g.	19.98 g.	25.24 g.
Estireno	120g. ó 109.8 ml	112.5g. ó 123.76 ml	105.89g ó 116.49 ml.	100.02g ó 110.03 ml.	94.76 g ó 104.24 ml.
Agua desionizada	480 ml.	480 ml.	480 ml.	480. ml	480. ml
Hidroquinona	0.262 g.	0.262 g.	0.262 g.	0.262 g.	0.262 g.
Temperatura	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C
Agitación	350 RPM	350 RPM	350 RPM	350 RPM	350 RPM
Relación molar % NFM	0%	4%	8%	12%	16%
Tiempo de reacción	180 min.	180 min.	180 min.	180 min.	180 min.

Además se realizaron otras cuatro reacciones para el sistema I (se denominó sistema Ib), con niveles bajos, sin agente de transferencia de cadena y a una temperatura de 60 °C. Las relaciones se muestran en la tabla 3.2.3:

Tabla 3.2.3 Relaciones empleadas en el sistema Ib

Reactivo	Relación Sistema Ib
Persulfato De Potasio	0.25 % Base Monómero
Metabis_sulfito de sodio	0.25 % Base Monómero
Lauril Sulfato De Sodio	0.25 % Base Agua
Monómeros	20 % Base Total
Agua des-ionizada	80 % Base Total
Relaciones Molares Establecidas	0.04,0.08,0.12 y 0.16

Tabla 3.2.4 Cantidades y condiciones utilizadas en el sistema N-Fenilmaleimida-Metacrilato de Metilo.

REACTIVO	EXPERIMENTOS DEL SISTEMA II			
	1	2	3	4
Persulfato De Potasio	0.2 g.	0.2 g.	0.2 g.	0.2 g.
Lauril Sulfato De Sodio	0.8 g.	0.8 g.	0.8 g.	0.8 g.
Metabis sulfito de sodio	0.2 g.	0.2 g.	0.2 g.	0.2 g.
Dodecil mercaptano	0.008 g.	0.008 g.	0.008 g.	0.008 g.
N-Fenil Maleimida	0g.	9.73 g.	13.75 g.	17.34 g.
Metacrilato de Metilo	80g. ó 109.8 ml	70.27g. ó 75.07 ml	66.25 g ó 70.77 ml.	62.66 g ó 66.94 ml.
Hidroquinona	0.0873 g.	0.0873 g.	0.0873 g.	0.0873 g.
Agua desionizada	320 ml.	320 ml.	320 ml.	320 ml.
Temperatura	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C
Agitación	350 RPM	350 RPM	350 RPM	350 RPM
Relación molar % NFM	0%	8%	12%	16%
Tiempo de reacción	180 min.	180 min.	180 min.	180 min.

2.- Montaje del sistema de reacción batch a temperatura constante.

Se preparó el reactor perfectamente limpio, tal y como se mostró en la sección 3.11, se acondicionó la mesa de trabajo de forma que se puedan tomar muestras sin demora y el material de vidrio para los reactivos, se carga una parte del agua y se verifica el flujo de nitrógeno, se empieza a subir la temperatura hasta llegar a los 70 °C.

3.- Preparación de los reactivos.

Se prepara una solución de hidroquinona al 1% en peso y se mantiene en refrigeración.

Se pesan las cantidades correspondientes al experimento que se va a realizar, se lavó el monómero 2 con una solución de hidróxido de sodio al 3% en peso, en igual volumen del monómero 2, en dos ocasiones, y una sola vez con un volumen igual de agua destilada, para eliminar el inhibidor del monómero. El lavado se realizó en un embudo de separación para separar las fases, siendo la fase acuosa la fase inferior y la fase orgánica la fase superior. Es necesario usar mascarilla y guantes, durante el pesado y lavado de los monómeros.

El persulfato se disuelve en una porción de agua desionizada con agitación, al igual que el metabisulfito de sodio y el lauril sulfato de sodio, todos ellos por separado.

La N-fenilmaleimida se disuelve en el monómero 2 ya lavado, una vez disuelto se agrega el dodecilmercaptano.

4.- Desarrollo de la reacción.

Una vez llega a la temperatura establecida se agrega el emulsificante, seguido del regulador de pH, y los monómeros, la temperatura baja un poco pero se recupera rápidamente, se verifica el burbujeo y las RPM. Se adiciona el iniciador; en este momento se da por iniciada la reacción y se empieza a tomar el tiempo.

Empiezan a tomar muestras, en los tiempos establecidos previamente, a las cuales se agrega una cantidad equivalente de inhibidor (hidroquinona) con respecto al iniciador, estas muestras se colocan sobre una cama de hielo para detener la reacción con la mayor rapidez posible y posteriormente se secan al vacío para determinar la conversión gravimétrica

Al termino del tiempo estipulado se suspende el sistema de recirculación y calentamiento; se baja la temperatura lentamente hasta aproximadamente 30°C antes de apagar el agitador y poder vaciar el reactor. El producto obtenido es llamado látex, se pone en un frasco de plástico de aproximadamente un litro de capacidad; inmediatamente se agrega una cantidad de hidroquinona de acuerdo a la requerida para poder detener la reacción y se coloca en el refrigerador.

5.- Purificación de los productos obtenidos.

Una vez enfriado el látex se procede a su precipitación; esta se realiza de la siguiente forma:

- a) Se descongela el material en un baño de agua a temperatura ambiente
- b) Se filtra el material
- c) El material filtrado se lava con etanol y posteriormente con agua desionizada.
- d) Se filtra y se seca en una estufa de vacío a 40 °C durante 24 hrs.
- e) Una vez seco, el material se lava con metanol para eliminar los monómeros sin reaccionar.
- f) Posteriormente se purifica disolviéndolo en cloroformo (2 g/100 ml.). Se precipita en metanol y se seca.
- g) El material ya purificado se puede utilizar para su caracterización fisicoquímica.

3.3 Caracterización Fisicoquímica de los materiales obtenidos

La caracterización de los productos obtenidos consistió en un análisis de:

- La estructura de los copolímeros obtenidos por medio de espectroscopía al Infrarrojo.
- Viscosidad relativa.
- Crecimiento del tamaño de las partículas
- Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

3.3.1 Viscosimetría

Para la determinación de la viscosidad relativa se utilizó un Viscosímetro Cannon-Fenske, el cual se mostró en la figura 2.6.2.1; las mediciones se realizaron a 30 °C, usando cloroformo como disolvente. Se Realizaron los siguientes pasos:

1.- Limpiar el viscosímetro empleando disolventes adecuados y pasando aire limpio, seco y filtrado a través del instrumento para eliminar residuos del disolvente. Algunas trazas de depósitos orgánicos pueden ser eliminados con ácido crómico.

2.- Pesar 0.25 g de la muestra en un matraz aforado de 25 ml., se agrega una cantidad de disolvente (cloroformo) suficiente para disolver la muestra, se agito hasta, disolución completa y se afora el matraz (solución denominada "A").

3.- Se coloca el viscosímetro en el soporte y se sumerge en el baño de temperatura constante.

4.-Se introduce la muestra en el viscosímetro, y se aplica succión para jalar el líquido hasta la marca de aforo superior del viscosímetro, dejar que la muestra este en el baño unos 10 min. para que alcance una temperatura de 30°C.

5.- Para medir el tiempo de escurrimiento, permita que la muestra líquida fluya libremente midiendo el tiempo en que el menisco pase desde la marca superior a la marca inferior.

6.- Repetir los pasos 4 y 5 para checar la medición.

7.- se realizan estas pruebas para el disolvente puro y seis mediciones diluyendo la muestra A, como se muestra en la tabla 3.3.1.

Tabla 3.3.1 Preparación de soluciones a medir.

Solución a medir	Solución Realmente	Número de Medición	Concentración (g/10)
Solvente Puro	Solvente Puro	1	Calibración
5 ml. de solvente puro + 2.5 ml de solución A	Solución B	2	0.333
Solución B + 2.5 ml de solución A	Solución C	3	0.5
Solución C + 2.5 ml de solución A	Solución D	4	0.6
Solución D + 2.5 ml de solución A	Solución E	5	0.66
Solución E + 2.5 ml de solución A	Solución F	6	0.714
Solución F + 2.5 ml de solución A	Solución G	7	0.75

Se recomienda filtrar la solución "A" antes de aforar con el objeto de eliminar cualquier material extraño que no se haya disuelto.

3.3.2 Tamaño de partícula

Las mediciones de tamaño de partícula se llevaron a cabo en un Analizador Coulter modelo N4. Esta determinación se hizo a muestras tomadas en los intervalos de tiempos previamente establecidos.

Es importante dejar que el analizador se estabilice, para ello el aparato se debe prender y dejar encendido unos 15 minutos; se calibra con agua desionizada, una vez hecho esto, se colocan las muestras en las celdas y se lleva a cabo el análisis. Las muestras deben diluirse con agua antes de cada medición. Una vez que la dilución esta lista, se llenaba la celda con esta y se tapa. Después, se iniciaba el análisis. Pasados 60 segundos, aparecían los resultados en la pantalla. Estos datos se reportan en los resultados de esta tesis

3.3.3 Espectroscopía Infrarrojo

El análisis de estructura por infrarrojo fue realizada en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Se usó un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier con un intervalo de longitudes de onda de 400 a 4000 cm^{-1} FT, Perkin Elmer 1615. El análisis se llevó a cabo en disolución, utilizando tetrahidrofurano como disolvente.

3.3.4 Análisis Térmico DSC.

La temperatura de transición vítrea se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido, en un analizador térmico Du Pont Instruments, 910 Differential Scanning Calorimeter. Para esto se pesaron entre 10 y 20 mg de cada una de las muestras secas de polímero. Se puso cada muestra en la charola, las mediciones se realizaron a panel abierto. Las pruebas pueden hacerse a panel abierto, hermético o semihermético. En los termogramas obtenidos se observó que con el panel abierto la temperatura de transición vítrea se registraba sin problemas de "ruido" en la gráfica obtenida.

El equipo se debe encender 15 minutos antes de empezar a trabajar para que se estabilice. Se puede utilizar nitrógeno, para tener una atmósfera libre de oxígeno y evitar así reacciones de oxidación al momento de llevar a cabo el análisis. Una vez hecho esto, se escoge el tipo de análisis, en este caso "temperatura de transición vítrea", se fija el intervalo de temperaturas al que se va a trabajar y el tipo de panel, y se introducen los datos de la muestra (nombre y peso). Se pone la muestra en uno de los termopares de la celda, y una charola vacía en el termopar de referencia; las charolas deben quedar alineados y dentro de sus espacios correspondientes en la celda. Después de esto, se comienza con el análisis.

Para todas las muestras del sistema I, se trabajó con un intervalo de temperaturas de 20 a 250 °C, y para el sistema II de 20 a 200 °C, estos intervalos se seleccionaron de acuerdo a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de los monómeros utilizados, considerando que la temperatura de transición vítrea del copolímero se encuentra en un punto entre las temperaturas de los homopolímeros, se trabajó a rapidez de 10°C/min. Se llevaron a cabo 2 corridas para una misma muestra, para obtener mejores resultados. Si en la muestra de polímero quedaban trazas de disolvente o agua, éstos se evaporaban durante la primera corrida, notándose su presencia en el termograma, por lo que se utilizó la segunda corrida en la determinación de la temperatura de transición vítrea. Todas las muestras se trataron de la misma manera, considerando que la historia térmica de las muestras influye en los resultados.

Una vez realizadas las corridas, se analizaron los termogramas y para identificar la temperatura de transición vítrea correspondiente, se seleccionaron los puntos para interpolar el valor medio de la zona que será la temperatura de transición vítrea. Los termogramas correspondientes a los polímeros estudiados aparecen en el Apéndice S. 1 y un resumen de las Tg's observadas se presentan en la Tabla 4.5.

3.3.5 Cromatografía de Permeación en Gel GPC.

Los copolímeros del Sistema II, se caracterizaron por cromatografía de permeación en gel, para determinar la distribución de pesos moleculares, peso molecular promedio (Mn) y polidispersidad.

Para esto se utilizó un cromatógrafo HP1100. Se prepararon las muestras disolviendo 0.1 g de polímero en 10 ml de tetrahidrofurano, se filtraron y se inyectaron al cromatógrafo con un flujo de 1 ml/min. Se utilizaron columnas de poliestireno como referencia, dentro de sus espacios correspondientes en la celda. Después de esto, se comienza con el análisis.

3.3.6 Determinación del Porcentaje de conversión (Gravimetría).

El porcentaje de conversión se obtiene a partir de la comparación de sólidos esperados al final de la reacción (Sólidos teóricos) y los sólidos formados en los tiempos especificados. Con los datos obtenidos se puede trazar una curva de conversión contra tiempo.

Método:

- 1) Tomar viales limpios, secos y etiquetarlos
- 2) Tomar, aproximadamente, 3 ml de muestra (una parte se ocupó para medir el tamaño de partícula) en los intervalos de tiempo propuestos.
- 3) Agregar 2 gotas de hidroquinona, agitar y colocarlos en un baño de agua fría.
- 4) En una charola de aluminio libre de humedad y previamente pesada, poner una cantidad de muestra suficiente para que se forme una película delgada en el fondo.
- 5) Pesar la charola y secar a una temperatura de 45 °C en una estufa de vacío por lo menos durante 4 horas.
- 6) Una vez totalmente seco pesar y realizar los cálculos.

Cálculos:

$$\% \text{ Sólidos Teóricos} = \frac{M_{\text{mon}} + M_{\text{Iss}} + M_{\text{mbss}} + M_{\text{kps}} + M_{\text{dm}} + M_{\text{h}}}{M_{\text{agua}} + M_{\text{mon}} + M_{\text{Iss}} + M_{\text{mbss}} + M_{\text{kps}} + M_{\text{dm}} + M_{\text{h}}} \times 100$$

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{\text{Peso de la charola con la muestra seca} - \text{Peso de la charola vacía}}{\text{Peso de la charola con la muestra húmeda} - \text{Peso de la charola vacía}} \times 100$$

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\% \text{ Sólidos}}{\% \text{ Sólidos Teóricos}} \times 100$$

Donde:

M_{mon} = Peso de los monómeros.

M_{Iss} = Peso del emulsificante

M_{mbss} = Peso del regulador de pH

M_{kps} = Peso del iniciador

M_{agua} = Peso del agua

M_{dm} = Peso del agente de transferencia de cadena.

M_{h} = Peso de Hidroquinona

CAPITULO IV

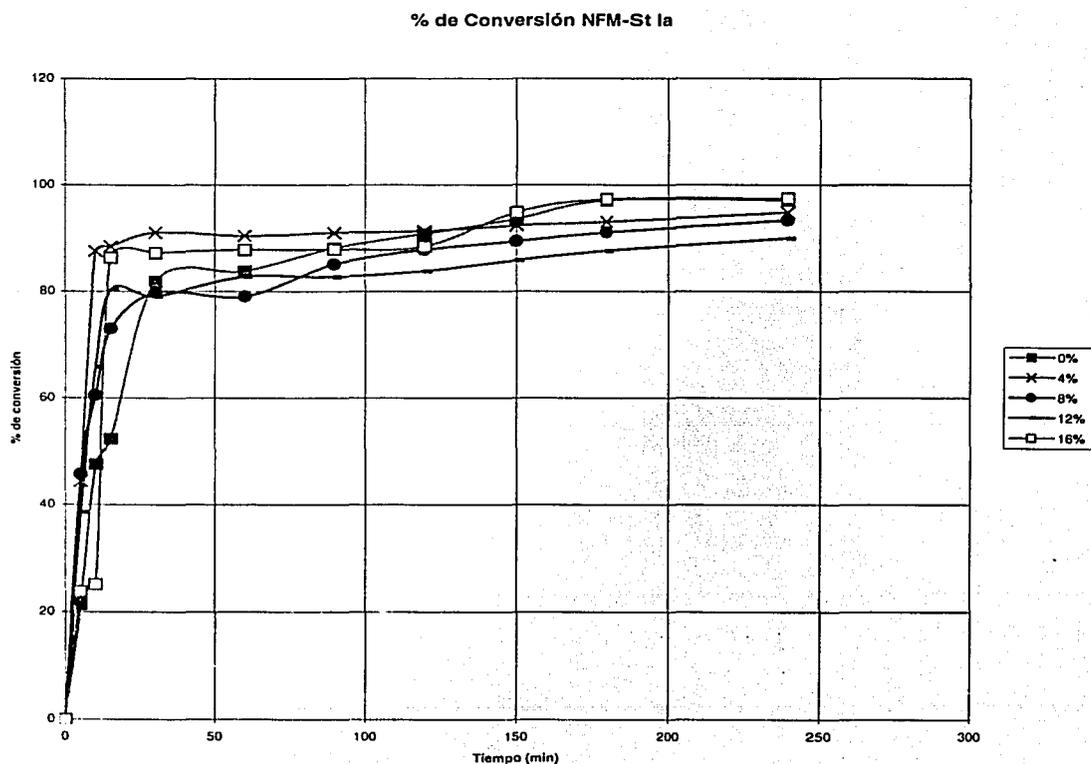
Análisis de Resultados

A continuación se presentan y discuten los resultados del desarrollo descrito en el capítulo III de este trabajo. Algunas tablas y gráficas complementarias se encuentran en el apéndice.

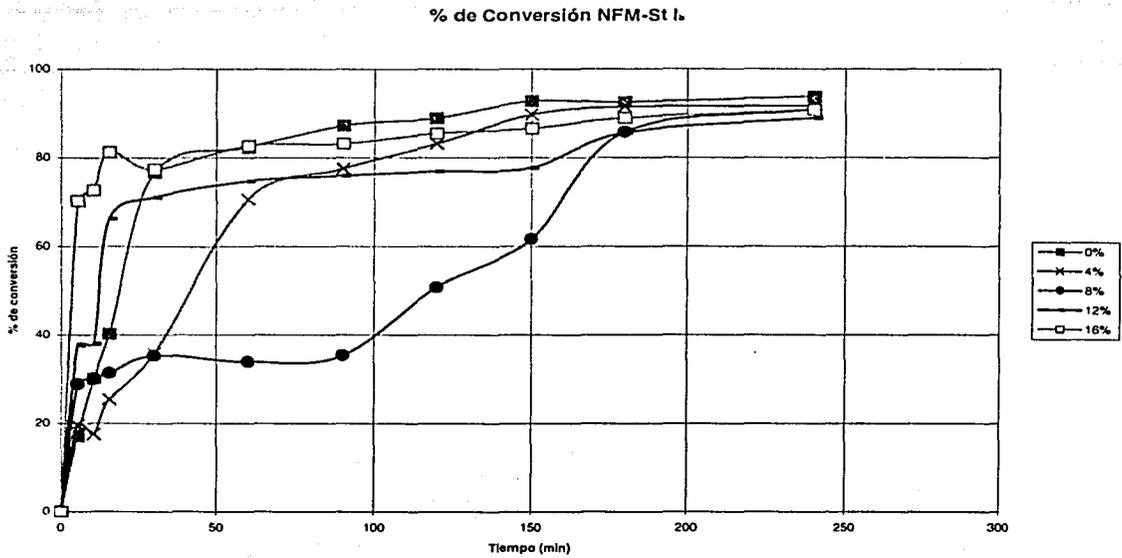
4.1 Conversión.

