



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

**“EFECTOS DE LA RADIACIÓN DE
MICROONDAS EN LA POLIMERIZACIÓN,
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE
POLÍMEROS ACRÍLICOS”**

Tamara G. Oberti
Dra. M. Susana Cortizo
Dr. José L. Alessandrini

2011

Este trabajo fue realizado bajo la dirección de la Dra. M. Susana Cortizo y el Dr. José Luis Alessandrini, en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

A mis hermanos: Ari y Ale

Agradecimientos

En esta etapa mucha gente me acompañó y me ayudó, por eso quiero decir gracias:

A Su, mi directora, que no solo me supo guiar en los entuertos científicos si no que me permitió crecer profesionalmente dándome la posibilidad de participar en todos sus proyectos (científicos, docentes y de formación). Gracias Su por “darme una mano” tanto en lo profesional como en lo personal.

A José Luis, por su paciencia y sus incansables explicaciones físicas.

Al INIFTA, a la Universidad (UNLP), a la Facultad de Ciencias Exactas, al Departamento de Química y al CONICET, por proporcionarme el lugar y la subvención económica para llevar adelante este trabajo.

Al grupo Macromoléculas, que es y será mi grupo de amigos de trabajo, porque con ellos compartí todo este camino, no solo trabajando si no también tomando unas ricos mates y compartiendo largas charlas. Gracias Negro, Fer, JuanMa, Marquitos, Juan, Maga y Su por soportarme día a día.

A todos los compañeros del instituto que me ayudaron y facilitaron el trabajo: Ana y Diego de vitroplastía, a Sergio, Fernando, Carlos y Julio del taller mecánico a Coco, Masarutti y Eduardo de electrónica, a Luis, Alberto y Daniel de computación a Alicia de Biblioteca, a Liliana y Mabel de Secretaría, a Paola de recepción, a Luján, Daniel, Martín, Bárbara de Mantenimiento, a Horacio, Jorge, Victoria y Edith de contaduría y al Ing. San Martín.

A todo el tercer piso, al grupo de: Javier Amalvy, Monica Mele y Patricia Giamet, por su compañerismo y amabilidad. Especialmente a Ceci Cortizo por su amigable confianza.

A Marita, Ester, al Turco, M. Elisa, Pablo F, Nati, M. Ines, Dionisio, Walde, Jorge por sus consejos y su bondad.

A Ana Cortizo y a todo el grupo GIOMM por su ayuda incondicional en todo momento.

A Norma D'corsso y Melisa Lamanna por los TGA realizados.

A Juan, Sergio, Patri por los espectros de masa.

A Alicia Califano por su colaboración en el análisis reológico.

A todas las ayudantías de Química Orgánica, ayudantes alumnos, diplomados, jefes de TP y a todos los profes, especialmente a Patri por incentivar me y escucharme desde que fui alumna.

A mis hermanos, Ari y Ale, a mamá, a papá y a Romi porque son la guía de mi vida y me permitieron llegar a La Plata, estudiar Química y doctorarme, porque sin su apoyo nada hubiese sido posible. También agradezco a Roberto, a mis abuelos, a Bibi y a toda mi familia por estar siempre presentes.

A mi familia Platense, los Lavecchia por abrirme la puerta de su casa y hacer que el estar lejos de mi familia natal sea mas aliviado. Especialmente a Tin.

A mis amigos/as, los linqueños, los facultativos, los del instituto, porque son la pieza fundamental para ser completamente feliz.

Gracias a todos y a todas por acompañarme en este camino...

Resumen

En el presente trabajo se detalla la síntesis radicalaria y caracterización de homopolímeros y copolímeros acrílicos empleando una fuente de energía alternativa al calentamiento térmico convencional como es la energía de microondas. Dichas polimerizaciones fueron realizadas bajo diferentes condiciones experimentales con el objetivo de evaluar el efecto de las variables experimentales.

Se detalla la síntesis de acrilato de p-nitrobencilo (ANB) mediante esterificación de Fischer y su homopolimerización. La característica más sobresaliente de este monómero es la lenta cinética de polimerización y el bajo peso molecular promedio obtenido, en comparación con el comportamiento observado para otros acrilatos. Se demuestra que dicho comportamiento es debido a la transferencia de cadena al monómero. Se presenta el estudio de las propiedades ópticas del poli(acrilato de p-nitrobencilo) en diferentes solventes, observándose que la introducción del grupo cromóforo nitro como sustituyente en el anillo aromático de la unidad monomérica aumenta la absorptividad de los polímeros y realza sus propiedades ópticas.

Se estudio la cinética de polimerización del acrilato de 2-etilhexilo bajo condiciones de microondas, obteniéndose polímeros de alto peso molecular e índices de polidispersidad. Además se describe el comportamiento en solución de los polímeros sintetizados mediante viscosidad capilar y rotacional.

El estudio de la homopolimerización del acrilato de tetrahidrofurfurilo mostró la formación de fracción gel bajo la mayoría de las condiciones experimentales estudiadas. Se señala que dicha observación podría deberse a las reacciones de transferencia de cadena generadas por la apertura térmica del anillo furfurilo de la unidad repetitiva.

Estos resultados son comparados con los de acrilato de bencilo, previamente estudiado.

Conjuntamente se presenta el estudio del comportamiento de copolimerización de acrilato de bencilo y acrilato de p-nitrobencilo con fumarato de diisopropilo estudiado bajo calentamiento clásico y energía de microondas. En base a las relaciones de reactividad de los monómeros empleados, se encontró que el polímero sintetizado, poli(acrilato de bencilo-co-fumarato de diisopropilo), presenta un comportamiento de copolimerización similar a una homopolimerización consecutiva de ambos monómeros. En cambio en el caso de poli(acrilato de p-nitrobencilo-co-fumarato de diisopropilo) se observó que ambos macro-radicales en

crecimiento prefieren adicionar al monómero ANB, pero con una distribución al azar de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena polimérica.

Se concluye que a mayor polaridad del monómero, mayor es su reactividad bajo condiciones de energía de microondas. Si bien el ANB posee el mayor momento dipolar, su reactividad está gobernada por las reacciones de transferencia de cadena al monómero, por lo que se registró el menor porcentaje de conversión por minuto.

Tanto en las síntesis de homopolímeros como en la de copolímeros se ha encontrado que el calentamiento llevado a cabo con energía de microondas produce mayores conversiones y se requiere menor tiempo de reacción que aquellas llevadas a cabo bajo calentamiento térmico.

Índice

1. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS.....	1
1.1 Introducción General.....	1
1.2. Objetivos.....	4
1.2.1. General.....	4
1.2.2. Específicos.....	4
2. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	5
2.1. Homopolimerización.....	5
2.2. Copolimerización.....	8
2.3. Modos de Calentamiento.....	12
2.3.1 Térmico.....	12
2.3.2. Microondas.....	14
2.4. Técnicas y Equipos.....	16
2.4.1. Espectroscópicas de Absorción.....	16
2.4.1.1. Ultravioleta.....	16
2.4.1.2. Infrarrojo.....	17
2.4.1.3. Resonancia Magnética Nuclear.....	18
2.4.1.4. Espectrometría de Masas.....	20
2.4.2. Técnica Cromatográfica.....	21
2.4.2.1. Cromatografía de Exclusión Molecular.....	21
2.4.3. Técnica de Dispersión de Luz.....	26
2.4.3.1. Dispersión de luz Dinámica (DLD).....	26
2.4.4. Técnicas Viscosimétricas.....	30
2.4.4.1. Viscosimetría Capilar.....	30
2.4.4.2. Viscosimetría Rotacional.....	33
2.4.5. Medidas de Propiedades Térmicas.....	36
2.4.5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido.....	36
2.4.5.2. Análisis termogravimétrico.....	38
3. Homopolimerización de Acrilato de p-nitrobencilo.....	40
3.1. Introducción.....	40
3.2. Parte Experimental.....	41
3.3. Resultados y Discusión.....	46
3.4. Conclusiones Parciales.....	62

4. Homopolimerización de Acrilato de 2-etilhexilo.	64
4.1. Introducción	64
4.2. Parte Experimental.....	65
4.3. Resultados y Discusión	67
4.4. Conclusiones Parciales	89
5. Homopolimerización de Acrilato de tetrahydrofurfurilo.....	90
5.1. Introducción	90
5.2. Parte Experimental.....	91
5.3. Resultados y Discusión	93
5.4. Conclusiones Parciales	106
6. Copolimerización de Acrilato de Bencilo y Fumarato de Diisopropilo.....	108
6.1. Introducción	108
6.2. Parte Experimental.....	109
6.3. Resultados y Discusión	111
6.4. Conclusiones Parciales	124
7. Copolimerización de Acrilato de p-nitrobencilo y Fumarato de Diisopropilo.....	125
7.1. Introducción	125
7.2. Parte Experimental.....	126
7.3. Resultados y Discusión	128
7.4. Conclusiones Parciales	148
8. Resultados Generales.....	149
9. Conclusiones Generales.....	152
Bibliografía	153

Capítulo 1

Introducción general y objetivos

1. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS.

1.1 Introducción General

Los polímeros acrílicos se hallan entre los compuestos más importantes de los materiales poliméricos. Estos polímeros han sido utilizados desde la década del 30 debido a que poseen numerosas aplicaciones. Los homopolímeros (polímeros compuestos por un mismo tipo de monómero) y copolímeros (polímeros compuestos por dos o más tipos de monómeros = incluyen varios co-monómeros) de ésteres acrílicos y metacrílicos se han empleado tanto en aplicaciones industriales como en biomateriales, es decir, materiales que impliquen el contacto con tejidos vivos y/o fluidos biológicos. Los polímeros sintéticos son utilizados en diferentes áreas debido a que es posible seleccionar el sustituyente éster o los co-monómeros apropiadamente de manera de diseñar materiales con propiedades físicas y químicas características ^(1;2).

Dentro de las aplicaciones biomédicas podemos encontrar la utilización de estos polímeros como: soportes para la regeneración de tejido óseo ⁽¹⁾, cemento de hueso, por ejemplo en la fijación de prótesis ⁽³⁾, en la liberación controlada de drogas y proteínas ⁽⁴⁾, así como también su uso en nanotecnología y micro fabricación de dispositivos médicos ⁽⁵⁾.

Asimismo, los polímeros acrílicos han sido empleados como materiales conductores ⁽⁶⁾, membrana selectiva de iones ⁽⁷⁾, matriz inmovilizadora de enzimas ⁽⁸⁾, adhesivos ^(9; 10), mejoradores de flujo de petróleo ⁽¹¹⁾ y en tratamiento de efluentes ⁽¹²⁾, entre otros.

Las aplicaciones enumeradas anteriormente son el producto de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y reológicas de los polímeros sintetizados las cuales están determinadas por sus características estructurales, tales como: peso molecular, estructura química, estereoquímica, estructura de la cadena (lineal, ramificada, entrecruzada), composición (en el caso de los copolímeros) y tipo de interacciones químicas presentes entre las cadenas poliméricas.

Con el objetivo de ampliar el campo de las aplicaciones, además de la combinación de co-monómeros y la elección apropiada del sustituyente ester, se han desarrollado otras alternativas; como la mezcla física de homopolímeros ⁽⁶⁾ y la síntesis de copolímeros con una arquitectura determinada (bloque, injerto, estrella o alternante). Con este propósito, fueron desarrolladas diferentes tipos de polimerizaciones, surgiendo así varias técnicas experimentales de polimerización (emulsión, solución, dispersión, masa), de modo de sintetizar materiales con propiedades finales diferentes. Dado que los monómeros acrílicos polimerizan muy fácilmente a través de un mecanismo radicalario, es posible llevar a cabo la polimerización de los mismos bajo cualquier técnica de polimerización, empleando los reactivos adecuados.

En 1980, Lu Chengxun y sus colaboradores sintetizaron homopolímeros bioactivos empleando diferentes monómeros acrílicos mediante un mecanismo radicalario, utilizando dimetilformamida como solvente de reacción ⁽⁸⁾. Mediante la misma técnica de polimerización, Pratap y sus colaboradores analizaron el efecto de la cadena hidrocarbonada de esteres acrílicos sobre la mejora de las propiedades finales de los polímeros sintetizados ⁽¹¹⁾.

En cambio, Guo empleó tolueno como solvente de reacción en la polimerización de monómeros acrílicos conteniendo flúor. Ciardelli y sus colaboradores sintetizaron homo y copolímeros fluorados en emulsión, mediante un mecanismo radicalario empleando 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. Con el objetivo de estudiar las propiedades de los polímeros sintetizados, dichos autores realizaron la polimerización en masa de modo de comparar las diferentes técnicas de polimerización ^(13; 14).

Debido a que el peso molecular de los polímeros está directamente relacionado con sus propiedades finales, tales como viscosidad, formación de películas, propiedades mecánicas, entre otras, se han desarrollado varias técnicas de polimerización que controlen dicha característica. Así el peso molecular y la polidispersidad de los polímeros sintéticos puede ser regulado mediante polimerización radical por transferencia de átomo (atom transfer radical polymerization, ATRP) ⁽¹⁵⁾, polimerización por radicales libres estable (stable free radical polymerization, SFRP) ⁽¹⁶⁾ y adición reversible por transferencia de fragmento (reversible addition fragmentation transfer, RAFT) ⁽¹⁷⁾. Bajo esta premisa, Ansong y colaboradores sintetizaron iniciadores radicalarios con el objetivo de emplearlos como

estabilizadores en la polimerización radical de monómeros metacrílicos y de esta manera controlar el peso molecular y la polidispersidad de la reacción ⁽¹⁸⁾.

Dado que varias de estas técnicas de polimerización emplean solventes nocivos para el medio ambiente y los tiempos de reacción, en algunos casos, son muy prolongados, lo que conlleva a un consumo importante de energía, surgió el empleo de la energía de microondas en las reacciones químicas como una alternativa factible para el cuidado del medio ambiente. Entre las principales ventajas de esta metodología respecto a los métodos convencionales pueden mencionarse: la disminución en los tiempos de reacción, la mejora en los rendimientos y en algunos casos, selectividad en los productos obtenidos ⁽¹⁹⁾.

La aplicación de este tipo de energía en síntesis orgánica es conocida desde hace algún tiempo y ha sido empleada en gran variedad de reacciones químicas ⁽²⁰⁾. Aunque la síntesis de polímeros utilizando energía de microondas es relativamente nueva ^(21; 22) la misma tuvo sus inicios en la década del 80 pero recién a partir del 2000 se instaló como tema relevante en la literatura científica. En esta se ha discutido la existencia de efectos específicos, llamados “no-térmicos”, que influyen sobre las velocidades de reacción ⁽²³⁾. Estos efectos específicos producen la variación en los parámetros de activación, aumento de las probabilidades de colisión, disminución de la energía de activación y altas temperaturas localizadas (hot spots) ⁽¹⁹⁾. La cinética de polimerización ha sido modelada matemáticamente por McCoy y Madras ⁽²⁴⁾ y comparada con la síntesis mediante microondas de un éster metacrílico, el polimetacrilato de metilo (PMMA), donde se analizó la evolución del peso molecular y la polidispersidad con el tiempo de reacción.

Los estudios realizados de manera sistemática sobre polimerización radical de ésteres acrílicos aplicando energía de microondas son escasos. Se han investigado la polimerización de metacrilato y acrilato de metilo ^(23; 25) observándose una aceleración en la velocidad de polimerización bajo irradiación con microondas respecto al método térmico como así también diferencias importantes en las conversiones máximas alcanzadas. De este modo es necesario investigar el efecto de la estructura de este tipo de monómeros sobre la velocidad de polimerización en diferentes condiciones de reacción, así como también, las características estructurales y propiedades en solución de los polímeros obtenidos.

1.2. Objetivos

1.2.1. General

Ampliar las investigaciones de las propiedades químicas, físicas y aplicaciones de polímeros derivados de ésteres acrílicos.

1.2.2. Específicos

Realizar un estudio comparativo del efecto del método de polimerización vía radical empleando energía de microondas respecto a los mismos polímeros obtenidos mediante polimerización térmica.

Analizar el efecto de la polaridad del monómero sobre su reactividad en polimerización radical por microondas.

Determinar los parámetros fisicoquímicos relevantes que caracterizan a los polímeros obtenidos por vía radical con energía de microondas.

Capítulo 2

Conceptos Teóricos

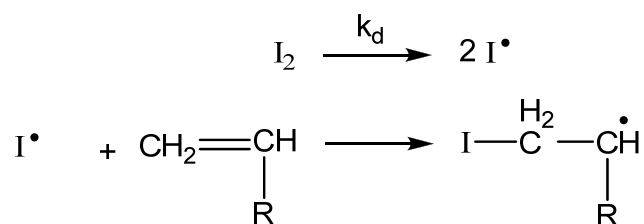
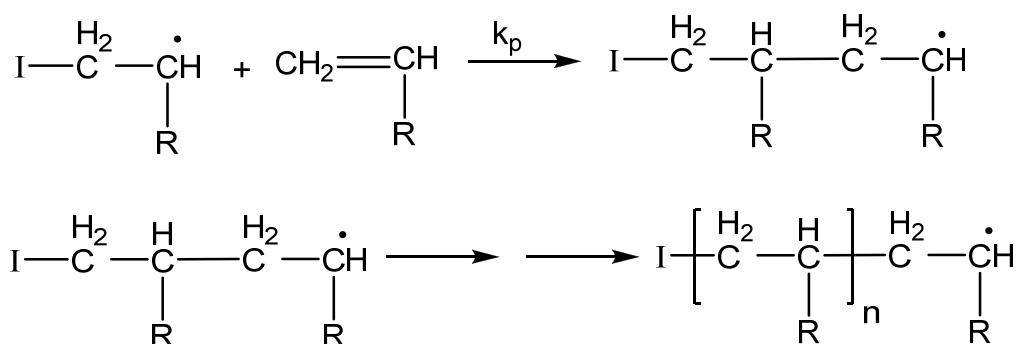
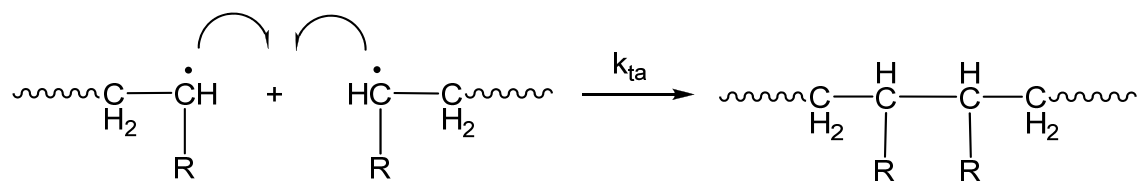
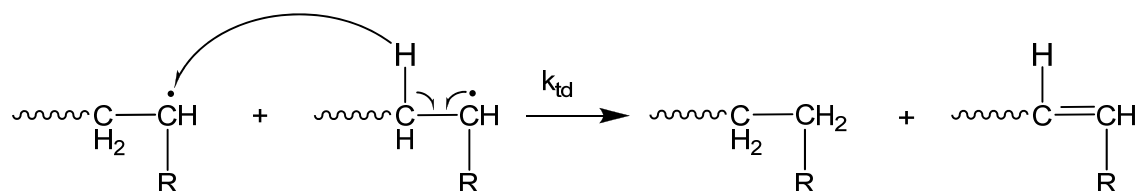
2. CONCEPTOS TEÓRICOS

2.1. Homopolimerización

El término homopolimerización hace referencia a la síntesis de polímeros que contienen un mismo tipo de unidad repetitiva en su estructura, los cuales pueden ser obtenidos mediante un mecanismo de polimerización en etapas o por adición (aniónico, catiónico o radicalario). La síntesis de los polímeros estudiados en este trabajo se llevó a cabo bajo un mecanismo de adición radical.

El mecanismo de polimerización consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. La etapa de iniciación se lleva a cabo a su vez en dos etapas. En la primera, se produce la disociación homolítica del iniciador, que puede activarse a partir de formadores de radicales, por acción de la luz, de la temperatura o por ondas ultrasónicas dando lugar a radicales libres primarios (especie iniciadora). En una segunda etapa, se adiciona el radical libre primario a la primera molécula de monómero para dar lugar a una especie activa radicalaria con una unidad monomérica. A continuación, la especie activa reacciona con otro monómero formando un radical mayor, que a su vez adiciona otro monómero y así sucesivamente, generando lo que se denomina macro-radical. Esta serie de reacciones consecutivas en cadena constituye la reacción de crecimiento del polímero; son muy rápidas, ya que intervienen radicales en procesos que implican energías de activación muy bajas. Esta etapa se denomina propagación. El crecimiento del macro-radical termina con las reacciones de destrucción de los mismos, en las que se desactivan ya sea por acoplamiento, uniéndose dos radicales por un enlace covalente o por desproporción, por la transferencia de un átomo de un macro-radical a otro, resultando una macromolécula saturada y otra no saturada.

El esquema de reacción de acuerdo al mecanismo general de polimerización radical de monómeros vinílicos y acrílicos ⁽²⁶⁾, es el siguiente:

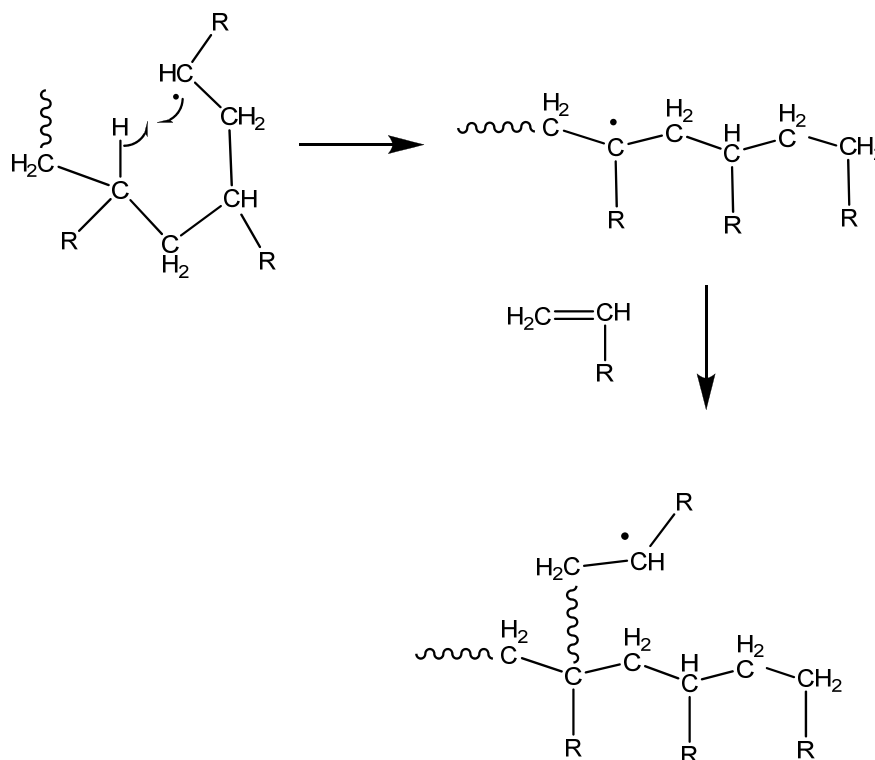
Iniciación:*Propagación:**Terminación:**Acoplamiento**Desproporción:*

Esquema 2.1.1: Etapas de la Reacción de Polimerización. (Donde: I es el Iniciador, k_d , k_p , k_{ta} , k_{td} son las constantes de descomposición, propagación, terminación por acoplamiento y terminación por desproporción respectivamente y R = sustituyente alquílico o arílico.

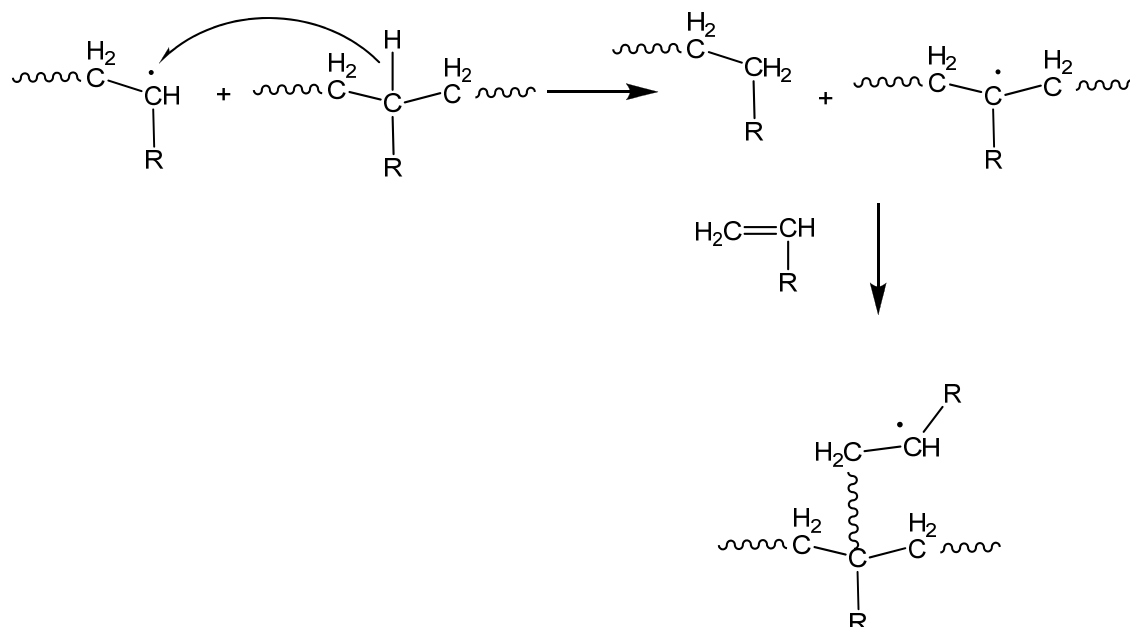
Frecuentemente la polimerización radical se ve acompañada por un tipo particular de reacción lateral denominada de transferencia de cadena. Las mismas pueden representarse de la siguiente manera:

Transferencia de cadena:

Al polímero: intramolecular (generalmente tienen lugar a baja conversión y/o en solución):



Al polímero, intermolecular (generalmente tienen lugar a alta conversión y/o en masa):



Esquema 2.1.2: Reacciones de transferencia de cadena.

La transferencia de cadena intramolecular al polímero da lugar a ramificaciones de cadenas cortas debido a que, al ser la transferencia de cadena un proceso competitivo con la homopolimerización lineal, es más probable que el monómero se adicione al macro-radical lineal en crecimiento que al producido mediante una reacción de transferencia.

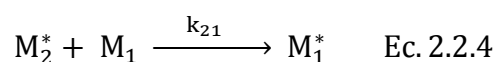
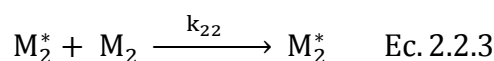
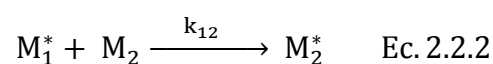
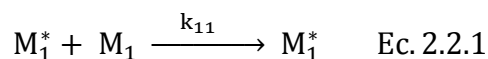
En cambio, la transferencia de cadena intermolecular al polímero genera ramificaciones de cadenas laterales largas, dado que al producirse a altas conversiones, los macro-radicales reaccionarán con las cadenas poliméricas presentes en el sistema.

2.2. Copolimerización

La síntesis de copolímeros permite obtener un número casi ilimitado de productos diferentes variando la naturaleza y las cantidades relativas de los monómeros a emplear. El comportamiento de estos últimos en las reacciones de copolimerización es especialmente útil para estudiar el efecto de su estructura

química sobre la reactividad. Las diferentes distribuciones de los monómeros en el copolímero da lugar a distintas estructuras de copolímeros (bloque, injerto, estrella o alternante). En el presente trabajo, se estudió la copolimerización de monómeros acrílicos y fumáricos mediante un mecanismo radicalario, obteniéndose copolímeros aleatorios, donde la distribución de las unidades repetitivas es al azar.

La composición instantánea del copolímero (composición de co-monómeros en el copolímero en cada instante de reacción) suele ser diferente de la composición de la mezcla inicial de co-monómeros, ya que ambos monómeros poseen distinta reactividad hacia la copolimerización. Se ha observado que algunos monómeros tienen más tendencia a homopolimerizar que a copolimerizar por lo que se define un parámetro de relación de reactividad. Este último se obtiene a partir del modelo terminal de copolimerización, según el cual la reactividad química de una cadena en crecimiento depende solamente de la unidad final que porta el centro activo y no de la composición de la cadena que le precede. De este modo, la copolimerización de dos monómeros M_1 y M_2 dará lugar a dos especies activas en propagación dependiendo de la unidad final, denominadas M_1^* y M_2^* . Dichas especies continúan reaccionando con las unidades monoméricas, lo cual da lugar a cuatro reacciones diferentes, esquematizadas de la siguiente manera ⁽²⁶⁾:



Esquema 2.2.1: Copolimerización de dos monómeros.

donde M_1^* y M_2^* representan los macro-radicales en crecimiento en los cuales la unidad monomérica final es del tipo 1 o 2 respectivamente y k_{11} , k_{12} , k_{21} y k_{22} son las constantes de velocidad de propagación, en las que el primer subíndice corresponde al extremo radical en crecimiento y el segundo al monómero que se adiciona a la cadena.

El monómero M_1 se consume en las etapas de reacción representadas por las ecuaciones: 2.2.1 y 2.2.4, mientras que M_2 se consume en las restantes etapas de

reacción (Ec. 2.2.2 y Ec. 2.2.3). Las velocidades de desaparición de ambos monómeros está dada por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad \text{Ec. 2.2.5}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad \text{Ec. 2.2.6}$$

Dividiendo la Ec. 2.2.5 por Ec. 2.2.6, se obtiene la relación de velocidad a la cual ambos monómeros se adicionan al copolímero, es decir, la composición del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2]} \quad \text{Ec. 2.2.7}$$

Con el fin de eliminar los términos $[M_1^*]$ y $[M_2^*]$ de la ecuación anterior, se asume un estado estacionario para cada una de las especies reactivas M_1^* y M_2^* :

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad \text{Ec. 2.2.8}$$

Combinando con la ecuación 2.2.7:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2^*] [M_1]^2}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{22} [M_2^*] [M_2] + k_{21} [M_2^*] [M_1]} \quad \text{Ec. 2.2.9}$$

Dividiendo numerador y denominador por $k_{21} [M_2^*] [M_1]$ en la ecuación anterior y combinando el resultado con los parámetros r_1 y r_2 (relaciones de reactividad de ambos monómero), los cuales se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{Ec. 2.2.10}$$

Se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad \text{Ec. 2.2.11}$$

La cual se conoce como ecuación de copolimerización. Esta ecuación suele expresarse en función de las fracciones molares, donde f_1 y f_2 son las fracciones molares de los co-monómeros en la mezcla inicial y F_1 y F_2 son las fracciones molares de los co-monómeros en el copolímero:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1 (r_1 f_1 + f_2)}{f_2 (r_2 f_2 + f_1)} \quad \text{Ec. 2.2.12}$$

Dado que las ecuaciones anteriores son válidas para bajas conversiones de polimerización, el comportamiento de copolimerización a altas conversiones puede ser estudiado determinando las relaciones de reactividad de los monómeros (r_1 y r_2), mediante el método modificado de Kelen - Tüdös^(27; 28):

$$\eta = \xi \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{Ec. 2.2.13}$$

donde η y ξ son funciones matemáticas de las relaciones molares de los monómeros en la mezcla de reacción y en el copolímero, definidas como:

$$\eta = G/(\alpha + F) \quad \text{y} \quad \xi = F/(\alpha + F) \quad \text{Ec. 2.2.14}$$

a su vez F y G se definen como:

$$\begin{aligned} F &= (m_1/m_2) / (\log z_1/\log z_2) \quad \text{y} \\ G &= (m_1/m_2 - 1)(\log z_1/\log z_2) \quad \text{Ec. 2.2.15} \end{aligned}$$

donde $Z_1 = M_{1F} / M_{10}$ y $Z_2 = M_{2F} / M_{20}$, siendo M_{10} , M_{1F} , M_{20} y M_{2F} la concentración inicial y final de cada monómero (1 y 2) respectivamente y m_1 y m_2 las fracciones molares de ambos monómeros en el copolímero.

A partir de los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros se observan diferentes tipos de comportamiento de copolimerización:

Copolimerización Ideal: $r_1 r_2 = 1$

Copolimerización ideal ocurre cuando las dos especies en propagación M_1^* y M_2^* adicionan ambos monómeros indistintamente. En el caso en que las dos relaciones de reactividad sean diferentes, es decir, $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$ ó $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$, uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia las dos especies de propagación. Así, el copolímero contendrá una mayor proporción del monómero más reactivo en una distribución al azar.

Copolimerización Alternante: $r_1 r_2 = 0$

La copolimerización alternante se caracteriza por $r_1 r_2 = 0$, donde ni r_1 ni r_2 son mayores que uno. En el caso en que r_1 y r_2 sean cero, se adicionaran al copolímero en cantidades equimolares en un arreglo alternado a lo largo de la cadena del copolímero. Si r_1 y r_2 son muy pequeños o si alguno de ellos es cero la alternancia será moderada.

Copolimerización en bloque: $r_1 > 1, r_2 > 1$

En ambos casos r_1 y r_2 son mayores a la unidad y por lo tanto su producto será mayor a uno ($r_1 r_2 > 1$), lo cual indica una tendencia a formar copolímeros en bloque, que contendrá segmentos de un mismo tipo de monómero.

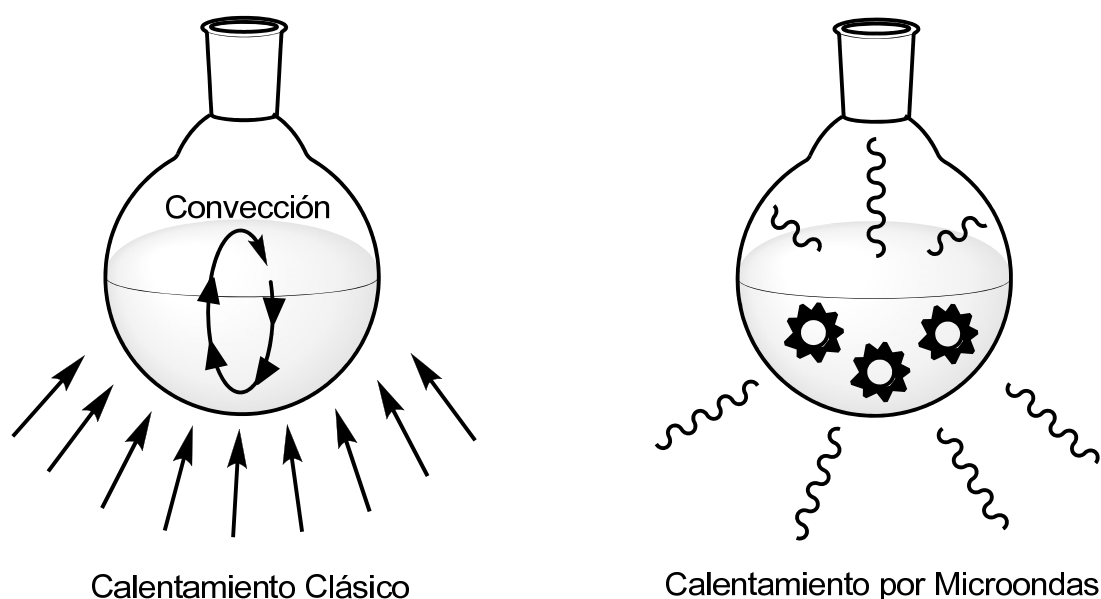
2.3. Modos de Calentamiento

2.3.1 Térmico

Las polimerizaciones llevadas a cabo bajo calentamiento térmico (también llamado calentamiento clásico) requieren mayores tiempos de reacción y las conversiones suelen ser menores que las obtenidas con energía de microondas. Esto se debe a que en el primer caso la energía se transmite por convección, es decir que el flujo de calor se inicia en la superficie del material y la velocidad del flujo

de calor depende de las propiedades térmicas del mismo, lo cual provoca que el calentamiento no sea totalmente eficiente.

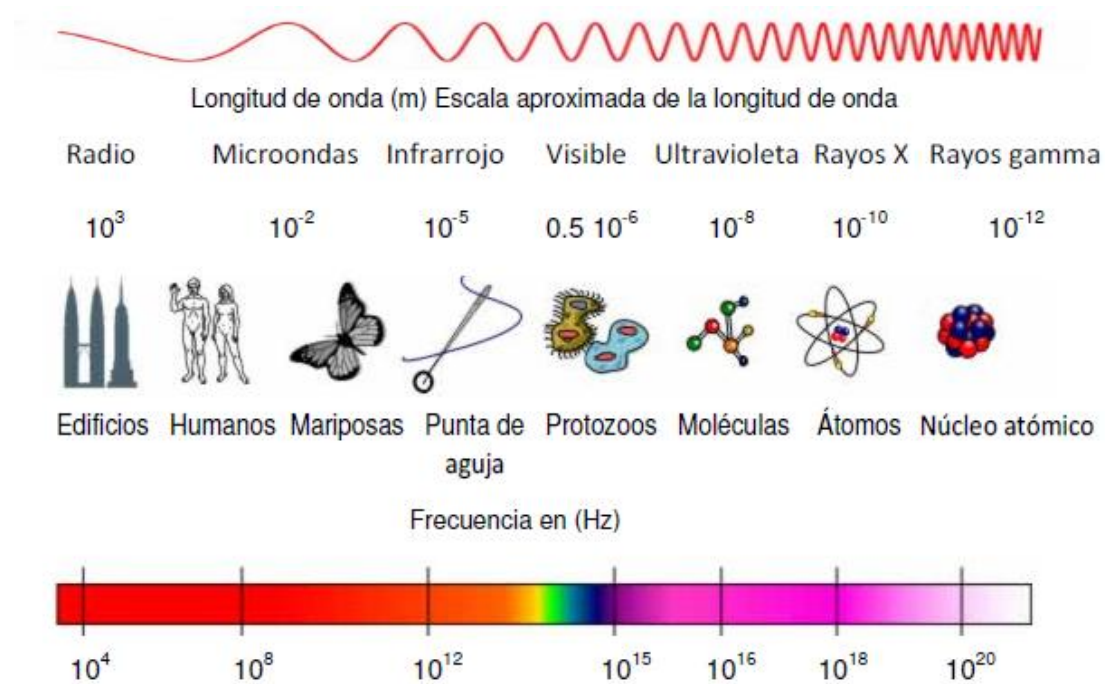
Si se coloca un reactor conteniendo una solución dentro de un baño termostático, las partículas de agua contenidas en el termostato se encuentran en movimiento debido a su energía (cuerpo caliente), al colisionar con la pared de vidrio del reactor (cuerpo frío) le transfieren su energía, aumentando la temperatura del reactor, luego esta energía se transmite a la solución, logrando así el calentamiento de la misma. De este modo el calentamiento no es homogéneo sino que existe un perfil decreciente de temperatura desde el exterior del reactor hacia el seno de la solución. En cambio el modo de calentamiento por microondas es volumétrico, es decir, el calentamiento se produce en todo el material más homogéneamente como se detallará en la próxima sección, lo que da lugar a una transferencia de energía muy rápida. En el siguiente esquema se muestran comparativamente ambos modos de calentamiento: clásico y por microondas ⁽²⁹⁾:



Esquema 2.3.1.1: Modos de calentamiento: a) calentamiento clásico y b) calentamiento por microondas.

2.3.2. Microondas

La microonda es una onda electromagnética que posee una longitud de onda comprendida entre los centímetros y el metro. En el siguiente esquema se presenta el espectro electromagnético donde se muestran las diferentes zonas espectrales:



Esquema 2.3.2.1: Espectro electromagnético.

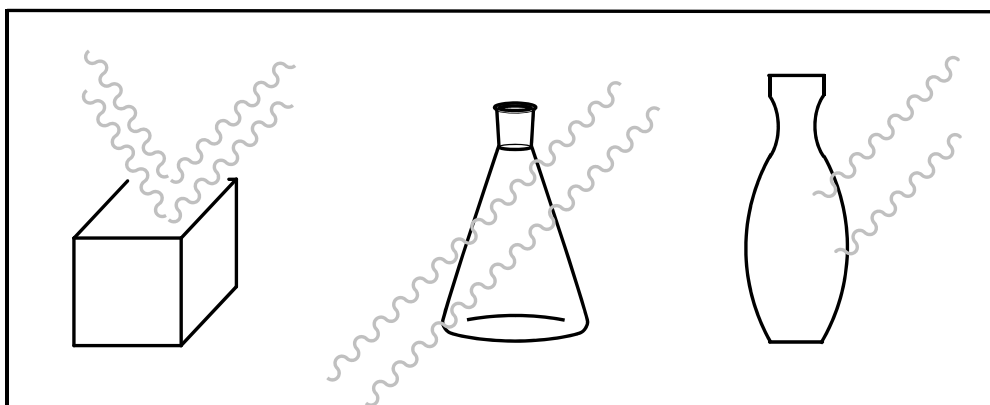
Al colocar un reactor conteniendo una solución bajo condiciones de microondas pueden suceder tres fenómenos:

- Que el reactor refleje las microondas. Estas son reflejadas por los metales, de modo que la carcasa metálica del horno de microondas impide que salgan al exterior. La puerta de vidrio de los hornos de microondas está protegida por una rejilla metálica cuyos orificios son suficientemente pequeños como para bloquear el paso de las ondas de 10^{-2} y 10^{-3} m, es decir de las microondas, pero dejan pasar las radiaciones de luz visible de longitud de onda menor (entre 10^{-6} y 10^{-7} m aproximadamente) permitiendo ver lo que sucede en su interior.
- Que el medio sea transparente a las ondas y estas sigan su trayectoria. Es lo que ocurre en el caso de las microondas con el aire que llena el horno y

también con sustancias no polares que se sitúen en su interior, como recipientes de barro, de vidrio y de determinados plásticos. En este caso no se produce transferencia de energía al cuerpo irradiado, por lo tanto este no sufre variación en su temperatura.

- Que algunas de las partículas contenidas en el reactor absorban energía de las ondas transformándola en energía cinética, evidenciado por el aumento de su temperatura. En el caso de los hornos de microondas esto sucede con las moléculas polares que poseen un momento dipolar permanente. El campo electromagnético sufre inversiones de la orientación muy rápidamente, los momentos dipolares de las moléculas intentan orientarse respecto al campo y deben adoptar posiciones contrarias cada vez que este cambia, lo que produce calor por la agitación molecular (el calor está directamente relacionado con la vibración o agitación molecular). Este continuo movimiento de partículas permite que las mismas adquieran energía cinética produciendo un calentamiento homogéneo interno, más homogéneo que el logrado por calentamiento clásico. De esta manera la calefacción con microondas es una calefacción volumétrica ya que se calienta el volumen del material y no la superficie.

Estas situaciones son representadas en el siguiente esquema ⁽²⁹⁾:



Esquema 2.3.2.2: Interacción de las microondas con diferentes tipos de materiales.

2.4. Técnicas y Equipos

2.4.1. Espectroscópicas de Absorción

2.4.1.1. Ultravioleta

La región ultravioleta (UV) abarca aproximadamente desde 10 a 400 nm (ver esquema 2.3.2.1) y se divide en dos regiones diferentes, la región de “vacío” o “lejana” que se extiende por debajo de los 200 nm y la región “cercana” que va desde 200 a 400 nm. Esta subdivisión es necesaria por razones experimentales; dado que debajo de los 200 nm, el aire (particularmente el oxígeno y el dióxido de carbono) y el cuarzo absorben muy fuertemente ⁽³⁰⁾.

La energía absorbida en la región ultravioleta produce cambios en la energía electrónica de la molécula que resulta de las transiciones de los electrones de valencia de la misma ⁽³¹⁾.

Las transiciones electrónicas se presentan en forma de bandas ya que las mismas están asociadas a las transiciones rotacionales. La multiplicidad de los niveles vibracionales hace que el gran número de transiciones de similar energía produzca bandas de absorción continuas sin estructura fina vibracional evidente.

La absorción de la radiación UV por una solución es afectada por distintos factores, tales como, presencia de auxócromos que extienden la conjugación, variación del pH, efectos estéricos, polaridad del solvente, formación de complejos de transferencia de carga, etc.

En este trabajo en particular nos interesó estudiar el efecto de la polaridad del solvente sobre uno de los polímeros sintetizados, ya que la posición de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ en los compuestos carbonílicos varía con la naturaleza del disolvente usado. A medida que aumenta la polaridad del disolvente desde los hidrocarburos al agua, las bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ experimentan un desplazamiento hacia el rojo (corrimiento batocrómico, hacia mayores longitudes de onda), mientras las bandas $n \rightarrow \pi^*$ dan lugar a un desplazamiento gradual hacia el azul (hipsocrómico, hacia menores longitudes de onda). Estos desplazamientos son debidos a la estabilización, o disminución de la misma por el disolvente de los estados electrónicos fundamentales excitados, resultando por lo tanto un cambio en la barrera de energía entre los niveles involucrados en la transición. La posición de la

banda $n \rightarrow \pi^*$ esta fuertemente afectada por la presencia de protones capaces de formar puentes de hidrogeno en el disolvente. La banda entonces se origina a menores longitudes de onda a causa de que los niveles de energía de electrones n queda significativamente disminuida por la formación de enlaces de hidrogeno ⁽³⁰⁾.

Equipo: las medidas de UV se realizaron utilizando un espectrofotómetro Carey 3 (Varian, Australia) de doble haz.

2.4.1.2. Infrarrojo

La región infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo (IR) cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible (ver esquema 2.3.2.1). El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) se utiliza para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

Cuando una molécula orgánica absorbe radiación en el IR medio y la convierte en energía de vibración molecular, esta absorción es cuantificada generando un espectro de absorción de bandas; debido a que un cambio de energía vibracional siempre va acompañado de varios cambios de energía rotacional.

La frecuencia o longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos ⁽³¹⁾. La absorción de radiación en la región IR es consecuencia de la excitación por deformaciones de enlace, ya sean de tensión (ν) o de flexión (δ).

Para que exista actividad en el IR se requiere en la excitación un cambio en el momento dipolar del enlace con respecto al estado fundamental. Bajo estas condiciones se obtiene información estructural de la muestra en estudio por medio del análisis de los distintos grupos funcionales presentes en ella.

Equipo: Esta técnica fue utilizada para caracterizar los monómeros, homopolímeros y copolímeros sintetizados en este trabajo, para lo cual se utilizó un espectrómetro Shimadzu IR-435.

2.4.1.3. Resonancia Magnética Nuclear

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) representa básicamente otra forma de espectrometría de absorción, semejante a la espectrometría infrarroja y ultravioleta. Una muestra puede absorber radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia (ver esquema 2.3.2.1) a frecuencias gobernadas por las características de la muestra ⁽³¹⁾. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Existen varios núcleos distintos que pueden ser observados por espectroscopia de RMN: ¹H (protones), ¹³C (carbono 13), ¹⁵N (nitrógeno 15), ¹⁹F (fluor 19) y muchos otros. ¹H y ¹³C son los más usados.

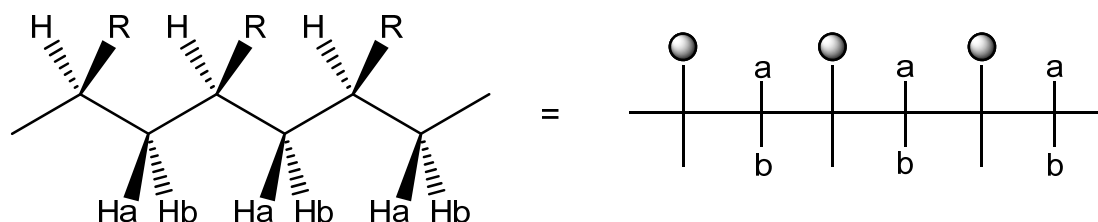
Dado que la frecuencia que absorbe el protón depende del entorno químico en el que este se encuentre (densidad electrónica), para cierta radiofrecuencia todos los protones absorben a la misma intensidad de campo efectiva, pero a diferentes intensidades aplicadas (intensidad particular a la que se produce absorción). Esta última se mide y se utiliza para confeccionar el diagrama de absorción. El resultado es un espectro con varios picos de absorción que reflejan diferencias en el entorno químico de los protones y dan información muy detallada acerca de la estructura molecular. El área del pico depende del número total de núcleos que producen la absorción. Así mismo, esta técnica, ofrece excelente información acerca de la estereoquímica de polímeros, si el espectro se registra en condiciones adecuadas (tiempo de acumulación, temperatura, etc.).

Entre los átomos que, al igual que el protón, dan origen a espectros de RMN se encuentra uno de los isótopos del carbono, ¹³C. El espectro de ¹³C-RMN sigue los mismos principios básicos, detallados anteriormente. Sin embargo, en la práctica es más difícil lograr un buen espectro de carbono ya que el isótopo ¹³C sólo constituye el 1,1% del carbono natural, lo cual se resuelve realizando varios espectros y sumando la información para mejorar la relación señal/ruido ⁽³²⁾.

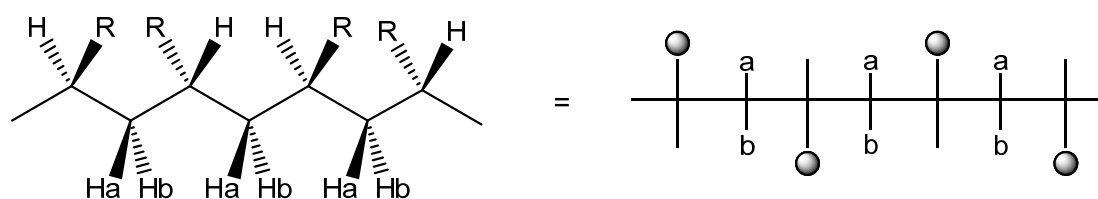
Además del uso de esta metodología para identificar compuestos orgánicos, en el área de la química de polímeros, la misma tiene importantes aplicaciones en el estudio de la microestructura de la cadena. Es posible analizar la configuración (tacticidad) del polímero, la cual está vinculada al mecanismo de polimerización, así como la composición y secuencia de co-monómeros en el caso de copolímeros ⁽³³⁾. Desde el punto de vista configuracional, un polímero derivado de un éster acrílico

puede presentar tres posibilidades, tomando como referencia una conformación catenaria planar o politrans, conocidas de la siguiente manera:

Isotáctico: Todos los sustituyentes se ubican hacia el mismo lado del plano.



Sindiotáctico: Los sustituyentes quedan alternados hacia un lado u otro del plano.



Atáctico: no existe un ordenamiento preferencial, los sustituyentes están distribuidos al azar a lo largo de la cadena; es decir que no hay un orden secuencial de configuraciones.

Las dos primeras configuraciones (tácticas) indican que el mecanismo de propagación de la cadena transcurre con estereoespecificidad: el monómero se adiciona al macro-radical en crecimiento exclusivamente con una determinada configuración. Si la cadena es atáctica, significa que el mecanismo de adición es al azar. Este último es el caso general de las reacciones de polimerización en cadena radical.

