



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS VINÍLICOS
EN PRESENCIA DE CAMPO ELÉCTRICO**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(FISICOQUÍMICA)**

PRESENTA

I. Q. GERARDO CEDILLO VALVERDE

**DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2017



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.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría como número de becario 121509.

Al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por su amabilidad y por facilitar en lo posible todos los asuntos administrativos de los estudiantes de posgrado.

Al Instituto de Ciencias Nucleares e Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por haberme brindado la infraestructura necesaria para realizar mi proyecto de investigación.

A la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua por su apoyo, orientación y paciencia.

A los Doctores Emilio Bucio Carrillo y Ernesto Rivera García por su motivación y ejemplo.

Al proyecto DGAPA-UNAM No. IN200116, por el apoyo financiero.

Al grupo de Técnicos Académicos del IIM: Q. Miguel Canseco, M. en C. Salvador López, M. en C. Alberto López, Ing. Fernando Silvar, Sr. Caín González y el Sr. Alejandro Pompa. Quienes me apoyaron en la parte de caracterización y soporte técnico.

Dedicatoria

A mi querida esposa Lupita, a Xayameztli mi hija y a G. Yoalli mi hijo. Ustedes son mi motivación a ser cada día mejor.

ÍNDICE.

ÍNDICE.	3
1. INTRODUCCIÓN.....	4
2. POLÍMEROS.	5
2.a Polimerización mediante radicales libres.	6
2.b Peso molecular en los polímeros.	7
2.c Copolímeros.....	7
2.d Estereoregularidad en polímeros.	8
2.e Propiedades eléctricas de los polímeros.	10
2.e.i. Aspectos químicos en las propiedades eléctricas de polímeros.	11
2.e.ii Dieléctricos desde el punto de vista atómico.....	12
3. OBJETIVO	13
4. HIPOTESIS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL.	14
3.a Síntesis de monómeros para copolimerización.....	15
3.a.i. Síntesis de metacrilato de benzaldehído (MABA).	15
3.a.ii. Síntesis de metacrilato de p-nitrofenilo (MANF).	16
3.a.iii Síntesis de acrilato con rojo disperso 1 (ACRDI).	17
3.b Sistema de reacción.	17
3.c Polimerizaciones.	19
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	21
4.a Polimetacrilato de p-benzaldehído (PMABA).	21
4.b Monómero metacrilato de p-nitrofenilo (MANF).	21
4.c Polimerización de metilmetacrilato (PMMA).	23
4.d Copolimerización de metilmetacrilato-co-metacrilato de nitrofenilo (MANF).	24
5. CONCLUSIONES.....	29
6. BIBLIOGRAFÍA.....	30

1. INTRODUCCIÓN.

Diversas sustancias reaccionan en mayor o menor grado al ser sometidas a un campo eléctrico (CE). Los polímeros no son la excepción; debido a su versatilidad, al momento se ha llegado a un desarrollo tal que ellos pueden reaccionar en presencia de un CE de diversas formas: como conductores, aislantes o de manera intermedia, como semiconductores [Ref. 1]. Con el fin de estudiar diversos fenómenos, así como las variables que tienen lugar en la síntesis de dichos materiales, surge la inquietud de involucrar la variable CE en una reacción de polimerización.

Un ejemplo de ello, es el polifloruro de vinilideno (PVDF), el cual es capaz de modificar sus diferentes fases cristalinas (α , β , γ y δ) bajo la influencia de un CE, con lo cual se consigue favorecer la fase β ; la cual habilita la piezoelectricidad en dicho polímero. Al proceso de alterar una fracción de volumen relativa de fases individuales cristalinas por la aplicación de un CE a temperatura controlada, se denomina “poling” o polarización [Ref. 2].

Estudios previos han concluido que transformaciones de fase de tal tipo, son ocasionadas por el incremento en la movilidad de la cadena a altas temperaturas y al incremento de la energía libre, lo cual resulta de la alineación de dipolos eléctricos. De algún modo, el experimento de someter a un polímero fundido a un CE, conduce a una orientación segmental relativa [Ref. 2, 3]. Es conocido que en un copolímero hay diferentes constantes dieléctricas por ello al ser sometidos a un CE, es posible crear nanoestructuras alineadas [Ref. 4, 5, 6 y 7].

Es conocido también que compuestos como los cristales líquidos responden a un CE, estos materiales contienen en su estructura grupos mesógenos, los cuales son unidades estructurales que son más susceptibles de interaccionar con un CE. Entre ellos, se encuentran los colorantes azoicos, los cuales han sido muy estudiados al ser parte de polímeros acrílicos. Estos han mostrado resultados alentadores, inclusive han llegado a presentar propiedades ópticas no lineales (ONL) [Ref. 8].

La reacción de polimerización es un fenómeno bien conocido para polímeros convencionales. En el caso de los polímeros acrílicos es importante conocer qué efecto tiene el CE en la polimerización de monómeros que contengan grupos donadores y aceptores de electrones, los cuales tienen mayor momento dipolar y facilitan la polarización de las moléculas del polímero. Para lograr este propósito, nosotros propusimos estudiar la síntesis de cuatro sistemas poliméricos: polimetilmetacrilato (PMMA), polimetilmetacrilato-*co*-metacrilato de *p*-nitrofenilo (PMMA-*co*-

MANF), polimetilmetacrilato-co-metacrilato de *p* hidroxibenzaldehido (PMMA-co-MABA) y polimetilmetacrilato-co-acrilato de rojo disperso 1 (PMMA-co-ACRD1).

De los monómeros planteados solo fue posible sintetizar el MANF, en los otros casos (MABA y ACRD1) la síntesis arrojó polímeros. Finalmente se logró copolimerizar MMA y MANF en presencia y ausencia de CE, la diferencia más significativa fue un mayor rendimiento al hacer la reacción bajo CE. De las técnicas de caracterización, ¹H-RMN fue la técnica que mostró más evidencia de la influencia del CE principalmente en el caso copolímero PMMA-co-MANF.

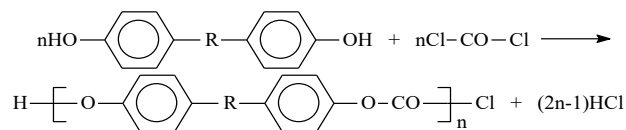
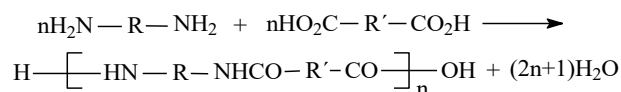
2. POLÍMEROS.

Los polímeros son macromoléculas constituidas por un gran número de unidades moleculares pequeñas y repetitivas denominadas monómeros. A la reacción a partir de la cual se originan dichas macromoléculas y en la cual las unidades monoméricas reaccionan entre sí, se denomina; polimerización. Asimismo, cuando se hace mención de un polímero, se está hablando de materiales en los cuales el peso molecular puede ser hasta de millones de Daltons (g/gmol).

Dependiendo de la reacción para formar un polímero, en el desarrollo del presente trabajo nos interesa una clasificación basada en el mecanismo por el cual tiene lugar la reacción de polimerización y tenemos: polimerización por pasos y polimerización en cadena; a los polímeros obtenidos se les llama polímeros de condensación y polímeros por adición respectivamente.

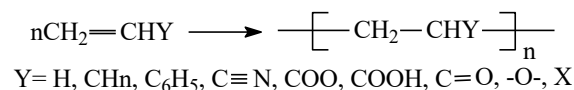
Polimerización por condensación

Son polímeros formados a partir de moléculas polifuncionales, por reacciones orgánicas de condensación con la eliminación de alguna molécula pequeña, por ejemplo agua.



Polimerización por adición

Son polímeros que se forman a partir de monómeros que contienen un doble enlace C=C y sin la pérdida de una molécula, además la unidad repetitiva, tiene la misma composición que el monómero.



Para la polimerización de un monómero existen iniciadores de radicales libres, aniónicos y catiónicos, los cuales no pueden ser usados indiscriminadamente, debido a que estos tres tipos de

iniciadores no trabajan igual para todos los monómeros [Ref. 9]. Los monómeros presentan diferentes grados de selectividad con relación al centro reactivo el cual causará su polimerización. La mayoría de los monómeros sufren polimerización por medio de iniciadores de radicales libres, sin embargo, esto se da en diferentes proporciones. Por otro lado, hay monómeros que presentan alta selectividad hacia iniciadores iónicos y a su vez muchos monómeros solo polimerizan con iniciadores catiónicos y otros prefieren sólo aniónicos (Tabla 1).

Tabla 1. Algunos tipos de polimerización que se lleva a cabo en los siguientes monómeros insaturados

<i>Monómeros</i>	<i>Radical</i>	<i>Catiónica</i>	<i>Aniónica</i>
Estireno, α -metil estireno	+	+	+
Olefinas halogenadas	+	-	-
Acrilatos y metacrilatos	+	-	+

2.a Polimerización mediante radicales libres.

Es una forma de polimerización en cadena, durante la cual moléculas poliméricas de gran tamaño son producidas inmediatamente una vez iniciada la reacción por medio de reacciones en cadena. Es necesario indicar que comparando esta polimerización con la de por pasos, la principal diferencia es en cuanto al tiempo requerido para completar el crecimiento de las moléculas de polímero.

La polimerización en cadena requiere un iniciador a partir del cual se produce una especie R^* , el cual posee un centro reactivo. La especie reactiva es denominada *radical libre*. La polimerización ocurre mediante la propagación del centro reactivo, por la adición sucesiva de otras moléculas de monómero por medio de una reacción en cadena, la cual tiene una duración del orden de un segundo o tiempos más cortos [Ref. 9]. El monómero puede reaccionar únicamente con el centro reactivo propagante. Este mecanismo puede ilustrarse mediante la polimerización en cadena de monómeros vinílicos (Figura 1).