Con el fin de dar seguimiento a las polimerizaciones realizadas, se obtuvo el porcentaje de sólidos en los tiempos establecidos en el capítulo III, utilizando el método de gravimetría. El porcentaje de sólidos se relaciona con la conversión de monómeros a polímero. Dichos porcentajes se presentan en las Tablas de % de conversión y sólidos del apéndice; y los valores de conversión de estas tablas se presentan en la graficas 4.1a, 4.1b y 4.1c mostradas a continuación

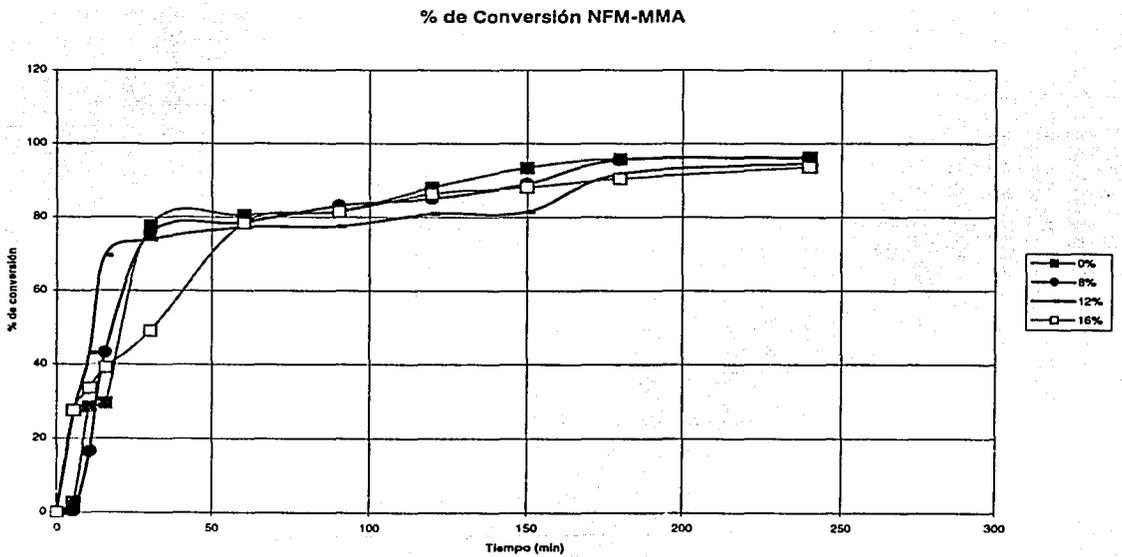
Gráfica 4.1a Conversión vs Tiempo



Grafica 4.1b Conversión vs Tiempo



Grafica 4.1c Conversión vs Tiempo



Todas las reacciones se llevaron a cabo en un intervalo de tiempo de 240 minutos, como se puede apreciar en forma general las conversiones alcanzadas están por arriba del 90%. En los primeros 15 minutos se aprecia un avance considerable en la reacción, se observó un aumento en la temperatura dentro del reactor en los primeros instantes de reacción de aproximadamente 5 °C, fue controlada enfriando externamente el reactor.

En caso del sistema NFM-St, en donde se llevó a cabo 2 series de experimentos, con las condiciones de reacción preestablecidas en la sección 3.2, se observa la variación en los resultados a niveles altos y bajos de: iniciador, temperatura, agente de transferencia de cadena y emulsificante.

4.2 Diámetro Promedio de Partículas.

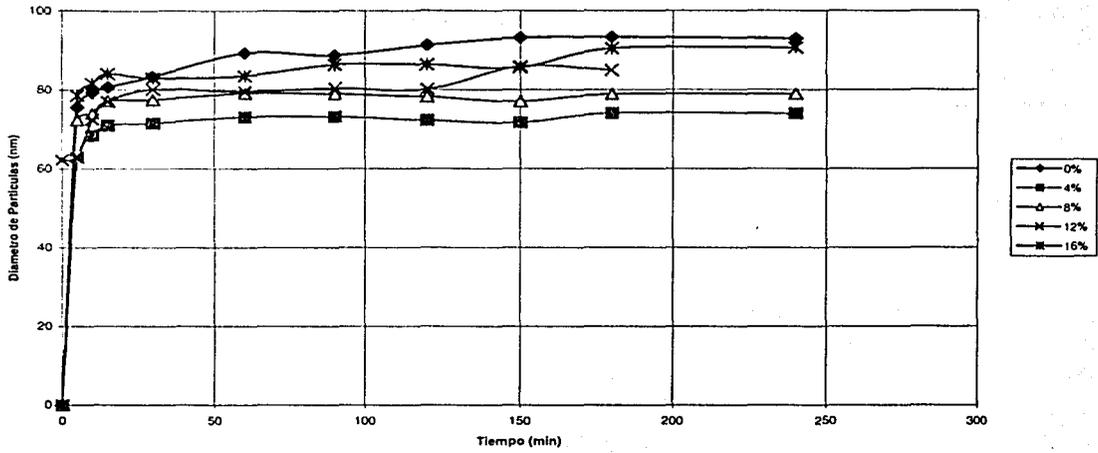
En las tablas de diámetro promedio de partículas del apéndice, se presentan los resultados de los diámetros promedio de partícula obtenidos por dispersión de luz, que se discuten a continuación.

El diámetro promedio de partículas depende, de la cantidad de emulsificante, de la agitación, etc., los sistemas por separado se llevaron a cabo con una relación emulsificante constante, pero en el sistema Ia y Ib se manejaron 2 niveles diferentes, en el sistema Ib se manejo un nivel de emulsificante mas bajo que en el Ia, para aumentar el tamaño de las partículas ya que se obtuvieron diámetros muy pequeños en Ia; sin embargo el tamaño de las partícula fue muy semejante en todas las muestras. Se puede decir que la relación de monómeros no afecta notablemente al tamaño de partícula final, porque este se mantiene prácticamente constante para todas las reacciones al disminuir la cantidad relativa de N-Fenilmaleimida.

En las graficas 4.2a 4.2b y 4.2c se puede apreciar el crecimiento del diámetro de partícula conforme avanza la reacción. Se observa que las partículas se forman prácticamente en el inicio de la reacción y después se aprecia un aumento de alrededor de un 30% de tamaño.

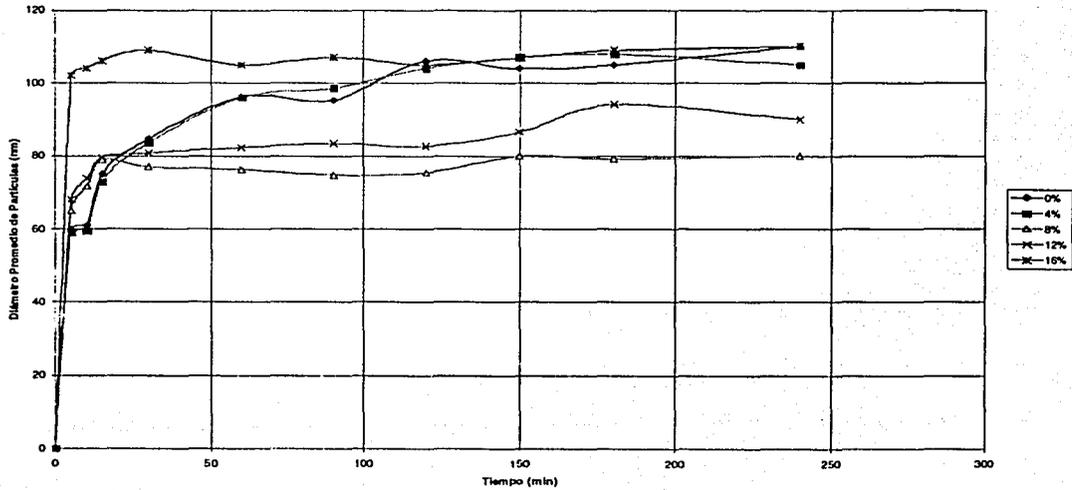
Gráfica 4.2a Diámetro Promedio vs Tiempo

Diametro de Particulas NFM-St Ia



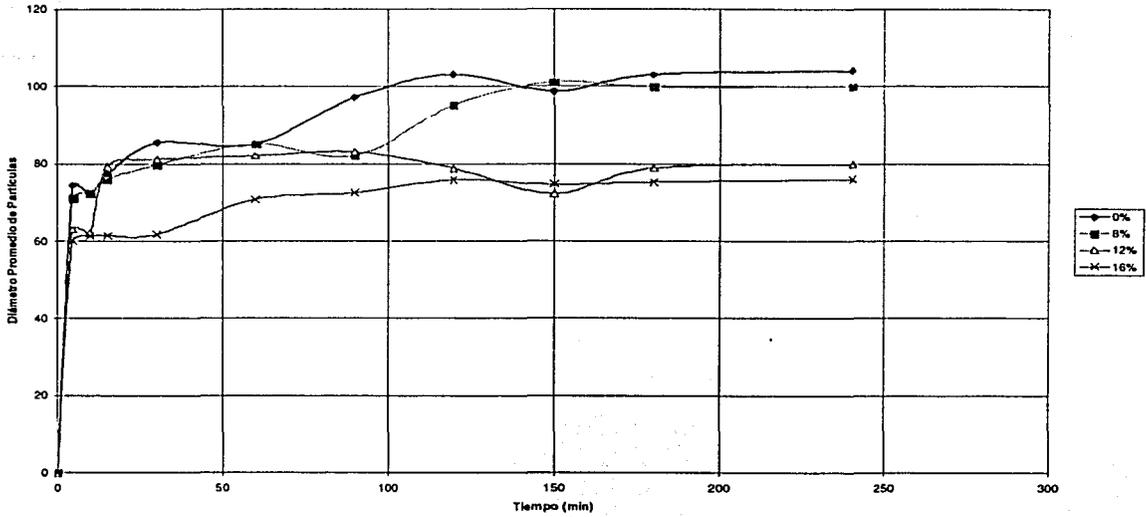
Gráfica 4.2b Diámetro Promedio vs Tiempo

Diámetro Promedio de Particulas NFM-St Ib



Gráfica 4.2c Diámetro Promedio vs Tiempo

Diámetro Promedio de Partículas NFM-MMA



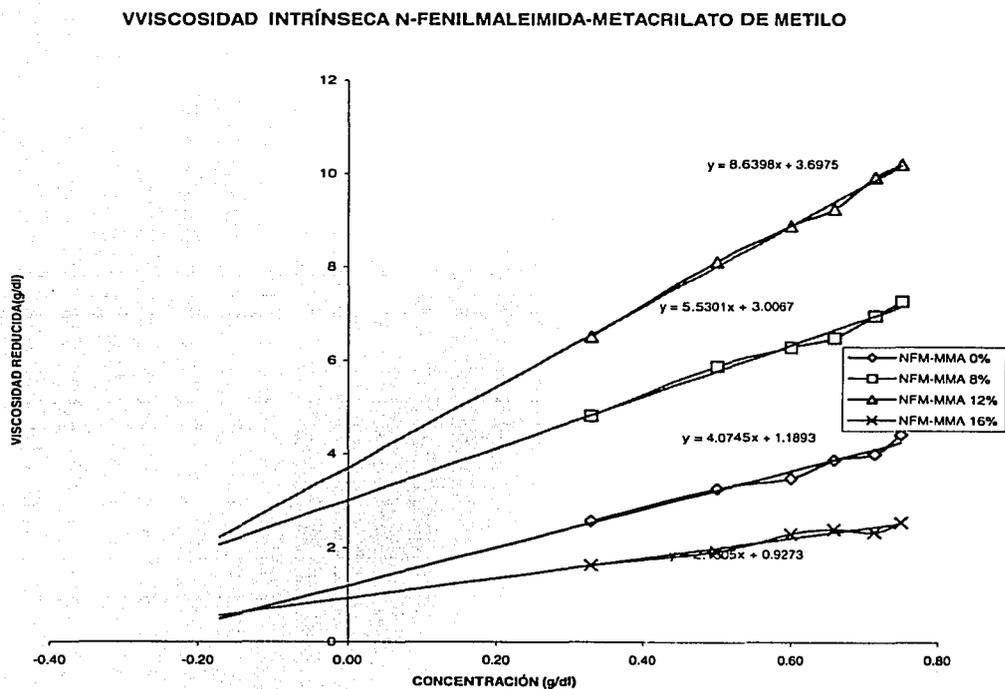
4.3 Pesos Moleculares

4.3.1 Viscosimetría

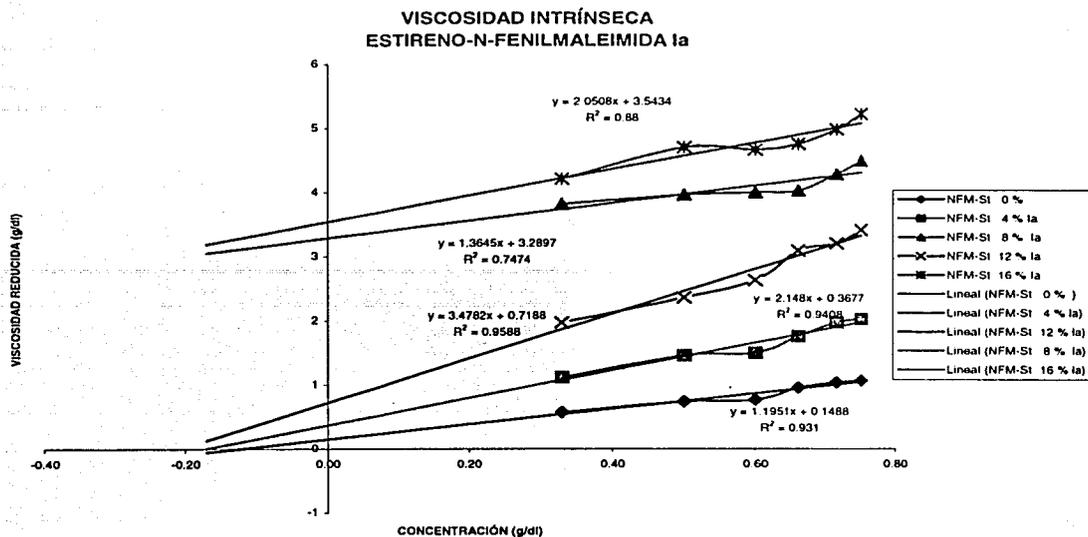
De acuerdo con lo planteado en la sección 3.3.1 los datos obtenidos de las mediciones (concentración y tiempo), se procedió a la determinación de las viscosidades específicas, y después construyendo una gráfica de viscosidad específica vs concentración, y realizando la correspondiente regresión lineal se obtuvo la viscosidad intrínseca de cada una de las muestras.

En la tabla 3.1.1 se muestran las viscosidades intrínsecas de los copolímeros de N-Fenilmaleimida- Estireno, las tablas de las viscosidades específicas para el cálculo de la viscosidad intrínseca se encuentran en el apéndice y en las gráficas 4.3.1.a, 4.3.1.b y 4.3.1.c. se muestran estos resultados.

Grafica 4.3.1.a Viscosidad Intrínseca N-Fenilmaleimida-Metacrilato de Metilo



Gráfica 4.3.1.a Viscosidad Intrínseca N-Fenilmaleimida-Estireno Ia



Gráfica 4.3.1.a Viscosidad Intrínseca N-Fenilmaleimida-Estireno Ib

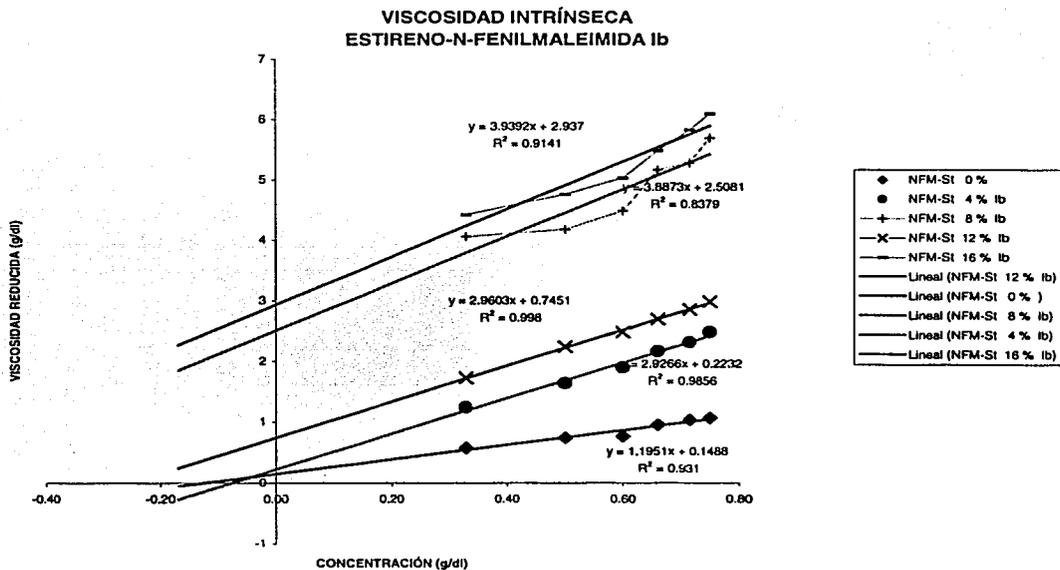


Tabla 4.3.1.a Viscosidad Intrínseca de los copolímeros de N-Fenilmaleimida-Estireno

Muestra	Viscosidad Intrínseca (g/dl)
NFM-St 0 %	0.14
NFM-St 4 % Ia	0.36
NFM-St 8 % Ia	0.70
NFM-St 12 % Ia	3.26
NFM-St 16 % Ia	3.50
NFM-St 4 % Ib	0.98
NFM-St 8 % Ib	0.74
NFM-St 12 % Ib	2.5
NFM-St 16 % Ib	2.9

Analizando los datos de la tabla 3.1.1 y relacionándolo con los pesos moleculares, se puede afirmar que los pesos moleculares dependen, del contenido de N-fenilmaleimida; ahora analizando los sistemas Ia y Ib por separado se esperaría que el sistema Ib tuviera pesos moleculares más altos, porque se bajo la cantidad de iniciador, y además no se uso agente de transferencia de cadena, y si bien se ve un aumento en los pesos moleculares, este no es demasiado grande y no en todos los casos se cumple.

En la tabla 4.3.1.b se analizaron los copolímeros de N-Fenilmaleimida-Metacrilato de metilo, y se obtuvieron las viscosidades intrínsecas de cada una de las muestras

Tabla 4.3.1.b Viscosidad Intrínseca de los copolímeros de N-Fenilmaleimida-Metacrilato de metilo en cloroformo a 30 °C

Muestra	Viscosidad Intrínseca (g/dl)
NFM-MMA 0 %	1.18
NFM-MMA 8 %	3.0
NFM-MMA 12 %	3.69
NFM-MMA 16 %	0.92

4.3.2 GPC

Por medio de GPC se obtuvieron los pesos moleculares promedio M_n , M_w , M_z , M_z+1 , y la polidispersidad. En la Tabla 4.3.2 se pueden muestran pesos moleculares y polídispersidades

Tabla 4.3.2 Distribución de pesos moleculares y polidispersidades de NFM-MMA

Distribución de pesos moleculares (g/gmol)*10 ⁵ y polidispersidad					
Experimento	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Polidispersidad
NFM-MMA 8%	1.24	7.77	14.13	18.15	6.2679
NFM-MMA 12%	4.19	11.17	16.83	20.15	2.66574
NFM-MMA 16%	1.34	4.03	8.14	12.29	2.9985

Se pueden observar que, se obtuvieron pesos moleculares de 5 ordenes de magnitud, se puede apreciar una relación aumento el peso molecular relacionado con el contenido de NFM, tanto en el calculado por viscosidad intrínseca, como en el calculado por GPC..

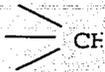
4.4 Espectroscopia de Infrarrojo

Para analizar la estructura de los copolímeros obtenidos, se analizaron las muestras por espectroscopia de infrarrojo, se esperan encontrar bandas características de los grupos funcionales correspondientes a cada copolímero. En la tabla 4.4b se presentan algunos grupos funcionales contenidos en los monómeros y sus bandas características.

Tabla 4.4b bandas características de los Homopolímeros

Homopolímero	Bandas características cm ⁻¹			
Poliestireno	3100	3081	1600	1492
	1028	1450	750	699
	2924	1492		
poli(metacrilato de metilo)	1730	1481	987	1388
	1267	1241	1189	1149
	1066			

Tabla 4.4b Bandas características correspondientes a algunos grupos funcionales en IR.

Grupo Funcional	Intervalo (cm ⁻¹)
	800-400
— CH=CH —	1550-1650
C=C	1870-1650
	2800-3000
	1710-1740
C—C	110-1300
— CH ₃	770-720 1475-1450
— CH ₂ —	1250-800 2800-300

Estos valores son característicos de los copolímeros que se trabajaron, por lo que deben de aparecer en los espectros. Las bandas características de los homopolímeros de estireno y metacrilato de metilo aparecen en la tabla 4.4a. En los espectros correspondientes Figura 4.4 a y 4.4b se puede observar la comparación del homopolímero con los copolímeros y se puede apreciar como van apareciendo y en algunos casos van aumentando de intensidad las bandas correspondientes a la NFM conforme aumenta el contenido de esté; un ejemplo de esto se muestra en la tabla 4.4c., en el caso del copolímero de NFM-MMA no se puede ver claramente el aumento de la banda correspondiente a la imida debido a que esta se encuentra entre el intervalo correspondiente al del ester (1870-1650) que es característico del MMA, pero se aprecia en general el corrimiento en las bandas 1834 (C=O), 754, 695 (anillo aromático), pero en el correspondiente al NFM-St se puede apreciar el crecimiento de las bandas 1712(imida, C=O), 1379(-CH₂-), y 1181(-CO)

Bandas características y absorbancia de las muestras de NFM-St Ia tabla 4.4c

Banda característica cm ⁻¹	% de absorbancia 4% en mol de NPI	% de absorbancia 8% en mol de NPI	% de absorbancia 12% en mol de NPI	% de absorbancia 16% en mol de NPI
1181	0.19	0.20	0.28	0.19
1379	0.23	0.24	0.33	0.25
1711	0.4	0.5	0.65	0.74

4.5 Temperatura de transición vítrea

Las mediciones de Calorimetría Diferencial de Barrido se muestran en la tabla 4.5, y en el apéndice se encuentran los termogramas correspondientes a las muestras analizadas. En cada caso se consideran los promedios de los cambios de pendiente en las temperaturas de los termogramas.