Equipo: esta técnica fue empleada para identificar los homopolímeros y copolímeros sintetizados y para determinar la composición de los copolímeros (lo cual permite obtener las relaciones de reactividad de los monómeros). Se utilizó un espectrómetro Varian-200 MHz (Mercury 200), las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado (10 % p/v) y los espectros se obtuvieron a 35 °C.

2.4.1.4. Espectrometría de Masas

La espectrometría de masa analiza los iones positivos generados a partir de una molécula en estudio, realizando una separación según su relación masa-carga (m/z) y midiendo finalmente la abundancia relativa de cada uno de ellos. Una de las ventajas de este método es la posibilidad de obtener información estructural de la molécula en estudio con cantidades de material inferior a un miligramo o incluso a un microgramo⁽³⁰⁾.

La reacción química inicial se produce entre un electrón y una molécula, se extrae un electrón de la misma a causa del impacto con el electrón de choque, para dar lugar un radical catión, al cual se lo denomina ion molecular (M^+). Si un ion molecular tiene estabilidad suficiente, se registrará su correspondiente valor de m/z . Así, la espectrometría de masa proporciona un método exacto y claro para determinar el peso molecular de una sustancia.

Los espectros de masas normalmente se obtienen con un haz electrónico de unos 70 electron-voltios de energía. Bajo estas condiciones el exceso de energía se imparte al ion formado inicialmente y se disipa por medio de fragmentaciones (escisión de enlaces) y reagrupamientos (reordenamiento de átomos).

Los datos de las masas espectrales se presentan con frecuencia en forma de gráficos con líneas perpendiculares cuya ordenada indica las abundancias relativas (intensidades) y la abscisa indica las relaciones masa-carga. Al pico más intenso del espectro se le asigna arbitrariamente el valor 100 y se lo denomina pico base.

Un método extremadamente útil y versátil para la dilucidación de componentes de una mezcla es la asociación de un espectrómetro y un cromatógrafo gaseoso. La sustancia eluida en una columna cromatográfica gas-liquido puede ser monitorizada mediante un elugrama y analizar cada componente mediante su espectro de masas⁽³⁰⁾.

Equipo: dicha técnica fue empleada en la dilucidación de los productos de degradación térmica de uno de los copolímeros sintetizados; utilizando un cromatógrafo gaseoso HP 5890 acoplado a un detector selectivo de masa HP 5972. Los espectros de masa fueron obtenidos inyectando soluciones metanólicas (1 μ l) utilizando hidrógeno como gas portador (0,6ml/min), bajo las siguientes condiciones,

temperaturas: inyector 200 °C, horno: 40 °C (5 min), 20 °C/min, 290 °C, interface: 300 °C y fuente iónica: 185 °C.

2.4.2. Técnica Cromatográfica

2.4.2.1. Cromatografía de Exclusión Molecular

Al hablar de peso molecular de un polímero, el concepto es distinto al que se aplica a moléculas de pequeño tamaño. Los polímeros sintéticos son sistemas polidispersos o heterogéneos en cuanto a sus pesos moleculares, de manera que en su estado más puro un polímero es una mezcla de moléculas con una estructura química definida pero de distinto peso molecular. La explicación de esta polidispersidad de los polímeros reside en las variaciones estadísticas presentes en el propio proceso de polimerización. Debido a esto, cuando se habla del peso molecular de un polímero se refiere al parámetro promedio de una distribución de pesos moleculares, que se define en función de los diferentes valores de los pesos moleculares promedio⁽²⁶⁾.

Existen distintos métodos para medir experimentalmente el peso molecular promedio y su distribución (polidispersidad) de una muestra polimérica. No todos dan el mismo promedio debido a que la propiedad que se evalúa se ve más influenciada por las moléculas grandes que por las pequeñas o viceversa. En general estos métodos se clasifican en: absolutos y relativos. La cromatografía de exclusión molecular (Size Exclusion Chromatography: SEC) es un método relativo y fue el utilizado en este trabajo para tal fin⁽³⁴⁾.

La cromatografía puede definirse como un proceso de separación diferencial de una mezcla de solutos en base a una propiedad característica, cuando los solutos migran a través de un sistema polifásico. Generalmente se definen dos fases; la fase fija (FF) o fase estacionaria (FE), que puede ser sólida o líquida y la fase móvil (FM), líquida o gaseosa, la cual induce el transporte de los solutos sobre la primera. En el caso de la cromatografía de exclusión molecular, también conocida como cromatografía de permeación por geles (GPC), la separación ocurre debido a que las moléculas de distinto tamaño penetran en los poros del material que constituye el relleno (FF) de la columna. Las moléculas más grandes son excluidas de los poros y por lo tanto emergen primero de la columna. Progresivamente las moléculas

más pequeñas penetran en los poros de la fase estacionaria y son eluidas secuencialmente con el flujo de solvente (FM). El eluido es monitoreado mediante un detector conveniente que evidencia la salida del soluto en un registrador observando un elugrama constituido por picos anchos proporcionales a la distribución de pesos moleculares. Mediante una calibración adecuada esta información puede transformarse en una caracterización cuantitativa de la muestra. El principal uso de esta técnica es la determinación de pesos moleculares, para lo cual se debe medir el volumen de solvente que pasa a través de la columna desde el momento de la inyección hasta el máximo del pico para una muestra de un único tamaño molecular. Esta cantidad se conoce como volumen de elusión o de retención (V_e). Dicho volumen está relacionado con el volumen de la fase móvil (V_M) y el de la fase estacionaria (V_S) a través de la siguiente expresión:

$$V_e = V_M + K_{CL} V_S \quad \text{Ec. 2.4.2.1.1}$$

donde K_{CL} es el coeficiente de distribución del soluto entre ambas fases.

$K_{CL} = 0$ corresponde a una total exclusión de soluto de la fase estacionaria (no es retenido por la fase sólida).

La condición más importante para este tipo de separación es que el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior sea nulo, lo cual significa que la separación del soluto sólo ocurre por fenómenos entrópicos (es decir, vinculados a las dimensiones de la macromolécula) y no a otros tipos de interacciones específicas entre el soluto y la fase estacionaria.

El V_M está constituido por: el volumen de la fase móvil fuera de los poros del relleno (V_0) o volumen de líquido intersticial y el volumen de la fase móvil dentro de dichos poros, o volumen interno (V_i).

Dado que la separación es el resultado de una distribución diferencial del soluto entre el solvente dentro y fuera de los poros, la misma puede describirse mediante un coeficiente de distribución K_S (K_{SEC} o K_{GPC}). Este representa la concentración promedio de soluto dentro y fuera de los poros.

Debido a efectos de exclusión por tamaño ($K_S < 1$), no todo el volumen intersticial es accesible a las moléculas grandes y por lo tanto:

$$V_M = V_0 + K_S V_i \quad \text{Ec. 2.4.2.1.2}$$

reemplazado en la ecuación Ec. 2.4.1.1 se obtiene:

$$V_e = V_0 + K_S V_i + K_{CL} V_S \quad \text{Ec. 2.4.2.1.3}$$

Considerando que la separación es exclusivamente por exclusión molecular, $K_{CL} = 0$, por lo tanto:

$$V_e = V_0 + K_S V_i \quad \text{Ec. 2.4.2.1.4}$$

En el caso de un soluto de peso molecular suficientemente alto como para que las moléculas no puedan entrar en los poros del relleno, el volumen al que eluye será igual a V_0 ; es decir, el volumen de exclusión y por lo tanto su $K_S = 0$. Este se conoce como límite de exclusión.

A su vez, un soluto de peso molecular tan bajo que pueda acceder a todos los tamaños de poro eluirá en el límite de permeación y por lo tanto $K_S = 1$. Para el resto de las moléculas el valor de K_S está comprendido entre 0 y 1; es decir que la distribución del soluto favorece el espacio no restringido fuera de los poros.

Dado que SEC es un método relativo, se necesita de una calibración previa a la determinación del peso molecular. La función de calibración es una función matemática que vincula los parámetros moleculares (distintos promedio de peso molecular y distribución) con el volumen de elución (parámetro cromatográfico experimental).

Debido a la naturaleza empírica de esta relación, es necesario realizar una calibración para cada sistema polímero-solvente particular. En este caso se emplearon estándares de distribución angosta de peso molecular de modo de realizar dicha calibración, e incluye las siguientes etapas:

1) Determinación experimental del V_e para cada uno de los estándares, mediante la inyección de un volumen apropiado de una solución diluida del polímero. Conociendo el tiempo (o la distancia) transcurrido desde el momento de la inyección hasta el máximo del pico, la velocidad de flujo de la FM, (v_f) y la velocidad del papel en el registrador (v_p), se calcula V_e :

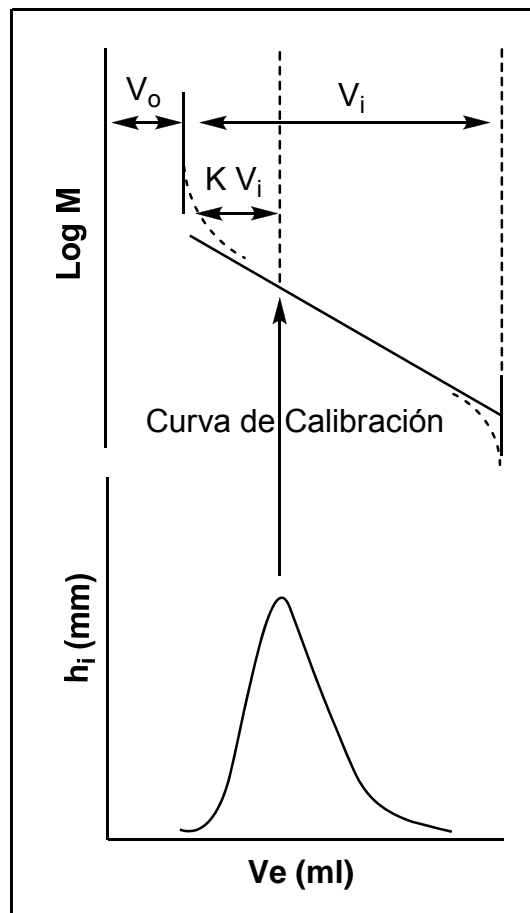
$$V_e = t \text{ (min)} v_f \text{ (ml/min)} = \frac{d \text{ (cm)}}{v_p \text{ (cm/min)}} v_f \text{ (ml/min)} \quad \text{Ec. 2.4.2.1.5}$$

Luego se representa la relación entre el M conocido y el V_e anterior:

$$\log M = A - B V_e \quad \text{Ec. 2.4.2.1.6}$$

donde A y B son los parámetros de la curva de calibración.

La relación matemática entre V_e y el peso molecular promedio, M , del soluto constituye la función de calibración cromatográfica. Una representación típica se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 2.4.2.1.1: Curva de calibración.

Posteriormente, para una muestra desconocida de distribución ancha, pero de la misma naturaleza que el estándar de calibración, es posible calcular los distintos

promedios de pesos moleculares mediante la determinación de los V_i y las alturas (h_i) del elugrama experimental. Dado que el detector es sensible a la concentración gravimétrica del polímero, la fracción en peso de moléculas de tamaño i , w_i es proporcional a h_i , por lo tanto, teniendo en cuenta las definiciones de los distintos promedios de pesos moleculares en función de la masa de las moléculas:

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / M_i)} = \frac{\sum h_i}{\sum (h_i / M_i)} \quad \text{Ec. 2.4.2.1.7}$$

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i} \quad \text{Ec. 2.4.2.1.8}$$

$$M_\eta = \left[\frac{\sum h_i M_i^a}{\sum h_i} \right]^{1/a} \quad \text{Ec. 2.4.2.1.9}$$

donde a es una constante que depende Del sistema polímero, solvente y temperatura.

Así, midiendo h_i a intervalos constantes de tiempo y calculando M_i a partir de los parámetros de calibración para cada V_i , es posible determinar los distintos promedios de peso molecular y estimar su distribución mediante la relación M_w/M_n ⁽³⁴⁾. A partir de estos valores también es posible determinar el valor del grado de polimerización promedio en número como: $DP_n = M_n / M_0$, donde M_0 es el peso molecular de la unidad repetitiva.

Equipo: mediante cromatografía de exclusión molecular se determinaron los pesos moleculares y la polidispersidad de todas las muestras sintetizadas con un equipo LKB-2249. El cual consta de una serie de 4 columnas μ -Styragel con rango de poros de 105, 104, 103, 100 Å y dos detectores en serie: UV-Vis (Szimadzu) e IR (Miram 1A). Las medidas se realizaron a 25 °C, utilizando cloroformo como solvente de elusión a una velocidad de flujo de 0,5 ml/min. Las concentraciones utilizadas para la inyección fueron de 4–5 mg/ml. Las curvas de calibración fueron realizadas con estándares de polimetacrilato de metilo y poliestireno (Polymer Laboratories and Polysciences) según la muestra.

2.4.3. Técnica de Dispersión de Luz

2.4.3.1. Dispersión de luz Dinámica

La luz dispersada por un solvente muestra fluctuaciones temporales de intensidad debidas a las fluctuaciones térmicas de la densidad. En una solución, con partículas disueltas, estas fluctuaciones producen el movimiento Browniano de esas partículas (polímeros, nanopartículas, etc) y la luz dispersada por el soluto manifiesta también fluctuaciones de intensidad, más lentas que las del solvente puro.

Para analizar cuantitativamente la movilidad de partículas disueltas mediante dispersión dinámica de luz es útil expresar las fluctuaciones de la intensidad dispersada en términos de funciones de correlación temporal⁽³⁵⁾.

Toda la información física relacionada con el movimiento de una partícula de soluto que dispersa luz está contenida en el factor de estructura dinámico $F(q, \tau)$, que se relaciona con la función de autocorrelación temporal $G(r, \tau)$ mediante las siguientes ecuaciones:

$$F(q, \tau) = \int G(\bar{r}, \tau) e^{i\bar{q}\bar{r}} d\bar{r} \quad \text{Ec. 2.4.3.1.1}$$

$$G(\bar{r}, \tau) = \langle n(\bar{0}, t) n(\bar{r}, t + \tau) \rangle_{V, T} \quad \text{Ec. 2.4.3.1.2}$$

donde $n(\bar{r}, t + \tau)$ es la densidad local (en la posición r) del número de partículas con movimiento Browniano a un tiempo t . El promedio $\langle \dots \rangle$ se toma sobre todo el volumen de solución iluminado y sobre el tiempo de medida. Para una determinada partícula el movimiento es difusivo y $G(r, \tau)$ es una función Gaussiana (Ec. 2.4.3.1.3)⁽³⁶⁾:

$$G(\bar{r}, \tau) = \left[\frac{2\pi}{3\langle \Delta R^2(\tau) \rangle} \right]^{3/2} e^{-\frac{3\bar{r}^2(\tau)}{2\langle \Delta R^2(\tau) \rangle}} \quad \text{Ec. 2.4.3.1.3}$$

donde $\langle \Delta R^2(\tau) \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio de la partícula, es decir, la distancia cuadrática media que viaja durante el tiempo τ . La partícula ejecuta un movimiento errático, aleatorio, y su desplazamiento cuadrático medio vale:

$$\langle \Delta R^2(\tau) \rangle = 6 D_s \tau \quad \text{Ec. 2.4.3.1.4}$$

donde D_s es el coeficiente de auto-difusión traslacional. Reemplazando la expresión (Ec. 2.4.3.1.3) en la Ec. 2.4.3.1.1 se obtiene el factor de estructura dinámico correspondiente, que es la cantidad primaria que se mide en un experimento de dispersión dinámica de luz:

$$F(q, \tau) = e^{-\frac{q^2 \langle \Delta R^2(\tau) \rangle}{6}} = e^{-D_s q^2 \tau} \quad \text{Ec. 2.4.3.1.5}$$

La ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_s = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R_H} \quad \text{Ec. 2.4.3.1.6}$$

permite determinar el radio hidrodinámico R_H de la partícula si se conocen la temperatura T de la muestra, la viscosidad η del solvente y el coeficiente de difusión traslacional que se determina en el experimento.

Presentamos brevemente la teoría básica de los experimentos de dispersión dinámica de luz. El factor de estructura dinámico $F(q, \tau)$ puede determinarse experimentalmente. El principio del tratamiento de la intensidad de luz fluctuante en DLD se ilustra en la siguiente figura:

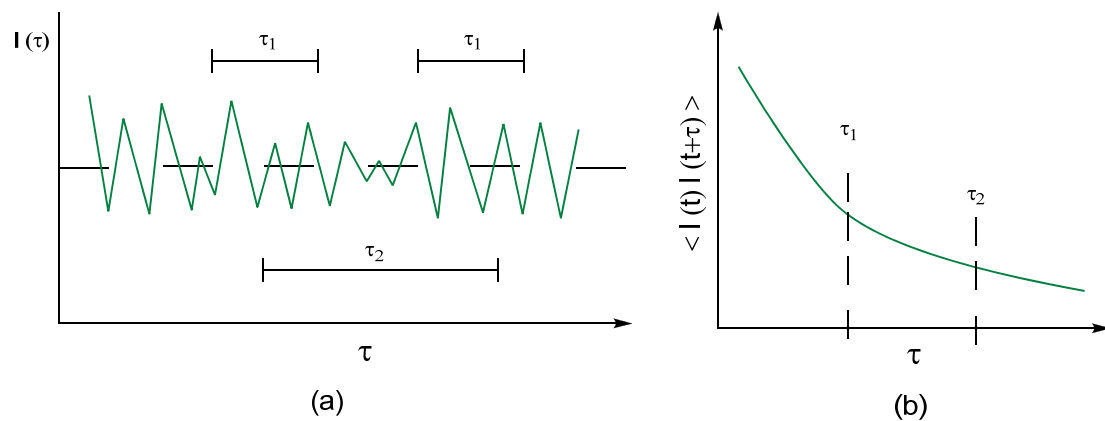


Figura 2.4.3.1.1: Intensidad de Luz: a) registrada por el fotomultiplicador; b) función de autocorrelación temporal.

En figura 2.4.3.1.1_a se registra la señal detectada por el fotomultiplicador (o contador de fotones, medida en kHz) a un ángulo de dispersión fijo. En los experimentos de dispersión elástica de luz (DEL) se mide la intensidad de luz dispersada promedio: $\langle I(q, \tau) \rangle$, como indica la línea punteada. En cambio, en los experimentos DLD es necesario un estudio más detallado de la intensidad $I(q, \tau)$. Esta tarea la hace un correlador digital: la intensidad dispersada se multiplica por sí misma pero evaluada en un instante (τ) posterior y este producto se promedia a lo largo del tiempo de medida. Esto se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$\langle I(q, \tau) I(q, t+\tau) \rangle \quad \text{Ec. 2.4.3.1.7}$$

A la cual se la denomina función de autocorrelación temporal de la intensidad de luz (figura 2.4.3.1.1_b)⁽³⁷⁾.

Esta función de autocorrelación no depende de t sino solamente de τ , llamado “tiempo de correlación”. Esta función se calcula para varios valores de τ , entre 100 ns y varios segundos, en los experimentos típicos.

En el caso de partículas brownianas en solución, la función de autocorrelación temporal de intensidad decae exponencialmente de 2 a 1 y está relacionada con el factor de estructura dinámico $F(q, \tau)$ por la relación de Siegert:

$$F(q, \tau) = \left\{ \frac{\langle I(q, \tau) I(q, t+\tau) \rangle}{\langle I^2(q, \tau) \rangle} - 1 \right\}^{1/2} \quad \text{Ec. 2.4.3.1.8}$$

Para sistemas monodispersos, $F(q, \tau)$ es una exponencial simple, con tiempo de relajación $(D_s q^2)^{-1}$.

En general se grafica $F(q, \tau)$, no en escala lineal sino en escala semilogarítmica (ordenada lineal, abscisa logarítmica) y muestra una meseta a tiempos cortos y una o más caídas tipo escalón y se anula a tiempos largos, cada caída refleja un determinado tiempo de correlación y por ende, un determinado tamaño de partícula. Una curva bimodal, por ejemplo, muestra la presencia de dos tiempos de correlación separados si los tamaños correspondientes difieren bastante (un orden de magnitud o más) entre sí.

Para sistemas polidispersos con distribución de tamaño $P(R_H)$, el coeficiente de auto-difusión promedio medible experimentalmente está definido por la función de distribución $P_i(D)$. Esta función de distribución depende no sólo del número de partículas de tipo i por unidad de volumen (n_i) sino también de la masa M_i y del factor de forma $P_i(q, \tau)$, puesto que la intensidad de luz dispersada por partículas de la especie i es:

$$I(q, \tau) \sim n_i M_i P_i(q, \tau) \quad \text{Ec. 2.4.3.1.9}$$

En este caso, $F(q, \tau)$ no es una función exponencial simple sino una superposición de exponenciales pesada con la función de distribución $P_i(D)$:

$$F(q, \tau) = \int_0^\infty P(D_s) e^{-D_s q^2 \tau} dD_s \quad \text{Ec. 2.4.3.1.10}$$

Una manera de analizar datos obtenidos de una muestra polidispersa de manera cuantitativa es el llamado "análisis por cumulantes". Este consiste en el desarrollo en serie del logaritmo de $F(q, \tau)$ en potencias de τ y es válido para baja polidispersidad en tamaño ($\Delta R_H / R_H \leq 0,2$):

$$\ln F(q, \tau) = -x_1 \tau + \frac{1}{2!} x_2 \tau^2 - \frac{1}{3!} x_3 \tau^3 + \dots \quad \text{Ec. 2.4.3.1.11}$$

El primer cumulante $x_1 = \langle D_s \rangle q^2$ da el coeficiente de difusión promedio $\langle D_s \rangle$ y el correspondiente radio hidrodinámico promedio: $\langle R_H \rangle$. El segundo cumulante: $x_2 = (\langle D_s^2 \rangle - \langle D_s \rangle^2) q^4$ da una medida cuantitativa de la polidispersidad del coeficiente de difusión: $\sigma_D = (x_2 / x_1^2)^{1/2}$ de donde se obtiene la polidispersidad en tamaño:

$$\sigma_R = \frac{\sqrt{\langle R_H^2 \rangle - \langle R_H \rangle^2}}{\langle R_H \rangle} \quad \text{Ec. 2.4.3.1.12}$$

Este procedimiento está incorporado corrientemente como software en los instrumentos comerciales.

Equipo: esta técnica fue empleada para estudiar el comportamiento en solución de uno de los copolímeros sintetizados y estimar el M_w de otro homopolímero. El equipo utilizado fue un goniómetro ALV/CGS-5022F, equipado con un correlador digital Multiple Tau ALV-5000/EPP. La fuente de luz fue un láser de He/Ne con una longitud de onda de trabajo de 633 nm, verticalmente polarizada, operando a 22 mW.

2.4.4. Técnicas Viscosimétricas

2.4.4.1. Viscosimetría Capilar

La viscosidad intrínseca es una propiedad hidrodinámica de las soluciones de polímeros, que depende del tamaño y forma de la macromolécula ⁽³⁸⁾. Las medidas de viscosidad permiten determinar, relativamente rápido, el peso molecular promedio siempre que se conozca la función de calibración que vincula ambas propiedades, por lo que es un método de determinación de peso molecular relativo. Las medidas viscosimétricas se basan en el hecho de que, al añadir a un disolvente de viscosidad η_0 , moléculas de un polímero, la viscosidad aumenta a un valor η , que depende de la concentración, del peso molecular promedio y de la forma de la

macromolécula. Este incremento de viscosidad se relaciona con las propiedades del polímero mediante diferentes parámetros de viscosidad, definidos a continuación:

Viscosidad relativa: η_{rel} , es la relación entre las viscosidades de la solución y del disolvente puro. Varía con la temperatura en menor grado que la viscosidad absoluta:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{Ec. 2.4.4.1.1}$$

Viscosidad específica: η_{sp} , es la variación relativa de la viscosidad de la disolución:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \text{Ec. 2.4.4.1.2}$$

Viscosidad reducida: η_{red} , es la variación relativa de la viscosidad por unidad de concentración de polímero, es decir, la viscosidad específica por unidad de concentración; generalmente, C se expresa en g/ml:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} / C \quad \text{Ec. 2.4.4.1.3}$$

Viscosidad intrínseca, o viscosidad límite o índice de Staudinger: $[\eta]$, es el valor de la viscosidad reducida a disolución infinita; se obtiene extrapolando a concentración y gradiente de velocidad cero; $C = 0$ y $\gamma = 0$:

$$[\eta] = \lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} / C \right] \quad \text{Ec. 2.4.4.1.4}$$

La doble extrapolación es trabajosa y le quita precisión a la técnica, por ello Schulz y Cantow propusieron definir una viscosidad intrínseca convencional:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left[\eta_{sp} / C \right]_{\gamma} \quad \text{Ec. 2.4.4.1.5}$$

Para la cual debe aclararse el gradiente de velocidades bajo el cual se realizaron las mediciones, definido como:

$$\gamma = \frac{d_0 g h r}{3 l} \quad \text{Ec. 2.4.4.1.6}$$

donde d_0 es la densidad del solvente empleado, g es la aceleración de la gravedad y r y l el radio y longitud del capilar del viscosímetro utilizado.

Al realizar las medidas de viscosidad en un mismo viscosímetro, algunos de los factores de la siguiente expresión son iguales:

$$\eta = \frac{\rho g h \pi r^4 t}{8 V l} \quad \text{Ec. 2.4.4.1.7}$$

donde V es el volumen del fluido de viscosidad η que circula en un tiempo t por un capilar de radio r y longitud l , bajo una diferencia de presión ΔP ($\Delta P = \rho g h$), generada por la columna de altura h (g es la aceleración de la gravedad).

Si además se trabaja con soluciones diluidas, de modo que $\eta \approx \eta_0$, la determinación experimental se basa solamente en la medida de los tiempos de flujo:

$$\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0} \quad \text{Ec. 2.4.4.1.8}$$

Como se menciono anteriormente, la viscosidad específica es una medida de la habilidad de una molécula de polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente en ausencia de interacciones intermoleculares. Las relaciones más comunes para evaluar dicha propiedad son las ecuaciones de Huggins y Kraemer, representadas por las ecuaciones Ec. 2.4.4.1.9 y Ec. 2.4.4.1.10, respectivamente. El procedimiento usual para determinar la viscosidad intrínseca es obtener la viscosidad relativa para diferentes concentraciones de polímero, representar los datos utilizando las ecuaciones anteriores y luego calcular el valor a concentración cero:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_H + K_H [\eta]_H^2 C \quad \text{Ec. 2.4.4.1.9}$$

$$\frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{C} = [\eta]_K - K_K [\eta]_K^2 C \quad \text{Ec. 2.4.4.1.10}$$

donde K_H y K_K son las constantes de Huggins y Kraemer respectivamente, estando estas relacionadas matemáticamente de la siguiente manera: $K_H + K_K = 0,5$, aunque esta relación no se cumple para muchos sistemas⁽³⁹⁾.

Staudinger encontró que la magnitud más apropiada para determinar pesos moleculares de polímeros es la viscosidad intrínseca, ya que se relaciona directamente con la naturaleza de las macromoléculas aisladas. La forma general, que relaciona ambas magnitudes conocida como ecuación de “Staudinger-Mark-Houwink” es la siguiente:

$$[\eta] = K M_\eta^a \quad \text{Ec. 2.4.4.1.11}$$

donde K y a son constantes características para cada sistema polímero, solvente y temperatura.

Equipo: esta técnica se utilizo para determinar el peso molecular viscosimétrico de uno de los homopolímeros sintetizados, utilizando un viscosímetro capilar tipo Ostwald de 0,3 mm de radio, utilizando THF como solvente.

2.4.4.2. Viscosimetría Rotacional

La reología estudia la deformación y el flujo de materiales causadas por la aplicación de un esfuerzo, como se ilustra en la siguiente figura:

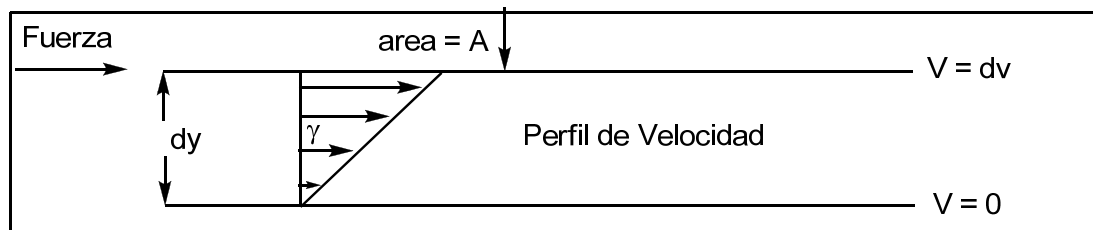


Figura 2.4.4.2.1: Perfil de velocidades al aplicar un esfuerzo a un fluido.

Para un esfuerzo aplicado, el perfil de velocidades, puede variar, ya que puede ser o no proporcional al esfuerzo. Además el fluido es capaz de resistir un determinado nivel de esfuerzo antes de empezar a fluir. Si durante la aplicación de un esfuerzo inicial, el fluido se deforma sin llegar a fluir, es decir que se recupera al cesar el esfuerzo, entonces se trata de un fluido viscoelástico. También puede ocurrir que para un esfuerzo constante, el tipo de flujo varíe con el tiempo.

La relación que existe entre la fuerza motriz que provoca el movimiento (esfuerzo de corte, σ) y la velocidad de flujo que se origina (el gradiente del perfil de velocidades, γ) puede ser estudiada mediante viscosidad rotacional.

El esfuerzo de corte, σ , es la fuerza por unidad de área aplicada paralelamente al desplazamiento. El esfuerzo de corte es una magnitud microscópica ya que cambia en cada punto del perfil de velocidades. Este esfuerzo provoca el desplazamiento ordenado de los elementos del fluido, que alcanzan velocidades relativas estacionarias denominadas $V(x)$. La velocidad de corte se define como el gradiente del perfil de velocidades:

$$\gamma = \frac{dV}{dX} \quad \text{Ec. 2.4.4.2.1}$$

La viscosidad aparente, η , mide la facilidad que tiene una determinada sustancia para fluir ante la aplicación de un esfuerzo de corte en determinadas condiciones, definida como la relación entre el esfuerzo de corte y velocidad de corte:

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \quad \text{Ec. 2.4.4.2.2}$$

Los fluidos newtonianos presentan un comportamiento sencillo al exhibir una viscosidad aparente constante (a $T=\text{cte}$) e independiente del esfuerzo de corte y de la velocidad de corte.

Observando el comportamiento de diversos fluidos (independientes del tiempo) mostrados en la siguiente figura, se ha caracterizado el comportamiento para el cual se proponen diversas ecuaciones que los reproducen.

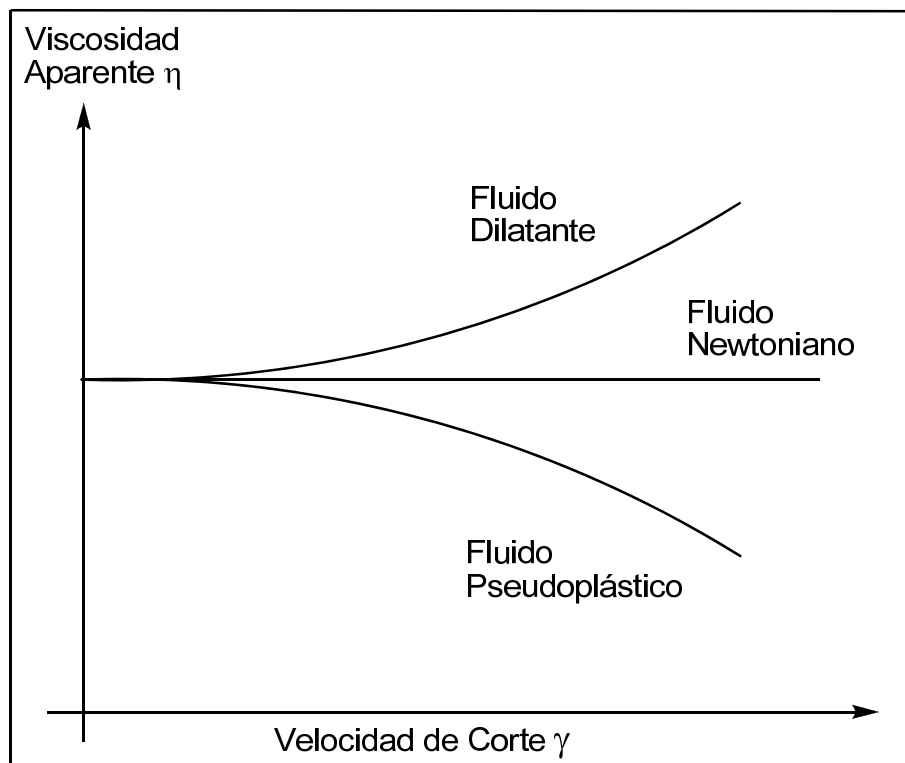


Figura 2.4.4.2.2: Comportamiento de distintos fluidos.

Los fluidos newtonianos muestran una relación lineal entre σ y γ . En este caso $\sigma = \mu \gamma$, donde μ es la “viscosidad verdadera”. Los fluidos pseudoplásticos y dilatantes muestran una relación no lineal entre σ y γ que en ambos casos se representa por la “ley de la potencia”: $\sigma = K \gamma^n$ (donde K es el índice de consistencia, y n es el índice de flujo; para los fluidos pseudoplásticos se cumple que $n < 1$ mientras que $n > 1$ ocurre para los dilatantes). La ley de la potencia representa al fluido newtoniano cuando $n = 1$.

El incremento de la temperatura conduce a un descenso de la resistencia a fluir que se traduce en un descenso de la viscosidad (aparente o verdadera) o en los parámetros del modelo de flujo.

Para estudiar el comportamiento reológico de un fluido de forma rigurosa es necesario realizar medidas de viscosidad aparente (σ/γ) en varias condiciones de esfuerzo de corte y velocidad de corte.

Las medidas de viscosidad se realizan empleando viscosímetros o reómetros. Este último término se reserva para equipos más complejos capaces de explorar un

amplio intervalo de esfuerzos de corte y velocidades de corte así como de registrar variaciones de los parámetros reológicos con el tiempo.

Los viscosímetros rotacionales son muy versátiles y permiten estudiar el comportamiento reológico incluso en fluidos con partículas en suspensión. Son de gran precisión y permiten estudiar incluso fluidos viscoelásticos. Se basan en un elemento rotacional que impone una determinada velocidad de rotación para la que se calcula la velocidad de corte y el esfuerzo de corte correspondiente. Existen de diferentes geometrías:

Cilindros concéntricos y platos: tienen un rango de aplicación muy grande. Por su geometría σ y γ pueden ser deducidos muy fácilmente. No son adecuados para medir fluidos con partículas en suspensión.

Aspas o de agitador: son muy versátiles, pero por su geometría, la relación σ / γ no puede ser deducida directamente, sino que el dispositivo ha de ser previamente calibrado con un fluido de reología conocida en el rango a ensayar.

Equipo: el comportamiento reológico de uno de los polímeros sintetizados se estudió mediante viscosimetría rotacional empleando dos equipos diferentes: Rotovisco Haake RV2 con control de temperatura, utilizando cilíndricos coaxiales NV y un cabezal de medición MK 50 y un reómetro Rheometer RS150 –Haake–. Este último además se utilizó para estudiar el comportamiento de flujo en estado estacionario a menor velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) y las medidas reológicas dinámicas, empleando un sistema sensor de geometría de cilindros concéntricos PP35-S.

2.4.5. Medidas de Propiedades Térmicas

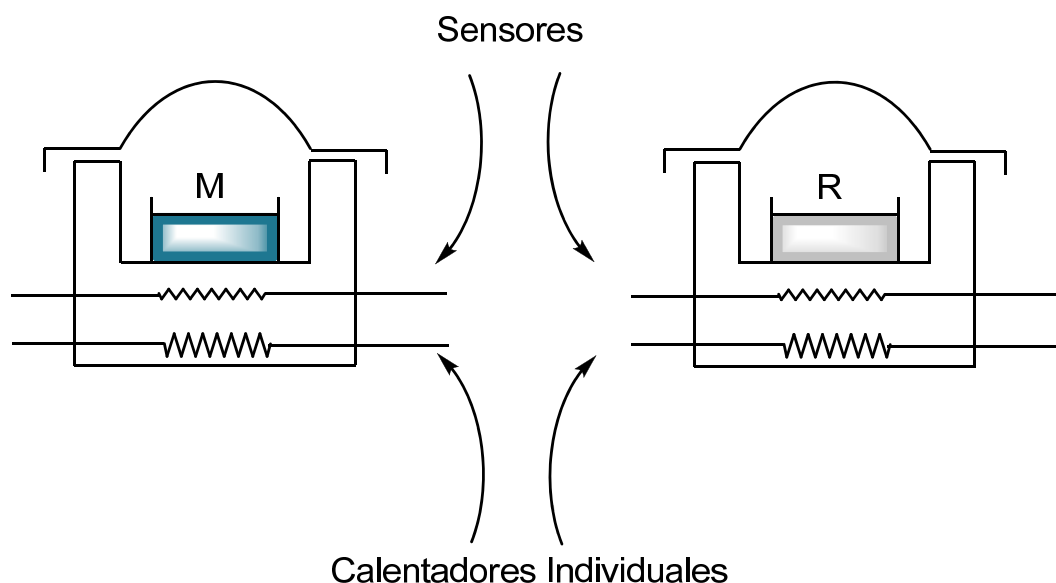
2.4.5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

Uno de los aspectos de mayor interés en la caracterización de polímeros es la determinación de sus propiedades térmicas. El análisis térmico incluye un conjunto de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete

a un programa de temperatura controlada. Dentro de este conjunto de técnicas se encuentran la Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry: DSC) y el Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis: TGA), empleadas en el presente trabajo.

Mediante calorimetría diferencial de barrido es posible medir transiciones que impliquen intercambio de energía, ya sea hacia la muestra (absorción de calor) determinando un proceso endotérmico o desde la muestra (liberación de calor) dando lugar a un proceso exotérmico. Como ejemplos de estas transiciones pueden mencionarse: cristalización, oxidaciones, deshidrataciones, transición vítrea (T_g), punto de fusión, degradación, etc.

Esta técnica consiste en calentar una muestra y un compuesto de referencia de tal manera que la temperatura en todo momento sea igual en la referencia y en la muestra. Esto se consigue midiendo las temperaturas con sensores y ajustando las potencias de calentamiento, como se esquematiza a continuación:



Esquema 2.4.5.1.1: Esquema de un equipo empleado en Calorimetría Diferencia de Barrido.

La representación del flujo de calor frente a la temperatura se denomina diagrama DSC o, dado que se realiza frente a la temperatura, termograma⁽⁴⁰⁾.

Los polímeros pueden clasificarse según su estructura en polímeros amorfos y semicristalinos. Tanto los polímeros amorfos como las zonas amorfas de los

polímeros parcialmente cristalinos, muestran una transición térmica denominada transición vítrea, y una temperatura asociada a esa transición denominada temperatura de transición vítrea (T_g). Dicha transición tiene lugar debido a un aumento significativo de movimientos a gran escala de las cadenas macromoleculares cuando el sistema alcanza cierta temperatura, de manera que a esa temperatura el material pasa del estado vítreo o rígido a un estado flexible (elastomérico). Por debajo de su T_g los polímeros se caracterizan por ser rígidos y quebradizos, de manera que las moléculas presentan únicamente transiciones locales. Por el contrario, cuando se encuentran por encima de su T_g , los polímeros poseen suficiente energía térmica como para que sus cadenas se muevan al azar pasando rápidamente de unas conformaciones a otras ⁽⁴¹⁾.

Equipo: El análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g) de algunos copolímeros sintetizados a diferentes composiciones de co-monómeros se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Shimadzu-TA60, empleando atmósfera de nitrógeno.

2.4.5.2. Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, ya sea en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isotérmico), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica (TG).

Una característica fundamental del análisis termogravimétrico es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc ⁽⁴¹⁾ mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

El resultado de un análisis termogravimétrico presenta la pérdida de peso (en valor absoluto o en porcentaje) frente al tiempo o a la temperatura. Asimismo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada de la curva TG frente al

tiempo o a la temperatura, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor precisión las temperaturas inicial y final de los procesos. Un parámetro importante en las curvas DTG es la T del máximo que es la temperatura de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general.

Equipo: la estabilidad térmica de algunos copolímeros sintetizados a diferentes composiciones de co-monómeros se evaluó en un analizador termogravimétrico 51 Shimadzu. Se trabajó bajo las siguientes condiciones: flujo de nitrógeno de 30 mL/min; rango de temperaturas de 25 a 700 °C y rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Capítulo 3

Homopolimerización de Acrilato de p-nitrobencilo

3. Homopolimerización de Acrilato de p-nitrobencilo.

3.1. Introducción

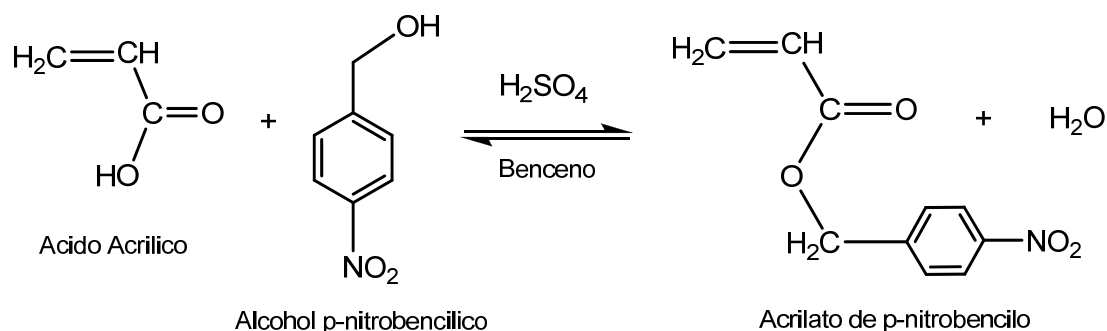
Los polímeros con grupos funcionales son muy importantes debido a sus aplicaciones finales específicas^(42; 43). Entre ellos, los polímeros de ésteres acrílico y metacrilato, con sustituyentes aromáticos, presentan alta estabilidad térmica y buenas propiedades ópticas por lo que se utilizan como polímeros ópticos no lineales, generadores foto-base en polimerizaciones foto-inducidas, despolimerizaciones y en reacciones de entrecruzamiento^(44; 45). Como ejemplo de estas aplicaciones se encuentra el trabajo realizado por Russell y colaboradores en el cual emplearon copolímeros de acrilato de p-nitrobencilo (ANB) con el objetivo de obtener películas anti-fúngicas en carrocerías de barcos⁽⁴⁶⁾. Asimismo Sugiuchi y colaboradores obtuvieron materiales orgánicos fotoconductores con alta fotosensibilidad, transparencia y numerosas ventajas empleando poliacrilato de p-nitrobencilo como uno de los componentes de dichos materiales⁽⁴⁷⁾.

En el presente capítulo se describe una nueva síntesis del monómero ANB y su homopolímero, poliacrilato de p-nitrobencilo (PANB). Además se muestra el efecto de las diferentes variables experimentales (energía, tiempo, concentración de disolvente e iniciador) sobre el comportamiento de polimerización y las características macromoleculares del PANB obtenido en condiciones de microondas. Asimismo se presenta el estudio de las propiedades ópticas de estos en diferentes solventes en relación a sus características estructurales. A modo de comparación, se empleó al acrilato de bencilo (AB) y a su homopolímero (PAB) dado que los mismos han sido exhaustivamente estudiados, como se indica en la siguiente referencia⁽⁴⁸⁾.

3.2. Parte Experimental

✓ Síntesis del monómero

El monómero, acrilato de p-nitrobencilo, fue sintetizado mediante esterificación de Fischer⁽⁴⁹⁾ (esquema 3.2.1) a partir de alcohol p-nitrobencílico y ácido acrílico.



Esquema 3.2.1: Síntesis de acrilato de p-nitrobencilo.

La técnica llevada a cabo se detalla a continuación:

En un balón de dos bocas se colocaron 20 gr (0,1307 moles) de alcohol p-nitrobencílico (Aldrich 99 %, Pf = 92 °C), 10,45 ml (0,1525 moles) de ácido acrílico (Diransa, previamente destilado), 1 gr de hidroquinona (Mallinckrodt, inhibidor de polimerización), 130 ml de benceno (Dorwil, solvente) y 1,52 ml de ácido sulfúrico (Merck, catalizador). En una de las bocas se conectó un refrigerante y en la otra se introdujo un tubo capilar de modo de burbujear nitrógeno durante la reacción. El balón se colocó en un baño calefactor a 60 °C durante 22 hs. Una vez transcurrido este tiempo, se retiró del baño calefactor y luego de que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente se efectuaron lavados. El primero de ellos se realizó empleando agua destilada, de modo de extraer la mayor porción de ácidos; luego se realizaron dos lavados con solución saturada de bicarbonato de sodio y por último se repitieron los lavados con agua destilada hasta neutralidad. El producto de reacción se purificó mediante cromatografía en columna utilizando sílica como relleno y cloroformo (Anedra) como solvente de elusión, la separación del monómero de las impurezas se siguió por cromatografía en capa delgada.

El acrilato de p-nitrobencilo, sintetizado, se caracterizó mediante espectroscopia IR, para lo cual se preparó una pastilla del monómero y KBr, como soporte. El producto

de reacción se identificó por $^1\text{H-RMN}$, empleando cloroformo deuterado como solvente.

✓ Homopolimerización (Microondas y Térmica)

La reacción de polimerización radical se realizó utilizando como iniciador peróxido de benzoílo (PB-Merck-) y 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN-Merck-) de modo de determinar la mejor condición de iniciación. Previo a su utilización, ambos iniciadores se purificaron por recristalización. El peróxido de benzoílo se disolvió en cloroformo a temperatura ambiente, luego se precipitó por adición del mismo volumen de metanol y se dejó cristalizar en frío. La purificación del AIBN se efectuó por recristalización desde metanol, ambos métodos se realizaron según una técnica previamente descrita⁽⁶⁰⁾.

La homopolimerización fue llevada a cabo en un erlenmeyer de 25 ml cerrado con un septum. Se colocó en este la cantidad de iniciador, previamente calculada (entre 0,1 y 0,98 % p/p) y 2 gr de acrilato de p-nitrobencilo. En algunos casos se adicionó solvente (Dioxano -Dx-, Aneda) de modo de obtener distintas concentraciones (% p/v monómero/solución) y de esta manera, comparar la homopolimerización en masa y en solución (diferentes concentraciones). Una vez colocados todos los reactivos en el erlenmeyer, este se cerró con un septum y se burbujeó N_2 durante media hora en baño de hielo con el fin de obtener una atmósfera inerte y evitar la descomposición prematura del iniciador. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, se colocó en el centro de un horno de microondas (Zenith ZVP-2819) y se irradió a diferentes potencias (70, 140 y 210 W) y a distintos tiempos de reacción (4-30 min) con el propósito de estudiar todas las variables experimentales.

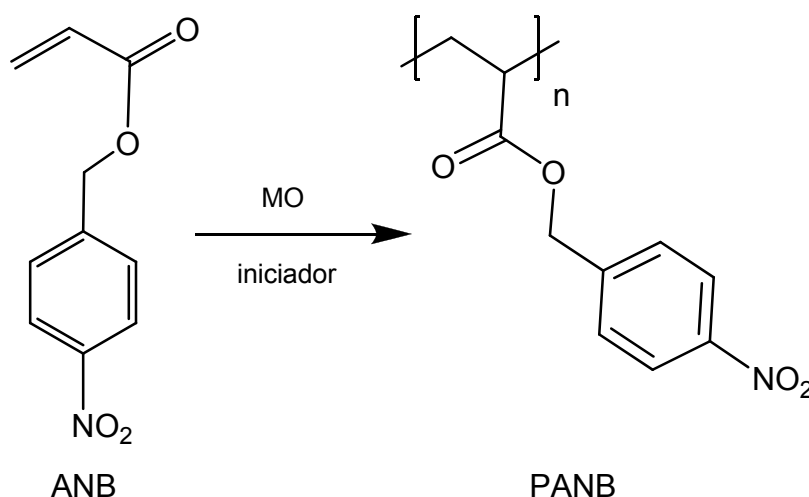
Con el objetivo de estudiar distintas atmósferas de reacción (N_2 y vacío), la síntesis de PANB fue llevada a cabo en tubos sellados al vacío. Para lo cual en un tubo de reacción se colocaron las cantidades determinadas de iniciador/monómero/solvente a ser evaluadas y luego de dos evacuaciones se selló el tubo en una línea de vacío (ver figura 3.2.1).



Figura 3.2.1: Imagen de la línea de vacío empleada para realizar reacciones en vacío.

Además se estudió la reacción de homopolimerización bajo calentamiento clásico. En este caso, el tubo de reacción sellado en la línea de vacío se colocó en un baño termostático (mgw Lauda) a 70 °C durante 7 minutos.

En todos los casos, la reacción se detuvo por enfriamiento y agregado de 5 ml de metanol (Merck), con el fin de solubilizar el posible monómero sin reaccionar. Se dejó en heladera durante 24 hs y se descartó el sobrenadante, realizando posteriormente el secado del producto precipitado en tambor de vacío. El polímero sintetizado se purificó por disolución con agitación magnética en 10 ml de cloroformo (Anedra), se colocó en una ampolla de decantación y se re-precipitó sobre 30 ml de metanol con agitación magnética. Se centrifugó y finalmente el polímero se secó hasta peso constante en tambor de vacío. El esquema 3.2.2 muestra la reacción de homopolimerización llevada a cabo:



Esquema 3.2.2: Síntesis de poliacrilato de p-nitrobencilo.

La caracterización de los polímeros se realizó mediante espectroscopia IR, para lo cual se realizó una solución del PANB en cloroformo y la misma se dejó evaporar sobre una pastilla de NaCl obteniéndose una película. La identificación se efectuó mediante espectroscopia de RMN. La conversión se calculó gravimétricamente de la siguiente manera:

$$\% \text{ Conversión} = (\text{masa del polímero} \times 100) / \text{masa de monómero}.$$

Los pesos moleculares promedio en peso (M_w), los pesos moleculares promedio en número (M_n) y los índices de polidispersidad (M_w/M_n) de las muestras sintetizadas fueron determinados por cromatografía de exclusión molecular, técnica descrita en la sección 2.4.2., utilizando cloroformo (Carlo Erba) como solvente de elusión. En este caso se utilizó el detector de UV para registrar la salida de la muestra ya que la misma absorbe a 254 nm por la presencia de los grupos aromáticos. La calibración se realizó con estándares de poliestireno utilizando triclorobenceno como estándar interno.