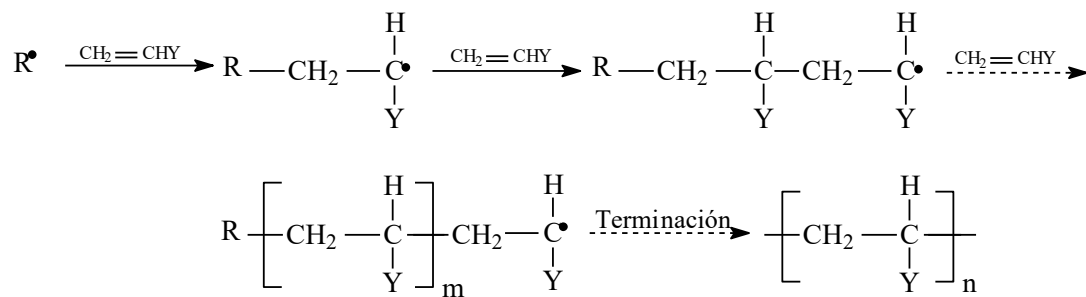


Figura 1. Mecanismo de polimerización por radicales libres.

El crecimiento del centro reactivo termina cuando dicho centro es destruido por una de diversas posibilidades de reacciones de terminación. Las reacciones en cadena son más rápidas que las reacciones de polimerización por pasos, la velocidad a la cual las moléculas de monómero desaparecen es muy rápida. La diferencia entre los dos procesos únicamente radica en el tiempo requerido para el crecimiento de cada molécula de polímero comparada con el tiempo requerido para alcanzar altas conversiones.

2.b Peso molecular en los polímeros.

Los polímeros difieren de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular, en que ellos poseen un peso molecular (M) polidisperso o heterogéneo. Esta variación en el M tiene su origen en las variaciones estadísticas del mecanismo de polimerización, cuando se habla de M en los polímeros en realidad de lo que se está hablando es de un M promedio. De este modo datos como M_n Peso molecular número promedio, M_w Peso molecular masa promedio y su cociente $IP = M_w / M_n$ (índice de polidispersidad) son suficientes para caracterizar razonablemente una muestra de polímero.

2.c Copolímeros.

Si se hace la polimerización simultánea de dos o más monómeros de diferente tipo se obtiene un copolímero, es decir, un polímero que contiene dos o más tipos de monómeros en la misma molécula. La distribución de dichas unidades puede variar, desde un comportamiento totalmente aleatorio hasta una alternación estricta a lo largo de la cadena. Por copolimerización pueden obtenerse materiales que difieren de sus homopolímeros respectivos, añadiendo así una nueva dimensión a esta tecnología.

En la década de los treinta se descubrió que los monómeros difieren marcadamente en su tendencia a entrar en copolímeros, en 1939 Staundinger fraccionó un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, fabricado de una muestra equimolar de los dos monómeros, encontrando que no existían cantidades equimolares de cada monómero, había una proporción entre un monómero y otro. Posteriormente, se verificó que otros monómeros copolimerizaban más rápido y podían sintetizarse más ricos en un monómero que en otro, monómeros que homopolimerizaban con dificultad copolimerizaban con gran facilidad, pares de monómeros que no polimerizaban por sí mismos producían copolímeros de alto peso molecular con monómeros en una proporción de 1:1 sin exceso de masa en la alimentación [Ref. 10, 11].

Algunos autores suponen que es mejor la clasificación de los copolímeros en cuanto al arreglo de sus monómeros, que en cuanto a su modo de preparación; coinciden en que su importancia radica en el arreglo de los monómeros en el copolímero. Es decir que, pueden surgir propiedades importantes cuando el arreglo de dos o más unidades monoméricas no es tan aleatorio. Entre los diferentes tipos de copolímeros existentes tenemos: copolímeros al azar, alternados, de bloque, de injerto, y de red.

2.d Estereoregularidad en polímeros.

La tácticidad de una molécula es una característica relacionada con la configuración de sus unidades repetitivas fundamentales. Cada monómero puede entrar a formar parte de la cadena macromolecular de dos formas diferentes al romperse el doble enlace, a lo cual podemos llamar m y r . Para una α -olefina del tipo $CH_2 = CHR$, la forma m le correspondería a la posición de los sustituyentes R cuando están colocados de un mismo lado del plano que tiene la cadena carbonada y la r cuando estos sustituyentes están alternados. Estos arreglos se muestran en la Figura 2:

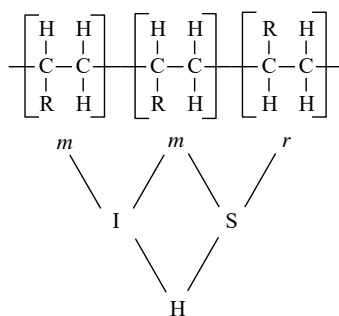


Figura 2. Tácticidad en un polímero.

La estereoregularidad es una propiedad que depende del estado m ó r de cada unidad respecto a las demás, asimismo cualquier configuración menos ordenada sería heterotáctica o atáctica (H), que también se presenta en la Figura 2.

Cabe mencionar que en realidad nunca se obtienen polímeros I y S puros, por lo que todos los polímeros deberían tener una configuración atáctica [Ref. 12]. De esta manera se puede contemplar que las denominaciones globales no tienen mucho sentido, ya que para una macromolécula en la que exista un desorden completo, puede definirse un cierto orden local de grupos de unidades. Una cadena macromolecular debe caracterizarse por:

1. El porcentaje de configuraciones isotácticas, sindiotácticas y heterotácticas.
2. La longitud media de secuencias isotácticas, sindiotácticas y heterotácticas, así como por su distribución.

Ambos factores son importantes, ya que casi todas las propiedades de un polímero dependen, no sólo del porcentaje de las secuencias tácticas, sino también de su distribución. No es lo mismo que la cadena tenga, por ejemplo, dos bloques grandes de unas determinadas configuraciones que muchos bloques pequeños [Ref. 12].

La caracterización estérica del polímero debe hacerse mediante el estudio de propiedades sensibles a la tácticidad y para las que exista una relación cuantitativa conocida entre ambas. Muchas propiedades son afectadas por la tácticidad, y hay muy pocas que se prestan a este estudio cualitativo y cuantitativo, los métodos para determinarla son variados y se pueden subdividir en dos grupos [Ref. 13, 14]:

1. Semiempíricos: Temperatura de fusión (T_f), temperatura de transición vítrea (T_g), volumen específico, viscosidad, momento dipolar, propiedades en disolución, cromatografía de permeación en gel (GPC, Tabla 2) y espectroscopias de infrarrojo¹ (FTIR, Tabla 3) y Ultravioleta-visible (UV-Vis).
2. Absolutos: La difracción de rayos X y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN, Figura 3).

Tabla 2. Propiedades características del PMMA, según su tácticidad.

Análisis	Isotáctico	Sindiotáctico	Heterotáctico
T_f (°C)	160	>200	-----
T_g (°C)	45	115	104
μ_{efec} (D)	1.42	1.26	1.28
IR (cm ⁻¹)	759		

	[η]	M_w/M_n	%	%	%
	dL/g ⁻¹	(GPC)	Isotáctico	Atáctico	Sindiotáctico
Isotáctico	0.89		92	5	3
Atáctico	0.44	2.5		40	60
Sindiotáctico	0.47			23	77
Atáctico (Ideal)			22	48	30

¹ O'Reilly J. M. and Mosher R. A. (1981).

Tabla 3. Asignaciones por espectroscopia de FTIR para PMMA (cm⁻¹).

Isotático	Sindiotático	Asignación
2995		v _a (C-H)
2948		v _s (C-H)
1750		v(C=O)
	1485	δ _a (α-CH ₃)
1465	1450	δ(CH ₂), δ _a (CH ₃ -O)
	1438	δ _s (CH ₃ -O)
	1388	δ _s (αCH ₃)
	1270	δ _s (αCH ₃)
1260		v _a (C-C-O)
1252		Acoplado con v(C-O)
	1240	
1190	1190	Esqueleto
1150	1150	
988	988	γ _r (CH ₃ -O)
950	967	γ _r (α-CH ₃)
759	749	γ(CH ₃) + Esqueleto

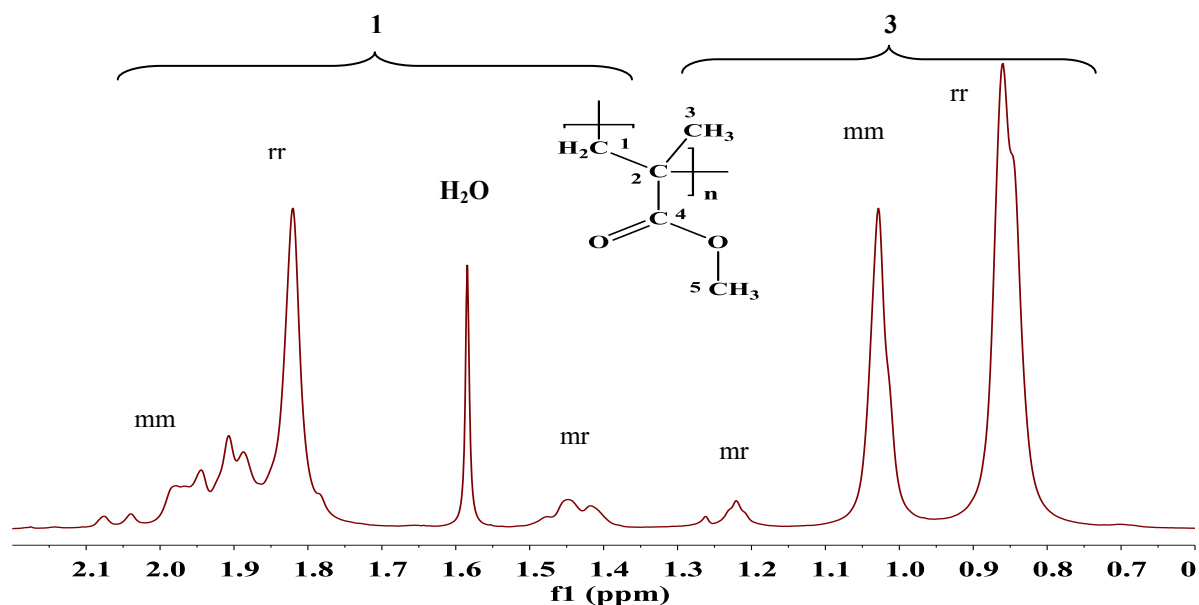


Figura 3. En un espectro de ¹H-RMN de PMMA en CDCl₃, las partes de la molécula más sensibles a la tácticidad son los hidrógenos la cadena principal y los cercanos a ella. Las zonas de metilenos (1) y metilos (3) reflejan esto.

2.e Propiedades eléctricas de los polímeros.