Una vez que se tienen los datos experimentales de T_g y la concentración de NFM, se puede deducir una ecuación matemática que relacione estos parámetros, es decir, la variación de T_g en función de la concentración de NFM: $T_g = f(\text{fracción peso de NFM})$. Se puede obtener dicha ecuación por medio de un análisis de regresión lineal. En los antecedentes se mencionaron las ecuaciones existentes para aproximarse a valores de T_g en copolímeros que presentan distribuciones al azar, conociendo las fracciones en peso y las T_g 's de los homopolímeros.

Tabla 4.5 Temperaturas de transición vítreas Teóricas y Experimentales De NFM-St Ia y NFM-MMA

Muestra	Peso de la muestra (mg)	Fracción Peso W1 (St o MMA)	Fracción Peso W2 (NFM)	Tg Experimental		Tg por Fox. °C	Tg por Gordon-Taylor. °C	
				T1 °C	T2 °C			
NFM-St 0 %	14.80	1.00	0.00	103.80			376.95	
NFM-St 4 % Ia	13.30	0.93	0.07	107.85				
NFM-St 8 % Ia	14.52	0.88	0.13	103.88	205.23	205.15	226.24	
NFM-St 12 % Ia	15.20	0.83	0.17	104.66	214.07	212.47	230.56	
NFM-St 16 % Ia	15.19	0.79	0.21	103.28	208.76	209.97	229.12	
NFM-MMA 0 %	15.19	1.00	0.00		124.60	124.60	124.60	
NFM-MMA 8 %	14.70	0.87	0.13		136.40	133.21	140.62	
NFM-MMA 12 %	15.80	0.83	0.17		142.46	136.11	145.55	
NFM-MMA 16 %	15.80	0.79	0.21		143.12	139.13	150.48	
Tg reportada del Homopolimero de N-Fenilmaleimida = 247.85 °C teórica								

La ecuación de Fox, expresa que el inverso de la temperatura de transición vítrea de un copolímero, está dada por la suma de los cocientes de las fracciones en peso W_i , divididas entre la T_{gi} correspondiente al homopolímero. Esta ecuación aplica a copolímeros con una distribución al azar (ver sección 2.8.1.1).

Por otro lado la ecuación de Gordon-Taylor que también tiene forma lineal y aplica a mezclas miscibles. Al conocer más acerca de las reacciones de copolimerización y de su control, se han obtenido productos poliméricos cuya estructura se había previsto, de esta manera, se han encontrado relaciones entre la estructura y propiedades fisicoquímicas de los materiales.

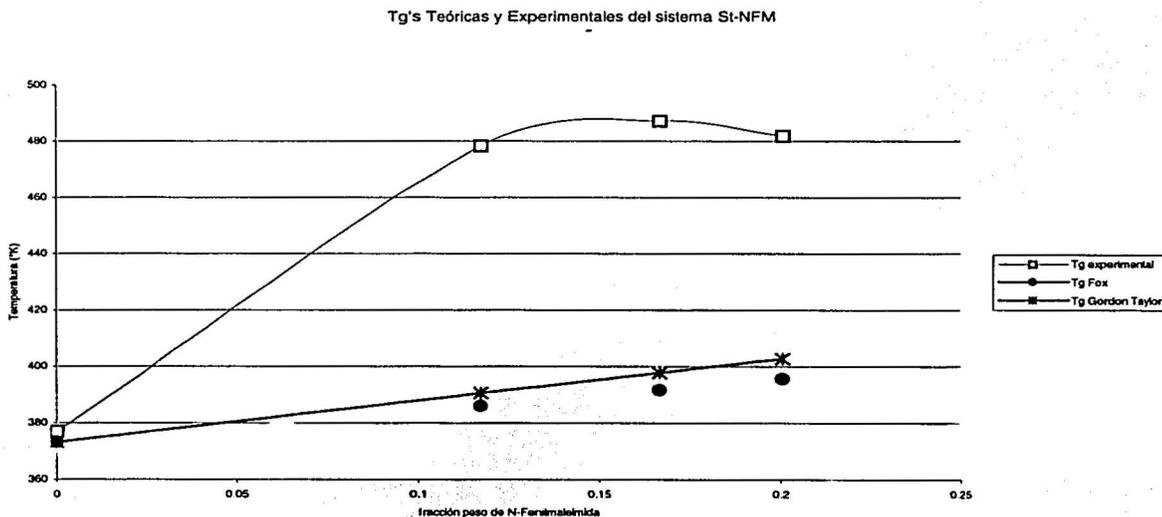
En lo que se refiere, a los copolímeros de NFM-St y NFM-MMA. Los modelos antes mencionados se aproximaron, solo para el sistema NFM-MMA, el cual se aproxima a la ecuación de Fox.

Una información importante que nos proporciona la Tg en el caso del sistema NFM-St es la aparición de 2 Tgs una es la del estireno y la otra se presume que es la del copolímero, lo deseable es que solo se presentara la segunda.

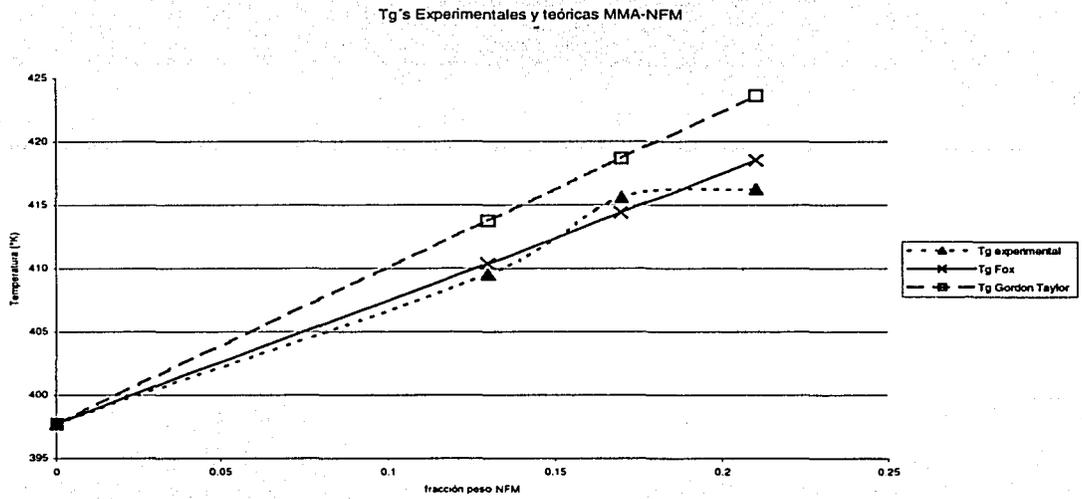
De acuerdo a las reactividades reportadas para el sistema NFM-St (las cuales tienden a cero) lo que esta pasando es que primero se forma el copolímero, el cual tiende a alternarse, por lo que se agota el monómero que se encuentra en menor proporción (NFM), dando lugar a una deriva de composición; esto se puede corregir realizando una copolimerización en semi-lotes.

En las graficas Grafica 4.5 a y 4.5 b se muestran las temperaturas de transición vítreas de los sistemas NFM-St y NFM-MMA y la comparación entre las predicciones teóricas por Fox y Gordon-Taylor. En la gráfica 4.5 se puede apreciar que las temperaturas de transición vítreas experimentales y teóricas del copolímero St-NFM no se aproxima entre si, lo cual es correcto ya que estas ecuaciones son diseñadas para copolímeros al azar, y el copolímero de St-NFM tiende a la alternancia.

Grafica 4.5 a Temperaturas de transición vítrea el sistema NFM-St Ia



Grafica 4.5 b Temperaturas de transición vítrea el sistema NFM-MMA



Capítulo V

5.1 Conclusiones.

Las muestras de los copolímeros de N-fenilmaleimida para los sistemas NFM-MMA y NFM-St presentan las siguientes características:

5.1.1 Sistema N-Fenilmaleimida-Estireno

En forma general las conversiones alcanzadas son superiores al del 90%, con tamaños de partícula que van desde 80-120 nanómetros.

Con las condiciones establecidas, se obtuvieron productos que alcanzan viscosidades intrínsecas, se encuentran en el intervalo de 0.34 a 2.91 g/dl; se ve claramente un aumento de la viscosidad intrínseca y por lo tanto del peso molecular conforme aumenta la concentración relativa de N-Fenilmaleimida en el sistema.

Se obtienen 2 temperaturas de transición vítreas, una del copolímero con alto contenido de estireno (103 °C- 107 °C). y la otra correspondiente un copolímero con un mayor contenido de n-Fenilmaleimida (205 °C- 208 °C); también se puede esperar una estructura química donde se forma el poliestireno, y cadenas de copolímero NFM-St posiblemente alternado (de acuerdo a las reactividades reportadas $r_1=0.047$ y $r_2=0.012$).

Por medio de los espectros de infrarrojo se pueden apreciar las bandas características correspondientes a este sistema y en algunos casos se puede apreciar el aumento en absorbancia con el aumento en contenido de NFM (St-NFM a 1711 cm^{-1} a 4,8,12,16 % mol de NFM corresponden 0.4, 0.5, 0.65, 0.74 % absorbancia).

5.1.2 Sistema N-Fenilmaleimida-Metacrilato de Metilo

En forma general las conversiones alcanzadas están por arriba del 90%, con tamaños de partícula promedio que están entre 70-110 nanómetros.

Con las condiciones establecidas se alcanzaron pesos moleculares (M_w) entre (4.03-11.17) * 10^5 g/gmol, según los resultados obtenidos, por GPC y usando estándares de poliestireno, por lo que no es una técnica absoluta, pero sirve para fines prácticos, por otro lado se alcanzan viscosidades intrínsecas que oscilan entre los 1.18-3.69 g/dl; se observa un aumento del peso molecular, conforme aumenta la concentración relativa de N-Fenilmaleimida.

En cada caso se obtuvo una sola T_g correspondiente al copolímero (140 °C-150 °C), que es función del contenido de NFM; estos valores son cercanos a los predichos por la ecuación de Fox; se puede afirmar que la temperatura de transición vítrea aumenta con el contenido de N-Fenilmaleimida.

5.2 Recomendaciones

Para ambos sistemas; son necesarias realizar pruebas mecánicas, para ver su desempeño y llevar a cabo pruebas de espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN), para poder saber la microestructura del copolímero.

Para el sistema Estireno-N-Fenilmaleimida, se podría buscar la forma de obtener un copolímero al azar ó alternado mediante polimerización en semicontinuo y una sola T_g .

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

CAPITULO VI

APENDICE

Las cantidades reportadas en las tablas 3.2.2 y 3.3.4 se calcularon de la siguiente manera:

Peso de Total Monómeros = (20 %)*(peso de la carga)/ 100% ,

Peso del agua = (80 %)*(carga)/ 100%.

Peso base monómero = (% Base Monómero)*(Peso de monómeros)/100%

Peso base agua = (% Base Agua)*(peso del agua)/100%

Peso del Monómero 1 = $\frac{M_{NFM} * RM * \text{Peso de Total Monómeros}}{M_{st} + (RM * M_{mon2})}$

Peso del Monómero 2 = Peso de Total Monómeros - Peso del Monómero 1

Peso de Hidroquinona = $(M_{Hidroquinona} * P_{K2S2O8}) / M_{K2S2O8}$

Donde:

Monómero 1 = Monómero de N-Fenilmaleimida

Monómero 2 = monómero de Estireno en el sistema I ó Metacrilato de metilo para el sistema II.

Peso de la carga sistema I = 600 g.

Peso de la carga sistema II = 400 g.

M_{NFM} = Peso molecular del monómero de N-Fenilmaleimida

M_{mon2} = Peso molecular del monómero de Estireno en el sistema I ó Metacrilato de metilo para el sistema II.

RM = Relación molar según sea el sistema y el experimento (ver tabla 3.1.1).

$M_{Hidroquinona}$ = Peso Molecular De La Hidroquinona

M_{K2S2O8} = Peso Molecular Del Persulfato de potasio

P_{K2S2O8} = Cantidad a pesar de hidroquinona.

En la tabla 3.2.2 y 3.2.4 se muestran las cantidades y condiciones de reacción para los sistemas I y II.

% de Sólidos y de conversión de las muestras

% de Sólidos y % de Conversión sistema NFM-St Ia										
Tiempo (min)	0.00		0.04		0.08		0.12		0.16	
	% Sol.	% Conv.								
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5.00	4.41	21.44	9.13	44.39	9.40	45.75	7.93	38.59	4.90	23.85
10.00	9.77	47.55	18.01	87.59	12.43	60.48	13.53	65.84	5.17	25.13
15.00	10.76	52.34	18.19	88.48	15.01	73.01	16.52	80.38	17.75	86.35
30.00	16.83	81.85	18.72	91.07	16.40	79.80	16.27	79.15	17.94	87.27
60.00	17.23	83.80	18.59	90.44	16.25	79.04	17.01	82.76	18.05	87.82
90.00	18.12	88.15	18.71	91.02	17.49	85.07	17.00	82.70	18.07	87.91
120.00	18.67	90.80	18.77	91.31	18.05	87.80	17.23	83.80	18.18	88.44
150.00	19.24	93.61	18.99	92.38	18.38	89.41	17.64	85.81	19.50	94.86
180.00	19.97	97.12	19.13	93.06	18.72	91.06	18.01	87.63	20.01	97.35
240.00	19.97	97.14	19.50	94.86	19.20	93.40	18.50	89.99	20.04	97.50

% de Sólidos Teóricos = 20.79023

% de Sólidos y % de Conversión sistema NFM-St Ib										
Tiempo (min)	0.00		0.04		0.08		0.12		0.16	
	% Sol.	% Conv.								
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5.00	3.56	17.14	4.10	19.70	6.01	28.91	7.83	37.67	14.62	70.32
10.00	6.29	30.24	3.65	17.56	6.23	29.97	7.90	38.00	15.11	72.68
15.00	8.38	40.31	5.29	25.45	6.52	31.36	13.78	66.28	16.90	81.29
30.00	15.95	76.72	7.46	35.88	7.35	35.35	14.78	71.09	16.10	77.46
60.00	17.13	82.39	14.68	70.63	7.06	33.96	15.54	74.73	17.20	82.73
90.00	18.15	87.30	16.13	77.60	7.36	35.40	15.80	76.00	17.30	83.22
120.00	18.50	88.98	17.29	83.18	10.56	50.79	16.00	76.94	17.78	85.52
150.00	19.29	92.78	18.65	89.71	12.81	61.62	16.16	77.73	18.00	86.58
180.00	19.25	92.59	19.02	91.49	17.84	85.81	17.80	85.62	18.50	88.98
240.00	19.50	93.79	19.05	91.63	18.90	90.91	18.50	88.98	18.88	90.79

% de Sólidos Teóricos = 20.79023

% de Sólidos y % de Conversión sistema NFM-VMA										
Tiempo (min)	0.00		0.04		0.08		0.12		0.16	
	% Sol.	% Conv.								
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5.00	0.56	2.78	0.08	0.40	5.42	26.72	5.59	27.59		
10.00	5.80	28.60	3.34	16.49	8.74	43.10	6.81	33.60		
15.00	6.00	29.57	8.78	43.27	14.12	69.61	7.93	39.11		
30.00	15.76	77.73	15.36	75.74	15.00	73.95	9.97	49.16		
60.00	16.34	80.57	15.92	78.51	15.67	77.27	15.88	78.30		
90.00	16.56	81.65	16.86	83.11	15.72	77.51	16.51	81.41		
120.00	17.86	88.06	17.24	85.01	16.41	80.91	17.51	86.34		
150.00	18.96	93.49	18.05	89.00	16.53	81.51	17.87	88.11		
180.00	19.45	95.90	19.39	95.61	18.60	91.71	18.34	90.43		
240.00	19.54	96.36	19.50	96.15	19.20	94.67	18.99	93.64		

% de Sólidos Teóricos = 20.2806

Diámetro de Partícula Promedio

Diámetro Promedio de Partículas (nm) NFM-St.1a					
Tiempo (min)	0%	4%	8%	12%	16%
0	0	0	0	0	0
5	339	63	72.4	62.3	78.6
10	157	68.4	74	62.9	81.6
15	171	71	77.2	72.5	84.1
30	83.4	71.6	77.5	77	83
60	89.3	73.1	79.1	80.1	83.5
90	88.7	73.2	78.9	79.5	86.4
120	91.3	72.3	78.2	80.4	86.4
150	93.2	71.7	77.1	80.1	85.7
180	93.4	74.1	78.9	85.9	90.5
240	93	74	79	85	90.7

Diámetro Promedio de Partículas NFM-St.1b (nm)					
Tiempo (min)	0%	4%	8%	12%	16%
0	0	0	0	0	0
5	59.8	59	65	68	102
10	61	59.5	71.7	73.8	104
15	75	72.9	79	79.6	106
30	84.68	83.6	77	80.8	109
60	96.2	96	76.3	82.3	105
90	95.3	98.6	74.8	83.4	107
120	106	104	75.4	82.7	105
150	104	107	80	86.6	107
180	105	108	79.2	94.1	109
240	110	105	80	90	110

Diámetro Promedio de Partículas NFM-MMA (nm)					
Tiempo (min)	0%	4%	8%	12%	16%
0	0	0	0	0	0
5	74.4	71.1	63	60.1	
10	72	72.3	62.1	61.3	
15	77.2	75.9	79.3	61.4	
30	85.5	79.8	81.2	61.8	
60	85.1	85.1	82.1	70.8	
90	97.2	82.1	83.1	72.5	
120	103.1	95.1	78.8	75.8	
150	98.7	101	72.3	74.7	
180	103	99.9	78.9	75.3	
240	104.1	100	80	76	