✓ Análisis de Reacciones de Transferencia de Cadena

Debido a que bajo todas las variables experimentales estudiadas siempre se obtuvo un bajo peso molecular, es posible que algún tipo de reacción de transferencia de cadena pudiera ser competitiva con la reacción de propagación de la cadena. Para corroborar esta hipótesis se evaluó la constante de transferencia al monómero, analizando la variación en el grado de polimerización con la concentración de monómero, teniendo en cuenta que la reacción de transferencia de cadena al monómero sería la más probable, ya que las conversiones de reacción en todos los casos no superaron el 10 %, de manera tal que el monómero casi no ha sido consumido. Las ecuaciones que responden a esta situación se detallarán a continuación en la sección de resultados y discusión. Para evaluar dicha constante de transferencia de cadena se realizaron varias síntesis de PANB, utilizando el método previamente descrito, a diferentes concentraciones de monómero (variación en el % p/v).

Este tipo de reacciones de transferencia de cadena fueron estudiadas experimentalmente y corroboradas mediante cálculos teóricos.

El análisis computacional consistió en investigar el espacio conformacional de las especies en juego utilizando un algoritmo genético mediante el programa Balloon⁽⁵¹⁾. Los conformeros obtenidos fueron optimizados utilizando el método semiempírico PM6 con el programa MOPAC2009⁽⁵²⁾. El conformero de menor energía de cada especie se optimizó posteriormente utilizando herramientas de la teoría del funcional de la densidad tal como se aplica en el paquete Gaussian 03⁽⁵³⁾. La optimización se realizó mediante el funcional híbrido B3LYP⁽⁵⁴⁾. Por último, se realizó un análisis vibracional con el mismo nivel de cálculo a todas las geometrías optimizadas, con el fin de verificar que sean mínimos locales en la superficie de energía potencial de las moléculas y además obtener información termodinámica.

✓ Propiedades Ópticas

Dado que la estructura del PANB sólo difiere del PAB en que posee un grupo nitro (-NO₂) en posición *para*, se evaluó, mediante espectroscopia UV, el efecto de la polaridad del solvente sobre ambos cromóforos. Para lo cual se prepararon soluciones de PANB y PAB en los siguientes solventes (Merck): 1,4-dioxano (DX), cloroformo (Cl), acetato de etilo (AcEt), tetrahidrofurano (THF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMA) y acetonitrilo (AcN). La concentración de las soluciones de PANB fue de aproximadamente 0,5 mg/ml, mientras que para el PAB fueron necesarias concentraciones de dos órdenes de magnitud mayor para obtener absorbancias similares.

3.3. Resultados y Discusión

- Monómero

El rendimiento de la reacción de síntesis del acrilato de p-nitrobencilo fue del 60 %, este valor se encuentra dentro de lo esperado para una reacción de esterificación, ya que es conocida la reversibilidad de la misma. El control de pureza se realizó por medio del punto de fusión, obteniéndose un valor de Pf = 50-51 °C y por cromatografía en capa delgada (CCD), observándose sólo una mancha atribuida al compuesto sintetizado. De esta manera, se corroboró la pureza de la sustancia sintetizada, ya que el rango de fusión es de 1 °C y el valor de Pf obtenido es similar al reportado por otros autores⁽⁴⁶⁾.

La caracterización del acrilato de p-nitrobencilo se realizó mediante espectroscopia IR.

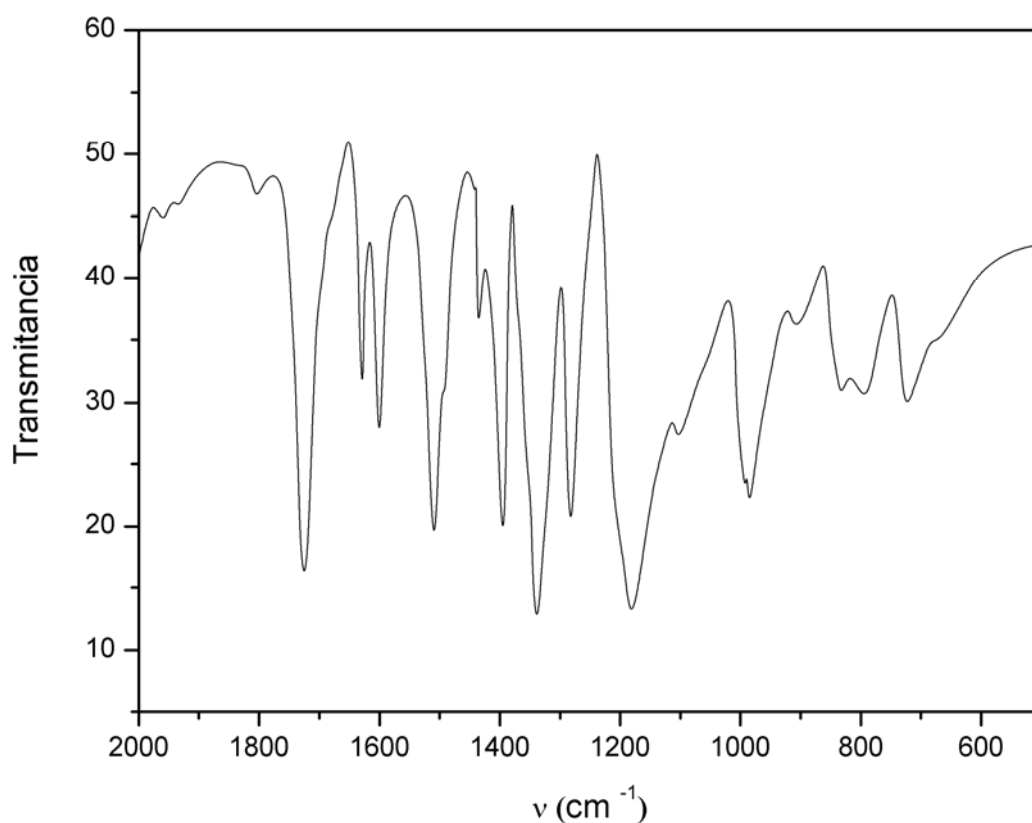


Figura 3.3.1: Espectro de IR del monómero sintetizado.

Las principales bandas encontradas son: (cm^{-1}) 1730 (C=O), 1635 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$), 1600 (C=C Aromático), 1280 y 1140 (acil-O-R), 740 (C-H Aromático) y 830 (C- NO_2).

La identificación del monómero se realizó por espectroscopia ^{13}C -RMN y ^1H -RMN, las siguientes figuras muestran ambos espectros:

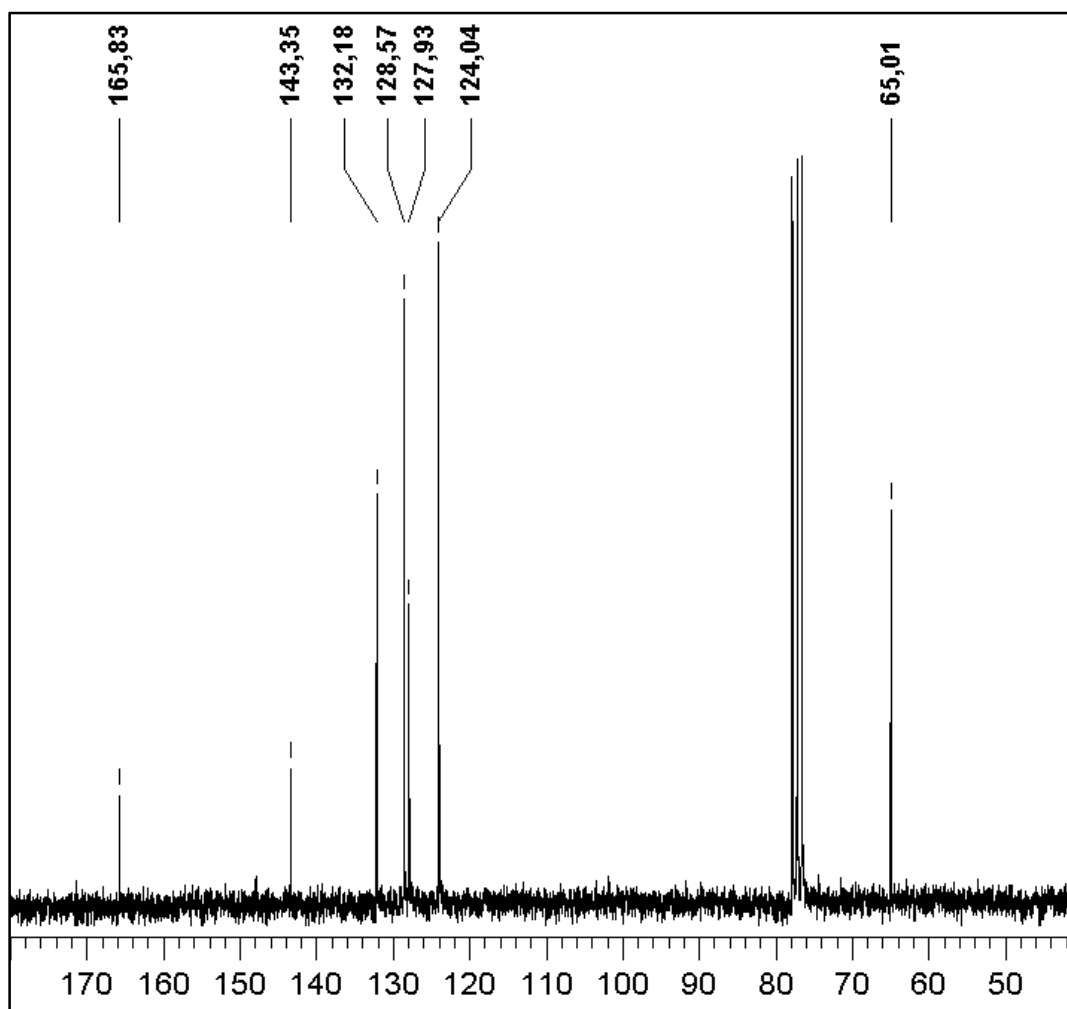


Figura 3.3.2: Espectro de ^{13}C -RMN de acrilato de p-nitrobencilo.

Encontrándose los siguientes desplazamientos; ^{13}C -RMN (δ_{C} , ppm): 168,83 (C=O); 143,35 (C-NO₂); 132,17 (CAr, α -CH₂); 128,57 (C=C); 127,93 y 124,04 (Ar); 65,01 (O-CH₂-Ar). ^1H -RMN (δ_{H} , ppm): 5,30 (-CH₂-bencílico); 5,85 (-CH₂-); 6,25 (>CH-); 6,60 (-CH₂-); 7,50-8,50 (aromáticos).

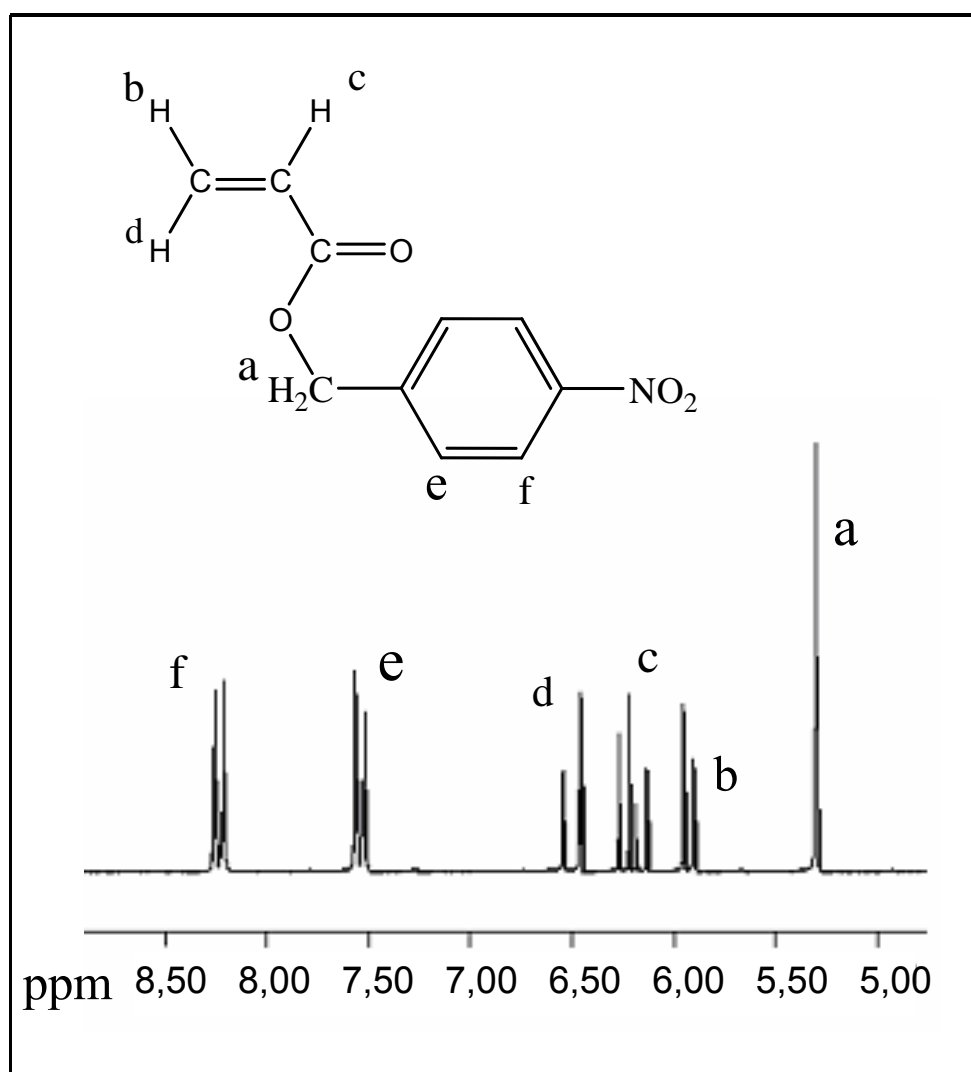


Figura 3.3.3: Espectro de ¹H-RMN de acrilato de p-nitrobencilo.

El siguiente análisis del espectro de ¹H-RMN confirma la estructura del monómero: los hidrógenos "a", aparecen como un singlete dado que no acoplan con ningún otro hidrogeno vecino, en cambio los hidrógenos "b" y "d" se observan como un doblete con dos constantes de acoplamiento $J = 10,31$ y $J = 1,56$ Hz, característico del acoplamiento cis y geminal respectivamente, el hidrogeno "c" también presenta dos constantes de acoplamiento: $J = 10,31$ y $J = 17,22$ correspondientes a los acoplamientos cis y trans respectivamente. Los hidrógenos aromáticos, "e" y "f", poseen el aspecto característico de una sustitución en para, donde los hidrógenos "f" se encuentran más desprotegidos por la presencia del grupo nitro.

- Polímeros

El monómero previamente sintetizado ha sido polimerizado bajo diferentes condiciones experimentales, las cuales se detallan junto a las características de los polímeros obtenidos en la siguiente tabla (donde Reac. son las diferentes reacciones llevadas a cabo, P es la potencia de microondas medida en Watt, t es el tiempo de reacción en minutos, at. es la atmosfera de reacción, Dx indica en que casos se utilizó dioxano como solvente y en que concentración, [I] es la concentración de iniciador utilizada, %C es el porcentaje de conversión, determinado gravimétricamente, M_w y M_w/M_n es el peso molecular promedio en peso y el índice de polidispersidad respectivamente, determinados por SEC):

Reac.	P (W)	t (min)	at.	Dx. (%p/v)	[I] (%p/p)	% C	$M_w \times 10^3$ (gr/mol)	M_w / M_n
1	140	7	N ₂	-	0,98 ^(a)	4,0	3,3	1,1
2	140	7	N ₂	-	0,98	21,2	2,3	2,1
3	140	6	N ₂	-	0,98	17,4	2,7	1,7
4	140	5	N ₂	-	0,98	14,0	3,3	1,6
5	140	4	N ₂	-	0,98	14,3	2,5	1,7
6	140	3	N ₂	-	0,98	11,0	3,2	1,7
7	140	4	N ₂	(42)	0,98	5,4	2,4	1,2
8	140	7	Vacío	(42)	0,70	8,8	5,6	1,7
9	210	7	Vacío	(42)	0,70	4,3	3,1	1,2
10	70 °C ^(b)	7	Vacío	-	0,98	1,3	4,2	1,1

(a) AIBN; (b) calentamiento clásico

Tabla 3.3.1: Condiciones experimentales de polimerización y caracterización de PANB. Iniciado por PB bajo condiciones de microondas.

Se evaluó el efecto de la naturaleza del iniciador a partir de dos compuestos diferentes, AIBN y PB. Al observar la conversión alcanzada en las reacciones 1 y 2, bajo las mismas condiciones experimentales, notamos que al utilizar peróxido de

benzoílo como iniciador, este valor fue mayor, mientras que el M_w en ambos casos fue comparable. Por esta razón, las restantes reacciones de polimerización se llevaron a cabo con PB.

En la tabla anterior se encuentra que los M_w del PANB no superan el valor de 5600 gr/mol; al comparar este resultado con los pesos moleculares obtenidos para el PAB, el cual hemos estudiado exhaustivamente en trabajos previos ⁽⁴⁸⁾ y es estructuralmente similar al polímero en estudio, se advierte que dicho valor es considerablemente menor, bajo similares condiciones experimentales. Estos resultados parecen indicar que existe algún impedimento para el crecimiento de la cadena macro-radical.

Cuando la reacción fue llevada a cabo utilizando dioxano como solvente, se observó una disminución en la conversión, aunque no fue apreciable la variación en el M_w (reacciones 5 y 7). La polimerización realizada en condiciones de vacío (en dioxano) produjo un pequeño aumento en la conversión de la reacción y duplicó el peso molecular (reacción 8), lo cual se debe a la ausencia total de O_2 que actúa como captador de radicales. El aumento de la energía de irradiación no produjo una mejora significativa en la conversión o en el M_w (reacción 9). Para analizar si este efecto era específico de la energía de microondas, se realizó una reacción bajo calentamiento clásico (reacción 10). La temperatura fue seleccionada de acuerdo a un examen preliminar de la misma en condiciones de microondas. Se observó un importante descenso de la tasa de conversión: 0,19 % de conversión / minuto bajo calentamiento térmico respecto a 3,03 % en condiciones de microondas. Esto pone en evidencia la eficiencia del empleo de energía de microondas en la reacción de polimerización estudiada.

Como se mencionó anteriormente, la caracterización e identificación de los polímeros sintetizados se realizó mediante técnicas espectroscópicas. La siguiente figura muestra el espectro de IR del PANB:

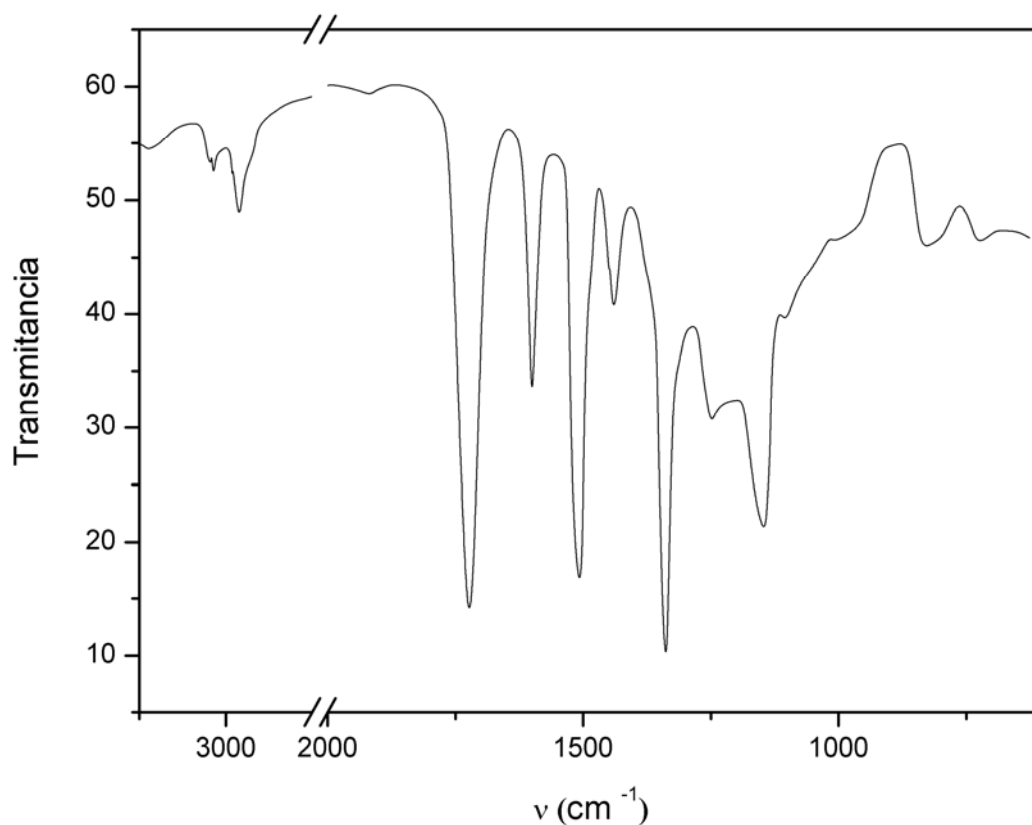


Figura 3.3.4: Espectro de IR del poliacrilato de p-nitrobencilo.

Las principales bandas características son: (cm^{-1}) 1730 (C=O), 1600 (C=C Aromático), 1280 y 1140 (acil-O-R). Además se corrobora la ausencia de la banda a 1635 correspondiente al estiramiento C=C, corroborando la ausencia de monómero. El espectro de ^{13}C -RMN se muestra a continuación:

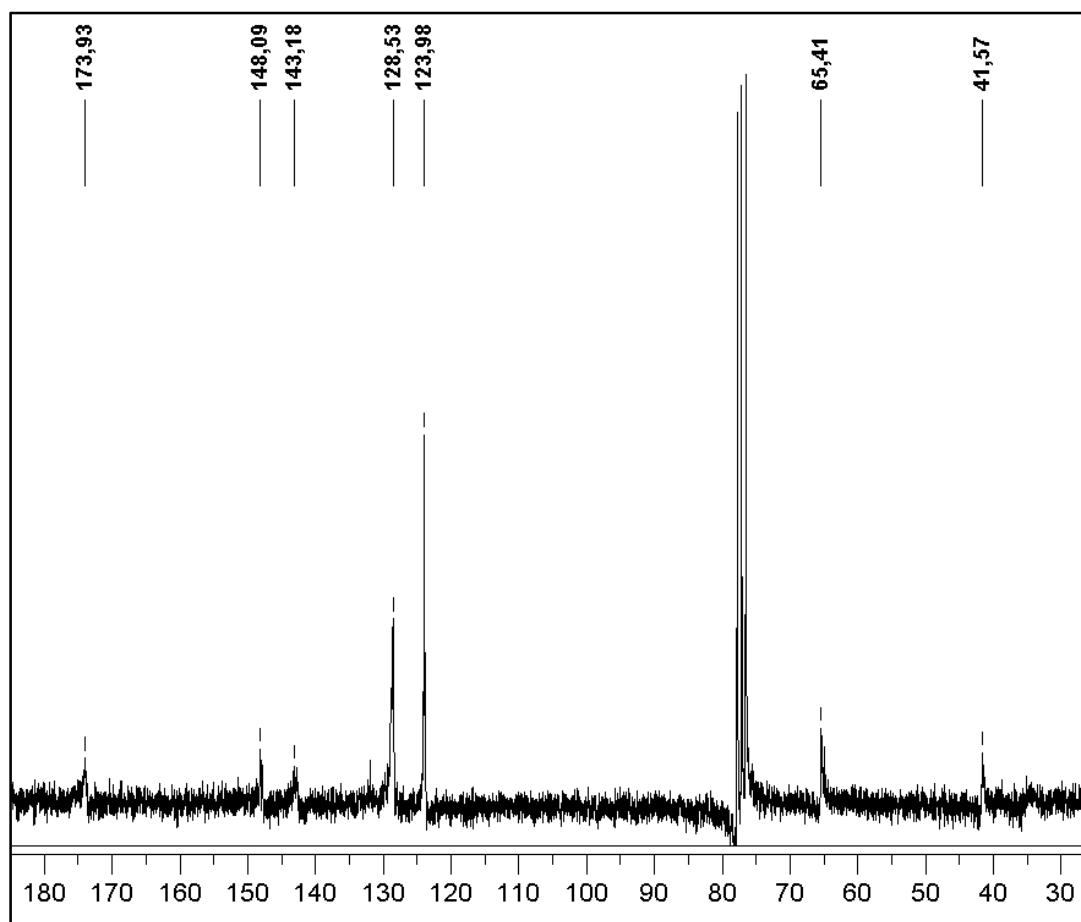


Figura 3.3.5: Espectro de ^{13}C -RMN de PANB.

Las asignaciones correspondientes a las señales observadas son: $\delta(\text{ppm})$ 173,93 (C=O); 148,09 (C-NO₂); 143,18 (C aromático α al metileno); 128,53 y 129,98 (C aromáticos); 65,41 (-CH₂- bencílico); 41,57 (-CH₂- de la cadena principal).

Como se detalló en la sección 2.4.1.3, es posible analizar la microestructura de la cadena polimérica mediante resonancia magnética nuclear ⁽⁵⁵⁾, para lo cual se registró el espectro de ^1H -RMN mostrado en la figura 3.3.6. Las principales bandas características son: $\delta(\text{ppm})$ 8,10 y 7,41 (H-Ar); 5,07 (H₂C-Ar); 2,73 (>CH-C=O), 2,35, 2,04 y 1,52 (-CH₂- cadena principal).

Dado que los hidrógenos afectados por la configuración espacial de la cadena polimérica son los metilenos de la cadena principal, se evaluó en detalle la zona del espectro de ^1H -RMN comprendida entre 1,52 y 2,35 ppm (mostrada en la figura 3.3.6); de modo de obtener información sobre la tacticidad del poliacrilato de p-nitrobencilo:

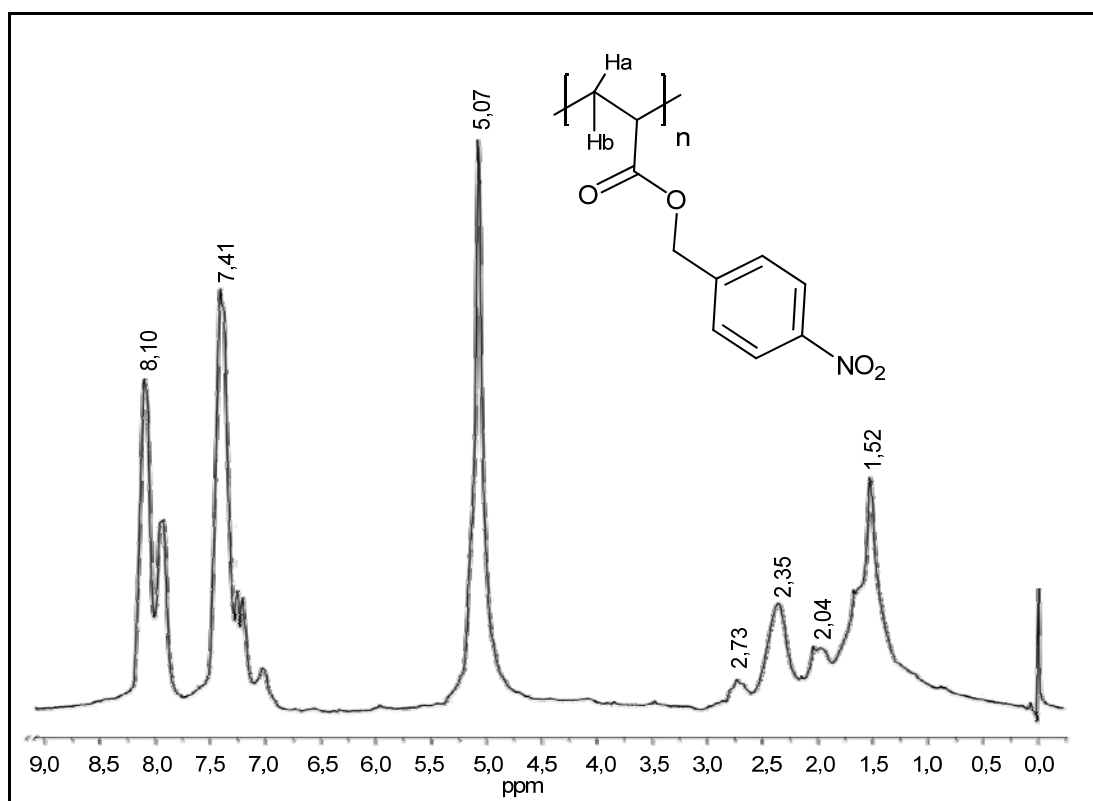
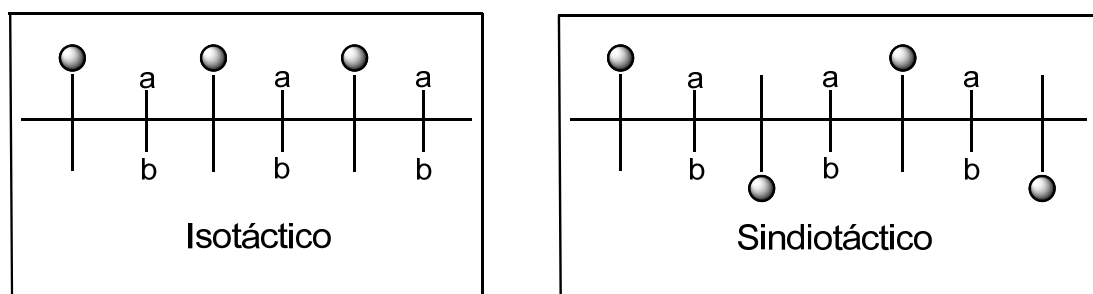


Figura 3.3.6: $^1\text{H-NMR}$ de poliacrilato de p-nitrobencilo.

En una estereoquímica sindiotáctica o isotáctica, los entornos químicos de los hidrógenos Ha y Hb son distintos. Para el primer caso, el entorno químico de Ha y Hb es el mismo, por lo que ambos hidrógenos tendrán igual desplazamiento químico, en cambio en la estructura isotáctica los hidrógenos Ha y Hb no se encuentran en el mismo entorno químico y aparecerán a dos desplazamientos distintos, como se grafica en el siguiente esquema:



Esquema 3.3.1: Entorno químico de Ha y Hb en una estereoquímica sindiotáctica e isotáctica.

Bajo este concepto y basándonos en el trabajo de Porter y colaboradores ⁽⁵⁶⁾, fue posible calcular el porcentaje de tacticidad del polímero, de la siguiente manera:

$\delta(\text{ppm})$	Asignación	Integración
2,35	Ha	0,32
1,97	Hsindiotáctico	0,18
1,52	Hb	0,83

Tabla 3.3.2: Integración de los hidrógenos afectados por la estereoquímica de la cadena polimérica.

$$\Sigma \text{integración H} = 0,32 + 0,18 + 0,83 = 1,33$$

$$\% S = 0,18 / 1,33 * 100 = 13,5$$

$$\% I = (0,32 + 0,83) / 1,33 * 100 = 86,5$$

De estos cálculos se desprende que el polímero es predominantemente isotáctico, lo que parece indicar cierta estereoespecificidad de la reacción bajo condiciones de microondas. Resultados similares fueron encontrados para otro acrilato ⁽⁴⁸⁾.

- Análisis de la reacción de Transferencia de cadena

Debido a que el M_w de los polímeros siempre fue bajo, independientemente de las variables experimentales estudiadas, es posible que algún tipo de reacción de transferencia de cadena compita con la reacción de propagación de la cadena polimérica (homopolimerización). Para probar esta hipótesis fue necesario determinar el valor de la constante de transferencia de cadena al monómero, constante que se relaciona con los parámetros de polimerización por medio de la siguiente ecuación ⁽²⁶⁾:

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2} \frac{1}{[M]^2} + C_M \quad \text{Ec. 3.3.1}$$

donde DP_n es el grado de polimerización promedio en número, k_t y k_p son las constantes de velocidad específica para las etapas de terminación y propagación, respectivamente, R_p es la velocidad de polimerización, $[M]$ es la

concentración inicial de monómero y C_M es la constante de transferencia de cadena al monómero.

Con el fin de estimar experimentalmente el valor de C_M , diferentes polímeros fueron sintetizados variando la concentración inicial de monómero y manteniendo la conversión $< 10\%$. La figura 3.3.7 muestra los datos obtenidos aplicando la Ec. 3.3.1, a partir de la cual se determinó el valor de C_M : $0,070 \pm 0,003$ ($r = 0,96$, $n = 5$, $p < 0,01$). Este valor es varios órdenes de magnitud mayor que otros previamente reportados en la literatura para distintos monómeros acrílicos: $0,955 \times 10^{-4}$ y $0,332 \times 10^{-4}$ para acrilato de bencilo y acrilato de etilo, respectivamente ⁽⁵⁶⁾. Estos resultados resaltan la importancia de la reacción de transferencia de cadena como un mecanismo de terminación del crecimiento del macro-radical y permiten explicar los bajos valores de M_w encontrados bajo todas las condiciones experimentales ensayadas (ver tabla 3.3.1).

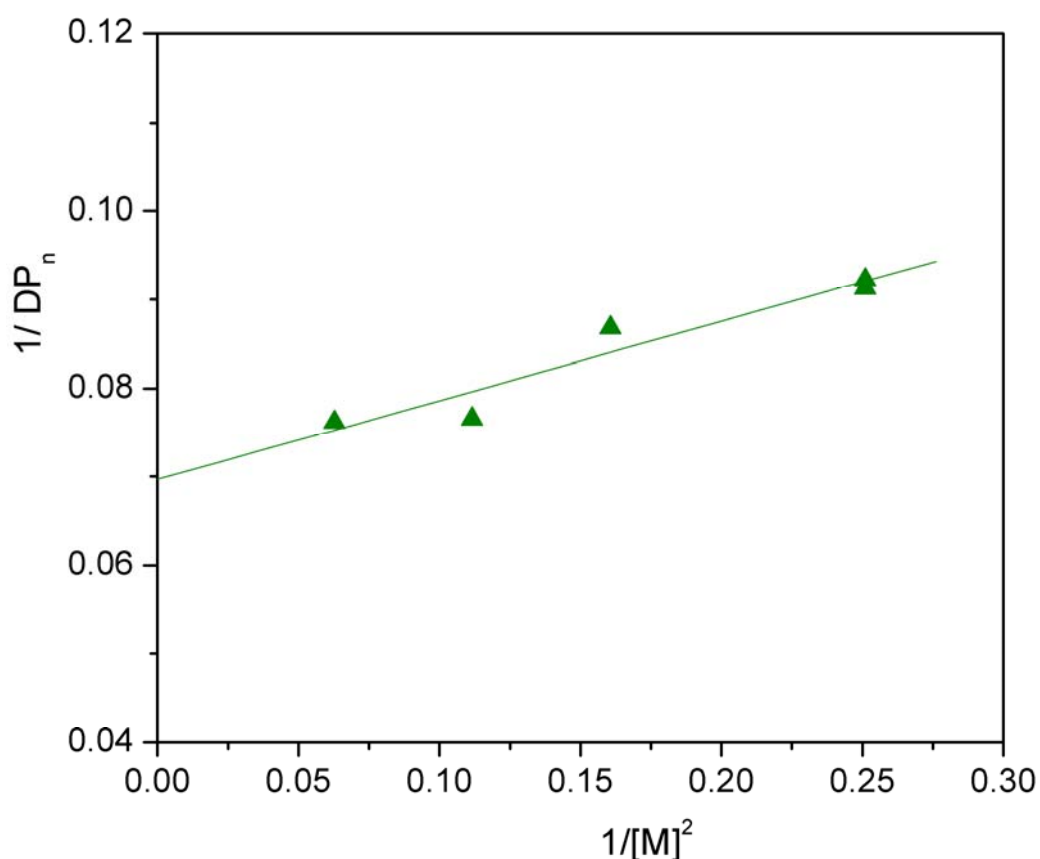


Figura 3.3.7: Evaluación de la constante de transferencia de cadena al monómero de acuerdo a la Ec. 3.3.1. Condiciones experimentales: $P = 140\text{ W}$, $t = 10\text{ min}$; $[PB] = 0,1\text{ \%p/p}$.

Con el fin de clarificar esta observación experimental, se analizó mediante cálculos computacionales la probabilidad de que ocurra una reacción de transferencia de cadena en competencia a la reacción de homopolimerización. Este análisis se realizó en comparación con la homopolimerización del AB debido a las grandes diferencias observadas en los pesos moleculares.

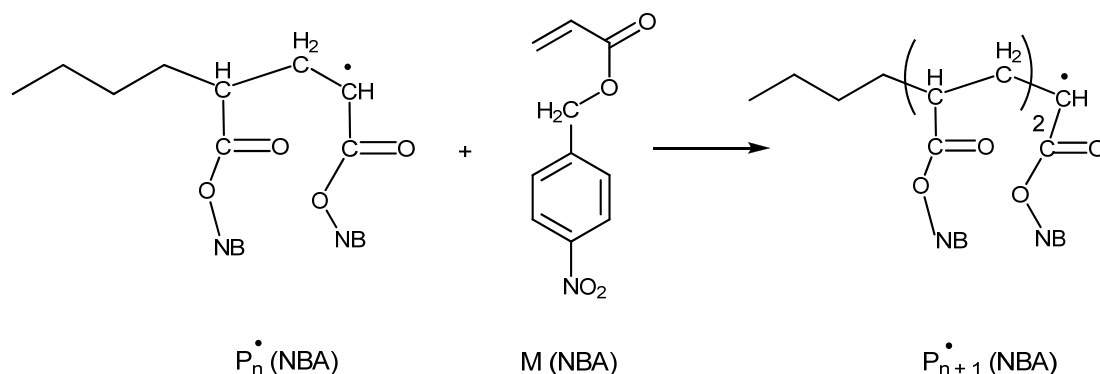
Se calcularon las entalpías de las reacciones de homopolimerización y de transferencia de cadena para ambos monómeros de la siguiente manera:

$$\Delta H_{\text{Homop}} = H(P_{n+1}^{\bullet}) - H(P_n^{\bullet}) - H(M) \quad \text{Ec. 3.3.2}$$

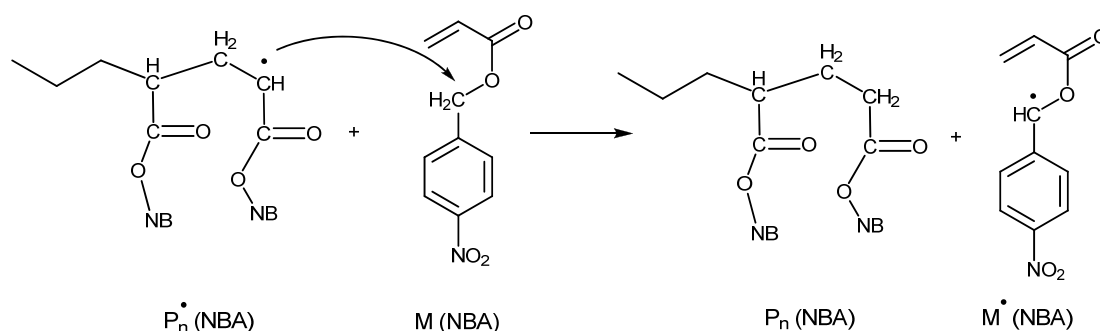
$$\Delta H_{\text{Transf}} = H(P_n) + H(M^{\bullet}) - H(P_n^{\bullet}) - H(M) \quad \text{Ec. 3.3.3}$$

donde $H(P_{n+1}^{\bullet})$, $H(P_n^{\bullet})$, $H(M)$, $H(P_n)$ y $H(M^{\bullet})$ son las entalpías correspondientes al macro-radical con $n+1$ unidades, macro-radical con n unidades, monómero, polímero con n unidades repetitivas y radical obtenido por transferencia de cadena, respectivamente. El esquema 3.3.2 muestra estas asignaciones y las reacciones de propagación y de transferencia de cadena al hidrógeno bencílico del monómero. La reacción de transferencia de cadena al monómero se plantea al hidrógeno bencílico dado que el radical formado es particularmente estable por resonancia. Si bien en ambos monómeros, ANB y AB, es factible la formación de un radical bencílico, para el primer caso esta estabilidad será mayor dado a que posee un sustituyente atractor de electrones ($-\text{NO}_2$).

a) Reacción de Propagación (Homopolimerización)



b) Reacción de Transferencia de Cadena



Esquema 3.3.2: Reacciones de propagación y transferencia de cadena al monómero, donde NB es: $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-p\text{-NO}_2$

En la realización de los cálculos computacionales, el macro-radical P_n^\bullet fue estimado mediante una única unidad repetitiva con un grupo metilo en lugar del grupo metileno⁽⁵⁷⁾. Esta aproximación no altera significativamente los resultados y es necesaria debido al costo computacional requerido para aplicar la teoría del funcional de la densidad a sistemas grandes, es decir a sistemas de varios átomos, como es el caso de las macromoléculas. Los resultados de la tabla 3.3.3 ponen en evidencia que para el caso de ANB, la reacción de transferencia de cadena se ve favorecida termodinámicamente con respecto a la reacción de propagación. Por el contrario, para el caso de AB se encontró que la menor entalpía corresponde a la reacción de propagación del macro-radical, lo cual concuerda con los resultados experimentales.

ΔH (Kcal/mol)	AB	ANB
Propagación	-9,67	-14,06
Transf. de cadena	-7,91	-18,32

Tabla 3.3.3: Entalpías de la reacción de propagación y de la transferencia de cadena para el acrilato de bencilo (AB) y el acrilato de p-nitrobencilo (ANB).

- Propiedades ópticas

Otro de los aspectos estudiados de los polímeros sintetizados fueron sus propiedades ópticas, para lo cual se analizó el efecto solvatocrómico de distintas soluciones poliméricas variando la polaridad del solvente empleado.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la estructura de la unidad repetitiva sobre la absorbancia del polímero se realizó el espectro UV del poliacrilato de p-nitrobencilo y se comparó con el obtenido para el poliacrilato de bencilo en solución de cloroformo. En la figura 3.3.8 se observa un pequeño corrimiento del máximo de absorbancia, de 256 a 264 nm desde PAB al PANB, dando lugar a un moderado efecto batocrómico. Esto se atribuye a la mayor conjugación de la unidad repetitiva del PANB que contiene un grupo nitro y que caracteriza al cromóforo de la macromolécula. A fin de medir la absorbancia de ambos polímeros con la misma intensidad, fue utilizada una concentración dos órdenes de magnitud mayor para PAB con respecto al PANB, hecho que pone de manifiesto la mayor absorptividad del PANB.

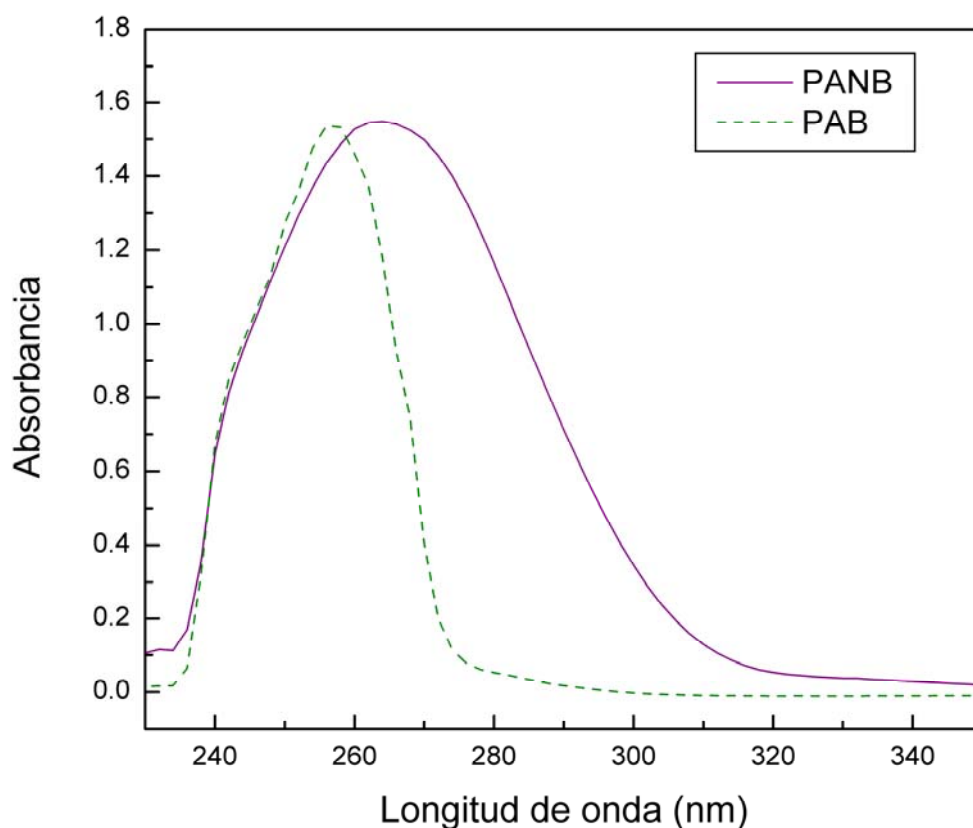


Figura 3.3.8: Comparación de la absorción en el UV entre PAB y PANB en solución de cloroformo.

Con el objetivo de analizar el comportamiento solvatocrómico, se midieron los espectros de absorción de PANB en siete solventes de distinta polaridad a temperatura ambiente. Se observó que al aumentar la polaridad del solvente, el máximo del pico de absorción se corre a mayor longitud de onda (ver figura 3.3.9). Este efecto batocrómico se produce cuando el momento dipolar del soluto en el estado fundamental es menor que en el estado excitado⁽⁵⁸⁾.

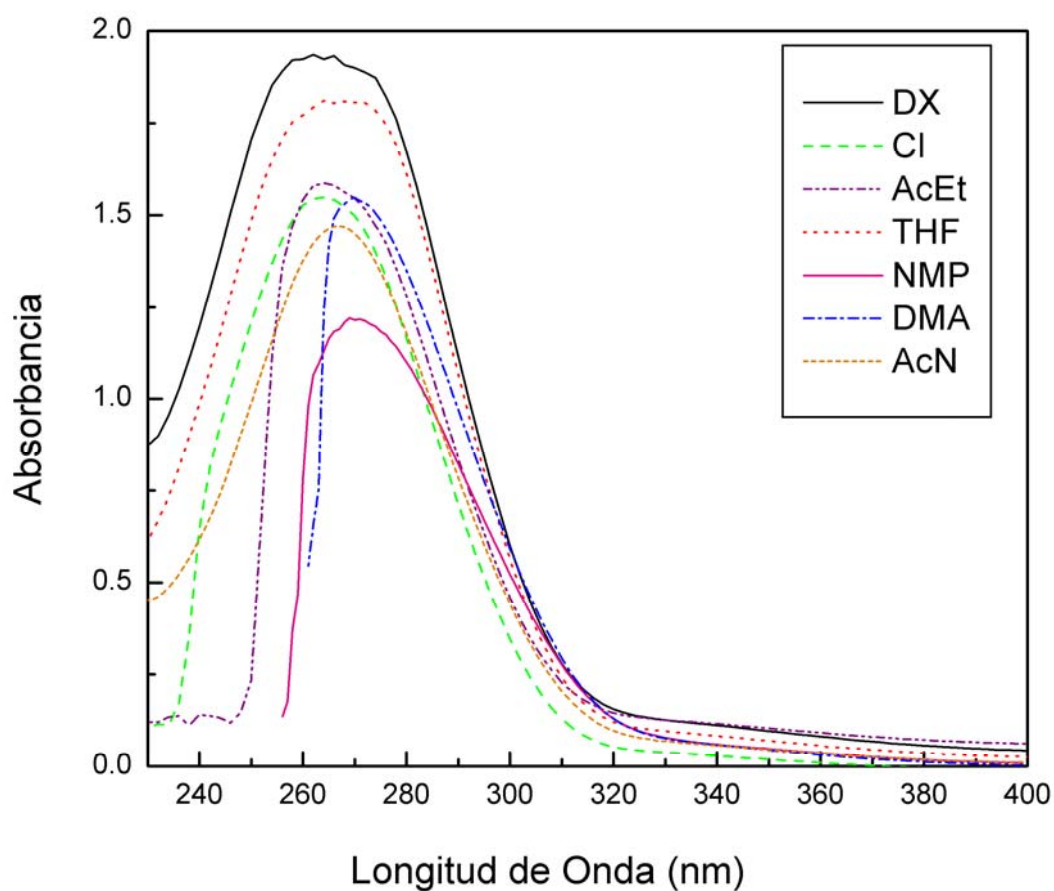


Figura 3.3.9: Espectro de absorción UV en solventes de distinta polaridad.

Con el fin de interpretar este comportamiento y evaluar las interacciones locales entre el soluto y el disolvente, se utilizó la forma simplificada de la relación lineal de energía de solvatación Kamlet-Taft⁽⁵⁹⁾:

$$XYZ = XYZ_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad \text{Ec. 3.3.4}$$

donde XYZ es la propiedad a correlacionar, en este caso, el número de onda de los máximos de absorción (ν_{\max}), XYZ_0 es la propiedad relacionada con un proceso estándar, π^* es el término dipolaridad/polarizabilidad, δ representa un término de corrección de polarizabilidad, α es la capacidad para donar enlaces de hidrógeno (DEH) y β es la capacidad de aceptar enlaces de hidrógeno (AEH). El coeficiente de δ (el término d) es cero para todos los espectros electrónicos que se desplazan batocromicamente con el aumento de la polaridad del solvente, como en nuestro caso⁽⁵⁹⁾.

Los parámetros solvatocrómico π^* , α y β para el análisis de correlación múltiple fueron obtenidos de las referencias (59; 60); los mismos se muestran en la siguiente tabla:

Solvente	ν_{\max} (10^3 cm^{-1})	π^*	α	β
1,4-Dioxano	38,17	0,55	0,00	0,37
Cloroformo	37,88	0,58	0,44	0,00
AcEt	37,88	0,55	0,00	0,45
THF	37,88	0,58	0,00	0,55
NMP	36,76	0,92	0,00	0,77
DMA	37,04	0,88	0,00	0,76
Acetonitrilo	37,45	0,75	0,19	0,31

Tabla 3.3.4: Máximo de absorción en el UV de PANB en diferentes solventes y sus parámetros solvatocrómicos.

Los resultados muestran que el efecto del solvente sobre el número de onda de los máximos de absorción puede ser correlacionado con la siguiente expresión:

$$\nu_{\max} (10^3 \text{ cm}^{-1}) = 39,711 - 2,293 \pi^* - 1,153 \alpha - 0,983 \beta \quad \text{Ec. 3.3.5}$$

$$n = 7 \quad r = 0,988 \quad SD = 0,115 \quad F = 0,007$$

donde n es el número de solventes analizados, r es el coeficiente de correlación, SD es la desviación estándar y F es el valor significativo. La influencia del parámetro π^* sobre el corrimiento batocrómico del ν_{\max} del PANB es más importante que los otros dos términos (α y β), lo que indica que las interacciones soluto-solvente dipolo-dipolo se producen preferentemente en el estado excitado del PANB. El signo negativo del coeficiente a sugiere un aumento de la capacidad del solvente a formar por donación puentes de hidrógeno (DEH), además induce un corrimiento hacia el rojo del ν_{\max} como consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno soluto-solvente entre el carbonilo o el oxígeno del grupo nitro y el sitio DEH del solvente.