Continuamente hay mayor demanda Actualmente hay un incremento en el número de materiales poliméricos con propiedades eléctricas especiales que están siendo desarrollados. Estos incluyen materiales piezoeléctricos, piroeléctricos, ferroeléctricos, triboeléctricos y materiales fotoconductores. Sin embargo, todas estas propiedades, pueden ser referidas en cuatro propiedades fundamentales [Ref. 2], a saber:

- i. Constante dieléctrica (Polarización).
- ii. Angulo tangente de perdida dieléctrica (Relajación).
- iii. Esfuerzo dieléctrico (Rompimiento o avería).
- iv. Conductividad (Conducción eléctrica).

Aquellas que caracterizan a las propiedades dieléctricas son i y ii, mientras que aquellas que caracterizan a las propiedades conductivas en volumen son iii y iv. El énfasis en la descripción y explicación en términos moleculares y electrónicos de los fenómenos observados, proporciona un entendimiento básico acerca del comportamiento eléctrico de la estructura macromolecular y de cómo controlamos este comportamiento químicamente en los polímeros y así nos permitirá saber cómo tomar ventaja de las propiedades poliméricas deseadas.

Las propiedades eléctricas de los polímeros son sus respuestas cuando un CE es aplicado sobre ellos, lo cual abarca un extenso rango de fenómenos moleculares. Un ejemplo de lo anterior puede vislumbrarse en el fenómeno de la polarización, el cual resulta de la distorsión y alineamiento de moléculas bajo la influencia de un CE.

La imposición de un CE provoca una redistribución de cargas, provocando que ellas posean suficiente movimiento para responder en una escala de tiempo al campo aplicado. Las cargas pueden difundirse a través de toda la especie y la migración de carga a través de la interfase electrodo-polímero es posible, alternativamente, si la difusión de cargas móviles bajo el campo esta espacialmente limitada, los polímeros pueden ser polarizados por el CE.

2.e.i. Aspectos químicos en las propiedades eléctricas de polímeros.

Es importante saber qué papel juega la síntesis en la química de los materiales en las propiedades eléctricas o electrónicas del material final, actualmente la síntesis de polímeros ha alcanzado un desarrollo tal que es posible hacer un control químico y estructural, para alcanzar una diversidad de propiedades en un polímero así como la variabilidad de sus parámetros fundamentales [Ref. 2]. Los aspectos químicos de las propiedades eléctricas de los polímeros resultan en el control químico y estructural de la composición del polímero (Figura 4).

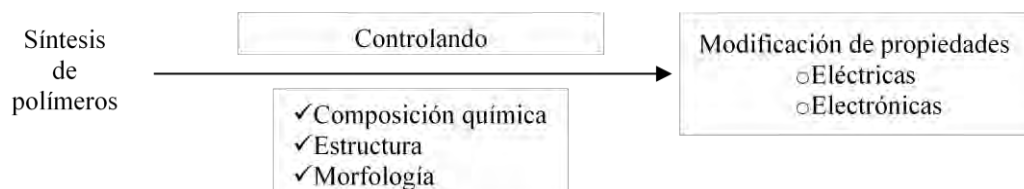


Figura 4. Control químico y estructural en polímeros en la síntesis de polímeros.

Así con el objetivo de controlar propiedades eléctricas como, alta o baja constante dieléctrica, baja pérdida dieléctrica, alta resistividad, alta conductividad, alto esfuerzo dieléctrico y la minimización de acumulación de carga estática, es posible hacer un control químico y estructural.

2.e.ii Dieléctricos desde el punto de vista atómico.

Es importante hacerse la pregunta: ¿qué sucede cuando un dieléctrico se coloca en un CE?, se puede decir que:

- Para moléculas con momentos dipolares eléctricos permanentes (agua o materiales polares): Los dipolos eléctricos tienden a alinearse con el CE externo. Sin embargo, ya que las moléculas están en agitación térmica constante, el grado de alineamiento no es completo, pero aumentará a medida que aumente el CE o la temperatura disminuya.
- Para moléculas sin momentos dipolares eléctricos permanentes (materiales que polarizan por inducción), se dice que para ellos se da un momento dipolar eléctrico inducido. El CE tiende a separar la carga negativa de la positiva en un átomo o en una molécula, el momento dipolar es proporcional al CE, desde su creación está alineado con dicho campo. El efecto total del alineamiento y de la inducción es el de separar ligeramente el centro de carga positiva del material con respecto al centro de la carga negativa. El material se polariza, el efecto total es que la carga positiva y negativa del material se desplazan en caras opuestas del material y son iguales en magnitud. Esto sucede con una muestra sólida.

Para el segundo caso que es el que nos interesa, las cargas eléctricas inducidas (superficiales) siempre aparecen de tal forma que el CE establecido por ellas (E_s) siempre se opone al campo eléctrico externo (E_e) [Ref. 15]. El campo eléctrico resultante en el dieléctrico (E_d) es la suma vectorial de E_s y E_e . Apunta en la misma dirección de E_e , pero es menor (Figura 5).

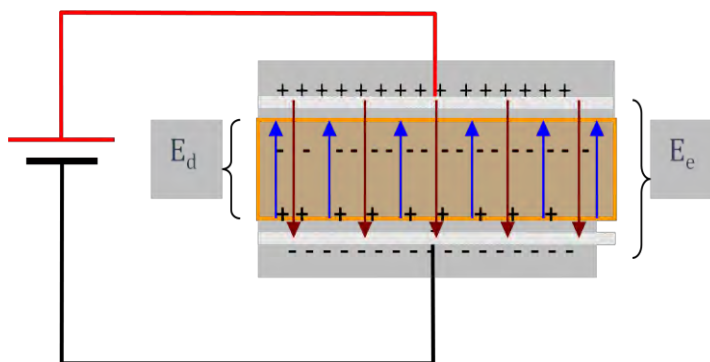


Figura 5. Campo eléctrico en un capacitor de placas paralelas.

La constante dieléctrica o permitividad estática relativa (ϵ) de un material es la proporción entre las capacitancias del material y la del vacío medidas en el mismo capacitor. Para un polímero está determinada por la estructura química del compuesto, la cual es una condición necesaria pero no suficiente debido a que la configuración de la cadena y la morfología del volumen son también importantes. El β -PVDF es el polímero con mayor constante dieléctrica (8.0) y un momento dipolar (μ) de 6.4×10^{-30} Cm, su distribución de carga y el movimiento térmico estadístico de sus grupos polares, su configuración molecular y su morfología juegan un papel importante, de ello se puede concluir que la combinación de factores químicos y físicos contribuyen a tener una mayor ϵ .

Para evaluar ϵ , es necesario evaluar el momento dipolar (μ) de la molécula, ya que la orientación de la polarización es debida a la presencia de dipolos permanentes, este se origina de las densidades de cargas positivas y negativas del sistema. Las cargas positivas provienen del núcleo, los cambios en esta densidad de carga resultan de transformaciones estructurales de la molécula (transiciones isoméricas y rotación de grupos). Las densidades de cargas negativas, provienen de los electrones, los cuales están deslocalizados, así el grado de deslocalización depende de la estructura química.

3. OBJETIVO

Efectuar la polimerización y copolimerización de monómeros acrílicos de diferente momento dipolar en la presencia de un CE y verificar el efecto del CE, comparando el rendimiento y propiedades de los materiales sintetizados en presencia y ausencia del CE.

4. HIPOTESIS

Si durante la síntesis de un polímero bajo CE es posible modificar su estructura, podremos obtener materiales que tengan propiedades diferentes a las de polímeros sintetizados convencionalmente. Para conocer el efecto del CE será necesario comparar polímeros sintetizados en presencia y ausencia de CE, que presenten diferente tendencia o susceptibilidad de ser afectados por el mismo.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

El esquema seguido para llegar a nuestro objetivo, consistió en hacer la síntesis de los monómeros con mayor momento dipolar y lograr mayor influencia del CE en el sistema de reacción, ya que son sistemas que contienen un cromóforo que posee un grupo donador y un aceptor de electrones en su estructura. Los monómeros elegidos para copolimerización con metil metacrilato (MMA), se muestran en la Figura 6.

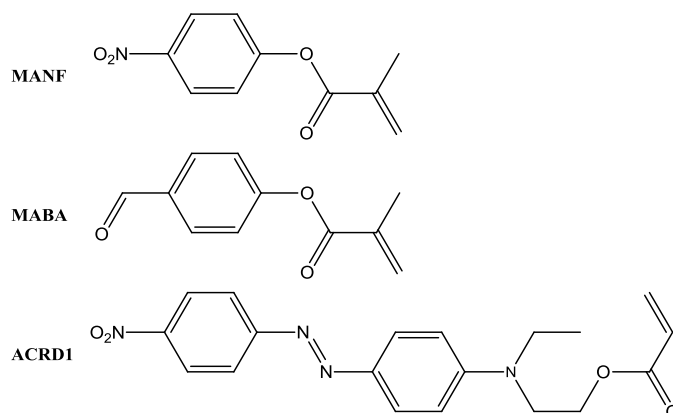


Figura 6. Monómeros planteados para síntesis: metacrilato de paranitrofenilo (MANF), metacrilato de parabenaldehído (MABA) y acrilato de rojo disperso 1 (ACRD1).

La purificación del monómero es importante para efectuar las homopolimerizaciones y copolimerizaciones, según sea el caso. A continuación se diseñó un sistema de reacción conveniente, el cual estaba a una temperatura estable y además debía estar integrado el campo eléctrico (CE). En el caso del cloruro de metacrililo (CMA) y cloruro de acrililo (CLAC) fue necesario destilarlos a vacío antes de someterlos a reacción, ya que contienen inhibidor de polimerización y además descomponen muy rápido. Los catalizadores y disolventes utilizados en las reacciones, fueron secados con hidróxido de sodio y posteriormente destilados, previamente a la reacción, ya que la mínima cantidad de agua, inhibiría las reacciones. Los reactivos y catalizador fueron de la marca Aldrich [Ref. 16], los solventes utilizados fueron de la marca J. T. Baker.

3.a Síntesis de monómeros para copolimerización.

3.a.i Síntesis de metacrilato de benzaldehído (MABA).

Tomando como base al cloruro de metacrililo (CMA) este se hizo reaccionar con 4-hidroxibenzaldehído (4HBA) para la obtención de un monómero copolimerizable con MMA (Figura 7).