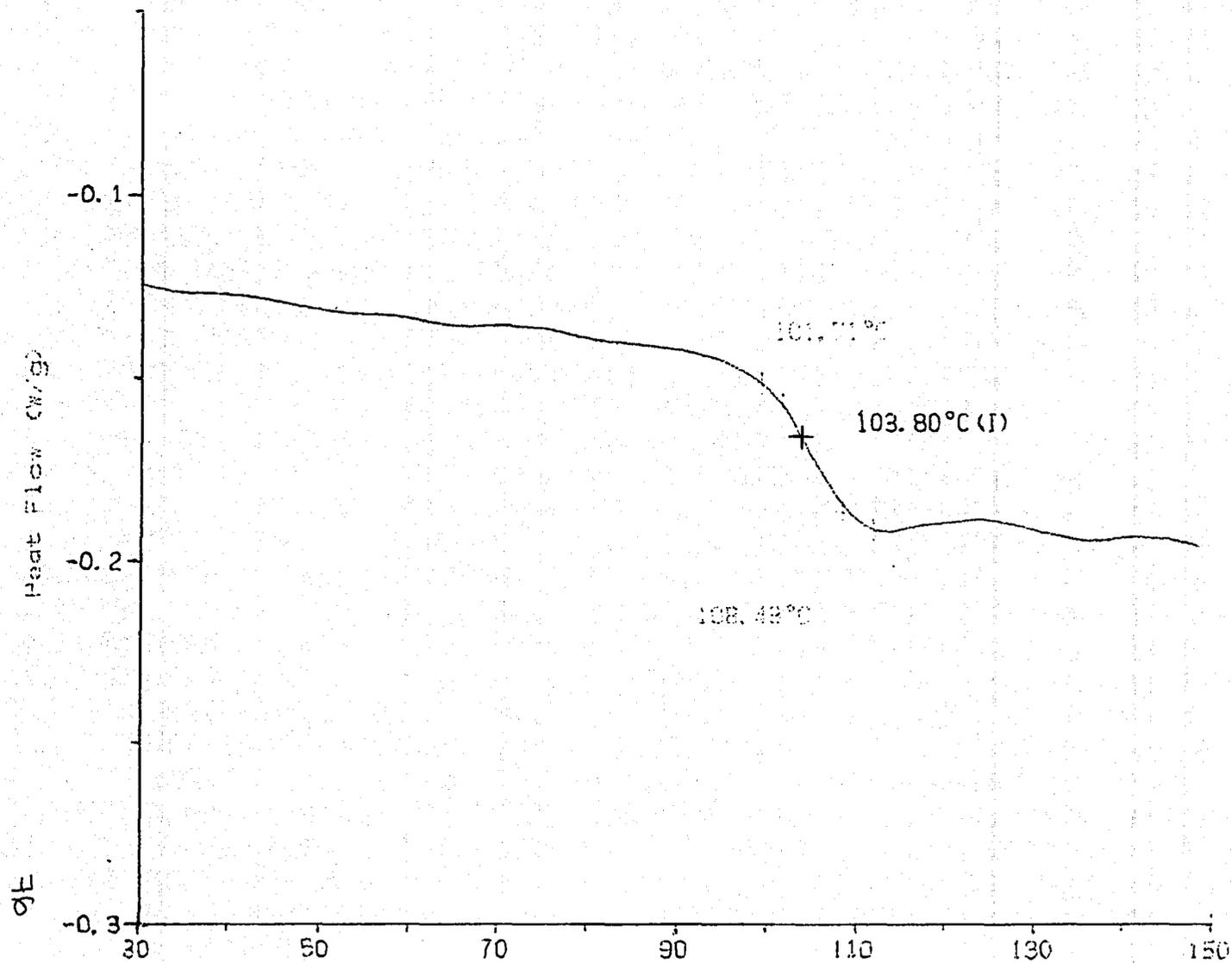
Viscosimetría y GPC

Tiempo promedio de flujo del disolvente puro $t_0 = 100$ seg. a 30 °C				
Muestra	Concentración de la disolución (c) (g/ml)	Tiempo (seg) t	$[\eta_{sp}]$ $= (t-t_0)/(t_0 \cdot c)$	viscosidad Intrínseca [η] g/dl
NFM-St 0%	0.33	119	0.575757576	0.14
NFM-St 0%	0.5	149	0.98	
NFM-St 0%	0.6	168	1.133333333	
NFM-St 0%	0.66	180	1.212121212	
NFM-St 0%	0.714	199	1.386554622	
NFM-St 0%	0.75	221	1.613333333	0.36
NFM-St 4% Ia	0.33	108	0.242424242	
NFM-St 4% Ia	0.5	153	1.06	
NFM-St 4% Ia	0.6	198	1.633333333	
NFM-St 4% Ia	0.66	236	2.060606061	
NFM-St 4% Ia	0.714	261	2.254901961	
NFM-St 4% Ia	0.75	302	2.693333333	0.7
NFM-St 8% Ia	0.33	124	0.727272727	
NFM-St 8% Ia	0.5	174	1.48	
NFM-St 8% Ia	0.6	225	2.083333333	
NFM-St 8% Ia	0.66	258	2.393939394	
NFM-St 8% Ia	0.714	286	2.605042017	
NFM-St 8% Ia	0.75	317	2.893333333	3.2
NFM-St 12% Ia	0.33	165	1.96969697	
NFM-St 12% Ia	0.5	226	2.52	
NFM-St 12% Ia	0.6	270	2.833333333	
NFM-St 12% Ia	0.66	295	2.954545455	
NFM-St 12% Ia	0.714	325	3.151260504	
NFM-St 12% Ia	0.75	356	3.413333333	3.5
NFM-St 16% Ia	0.33	186	2.606060606	
NFM-St 16% Ia	0.5	274	3.48	
NFM-St 16% Ia	0.6	348	4.133333333	
NFM-St 16% Ia	0.66	401	4.560606061	
NFM-St 16% Ia	0.714	456	4.985994398	
NFM-St 16% Ia	0.75	492	5.226666667	0.98
NFM-St 4% Ib	0.33	115	0.454545455	
NFM-St 4% Ib	0.5	165	1.3	
NFM-St 4% Ib	0.6	214	1.9	
NFM-St 4% Ib	0.66	243	2.166666667	
NFM-St 4% Ib	0.714	285	2.591036415	
NFM-St 4% Ib	0.75	315	2.866666667	

Muestra	Concentracion de la disolución (c) (g/ml)	Tiempo t (seg)	$[\eta_{sp}] = (t-t_0)/(t_0 \cdot c)$	viscosidad Intrínseca $[\eta]$ g/dl
NFM-St 8 % lb	0.33	234.00	4.06	0.74
NFM-St 8 % lb	0.50	309.00	4.18	
NFM-St 8 % lb	0.60	369.00	4.48	
NFM-St 8 % lb	0.66	441.00	5.17	
NFM-St 8 % lb	0.71	477.00	5.28	
NFM-St 8 % lb	0.75	527.00	5.69	
NFM-St 12 % lb	0.33	157.00	1.73	2.5
NFM-St 12 % lb	0.50	212.00	2.24	
NFM-St 12 % lb	0.60	249.00	2.48	
NFM-St 12 % lb	0.66	278.00	2.70	
NFM-St 12 % lb	0.71	304.00	2.86	
NFM-St 12 % lb	0.75	324.00	2.99	
NFM-St 16 % lb	0.33	246.00	4.42	2.9
NFM-St 16 % lb	0.50	338.00	4.76	
NFM-St 16 % lb	0.60	402.00	5.03	
NFM-St 16 % lb	0.66	462.00	5.48	
NFM-St 16 % lb	0.71	516.00	5.83	
NFM-St 16 % lb	0.75	557.00	6.09	
NFM-MMA 0%	0.33	185.00	2.58	1.18
NFM-MMA 0%	0.50	263.00	3.26	
NFM-MMA 0%	0.60	309.00	3.48	
NFM-MMA 0%	0.66	356.00	3.88	
NFM-MMA 0%	0.71	386.00	4.01	
NFM-MMA 0%	0.75	431.00	4.41	
NFM-MMA 8%	0.33	259.00	4.82	3.0
NFM-MMA 8%	0.50	394.00	5.88	
NFM-MMA 8%	0.60	477.00	6.28	
NFM-MMA 8%	0.66	528.00	6.48	
NFM-MMA 8%	0.71	597.00	6.96	
NFM-MMA 8%	0.75	645.00	7.27	
NFM-MMA 12%	0.33	315.00	6.52	3.69
NFM-MMA 12%	0.50	506.00	8.12	
NFM-MMA 12%	0.60	633.00	8.88	
NFM-MMA 12%	0.66	710.00	9.24	
NFM-MMA 12%	0.71	809.00	9.93	
NFM-MMA 12%	0.75	865.00	10.20	
NFM-MMA 16%	0.33	154.00	1.64	0.92
NFM-MMA 16%	0.50	196.00	1.92	
NFM-MMA 16%	0.60	238.00	2.30	
NFM-MMA 16%	0.66	258.00	2.39	
NFM-MMA 16%	0.71	267.00	2.34	
NFM-MMA 16%	0.75	291.00	2.55	

TERMOGRAMAS (DSC)