Por otra parte al comparar los valores de los coeficientes a (1,153) y b (0,983), el primero es algo mayor para la relación calculada, lo cual indica que el soluto posee mayor capacidad para donar puentes de hidrógeno que su capacidad para aceptarlos a través de los heteroátomos.

Como vimos en la sección 2.4.1.1, un pequeño efecto batocrómico (corrimiento a mayores longitudes de onda), se observa a medida que aumenta la polaridad del solvente, dado que el mismo estabiliza los estados electrónicos excitados, resultando por lo tanto en un cambio en la barrera de energía entre los niveles involucrados en la transición.

3.4. Conclusiones Parciales

El comportamiento de polimerización del PANB iniciado por PB con energía de microondas se estudio de forma sistemática, el cual muestra una mejora significativa en la velocidad de reacción respecto de las condiciones térmicas. La característica más sobresaliente de este monómero es la lenta cinética de polimerización y el bajo peso molecular promedio, en comparación con el comportamiento observado para el AB. Se demostró experimental y teóricamente que este comportamiento es consecuencia de la reacción de transferencia de cadena al monómero, lo que sugiere que la presencia del grupo nitro juega un papel importante en la estabilización de los radicales bencílicos generados por dichas reacciones.

Respecto a la configuración del polímero se determinó que si bien el producto es atáctico, tiene mayor tendencia a la isotacticidad, indicando cierta

estereoespecificidad del mecanismo de polimerización bajo condiciones de microondas.

Las propiedades ópticas del PANB fueron estudiadas en diferentes solventes que muestran el efecto solvatocrómico, el cual puede ser cuantitativamente expresado por medio de la relación lineal de la energía de solvatación utilizando los parámetros empíricos de Kamlet-Taft. El análisis evidenció que las interacciones dipolares soluto-solvente son mayormente responsables del cambio observado en el ν_{\max} . Estos resultados implican que la introducción del grupo cromóforo nitro como sustituyente en el anillo aromático de la unidad monomérica aumenta la absorptividad de los polímeros y realza sus propiedades ópticas útiles en futuras aplicaciones.

Capítulo 4

Homopolimerización de Acrilato de 2-etilhexilo

4. Homopolimerización de Acrilato de 2-etilhexilo.

4.1. Introducción

Los adhesivos sensibles a la presión son materiales viscoelásticos que se adhieren a distintos sustratos mediante la aplicación de una ligera presión en períodos cortos de tiempo. Los monómeros normalmente empleados para obtener este tipo de materiales son acrílicos, entre ellos se encuentran los acrilatos de n-butilo (AB) y de 2-etilhexilo (A2EH). Su utilización se debe a que polimerizan fácilmente generando polímeros de altos pesos moleculares y con buenas propiedades adhesivas ⁽⁶¹⁾. Se conoce que el poliacrilato de 2-etilhexilo posee muy buenas propiedades como adhesivo sensible a la presión. Shojaei y colaboradores han empleado copolímeros de A2EH y ácido acrílico como mucoadhesivo oral, encontrando que el copolímero con relación molar 1:1 de ambos monómeros exhibe las mejores propiedades bioadhesivas ⁽⁶²⁾.

Debido a este tipo de aplicaciones la síntesis de homo y copolímeros de A2EH ha sido ampliamente estudiada. En 1990 Mrkvicková y colaboradores sintetizaron PA2EH mediante polimerización aniónica empleando tolueno como solvente y terbutóxido de litio como iniciador ⁽⁶³⁾. Takács estudió la cinética de polimerización radical de A2EH en solución de ciclohexano iniciada con pulsos de radiación con energía entre 4 y 10 MeV ⁽⁶⁴⁾. Otros métodos y mecanismos de polimerización fueron empleados con el fin de sintetizar PA2EH, tales como: polimerización radical por transferencia de átomo ⁽⁶⁵⁾, polimerizaciones en solución con iniciadores radicalarios ^(66; 67), adición reversible por transferencia de fragmento ⁽¹⁷⁾, entre otras. Estas investigaciones permitieron conocer el comportamiento de polimerización del A2EH bajo diferentes condiciones experimentales.

En el presente capítulo se detalla el comportamiento de homopolimerización del acrilato de 2-etilhexilo bajo condiciones de microondas. Además se estudió comparativamente su polimerización bajo calentamiento clásico con el objetivo de poner en evidencia las diferencias más significativas al emplear energía de microondas como método de calentamiento. Asimismo se describe el comportamiento en solución de los polímeros sintetizados mediante viscosidad capilar y rotacional.

4.2. Parte Experimental

✓ Monómero

El acrilato de 2-etilhexilo fue comercialmente adquirido (Diransa). Antes de su utilización se purificó con el fin de eliminar el posible inhibidor de polimerización presente en los monómeros comerciales. Para tal fin se realizaron los siguientes pasos experimentales: en una ampolla de decantación se colocaron 250ml de monómero los cuales se lavaron con 3 porciones de 30ml de NaOH (reactivo puro, Carlo Erba) al 2 % p/v y luego nuevamente con tres porciones de 30ml de agua destilada hasta PH=7. La fracción orgánica se secó con desecante CaCl₂ (Anedra). Una vez filtrado el desecante se realizó una capa delgada (CCD) utilizando cloroformo (Anedra) como solvente de elusión, de modo de corroborar la eficiencia del lavado. Posteriormente el A2EH se purificó por destilación a presión reducida en un balón de dos bocas, en una de las cuales se burbujeó N₂ como regulador de la ebullición. La pureza del mismo se controló mediante índice de refracción, utilizando refractómetro de Abbe para su determinación. El monómero se caracterizó por espectroscopia IR.

✓ Homopolimerización (Microondas y Térmica)

La cinética de homopolimerización del A2EH fue estudiada a diferentes potencias y tiempos de reacción utilizando un horno de microondas (Zenith ZVP-2819). La polimerización se llevó a cabo mediante un mecanismo radicalario, por lo que se utilizó peróxido de benzoílo (PB) y 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciadores. La síntesis se realizó en ausencia de solvente, por lo que el método de polimerización empleado fue en masa (monómero mas iniciador). Con el fin de estudiar el comportamiento de homopolimerización del A2EH bajo energía de microondas se colocó la cantidad de iniciador previamente calculada, de modo de estudiar el efecto de la concentración de iniciador: 60, 40 y 20 mM (29,0; 19,4 o 9,7 mg, respectivamente) y 2 ml de monómero en un erlenmeyer de 25 ml adaptando en el estándar un septum. Se purgó con nitrógeno en baño de hielo durante media hora por medio de una jeringa hipodérmica, ya que es esencial trabajar bajo atmósfera inerte para obtener resultados reproducibles.

Una vez que el erlenmeyer conteniendo la muestra alcanzó la temperatura ambiente se colocó en el centro de un horno microondas, se irradió a diferentes potencias (70 y 140 W) y a distintos tiempos (entre 1 y 5 minutos).

Se detuvo la polimerización por enfriamiento y agregado de 5 ml de metanol. Se dejó en heladera durante 24 hs y se descartó el sobrenadante realizando posteriormente el secado del producto precipitado.

Con el objetivo de estudiar el efecto de las distintas atmósferas de reacción (N_2 y vacío), se realizó la homopolimerización del A2EH en tubos sellados al vacío como se describió para el caso de PANB. Además se estudió la reacción de homopolimerización bajo calentamiento clásico, en este caso el tubo de reacción sellado en la línea de vacío se colocó en un baño termostático a 70 °C durante 7 minutos.

En todos los casos los polímeros se purificaron por disolución con agitación magnética en 15 ml de tolueno (Anedra, purificado por destilación) y se reprecipitaron sobre 50 ml de metanol (Merck). Posteriormente, se centrifugó la mezcla metanol/polímero y se descartó el sobrenadante, el polímero precipitado se secó en tambor de vacío hasta peso constante.

La caracterización de los polímeros se realizó mediante espectroscopia IR y su identificación por RMN.

La conversión de la reacción se calculó gravimétricamente de la siguiente manera:

$$\% \text{ Conversión} = (\text{masa del polímero} / \text{masa de monómero}) \times 100$$

Los polímeros sintetizados se caracterizaron macromolecularmente mediante cromatografía de exclusión molecular (obteniéndose: (M_w) , (M_n) y (M_w/M_n)), utilizando cloroformo (Carlo Erba) como solvente de elusión. En este caso el detector utilizado fue el de Infrarrojo dado que las muestras presentan el grupo carbonilo de la función ester que posee absorción a una frecuencia de estiramiento a 5,75 μm . La calibración se realizó con estándares de polimetacrilato de metilo (Polyscience) utilizando acetato de etilo como estándar interno.

✓ Viscosidad Capilar

Con el objetivo de determinar el peso molecular promedio viscosimétrico se determinó la viscosidad de una muestra de PA2EH sintetizada bajo condiciones de microondas. Para lo cual se realizaron medidas viscosimétricas empleando un

viscosímetro capilar tipo Ostwald de 0,3 mm de radio a 25 °C a un gradiente de 1040 s^{-1} (Ec. 2.4.4.1.6).

Estas medidas se realizaron partiendo de una solución madre de una muestra representativa de PA2EH en tetrahidrofurano (-UVE- 2,54 mg/ml) la cual se dejó con agitación mecánica durante 24 horas y luego se realizaron disoluciones de la misma: 2,38; 2,19; 1,62 y 1,18 mg/ml, de modo que $0,3 < \eta_{sp} < 0,8$.

✓ Viscosidad Rotacional

El comportamiento reológico del PA2EH fue estudiado mediante viscosidad rotacional para lo cual se preparó una solución madre de PA2EH en tolueno (-Anedra- 37,7 mg/ml), se la dejó en agitación mecánica durante 24 hs y luego se preparó una dilución de la misma (21,1 mg/ml) con el objetivo de estudiar el efecto de la concentración y la temperatura sobre la viscosidad de la solución. Estas medidas se realizaron entre 15-25 °C, aplicando una velocidad de corte (gradiente) entre 400 y 5200 s^{-1} . Se utilizó un Rotovisco Haake RV2 con control de temperatura, como se detalló en la sección 2.4.4.2.

Con el objetivo de analizar el comportamiento reológico de la solución de PA2EH a menor velocidad de corte, se preparó una solución del polímero en tolueno (-Anedra- 36,3 mg/ml), los ensayos reológicos se realizaron a una temperatura de 25 °C. El comportamiento de flujo en estado estacionario (viscosidad (η) versus velocidad de corte ($\dot{\gamma}$)) y las medidas reológicas dinámicas se estudiaron en un reómetro de esfuerzo controlado Haake RS150 (sección 2.4.4.2). En el segundo caso se varió la frecuencia entre 0,03 - 100.0 Hz manteniendo un esfuerzo de 1 Pa.

4.3. Resultados y Discusión

- Monómero

El acrilato de 2-etilhexilo fue purificado por destilación fraccionada y caracterizado mediante IR para su utilización.

Previo a la destilación se realizaron lavados con NaOH y agua con el fin de eliminar el inhibidor de polimerización, este proceso se siguió mediante capa delgada (CCD) como se ilustra a continuación:



Esquema 4.3.1: Cromatografía en capa delgada de A2EH, 1) antes de los lavados; 2) luego de los lavados.

Las relaciones de frente (R_f) indicadas en la CCD corresponden al inhibidor, hidroquinona ($R_f = 0$) presente en el monómero antes del lavado y al monómero ($R_f = 0,75$). El inhibidor presenta el menor valor de R_f debido a que su polaridad es mayor a la del acrilato de 2-etilhexilo. La pureza del monómero se controló por medio del índice de refracción, obteniéndose un valor de $n_D^{20} = 1,434$ mientras que el valor de bibliografía es $n_D^{20} = 1,436$ ⁽⁶⁸⁾. El monómero purificado se caracterizó mediante espectroscopia de IR, cuyo espectro se presenta a continuación:

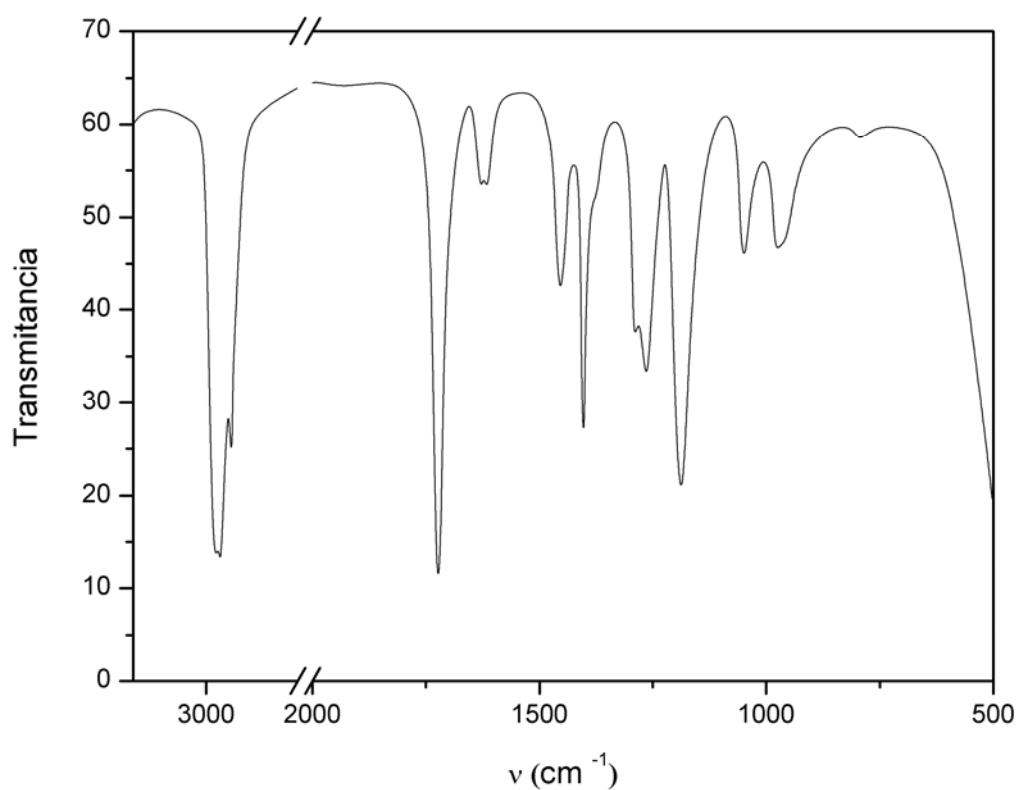
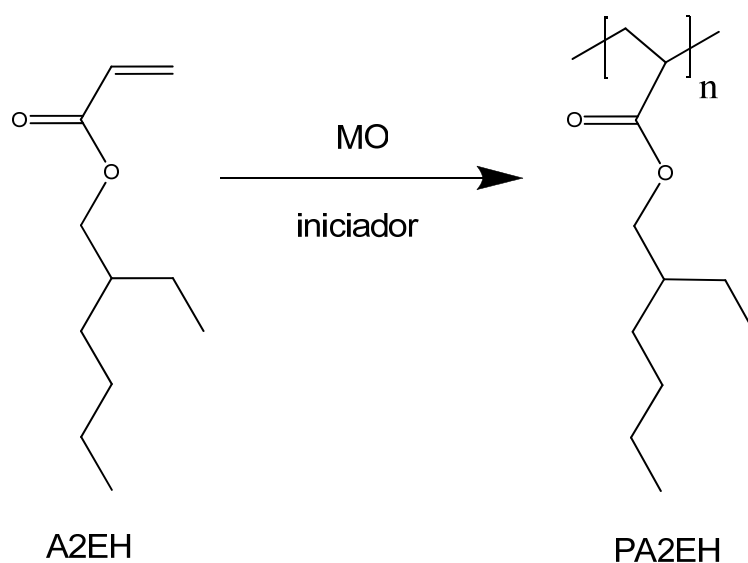


Figura 4.3.1: Espectro de IR de acrilato de 2-etilhexilo (A2EH).

Las principales bandas encontradas son: (cm^{-1}) 2930 y 2885 (C-H alifáticos), 1728 (C=O), 1640 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$), 1298 y 1270 (C-O simétrico y asimétrico).

- Polímero

El siguiente esquema muestra la reacción de homopolimerización llevada a cabo bajo condiciones de microondas (MO):



Esquema 4.3.2: Polimerización de acrilato de 2-etilhexilo bajo energía de microondas (MO).

Con el fin de estudiar la cinética de polimerización del A2EH bajo condiciones de microondas, se realizaron los siguientes ensayos de polimerización utilizando peróxido de benzoilo como iniciador. En la siguiente tabla se presenta el porcentaje de conversión (%C), el peso molecular promedio en peso (M_w) y los índices de polidispersidad M_w / M_n , para cada condición de reacción.

Polímero	P (W)	t (min)	[I] (mM)	% C	$M_w \times 10^4$ (gr/mol)	M_w / M_n
1	140	5,0	40	83,4	-	_(a)
2	140	4,0	40	74,0	-	-
3	140	3,0	40	67,2	-	-
4	140	2,0	40	61,2	45,6	22,5
5	140	1,0	40	18,3	65,0	11,9
6	140	1,0	20	8,2	70,0	8,9
7	70	5,0	40	72,3	44,9	23,4
8	70	4,0	40	28,0	87,0	8,3
9	70	3,0	40	23,4	76,4	9,8
10	70	2,0	40	2,6	104,0	10,4
11	70	1,0	40	0,7	144,0	26,2
12	70	4,0	20	21,7	100,8	4,4
13	70	4,0	60	83,8	-	_(c)
14	70	3,0	60	48,7	46,2	21,4
15	70	2,5 ^(b)	60	18,9	96,0	3,6

(a) dado que las polidispersidades entre 5 y 2 minutos a 140 W fueron muy altas (no mostrado), se decidió trabajar a otra potencia y/u otra concentración de iniciador.

(b) tiempos menores de reacción también se han ensayado pero no son suficiente para producir polimerización.

(c) no se determinó el M_w y M_w/M_n debido a que la muestra fue muy polidispersa.

Tabla 4.3.1: Condiciones experimentales de polimerización y caracterización de PA2EH bajo condiciones de microondas, utilizando PB como iniciador.

En la tabla anterior se observa que bajo todas las variables experimentales ensayadas (potencia, tiempo de polimerización, concentración de iniciador) los valores de pesos moleculares son siempre elevados ($M_w \geq 44.9 \times 10^4$). En cambio el índice de polidispersidad varía apreciablemente con las condiciones de reacción, lo cual se pone de manifiesto al comparar los polímeros 5 y 6. Esta observación podría deberse a las posibles reacciones de transferencia de cadena al polímero dado que

las conversiones en la mayoría de los casos son mayores al 20 %, como ha sido demostrado por otros autores ^(69; 70). En este caso no fue posible analizar las reacciones de transferencia de cadena mediante resonancia magnética nuclear de protones debido a que las señales de este tipo de reacción y las de homopolimerización lineal aparecerían en la misma zona del espectro (hidrógenos alifáticos).

Efecto de la concentración del iniciador sobre el porcentaje de conversión y el peso molecular:

La velocidad de polimerización (R_p) radicalaria iniciada térmicamente, es decir por ruptura homolítica del iniciador, responde a la siguiente ecuación de velocidad:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 4.3.1}$$

donde k_p , k_d y k_t son las constantes de descomposición, propagación y terminación respectivamente; $[M]$ es la concentración inicial de monómero; $[I]$ es la concentración inicial de iniciador y f es la eficiencia del iniciador.

La ecuación anterior pone en evidencia el efecto de la concentración del iniciador sobre la velocidad de polimerización a través de la medida del porcentaje de conversión. A su vez la concentración de iniciador influye sobre el valor del peso molecular de los polímeros sintetizados según la siguiente ecuación:

$$v = \frac{k_p [M]}{2 (f k_t k_d [I])^{1/2}} \quad \text{Ec. 4.3.2}$$

donde v es la longitud de la cadena cinética (número promedio de moléculas de monómero consumidas, polimerizadas, por cada radical que inicia una cadena de polímero).

Al observar las reacciones 5/6, 8/12 y/o 9/14 de la tabla 4.3.1 se encuentra que al aumentar la concentración de iniciador, aumenta la conversión y disminuye el peso molecular; este comportamiento es el esperado para este tipo de polimerizaciones.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la naturaleza del iniciador, se realizaron polimerizaciones utilizando 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador y tres minutos de reacción. En la siguiente tabla, se muestran los resultados obtenidos:

Polímero	P (W)	Tipo de Iniciador	[I] (mM)	% C	$M_w \times 10^4$ (gr/mol)	M_w / M_n
1	70	AIBN	60	70,6	59,3	36,5
2	70	PB	60	48,7	46,2	21,4
3	70	AIBN	40	53,8	76,8	35,9
4	70	PB	40	23,4	76,4	9,8
5	140	AIBN	40	87,1	39,7	40,7
6	140	PB	40	67,2	-	-(a)

(a) polidispersidades muy altas (no mostrado).

Tabla 4.3.2: Condiciones experimentales de polimerización y caracterización de PA2EH bajo condiciones de microondas, utilizando AIBN como iniciador y 3,0 minutos de reacción.

Bajo las mismas condiciones experimentales, las conversiones alcanzadas utilizando AIBN como iniciador fueron mayores que las obtenidas con PB. Sin embargo, en este último caso se observó la formación de una fracción insoluble (no caracterizada). A modo de comparar las conversiones totales de polimerización se determinó el porcentaje de fracción insoluble al emplear 60 mM de PB como iniciador, 70 W de potencia y 3 minutos de reacción (polímero 2, tabla 4.3.2). Para lo cual, una vez sintetizado el polímero: se disolvió en tolueno, se centrifugó, se separaron las fracciones (soluble e insoluble) y luego se determinaron las conversiones de ambas fracciones gravimétricamente:

$$\% C_{\text{total}} = \% C_{\text{soluble}} + \% C_{\text{insoluble}} = 48,7 + 27,6 = 76,3$$

de esta manera se demuestra que los porcentajes de conversión total ($\% C_{\text{total}}$) alcanzados al emplear PB como iniciador son mayores que con AIBN, lo cual puede deberse a la mejor eficiencia de iniciador peróxido ⁽²⁶⁾.

Los pesos moleculares obtenidos con ambos iniciadores son similares. Al igual que para el caso de PB, se observó que al aumentar la concentración de iniciador AIBN

aumenta la conversión y disminuye el peso molecular (polímeros 1 y 3, tabla 4.3.2), este comportamiento es el esperado para reacciones radicalarias iniciadas térmicamente como lo expresan las ecuaciones 4.3.1 y 4.3.2. Al emplear AIBN como iniciador, los índices de polidispersidad también son elevados lo cual condice con las posibles reacciones de transferencia de cadena.

Efecto de la potencia de microondas sobre la cinética de polimerización:

La potencia de radiación de microondas influye sobre la cinética de polimerización del A2EH, la siguiente figura ilustra dicho efecto:

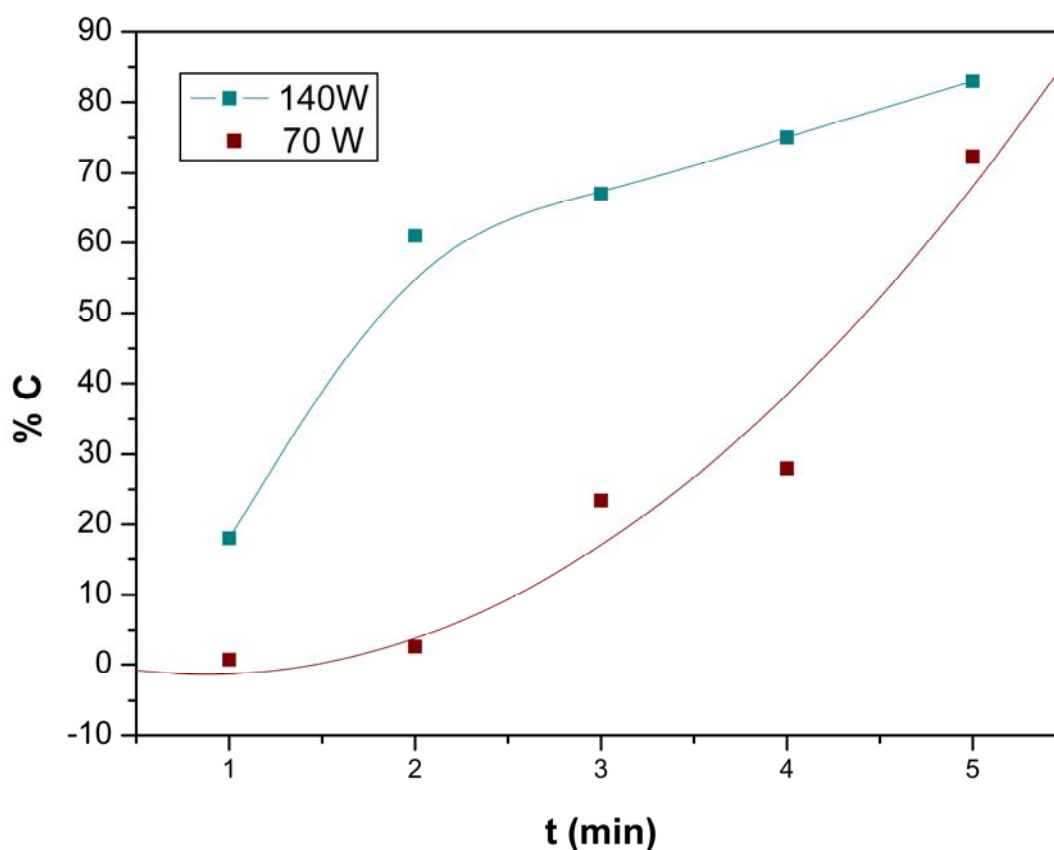


Figura 4.3.2: Variación de la conversión en función del tiempo de polimerización a diferentes potencias, empleando PB como iniciador.

Se observa para todos los tiempos de reacción, un aumento en la conversión de acuerdo con la potencia aunque este efecto es más pronunciado a los 140 W (mayor potencia empleada). Lo cual puede deberse a que la temperatura óptima de

descomposición del iniciador, peróxido de benzoílo (60 °C) es alcanzada a menores tiempos de reacción.

Con el fin de corroborar la eficiencia del empleo de energía de microondas, se realizaron homopolimerizaciones de A2EH bajo condiciones térmicas. Las características de los polímeros sintetizados a 70 °C se muestran la siguiente tabla:

Polímero	t (min)	[I] (mM)	% C	$M_w \times 10^4$ (gr/mol)	M_w / M_n
1	7,0	40	77,7	38,6	34,4
2	7,0	20	70,0	42,3	27,1

Tabla 4.3.3: Condiciones experimentales de polimerización y caracterización de PA2EH bajo calentamiento clásico (70 °C).

En la tabla anterior se observa que en el caso de la reacción llevada a cabo a los 70 °C de temperatura y una concentración de iniciador de 40 mM se obtiene una relación de 10,6 %conversión/minuto; mientras que dicha temperatura es alcanzada en condiciones de microondas a los cinco minutos de reacción y 140 W de potencia (medida realizada en forma directa con termómetro de mercurio luego de finalizar la reacción; polímero 1, tabla 4.3.1), obteniendo en este caso una relación de 16,8 %Conversión/minuto. Esto pone en evidencia la eficiencia del empleo de energía de microondas en la reacción de polimerización estudiada.

En este caso, calentamiento clásico, se observa la misma tendencia que para las polimerizaciones en microondas, aumenta la conversión y disminuye el peso molecular al aumentar la concentración de iniciador de acuerdo a lo esperado en base al tipo de mecanismo involucrado.

Como se mencionó en los capítulos anteriores la caracterización espectroscópica de los polímeros sintetizados se llevó a cabo mediante espectroscopia de IR y RMN; a continuación se presentan los espectros obtenidos:

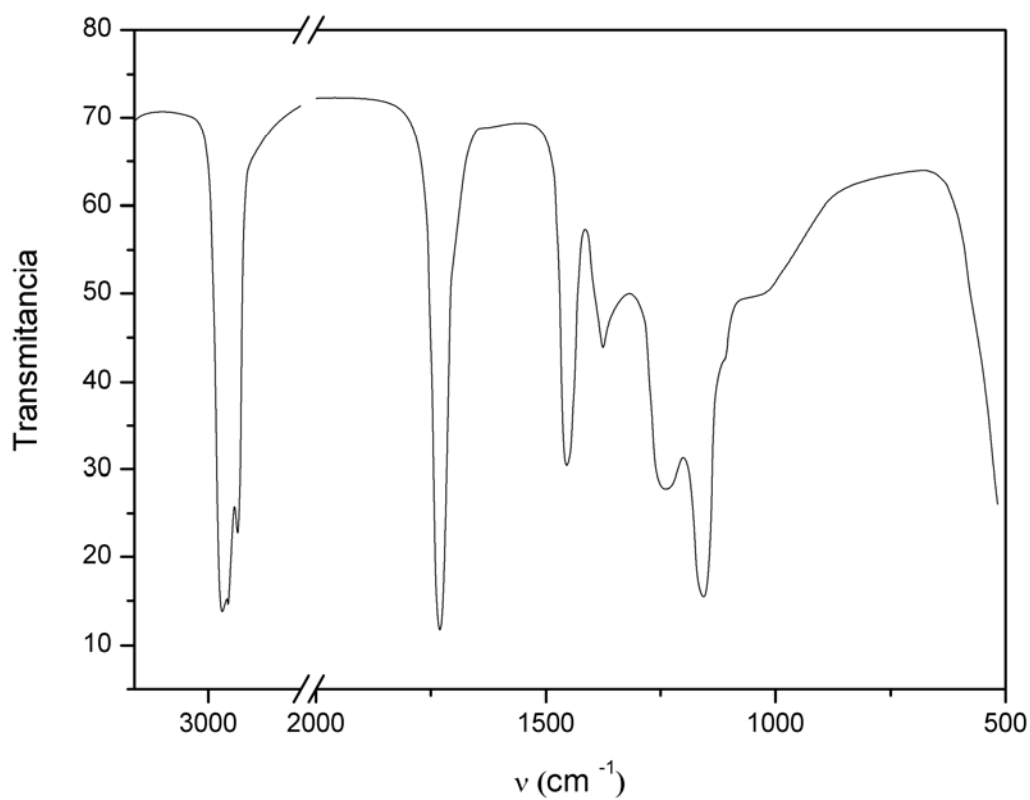


Figura 4.3.3: Espectro de IR de PA2EH.

Las principales bandas son: (cm^{-1}) 2950 y 2885 (C-H alifáticos), 1730 (C=O), 1298 y 1270 (C-O simétrico y asimétrico); no se observa la banda a 1640 del doble enlace, lo que indica ausencia del monómero.

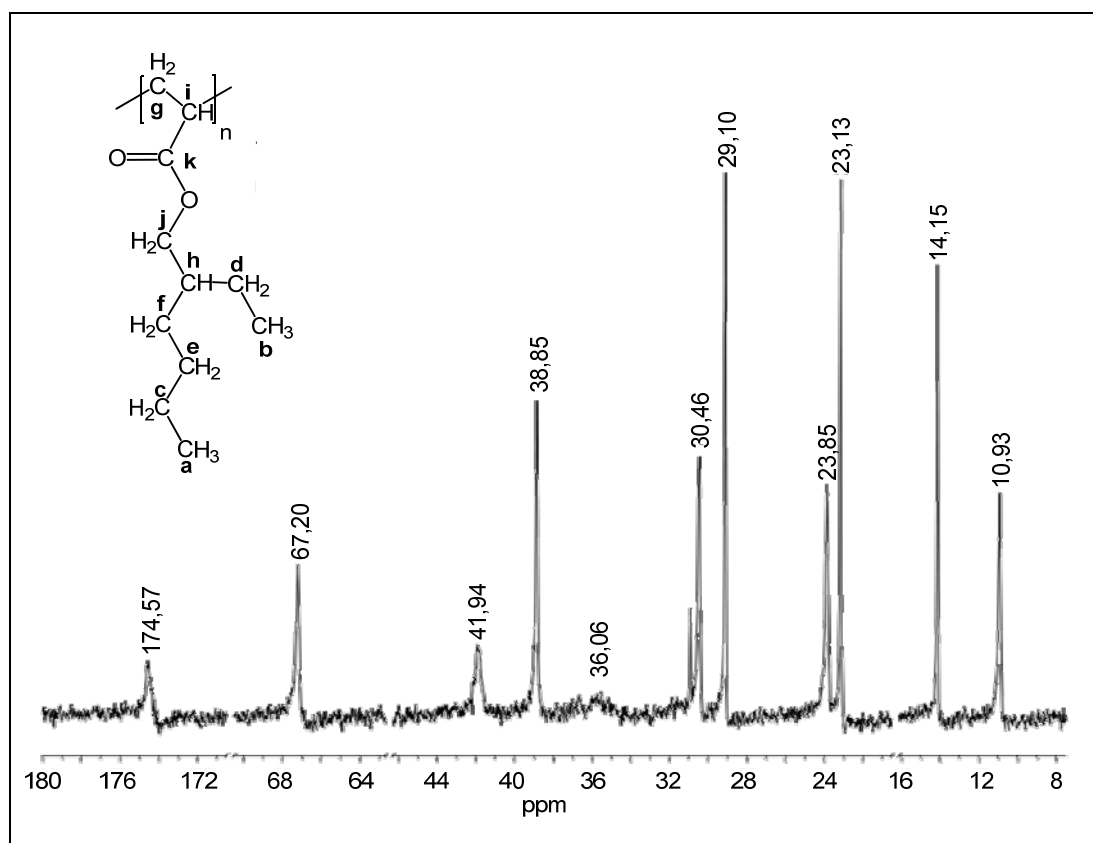


Figura 4.3.4: Espectro de ^{13}C -RMN de PA2EH.

Las asignaciones de las señales de ^{13}C -RMN se realizaron en base al trabajo realizado por Heatley y colaboradores ⁽⁷⁰⁾ δ (ppm): 174,57 (k); 67,20 (j); 41,94 (i); 38,85 (k); 36,06 (g); 30,46 (f); 29,10 (e); 23,85 (d); 23,13 (c); 14,15 (b); 10,94 (a).

La Figura 4.3.5 muestra los desplazamientos de los distintos hidrógenos presentes en los polímeros sintetizados; las asignaciones se realizaron según el estudio realizado por Kris y colaboradores ⁽⁶⁵⁾.

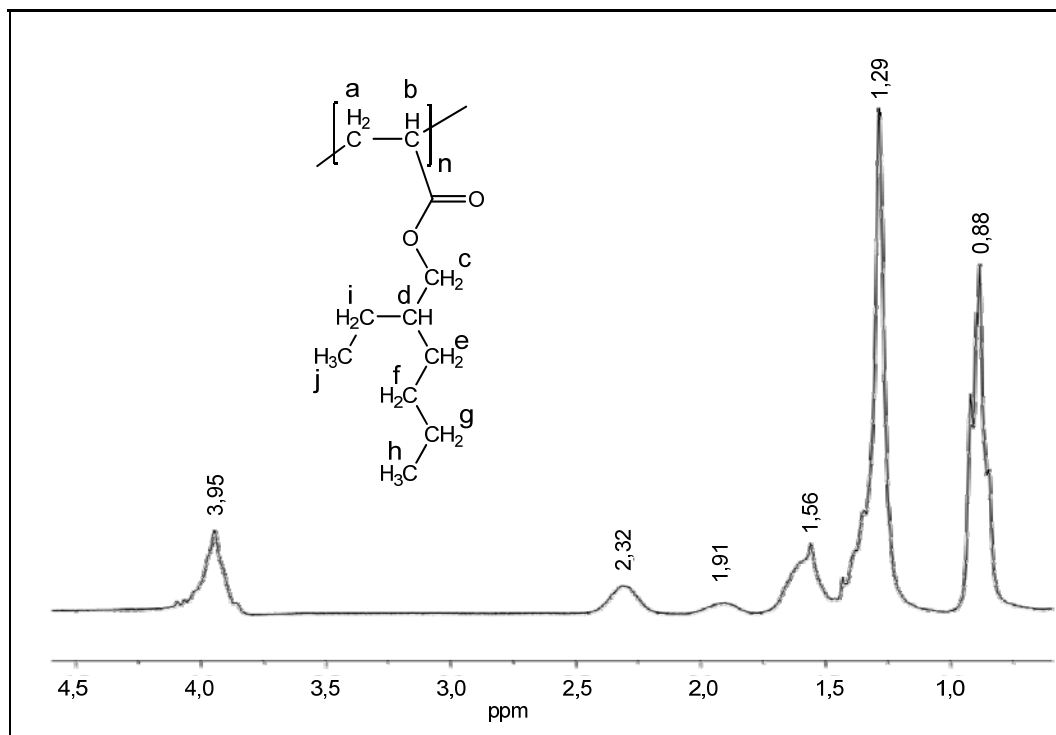


Figura 4.3.5: Espectro ¹H-RMN de PA2EH.

¹H-RMN (δ ppm): 0,88 (-CH₃ (j/h)); 1,29 (-CH₂- (e/f/g/i)); 1,56 (>CH- (d)); 1,91(-CH₂- (a)); 2,32 (>CH- (b)) y 3,95 (-O-CH₂- (c)).

No fue posible determinar la tacticidad del polímero mediante esta técnica dado que hay superposición de señales en la zona de los hidrógenos alifáticos.

- Viscosidad Capilar

La viscosimetría de soluciones diluidas está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de un disolvente a una temperatura determinada y es útil para obtener información relacionada con el tamaño y la forma de las moléculas de polímero en solución y las interacciones polímero-disolvente. Para tratar el efecto de la concentración, se utilizó el método de doble extrapolación respecto de la concentración (Huggins y Kramer), a partir de las relaciones presentadas en la sección 2.4.4.1:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_H + K_H [\eta]^2 C \quad \text{Ec. 4.3.3}$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta]_K - K_K [\eta]^2 C \quad \text{Ec. 4.3.4}$$

Dado que todos los polímeros obtenidos fueron de alto peso molecular, se seleccionó, para analizar las propiedades en solución, el número 12 (Tabla 4.3.1) ya que fue uno de los polímeros de menor polidispersidad. La siguiente figura muestra los datos de viscosidad en THF a 25 °C del PA2EH.

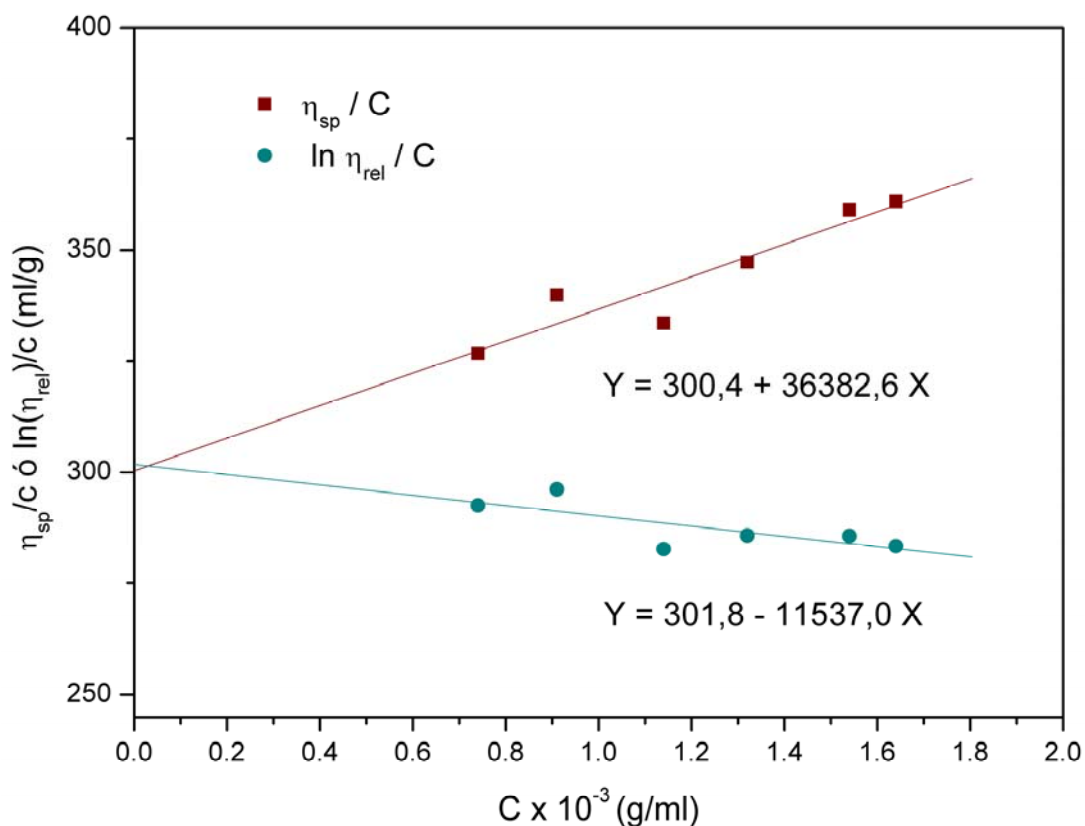


Figura 4.3.6: Viscosidad de PA2EH en THF.

Staudinger encontró que la magnitud más apropiada para determinar pesos moleculares de polímeros es la viscosidad intrínseca, ya que es la que está más directamente relacionada con tamaño macromolecular. La forma general, que relaciona ambas magnitudes, conocida como “ecuación de Staudinger-Mark-Houwink” es la siguiente:

$$[\eta] = K M_v^a \quad \text{Ec. 4.3.5}$$

donde K y a son constantes características para cada sistema polímero, solvente y temperatura.

A partir de las dos extrapolaciones (figura 4.3.6) se encuentra que $[\eta] = 301,1$ ml/gr. De las pendientes de las rectas dadas por las ecuaciones 4.3.3 y 4.3.4, se obtienen las constantes de Huggins y Kraemer: 0,40 y 0,13 respectivamente por lo que su suma es $K_H + K_K = 0,53$ acorde a lo esperado para el comportamiento de un polímero en un buen solvente.

La ecuación 4.3.5 permite calcular el peso molecular promedio viscosimétrico a partir de la viscosidad intrínseca previamente determinada. En este caso particular y a partir de los valores conocidos de las constantes: $K = 0,0124$ ml/gr y $a = 0,67$ ⁽⁶⁶⁾, el peso molecular promedio viscosimétrico es: $M_v = 3,5 \times 10^6$ gr/mol.

Sin embargo, el valor del peso molecular promedio obtenido por SEC fue de $M_w = 1,0 \times 10^6$ gr/mol. Esta diferencia podría ser consecuencia del comportamiento hidrodinámico de la macromolécula en ambos solventes (THF y Cloroformo) lo cual revela una diferencia en las interacciones polímero-solvente y consecuentemente en el volumen hidrodinámico evaluado en ambas metodologías.

- Viscosidad Rotacional

Como se mencionó anteriormente, los polímeros modifican la reología de un líquido debido a su alto peso molecular. Consecuentemente, el estudio del comportamiento en solución de una muestra polimérica permite caracterizar estructuralmente el sistema. En este trabajo se presenta el estudio reológico en solución del poliacrilato de 2-etilhexilo (PA2EH), previamente sintetizado.

Las soluciones de polímeros suelen presentar un comportamiento no Newtoniano, es decir que la relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte no es constante, sino que depende de dicha velocidad. A los fluidos que presentan este tipo de comportamiento se los denomina pseudoplásticos, es decir, que se produce una disminución de la resistencia al flujo con la velocidad de corte.

La figura 4.3.7 muestra una curva de flujo típica que puede ser representativa de una solución semi-diluida o concentrada de un polímero lineal. En ella se pueden distinguir cuatro regiones o zonas. En la zona indicada como 1, se observa que η permanece constante con $\dot{\gamma}$; el comportamiento de la solución es por lo tanto Newtoniano. Al incrementar $\dot{\gamma}$ se alcanza un gradiente característico $\dot{\gamma}_c$ a partir del cual η comienza a disminuir, teniéndose así el comportamiento no newtoniano

indicado en la zona 2 denominada intermedia o de transición. Finalmente se encuentra la zona 3 y 4 denominadas Potencial y Transición hacia la segunda región newtoniana respectivamente ⁽⁷¹⁾. A altas velocidades de corte tienden nuevamente hacia un comportamiento de viscosidad constante η_{∞} .

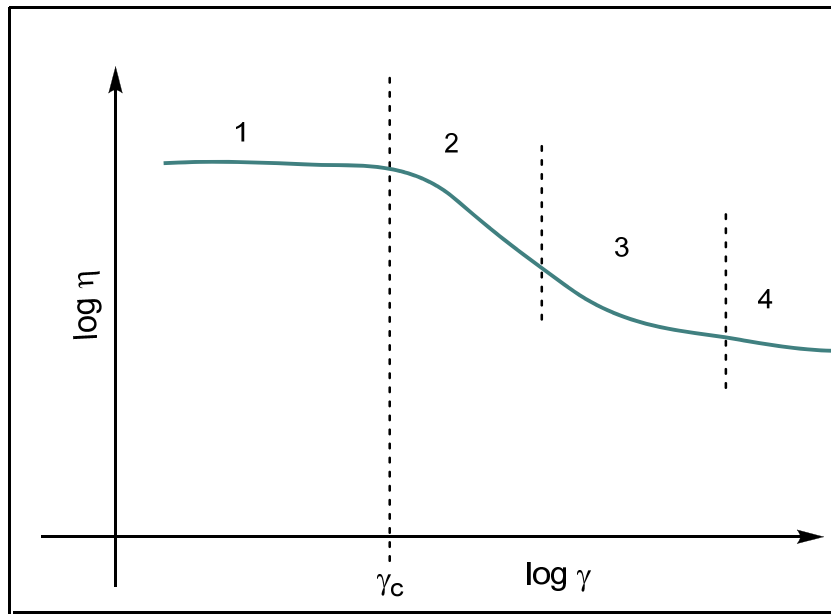


Figura 4.3.7: Curva de flujo típica representativa de una solución de polímero.

La siguiente figura presenta los resultados de las mediciones efectuadas con soluciones de diferentes concentraciones (37,7 y 21,1 mg/ml) para una muestra representativa de PA2EH. En la misma se observa únicamente una zona Newtoniana dado que η permanece constante con γ .

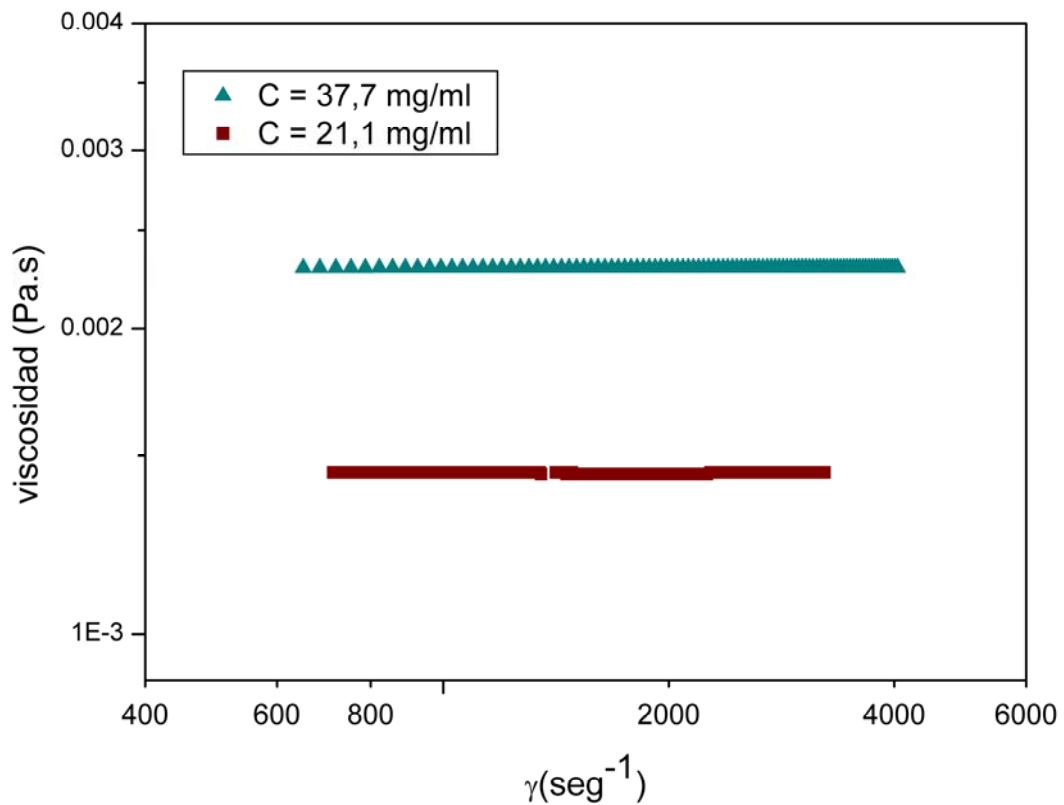


Figura 4.3.8: Viscosidades de PA2EH en Tolueno a 25 °C a distintas concentraciones.

Puede observarse que, conforme aumenta la concentración, el régimen newtoniano tiene lugar a gradientes progresivamente menores y la viscosidad del sistema aumenta de $1,4 \cdot 10^{-3}$ Pa.s para 21,1 mg/ml a $2,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.s para 37,7 mg/ml, como era esperable.

El incremento de la temperatura conduce a un descenso de la resistencia a fluir que se traduce en un descenso de la viscosidad, este efecto se grafica en la siguiente figura:

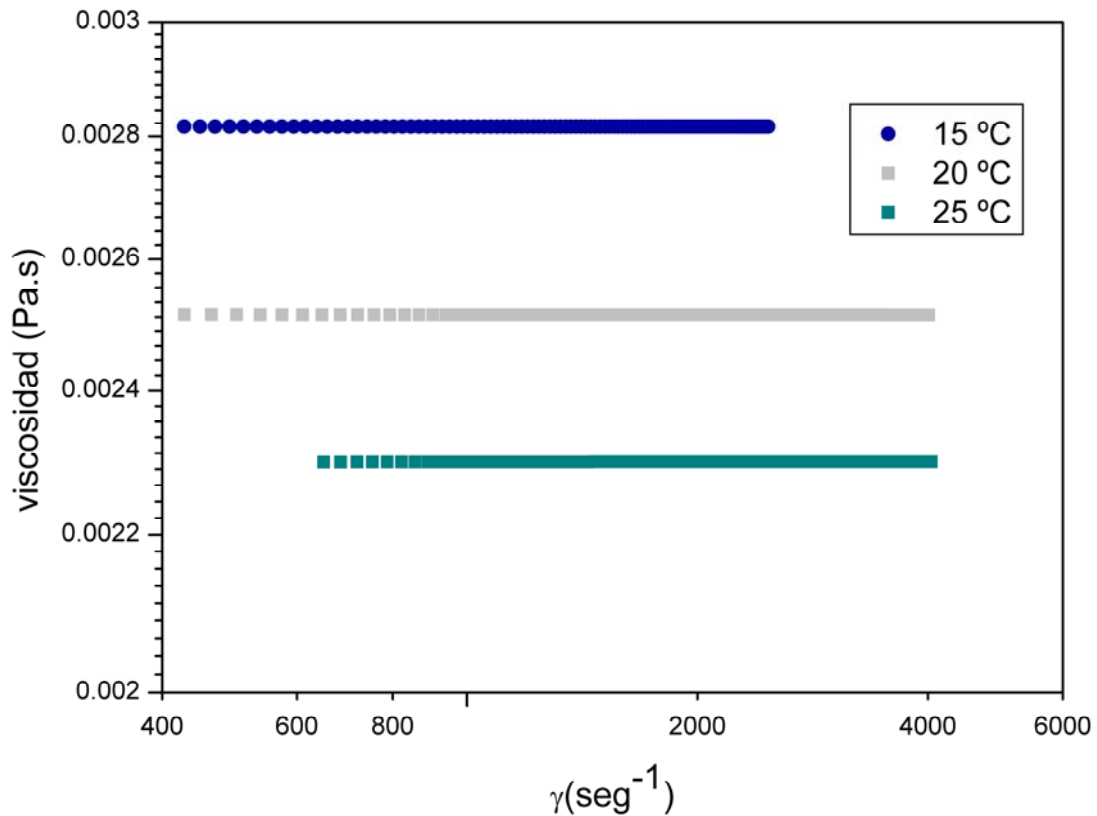


Figura 4.3.9: Viscosidades de [PA2EH] = 37,7 mg/ml en Tolueno a distintas temperaturas experimentales.