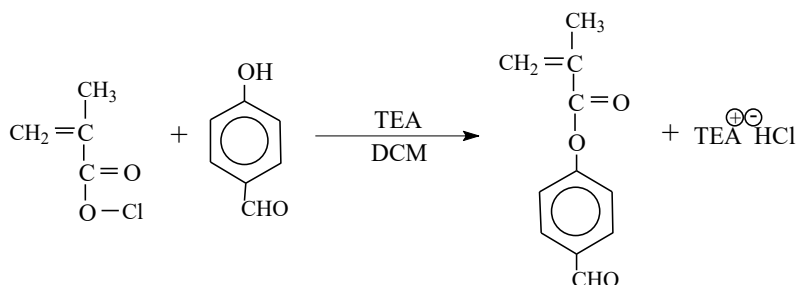


Figura 7. Síntesis de MABA.

La metodología seguida fue disolver el 4HBA en diclorometano (DCM), en un matraz de 250 ml, enseguida fue agregado el CMA y como catalizador se agregó la trietilamina (TEA) gota a gota, enseguida la solución se tornó amarilla y se dejó reaccionar durante 24 h. Esta fue llevada a cabo mol a mol (Tabla 4).

Tabla 4. Proporciones de reactivos y calculo teórico para MABA.

Reactivo	CMA	4HBA	MABA	HCL	DCM	TEA
M [g/gmol]	104.54	122.12	190	36.5		101.19
W [g]	8.5604	10	15.55	2.98		8.24
d [g/ml]	1.070					0.726
V [ml]	8.003				100	11.34

Purificación. La mezcla de reacción fue vaciada en una solución acuosa al 30% v/v de ácido clorhídrico (HCl), esto se hace con el propósito de disolver en la fase acuosa la sal ($\text{TEA}^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$) formada durante la reacción. Posteriormente, en un embudo de separación las fases orgánica y acuosa fueron separadas, dejando finalmente la solución orgánica en evaporación.

Al concluir la evaporación, se depositó un líquido viscoso, por lo que lamentablemente se concluyó que se había formado un polímero en lugar del monómero esperado (Figura 8).

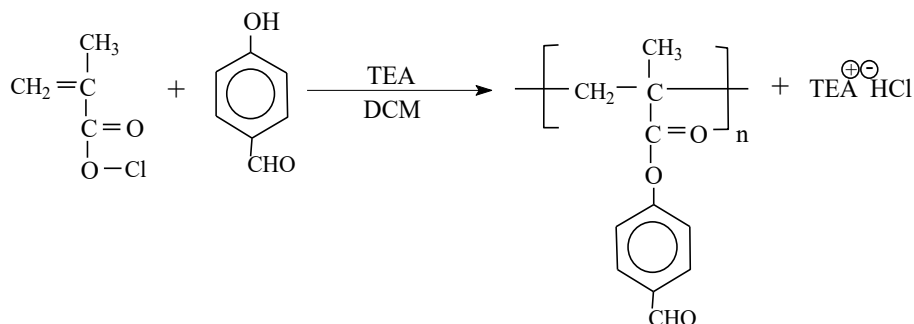


Figura 8: Polímero MABA.

3.a.ii. Síntesis de metacrilato de *p*-nitrofenilo (MANF).

Esta reacción se llevó a cabo usando nuevamente CMA, haciéndolo reaccionar con *p*-nitrofenol (NF), fue realizada mol a mol. Para llevarla a cabo, se siguió la metodología usada para la reacción anterior, así como para la purificación. Finalmente se evaporó la fase orgánica resultante, encontrándose un precipitado en forma de cristales tipo agujas de color amarillo claro (Figura 9).

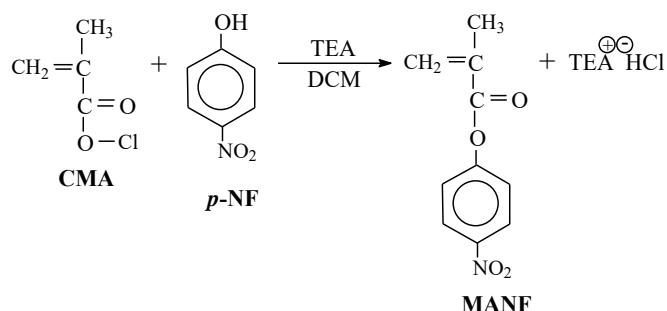


Figura 9. Síntesis del monómero MANF.

El precipitado fue recristalizado con una mezcla etanol-acetato de etilo y carbón activado como decolorante, obteniéndose finalmente el monómero MANF (6.73 g), con un punto de fusión de 90 ± 2 °C (mediante capilar). Esta reacción se hizo dos veces, obteniéndose rendimientos de 45.19% y 60.74%, respectivamente (Tabla 5).

Tabla 5. Proporciones de reactivos y calculo teórico para MANF.

Reactivo	CMA	NF	MANF	HCL	DCM	TEA
M [g/gmol]	104.54	139.11	207.15	36.5		101.19
W [g]	7.47	10	14.89	2.59		7.27
d [g/ml]	1.070					0.726
V [ml]	6.9813				100	10.0137

3.a.iii Síntesis de acrilato con rojo disperso 1 (ACRD1).

Esta reacción se llevó a cabo usando CLAC, haciéndolo reaccionar con rojo disperso 1 (RD1), fue realizada mol a mol (Tabla 6 y Figura 10).

Tabla 6. Proporciones de reactivos y calculo teórico para ACRD1.

Reactivo	CLAC	RD1	ACRD1	HCl	DCEt	TEA
M [g/gmol]	90.51	313.35	367.40	36.5		101.19
W [g]	1.44	5	5.84	0.58		1.60
d [g/ml]	1.114					0.726
V [ml]	1.2926				100	2.21

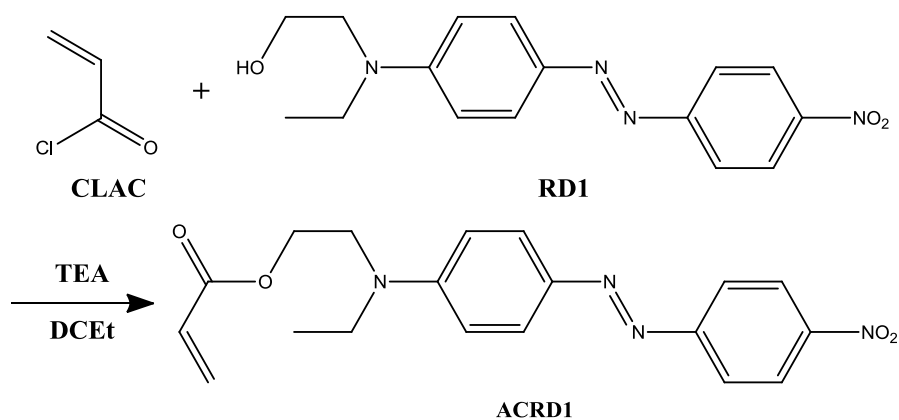


Figura 10. Síntesis del monómero ACRD1

Para llevarla a cabo, se siguió la metodología usada para las reacciones anteriores; sin embargo, el producto no fue el deseado y se llegó a un polímero reactivo, es decir, debido al impedimento estérico quedaban partes del polímero sin reaccionar (cloro residual), además de que al precipitar el polímero contenía RD1 sin reaccionar. Fue imposible purificar el producto a pesar de que se precipitó con metanol, con el fin de esterificar cloros reactivos.

3.b Sistema de reacción.

Para el desarrollo de los experimentos de polimerización se diseñó un dispositivo similar a un capacitor de placas paralelas, este se construyó con dos placas metálicas conectadas a una fuente de voltaje variable BERTAN Series 915, con una salida de voltaje de hasta 20kV. En la parte inferior de las placas paralelas, fue dispuesta una parrilla de calentamiento, con el fin de mantener la temperatura constante, el sistema fue colocado en una caja de lámina de acero con paredes separadas por aire y provista de una tapa, con el fin de que la colocación de las muestras fuese lo

más sencillo y fácil posible. El monitoreo de la temperatura al interior del sistema fue por medio de un termopar marca *Fluke*, digital (Figura 11).

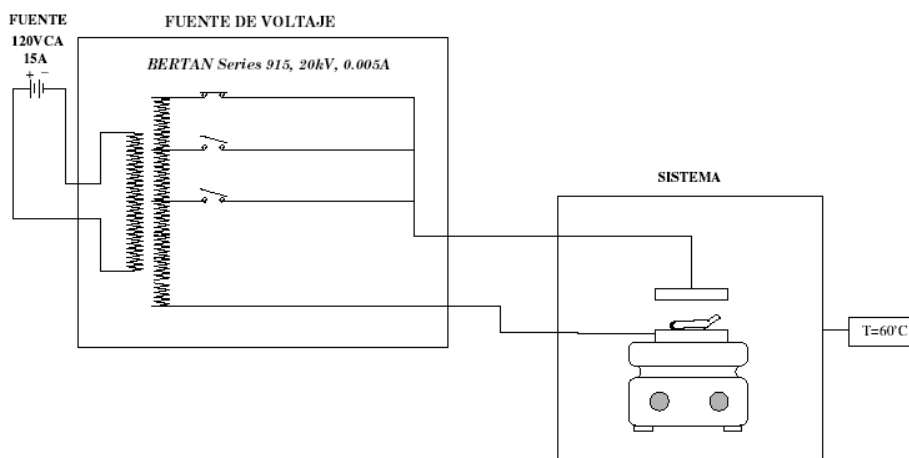


Figura 11. Dispositivo de reacción usado.

Los experimentos fueron llevados a cabo en ampollas de tubo Schott de $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro externo, en forma tal que estuviesen planas de dos lados para que fuese posible colocarlas en el dispositivo de CE, además dichas ampollas poseían en el extremo un tubo de 1 cm de diámetro, por el cual fueron introducidos los reactivos. Dicho tubo estaba a un ángulo de 60° (Figura 11), con la finalidad que todo el sistema de reacción estuviese en el CE.