Sample: PST
Size: 14.802 mg
Melt: 103.80°C
Density: 1.05 g/cm³

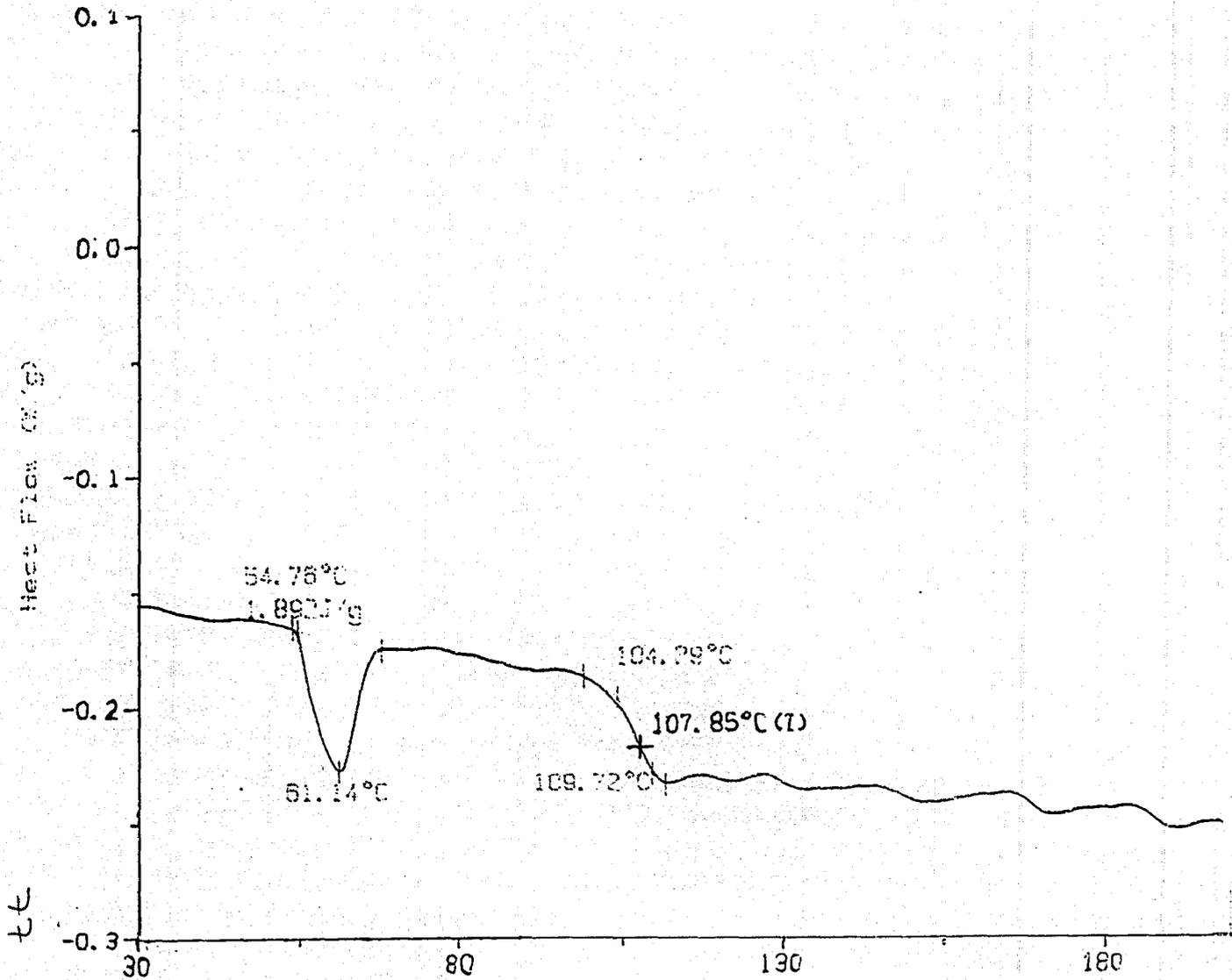


Sample: NP1ST04

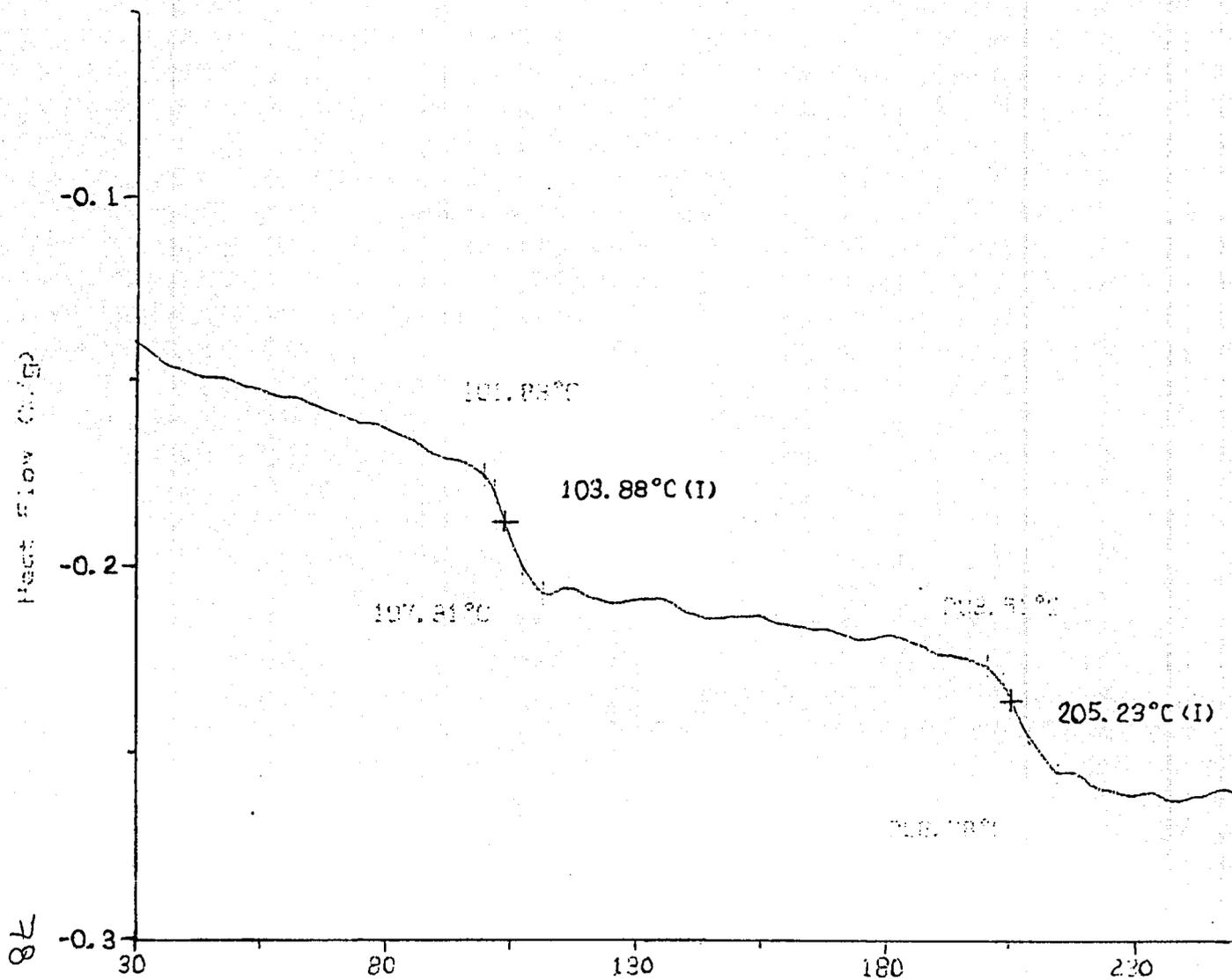
Size: 13.30 mg

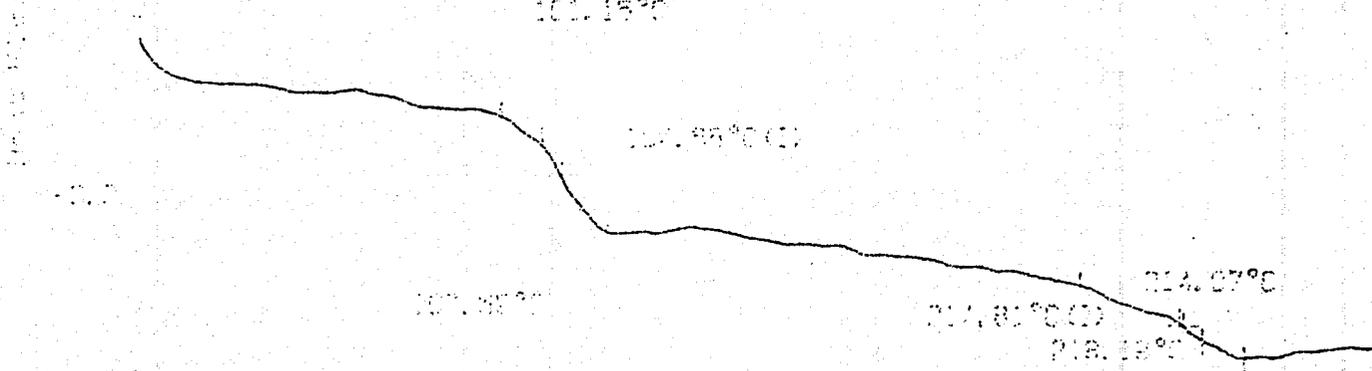
Method: DSC11

Comments: 10/10/00



Sample: NP1ST08
Size: 14.52 mg

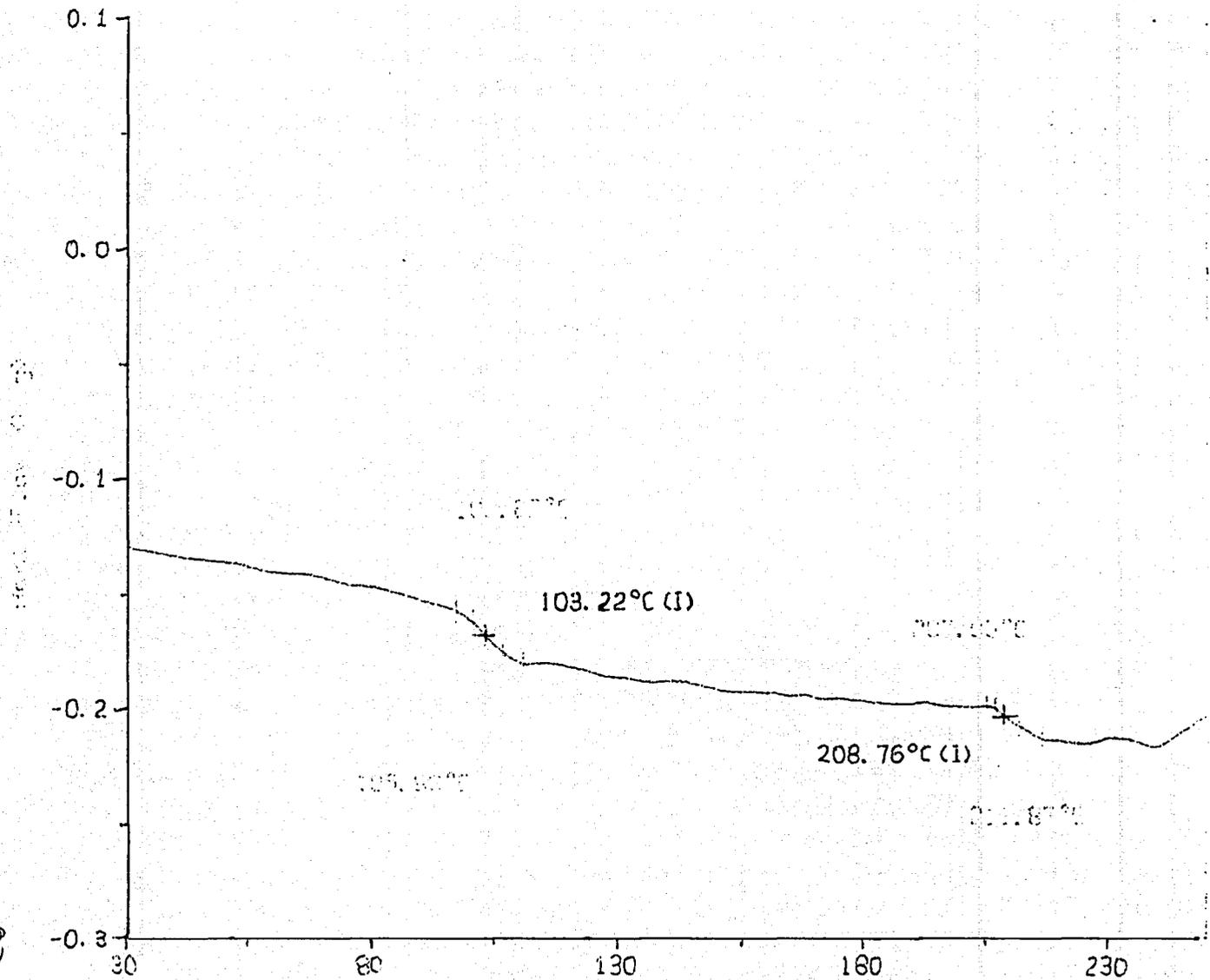




79

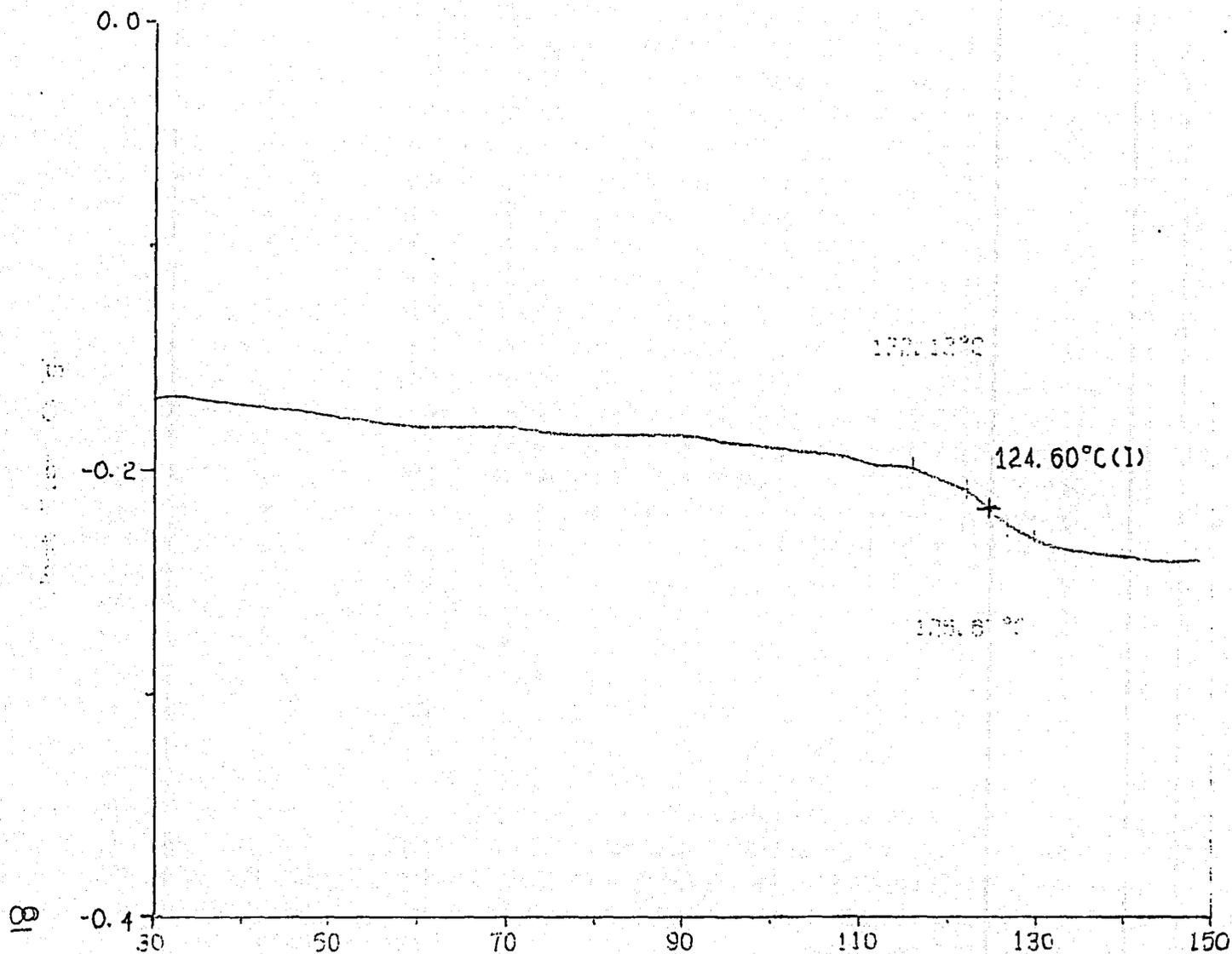
Sample: NPIST16

Size: 15.19 mg



08

Sample: PMMA
Size: 15.1800 mg



179.67°C

124.60°C (1)

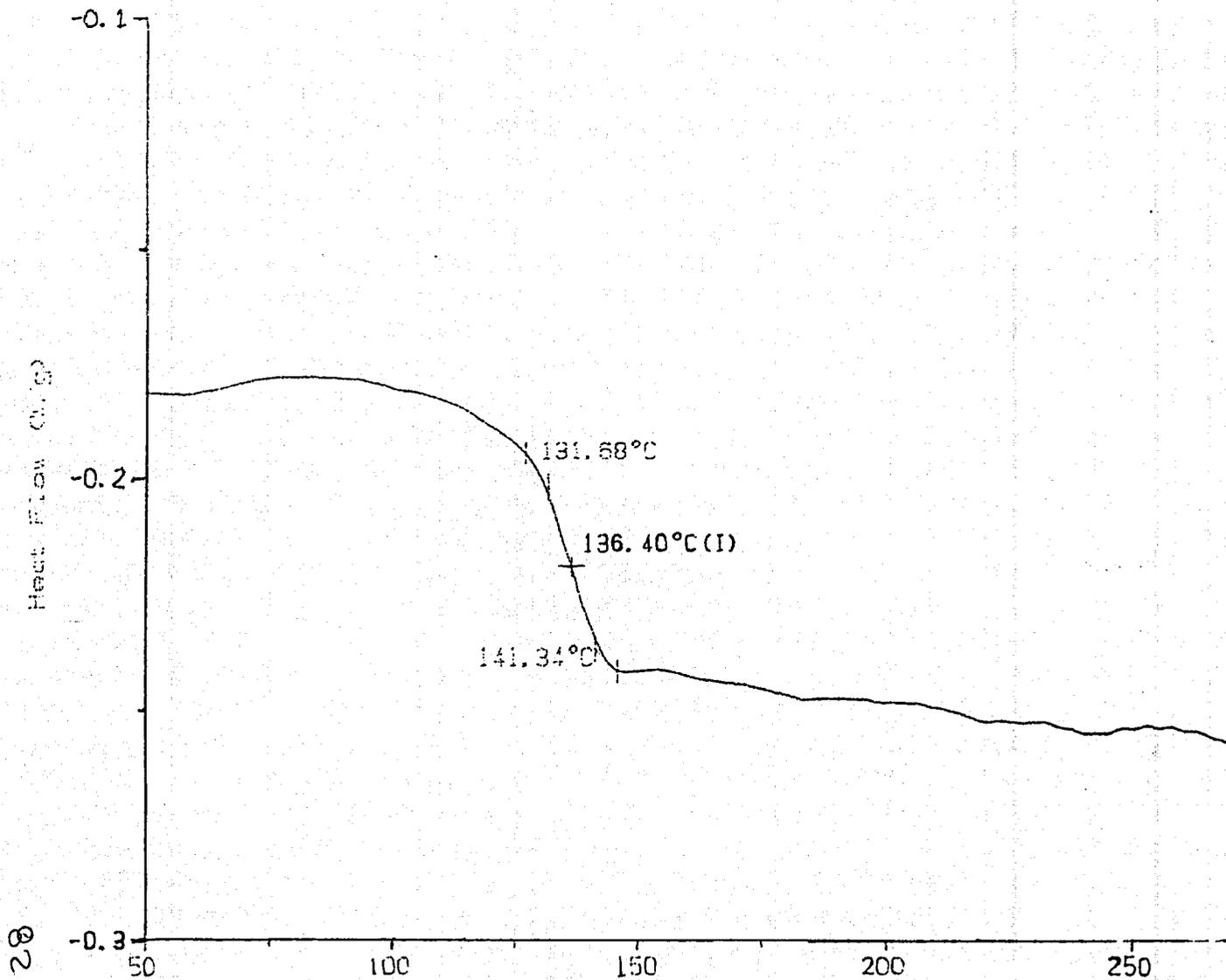
179.67°C

100

100 mg, 100°C/min, Net 7110

Sample NPIMHAGE
Size: 14.70 mg

DSC

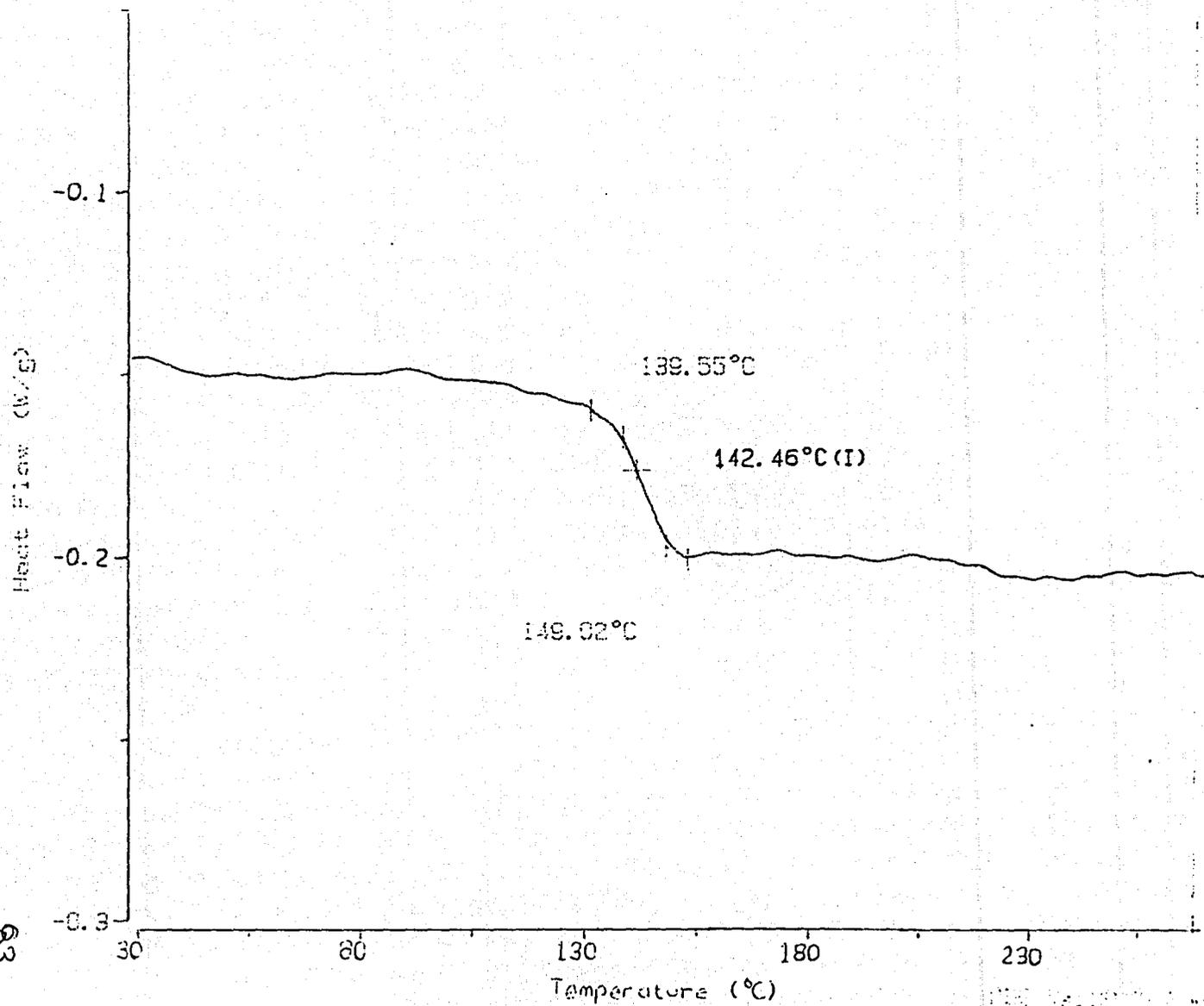


28

Sample: NP1MMA12

15.80 mg

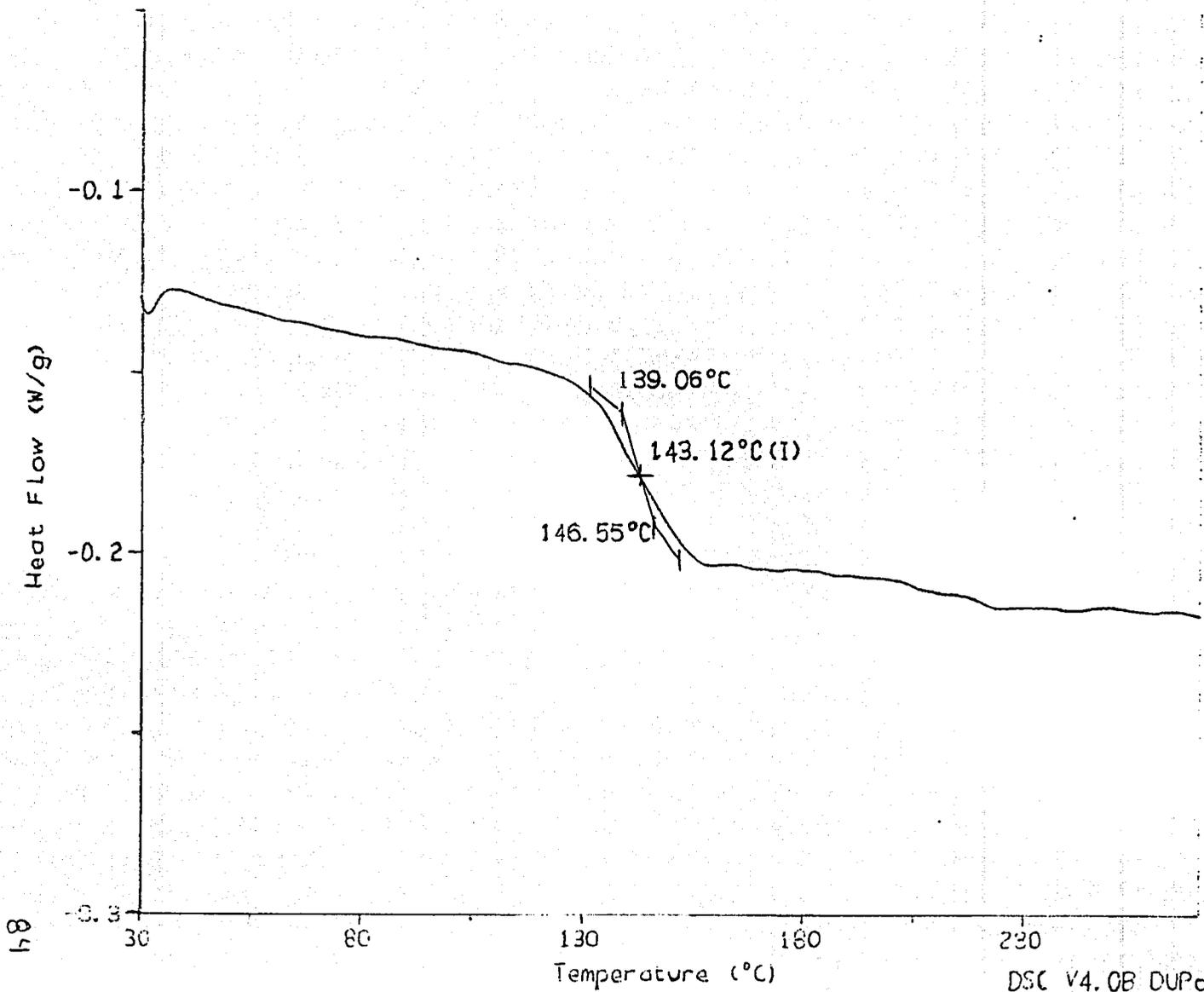
Comment: PANEL ABIERTO



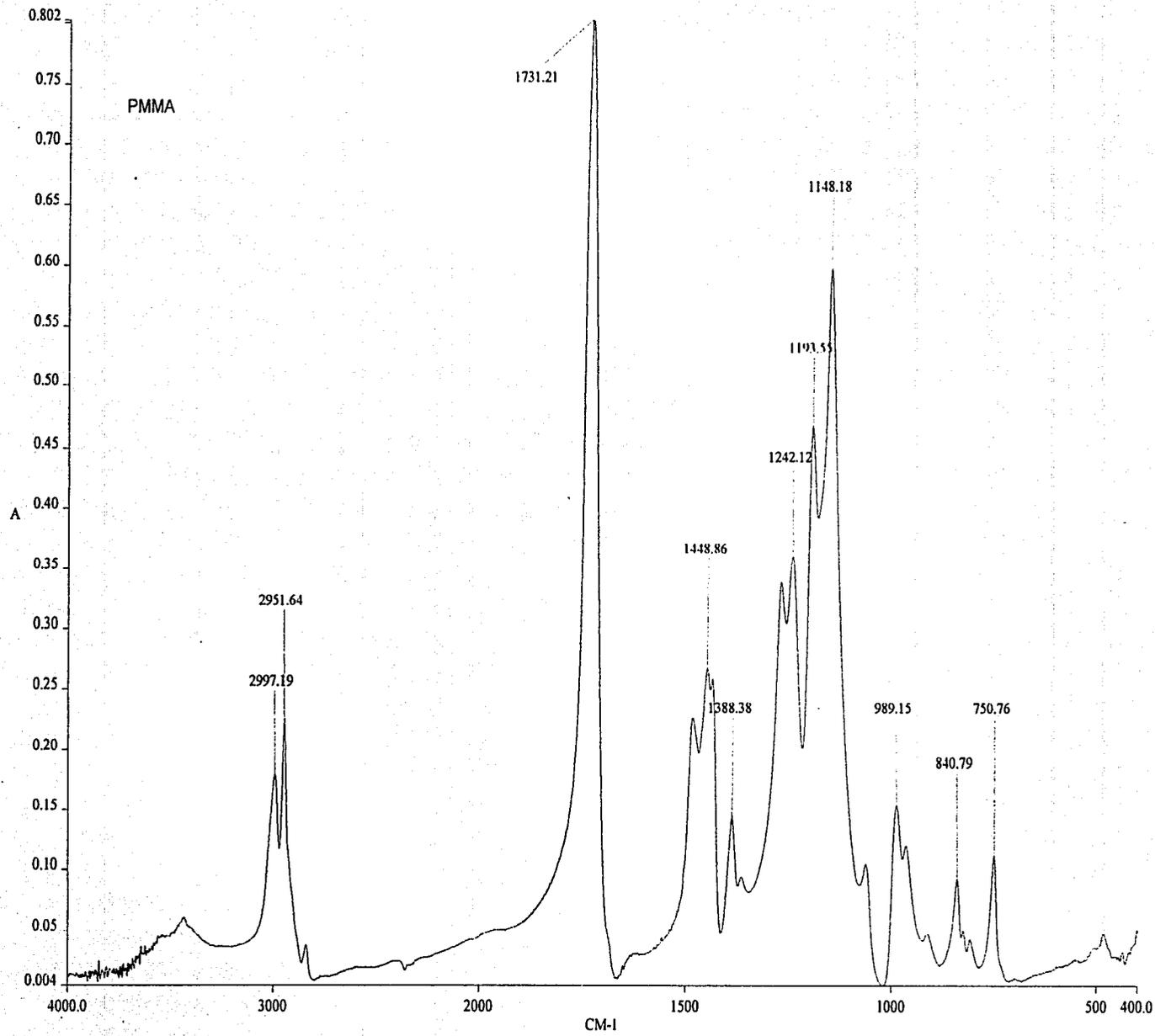
Sample: NPIMMA16

15.80 mg

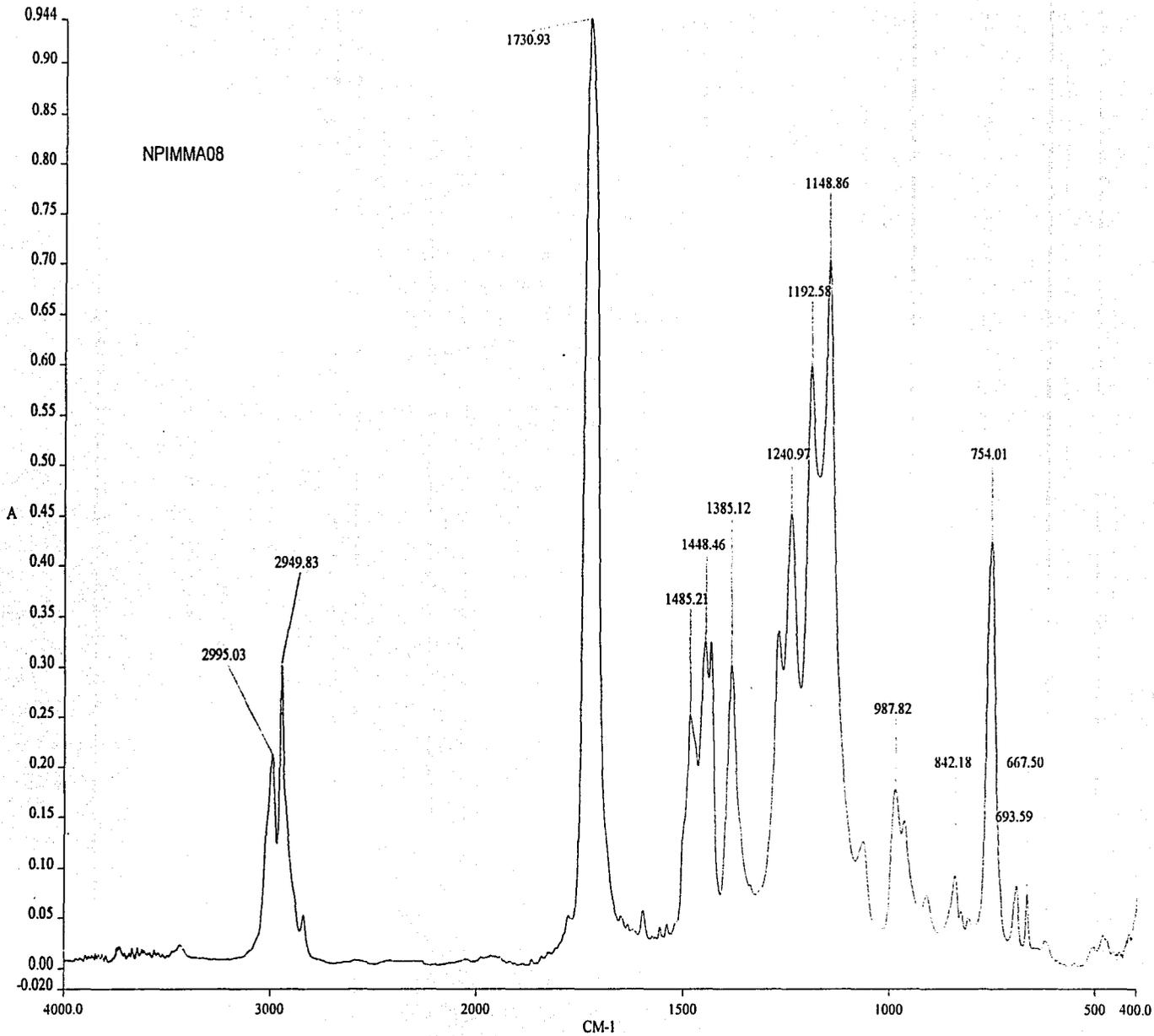
Run Date: 07/10/01
Run Time: 11:41:00
Run Operator: J. H. ...