Los valores decrecientes de viscosidad obtenidos a gradiente cero para las temperaturas ensayadas son: $2,8 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (15 °C); $2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (20 °C) y $2,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (25 °C), respectivamente. Se observa que para todos los gradientes ensayados, a medida que disminuye la temperatura aumenta la viscosidad.

Con el objetivo de analizar el comportamiento reológico de la solución de PA2EH a menor velocidad de corte, se preparó una solución del polímero en tolueno de 36,3 mg/ml y las medidas se efectuaron a 25 °C, la siguiente figura presenta los resultados obtenidos:

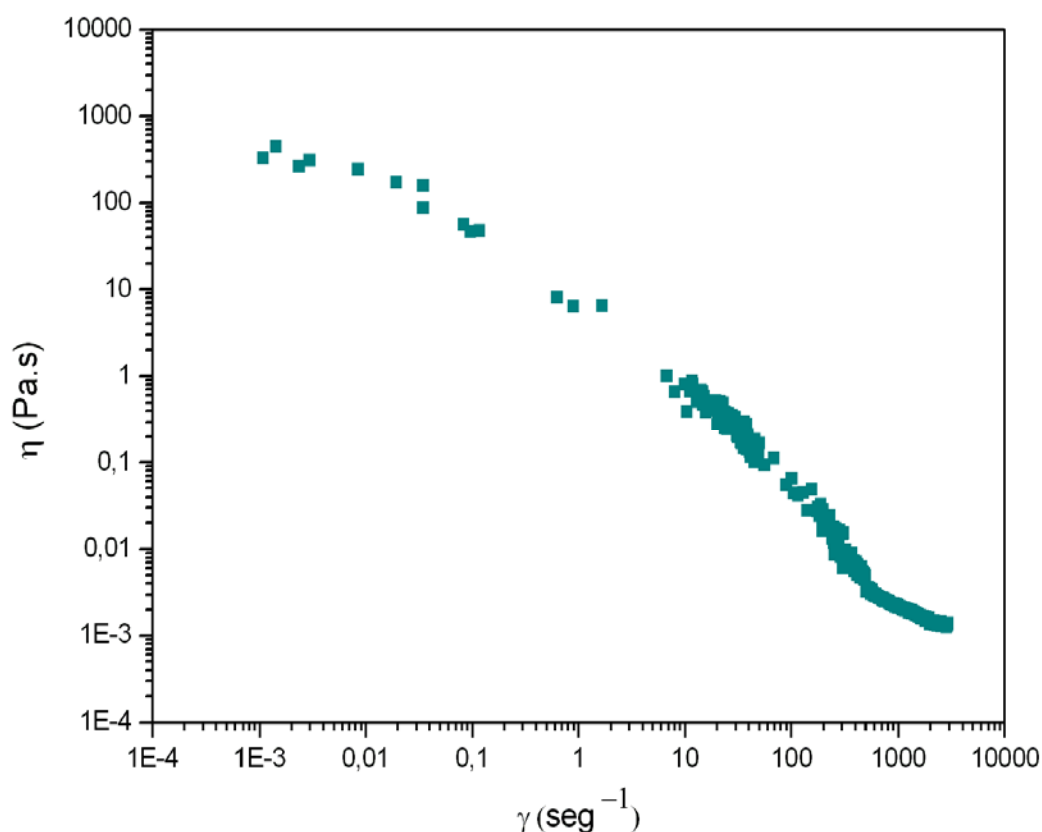


Figura 4.3.10: Curvas de flujo en estado estacionario de PA2EH en Tolueno (36,3 mg/ml).

El sistema mostró un comportamiento pseudoplástico representado por la curva de flujo mostrada en la figura anterior. En la misma se observaron tres zonas características, la primer región a velocidad de corte bajas, indica una tendencia a una viscosidad constante, η_0 . A velocidad de corte altas, las curvas de flujo presentan un decaimiento de la viscosidad aparente tipo ley de potencia. Mientras que a mayor velocidad de corte comienza a visualizarse el segundo Newtoniano con una velocidad constante η_∞ .

Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que en un régimen semi-diluido las cadenas de polímero comienzan a solaparse generando “*entanglements*”. Se considera que el sistema en estudio se encuentra en dicho régimen debido a que las concentraciones empleadas para el análisis reológico son un orden de magnitud mayor a las utilizadas en viscosidad capilar (considerando similar la calidad de los solventes empleados en ambos casos, dado que las constantes de Huggins:

$a_{\text{Tolueno}} = 0,65$ y $a_{\text{THF}} = 0,67$, son similares). De esta manera, en el estado de reposo, las cadenas de polímero tienden a mantener un estado desordenado lo cual genera

una alta resistencia al flujo y por lo tanto una elevada viscosidad del sistema la cual permanece constante bajo estas condiciones. Un posterior aumento en el gradiente de velocidad conduce a un aumento de las fuerzas hidrodinámicas que permiten el flujo de las cadenas poliméricas, lo cual reduce la viscosidad (comportamiento pseudoplástico). A mayores gradientes se alcanza una condición a partir de la cual la viscosidad se mantiene constante, dado que ya no existe resistencia al flujo.

La variación de la viscosidad con la velocidad de corte o el esfuerzo ha sido descrita mediante diversos modelos, tales como los de Cross o Carreau ⁽⁷²⁾. En el presente estudio se han ajustado los datos experimentales mediante el modelo de Cross (Figura 4.3.11):

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \tau (\dot{\gamma})^n} \quad \text{Ec. 4.3.6}$$

donde η es la viscosidad aparente; η_0 es la viscosidad extrapolada a baja velocidad de corte, η_{∞} es la viscosidad extrapolada a elevada velocidad de corte, τ es el tiempo de relajación y n una constante.

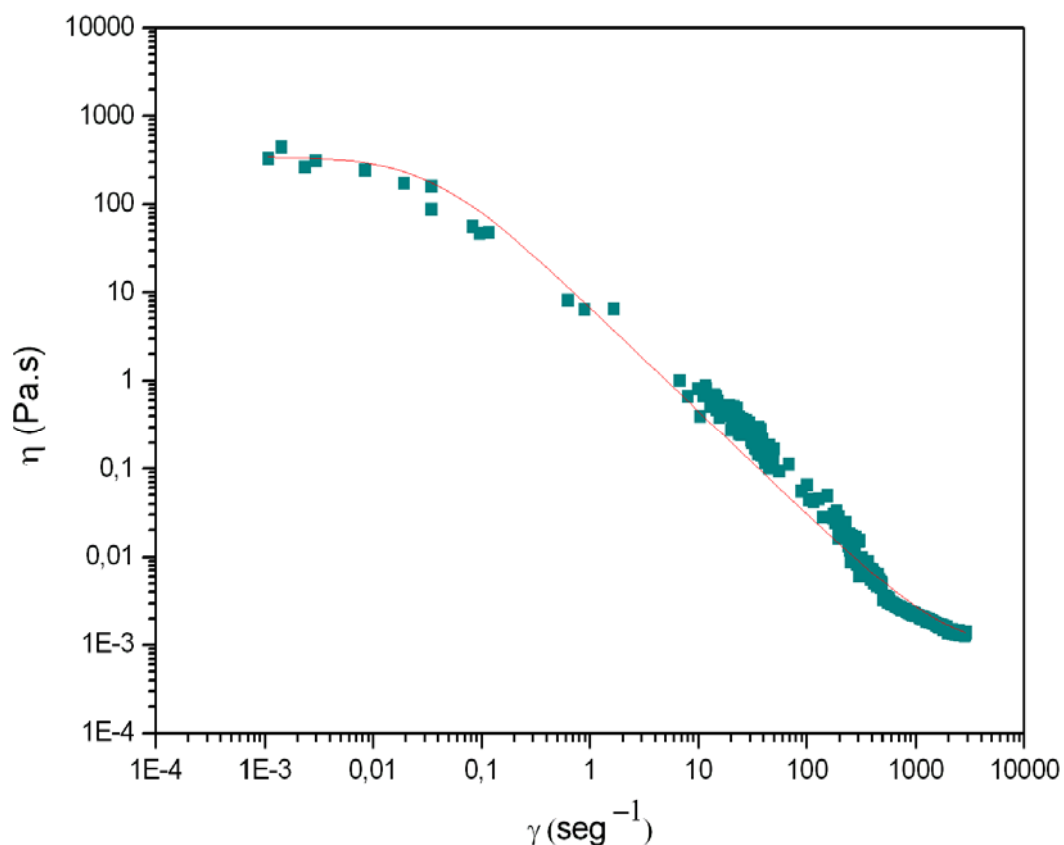


Figura 4.3.11: Curvas de flujo en estado estacionario de PA2EH ajustada mediante el modelo de Cross.

Los parámetros obtenidos mediante el ajuste de los resultados experimentales empleando el modelo de Cross son: η_0 (Pa.s): 350; η_∞ (Pa.s): $0,8 \cdot 10^{-3}$; τ (s): 28; n : 1,18 y el coeficiente de correlación (R): 0,94.

Al comparar estos valores con los obtenidos anteriormente ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $C = 37,7 \text{ mg/ml}$, $\eta = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$), vemos que la zona analizada entre 400 y 6000 s^{-1} correspondía al segundo Newtoniano.

Los ensayos oscilatorios consisten en la aplicación de una deformación o de un esfuerzo sobre un material que varía armónicamente con el tiempo. Dicho análisis es muy importante para el estudio del comportamiento viscoelástico de la solución ya que el resultado es sensible a la composición química y a la estructura física del sistema. Si la amplitud de la deformación que se aplica es pequeña (de modo que el material se comporta dentro del rango viscoelástico lineal), se define el módulo de almacenamiento o contribución elástica (G') y el módulo de pérdida o contribución viscosa (G'') como ⁽⁷²⁾:

$$G' = (\sigma_0/\eta_0) \cos(\delta) \quad \text{Ec.4.3.7}$$

$$G'' = (\sigma_0/\eta_0) \sin(\delta) \quad \text{Ec.4.3.8}$$

Otra función empleada usualmente para describir el comportamiento viscoelástico es la tangente del ángulo de desfasaje δ :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Ec.4.3.9}$$

Este parámetro es la razón de la energía de pérdida y la energía de almacenamiento por ciclo. Se han observado los siguientes rangos característicos de $\tan \delta$ para sistemas poliméricos: las soluciones diluidas de polímeros presentan valores de $\tan \delta$ muy elevados; los polímeros amorfos se caracterizan según $0,2 < \tan \delta < 0,3$ y los polímeros cristalinos o geles presentan un valor de $\tan \delta \leq 0,01$ ⁽⁷²⁾.

Los módulos elástico y viscoso en función de la frecuencia para el sistema en estudio son graficados a continuación:

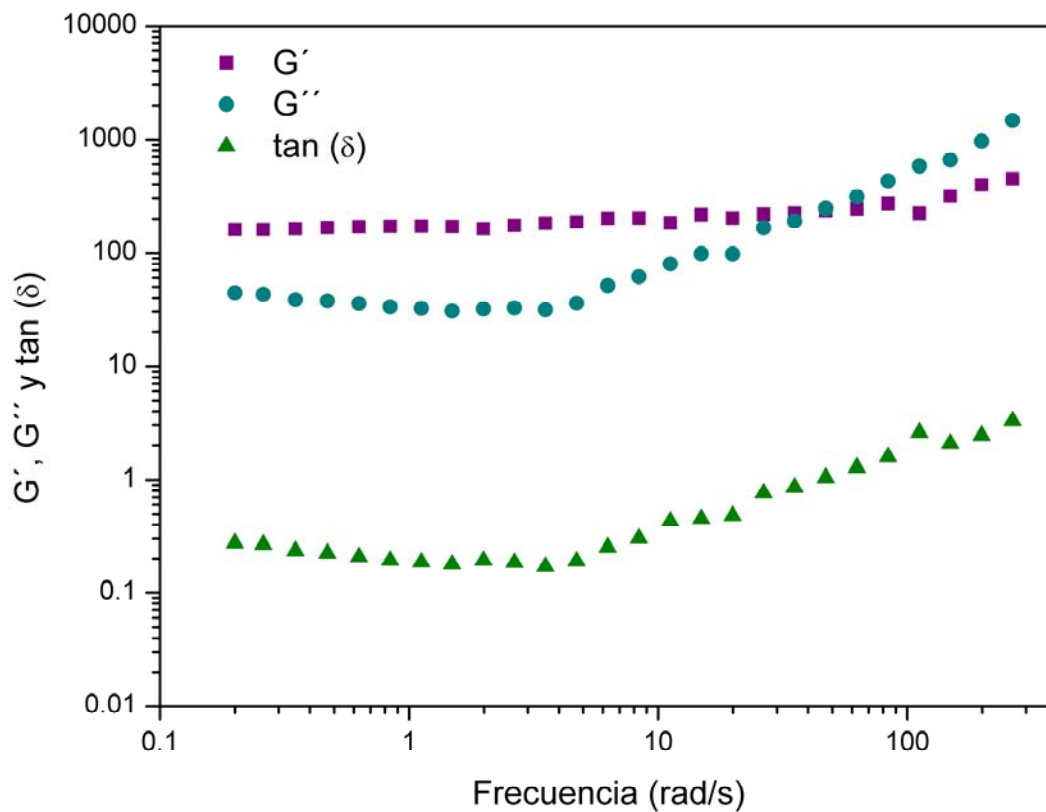


Figura 4.3.12: Módulos elástico (G'), viscoso (G'') y tangente δ en función de la frecuencia para una solución de PA2EH en Tolueno (36,3 mg/ml) a 25 °C.

Se observa que el sistema presenta características elásticas dominantes para la mayor parte del rango de frecuencias estudiadas, es decir que G' es mayor que G'' ; este comportamiento es típico de un gel débil; en el cual G'' presenta un mínimo a frecuencias intermedias y una región plateau en G' . Este tipo de comportamiento refleja la existencia de una red tridimensional con zonas de unión que poseen tiempos de vida más largos que el período de observación ⁽⁷³⁾.

De acuerdo a la definición fenomenológica de gel dada por Almdal y colaboradores ⁽⁷⁴⁾: “los gels con características predominantemente sólidas se caracterizan por poseer un módulo elástico, G' , que exhibe un plateau pronunciado que se extiende en un tiempo de al menos del orden de los segundos, y por un módulo de pérdidas, G'' , que es considerablemente más pequeño que el módulo de almacenamiento en la zona plateau”.

Otra evidencia de que el sistema en estudio presenta un comportamiento tipo gel es el valor de $\tan \delta = 0,2$ el cual es característico de estos sistemas según lo expresado anteriormente.

4.4. Conclusiones Parciales

Se encontró que la síntesis del poliacrilato de 2-etilhexilo por microondas es un buen método para obtener polímeros de alto peso molecular a cortos tiempos de reacción. En la mayoría de los casos, las polidispersidades fueron elevadas, lo cual puede deberse a las reacciones de transferencia de cadena al polímero.

Del comportamiento en solución pudo observarse que en el régimen diluido, el PA2EH sintetizado exhibe un comportamiento característico de ovillo estadístico de modo que las interacciones polímero-solvente prevalecen frente a las interacciones polímero-polímero. En el régimen semi-diluido en solución de tolueno, dicho polímero se comporta como un gel débil como se pone en evidencia por los parámetros reológicos (G' , G'' y $\tan \delta$) determinados experimentalmente.

Capítulo 5

Homopolimerización de Acrilato de tetrahidrofurfurilo

5. Homopolimerización de Acrilato de tetrahidrofurfurilo.

5.1. Introducción

Sistemas poliméricos basados en acrilatos y metacrilatos heterocíclicos han sido empleados en aplicaciones biomédicas tales como liberación controlada de drogas ^(75; 76) o como materiales para la regeneración ósea ⁽⁷⁷⁾. Particularmente el poliacrilato y el polimetacrilato de tetrahidrofurfurilo se utilizan en aplicaciones odontológicas ⁽⁷⁸⁾, obtención de moldes para fabricación de dispositivos para espectroscopia ⁽⁷⁹⁾ y como materiales médicos ⁽⁸⁰⁾, entre otras. Lee y colaboradores ⁽⁸¹⁾ emplearon en una polimerización *in situ*, metacrilato de tetrahidrofurfurilo como co-monómero de una composición dental útil para el sellado de la interface entre diente y amalgama. Los materiales conteniendo entre un veinte y un setenta por ciento del monómero acrílico presentaron buenas propiedades de adhesión. Balan y colaboradores ⁽⁸²⁾ emplearon nanopartículas de plata en la fotopolimerización de acrilato de tetrahidrofurfurilo con el objetivo de mejorar la biocompatibilidad de las mismas.

Copolímeros elastoméricos de estireno/isopreno/metacrilato de tetrahidrofurfurilo han sido sintetizados y caracterizados para su empleo en prótesis blandas. La variación de los co-monómeros en la mezcla de reacción permitió obtener materiales con variadas propiedades mecánicas, desde un plástico duro hasta una goma reforzada aptos para la aplicación en prótesis ⁽⁸³⁾.

Por otra parte el comportamiento de polimerización del acrilato y metacrilato de tetrahidrofurfurilo ha sido ampliamente estudiado por Patel ⁽⁸⁴⁾ y Kannapiran ⁽⁸⁵⁾ encontrando que la apertura del anillo furfurilo es sensible a la temperatura y a la luz, lo cual produce reacciones de entrecruzamiento. Patel y Braden ⁽⁸⁴⁾ evaluaron el grado de apertura del anillo de monómeros heterocíclicos sobre el grado de entrecruzamiento. En los polímeros de metacrilato y acrilato de tetrahidrofurfurilo, tetrahidropiranilo y metacrilato de 2-metiltetrahidropiranilo, menos del uno por ciento de unidades monoméricas participaron en las reacciones de apertura de anillo.

En el presente capítulo se describe la homopolimerización de acrilato de tetrahidrofurfurilo (ATHF) bajo condiciones de microondas y su caracterización estructural.

5.2. Parte Experimental

✓ Monómero

El acrilato de tetrahidrofurfurilo (ATHF) fue adquirido comercialmente (Sigma-Aldrich). Su comercialización se realiza en ausencia de inhibidor de polimerización dado que es estable en condiciones ambientales, por lo que no fue necesaria su purificación previa utilización. Para corroborar la ausencia de inhibidor, se realizó una cromatografía en capa delgada eluida con cloroformo (Anedra) y se determinó el espectro de masa de una dilución del monómero en metanol (Merck) utilizando un cromatógrafo gaseoso HP 5890 acoplado a un detector selectivo de masa HP 5972. La determinación fue realizada inyectando una solución metanólica (1 μ l) utilizando hidrógeno como gas portador (0,6 ml/min), bajo las siguientes condiciones, temperaturas: inyector 200 °C, horno: 40 °C (5 min), 20 °C/min, 290 °C, interface: 300 °C y fuente iónica: 185 °C.

✓ Polímero

La cinética de homopolimerización, del ATHF se estudió utilizando un horno microondas (Zenith ZVP-2819) empleando diferentes potencias y tiempos de reacción. Como iniciadores radicalarios se utilizaron: peróxido de benzoílo (PB, Merck), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN, Merck) y peróxido de diterbutilo (PDTB-Fluka-). Los dos primeros fueron purificados por recristalización como se explica en el capítulo 3.2, mientras que para PDTB se realizaron lavados con agua, posteriormente se lo secó con K_2CO_3 y luego de filtrar el desecante se realizó una destilación fraccionada a presión reducida.

La homopolimerización se efectuó en ausencia de solvente, es decir en masa, para ello se colocó la cantidad de iniciador previamente seleccionado necesaria para obtener una concentración de 40 o 20 mM y 2 ml de monómero en un erlenmeyer de 25 ml adaptando un septum en el estándar. Se purgó con nitrógeno, en baño de hielo durante media hora por medio de una jeringa hipodérmica para evitar la descomposición del iniciador.

Una vez que el erlenmeyer conteniendo la muestra alcanzó la temperatura ambiente se colocó en el centro de un horno microondas, se irradió a distintas potencias y tiempos de reacción predeterminados.

La polimerización se detuvo por enfriamiento y agregado de 5 ml de éter diisopropílico (EDI, ACS). Se dejó en heladera durante 24 hs y se descartó el sobrenadante realizando posteriormente el secado del producto precipitado.

El polímero se purificó por disolución con agitación magnética en 15 ml de tetrahidrofurano (THF, Anedra) y se re-precipitó sobre 50 ml de éter diisopropílico. En la mayoría de las síntesis se observó la formación de fracción gel, por lo que se centrifugó la muestra disuelta en THF, se separó la fracción soluble (la cual se precipitó sobre EDI) y la fracción gel se agitó con un nuevo volumen de THF durante 24hs. Luego se centrifugó y se separó nuevamente la fracción soluble de la insoluble, precipitando la primera sobre EDI. La fracción insoluble se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 hs y luego se llevó hasta peso constante en tambor de vacío.

La fracción soluble se dejó decantar primeramente a temperatura ambiente y luego en heladera durante 24 hs. Una vez transcurrido este tiempo se descartó el sobrenadante y se secó el polímero hasta peso constante en tambor de vacío.

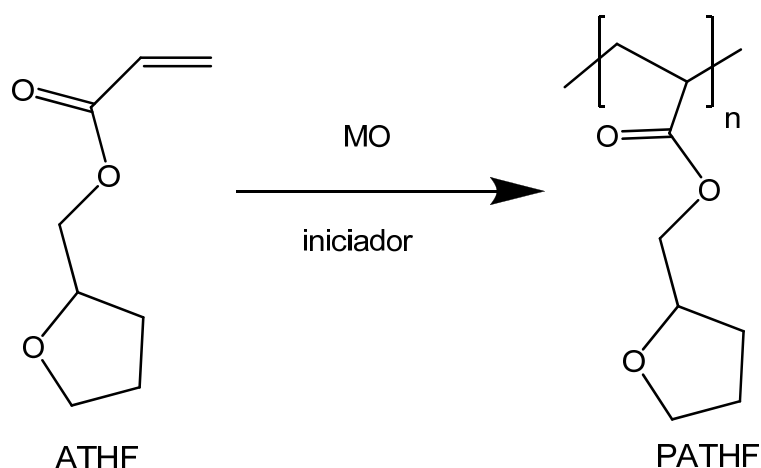
De este modo se calcularon dos porcentajes de conversión; uno correspondiente a la fracción soluble y otro a la insoluble:

$\% \text{ Conversión soluble} = \% C_s \text{ (masa del polímero soluble} \times 100) / \text{masa de monómero}$

$\% \text{ Conversión insoluble} = \% C_i \text{ (masa del polímero insoluble} \times 100) / \text{masa de monómero}$

La determinación de los pesos moleculares promedio y su distribución se realizó mediante cromatografía de exclusión molecular empleando cloroformo (Carlo Erba) como solvente de elusión. Utilizado un detector de Infrarrojo dado que las muestras presentan el grupo carbonilo de la función ester, factible de detectar a la frecuencia de 5,75 μm . La calibración se realizó empleando estándares de polimetacrilato de metilo (Polyscience) utilizando acetato de etilo como estándar interno.

En el esquema 5.2.1 se muestra la reacción de homopolimerización del ATHF llevada a cabo:



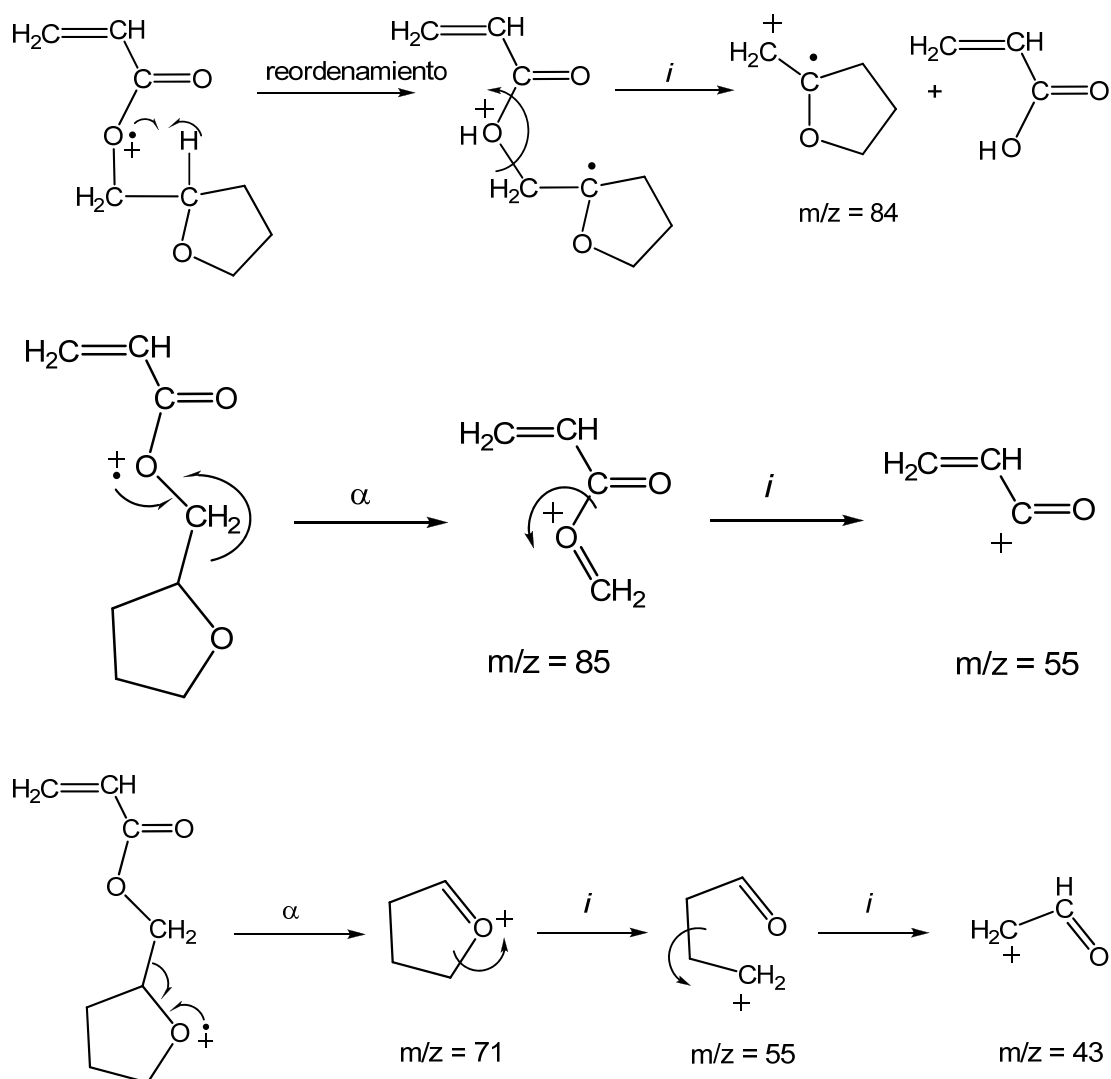
Esquema 5.2.1: Homopolimerización de acrilato de tetrahidrofurfurilo, empleando energía de microondas (MO).

La caracterización estructural de los polímeros se realizó mediante espectroscopia IR, para lo cual se realizó una solución del poliacrilato de tetrahidrofurfurilo (PATHF) en cloroformo y la misma se dejó evaporar sobre una pastilla de NaCl obteniéndose una película. La identificación de los mismos se efectuó mediante espectroscopia de RMN.

5.3. Resultados y Discusión

- Monómero

La ausencia de inhibidor de polimerización en el ATHF fue controlada mediante cromatografía en capa delgada, en la cual se observó solo una mancha correspondiente al monómero. Esta misma apreciación fue corroborada mediante CG-Masa, obteniéndose los siguientes picos más abundantes: (m/z): 85 (CH₂-(C₄H₇O)); 71 (C₄H₇O); 55 (C₃H₃O); 43 (C₂H₃O), a continuación se esquematizan las posibles rupturas que justifican dichos picos, en la cual se muestra únicamente los fragmentos positivos detectados por el equipo:



Esquema 5.3.1: Posibles mecanismos de fragmentación del acrilato de tetrahidrofurfurilo que justifican los picos más abundantes del espectro de masas.

- Polímero

La polimerización del ATHF se llevó a cabo mediante un mecanismo radicalario utilizando distintos tipos de iniciadores empleando 70 y 140 Watts de potencia y distintos tiempos de reacción.

Con el objetivo de estimar la temperatura alcanzada por el sistema a las distintas condiciones de reacción se colocaron 2 ml de ATHF en un erlenmeyer, se lo tapó con un septum y se lo sometió a las distintas potencias y tiempos de reacción. Una vez finalizada la misma, se midió la temperatura colocando un termómetro de

mercurio en el interior del medio de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente figura:

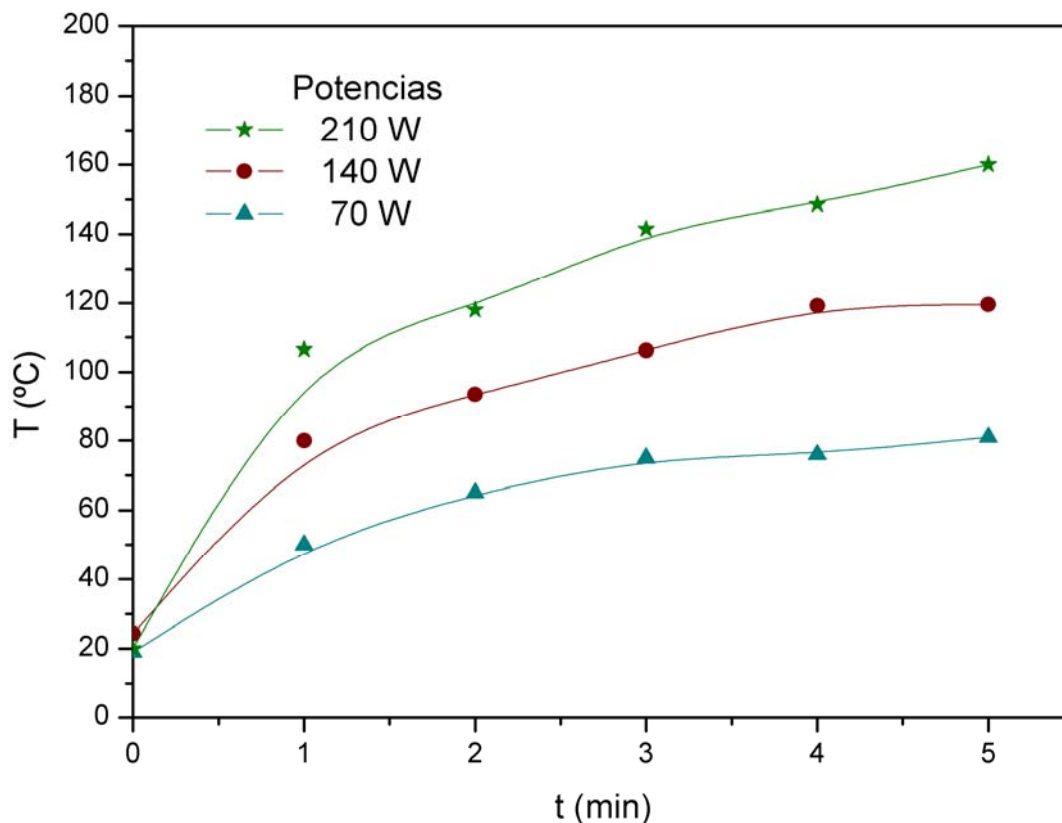


Figura 5.3.1: Control de temperatura.

En la figura 5.3.1 se observa que a 70 W y 1 minuto de reacción, la temperatura alcanzada por el sistema es de aproximadamente 50 °C, mientras que para 140 W y 1 minuto de reacción se alcanzan los 80 °C, estos 30 °C de diferencia hacen que para el primer caso no se observe polimerización. Este hecho está de acuerdo con la temperatura óptima de descomposición del iniciador peróxido de benzoilo (60 °C). En la siguiente tabla se muestran las características (%C_s, porcentaje de conversión de la fracción soluble; %C_i, porcentaje de conversión de la fracción insoluble; %C_T, porcentaje de conversión total; M_w, peso molecular promedio en peso e M_w/M_n, índice de polidispersidad) de los polímeros sintetizados empleando una concentración de 40 mM de peróxido de benzoilo como iniciador radicalario:

Polímero	P (W)	t (min)	% C _s	% C _i	% C _T	M _w x 10 ⁴ (gr/mol)	M _w / M _n
1	70	2	1,3	-	1,3	25,4	16,3
2		3	10,9	58,6	69,5	4,8	8,4
3		4	10,0	68,5	78,5	4,8	9,4
4		5	10,2	68,6	78,8	4,6	12,3
5	140	1	4,11	-	4,11	23,4	19,3
6		2	13,6	66,2	79,8	5,8	12,2
7		3	10,9	66,2	77,1	6,3	9,8

Tabla 5.3.1: Datos referidos a la homopolimerización de ATHF empleando [PB] = 40 mM.

En la tabla anterior se observa un aumento brusco de la conversión a partir de los tres minutos de reacción en el caso de la menor potencia y a los dos minutos de reacción para 140 W. El aumento brusco de la conversión, es un comportamiento ya conocido y se denomina “efecto gel” o “efecto Trommsdorff” y consiste en un aumento acelerado de la velocidad de polimerización ⁽⁸⁶⁾. Este efecto se atribuye a un retardo de las reacciones de terminación de los macro-radicales por efectos de difusión. Toda causa que impida la movilidad de los macro-radicales, pero no la de los monómeros, dificultará la reacción de terminación, pero no influirá en las reacciones de crecimiento y como consecuencia de ello, aumentará la velocidad de polimerización y el tamaño de las cadenas poliméricas. La movilidad de los macro-radicales crecientes es impedida por el aumento de la viscosidad del medio durante la polimerización dificultándose así la difusión de los mismos, no pudiendo reaccionar mutuamente por combinación o desproporción, mientras que las pequeñas moléculas de monómero seguirán difundiendo libremente y adicionándose a los extremos activos de la cadena.

Este efecto se observa a tiempos mayores para menores potencias de reacción ya que la temperatura óptima de descomposición del iniciador es alcanzada más tardíamente (ver figura 5.3.1).

De la tabla anterior se advierte que para las potencias de reacción ensayadas a medida que aumenta el tiempo de reacción, el porcentaje de conversión total se

incrementa, lo cual muestra el perfil cinético de reacción. El aumento de la conversión según la potencia puede explicarse a través del efecto térmico ya que el iniciador utilizado (PB) se descompone a los 60 °C (temperatura óptima), temperatura alcanzada al minuto de reacción para 140 W y a los dos minutos de reacción para 70 W según se muestra en la figura 5.3.1. Por esta razón no se muestran datos de polimerización en la tabla 5.3.1 al minuto de reacción y 70 W de potencia.

El decrecimiento del M_w en función del tiempo para ambas potencias se vincula con las reacciones que compiten con el crecimiento de la cadena polimérica, como son las de transferencia de cadena. Se observa una tendencia a alcanzar un M_w constante luego de los tres minutos de reacción para los 70 W y de los dos minutos de reacción para los 140 W, esto se debe a que la temperatura tiende a ser constante a partir de esos tiempos. La tabla 5.3.1 muestra que los índices de polidispersidad (M_w/M_n) son generalmente muy grandes como consecuencia de las reacciones de transferencia de cadena mencionadas anteriormente. Efectos similares como el incremento del índice de polidispersidad como consecuencia de las reacciones de transferencia de cadena se han observado para otros monómeros polimerizados aplicando energías de microondas ^(87; 48).

Por otro lado se observa la formación de fracción insoluble o gel en la mayoría de los casos lo cual podría ser consecuencia de reacciones de entrecruzamiento generadas a partir de la apertura del anillo furfurílico por efecto de la temperatura, como ha sido demostrado por otros autores ^(84; 85).

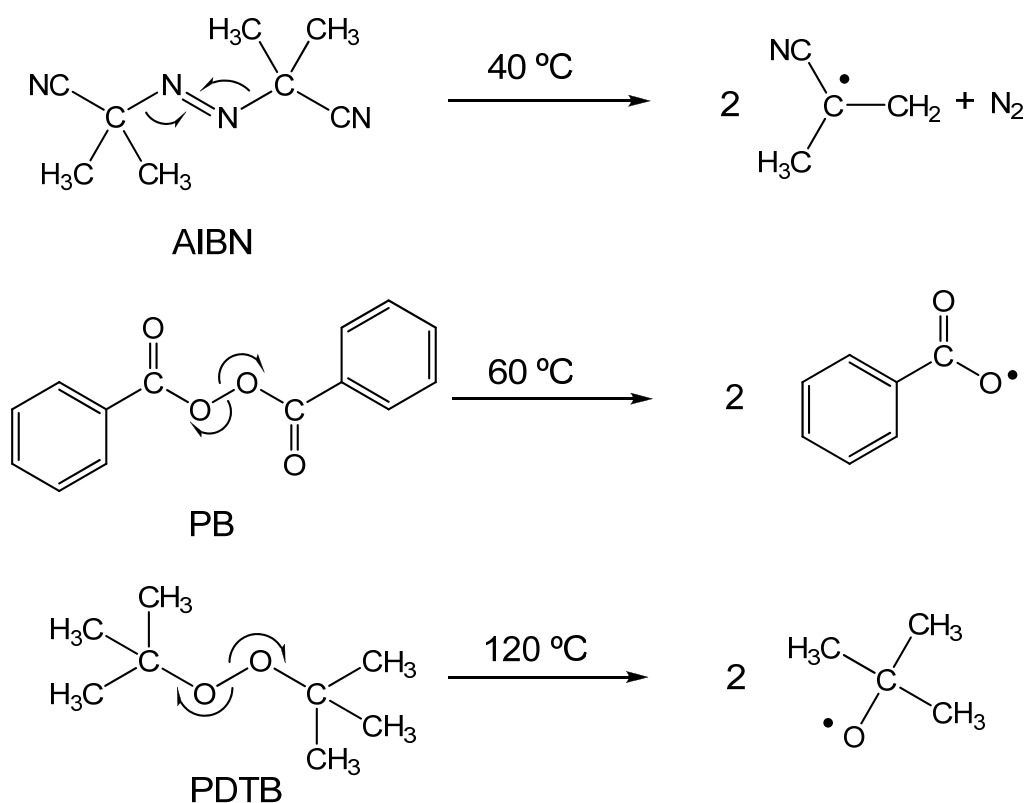
Con el fin de analizar el efecto de la naturaleza del iniciador, se llevó a cabo la homopolimerización del ATHF a 70 W y 3 minutos de reacción, empleando diferentes tipos y concentraciones de iniciadores radicalarios, los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Polímero ^(a)	Tipo Iniciador	[I] (mM)	% C _s	% C _i	% C _T	M _w x 10 ⁴ (gr/mol)	M _w / M _n	
2	PB	40	10,9	58,6	69,5	4,8	8,4	
8	PB	20	14,3	59,3	73,6	6,7	13,6	
9	AIBN	20	11,5	66,5	78,0	6,3	9,1	
10	PDTB	20	No polimeriza					

^(a) Continuación de numeración de Tabla 5.3.1

Tabla 5.3.2: Datos referidos a la homopolimerización de ATHF.

La polimerización del acrilato de tetrahidrofurfurilo se llevó a cabo empleando tres iniciadores radicalarios, AIBN, PB y PDTB. Los porcentajes totales de conversión alcanzados, al emplear los distintos tipos de iniciadores a iguales condiciones de reacción ($t=3$, $[I] = 20$ mM, $P = 70$ W) decrecieron en el siguiente orden AIBN > PB > PDTB, inclusive en el último caso no se observó polimerización. Este hecho está directamente vinculado a las temperaturas óptimas de descomposición de los iniciadores (ver esquema 5.3.2) y la temperatura alcanzada por el sistema en esas condiciones de reacción.



Esquema 5.3.2: Descomposición térmica de los iniciadores utilizados. Datos obtenidos de bibliografía ⁽²⁶⁾.

Al comparar los resultados de la tabla anterior, se observa que para la misma potencia, tiempo de reacción y concentración de iniciador, se obtiene un mayor porcentaje de la fracción insoluble al utilizar AIBN como iniciador, esto se debe a que bajo esas condiciones experimentales la velocidad de formación de radicales es muy alta y así también la velocidad de polimerización.

Al comparar los polímeros 2 y 8 de la tabla anterior, se observa que al disminuir la concentración de iniciador no evidencia un cambio notorio.

Por otro lado se observa una disminución en el peso molecular con el aumento de la concentración del iniciador acorde a lo esperado bajo las condiciones de iniciación térmicas normales basadas en la siguiente relación:

$$v = \frac{k_p[M]}{2 (f k_t k_d [I])^{1/2}} \quad \text{Ec. 5.3.1}$$

donde v es la longitud de la cadena cinética (número promedio de moléculas de monómero consumidas, polimerizadas, por cada radical que inicia una cadena de polímero).

Los elevados índices de polidispersidad encontrados al realizar la homopolimerización de ATHF con ambos iniciadores son consecuencia de las posibles reacciones de transferencia de cadena al polímero, considerando las altas conversiones alcanzada.

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia de FTIR, a continuación se muestra el espectro obtenido:

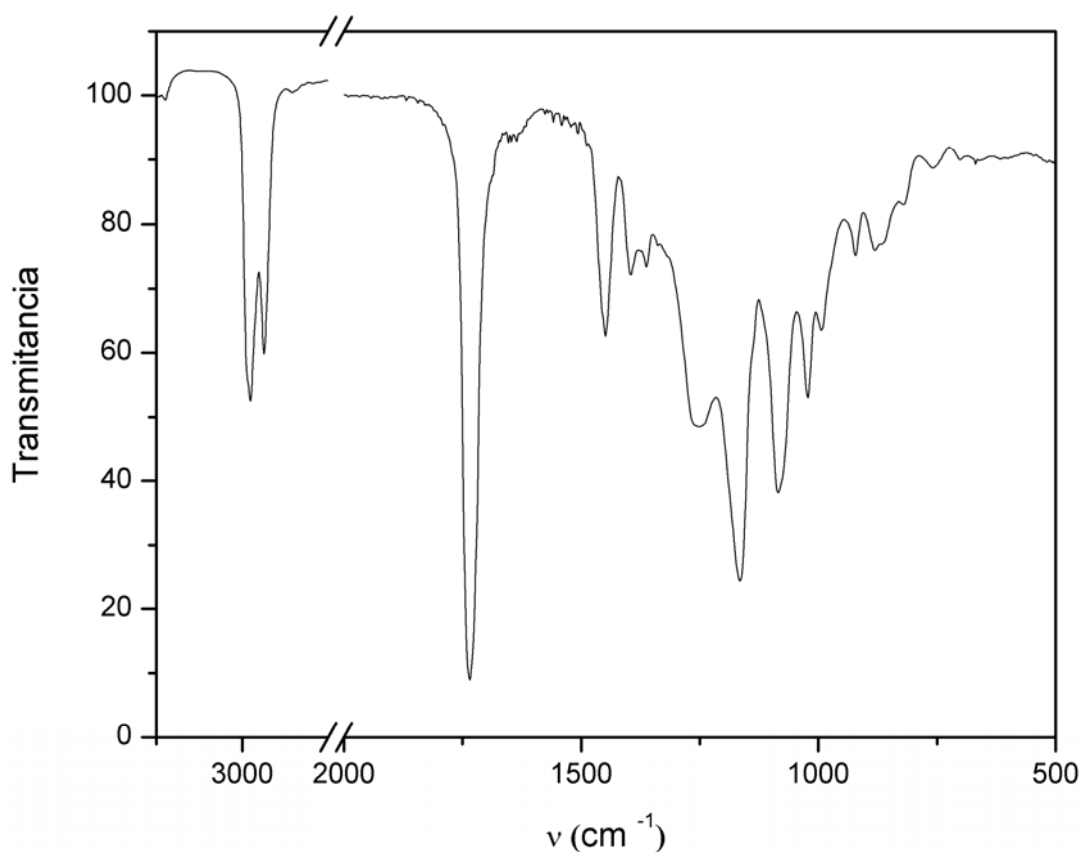


Figura 5.3.2: Espectro IR de poliacrilato de tetrahidrofurfurilo.

Las principales bandas son: (cm^{-1}) 2970 y 2870 (C-H alifáticos), 1734 (C=O), 1396 y 1363 (C-O simétrico y asimétrico del ester); 1166 y 1085 (C-O asimétrico del eter); no se observan bandas en la zona de los 1600 cm^{-1} lo cual indica la ausencia del doble enlace del monómero.

La identificación de los polímeros sintetizados se realizó mediante resonancia magnética nuclear, las figuras 5.3.3 y 5.3.4, muestran los espectros correspondientes:

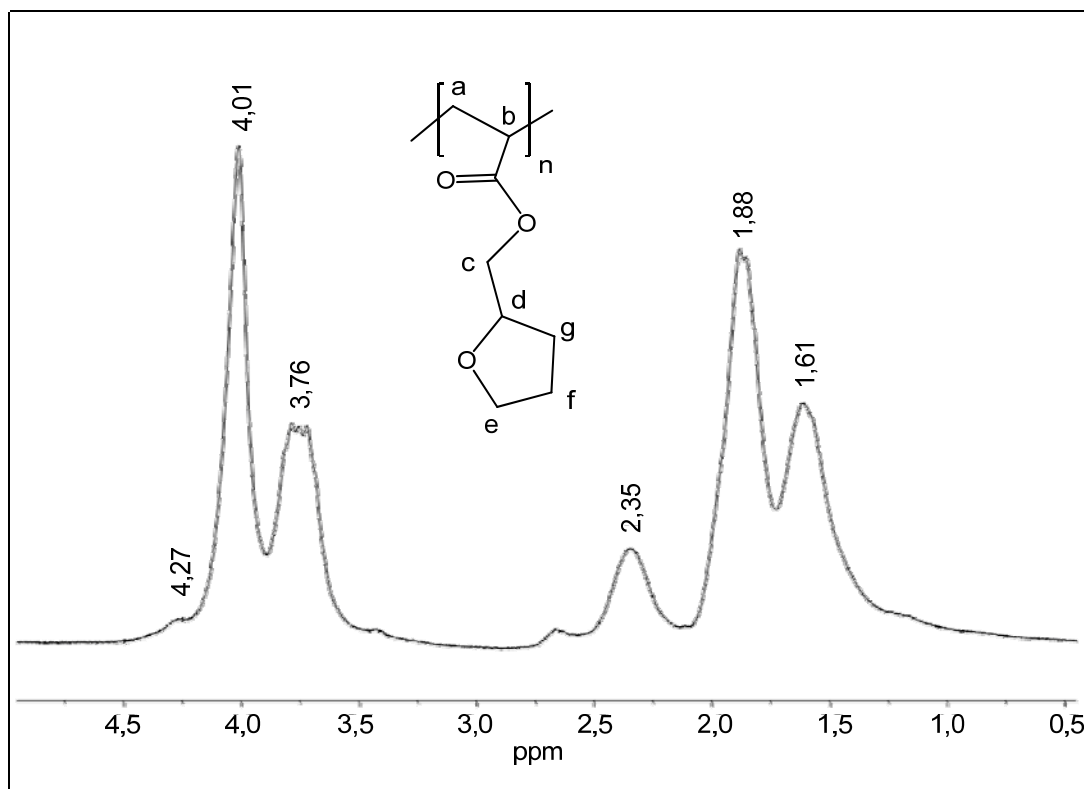


Figura 5.3.3: Espectro $^1\text{H-RMN}$ de poliacrilato de tetrahidrofurfurilo.

$^1\text{H-RMN}$ (δ ppm): 1,61 (-CH₂- (a)); 1,88 (-CH₂- (f y g)); 2,35 (>CH- (b)); 3,76 (-CH₂- (e)); 4,01 (-CH₂- (c)) y 4,27 (>CH- (d)).

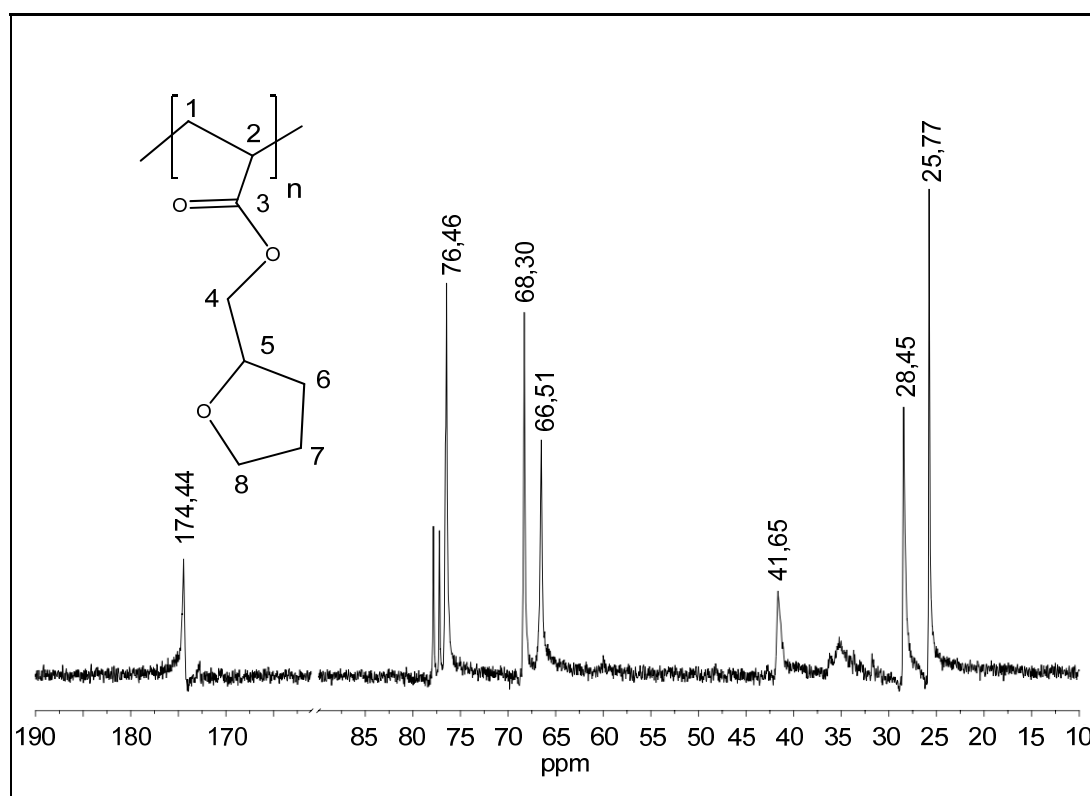


Figura 5.3.4: Espectro ^{13}C -RMN de poliacrilato de tetrahidrofurfurilo.