Al efectuar los experimentos se verificó que el sistema se estabilizará a la temperatura de 60°C , a continuación se introducía la ampolla y se dejaba el tiempo necesario según el experimento. El campo máximo logrado a esa distancia (9 KV a 1.5 cm) sin que apareciera arco eléctrico, el cual genera variaciones de voltaje. Es conveniente saber que de acuerdo a los materiales que usaremos, el vidrio pyrex tiene una ϵ de 4.5 [Ref. 15], el PMMA de 2.57 a 3.6 [Ref. 17].

Es conveniente señalar que cada ampolla una vez llenada con los reactivos fue desgasificada (Figura 12). Dicho paso se llevó a cabo en una línea de vacío disponible en el laboratorio, mediante el congelamiento y descongelamiento de la ampolla tres veces, para retirar el máximo de oxígeno contenido en la muestra. Una vez terminado el proceso, la ampolla fue sellada e inmediatamente introducida en el sistema de reacción. Una vez desgasificadas las muestras, es importante introducirlas en el menor tiempo posible al sistema de reacción, pues a pesar de que las ampollas estén en refrigeración el monómero comienza a polimerizar, lo que causa la adquisición de datos erróneos.

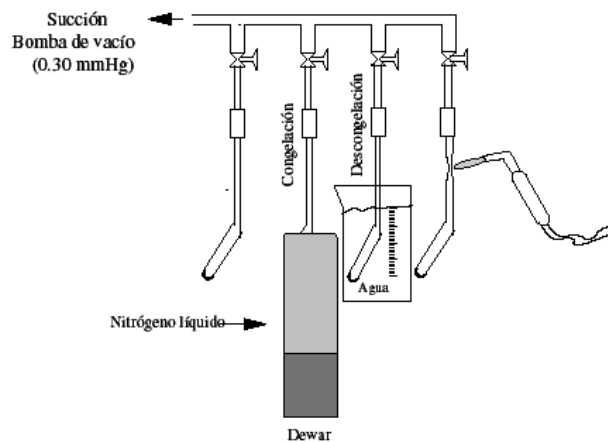


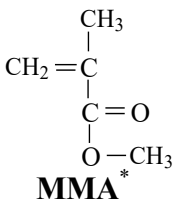
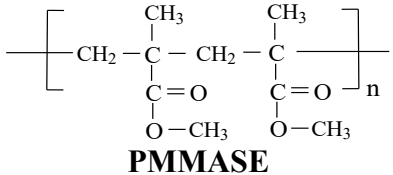
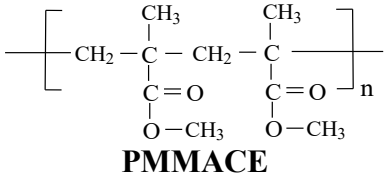
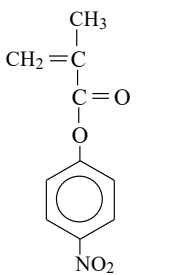
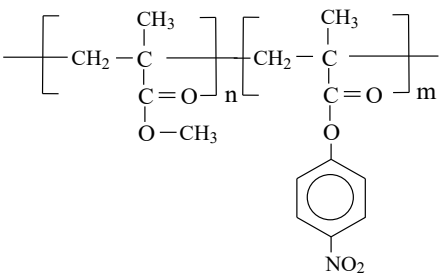
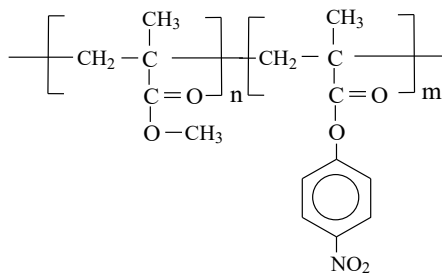
Figura 12. Sistema y procedimiento de desgasificación.

Una vez cumplido el tiempo de reacción, la ampollita fue abierta con un cortador de vidrio e inmediatamente precipitada en metanol grado analítico de la compañía J. T. Baker y puesta bajo agitación. Posteriormente, el polímero precipitado fue filtrado y lavado con metanol en un filtro de asbesto, en el cual se dejaba secar, primero en contacto con el ambiente y después en un desecador y a vacío durante 12 h. Una vez seco, fue pesado para calcular el rendimiento de reacción.

3.c Polimerizaciones.

Con el fin de tener menos variables con las que el CE estuviese actuando sobre la reacción, se eligió polimerizar en masa y tener una muestra de polímero lo más pura posible, para su posterior caracterización. Ya que el único monómero sintetizado fue el MANF, se procedió a hacer las polimerizaciones en las combinaciones de acuerdo a la Tabla 7. Inicialmente se preparaba la solución de homopolímero a la concentración 0.02 M de iniciador. Posteriormente, se introducía en la ampollita de manera que se llenase el tubo de 1/5", de este modo la ampollita estaba lista para ser desgasificada y sellada para introducirla en el sistema de reacción (60 °C y con ó sin CE). Respecto a la serie de polimerizaciones con CE y en ausencia de éste, se efectuaron experimentos a diferentes tiempos de reacción, en un intervalo de 15 a 120 minutos. El homopolímero viscoso resultante en cada caso, fue precipitado en metanol, para cuantificar rendimiento y luego ser caracterizado.

Tabla 7. Polimerizaciones y copolimerizaciones.

Monómero	Polímero	
	Sin CE, 60°C, AIBN ² (0.02M)	Con CE, 60°C, AIBN (0.02M), 9kV
 <p>MMA*</p>	 <p>PMMASE</p>	 <p>PMMACE</p>
 <p>MANF**</p>	 <p>PMMA-co-MANFSE</p>	 <p>PMMA-co-MANFCE</p>

Es importante señalar que para los copolímeros PMMA-co-MANF se trató de hacer un material con la mayor concentración posible en MANF, ya que debido al grupo fenilo y nitro, se esperaba mayor polarización bajo CE. Sin embargo, se encontró que la solubilidad de MANF en MMA era limitada, esta fue medida en una probeta, alcanzándose una cantidad máxima de 1.5 g de MANF por 21 g de MMA (Relación $9.65 \times 10^{-3} / 9.4 \times 10^{-2}$ mol). A dicha solución se le agregó la cantidad necesaria de AIBN para lograr una concentración 0.02 M de iniciador.

En cada uno de los casos se hizo una serie de polimerizaciones, se realizaron dos series de cinco muestras, corridas a diferentes tiempos de reacción con el fin de obtener reproducibilidad. Se usó un intervalo de 15 a 120 minutos para verificar el efecto del CE, los polímeros resultantes en cada caso, fueron precipitados y purificados con metanol.

² AIBN= Azobis isobutironitrilo.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.a Polimetacrilato de *p*-benzaldehido (PMABA).

En la Figura 13 se muestra el espectro FTIR-ATR del polímero encontrado; el cual fue insoluble, haciendo imposible la aplicación de otras técnicas de caracterización. En el espectro puede contemplarse la vibración *C-H* del anillo aromático en 3062 cm^{-1} , por otra parte, la parte alifática muestra sus vibraciones *C-H* de la cadena principal del polímero en 2939 cm^{-1} . Las banda para la vibración *C-H* para el aldehído en 2831 cm^{-1} , es confirmada por la vibración de su carbonilo en 1701 cm^{-1} y la del enlace *C-H* en 1388 cm^{-1} . Por otro lado, en 1755 cm^{-1} se observa la vibración *C=O* del éster formado entre el cloruro de metacrilato y el *p*-benzaldehído, lo cual se confirma con la aparición de las vibraciones *C-O* en 1209 y 1157 cm^{-1} .

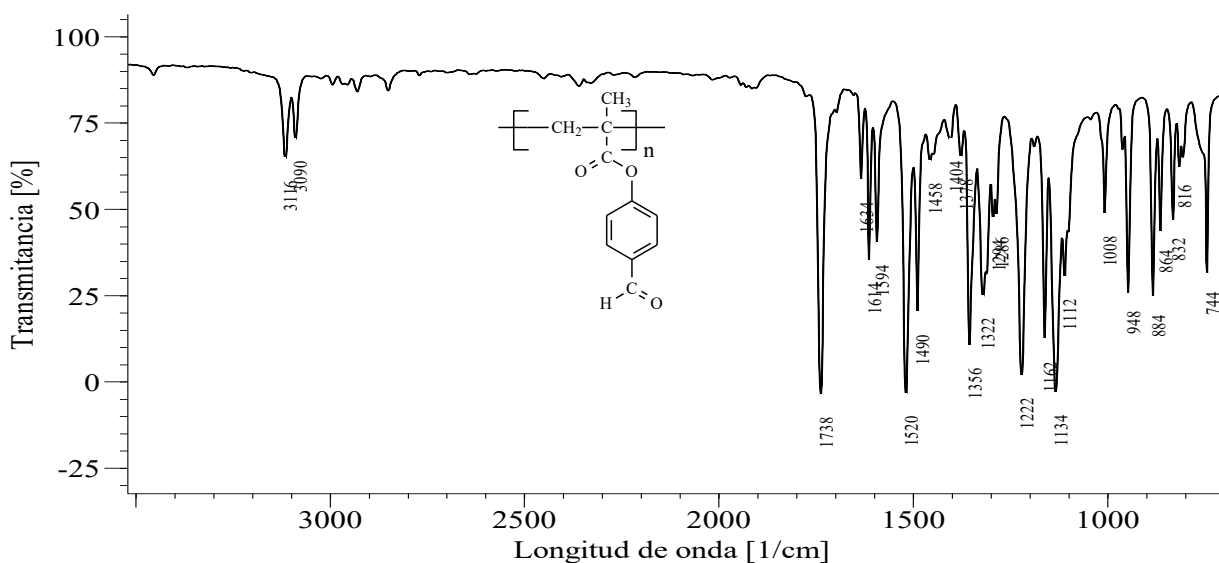


Figura 13. Espectro FTIR-ATR de PMABA.

La obtención del polímero y no monómero, es debido a que en dicha reacción el grupo aldehído es un grupo electroatractor y ligado al grupo fenilo se genera una estructura conjugada la cual facilita el movimiento de polaridad negativa hacia el mismo, ello facilita la generación de radicales libres en la doble ligadura y como consecuencia ocurre la polimerización.

4.b Monómero metacrilato de *p*-nitrofenilo (MANF).