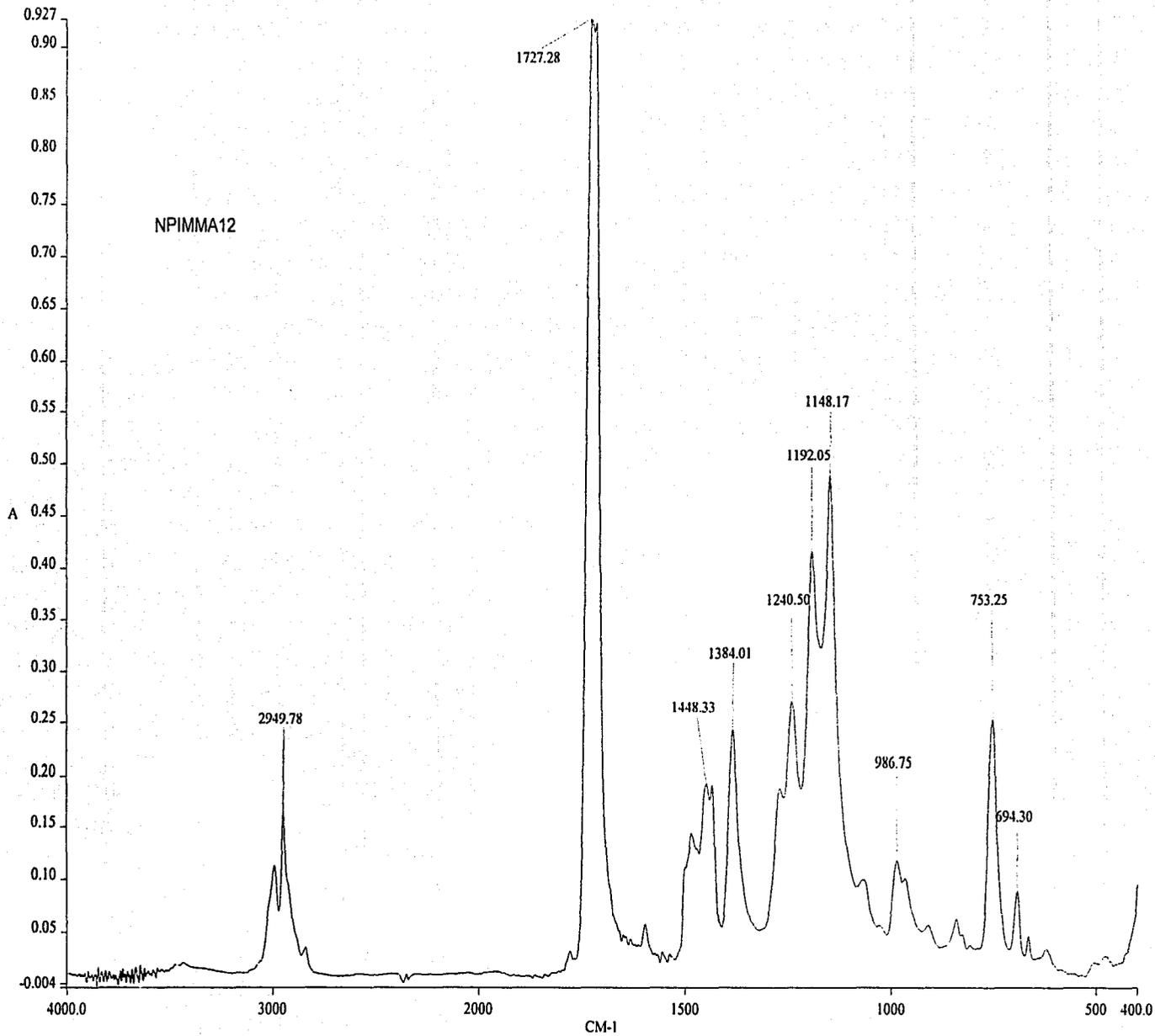
65



a:\7430.001

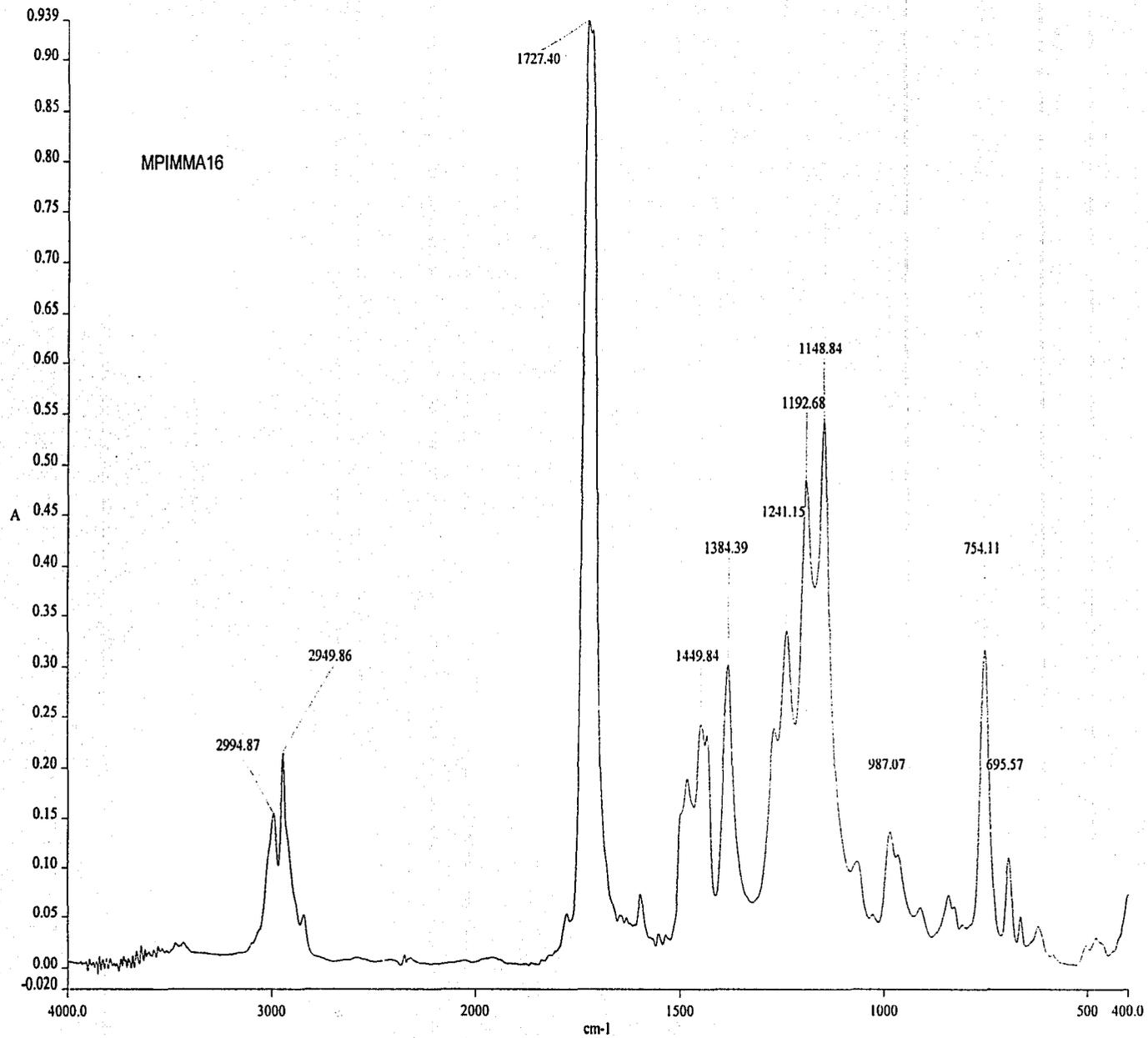


a:17354.asc

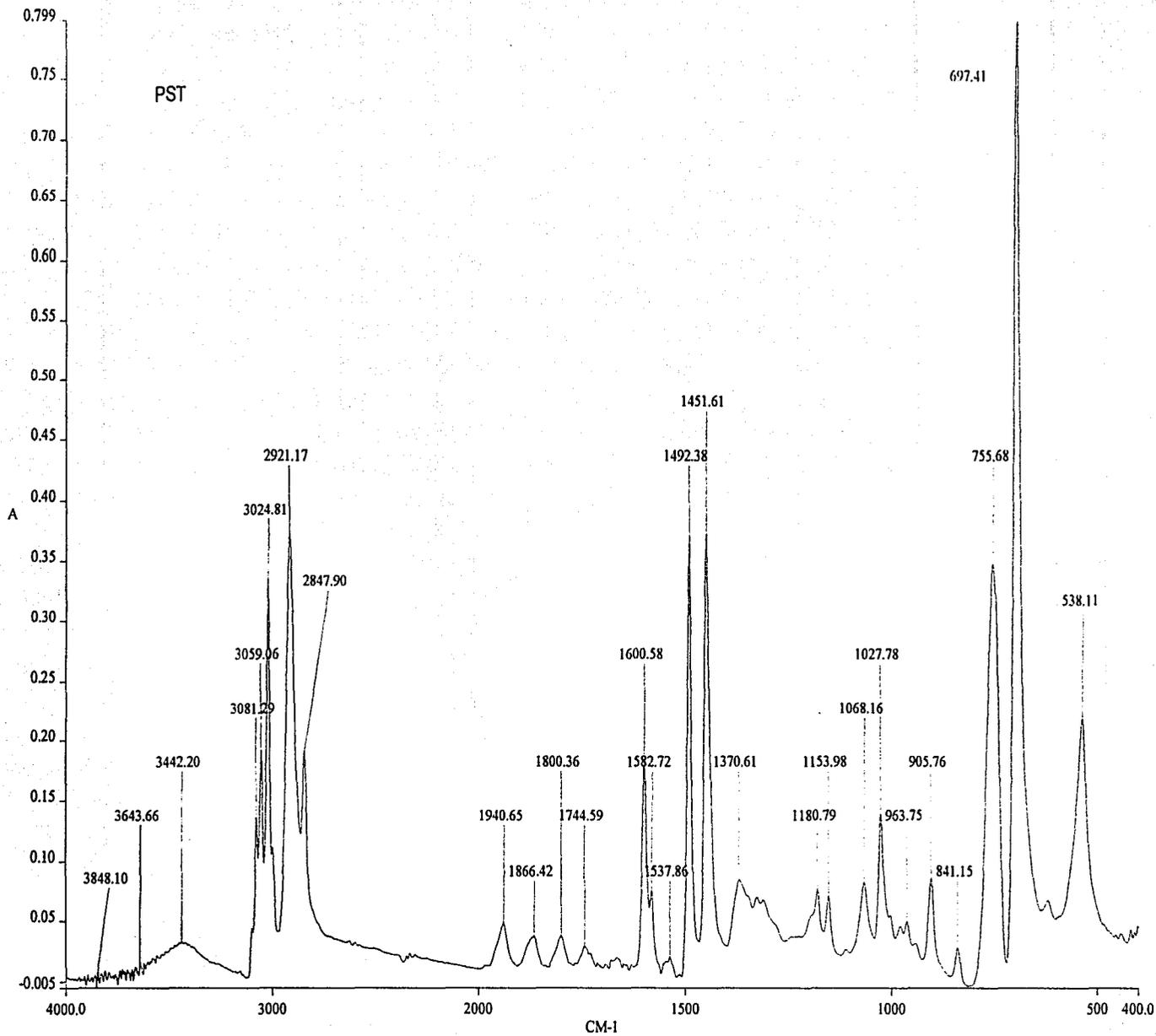


67

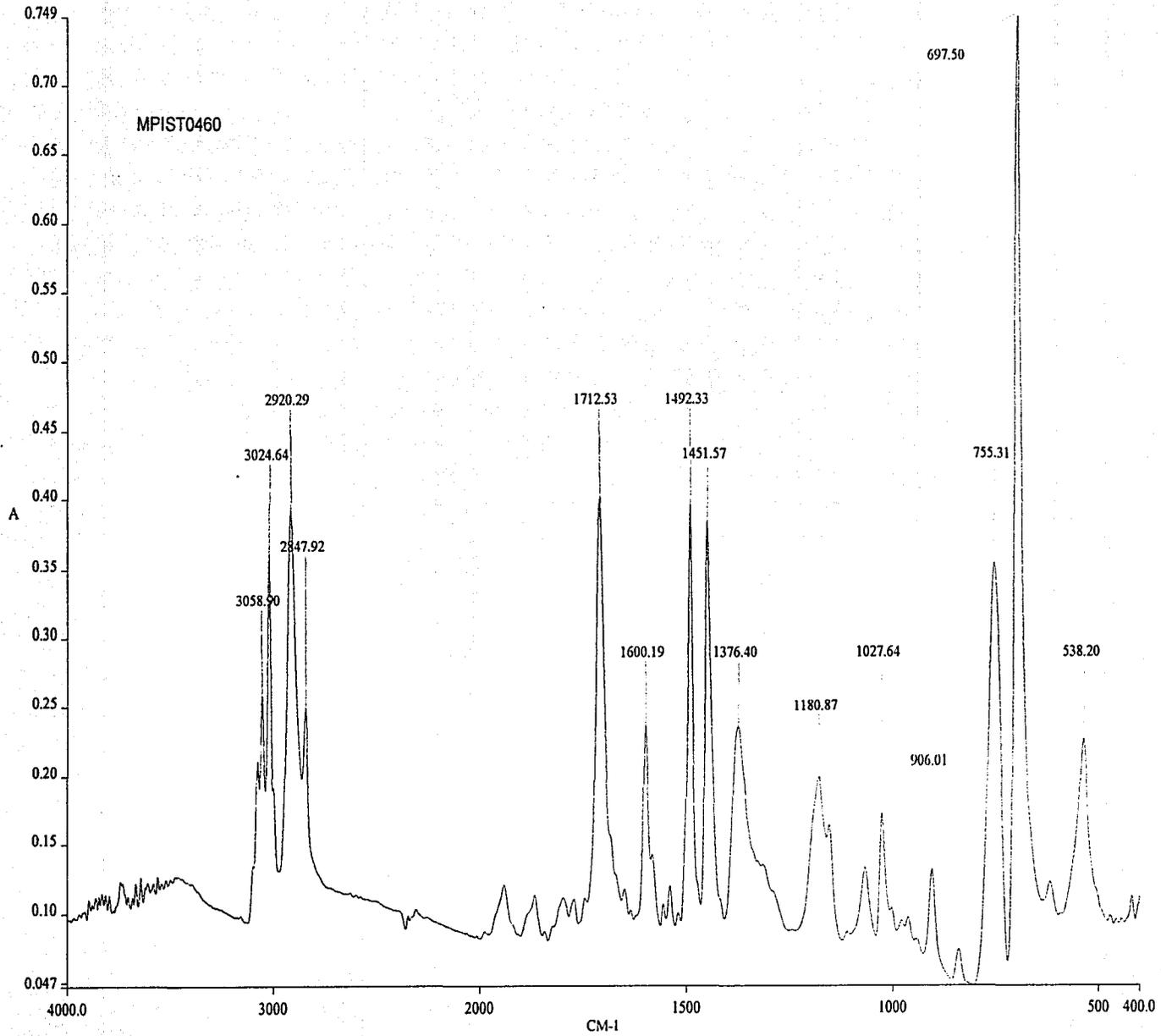
a:\7355.001



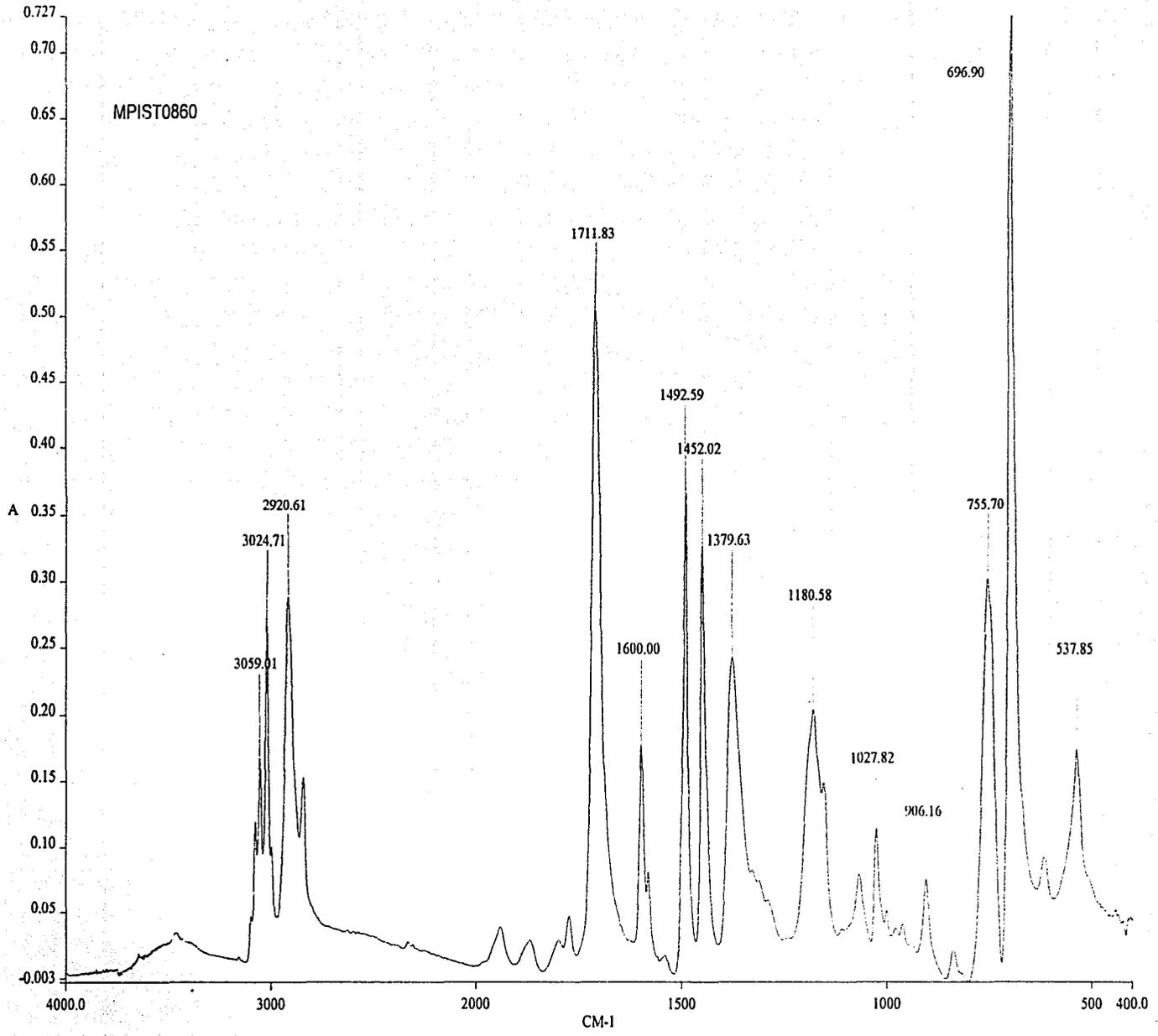
a:\spectra\7356.sp



a:\7431.asc

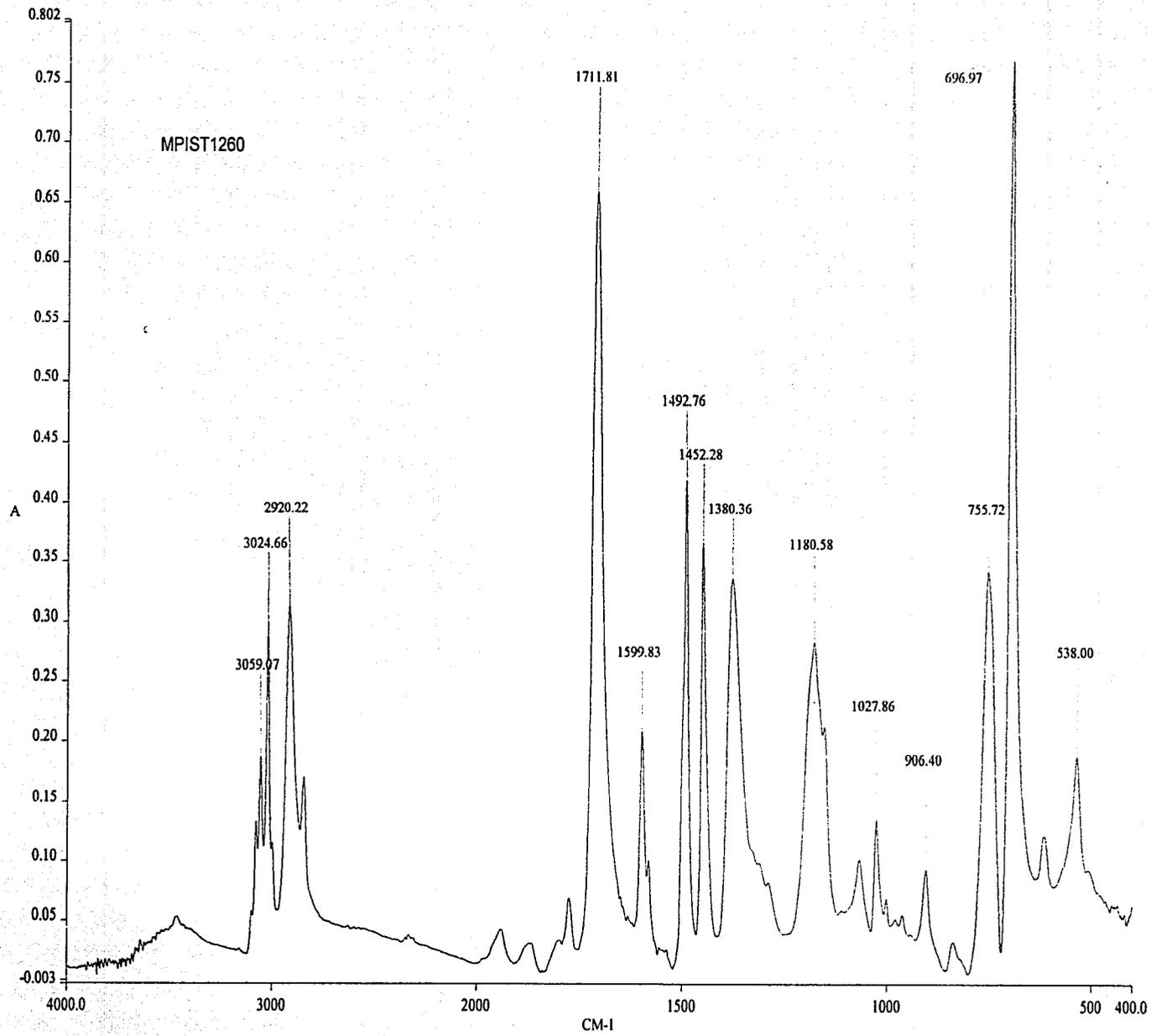


a:17428.001

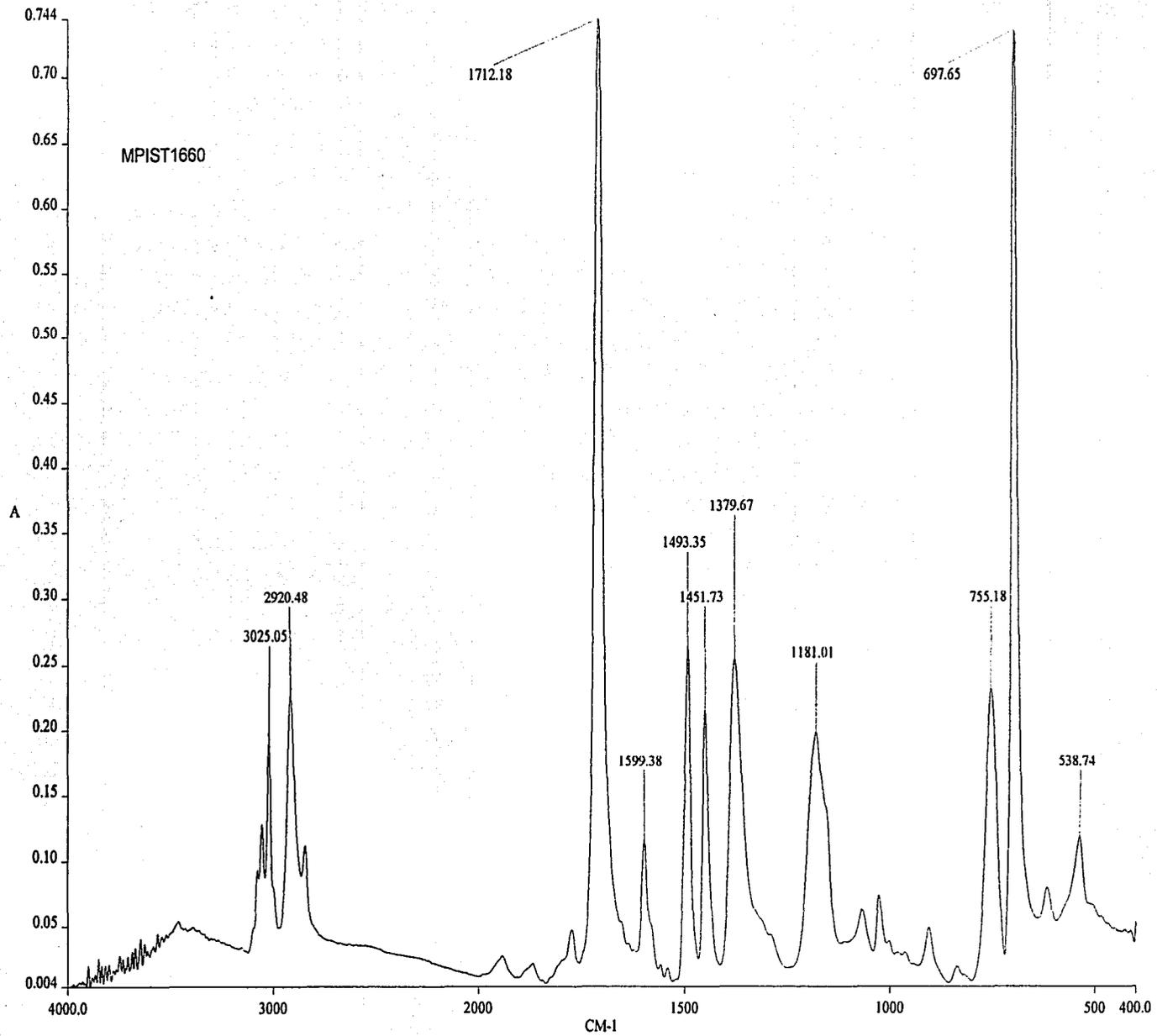


a:\7427.001

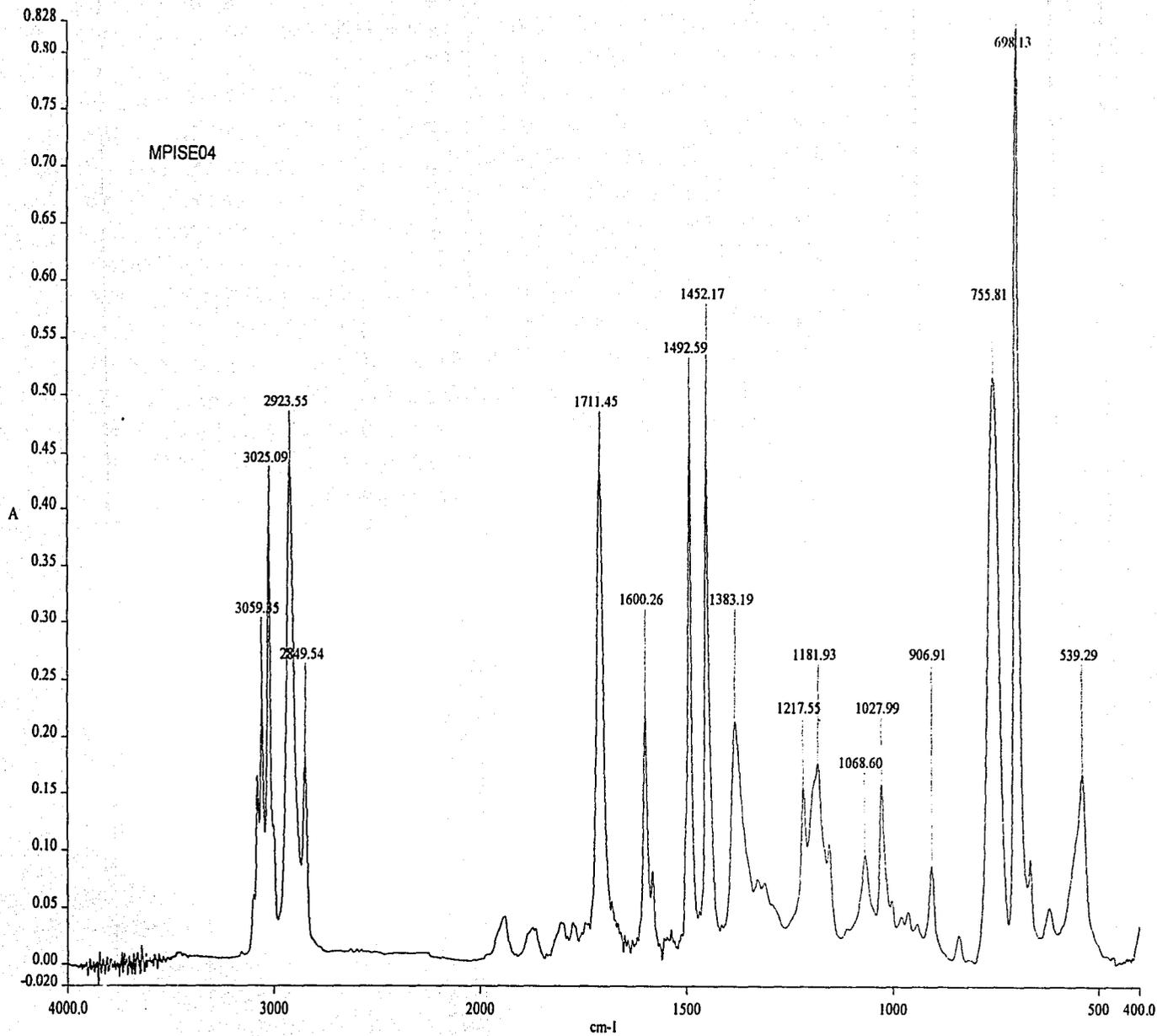
lb



a:17426.asc

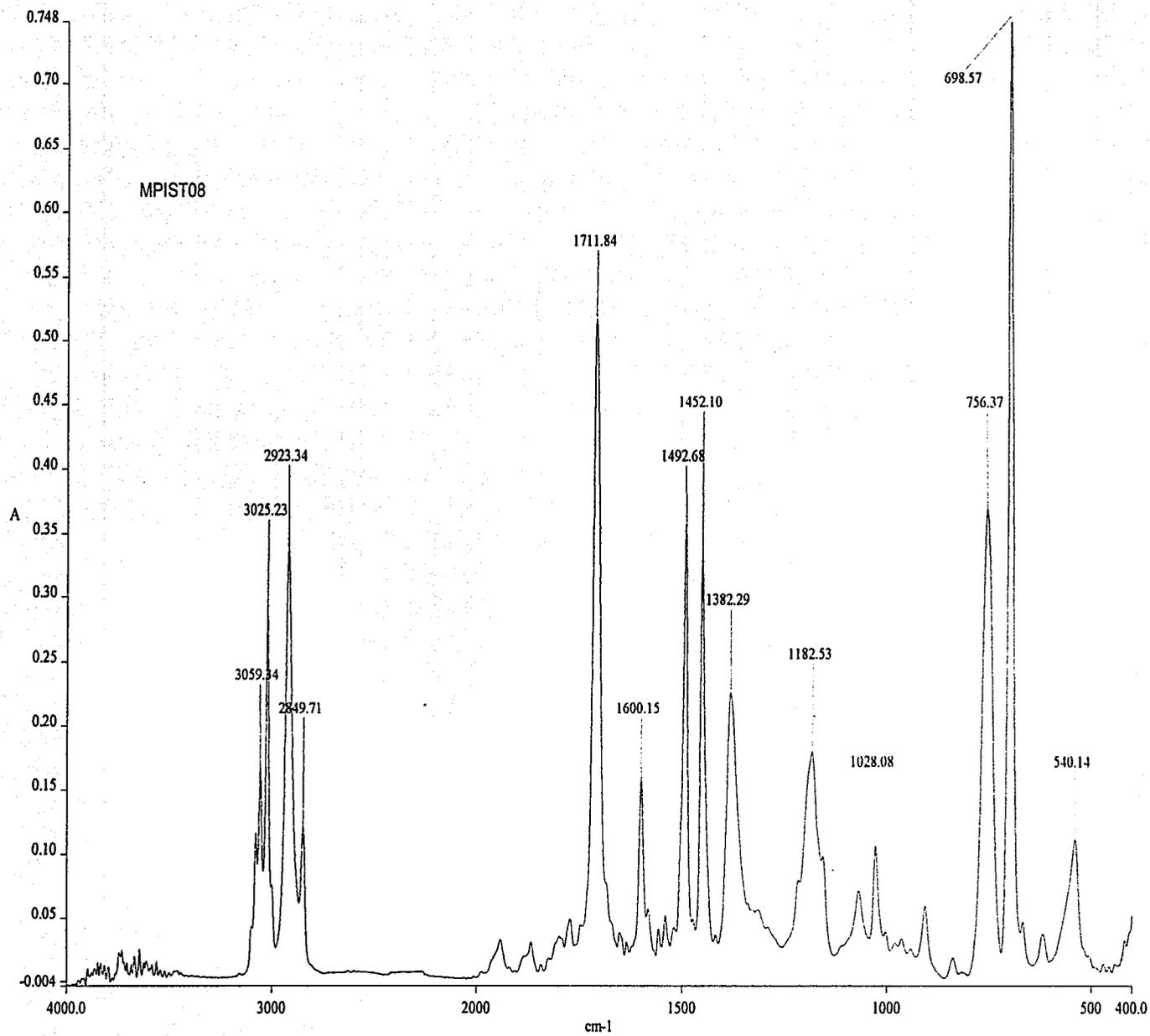


a:17429.001

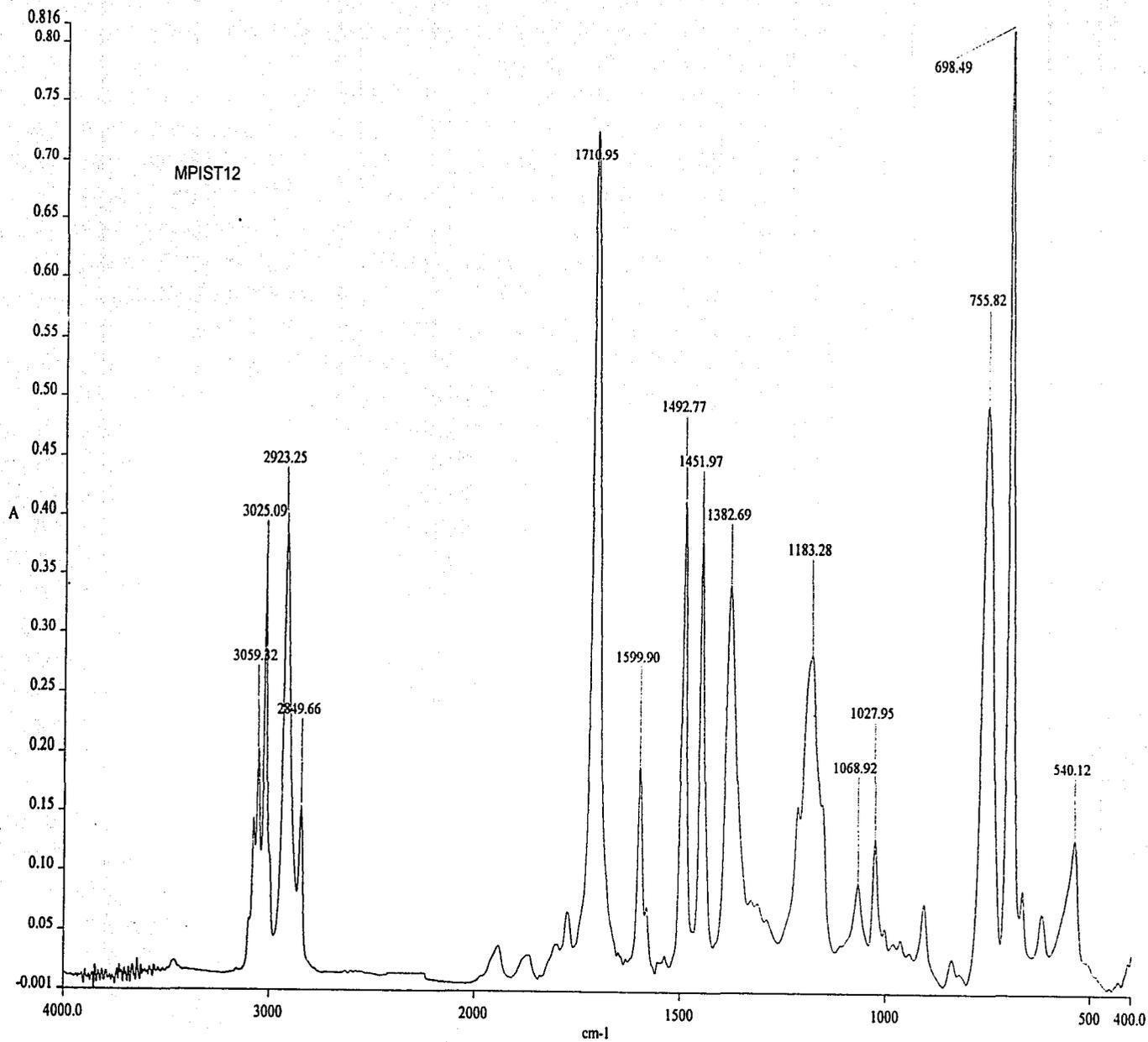


a:\spectral\7357.001

hb

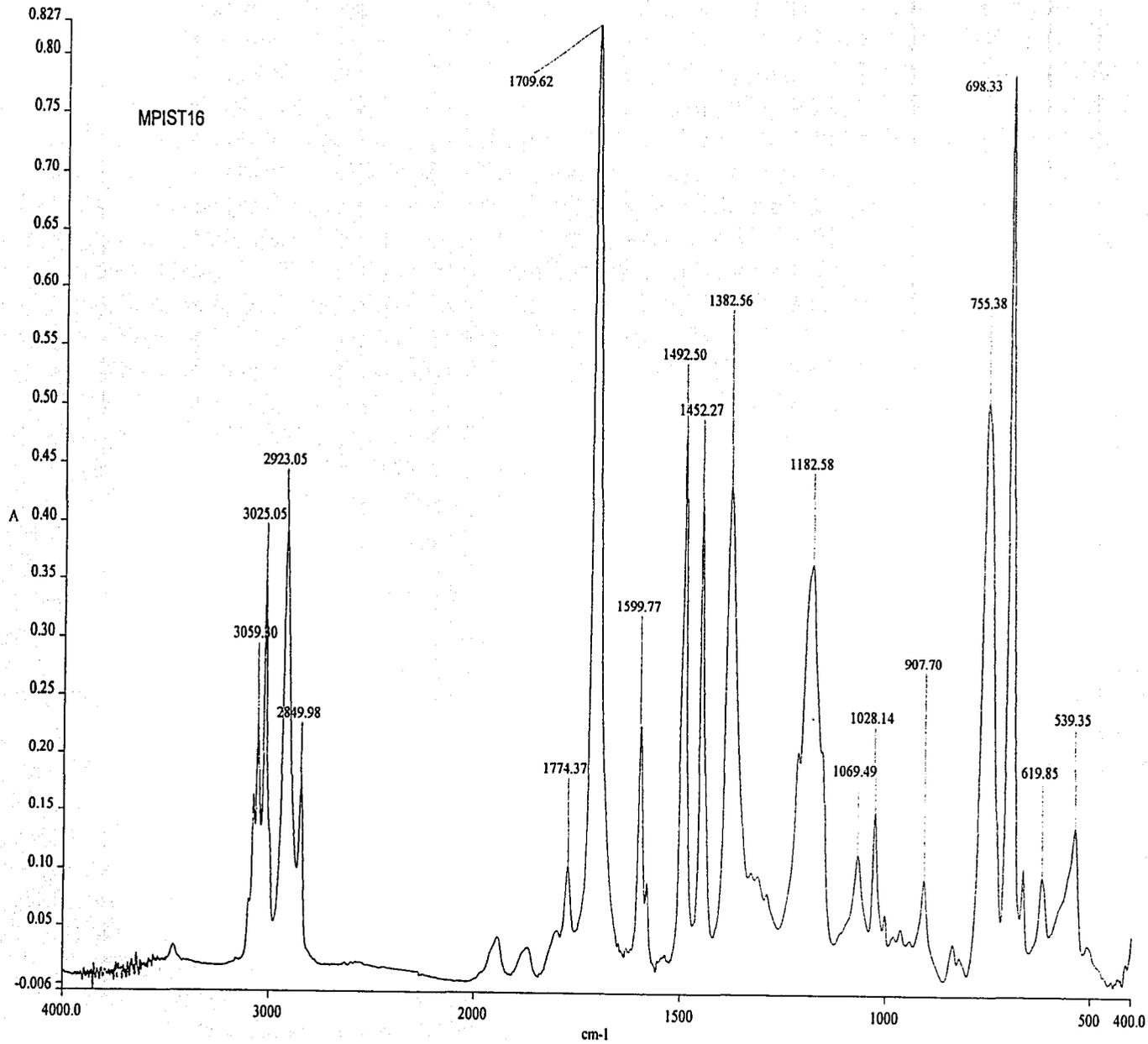


a:\spectral\7358.001



9b

a:\spectral\7359.001

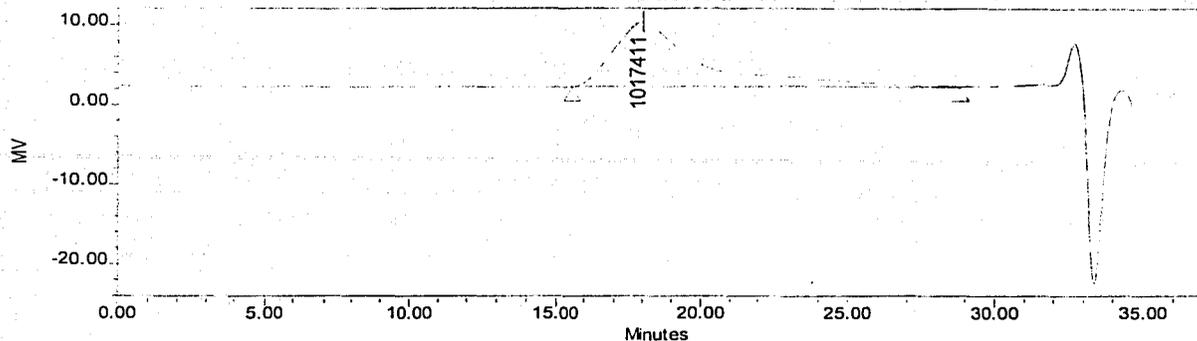


a:\spectra\7360.001

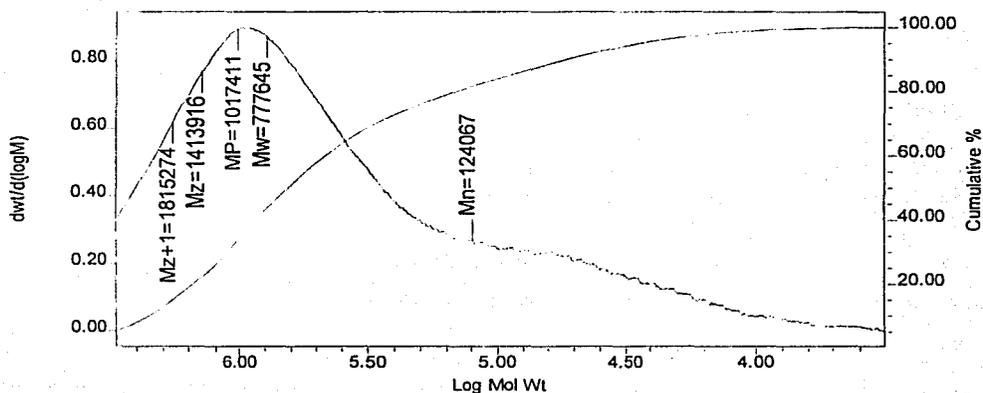
tb

GRAFICAS DE GPC

Auto-Scaled Chromatogram



SampleName ACRILICOS-8 Vial 7 Injection 1 Channel 410 Date Acquired 27/09/01 12:28:10 AM



MW Distribution

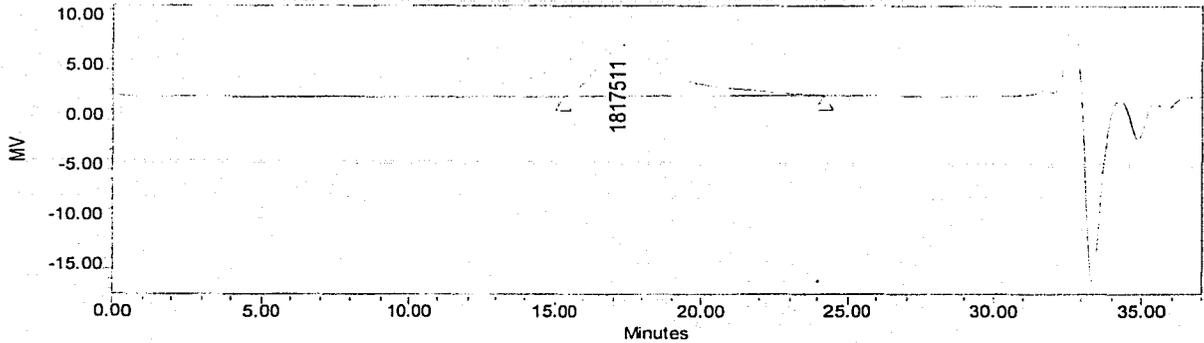
Total Area

Sample Set Name I260901A Label R-2913 SampleName ACRILICOS-8 Vial 7

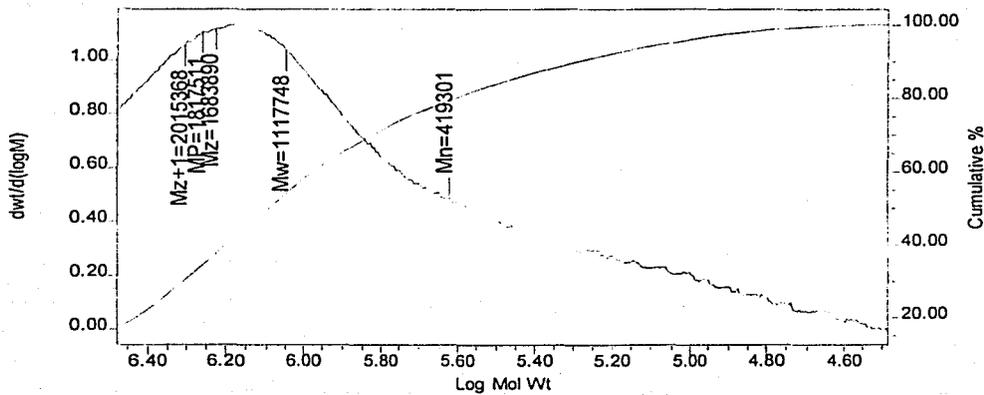
GPC Results

SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1 ACRILICOS-8	R-2913	124067	777645	1017411	1413916	1815274		6.267971		

Auto-Scaled Chromatogram



SampleName ACRILICOS-12 Vial 8 Injection 1 Channel 410 Date Acquired 27/09/01 1:06:53 AM

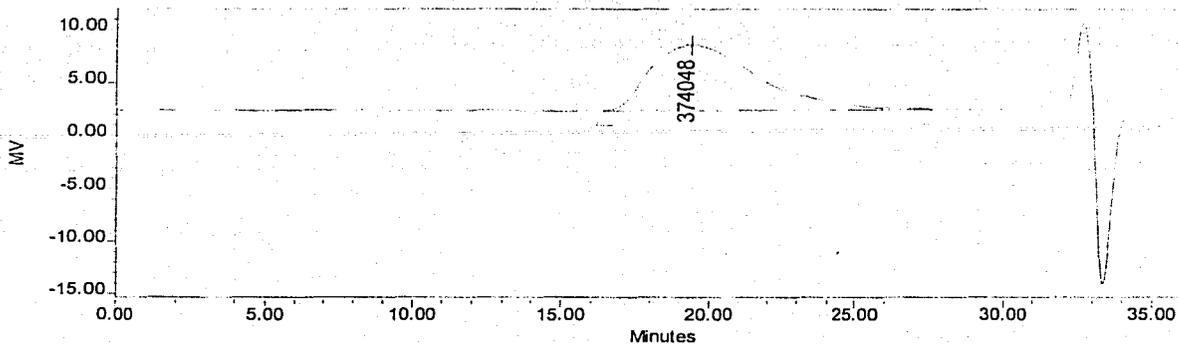


MV Distribution
 Total Area
 Sample Set Name I260901A Label R-2914 SampleName ACRILICOS-12 Vial 8

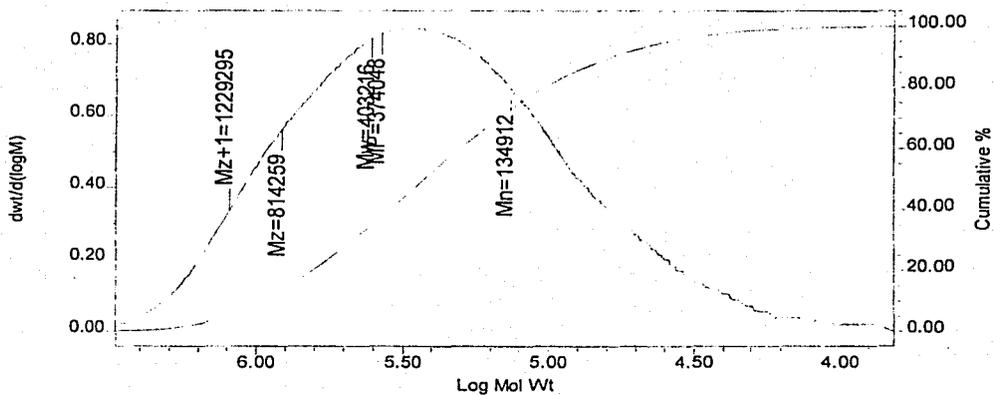
GPC Results

36	SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Poly dispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	ACRILICOS-12	R-2914	419301	1117748	1817511	1683890	2015368		2.665741		

Auto-Scaled Chromatogram



SampleName ACRILICOS-16 Vial 9 Injection 1 Channel 410 Date Acquired 27/09/01 1:45:36 AM



— MW Distribution
 — Total Area

Sample Set Name I260901A Label R-2915 SampleName ACRILICOS-16 Vial 9

GPC Results

SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Poly dispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	ACRILICOS-16	R-2915	134912	403216	374048	814259	1229295	2.988736		

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Decheng Wan, Junlian Huang. "Transformation of copolymerization mechanism of N-phenyl maleimide and ethyl phenylacrylate in the mixture of dioxane and pyridine". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 37, 1 August 1999, Pag. 2755-2761
- 2.- Leo S. Reich, S. H. Patel, B. Khorramian. "Spreadsheets in copolymerization studies". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 66, 31 October 1997, Pag. 891-900
- 3.- Decheng Wan, Lianjun Shi, Junlian Huang. "Spontaneous alternating copolymerization of N-phenylmaleimide with ethyl α -phenylacrylate". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* Vol. 36, 30 November 1998, Pag. 2927-2931