^{13}C -RMN (δ ppm): 25,77 (-CH₂- (7)); 28,45 (-CH₂- (1 y 6)); 41,65 (>CH- (2)); 66,51 (-CH₂- (4)); 68,30 (-CH₂- (8)); 76,46 (>CH- (5) y 174,44 (>C=O (3)).

Las asignaciones de las bandas encontradas en RMN se realizaron en base al trabajo de Kannapiran ⁽⁸⁵⁾ en el cual se sintetizó un copolímero de metacrilato de tetrahidrofurfurilo/metil metacrilato y se analizó detalladamente su estructura. Dado que algunas bandas no correspondían a la estructura lineal del polímero, se realizó un espectro bidimensional g-HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) (figura 5.3.5) con el objetivo de analizar la posibilidad de reacciones de transferencia de cadena.

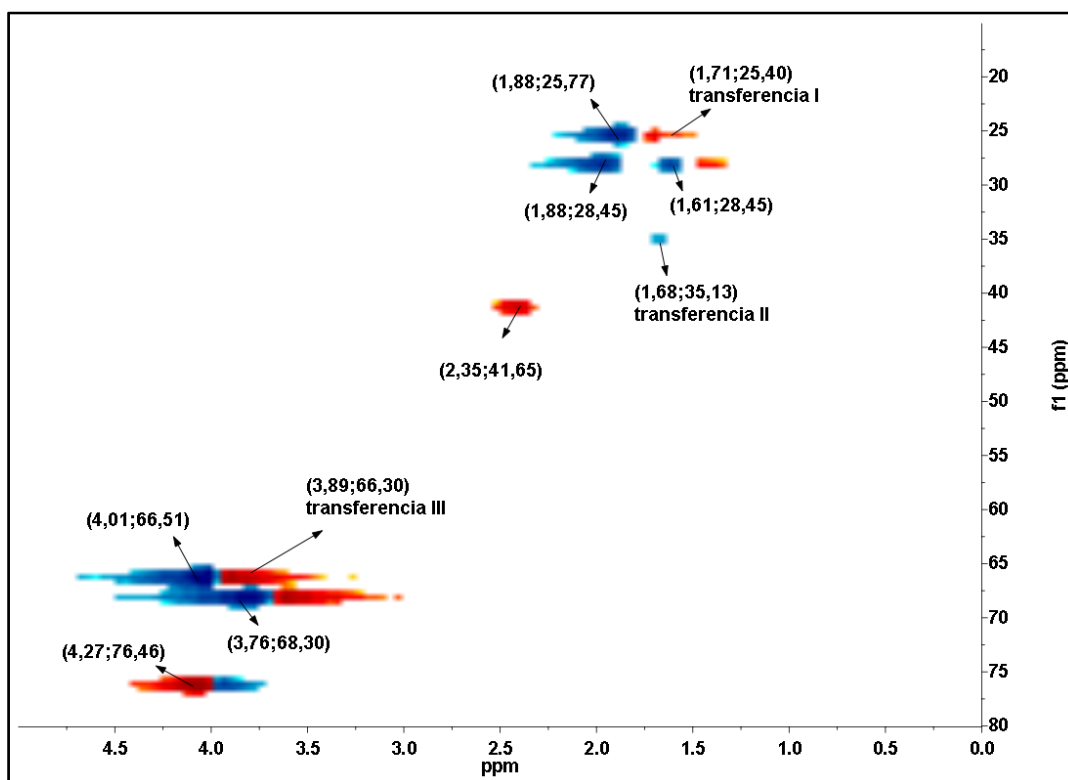
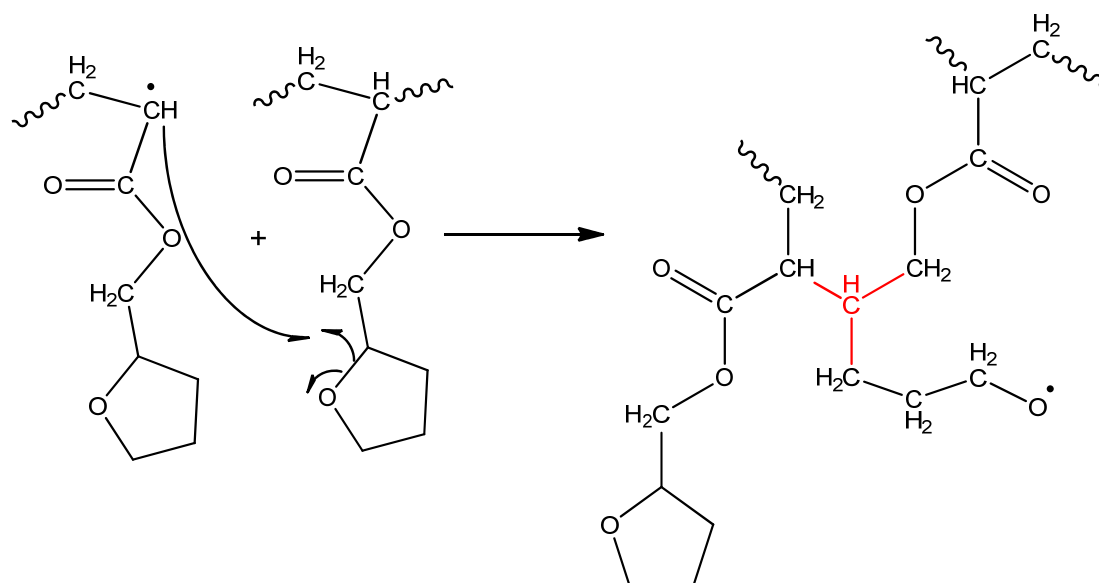


Figura 5.3.5: Espectro bidimensional g-HSQC de la fracción soluble de poliacrilato de tetrahidrofurfurilo.

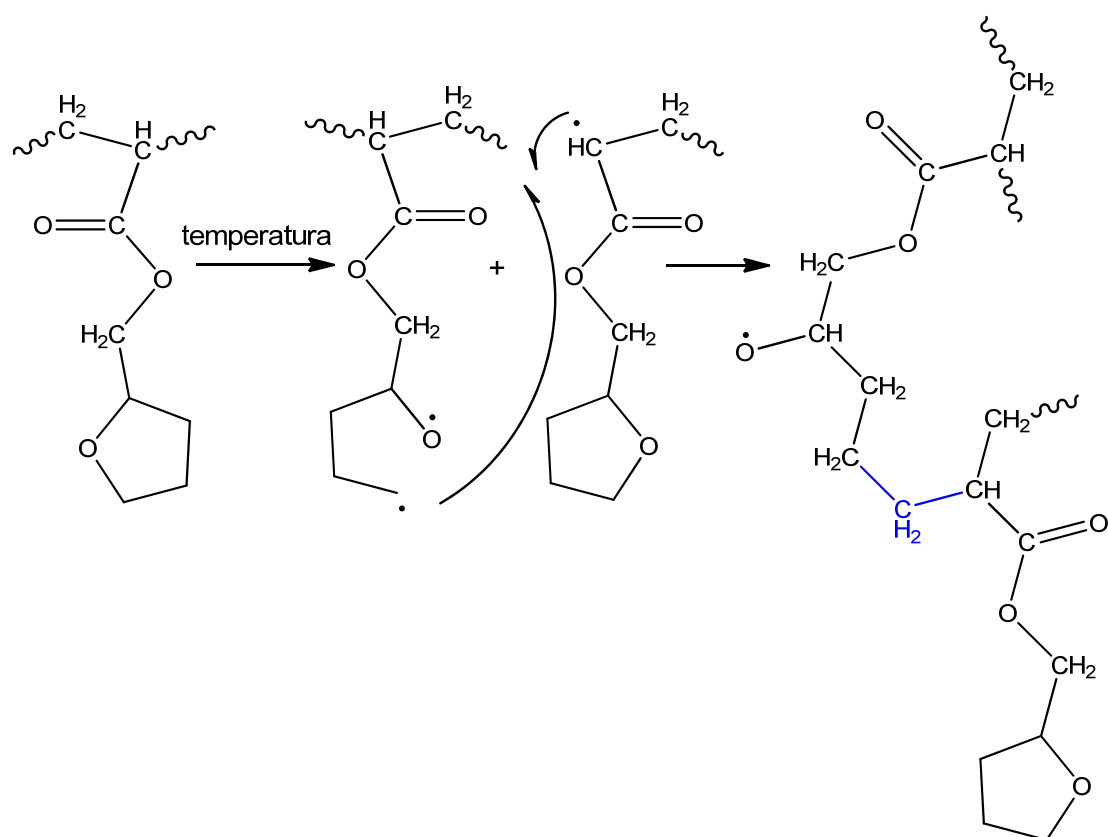
En el espectro anterior las zonas azules representan los hidrógenos metilénicos y las rojas los hidrógenos metílicos y metínicos; empleando esta convención se confirmaron las asignaciones anteriores. Las zonas que no presentaban asignación se adjudicaron a las posibles reacciones de entrecruzamiento. En base a la propuesta de apertura del heterociclo realizada por Patel ⁽⁸⁴⁾ y colaboradores, se proponen los siguientes mecanismos y estructuras generadas por reacciones de entrecruzamiento a partir de la apertura del anillo furfúrico:



Esquema 5.3.3: Transferencia I de cadena de un macro-radical en crecimiento a un polímero mediante la apertura del anillo furfúrico.

Dado que las conversiones de reacción en la mayoría de los casos superan el 55 %, la transferencia de cadena postulada en el esquema anterior, denominada Transferencia I, plantea la apertura del anillo furfúrico al reaccionar un macro-radical en crecimiento y un polímero ya formado. De esta manera se obtiene un carbono metínico (resaltado con rojo) el cual fue asignado en la figura 5.3.5.

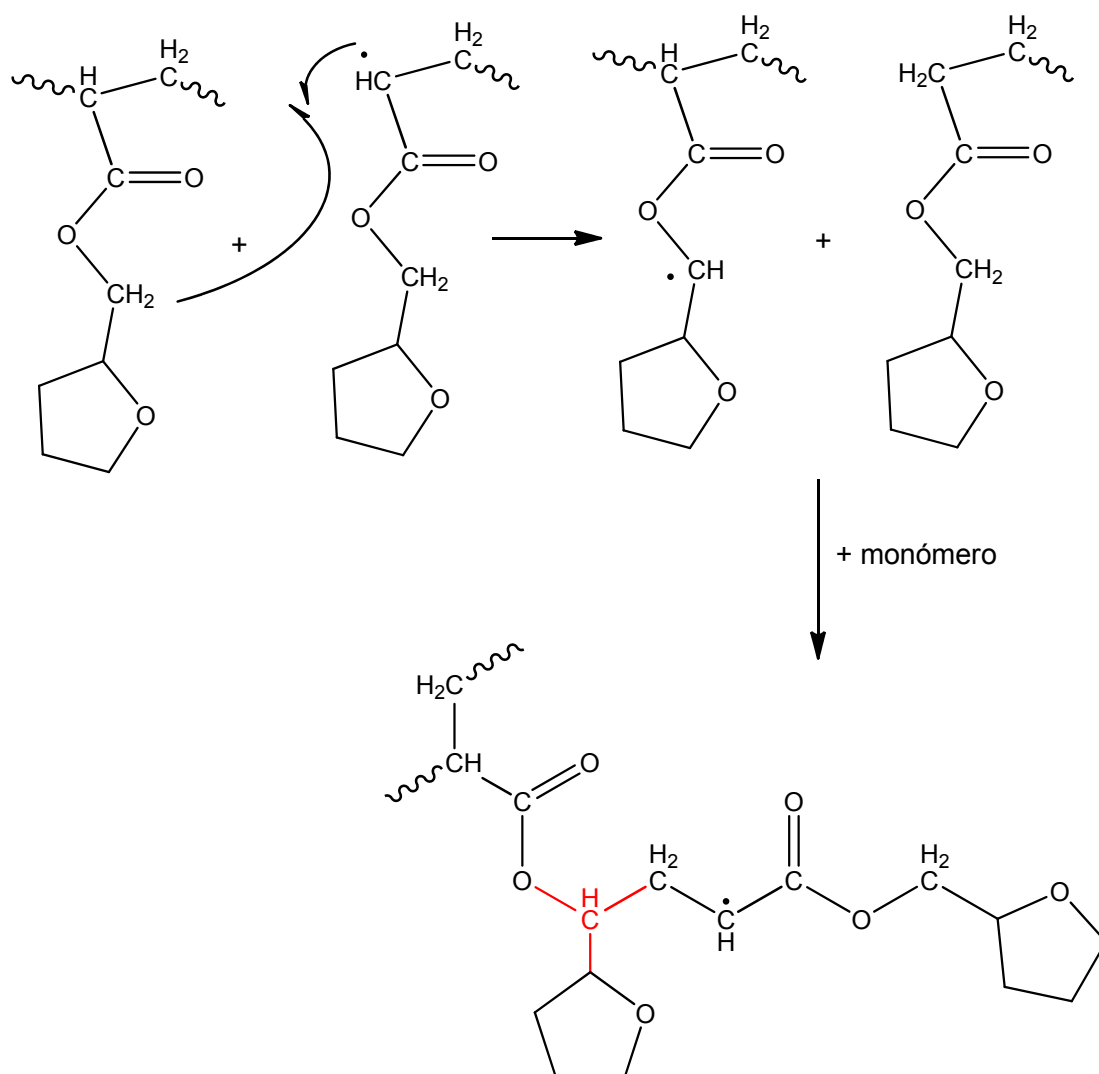
En el siguiente esquema se postula otro mecanismo de transferencia de cadena a partir de la apertura térmica del anillo furfúrico.



Esquema 5.3.4: Transferencia II de cadena de un macrorradical en crecimiento a un polímero mediante la apertura del anillo furfúrico a partir de la apertura térmica del mismo.

Del mecanismo postulado anteriormente se produce un carbono metilénico denominado transferencia II en la figura 5.3.5.

El siguiente mecanismo, denominado Transferencia III, produce un carbono metínico resaltado con rojo en el esquema 5.3.5 y designado transferencia III en la figura 5.3.5.



Esquema 5.3.5: Transferencia II de cadena de un maro-radical en crecimiento a un polímero mediante la apertura del anillo furfúrico a partir de la apertura térmica del mismo.

Los carbonos e hidrógenos representados en color se condicen con el espectro mostrado en la figura 5.3.5, explicando así algunas de las zonas sin asignación del espectro bidimensional.

5.4. Conclusiones Parciales

El comportamiento de homopolimerización del acrilato de tetrahidrofurfurilo bajo energía de microondas, es similar al reportado por otros autores bajo diferentes condiciones de polimerización. Es decir, se producen reacciones de entrecruzamiento que conducen a la formación de un gel, fracción insoluble. La

característica más sobresaliente observada en este estudio fueron las reacciones de transferencia de cadena producidas por la apertura del anillo furfurilo presente en la unidad repetitiva, como ha sido demostrado mediante el empleo de la técnica de RMN.

Sería interesante a futuro investigar sobre el efecto de la temperatura en los procesos de apertura de anillo y el comportamiento térmico del polímero dado que estas características son relevantes para sus futuras aplicaciones.

Capítulo 6

Copolimerización de Acrilato de bencilo y Fumarato de diisopropilo

6. Copolimerización de Acrilato de bencilo y Fumarato de diisopropilo.

6.1. Introducción

El empleo de energía de microondas en la síntesis de polímero está siendo ampliamente utilizado en distinto tipo de reacciones tales como: polimerización por etapas, polimerizaciones radicalarias y por apertura de anillo ^(88; 21). Varios homopolímeros han sido obtenidos mediante polimerización radicalaria utilizando este tipo de energía y recientemente la misma ha sido aplicada en reacciones de copolimerización de: estireno/metacrilato de metilo ⁽⁸⁹⁾, estireno/acrilato de butilo ⁽⁹⁰⁾, bromofenilmaleimida/metacrilato de etilo o butilo ⁽⁹¹⁾, entre otras. En muchos de estos trabajos se encontraron una mejora en la conversión de reacción bajo condiciones de microondas, dependiendo de los solventes, iniciadores y composición de co-monómeros empleada. Jung y colaboradores ⁽⁹⁰⁾ han demostrado, para copolímeros de estireno y acrilato de butilo, que bajo condiciones de microondas, el porcentaje de conversión de la reacción aumentar al aumentar la concentración de acrilato de butilo en la mezcla de inicial, lo cual pone de manifiesto el efecto de la reactividad de los monómeros bajo dichas condiciones.

En el presente capítulo se describe la síntesis del poli(acrilato de bencilo -co-fumarato de diisopropilo) o poli(AB-co-FDIP) mediante energía de microondas variando la composición de co-monómeros en la mezcla inicial. Se determinaron las relaciones de reactividad de los monómeros empleados bajo calentamiento clásico y por microondas. El comportamiento del copolímero en solución fue estudiado por dispersión cuasielástica de luz.

6.2. Parte Experimental

✓ Monómero

Los monómeros empleados en las reacciones de copolimerización, Fumarato de diisopropilo (FDIP) y Acrilato de bencilo (AB), han sido sintetizados y caracterizados como se detalla en las referencias (87) y (48).

✓ Polímero

La copolimerización se llevó a cabo en masa, utilizando un equipo específicamente diseñados para síntesis por microondas, Synthos 3000 multimodo (Antor Paar). El mismo consta de dos magnetrones, operando a una frecuencia de 2,45 GHz con una potencia continua de microondas entre 0 y 1400 W. La cavidad del reactor aloja un rotor (XQ80) de 8 posiciones. Los vasos de reacción, de 80 ml de volumen máximo son de PTFE-TFM, poseen tapas que sellan herméticamente equipadas con válvulas de liberación de presión y se apoyan de forma individual dentro de chaquetas de cerámica, para llevar a cabo reacciones a alta presión (no es necesario en este caso). La temperatura se monitorea mediante un termómetro interno de gas colocado en un vaso de referencia; desde el exterior es posible, realizar el seguimiento de la misma mediante un termograma.

La potencia y el tiempo empleados en las reacciones de copolimerización fueron 1200 W y 6 minutos respectivamente, bajo estas condiciones la temperatura alcanzada luego de los dos minutos de reacción fue 76 °C. Con el objetivo de estudiar las relaciones de reactividad de ambos monómeros, se colocaron en cada uno de los tubos de reacción distintas fracciones de ambos monómeros y 40 mM de peróxido de benzoílo (PB-Merck) utilizado como iniciador. Se purgaron con nitrógeno en un baño de hielo durante media hora, una vez que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente se colocaron en el rotor del equipo y se inició la reacción.

Con el fin de comparar las distintas formas de calentamiento, se llevó a cabo la copolimerización térmica en un baño termostático (mgw Lauda) a 76 °C y 40 mM de PB.

En ambos casos, la polimerización se detuvo por enfriamiento y agregado de 5 ml de metanol. Posteriormente, se dejó en heladera durante 24 hs y se descartó el sobrenadante realizando a continuación el secado del producto precipitado. El

aislamiento y purificación de los copolímeros se llevó a cabo por disolución (concentración aproximada = 10 %p/v) con agitación magnética en 15 ml de tolueno (Anedra, purificado por destilación) y se re-precipitaron sobre 50 ml de metanol (Merck). Se dejó decantar primeramente a temperatura ambiente y luego en heladera durante 24 hs. Una vez transcurrido este tiempo se descartó el sobrenadante y las muestras se secaron hasta peso constante en tambor de vacío. La conversión se calculó gravimétricamente de la siguiente manera:

$$\% \text{ Conversión} = (\text{masa del polímero} \times 100) / \text{masa de AB} + \text{masa de FDIP}.$$

La caracterización de los polímeros se realizó mediante espectroscopia IR. Su identificación así como la determinación de las composiciones de los co-monómeros se efectuó por RMN.

Los polímeros sintetizados, se caracterizaron macromolecularmente mediante cromatografía de exclusión molecular, utilizando cloroformo (Carlo Erba) como solvente de elusión. En este caso el detector utilizado fue el de Infrarrojo dado que las muestras presentan el grupo carbonilo de la función ester que posee una frecuencia de estiramiento a $5,75 \mu\text{m}^{-1}$. La calibración se realizó con estándares de polimetacrilato de metilo (Polyscience) utilizando acetato de etilo como estándar interno.

✓ Dispersión Dinámica de Luz

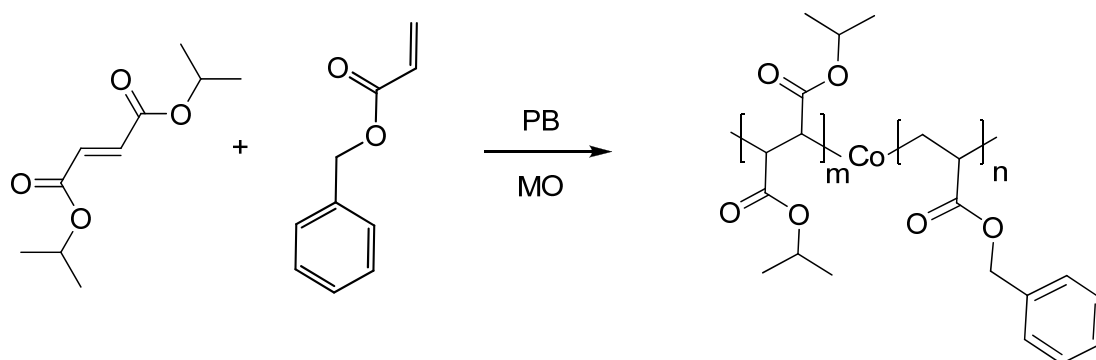
Los espectros de tiempo de relajación para el copolímero en solución, fueron determinados en Acetato de Etilo (AcOEt, Dorwil); Butanona (But, Merck) y Tetrahidrofurano (THF, U.V.E). Las fluctuaciones de intensidad de luz dispersada se registraron a un ángulo de 90° con un goniómetro ALV/CGS-5022F, equipado con un correlador digital Multiple Tau ALV-5000/EPP (sección 2.4.3). Todas las soluciones fueron filtradas con filtros de PTE Whatman de $0,22 \mu\text{m}$ previo a la realización de las medidas.

6.3. Resultados y Discusión

- Polímero

La homopolimerización de los monómeros utilizados, AB y FDIP, ha sido sistemáticamente estudiada bajo condiciones de microondas^(87; 48). Ambos sistemas mostraron una mayor velocidad de reacción que la lograda por calentamiento clásico y diferencias en la tacticidad. Este último resultado sugiere que la polimerización en condiciones de microondas procede con cierta estereoespecificidad, de manera similar a lo encontrado para algunas otras reacciones orgánicas^(92; 93).

La estructura de los copolímeros sintetizados se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 6.3.1: Estructura del poli(acrilato de bencilo-co-fumarato de diisopropilo).

La caracterización de los copolímeros sintetizados se realizó mediante espectroscopia IR, las principales bandas encontradas son: (cm^{-1}), 3060, 3020 y 2880 (C-H); 1715 (C=O); 1585 (C=C, Ar), 1250 y 1100 (CO-OR) (ver figura 6.3.1).

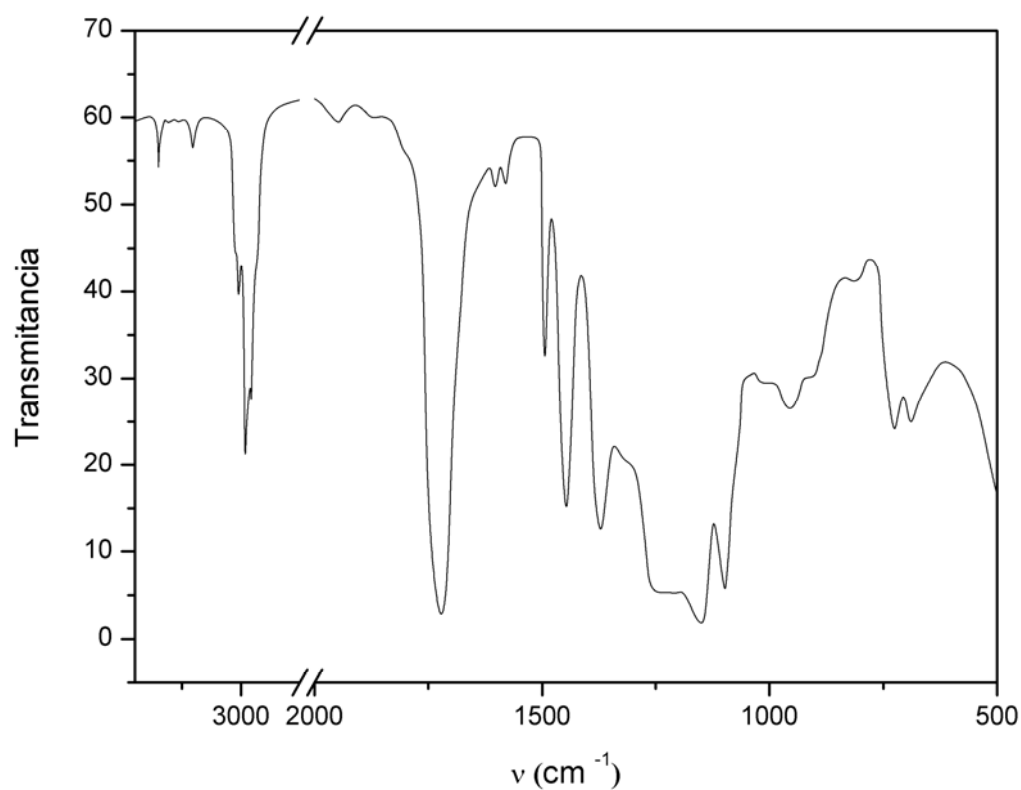


Figura 6.3.1: Espectro de IR del poli(AB-co-FDIP).

La identificación y composición de los copolímeros se determinó mediante ^1H -RMN (figura 6.3.4) y ^{13}C -RMN. Las asignaciones de los carbonos fueron realizadas tomando como referencia los espectros de ^{13}C de los homopolímeros correspondientes, el mismo se muestra en la siguiente figura:

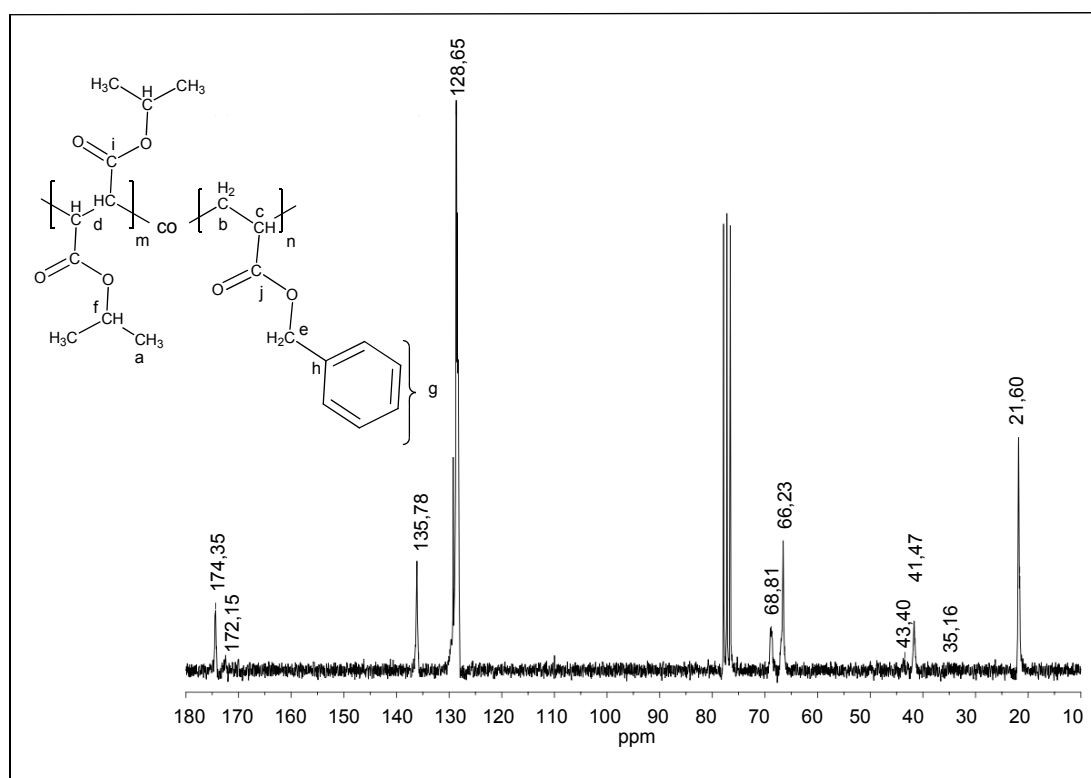


Figura 6.3.2: ^{13}C -RMN de poli(AB-co-FDIP).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ (ppm), 21,60 (CH_3 "a"); 35,16 (CH_2 "b"); 41,47 (CH-COOBz "c"); 43,40 ($-\text{CH-COOisP}$ "d"); 66,23 ($-\text{OCH}_2-$ "e"); 68,81 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ "f"); 128,65 (Car "g"); 135,78 (ArC, $\alpha\text{-CH}_2$ "h"); 172,15 (COOisPr "i"); 174,35 (CO-Bz "j"). Al analizar los espectros de los copolímeros con diferentes composiciones de co-monómeros se observó un corrimiento del pico perteneciente a los carbonos metínicos del FDIP de la cadena principal, mientras que los carbonos carbonílicos o metilénicos no mostraron desplazamiento alguno. La figura 6.3.3, presenta la correlación entre los desplazamientos químicos observados en función de la fracción molar del AB en el copolímero (F_1).

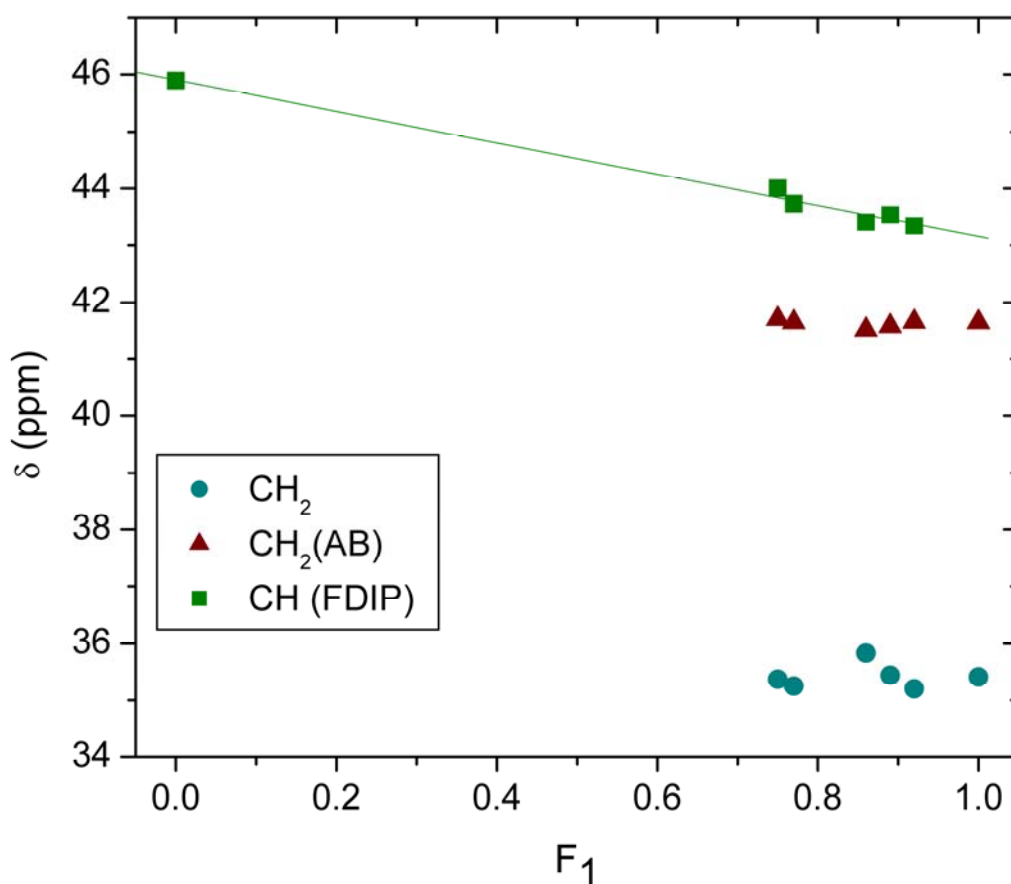


Figura 6.3.3: Corrimiento químico de las señales de: C=O, CH_2 y CH para las diferentes composiciones de copolímeros.

Es evidente que la señal de resonancia de los carbonos metinos del FDIP disminuye con el aumento de F_1 . Estos corrimientos son el resultado de la distribución de configuraciones de los monómeros en el copolímero, esta tendencia parece indicar un cambio en el entorno magnético de los carbonos metinos con la variación de la composición⁽³³⁾.

En la figura 6.3.4 se muestra el espectro de 1H -RMN y las correspondientes asignaciones estructurales del poli(AB-co-FDIP). Las composiciones de los monómeros en el copolímero se determinaron por medio de la relación de las integrales de las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos de AB a 7,21 ppm y de los hidrógenos metílicos de FDIP a 1,12 ppm, utilizando la siguiente ecuación:

$$F_1 = \frac{12 I(\text{Ar})}{12 I(\text{Ar}) + 5 I(\text{CH}_3)} \quad \text{Ec. 6.3.1}$$

donde F_1 es la fracción molar de AB en el copolímero y $I(\text{Ar})$, $I(\text{CH}_3)$ representan las áreas de los picos de resonancia en $^1\text{H-RMN}$ a 7,21 y 1,12 respectivamente.

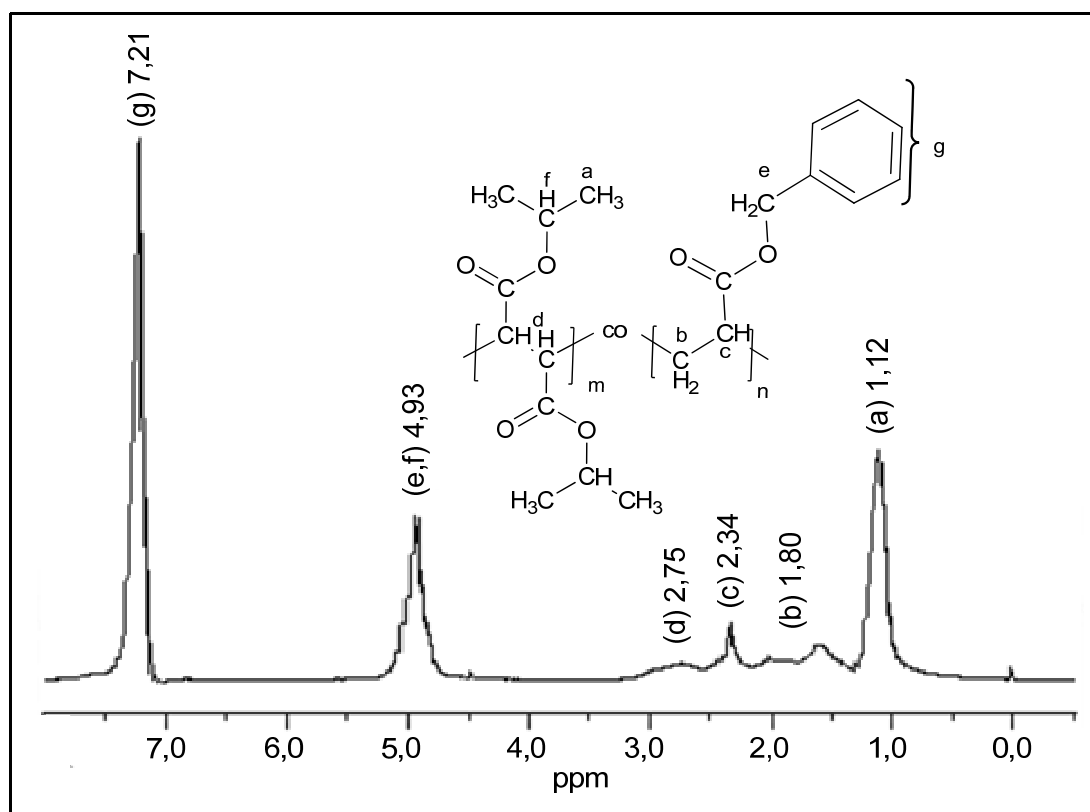


Figura 6.3.4: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de poli(AB-co-FDIP).

La tabla 6.3.1 contiene los valores de las fracciones molares de AB en la mezcla inicial f_1 , las fracciones molares de AB en el copolímero F_1 , y las propiedades de los copolímeros sintetizados.

Condiciones	f_1	F_1	% C	$M_w \cdot 10^3$ (gr/mol)	M_w / M_n
MO	0,00	0,00	1,8	18,6	1,9
	0,31	0,75	7,8	31,1	2,0
	0,48	0,77	20,5	26,9	2,7
	0,58	0,89	28,2	37,7	4,6
	0,67	0,86	23,4	32,8	3,8
	0,81	0,92	54,4	29,9	4,9
	1,00	1,00	69,7	57,5	6,9
Térmica	0,31	0,59	32,7	350,0	4,6
	0,67	0,77	59,3	262,0	8,8

Tabla 6.3.1: Copolimerización de AB con FDIP; $[I] = 40$ mM. Microondas (MO): 1200 W, 6 min (76 °C). Térmica: 76 °C, 1440 min.

En la tabla anterior se observa un aumento en la conversión de reacción con el incremento de AB en la mezcla de reacción inicial (f_1), lo cual indica mayor reactividad de este monómero. Este resultado está de acuerdo con lo observado previamente al comparar las homopolimerizaciones bajo condiciones de microondas de ambos monómeros, utilizando similar concentración de iniciador ($[PB] = 20$ mM); se obtuvo un 44,0 % y un 30,2 % de conversión para AB y FDIP, respectivamente, trabajando con una energía de microondas de 40,8 KJ y 168 KJ, respectivamente ^(22; 48).

Por otro lado, al comparar la copolimerización por microondas con la llevada a cabo bajo condiciones térmicas, en similares condiciones experimentales (76 °C, $[PB] = 40$ mM), se apreció una importante aceleración de la reacción en el primer caso (1,3 y 0,023 % conversión / min bajo condiciones de microondas y térmica respectivamente).

En la tabla anterior, también se observa que el peso molecular y la polidispersidad exhiben una tendencia similar a la conversión a medida que aumenta f_1 .

La figura 6.3.5 muestra el cambio en los perfiles cromatográficos con el incremento de AB en el copolímero. Es evidente que la distribución se hace bimodal a medida

que aumenta el porcentaje de conversión, lo cual está de acuerdo con la homopolimerización del AB. Este comportamiento puede deberse a las reacciones de transferencia de cadena, como fue demostrado para la homopolimerización de AB ⁽⁴⁸⁾.

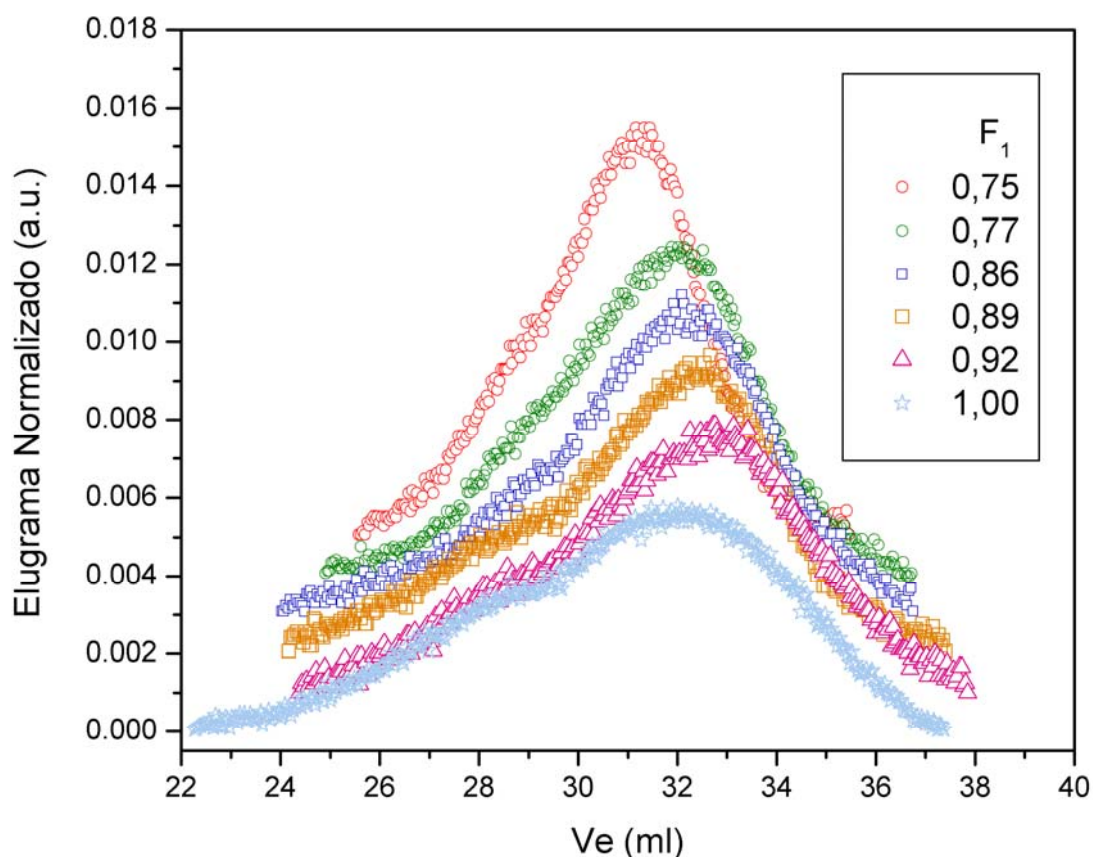


Figura 6.3.5: Perfiles cromatográficos de poli(AB-co-FDIP) en función de F_1 .

Al disminuir cuatro veces la concentración del iniciador, el peso molecular promedio en número solo incrementó de 8200 a 11720 gr/mol, indicando que la relación entre el M_n y la $[I]$ es menor a la esperada para un mecanismo radicalario, gobernado por la siguiente ecuación cinética:

$$v = \frac{k_p [M]}{2 (f k_d k_t [I])^{1/2}} \quad \text{Ec. 6.3.2}$$

donde v es la longitud de la cadena cinética; k_p , k_d y k_t son las constantes de propagación, descomposición del iniciador y terminación respectivamente, f es la eficiencia del iniciador, $[I]$ y $[M]$ son las concentraciones del iniciador y monómero respectivamente.

Los pesos moleculares promedio en peso de los copolímeros obtenidos mediante copolimerización por microondas fueron un orden de magnitud más bajos que los obtenidos por copolimerización térmica (tabla 6.3.1). De acuerdo al mecanismo radicalario conocido y tomando en cuenta la disminución del M_n con el incremento de la concentración del iniciador, estos resultados indicarían que una mayor concentración de radicales fue obtenida bajo condiciones de microondas. En efecto, trabajos previos han demostrado que bajo condiciones de microondas, la constante de velocidad para la descomposición del iniciador es un orden de magnitud mayor a la considerada en condiciones térmicas⁽⁸⁷⁾, lo que explicaría la diferencia observada en los pesos moleculares promedio en ambos tipos de reacciones.

Para determinar el comportamiento de copolimerización a altas conversiones, se calcularon las relaciones de reactividad de ambos monómeros utilizando el método modificado de Kelen y Tüdös^(94; 28). Aplicando esta metodología a la curva de composición copolímero-co-monómero (Figura 6.3.5), se determinaron las relaciones de reactividad r_1 y r_2 (AB y FDIP respectivamente), las mismas se muestran en la tabla 6.3.2.

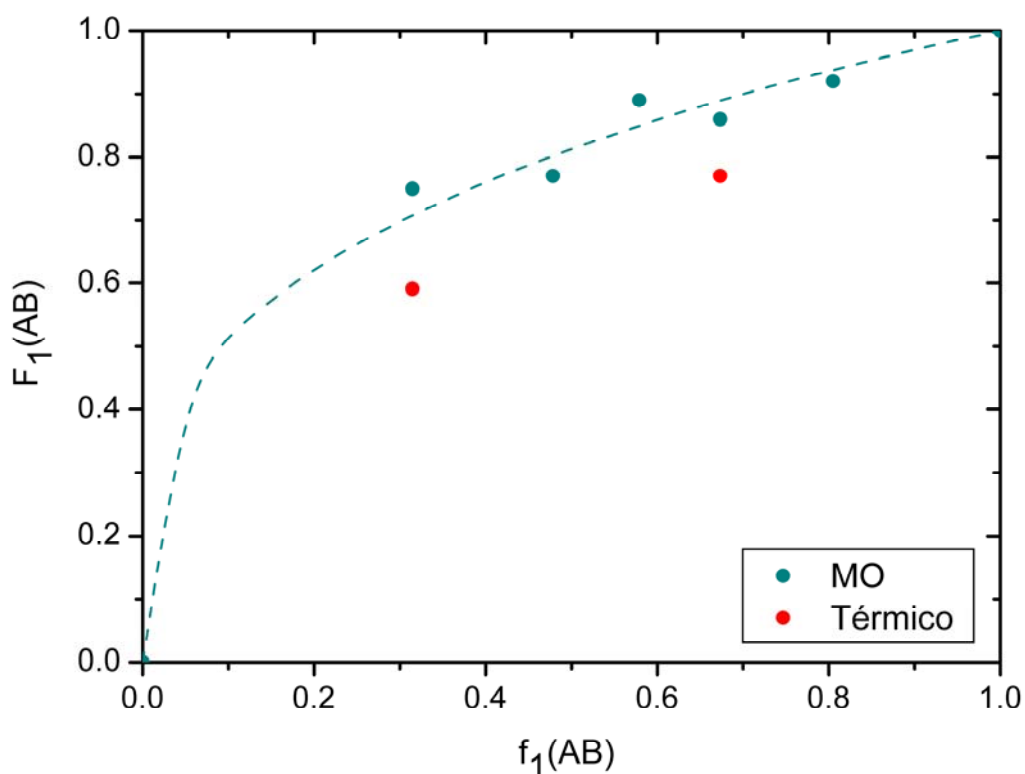


Figura 6.3.6: Curva de composición para el sistema AB-FDIP. La línea punteada indica la curva de composición teórica.

M_1	Condiciones	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Referencia
AB	MO	2,46	0,06	0,15	esta tesis
AB	Térmica	1,16	0,03	0,03	esta tesis
AM	Térmica	1,90	0,09	0,17	(26)
AF	Térmica	3,40	0,07	0,24	(26)

Tabla 6.3.2: Valores de las relaciones de reactividad, r_1 y r_2 y su producto, para copolímeros con monómeros alquil acrílicos (M_1) y FDIP (M_2).

De la tabla anterior se ve que $r_1 \gg r_2$ lo cual indica que FDIP muestra una baja reactividad hacia la incorporación de unidades de AB, un monómero aceptor de electrones. Un comportamiento similar se observó en el caso de la copolimerización

de FDIP con acrilato de metilo (AM) y con acrilato de fenilo (AF) llevadas a cabo bajo condiciones térmicas⁽⁹⁵⁾.

El producto de $r_1 r_2$ con $r_1 \gg 1$ y $r_2 \ll 1$ indica que ambos macro-radicales en propagación prefieren adicionar el monómero AB, lo que sugiere una tendencia a la homopolimerización consecutiva de ambos monómeros⁽²⁶⁾. Así la estructura de los copolímeros podría consistir en secuencias más o menos largas del monómero más reactivo (AB) separadas con ocasionales subunidades de FDIP. Solo cuando todo el AB haya sido consumido completamente, la homopolimerización de FDIP residual podría ocurrir. Una confirmación de la estructura propuesta está dada por los cambios observados en el espectro de RMN, donde las señales de resonancia de los metinos de la cadena principal de las unidades de FDIP decrecen con el incremento de F_1 (ver figura 6.3.3).

Al comparar las relaciones de reactividad para ambos monómeros en condiciones de microondas y térmicas, se noto que en el primer caso, los valores, eran dos veces más grandes (tabla 6.3.2). Esta observación se relaciona con el incremento de la fracción molar de AB en el copolímero como muestra la figura 6.3.6; similares resultados han sido observados para otros sistemas^(90; 91).

- Dispersión Dinámica de luz

Las medidas de dispersión *elástica* de luz de las soluciones de copolímeros en función del ángulo de dispersión y la concentración permiten obtener los parámetros macromoleculares aparentes (peso molecular, radio de giro, segundo coeficiente del virial) de dicha muestra⁽⁹⁶⁾. Una caracterización completa de los copolímeros requiere la recopilación de datos en tres solventes diferentes y procesarlos adecuadamente para obtener los parámetros reales. En cambio la técnica de dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS) que examina las fluctuaciones temporales de la intensidad de la luz dispersada a ángulos fijos de dispersión, provee información de los tiempos de relajación del sistema y el radio hidrodinámico del copolímero. Las soluciones diluidas de homopolímeros monodispersos poseen un único tiempo de relajación $\Gamma^{-1} = q^2 D$, donde D es el coeficiente de difusión traslacional de la macromolécula, el cual se relaciona con el radio hidrodinámico a través de la ecuación de Stokes-Einstein (sección 2.4.3.1, Ec. 2.4.3.1.64).

En el presente experimento ($\theta = 90^\circ$; $\lambda = 632,8$ nm), la magnitud del vector de dispersión es q (nm^{-1}) = 0,0140 n. El coeficiente de difusión traslacional fue obtenido

a partir del tiempo de relajación (en ms) $D = 0,196 n^2 / \Gamma$. Para obtener el tiempo de relajación Γ y el índice de polidispersidad Δ , se analizó la función de correlación de la intensidad dispersada con el método de expansión en cumulantes. Este método es apropiado cuando $\Delta \leq 0,3$, de lo contrario debe seleccionarse otro método ⁽⁹⁷⁾. En un régimen diluido, las muestras polidispersas muestran una distribución de tiempos de relajación con un pico centrado alrededor de un valor medio. En un régimen semidiluido aparece un segundo pico a mayores tiempos de relajación llamado modo “lento”, para distinguirlo del anterior denominado “rápido”.