En el espectro de la Figura 14, puede observarse el espectro de MANF, en el cual se observan, dos señales en 3116 y 3090 cm^{-1} , las cuales corresponden al anillo aromático de la molécula lo cual se confirma en las bandas que se encuentran entre 1600 y 1700 cm^{-1} . Las señales correspondientes a

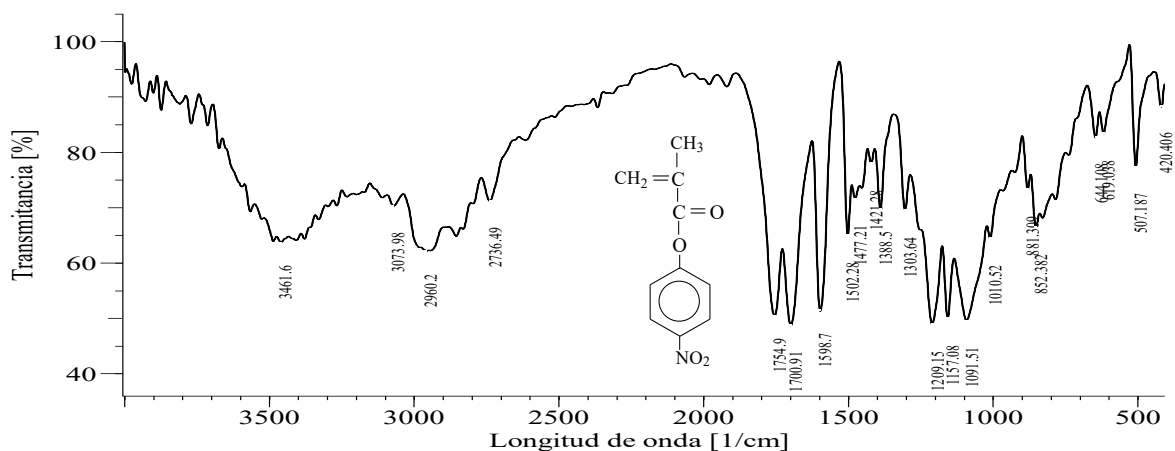


Figura 14. FTIR-ATR de MANF.

grupos alifáticos son muy débiles, primero se observan en 2967 y 2931 cm^{-1} las cuales corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente que ejerce el grupo metilo que se encuentra ligado al carbono cuaternario que posee la molécula, esta señal se confirma con la señal de mediano tamaño en 1457 cm^{-1} debido a una deformación asimétrica, y en 1377 cm^{-1} correspondiente a una deformación simétrica del mismo grupo. En 1738 cm^{-1} hace su aparición el carbonilo del grupo éster debido a un estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{O}$; asimismo, las señales del alargamiento $\text{C}-\text{O}$ son observadas en 1222 cm^{-1} ; lo cual confirma al grupo éster. Por último, las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo nitro se observan en 1520 y 1356 cm^{-1} , respectivamente. Debido al análisis anterior es posible concluir que tenemos los grupos funcionales de interés correspondientes al monómero sintetizado.

El espectro ^1H -RMN del MANF fue obtenido en solución de CDCl_3 (Figura 15) al leerlo de campo bajo a campo alto, se observan dos dobletes, uno en 8.28 ppm (2H, $J=9\text{Hz}$) y 7.32 ppm (2H, $J=9\text{Hz}$); **7** y **6** respectivamente correspondientes al anillo aromático, dos tripletes geminales y respecto al metilo **1'** *trans*; 6.39 ppm (1H, $J = 1\text{Hz}$) y **1** *cis*; 5.84 ppm (1H, $J = 1.5\text{Hz}$), hay un mayor acoplamiento entre en H_{cis} al metilo que al H_{trans} . Finalmente en 2.07 ppm (3H, $J = 1.5\text{Hz}$) hay un triplete correspondiente a **3** el cual es un metilo ligeramente acoplado con **1** y **1'**.

El análisis térmico del MANF, indicó un punto de fusión de $T=90\pm 2$ °C por medio de tubo capilar, por DSC el punto de fusión obtenido fue de 95 ± 2 °C.

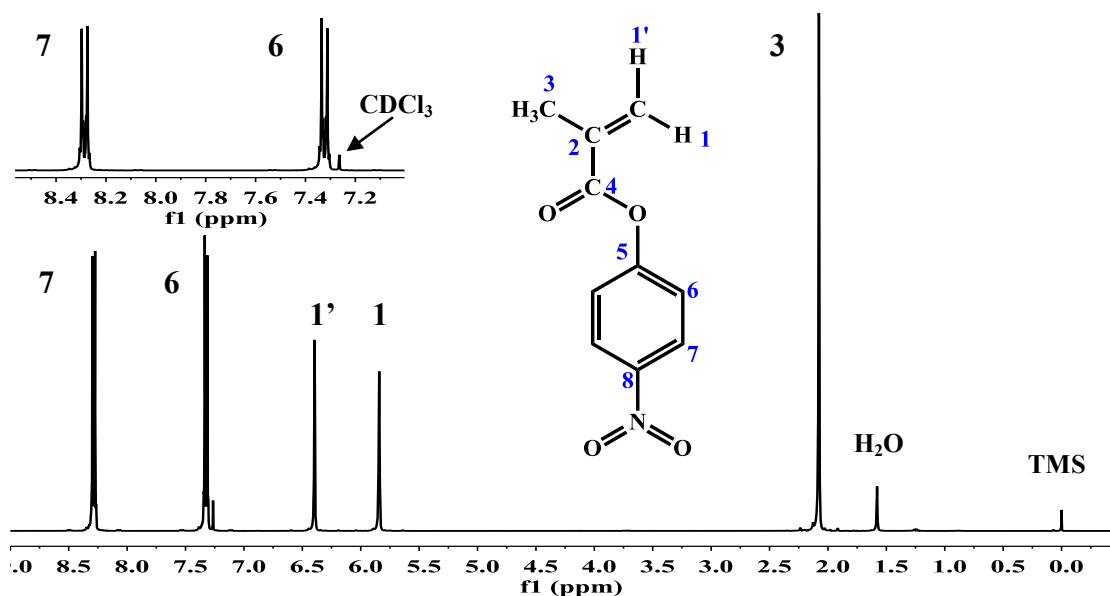


Figura 15. Espectro ^1H -RMN del monómero MANF en CDCl_3 .

4.c Polimerización de metilmetacrilato (PMMA).

Se fijaron diferentes tiempos de polimerización para la síntesis en presencia y en ausencia de CE para PMMA. A partir de ello, se determinaron los rendimientos en cada caso, obteniéndose los resultados de la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de la polimerización de PMMA sin CE y con CE.

Tiempo (min)	15	20	30	45	50	60	70	75	80	85	90	100	105	110	120
Sin CE (% Rend.)	4.48	6.82	8.76	9.46	12.31	15.83	27.43	12.85	14.93	23.19	47	-	-	45.72	-
Con CE (% Rend.)	9.3	5.91	11.86	14.67	13.15	11.36	14.72	22.66	17.22	23.75	-	35.94	-	98.3	97.86

Los resultados indican que el PMMA polimerizado bajo CE (PMMACE) tiene mayor rendimiento comparado con el polimerizado sin CE (PMMASE). Se observa influencia significativa del CE en el proceso de polimerización. Comparando el tiempo de reacción encontramos que mientras en este último caso se llega a un rendimiento máximo (cercano al 100%), en el caso de PMMASE el rendimiento es cercano a 50%. Nosotros consideramos que este resultado es atribuido a que el CE induce la formación de dipolos eléctricos en el monómero y que las moléculas de MMA se organicen para que favorezcan una posición en la cual los dipolos moleculares no tengan que viajar demasiado para encontrar a un radical libre.

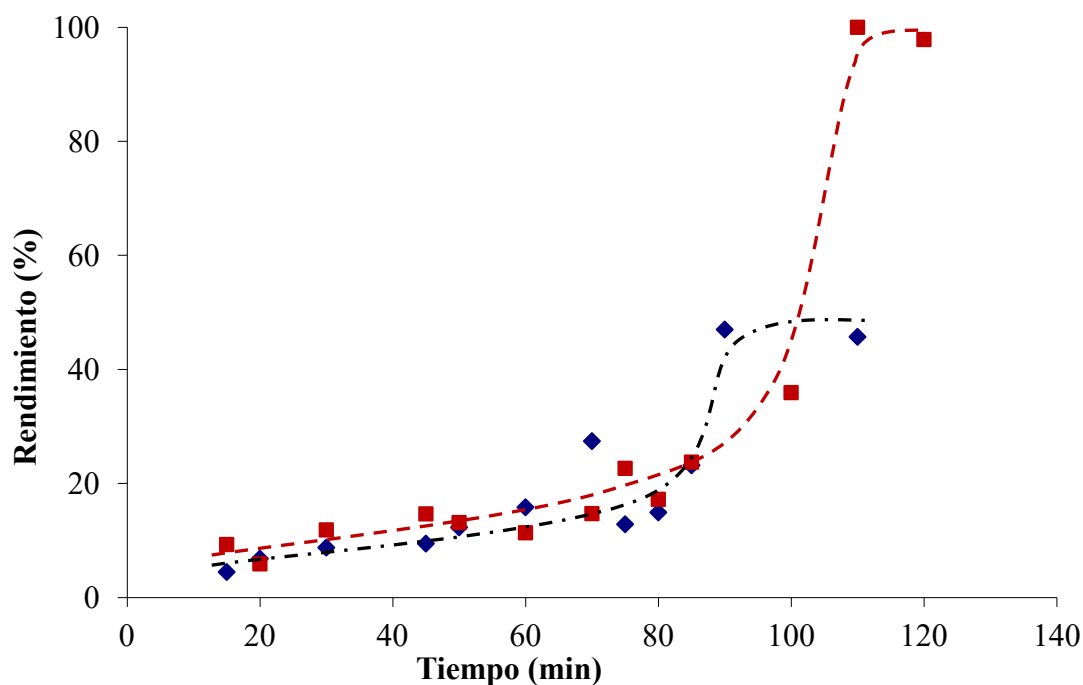


Figura 16. Disposición de los resultados de la Tabla 8, obtenidos para polimerización en masa para MMA; ■ en presencia de CE y ♦ en ausencia de CE a T = 60 °C.

En la Figura 16 se observa el mismo comportamiento de las dos curvas; sin embargo, es importante notar que a partir de 85 min se nota una marcada diferencia entre las polimerizaciones debido a la presencia del CE. Se pensaría que tenemos un punto crítico, en el cual la influencia del CE es más pronunciada.