- 4.- Yong-Kyung Lee, Kenjiro Onimura, Hiromori Tsutsumi, Tsutomu Oishi. "Synthesis and polymerization of chiral methacrylates bearing a cholesteryl or menthyl group". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 1 December 2000, Pag. 4315-4325
- 5.- Tsutomu Oishi, Kazuki Sase, Hiromori Tsutsumi. "Syntheses and thermostabilities of N-[4-(N'-substituted aminocarbonyl)phenyl]maleimide polymers". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 36, 15 September 1998, Pag. 2001-2012
- 6.- Miao Du, Zhi-Xue Weng, Guo-Rong Shan, Zhi-Ming Huang, Zu-Ren Pan. Study on "Suspension copolymerization rate of vinyl chloride/N-phenylmaleimide". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 73, 23 September 1999, Pag. 2649-2656
- 7.- J. Lokaj, P. Holler, J. Kříž. "Copolymerization and addition of styrene and N-phenylmaleimide in the presence of nitroxide". *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 76, 16 May 2000, Pag. 1093-1099
- 8.- Melanie Menges, Gudrun Schmidt-Naake. "Correlation between molecular structure and copolymer composition and the Mark-Houwink constants of methyl methacrylate/N-phenylmaleimide copolymers". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* Vol. 258, August 1998, Pag. 51-55
- 9.- Takao Iijima, Takanori Maeda, Masao Tomo I. "Toughening of cyanate ester resin by N-phenylmaleimide-styrene copolymers". *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 74, 13 December 1999, Pag. 2931-2939
- 10.- Takao Iijima, Wakichi Fukuda, Masao Tomo I, Masaharu Aiba. "Modification of Acid Anhydride-cured Epoxy Resins By N-Phenyl- maleimide-Styrene Copolymers and N-Phenylmaleimide-Styrene- p-Hydroxystyrene Terpolymers". *Polymer International* Vol. 42, January 1997, Pag. 57-66
- 11.- William D.J., "polymer Science and Engineering". Prentice Hall, USA. 1971, pag 110-126

- 12.- Guo-Rong Shan, Zhi-Xue Weng, Zhi-Ming Huang, Zu-Ren Pan. "Studies on the microstructure of vinyl/N-phenylmaleimide copolymers by NMR and their applications" *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 77, 19 September 2000, Pag. 2581-2587
- 13.- Y. Yuan, A. Siegmann, M. Narkis, J. P. Bell. "Emulsion copolymerization of N-phenylmaleimide with styrene". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 61, 8 August 1996, Pag. 1049-1054
- 14.- Takao Iijima, Tsutomu Nishina, Wakichi Fukuda, Masao Tomo I. "Effect of matrix compositions on modification of bismaleimide resin by N-phenylmaleimide-styrene copolymers". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 60, 4 April 1996, Pag. 37-45
- 15.- Zakir M. O. Rzaev, Hakan Milli, Güneri Akovali. "Complex-radical Alternating Copolymerization of trans-Stilbene with N-Substituted Maleimides". *Polymer International*. Vol. 41, November 1996, Pag. 259-265
- 16.- Jeong-Yeol Moon, Han-Jin Jang, Kyung-Hoon Kim, Dae-Won Park, Chang-Sik Ha, Jin-Kook Lee. "Synthesis of poly[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl vinyl ether-co-N-phenylmaleimide] and its miscibility in blends with styrene-acrylonitrile or poly(vinyl chloride)". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 77, 22 August 2000, Pag. 1809-1815