Todas las muestras de copolímeros sintetizadas por microondas tienen similar peso molecular y composición con una contribución dominante del co-monómero AB. Por este motivo se analizó por dispersión cuasielástica de luz a 90° una solución diluida del copolímero de fracción molar $f_1 = 0,48$, $M_w = 26900$ g/mol, $c = 3,1$ mg/ml en acetato de etilo a temperatura ambiente. La función de correlación temporal de la intensidad dispersada, analizada con cumulantes (figura 6.3.7) arrojó un índice de polidispersidad de $\Delta \approx 0,3$, por esta razón los tiempos de relajación fueron obtenidos desde el máximo del espectro de distribución de tiempos continuo con CONTIN ⁽⁹⁸⁾. El espectro de distribución de tiempos, insertado en la figura 6.3.7, es bimodal, con dos picos bien separados. El máximo del pico al menor tiempo es $0,025 (\pm 0,001)$ ms, dando un radio hidrodinámico promedio $R_{h,u} = 5,1 (\pm 0,2)$ nm, obtenido por aplicación directa de la ecuación de Stokes-Eintein. Patrones similares fueron obtenidos a menores concentraciones confirmando que las medidas fueron realizadas en el régimen diluido.

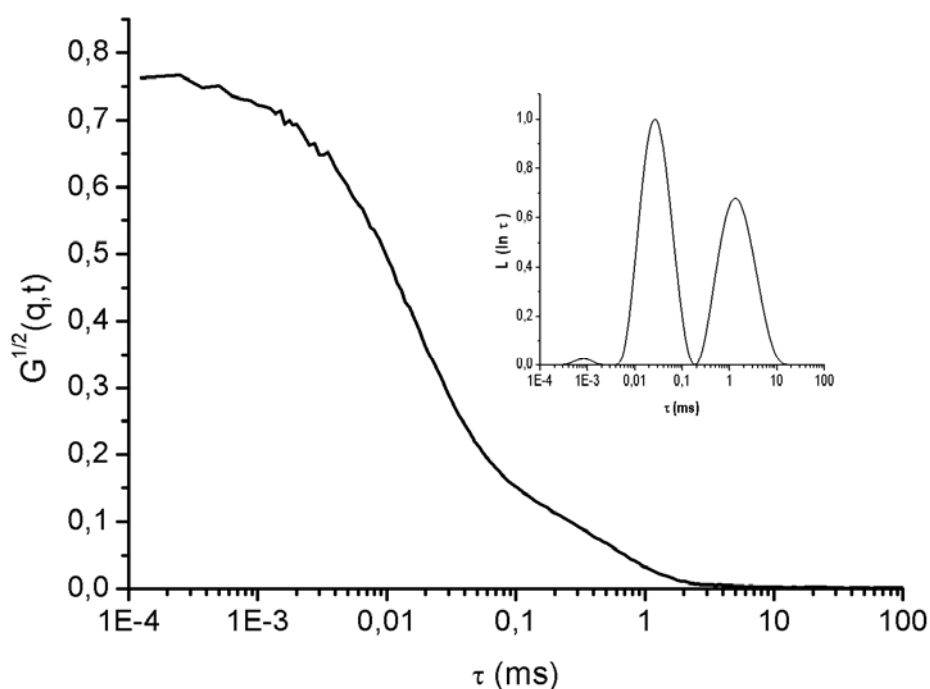


Figura 6.3.7: Función de autocorrelación de la intensidad del poli(AB-co-FDIP) en AcOEt. La distribución de tiempos de relajación vs tiempo se representa en el grafico adjunto.

A fin de realizar una apropiada estimación del tamaño de los copolímeros se obtuvieron, con CONTIN, los radios hidrodinámicos promedio en número y en peso a partir de la función de correlación temporal, aproximando a las cadenas de polímero como esferas rígidas, resultando $R_{h,n} = 1,5 (\pm 0,1)$ nm y $R_{h,w} = 2,3 (\pm 0,1)$ nm, respectivamente. La polidispersidad en tamaño fue obtenida desde la relación $R_{h,w}/R_{h,n} = 1,5 (\pm 0,1)$.

La misma muestra fue medida en butanona (But) y tetrahidrofurano (THF) bajo las mismas condiciones experimentales. En todos los casos se obtuvieron espectros de tiempos bimodales, los cuales fueron analizados siguiendo la misma metodología empleada anteriormente y los resultados se presentan en la siguiente tabla:

	AcOEt $\eta = 0,420 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	THF $\eta = 0,454 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	But $\eta = 0,381 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
$R_{h,u}$ (nm)	5,1 (0,2)	5,0 (0,2)	5,6 (0,6)
$R_{h,w}$ (nm)	2,3 (0,1)	2,9 (0,3)	3,3 (0,5)
$R_{h,n}$ (nm)	1,5 (0,1)	2,0 (0,3)	2,4 (0,6)
$R_{h,w}/R_{h,n}$	1,5 (0,1)	1,5 (0,2)	1,4 (0,4)

Tabla 6.3.3: Radios hidrodinámicos y polidispersidad en tamaño obtenida por DLS.

Como se esperaba, la distribución de tamaños dentro del error experimental, es similar en los tres solventes. El radio hidrodinámico promedio se relaciona con el peso molecular a través de la siguiente ley de potencia: $R_h \approx M^\nu$, donde generalmente el valor de ν es 0,5 el cual sólo es sensible a valores extremadamente altos de peso molecular ($M > 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) como ha sido demostrado por Weill y Des Cloizeaux⁽⁹⁹⁾. Asumiendo una relación entre la raíz cuadrada del peso molecular promedio y el radio hidrodinámico promedio, puede expresarse el índice de polidispersidad como $M_w/M_n = 2,2 (\pm 0,3)$, el cual es muy similar al calculado por cromatografía de exclusión molecular (TABLA 6.3.1).

Considerando el incremento en los radios hidrodinámicos en número y en peso, es posible determinar el siguiente orden en la calidad del solvente: AcOEt < THF < But. El espectro de distribución de tiempos es equivalente a la distribución en tamaño pesada de la intensidad. En este caso el primer pico está centrado a 5,1 nm y el segundo pico, podría corresponder, asumiendo un régimen de dispersión de Rayleigh extendido, a un radio en peso de intensidad cuatro veces mayor, aproximadamente de 200 nm. De hecho, la dependencia angular de este modo sigue una ley de $t \sim q^{-\alpha}$, con $\alpha = 2,1 (\pm 0,3)$, compatible con un modo difusivo traslacional. Para soluciones diluidas de copolímeros en bloque disueltos en un solvente pobre para uno de los, aparece un segundo modo⁽¹⁰⁰⁾. Este no es el caso para el sistema en estudio ya que los solventes son termodinámicamente buenos para ambos homopolímeros.

La contribución de este segundo modo es irrelevante para los cálculos de los radios hidrodinámicos promedio, (en masa o en número) ya que los pesos asociados a

estas distribuciones ($1/R^3$, $1/R^6$, respectivamente) favorecen a los tamaños más pequeños.

6.4. Conclusiones Parciales

La energía de microondas ha sido exitosamente aplicada a la copolimerización radical de AB y FDIP, utilizando PB como sistema de iniciación; mostrando un significativo aumento en la velocidad de reacción.

Las relaciones de reactividad de los monómeros r_1 y r_2 son mayores en condiciones de microondas que las obtenidas térmicamente, indicando un cambio en la actividad radical dependiendo del modo de calentamiento. El comportamiento de copolimerización observado responde a un sistema $r_1 \gg 1$ y $r_2 \ll 1$ el cual indica una homopolimerización consecutiva de ambos monómeros.

El incremento de la fracción molar de AB en la mezcla de reacción induce un aumento en el peso molecular y en la polidispersidad de los copolímeros obtenidos, probablemente debido a las reacciones de transferencia de cadena como ocurre para el caso de la homopolimerización del AB.

El análisis de los radios hidrodinámicos de los copolímeros en diferentes solventes mediante dispersión cuasielástica de luz mostro que la calidad de los solventes aumenta en el siguiente orden: AcOEt < THF < But y la polidispersidad en tamaños fue similar en los tres solventes, como se esperaba.

Capítulo 7

Copolimerización de Acrilato de p-nitrobencilo y Fumarato de diisopropilo

7. Copolimerización de Acrilato de p-nitrobencilo y Fumarato de Diisopropilo.

7.1. Introducción

Los homo y copolímeros derivados de ésteres acrílicos y metacrílicos son materiales muy utilizados en diversas industrias debido a sus propiedades químicas, reológicas, mecánicas, eléctricas y ópticas ^(101; 102; 103; 104). Materiales basados en acrilatos con sustituyentes aromáticos funcionalizados han sido empleados en la síntesis de polipéptidos, como agente antimicrobiano y en otras aplicaciones relacionadas con sus propiedades ópticas ^(105; 106; 107).

El estudio de la degradación térmica de los polímeros es muy importante no sólo debido al número de aplicaciones que dependen de su estabilidad térmica, sino también desde el punto de vista de los conocimientos básicos para entender la relación estructura-propiedad. Aunque muchos estudios sobre la degradación térmica de poliacrilatos y polimetacrilatos con sustituyentes aromáticos han sido publicados ^(108; 109; 110; 111), muy pocos investigadores han estudiado el efecto de la estructura del monómero en el comportamiento térmico. Entre ellos, Gargallo y colaboradores han investigado el efecto de la sustitución aromática en una serie de polimetacrilatos de dialquilfenilos sobre su estabilidad térmica, encontrando que la misma no solo se ve influenciada por el volumen de los sustituyentes y el impedimento estérico entre ellos sino que existen otros factores que intervienen en la descomposición térmica de dicha serie ⁽¹¹²⁾.

En el presente capítulo se describe la síntesis de los copolímeros de Fumarato de diisopropilo (FDIP) y Acrilato de p-nitrobencilo (ANB) variando la composición de ambos co-monómeros en la mezcla inicial bajo condiciones de microondas y calentamiento térmico. También se muestra el comportamiento térmico de los copolímeros sintetizados bajo condiciones de microondas en función de la composición de co-monómeros y el análisis de los productos de degradación.

7.2. Parte Experimental

✓ Monómeros

El Fumarato de diisopropilo (FDIP) y el Acrilato de p-nitrobencilo (ANB) utilizados en la síntesis de los copolímeros, han sido obtenidos como se detalla en la referencia ⁽⁸⁷⁾ y en el capítulo 3 de esta tesis.

✓ Copolímeros

Los copolímeros se sintetizaron utilizando un equipo de microondas (Zenith, ZVP-2819). En base a los porcentajes de conversión (%C) y valores de pesos moleculares promedio en peso (M_w) obtenidos al realizar distintas experiencias con igual composición inicial de co-monómeros, variando la potencia y tiempo de reacción, se seleccionaron las condiciones de síntesis más adecuadas (70 W y 15 minutos). Luego se procedió a realizar distintas experiencias variando la composición inicial de co-monómeros, utilizando una concentración de iniciador de 40 mM. La mezcla de los reactivos se purgó con nitrógeno en baño de hielo durante media hora. Una vez que la muestra alcanzó la temperatura ambiente se colocó en el centro del equipo de microondas y se inició la reacción.

Se detuvo la polimerización por enfriamiento y agregado de 5 ml de metanol (Merck). Se dejó en heladera durante 24 hs y se descartó el sobrenadante realizando posteriormente el secado del producto precipitado. Los copolímeros se purificaron por disolución con agitación magnética en 15 ml de cloroformo (Sintorgan) y se re-precipitaron sobre 50 ml de metanol. Se dejó decantar primeramente a temperatura ambiente y luego en heladera durante 24 hs. Una vez transcurrido este tiempo se descartó el sobrenadante y las muestras se secaron hasta peso constante en tambor de vacío.

Con el objetivo de comparar el comportamiento de copolimerización bajo diferentes formas de calentamiento se realizaron dichas síntesis bajo calentamiento térmico, utilizando un baño termostático (mgw Lauda). Las copolimerizaciones térmicas se realizaron empleando tubos sellados en vacío a 76 °C y 24 hs de reacción.

Los copolímeros sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia de IR y se identificaron por ¹H-RMN. Los pesos moleculares (M_w) y los índices de polidispersidad (M_w/M_n) se determinaron por cromatografía de exclusión molecular. En este caso se utilizó el detector de UV para registrar la salida de la muestra ya

que la misma absorbe a 254 nm por la presencia de grupos aromáticos del ANB. La calibración se realizó con estándares de poliestireno utilizando triclorobenceno como estándar interno.

✓ **Análisis por calorimetría diferencial de barrido**

El análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los diferentes copolímeros sintetizados bajo energía de microondas se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Shimadzu-TA60. Para lo cual aproximadamente 5 mg de las muestras se introdujeron en cápsulas de aluminio selladas y se analizaron con un flujo de N_2 de 30 ml/min. Para borrar el historial térmico se realizaron las siguientes rampas de calentamiento/enfriamiento: desde 25 hasta 150 °C y desde 150 hasta -100 °C a 30 °C/min y la medida se registró desde -100 hasta 250 °C a 10 °C/min.

✓ **Análisis por termogravimetría**

El análisis termogravimétrico (TGA) de los copolímeros obtenidos bajo energía de microondas se realizó empleando un analizador termogravimétrico Shimadzu TGA-51, en un rango de temperatura entre 25 y 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min aplicando un flujo de nitrógeno de 40 ml/min, utilizando entre 2 y 7 mg de muestra.

✓ **Degradación térmica**

La descomposición térmica de una muestra representativa de poli(acrilato de p-nitrobencilo-co-fumarato de diisopropilo) [poli(ANB-co-FDIP)] fue llevada a cabo en el laboratorio en atmósfera de aire de la siguiente manera: 60 mg de muestra se colocaron en un balón de dos bocas en una de las cuales se colocó un refrigerante conectado a una trampa para gases. La degradación térmica de la muestra se llevó a cabo introduciendo el balón en una manta calefactora a 300 °C (temperatura seleccionada de acuerdo al termograma, TGA) durante tres minutos (hasta observar restos carbonosos). Luego del ensayo el residuo del balón se disolvió en cloroformo y se analizó por cromatografía de exclusión molecular. Posteriormente la muestra se filtró en columna de sílica utilizando cloroformo como solvente de elusión, con el fin de aislar los componentes de bajo peso molecular. La separación de los componentes de la muestra de degradación se siguió por cromatografía en capa delgada. Finalmente el filtrado se analizó por GC-MS.

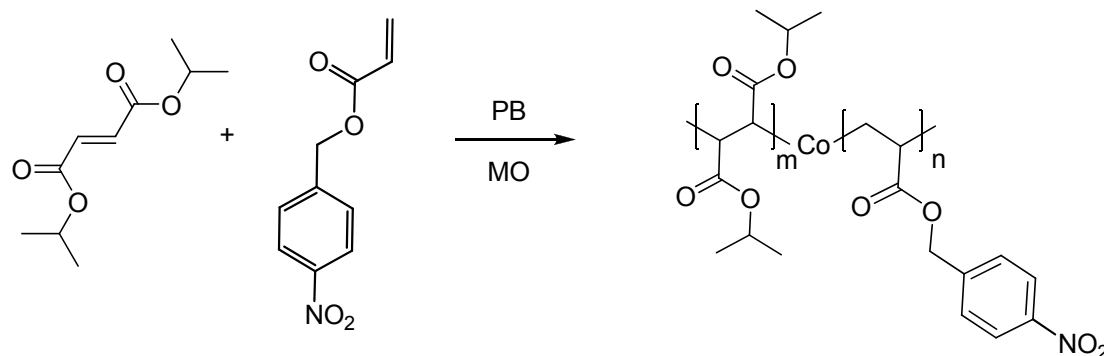
✓ Análisis por cromatografía gaseosa-espectrometría de masa (CG-MS)

La fracción de bajo peso molecular de los productos de degradación se analizó mediante GC-MS, para lo cual se disolvió la muestra en cloroformo y se inyectó en un cromatógrafo HP 5890 acoplado a un detector selectivo de masa, HP 5972 (ver capítulo 2; 2.4.1.4).

7.3. Resultados y Discusión

- Polímero

La estructura de los copolímeros sintetizados, se muestra en el presente esquema:



Esquema 7.3.1: Reacción de copolimerización de FDIP y ANB.

Con el fin de seleccionar las condiciones experimentales de síntesis de los copolímeros, se probaron distintas variables experimentales tales como potencia, tiempo y concentración de iniciador, partiendo de una mezcla inicial equimolar de ambos monómeros. Se observó que la muestra sintetizada a 70 W y 15 min presentó el mayor porcentaje de conversión y el mayor peso molecular por lo que se seleccionaron estas condiciones para realizar las síntesis de los restantes copolímeros. Con el objetivo de obtener la curva de composición se sintetizaron varios copolímeros a partir de diferentes composiciones iniciales de co-monómeros. La caracterización de los copolímeros se realizó mediante espectroscopia de IR, el espectro obtenido para tal fin se muestra a continuación:

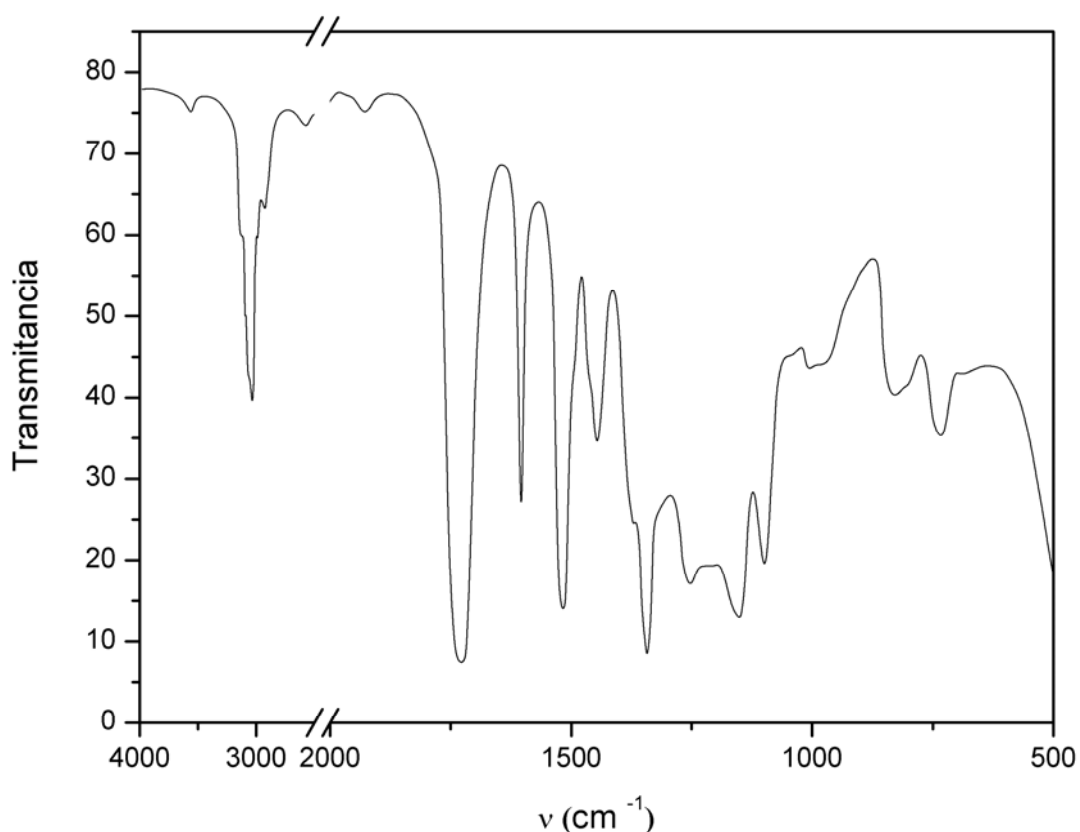


Figura 7.3.1: Espectro de IR del poli(ANB-co-FDIP).

Las principales bandas y asignaciones encontradas son: (cm^{-1}) 3120, 3081 ($\nu_{\text{C-H}}$ aromáticos); 2984 y 2930 ($\nu_{\text{C-H}}$ alifáticos); 1736 ($\nu_{\text{C=O}}$ ésteres α , β no saturados); 1609 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromáticos); 1522 y 1346 (ν_{NO_2} asimétrico y simétrico respectivamente); 1260 y 1106 ($\nu_{\text{CO-OR}}$); 853 ($\nu_{\text{C-NO}_2}$). No se observa la banda característica de los dobles enlaces pertenecientes a los monómeros ($\nu_{\text{C=C}} = 1620\text{-}1640$).

La identificación y composición de los copolímeros se determinó mediante $^1\text{H-RMN}$ para lo cual se obtuvieron los espectros protónicos de todos los copolímeros sintetizados. A continuación se muestra el espectro de una muestra representativa y las asignaciones correspondientes para cada señal:

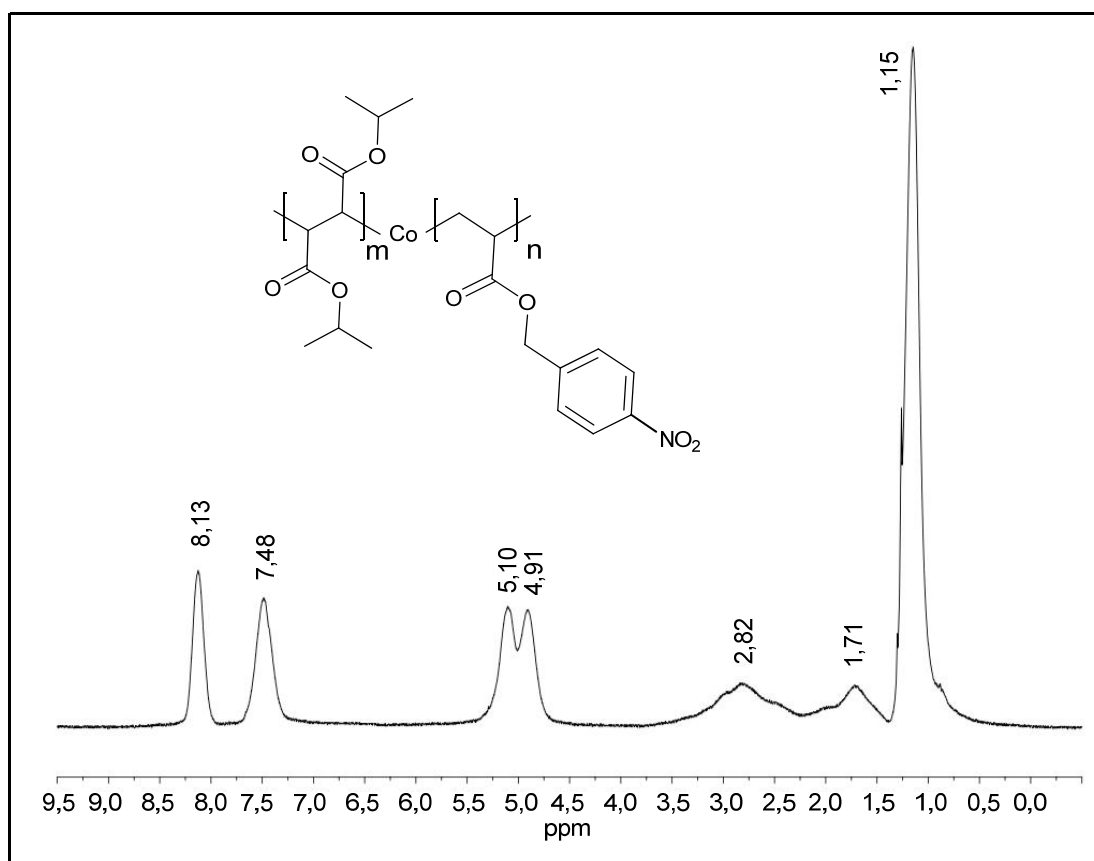


Figura 7.3.2: Espectro de ^1H -RMN de poli(ANB-co-FDIP).

Asignaciones: δ (ppm) 8,13 (H-Ar, en posición *meta*) y 7,48 (H-Ar, en posición *orto*); 5,10 ($\text{H}_2\text{C-Ar}$); 4,91 ($-\text{CH}<$); 2,82 ($>\text{CH-C=O}$), 1,71 ($-\text{CH}_2-$ cadena principal) y 1,15 ($-\text{CH}_3$).

La composición de los copolímeros se determinó a partir de la integración de las siguientes señales: 2 hidrógenos aromáticos, en posición *meta* ($\delta = 8,13$ ppm) y 12 hidrógenos correspondientes a los CH_3 ($\delta = 1,15$ ppm) para los co-monómeros ANB y FDIP respectivamente. Se utilizó la siguiente relación:

$$F_1 = \frac{6 I(\text{Ar})}{6 I(\text{Ar}) + I(\text{CH}_3)} \quad \text{Ec. 7.3.1}$$

donde $I(\text{Ar})$ y $I(\text{CH}_3)$ son las áreas correspondientes a las señales a $\delta = 8,13$ ppm y $\delta = 1,15$ ppm respectivamente.

La siguiente tabla presenta las fracciones molares en la mezcla inicial (f_1) y en el copolímero (F_1) del co-monómero ANB, los pesos moleculares (M_w), los índices de

polidispersidad (M_w/M_n) y los porcentajes de conversión (%C) de los copolímeros sintetizados, tanto en condiciones de síntesis por microondas como al emplear calentamiento térmico:

Condiciones	f_1	F_1	% C	$M_w \times 10^3$ (gr/mol)	M_w/M_n
Microondas (MO)	0,00	0,00	2,8	273,6	6,6
	0,13	0,27	16,0	22,9	2,1
	0,25	0,44	26,6	13,7	1,8
	0,40	0,66	32,7	10,3	1,7
	0,70	0,84	21,7	3,1	1,5
	1,00	1,00	10,5	1,9	1,3
Térmico	0,13	0,18	26,3	555,5	13,3
	0,25	0,44	39,6	56,8	2,6
	0,50	0,64	66,1	32,8	2,2
	0,87	0,95	56,5	2,3	1,5

Tabla 7.3.1: Datos referentes a la copolimerización de ANB con FDIP. MO: P = 70 W, t = 15 min; Térmica: T = 76 °C, t = 1440 min.

Se observa que para todos los copolímeros sintetizados el porcentaje de conversión siempre fue mayor que el obtenido para los homopolímeros. Por otra parte, bajo condiciones similares ($f_1 = 0,13$), la copolimerización llevado a cabo en condiciones de microondas muestra una importante aceleración en la velocidad de reacción con respecto a la llevada a cabo bajo condiciones térmica: 1,07 y 0,018 %conversión/min, respectivamente. El peso molecular promedio en peso aumenta cuando disminuye F_1 , lo que sugiere una disminución de las reacciones de transferencia de cadena al monómero ANB que impiden el crecimiento del macro-radical, como ha sido demostrado en el tercer capítulo de esta tesis. Resultados similares se observaron para las polimerizaciones llevadas a cabo en condiciones térmicas.

La determinación de las relaciones de reactividad de ambos co-monómeros permite estimar el comportamiento de copolimerización. En la siguiente figura se muestra la curva de composición co-monómeros/copolímero del sistema en estudio (fracción molar de ANB en la mezcla inicial (f_1) en función de la fracción molar de ANB en el copolímero (F_1)), tanto en condiciones de microondas como por calentamiento térmico.

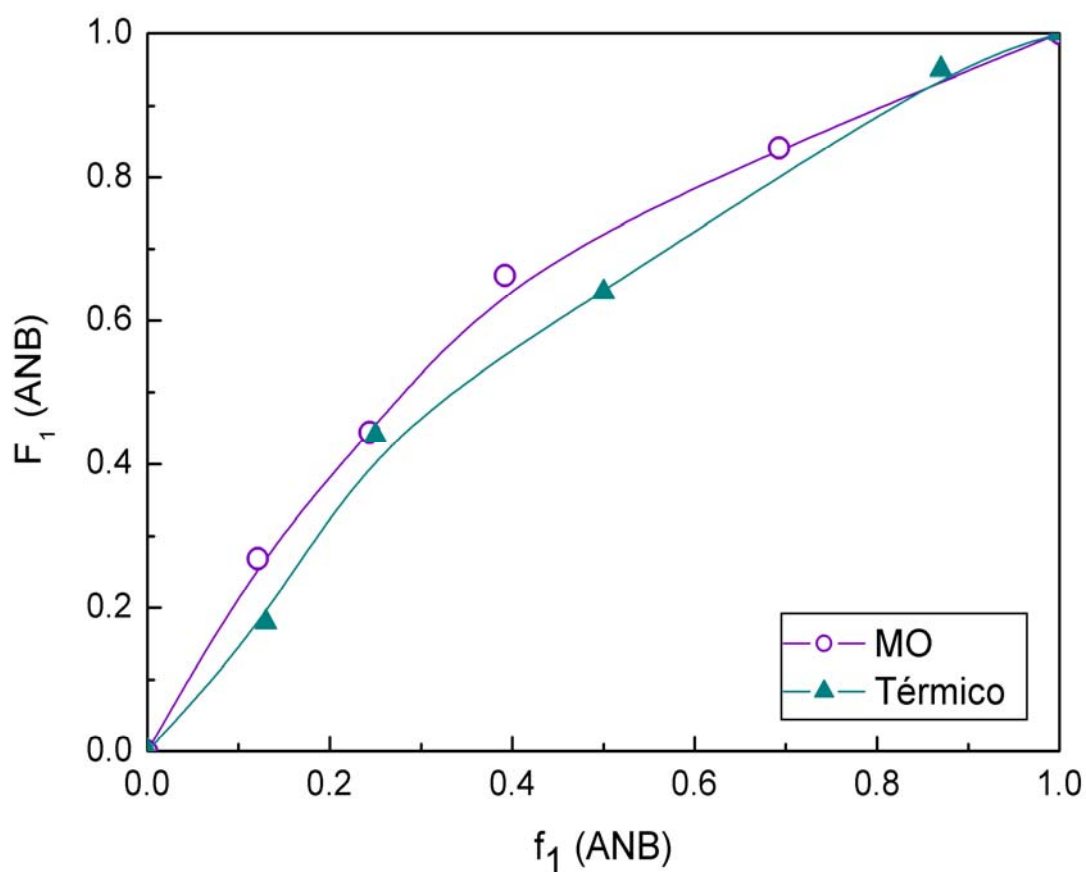


Figura 7.3.3: Curva de composición para el sistema ANB-FDIP.

Se observa claramente que la composición de ANB en el copolímero es siempre mayor que en la mezcla inicial, este comportamiento se observó tanto en condiciones de microondas como en las copolimerizaciones realizadas bajo calentamiento térmico. Con el fin de analizar el comportamiento de copolimerización a altas conversiones se calcularon las relaciones de reactividad de los co-monómeros mediante el método modificado de Kelen-Tüdös ^(94; 28). Aplicando esta

metodología a la curva de composición de co-monómeros/copolímero (figura 7.3.3) se obtuvieron las siguientes relaciones de reactividad:

M_1	Condiciones	r_1	r_2	$1/r_2$	r_1r_2
ANB	MO	4,46	0,31	3,22	1,38
ANB	Térmica	3,84	0,56	1,78	2,15
AB	MO	2,46	0,06	16,66	0,15

Tabla 7.3.2: Valores de relaciones de reactividad, r_1 y r_2 , y su producto r_1r_2 para la copolimerización radical de monómeros de acrilato de bencilo (M_1) con FDIP (M_2).

El bajo valor de r_2 observado ($r_2 < 1$) muestran que el macro-radical terminado en FDIP posee una baja reactividad frente a ANB un monómero aceptor de electrones, como fue observado para otros sistemas incluyendo acrilatos o metacrilatos como co-monómeros⁽⁹⁵⁾. Un comportamiento similar se encontró en la copolimerización radical de FDIP con acrilato de bencilo (AB) llevado a cabo en condiciones de microondas⁽¹¹³⁾. El producto $r_1r_2 = 1,38$ con $r_1 \gg 1$ y $r_2 < 1$ indica que ambos macro-radicales prefieren adicionar el co-monómero ANB, pero con una distribución aleatoria de las unidades monoméricas. Por otra parte, las reactividades relativas de ambos monómeros acrílicos (ANB y AB) hacia el macro-radical FDIP puede evaluarse a partir de la inversa del coeficiente de reactividad ($1 / r_2 = k_{21}/k_{22}$). En nuestro caso, la reactividad de los monómeros, ANB y AB hacia el radical fumarato es 3,22 y 16,66 respectivamente (Tabla 7.3.2), lo que indica una mayor reactividad del monómero AB.

- Calorimetría diferencial de barrido

La respuesta física de homo y copolímeros frente al estrés térmico resulta muy importante en vista de sus futuras aplicaciones. Por ello se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) y la estabilidad térmica de los copolímeros sintetizados empleando energía de microondas, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), respectivamente.

Los valores experimentales de las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los copolímeros en función de sus composiciones han sido comparados con los valores teóricos predichos por la ecuación de DiMarzio-Gibbs que describe el efecto de la

composición de las unidades monoméricas de un copolímero lineal sobre la temperatura de transición vítrea. Dicha ecuación puede ser expresada de la siguiente manera ⁽¹¹⁴⁾:

$$Tg_c = X_1 Tg_1 + X_2 Tg_2 \quad \text{Ec.7.3.2}$$

donde Tg_c es la temperatura de transición vítrea del copolímero, X_1 y X_2 son las fracciones molares de los co-monómeros en el copolímero. Tg_1 y Tg_2 son las temperaturas de transición vítrea de los respectivos homopolímeros expresadas en Kelvin. En la siguiente tabla se muestran los valores de Tg obtenidos:

Copolímero	F_1	Tg (K) _{Exp.}	Tg (K) _{Calc.}	$M_w \times 10^3$ (gr/mol)
1	0,00	348	-	273,6
2	0,27	337	332	22,9
3	0,44	331	328	13,7
4	0,66	324	323	10,3
5	0,84	321	319	3,1
6	1,00	316	-	1,9

Tabla 7.3.3: Valores de Tg obtenidos por DSC (experimentales) y calculados.

Se observa que a medida que se incrementa la cantidad de fumarato en el copolímero su Tg también aumenta, lo cual se condice con la rigidez que este monómero le imprime a la estructura del copolímero.

La flexibilidad de la cadena del copolímero disminuye con la incorporación del fumarato de Diisopropilo (F_1 disminuye), dado que se trata de un monómero etilénico 1,2-disustituído que contiene un grupo ester isopropílico sobre cada átomo de carbono de la unidad repetitiva, esta característica estructural le confiere mayor rigidez a la estructura catenaria.

En la tabla anterior se verifica un muy buen acuerdo entre los valores experimentales y calculados de Tg lo cual sugiere que el cambio en el peso

molecular y en la composición del copolímero no afecta a dicha estimación, indicando la ausencia de interacciones intra o intercatenarias.

No se observan picos de fusión en las curvas de DSC, lo cual sugiere que estos copolímeros no presentan zonas cristalinas.

- Análisis Termogravimétrico

La estabilidad térmica de los copolímeros se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno, las curvas de descomposición de los mismos se muestran en la figura 7.3.4.

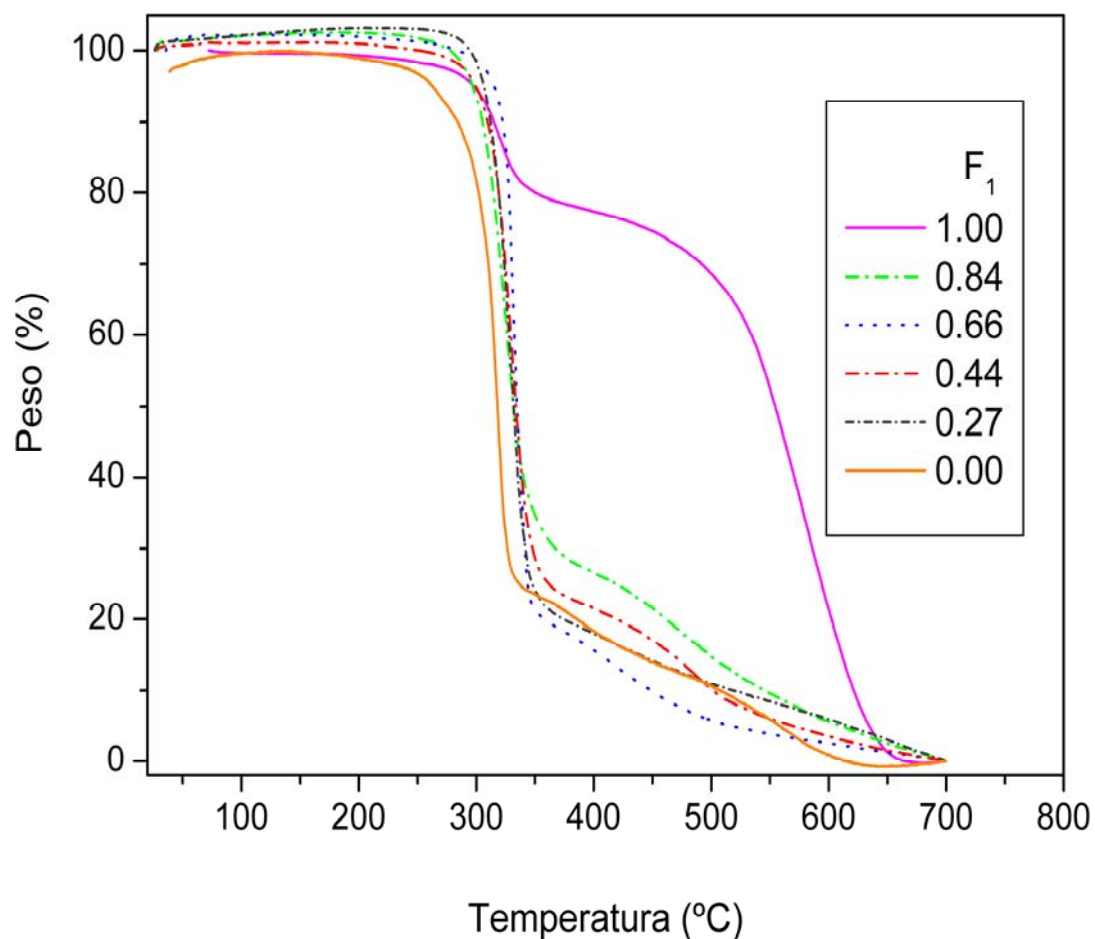


Figura 7.3.4: Curvas de TGA de homo y copolímeros de ANB y FDIP. F_1 es la composición de ANB en el copolímero.

Todos los copolímeros muestran una descomposición en dos etapas y sus temperaturas iniciales de descomposición (TID) son mayores a las de los homopolímeros correspondientes (Tabla 7.3.4) indicando mayor estabilidad térmica. Ambas etapas presentan una temperatura máxima de degradación ($T_{\max 1}$ y $T_{\max 2}$), la cual fue calculada a partir del mínimo de la derivada (DTA) de las curvas de TGA, dichos valores se presentan en la tabla 7.3.4. Copolímeros derivados de alcoholes aromáticos mostraron un comportamiento térmico similar, presentando un valor de TID entre 250 y 300 °C ⁽¹¹⁵⁾.

El polifumarato de diisopropilo (PFDIP) comienza a descomponerse a los 250 °C y lo hace en una única etapa de acuerdo a lo observado en trabajos previos ⁽¹¹⁶⁾.

La energía de activación del proceso de descomposición de las muestras se calculó por medio de las curvas no isotérmicas de TG utilizando la ecuación de Freeman y Carroll ⁽¹¹⁷⁾, asumiendo una cinética de primer orden. Aunque el rango de descomposición es similar para todos los copolímeros ($T_{\max 1} \approx 320-330$ °C), la energía de activación (E) de dicho proceso es diferente.

La figura 7.3.4 y la tabla 7.3.4 muestran que el PANB se descompone más fácilmente que el PFDIP y que los copolímeros ya que posee el menor valor de E. Dicho polímero presenta un proceso de degradación térmica en dos etapas observándose la menor pérdida de masa (14,7 %) en la primera de ellas. En cambio para los copolímeros se dio una situación similar en la segunda etapa de la descomposición térmica. La pérdida de masa observada en la primer etapa de descomposición del PANB puede deberse a la eliminación de los productos de bajo peso molecular como se detallará más adelante. Mientras que la mayor pérdida de masa observada durante la segunda etapa podría corresponder a la escisión de la cadena principal del polímero.

Polímero	F ₁	TID (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	E (KJ/mol)	r ²
PFDIP	0,00	250	318 (53,9)	-	228,6	0,94
	0,27	280	332 (51,3)	616 (95,0)	226,8	0,97
FDIP-ANB	0,44	272	332 (46,5)	490 (88,5)	254,6	0,99
	0,66	290	331 (35,9)	452 (90,3)	362,0	0,95
	0,84	290	327 (41,7)	475 (81,9)	189,6	0,97
PANB	1,00	220	320 (14,7)	580 (67,3)	142,3	0,94

T_{max}, temperatura a la cual la velocidad de degradación es máxima ; el valor entre paréntesis indica la pérdida de peso total a la temperatura indicada.

Tabla 7.3.4: Análisis termogravimétrico de poli(ANB-co-FDIP).

También se observa que la estabilidad térmica de los copolímeros, analizada a partir de TID, aumenta con el contenido de ANB hasta un valor de 0,66. No es posible establecerse un orden de estabilidad basándose únicamente en la composición de los copolímeros, probablemente debido a la diferencia en los pesos moleculares de las muestras.

- Degradación térmica

El mecanismo de degradación del PFDIP ha sido estudiado por otros investigadores mediante cromatografía de pirólisis de gases, encontrando que los principales productos de degradación son el alcohol isopropílico y el monómero, en una relación (alcohol / monómero) de 32:1 a 400 °C en atmósfera de nitrógeno. A su vez se ha estudiado el correspondiente mecanismo de degradación de copolímeros de estireno-acrilato de p-nitrofenilo, postulando un proceso en cuatro etapas ⁽¹¹⁸⁾: pérdida de CO₂, benceno, NO₂ y finalmente la pérdida completa de la cadena carbonada del polímero. En nuestro caso, es posible que el transcurso de la degradación térmica se produzca mediante una combinación de ambos procesos. Con el fin de estudiar el mecanismo químico de degradación se llevó a cabo un experimento simple de modo de analizar los productos de descomposición.

Luego de someter una mezcla representativa de los copolímeros sintetizados por microondas a una temperatura de 300 °C, se analizó la muestra residual por cromatografía de exclusión molecular. La siguiente figura presenta los perfiles

cromatográfico del copolímero antes (original) y luego del ensayo de degradación térmica (degradado).

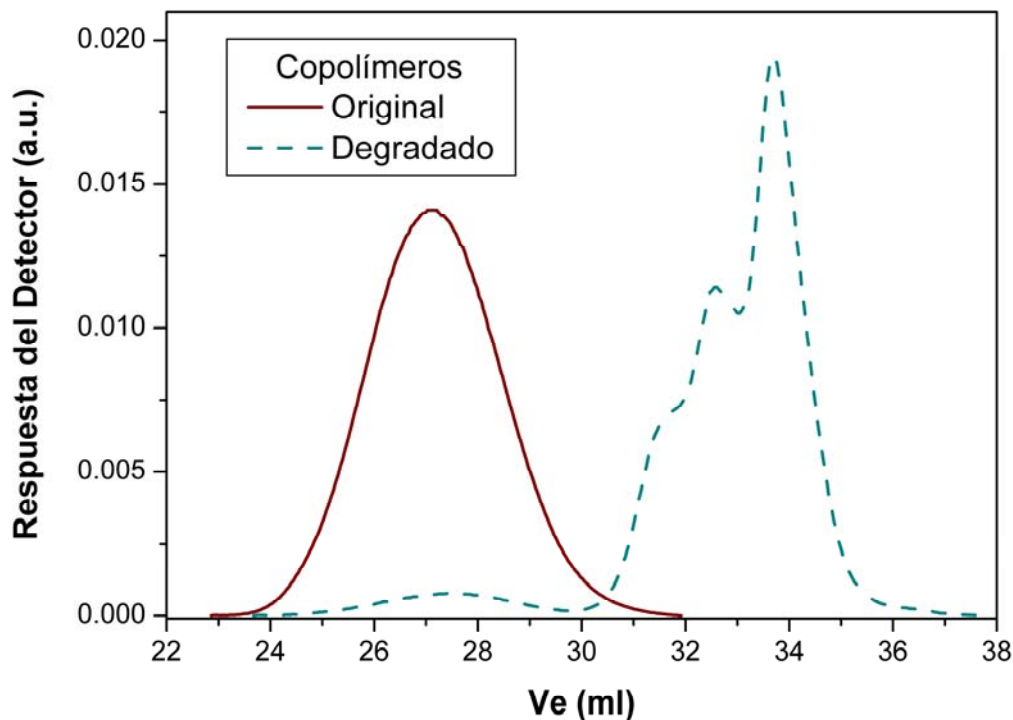


Figura 7.3.5: Perfiles cromatográficos del copolímero original y degradado.

El elugrama del copolímero degradado muestra una distribución bimodal, la cual exhibe una pequeña fracción del copolímero no degradado a un volumen de elución (V_e) de 27 ml y otra fracción a mayores V_e , correspondiente a los productos de degradación (bajos pesos moleculares). Se observa que la fracción principal se divide en al menos tres sub-fracciones. Con el objetivo de analizar los productos de bajo peso molecular, la muestra correspondiente al copolímero degradado se filtró por medio de una columna de sílica.

- Análisis por cromatografía gaseosa-espectrometría de masa

La fracción de bajo peso molecular de los productos de degradación (filtrado de la columna de sílica) se analizó mediante GC-MS, obteniéndose el cromatograma que se ilustra en la siguiente figura:

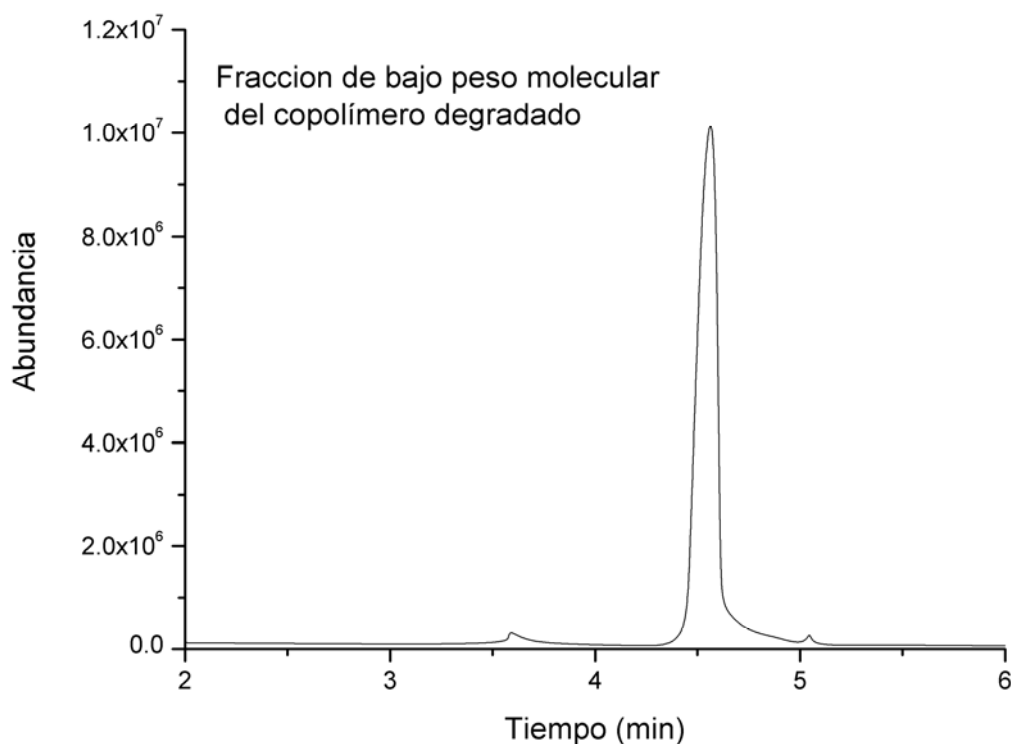


Figura 7.3.6: Cromatograma gaseoso de la fracción molar de bajo peso molecular del copolímero degradado.

Se observan tres picos con diferentes abundancias relativas y tiempos de retención: 3,58, 4,58 y 5,04 minutos. La estructura de cada uno de estos componentes fue elucidada mediante espectrometría de masa, a continuación se presenta el espectro correspondiente al componente de menor tiempo de retención:

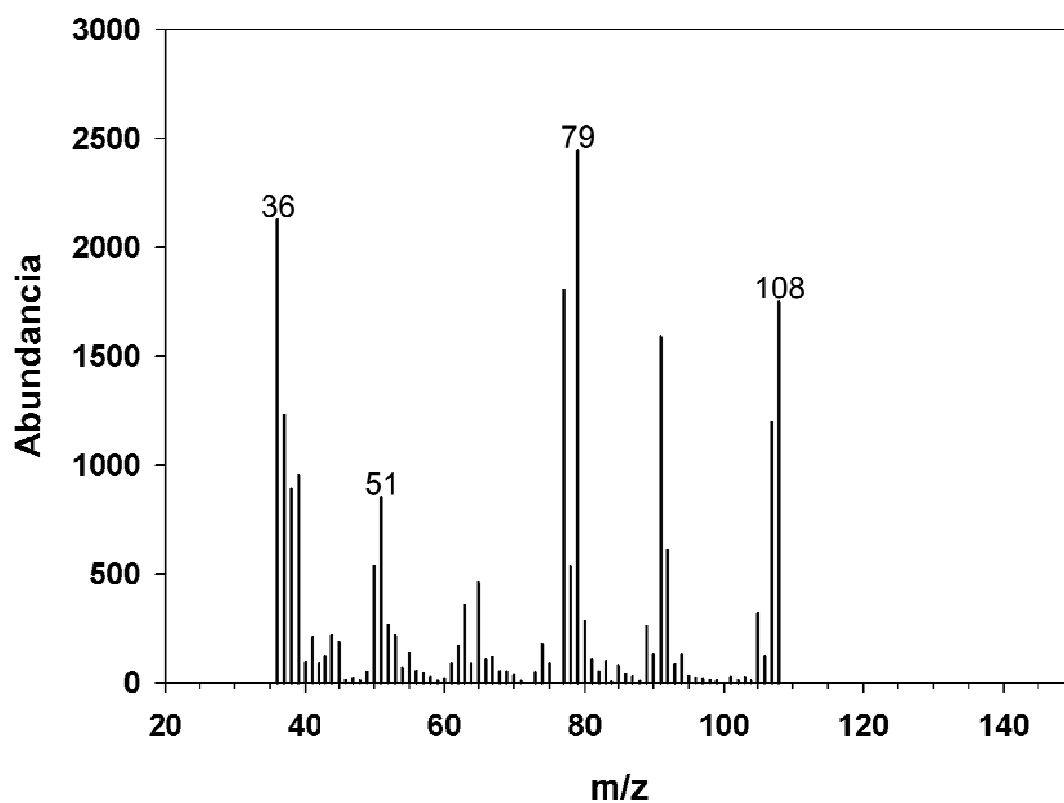
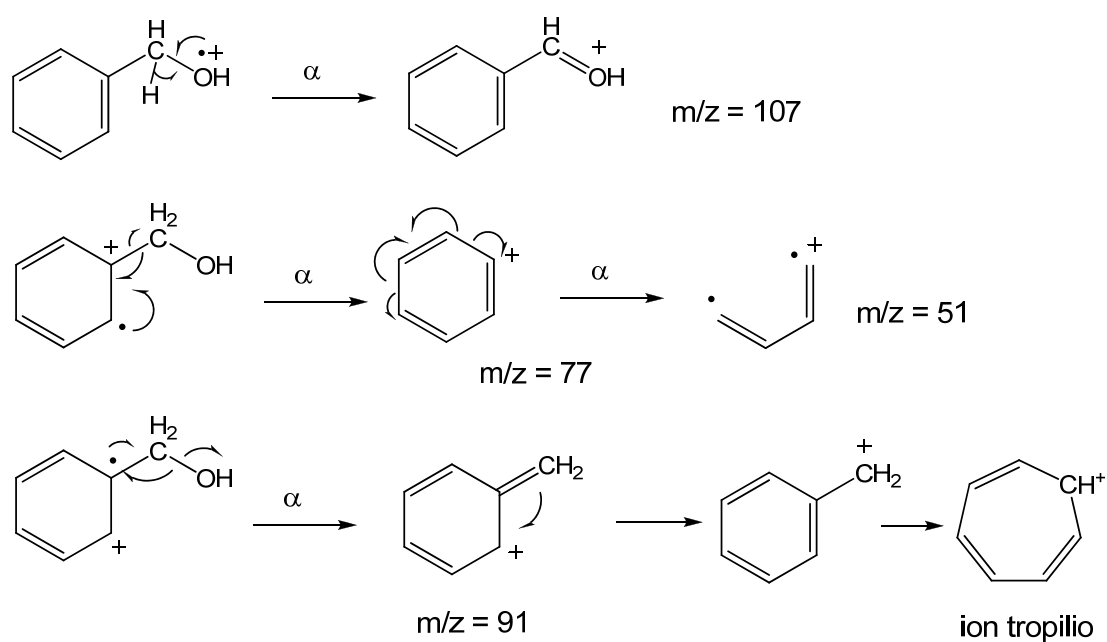


Figura 7.3.7: Espectro de masas del componente cuyo tiempo de retención es 3,58 minutos.