4.d Copolimerización de metilmetacrilato-co-metacrilato de nitrofenilo (MANF).

Para la síntesis de copolímeros PMMA-co-MANF el rendimiento fue mayor al polimerizar en presencia de CE, sin embargo la influencia del CE en el proceso de polimerización fue menor. El rendimiento de reacción es significativamente menor que en el caso de PMMA, en este caso el rendimiento máximo con CE es tan solo de 30% mientras que sin CE el rendimiento es cercano a 20% (Tabla 9). La adición de MANF disminuyó el rendimiento o bien hace más lenta la reacción. El CE solo aumenta un poco el rendimiento, es posible que las moléculas de MANF provoquen desorganización de dipolos o bien debido a su densidad electrónica neutralicen a los radicales libres.

Tabla 9. Resultados de la polimerización de PMMA-co-MANF, sin CE y con CE.

Tiempo (min)	15	20	30	45	60	75	90	100	120	120
Sin CE (% Rend.)	1.5	1.86	4.38	12.65	12.6	4.45	16.04	18.33	20.97	17.18
Con CE (% Rend.)	1.75	1.91	5.05	7.61	14.49	5.34	31.17	11.71	27.41	10.62

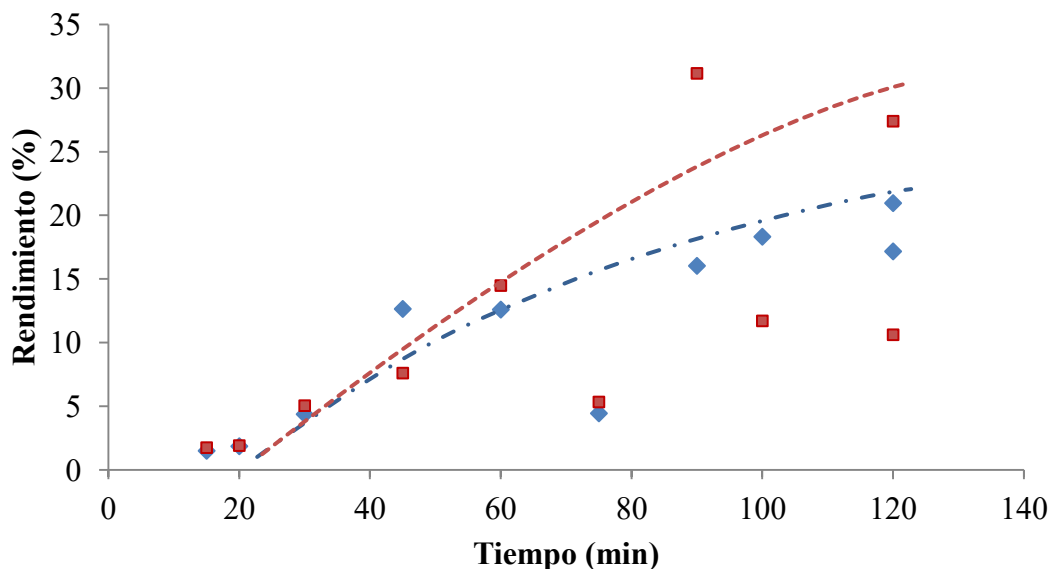


Figura 17. Rendimiento de polimerización de PMMA-co-MANFSE; sin CE (◆) y con CE (■) a T = 60 °C. Los puntos que se salen del comportamiento son debido a que dichas ampollitas no fueron hechas reaccionar inmediatamente.

En la Figura 17 se observa el comportamiento similar de las dos curvas; sin embargo, es importante notar que hasta los 120 min estas siguen creciendo. A partir de 60 min se nota que los comportamientos se empiezan a despegar; no obstante, el rendimiento es bajo. Quizás debido a que la reacción es lenta, es necesario monitorear a tiempos mayores para ver el mejor el comportamiento y tener mayores rendimientos. Posiblemente a mayores tiempos sea posible observar mejor el efecto del CE, pues nuestro “capacitor” dispondrá de más tiempo de campo mientras reacciona.

Espectroscopia de infrarrojo. El análisis de bandas de absorción del copolímero y homopolímero no muestran diferencias significativas en cuanto a estereoregularidad. Basándonos en la Tabla 3, todas ellas corresponden a bandas sindiotácticas. Cabe mencionar que el espectro del copolímero, entre 1000 y 1500 cm^{-1} parece saturar la señal para el copolímero. Es posible ver arriba de 3000 cm^{-1} la parte aromática distintiva del copolímero (Figura 18).

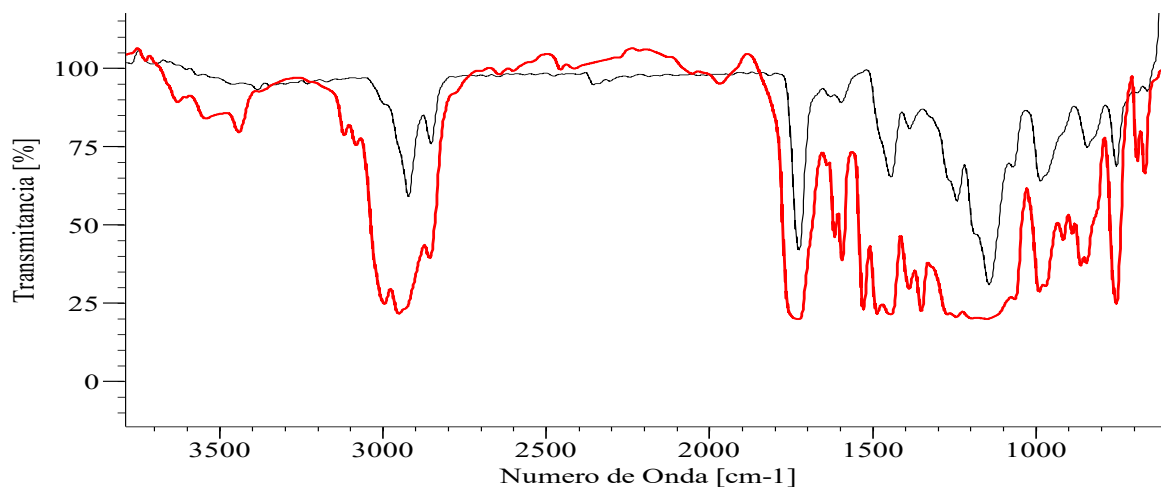


Figura 18. Espectros traslapados de FTIR-ATR de PMMA (línea delgada) y PMMA-co-MANFCE (línea gruesa), los dos a 60min.

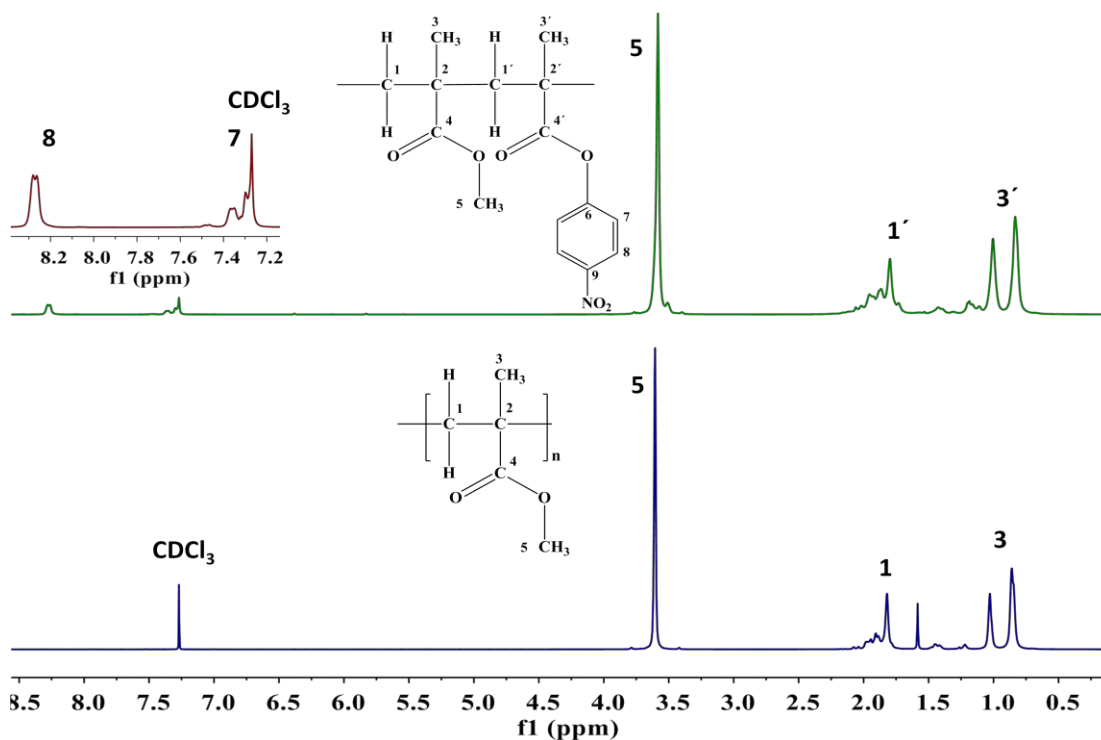


Figura 19. Espectros de ^1H -RMN apilados de PMMA a 45 minutos y PMMA-co-MANF a 60 minutos.

Espectroscopia de ^1H -RMN. Es importante tomar en cuenta que la cadena principal es idéntica para MMA y MANF. En lo relativo al copolímero, de acuerdo al espectro de ^1H -RMN (Figura 19) se observa que es muy poca la cantidad de MANF que se adicionó al copolímero, para el análisis cuantitativo con base en las integraciones del espectro, tomamos como referencia el protón aromático *meta* (8) y el CH_3 unido al oxígeno (5), el cálculo arrojó los resultados mostrados en la Tabla 10. Es interesante observar que la señal correspondiente al aromático *orto* (7) del

copolímero muestra dos dobletes, ello lo atribuimos al impedimento estérico cuando hay dos monómeros MANF continuos, sus anillos aromáticos tienen que adoptar alguna orientación especial para evitar este impedimento el cual puede ser también con los metilos 5.

Tabla 10. Fracción de MMA en copolímeros PMMA-co-MANFCE y PMMA-co-MANFSE, calculados a partir de $^1\text{H-RMN}$.