- 17.- Ma Xiaoyan, Yan Hongxia, Ning Rongchang "Modification of bismaleimide with allyl compound and N-phenylmaleimide". *J Appl Polym Sci* 80: 2518-2522, 2001
- 18.- Yuichi Kita¹, Kazuo Kishino, "Coloration mechanism of the acrylonitrile solution of N-phenylmaleimide and its stabilization method", *J Appl Polym Sci* 64:2037-2045, 1997
- 19.- Guo-Rong Shan, Zhi-Xue Wen, "Free radical copolymerization and kinetic treatment of St with NPI", *J Appl Polym Sci* 63:1535-1542, 1997
- 20.- Guo-Rong Shan, Zhi-Ming Huang "A new model of mechanism and treatment of kinetics for St-NPI copolymerization". *Macromolecules*, 30:1279-1284, 1997
- 21.- Joseph B. Lambert "Organic structural spectroscopy" Prentice Hall, Usa, New Jersey 1998
- 22.- Ralph J. Fessenden, "Química Orgánica", Grupo Editorial Iberoamerica, 1983 México D.F. pag. (435-441).
- 23.- Islas Galíndez, Jose Alejandro. "Estudio técnico-económico para la producción de la N-Fenilmaleimida" Tesis de Licenciatura UNAM F.Q. 1992.
- 24.- Edith A. Tury. "Thermal Characterization Of Polymeric Material" Academic Press, Inc. U.S.A. 1981 Pag. 6-9.
- 25.- Joseph C. Salomone. "Polymeric materials Encyclopedia". Vol. 6 pag. 3996-4013, Vol. 8 Pag. 6385-6391, Vol 10.

- 26.- John Wiley And Sons. "Enciclopedia of polymer science and engineering". Wiley-Interscience Publication. U.S.A. 1989 Vol 1. 234-299, Vol. 16.
- 27.- Joseph C. Salomone. "CONCISE Polymeric material encyclopedia". C.R.C. U.S.A. 1999 1300-1301, 135
- 28.- Jan F Rabek. "Experimental Methods In Polymer Chemistry" Wiley -Interscience Publication. U.S.A. 1980. Pag. 10-24, 57-61, 123-141, 210-220 y 221-253.
- 29.- Peter A. Lovell. "Emulsion Polymerization And Emulsion Polymers". Jonh Wiley & Sons. U.S.A. 1997. Pag 38-45.
- 30.- Raymod B. Simour "Introducción a La Química De Los Polimeros" Editorial Reverte S.A. España 1995 1ª Ed.
- 31.- Guo Dong Liu, Xiu Cuo Li, "Thermal Analysis of Solution Copolymers of Styrene with N-Phenylmaleimide" Journal of Applied Polymer Science , Vol. 83 ,417-422 USA November 2001.
- 32.- Billmeyer Fred W. "Ciencia de los Polimeros " Barcelona, 1975.
- 33.- Odian, Geoge . "Principles of Polymer Polimerization". John wiley & Son. 2a. edición 1981
- 34.- Enciclopedia Del Plastico IMPI capitulos VI y VIII 1-16, México 1997.
- 35.- J.Brandrup, Polymer Handbook, Third edition , John Wiley and Son. 1989 USA.
- 36.- Guo-Rong Shan, Zhi-Ming Huang, Zhi-Xue Weng, and Zu-Ren Pan "A New Model of Mechanism and Treatment of Kinetics for Styrene/N-Phenylmaleimide Copolymerization" 1279 Macromolecules 1997, 30, 1279-1284
- 37.- Palacios J. "Caracterización de Polimeros. Soc. Química de México". México D.F. 1982.
- 38.- Fernando Luna Cantu. "Copolímeros de N-Fenilmaleimida-alfa-metilestireno: síntesis y caracterización Tesis maestria , UNAM 1992
- 39.- Joseph B. Lambert "Organic structural spectroscopy" Prentice Hall , Usa, New Jersey 1998