Tiempo (min)	Fracción de MMA PMMA-co-MANFCE	Fracción de MMA PMMA-co-MANFSE
30	0.9263	-
45	0.9331	0.9288
60	0.9338	0.9289
75	0.9179	0.9284
90	-	0.9127
105	0.9345	-

Haciendo un análisis cualitativo mediante el traslape de las diferentes series de polymerizaciones (Figura 20), las diferencias principales que se encontraron fueron cambios muy pequeños en cuanto al desplazamiento químico (δ) y en las proporciones de las señales o integración de las señales (mm , mr y rr) conforme el tiempo de reacción se incrementó. En todos los casos, el cambio de δ fue a campo alto (para PMMACE: $\Delta\delta=0.020$ ppm y para PMANF-co-MANFCE: $\Delta\delta=0.026$ ppm, Figura 20b).

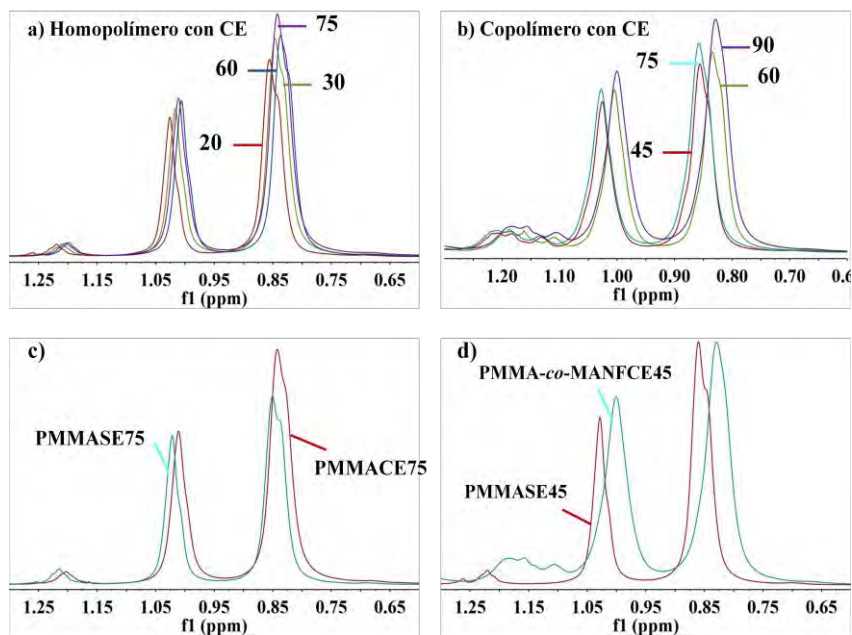


Figura 20: Zona de CH_3 sensible a la estereoregularidad; a) homopolímero PMMACE; b) copolímero PMMA-co-MANFCE, c) Comparación de homopolímero sintetizado bajo CE y sin CE, d) comparación entre homopolímero y copolímero.

Estas sutiles diferencias correspondientes a una mayor protección solo es atribuible a menor densidad electrónica, ello podría surgir por mayor viscosidad, lo cual obedece a un incremento en el peso molecular del polímero. Otro factor a tomar en cuenta es que entre el homopolímero y el copolímero independientemente del CE, las fracciones de tacticidad cambian. En la Figura 20d es posible ver que las fracciones meso (*mm*) y hetero (*mr*) son más bajas para el homopolímero que para el copolímero.

Peso molecular: En la medida de estas cantidades encontramos que el M_n en cada serie estudiada era del mismo orden; sin embargo, debido a que en algunos casos los perfiles de exclusión mostraban hombros sobrepuestos a menores tiempos de elución (Figura 21), el IP fue creciendo y el M_w mostró una tendencia a incrementarse. En estos casos, la presencia de estos hombros, impidieron medir con precisión el M_w , causando incertidumbre al momento de integrar las curvas.

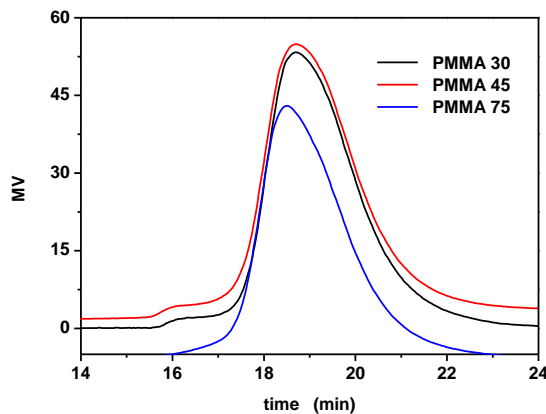


Figura 21. Sobreposición de curvas de GPC, para PMMASE sintetizado a diferentes tiempos de reacción.

De acuerdo a dichos resultados, podemos concluir que aunque en cada serie el M_n se mantiene debido a la naturaleza de la polimerización por radicales libres, en el caso de los copolímeros obtenemos mayor M_n (Tabla 11). En esencia el cromatograma muestra dos distribuciones, por ello deducimos que tenemos una parte que polimeriza convencionalmente y la otra posiblemente se vea afectada por la temperatura o por el CE.

Tabla 11. Promedios de M_n de cada serie y su IP.

Serie	$M_n(g/mol)$	PI
PMMASE	273,608	2.73
PMMACE	292,401	7.33
PMMA-CO-MANFSE	376,129	2.62
PMMA-CO-MANFCE	327,077	2.41

5. CONCLUSIONES.

El objetivo de obtener tres copolímeros metacrílicos con diferentes grupos laterales que presentasen mayor momento dipolar no se cumplió. Solo fue posible sintetizar un monómero (MANF) y copolimerizarlo con MMA, para después hacer comparaciones entre ellos al sintetizarlos bajo CE y sin CE.

Diseñar un sistema de polimerización sujeto a CE no fue fácil cuando se desea controlar variables. Reconocemos que nuestro sistema tiene errores, pues a pesar de estar aislado y conservar la temperatura, la muestra tarda cierto tiempo en equilibrar su temperatura y más aún cuando las muestras debían de sacarse del congelador.

La comparación entre homopolímeros y copolímeros sintetizados bajo CE y sin el mismo, indicó que la mayor diferencia se encuentra en el rendimiento de reacción. El mayor rendimiento se obtiene al polimerizar bajo CE en ambos casos, pero en el caso del homopolímero, el rendimiento es significativamente mayor. Las gráficas de rendimiento exhiben un comportamiento similar en todos los casos, por ello pensamos que tenemos reproducibilidad. Sin embargo, en este proceso se debe tener mucho cuidado con el manejo de las muestras y el sistema de reacción.

Existen oportunidades de mejorar el sistema de reacción, usando posiblemente un vidrio recubierto con una película de plata para mejorar la superficie de contacto con las placas del capacitor, hacer ampollitas con vidrio de mayor conductividad, o construir un sistema donde el monómero este unido directo al metal, pero es necesario que el sistema sea desgasificable.

El GPC muestra que en el proceso de polimerización con CE hay dos distribuciones en el cromatograma, lo que hace que el IP sea mayor y M_w se dispare, por esta fracción de peso molecular. $^1\text{H-RMN}$ por su parte, indica a mayor tiempo un ligero cambio en el desplazamiento químico de las señales. Así, GPC y RMN dan indicios de un proceso para fabricar PMMA sindiotáctico de alto peso molecular.

Para confirmar los resultados, es necesario comparar con otros copolímeros similares, sintetizar otros monómeros de mayor momento dipolar, minimizar errores en las reacciones y poner más énfasis en la parte eléctrica, pues se dispone de poca información relativa a polimerización bajo campos eléctricos.

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Seanor A. D., Electrical properties of polymers, Academic Press Inc., The United States of America, 1982, págs. 1-58.
2. Ku C. Ch. & Liepins R., Electrical Properties of Polymers, Hansers Publishers, Federal Republic of Germany, 1987, págs. 7-19, 21-49, 323-338.
3. Nie Z. & Kumacheva E., Patterning surfaces with functional polymers, Nature materials, Vol 7, abril 2008, págs. 277-290.
4. Garrell L. R. Et. Al., Polymerization of Electric Field-Centered Double Emulsion Droplets to Create Polyacrylate Shells, Langmuir, 26(24), 2010, págs. 18606–18611.
5. Olvera de la Cruz M. Et. Al., Electrostatic control of block copolymer morphology, Nature materials, Vol. 13, Julio 2014, págs. 698-698.
6. Russell P. T Et. al., Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films, Adv. Mater., 12, No. 11, 2000, págs.. 787-791.
7. Korea Advanced Institute of Science and Technology, Patent Issued for Methods for the Preparation of Coil-Comb Block Copolymers and Their Nanostructures, Journal of Engineering, Atlanta (Sep 11, 2013): 7171
8. Miyata S. and Sasabe H. Ed., Poled polymers and their applications to SHG and EO devices; Advances in nonlinear Optics V.4. Gordon and Breach Science Publishers, The Netherlands, 1997.
9. Odian G., Principles of polymerization, Fourth edition, John Wiley & Sons, The United States of America, 2004, págs. 1-36, 198-332.
10. Meyers A. R. Ed., Encyclopedia of physical science and technology 2nd Ed. V. 13, Academic Press Inc., The United States of America, 1992, págs. 203-216.
11. Sperling, L. H., Introduction to physical polymer science, 4a. Ed., John Wiley & Sons, The United States of America, 2006, págs. 29-142.
12. Bovey A. F., Chain structure and conformation of macromolecules, Academic Press, United States of América, 1982, págs. 19-155.
13. Koenig L. J., Spectroscopy of polymers, A. C. S. Professional Reference Book, The United States of America, 1992, págs. 84-92.
14. O'Reilly M. J. and Mosher R. A., Conformational Energies of Stereoregular Poly(methyl methacrylate) by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Macromolecules, 1981,14, págs. 602-608.
15. Halliday D. & Resnick R., Física Parte 2, Compañía editorial continental S. A. de C. V., México, 1989, págs. 29-43, 101-125.
16. Aldrich Chemistry, Catálogo de químicos finos, 2009-2010, Sigma-Aldrich; USA, 2008.
17. Brandrup J., Immergut E. H., and Grulke E. A. Ed., Polymer handbook, John Wiley & Sons, Inc., The United States of America, 1999, págs. 77-80.

I. Q. Gerardo Cedillo Valverde
Estudiante

Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Asesor