En el espectro anterior se observa que la masa del ion molecular es 108 por lo que podría suponerse la presencia de alcohol bencílico en la muestra original. Con el objetivo de corroborar esta suposición y confirmar la estructura del compuesto se plantearon posibles rupturas y reordenamientos que conducen a los picos más abundantes (esquema 7.3.2) del espectro anterior:



Esquema 7.3.2: Probables rupturas que dan lugar a los picos más importantes del espectro de masa asignado al alcohol bencílico.

La estructura del alcohol bencílico fue corroborada por medio de la biblioteca de espectros del programa del espectrómetro de masas.

En la figura 7.3.6 se observa un pico mayoritario a 4,58 min cuyo espectro de masas se presenta a continuación:

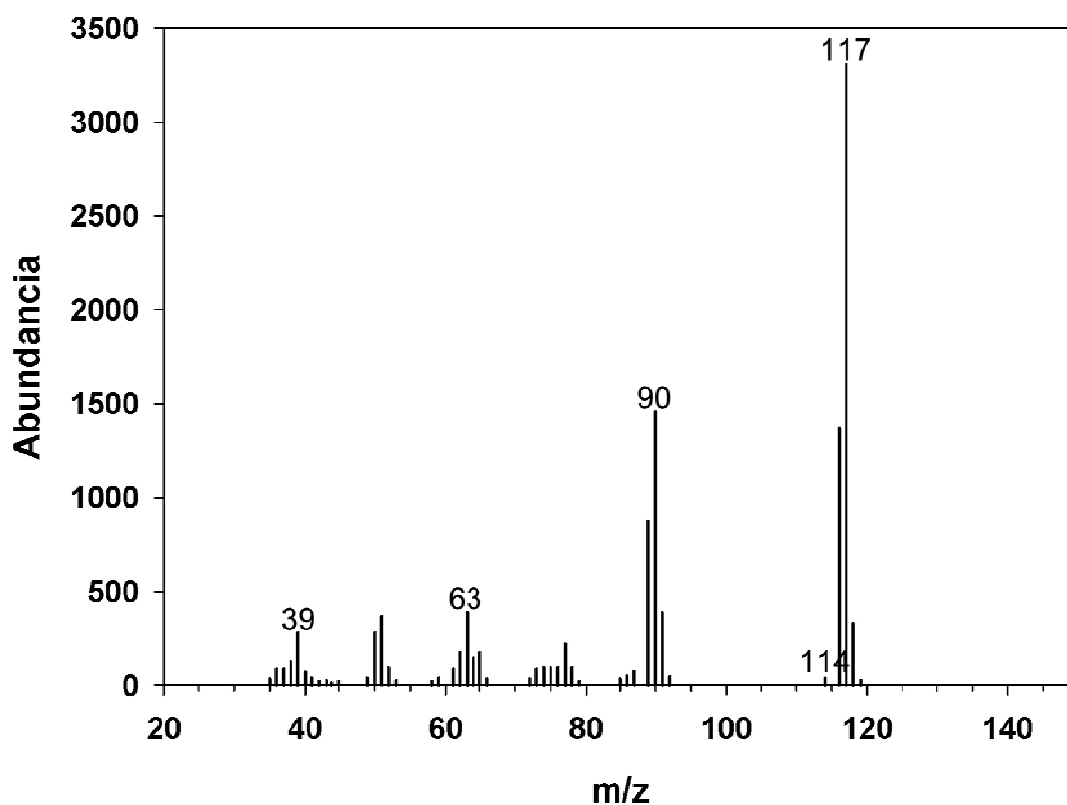
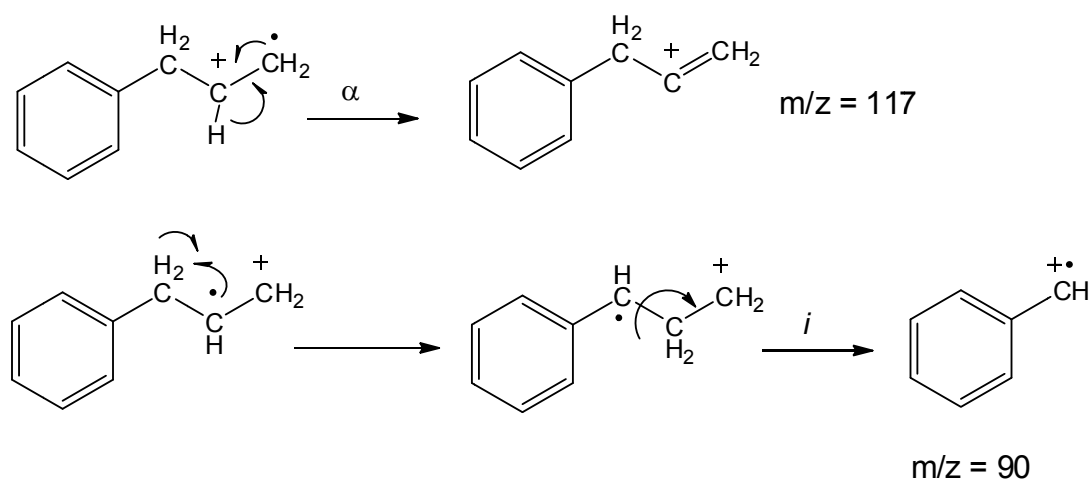


Figura 7.3.8: Espectro de masas del componente cuyo tiempo de retención es 4,58 minutos.

El espectro anterior ha sido asignado a la molécula de alilbenceno. Los fragmentos típicos de compuestos aromáticos ($m/z = 51, 77$ y 91) están presentes en dicho espectro de masas. Las rupturas y reordenamientos que les dan origen fueron esquematizadas anteriormente (esquema 7.3.2) por lo que no se vuelven a mostrar. Sin embargo el pico $m/z = 90$ puede justificarse a través del siguiente reordenamiento:



Esquema 7.3.3: Probables rupturas que dan lugar a los picos más importantes del espectro de masa asignado al alilbenceno.

La figura 7.3.9 muestra el espectro de masa del tercer componente de la muestra analizada por GC-MS ($t = 5,04$ min).

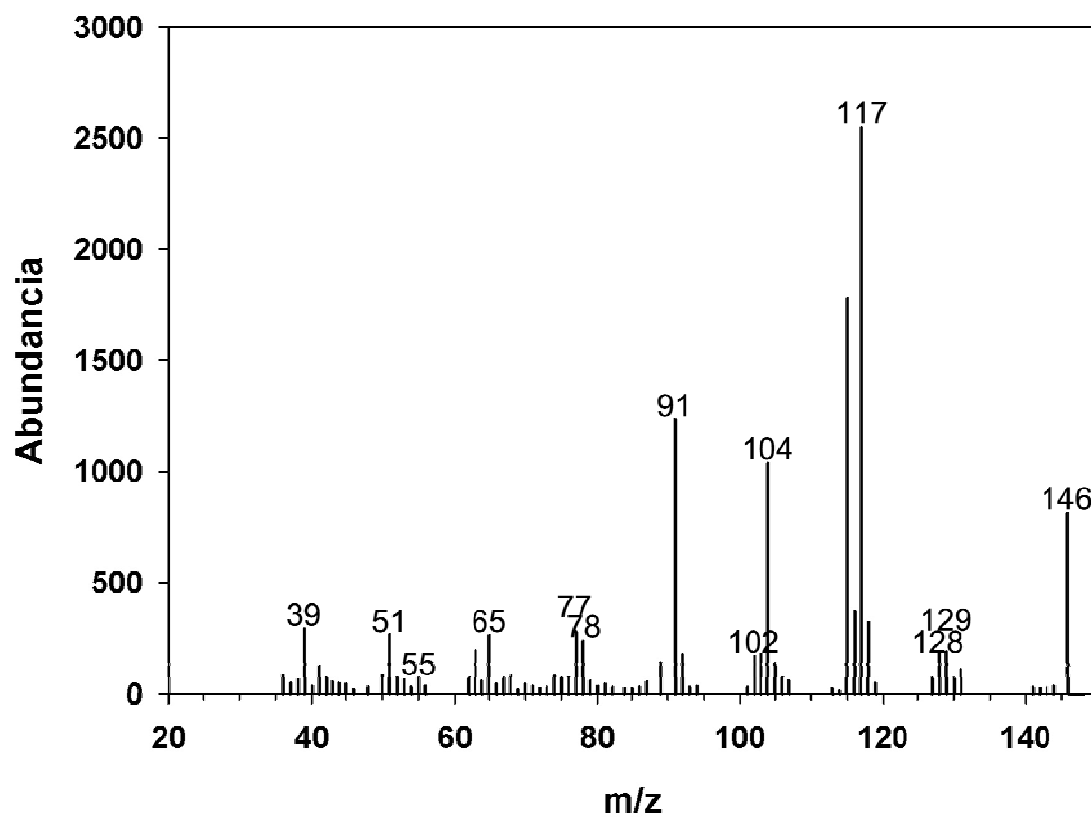
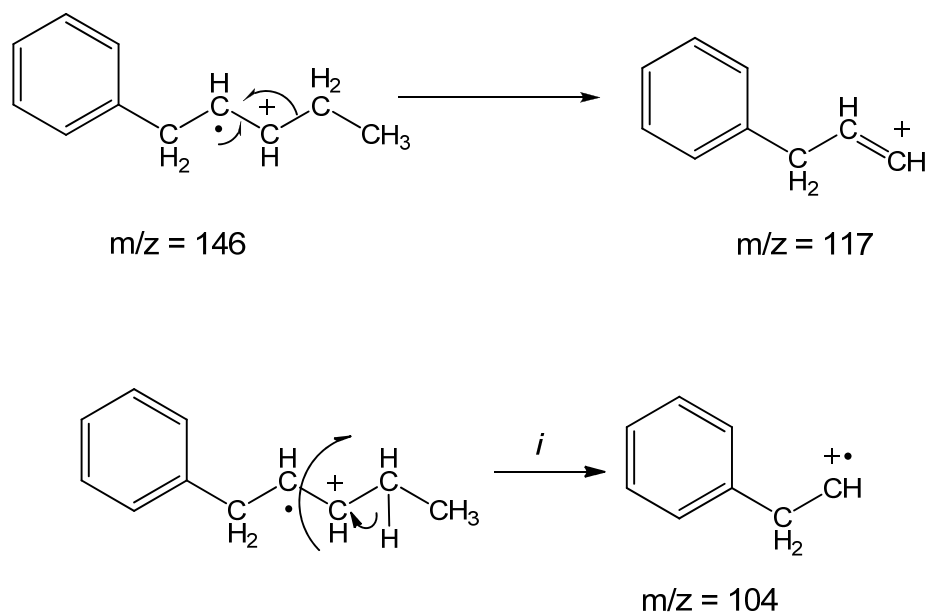


Figura 7.3.9: Espectro de masas del componente cuyo tiempo de retención es 5,04 minutos. En este caso el compuesto asignado al espectro de masa anterior es el 1-fenil-2-penteno. A continuación se muestran las fragmentaciones que justifican los picos más abundantes observados en la figura anterior. (Los picos provenientes del anillo aromático fueron representados en el esquema 7.3.2).



Esquema 7.3.4: Probables rupturas que dan lugar a los picos más importantes del espectro de masa asignado al 1-fenil-2-penteno.

La siguiente tabla resume la información anterior y se muestran las estructuras dilucidadas para cada uno de los componentes de bajo peso molecular de la muestra degradada:

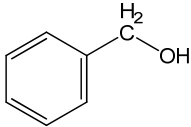
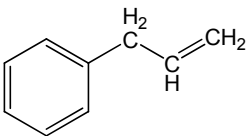
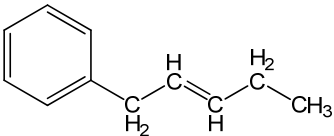
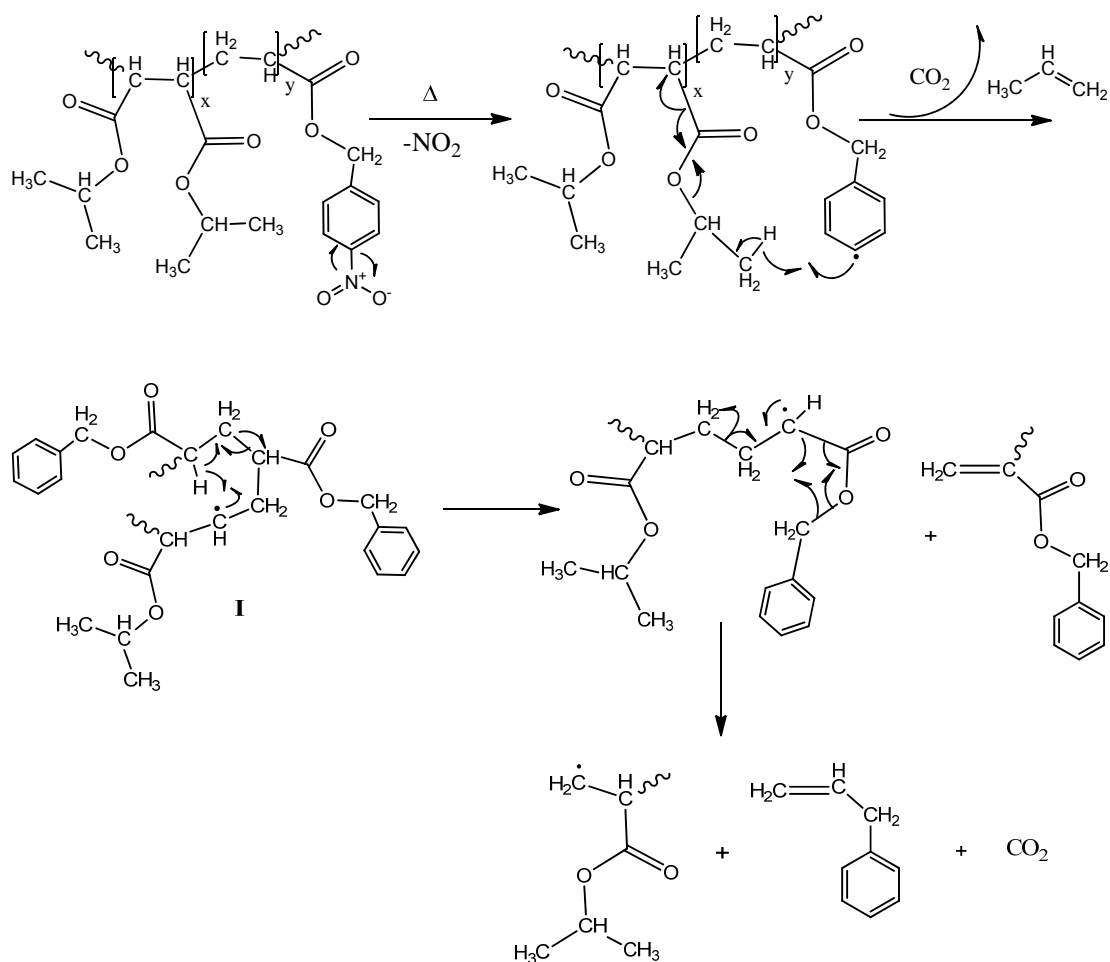
Tiempo de retención (min)	Asignación	m/z y estructura de picos mayoritarios	
3,58	 Alcohol bencílico M ⁺ = 108	91	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁺
		79	C ₅ H ₃ O ⁺
		77	C ₆ H ₅ ⁺
		51	HC≡C-CH=CH ⁺
4,58	 Alilbenceno M ⁺ = 118	117	C ₆ H ₅ -CH=CH-CH ₂ ⁺
		90	C ₆ H ₄ -CH ₂ ⁺
		77	C ₆ H ₅ ⁺
		39	CH≡C-CH ₂ ⁺
5,04	 1-fenil-2-penteno M ⁺ = 146	117	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH=CH ⁺
		104	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ⁺
		91	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁺
		77	C ₆ H ₅ ⁺
		51	HC≡C-CH=CH ⁺
		39	CH≡C-CH ₂ ⁺

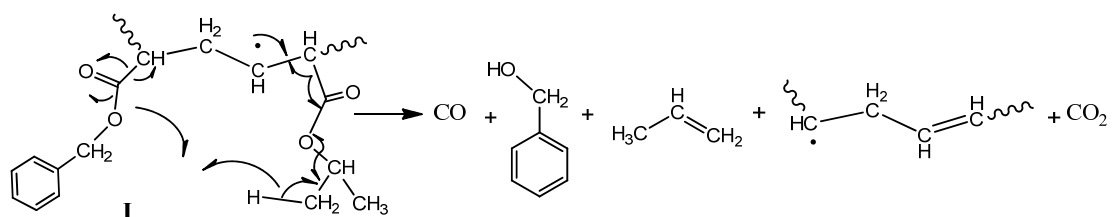
Tabla 7.3.5: Identificación por GC-MS de los productos de degradación de la fracción de bajo peso molecular de poli(ANB-co-FDIP).

La presencia de alcohol bencílico y NO₂ (observación experimental de gases coloreados) sugiere una ruptura del grupo pendiente, mientras que la presencia de alilbenceno y 1-fenil-2-penteno podría provenir del reordenamientos de radicales de la cadena principal. Rupturas similares fueron postuladas por Iqbal y colaboradores ⁽¹¹⁹⁾ al estudiar el comportamiento térmico de copolímeros de acrilonitrilo y metacrilato de glicidilo. Encontraron que el mecanismo de degradación térmica de

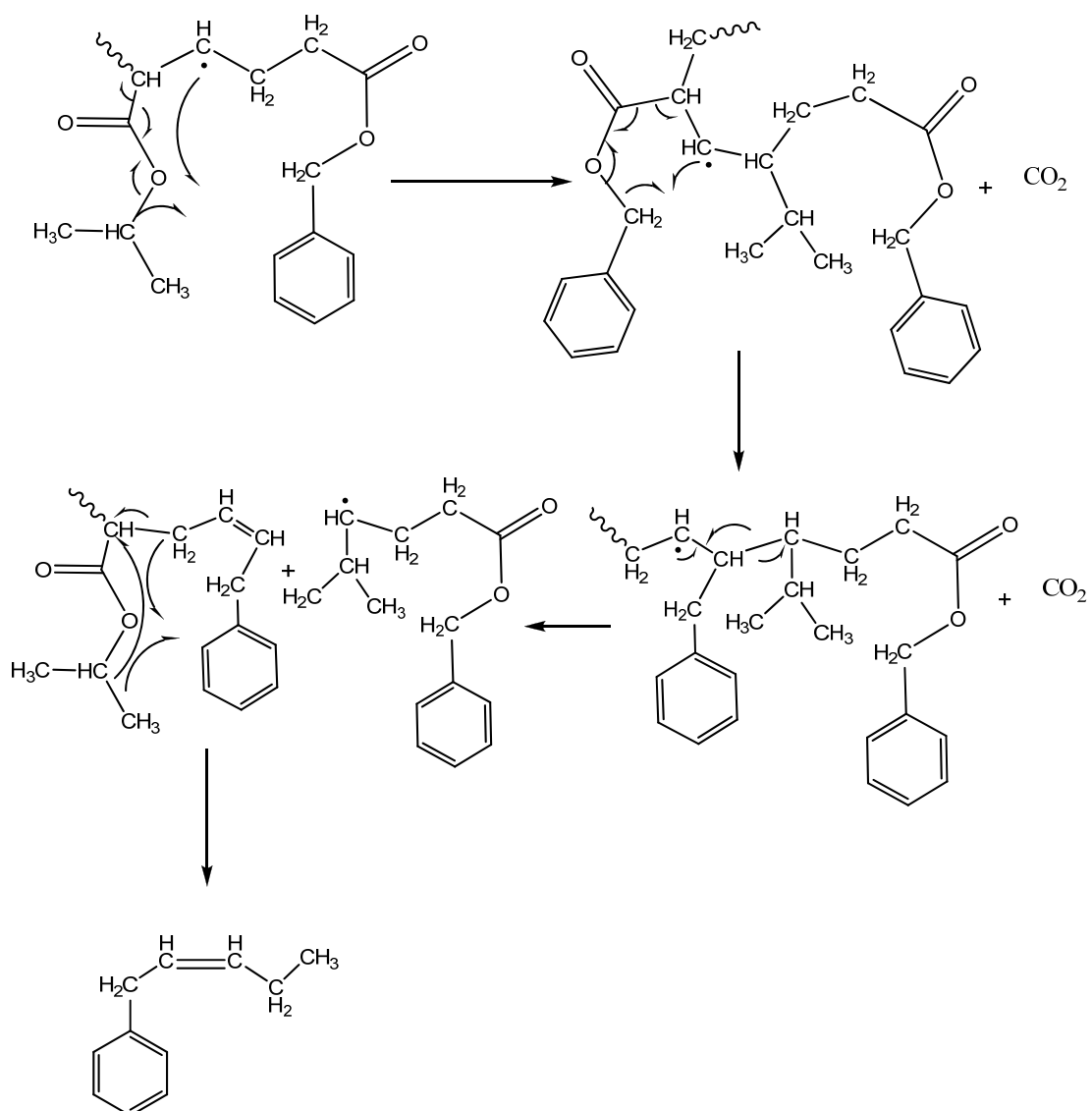
los copolímeros se producía con la pérdida de pequeños fragmentos de acrilonitrilo a partir del radical generado en el carbono de la cadena principal que soportaba al grupo pendiente nitrilo. Sobre la base estas observaciones se propusieron mecanismos de degradación radical, el cual está de acuerdo con los mecanismos descritos para compuestos similares^(116; 120). Los siguientes esquemas representan los mecanismos de degradación térmica propuestos:



Esquema 7.3.5: Mecanismo de degradación térmica de poli(ANB-co-FDIP) por el cual se genera alilbenceno como producto.



Esquema 7.3.6: Mecanismo de degradación térmica de poli(ANB-co-FDIP) por el cual se genera alcohol bencílico como producto.



Esquema 7.3.7: Mecanismo de degradación térmica de poli(ANB-co-FDIP) por el cual se genera 1-fenil-2-penteno como producto.

Se postuló como paso inicial, la formación de los radicales aromáticos relativamente estables provenientes de la ruptura del enlace C-NO₂, luego los principales productos de degradación son iniciados a partir de dicho radical.

7.4. Conclusiones Parciales

Estos resultados muestran la ventaja del uso de energía de microondas en la copolimerización radical de fumarato de diisopropilo y acrilato de p-nitrobencilo, utilizando peróxido de benzoílo como sistema de iniciación, mostrando un significativo aumento en la velocidad de reacción (aproximadamente 2 ordenes de magnitud mayor bajo condiciones de microondas).

Las relaciones de reactividad determinadas bajo ambas condiciones de reacción muestran un comportamiento similar; ambos macro-radicales en crecimiento prefieren adicionar al monómero ANB, pero con una distribución al azar de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena polimérica.

El valor de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros exhibe un aumento progresivo con la disminución de la fracción molar de ANB en el copolímero, como resultado de la rigidez inherente al co-monómero FDIP.

El análisis de las curvas de TGA demostró que todos los copolímeros presentan un perfil de degradación térmica en dos etapas y exhiben una mayor estabilidad térmica que los homopolímeros correspondientes. El mecanismo propuesto para la degradación térmica del poli(ANB-co-PFIP) incluye la ruptura del grupo pendiente y la escisión de la cadena principal a partir de un radical aromático estable

Capítulo 8

Resultados Generales

8. Resultados Generales

Con el objetivo de analizar el efecto de la estructura de los ésteres acrílicos estudiados sobre su reactividad en homopolimerización radical bajo condiciones de microondas, se comparó el porcentaje de conversión obtenido bajo las diferentes condiciones ensayadas.

La siguiente figura presenta el gráfico de porcentaje total de conversión (%C) en función de la energía suministrada al sistema [E (kJ) = potencia (W) x tiempo (s)], bajo las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

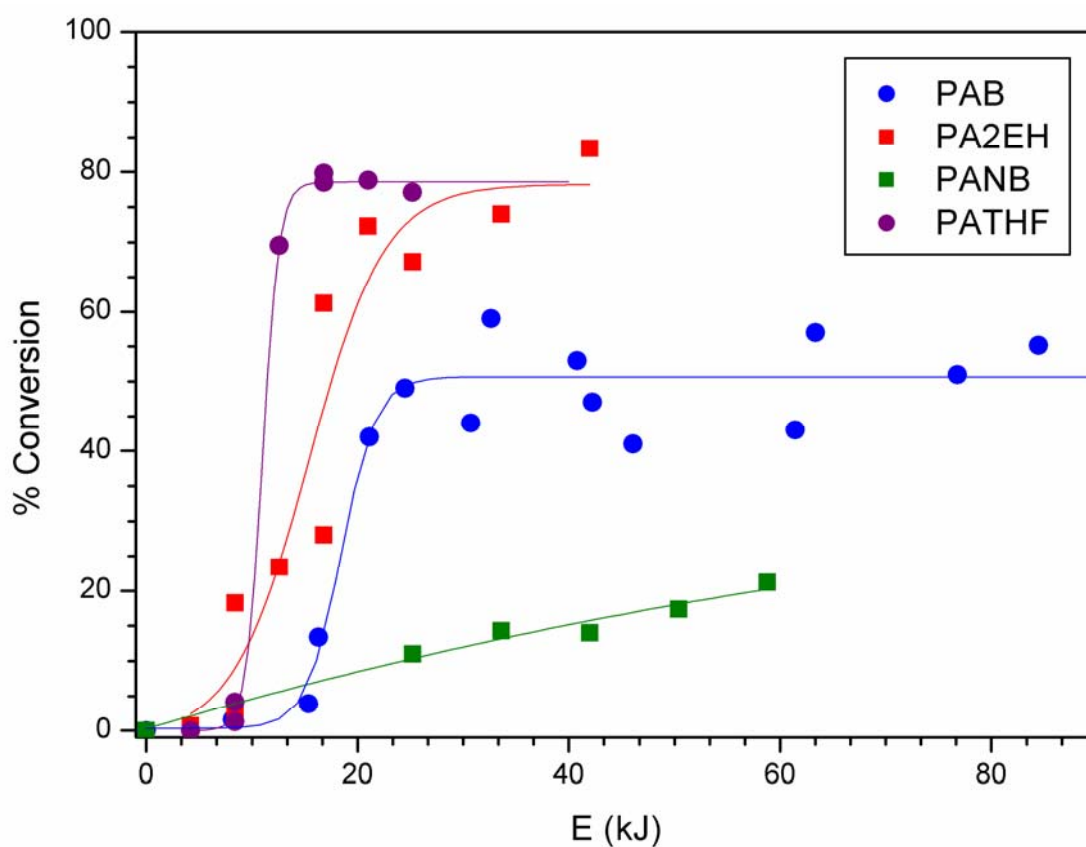


Figura 8.1: Conversión de reacción de los diferentes monómeros acrílicos estudiados en función de la energía suministrada. Poliacrilato de bencilo (PAB), Poliacrilato de 2-etilhexilo (PA2EH), Poliacrilato de p-nitrobencilo) y Poliacrilato de tetrahydrofurfurilo (PATHF).

En el gráfico anterior se observa que el porcentaje de conversión de acrilato de tetrahydrofurfurilo (ATHF) exhibe un aumento muy pronunciado a partir de los 10 kJ de energía, alcanzado rápidamente altas conversiones de polimerización. Por otro

lado, la conversión de reacción para acrilato de 2-etilhexilo (A2EH) presenta un aumento más gradual con el aumento de la energía. El perfil de conversión de acrilato de bencilo (AB) aumenta rápidamente hasta un determinado valor de energía (24 kJ) y luego tiende a un plateau a conversiones cercanas al 50%. En el caso del acrilato de p-nitrobencilo (ANB) las conversiones siempre son bajas (menores a 20%) para todas las energías estudiadas. Estos resultados sugieren que existe una relación entre las estructuras del monómero acrílico y su reactividad.

Con el propósito de correlacionar la estructura y/o polaridad de los monómeros con su reactividad se calculó el momento dipolar de los mismos empleando el método semiempírico MNDO ⁽¹²¹⁾ con el programa MOPAC2009 ⁽¹²²⁾. Se promediaron los valores obtenidos para diferentes conformaciones de los monómeros mediante una distribución de Maxwell Boltzmann., los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Monómero	Momento dipolar (Debye)	%C/t (%/min)
ATHF	3,06	18,0
A2EH	2,10	3,0
AB	1,76	2,0
ANB	3,91	0,35

Tabla 8.1: Momentos dipolares calculados, y porcentaje de conversión por minuto de los monómeros empleados.

En la tabla anterior se ha considerado a la relación entre el porcentaje de conversión y el tiempo (%C/t) como medida de la reactividad del monómero. En los tres primeros monómeros se observa que a mayor momento dipolar, mayor es la reactividad del monómero acrílico. Esto puede ser explicado considerando que el origen del calentamiento logrado empleando energía de microondas se basa en que las moléculas polares se encuentran forzadas a alinear su dipolo al campo electromagnético aplicado, generando así calor debido a la rotación, fricción y choque de moléculas ⁽¹²³⁾. Así, es lógico que moléculas más polares al ser sometidas

a la acción de una fuente de energía de microondas produzcan un incremento en el porcentaje de conversión por minuto, como lo observado en este estudio.

Si bien el monómero ANB posee el mayor momento dipolar, su polimerizabilidad está gobernada por las reacciones de transferencia de cadena al monómero, como ha sido demostrado en el tercer capítulo de esta tesis, motivo por el cual no es posible alcanzar ni altos porcentajes de conversión ni altos pesos moleculares promedio.

Capítulo 9

Conclusiones Generales

9. Conclusiones Generales

Tanto en las síntesis de homopolímeros como en la de copolímeros se ha encontrado que el calentamiento llevado a cabo con energía de microondas produce mayores conversiones y se requiere menor tiempo de reacción que aquellas llevadas a cabo bajo calentamiento térmico, demostrando la mayor eficiencia de calentamiento del primer método.

Al comparar los homopolímeros anteriores en similares condiciones de reacción ($E = 42,0$ kJ) con el PAB ($\%C = 47,0$; $M_w = 32300$ y $M_w/M_n = 4,2$), podemos indicar el siguiente orden de reactividad: THFA>A2EH>AB>ANB.

A mayor polaridad del monómero, mayor es su reactividad bajo condiciones de energía de microondas. Si bien el ANB posee el mayor momento dipolar, su reactividad está gobernada por las reacciones de transferencia de cadena al monómero, como ha sido demostrado en el capítulo tres, por lo que se registra el menor porcentaje de conversión por minuto.

Bibliografía

1. **Madigana, N. et al.** *Current tissue engineering and novel therapeutic approaches to axonal regeneration following spinal cord injury using polymer scaffolds.* Resp. Phys. Neurob., 2009, Vol. 169, pp. 183–199.
2. **Dubey, G. et al.** *Conjugation of fibronectin onto three-dimensional porous scaffolds for vascular tissue engineering applications.* Acta Biomaterialia, 2011, Vol. 7, pp. 1114 - 1125.
3. **Boesela, L. et al.** *A review on the polymer properties of Hydrophilic, partially Degradable and Bioactive acrylic Cements (HDBC).* Prog. Polym. Sci., 2008, Vol. 33, pp. 180–190.
4. **Brook, I. et al.** *Drug release from acrylic polymers via channels and cracks: In vitro studies with hydrocortisone.* Biomaterials, 1985, Vol. 6, pp. 281-285.
5. **Langer, N. et al.** *Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology.* AIChE Journal, 2003, Vol. 49, pp. 2990-3006.
6. **Wieczorek W. et al.** *Application of acrylic polymers in blend-based polymeric electrolytes.* Electrochimica Acta, 1992, Vol. 37, pp. 1565-1567.
7. **Henga, L. et al.** *Ion-transport and diffusion coefficients of non-plasticised methacrylic-acrylic ion-selective membranes.* Talanta, 2004, Vol. 63, pp. 73–87.
8. **Chengxun, L. et al.** *Studies of some new bioactive acrylic esters.* J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 1980, Vol. 18, pp. 2411-2422.
9. **Zhu, Z. et al.** *Effect of acrylate constituent units on the adhesion of polyacrylate sizes to fiber substrates.* J. App. Polym. Sci., 2004, Vol. 91, pp. 3016-3022.
10. **Gower, M. et al.** *Acrylic acid level and adhesive performance and peel master-curves of acrylic pressure-sensitive adhesives.* J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2006, Vol. 44, pp. 1237-1252.
11. **Pratap, G. et al.** *Synthesis, characterization, and evaluation of poly[n-alkyl(oxy)-n-hexyl acrylates].* J. Appl. Polym. Sci., 1991, Vol. 42, pp. 935-945.
12. **Morlay, C. et al.** *Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids).* Talanta, 1998, Vol. 45, pp. 1177–1188.
13. **Guo, X. et al.** *Preparation and characterization of acrylates and polyacrylates having variable fluorine contents and distributions.* J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1994, Vol. 32, pp. 47-56.
14. **Ciardelli, F. et al.** *New fluorinated acrylic polymers for improving weatherability of building stone materials.* Prog. Org. Coat., 1997, Vol. 32, pp. 43–50.
15. **Kamigaito, M. et al.** *Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization.* Chem. Rev., 2001, Vol. 101, pp. 3689-3746.

16. **Veregin, R. et al.** *Mechanism of Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity: Electron Spin Resonance and Kinetic Studies.* *Macromolecules*, 1995, Vol. 28, pp. 4391-4398.
17. **Moad, G. et al.** *Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis.* *Polymer*, 2008, Vol. 49, pp. 1079-1131.
18. **Ansong, O. et al.** *Accelerated controlled radical polymerization of methacrylates.* *Polym. Int.*, 2009, Vol. 58, pp. 54-65.
19. **Loupy, A.** *Solvent-free microwave synthesis as an efficient procedure for green chemistry.* *C. R. Chimie*, 2004, Vol. 7, pp. 103-112.
20. **Lindstrom, P. et al.** *Microwave assisted organic synthesis- a review.* *Tetrahedron*, 2001, Vol. 57, pp. 9225-9283.
21. **Bogdal, D. et al.** *Microwave Assisted Synthesis, Crosslinking and Processing of Polymeric Materials.* *Adv. Polym. Sci.*, 2003, Vol. 163, pp. 194-263.
22. **Cortizo, M. et al.** *Microwave-assisted radical polymerization of dialkyl fumarates.* *Rad. Phy. Chem.*, 2007, Vol. 76, pp. 1140-1146.
23. **Jacob, J. et al.** *Comparative study of methyl methacrylate cure by microwave radiation versus thermal energy.* *Polym. Test.*, 1995, Vol. 14, pp. 343-354.
24. **McCoy, B. et al.** *J. Evolution to Similarity Solutions for Fragmentation and Aggregation.* *Colloid Interface Sci.*, 1998, Vol. 201, pp. 200-209.
25. **Jacob, J. et al.** *Microwave polymerization of poly(methyl acrylate): Conversion studies at variable power.* *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, Vol. 63, pp. 787-797.
26. **Odian, G.** *Principles of Polymerization.* New York : wiley-Interscience, 2004, 4th ed.
27. **Braun, D. et al.** *Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios, VII.* *Ang. Mak. Chem.*, 1984, Vol. 125, pp. 161-205.
28. **Braun, D. et al.** *Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios, VIII.* 1990, Vol. 178, pp. 209-219.
29. **Bogdal, D y Prociak, A.** *Microwave-Enhanced polymer Chemistry and Thecnology.* USA : Blackwell Publishing, 2007.
30. **Pasto, D y Johnson, C.** *Determinacion de Estructuras Organicas.* Barcelona : Reverté, 1977.
31. **Silverstein, R. and Clayton, B. y Morrill, T.** *Identificacion Espectrometrica de Compuestos Organicos.* Mexico : Diana, 1980.
32. **Morrison, R. T y Boyd, R. N.** *Quimica Organica.* México : Pearson (Addison Wesley), 1998, 5ta ed.

33. **Bovey, F. A.** *Chain structure and conformation of macromolecules*. New York : Academic Press, 1982.
34. **Tanca, J.** *Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymer*. Dekker editorial, 1984.
35. **Young, R. J y Lovell, P. A.** *Introduction to Polymer*. London : Chapman & Hall, 1991, 2nd ed.
36. **Seymour, C.** *Polymer Chemistry*. Taylor & Francis, 2008, 7th ed.
37. **Huglin, M. B.** *Light scattering from polymer solutions*. London : Academic Press, 1972.
38. **Bondanecký, M y Kovár, J.** *Viscosity of Polymer Soutions*. Elsevier, 1982.
39. **Wiswanth, D. S.** *Viscosity and liquids: theory, etimation, experiments and data*. 2007.
40. **Bower, D.** *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press, 2002.
41. **Collins, E. A, Bares, J. y Billmeyer, F. W.** *Experiments in Polymer Science*. Canada : Wiley-Interscience Publication, 1973.
42. **Gurtekin, M. et al.** *UV curable sulfonated hybrid materials and their performance as proton exchange membranes*. *React. Funct. Polym.* 2009, Vol. 69, pp. 698-704.
43. **Sun, F. et al.** *Synthesis and characterization of hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate*. *Prog. Org. Coat.*, Vol. 66, pp. 412-419.
44. **Vijayanand, P. et. al.** *Synthesis, characterization and thermal properties of homo and copolymers of 3, 5-dimethoxyphenyl methacrylate with glycidyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios*. *React. Funct. Polym.*, Vol. 69, pp. 333-340.
45. **Li, Z. et al.** *Novel, side-on, PVK-based nonlinear optical polymers: synthesis and NLO*. *Dyes. Pigm.*, Vol. 84, pp. 134-139.
46. **Russell, D. et al.** *Erodible ship-bottom paints for control of marine fouling. Patente: 4,594,365 EEUU*, 1986.
47. **Sugiuchi, M. et al.** *Organic photoconductive compositions for electrophotography. Patente: 0 067 954 European Patent Application*, 1982.
48. **Oberti, T. et al.** *Structure and properties of polybenzyl acrylate synthezised under microwave energy*. *Rad. Phys.Chem.*, 2008, Vol. 77, pp. 597-604.
49. **Vogel, A.** *Texbook of practical organic chemistry*. London : Longman Group Limited, 1978, 4th ed.
50. **Perrin, D. y Armarengo, W.** *Purification of laboratory chemicals*. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1996, 4th ed.

51. **Vainio, M. et al.** *Generating conformer ensembles using a multiobjective genetic algorithm.* J. Chem. Info. and Mod., 2007, Vol. 47, pp. 2462-2474. <http://users.abo.fi/mivainio/balloon>.
52. **Stewart, J. et al.** MOPAC2009. *Stewart Computational Chemistry.* [Online] Colorado Springs, E.E.U.U., 2008. <http://openmopac.net/>.
53. Gaussian03. *Revision D 01.* [Online] Gaussian Inc, Wallingford CT, 2004. <http://www.gaussian.com..>
54. **Stephens, P. et al.** *Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields.* J. Phys. Chem., 1994, Vol. 98, pp. 11623–11627.
55. **Porter, N. et al.** *Chiral auxiliary control of tacticity in free radical polymerization.* J. Am. Chem. Soc, 1992, Vol. 114, pp. 7676-7683.
56. **Brandrup, J. y Immergut, E. H.** *Polymer Handbook.* New York : J. Wiley and Sons, 1975, 2nd ed.
57. **Bebe, S.** Estimation of Free Radical Polymerization Rate Coefficients using Computational Chemistry. *Tesis.* Canada, 2008.
58. **Reichardt, C.** *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* VCH, Weinheim, 2nd ed.
59. **Kamlet, M. et al.** *Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation.* J. Org. Chem., 1983, Vol. 48, pp. 2877-2887.
60. **Laurence, C. et al.** *The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of π^* .* J. Phys. Chem., 1997, Vol. 98, pp. 5807-5816.
61. **Foster, A. et al.** *Control of adhesive properties through structured particle design of water-borne pressure-sensitive adhesives.* Polymer, 2009, Vol. 50, pp. 1654-1670.
62. **Shojaei, A. et al.** *Evaluation of poly(acrylic acid-co-ethylhexyl acrylate) films for mucoadhesive transbuccal drug delivery: factors affecting the force of mucoadhesion.* J. Control Release, 2000, Vol. 67, pp. 223-232.
63. **Mrkvicková, L. et al.** *Characterization of poly(2-ethylhexyl acrylate).* Polym. Commun., 1990, Vol. 31, pp. 416-417.
64. **Takács, E. et al.** *Pulse radiolysis study on polymerization kinetics in organic solvent: 2-ethylhexyl acrylate.* Nucl. Instrum. Meth. B, 1999, Vol. 151, pp. 346-349.
65. **Vidts, R. et al.** *Block, blocky gradient and random copolymers of 2-ethylhexyl acrylate and acrylic acid by atom transfer radical polymerization.* Polymer, 2006, Vol. 47, pp. 6028-6037.
66. **Lathová, E. et al.** *The behaviour of poly(2-ethylhexyl acrylate) in dilute solution: viscosity measurements.* Polymer, 1993, Vol. 30, pp. 713-718.

67. **Kano, Y. et al.** *Contact angle of organic liquids on poly(2-ethylhexyl acrylate -co- acrylic acid)*. *Polymer*, 1993, Vol. 34, pp. 376-381.
68. **Weast, R.** *Handbook of chemistry and physics*. New York : CRC Press, 1987. 67th ed..
69. **Castignolles, P. et al.** *Detection and quantification of branching in polyacrylates by size-exclusion chromatography (SEC) and melt-state ¹³C NMR spectroscopy*. *Polymer*, 2009, Vol. 50, pp. 2373-2383.
70. **Heatley, F. et al.** *Chain transfer to polymer in free-radical solution polymerization of 2-ethylhexyl acrylate studied by NMR spectroscopy*. *Macromolecules*. 2001, Vol. 34, pp. 7636-7641.
71. **Billmeyer, F.** *Textbook of polymer science*. New York, 2nd ed. : Interscience, 1971.
72. **Steffe, J.** *Rheological methods in food proces engineering*. USA : Freeman Press, 1996.
73. **Giboreau, A. et al.** *Rheological behaviour of three biopolymer/water sistem, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties*. *J. Texture Studies*, 1994, Vol. 25, pp. 119-137.
74. **Almadal, K. et al.** *Towards a phenomenological definition of the term "Gel"*. *Polym. Gels and Net.*, 1993, Vol. 1, pp. 5-17.
75. **Patel, M. et al.** *Heterocyclic methacrylates for clinical applications: I. Mechanical properties*. *Biomaterials*, 1991, Vol. 12, pp. 645-648.
76. **Patel, M. et al.** *Heterocyclic methacrylates for clinical applications: II. Boom temperature polymerizing systems for potential clinical use*. *Biomaterials*, 1991, Vol. 12, pp. 649-652.
77. **McFarland, C. et al.** *Attachment of cultured human bone cells to novel polymers*. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1999, Vol. 44, pp. 1-11.
78. **Labella, R. et al.** *THFMA in dental monomer systems*. *Biomaterials*, 1996, Vol. 17, pp. 431-436.
79. **Choi, Se-Jin. et al.** *Spontaneous dewetting-induced residue-free patterning at room temperature*. *J. Colloid and Inter. Sci.*, 2009, Vol. 340, pp. 74-81.
80. **Mochizuki, A. et al.** *Water Structure and Blood Compatibility of Poly(tetrahydrofurfuryl acrylate)*. *J. Biomat. Sci.*, 2009, Vol. 20, pp. 591-603.
81. **Lee, H. et al.** *Dental sealant from amalgam restorations*. Patente 4.001.483, UUEE, 1977.
82. **Balan, L. et al.** *A new and convenient route to polyacrylate/silver nanocomposites by light-induced cross-linking polymerization*. *Prog.Org. Coat.*, 2008, Vol. 62, pp. 351–357.
83. **Nazhat, S. et al.** *Isoprene}styrene copolymer elastomer and tetrahydrofurfuryl methacrylate mixtures for soft prosthetic applications*. *Biomaterials*, 2001, Vol. 22, pp. 2411-2416.

84. **Patel, M. et al.** *Cross-linking and ring opening during polymerization of heterocyclic methacrylates and acrylates.* *Biomaterials*, 1989, Vol. 10, pp. 277-280.
85. **Rajendrakumar, K. et al.** *Ambient temperature Atom Transfer Radical copolymerization of tetrahydrofurfuryl methacrylate and methyl methacrylate: Reactivity ratio determination.* *Eur. Polym. J.*, 2009, Vol. 45, pp. 2685–2694.
86. **Hiemenz, P.** *“Polymer chemistry”.* M. Dekker, 1984.
87. **Cortizo, M.** *Polymerization of Diisopropyl fumarate under microwave irradiation.* *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, Vol. 103, pp. 3785-3791.
88. **Sinnwell, S. et al.** *Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis.* *Austr. J. Chem.*, 2007, Vol. 60, pp. 729-743.
89. **Stange, H. et al.** *Microwave-assisted free radical polymerizations and copolymerizations of styrene and methyl methacrylate.* *Macromol. Rapid. Comm.*, 2006, Vol. 27, pp. 156–161.
90. **Jung, H. et al.** *Microwave-Irradiated Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate.* *Macromol.Symp.*, 2007, Vols. 249–250, pp. 521–528.
91. **Naguib, H. et al.** *Copolymerization of bromophenylmaleimide with ethyl or butyl methacrylate.* *Polym. Int.*, 2003, Vol. 52, pp. 1217–1221.
92. **Pandey, S. et al.** *Microwave assisted stereospecific synthesis of (S)-3-substituted 2,3,6,7,12,12a-hexahydropyrazino[1',2':1,6]pyrido[3,4-b]indole-1,4-diones.* *Tetrahedron*, 2001, Vol. 57, pp. 4437-4442.
93. **Pérez-Picaso, L. et al.** *Efficient Microwave Assisted Syntheses of 2,5-Diketopiperazines in Aqueous Media.* *Molecules*, 2009, Vol. 14, pp. 2836-2849.
94. **Tüdős, F. et al.** *Analysis of linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. III. Linear graphic method for evaluating data obtained at high conversion levels.* *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1976, Vol. A10, pp. 1513–1515.
95. **Otsu, T. et al.** *Effect of the substituents on radical copolymerization of dialkyl fumarates with some vinyl monomers.* *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1992, Vol. 30, pp. 1559–1565.
96. **Katime, I. y Quintana, J.** *Scattering properties: light and X-rays. In comprehensive polymer science.* Oxford : Pergamon Press, 1987.
97. **Chu, B.** *Laser light scattering.* Boston : Academic Press Inc., 1991.
98. **Provencher, S.** *A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations.* *Comput. Phys. Commun.*, 1982, Vol. 27, pp. 213-227.
99. **Weill, G. et al.** *Dynamics of polymers in dilute solutions : an explanation of anomalous indices by cross-over effects.* *Physique*, 1979, Vol. 40, pp. 99-101.

100. **Hamley, I.** *The physics of block copolymers*. Oxford : Oxford Univ. Press, 1998.
101. **Kuzmić, A. et al.** *Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives*. Fuel, 2008, Vol. 87, pp. 2943-2950.
102. **Kocaokutgen, H. et al.** *Spectroscopic, thermal and crystal structure properties of novel (E)-2,6-dimethyl-4-(4-tert-butylphenyldiazenyl)phenyl acrylate dye*. Dyes Pigments, 2005, Vol. 67, pp. 99-103.
103. **Díaz-Calleja, R. et al.** *Connection between dielectric and mechanical properties of phenyl and chlorophenyl esters of poly(acrylic acid)*. Polymer, 1991, Vol. 32, pp. 2995-3000.
104. **Zhu, W. et al.** *Preparation and nonlinear optical properties of two acrylate polymers bearing different long conjugated pendants*. Polym. Sci. Series A, 2011, Vol. 53, pp. 224-231.
105. **Patel, A. et al.** *Synthesis, characterization, thermal properties and antimicrobial activity of acrylic copolymers derived from 2,4-dichlorophenyl acrylate*. J. Chil. Chem. Soc., 2009, Vol. 54, pp. 228-233.
106. **Howell, B. et al.** *Stabilization of vinylidene chloride barrier resins*. Polym. Adv. Tech., 1994, Vol. 5, pp. 485-492.
107. **Bochet, C. et al.** *Photolabile protecting groups and linkers*. J. Chem. Soc., 2002, Vol. 2, pp. 125-142.
108. **Cameron, G. et al.** *The thermal degradation of poly(benzyl acrylate)*. Polymer, 1968, Vol. 9, pp. 461-470.
109. **Demirelli, K. et al.** *Polymers based on benzyl methacrylate: Synthesis via atom transfer radical polymerization, characterization, and thermal stabilities*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2004, Vol. 42, pp. 5964-5973.
110. **Duquesne, S. et al.** *Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers-part 1: mechanism of degradation*. Polym. Degrad. Stab., 2004, Vol. 83, pp. 19-28.
111. **Soykan, C. et al.** *Thermal degradation of poly(phenacyl methacrylate)*. Polym. Degrad. Stab., 2002, Vol. 78, pp. 497-503.
112. **Gargallo, L. et al.** *Thermogravimetric analysis of poly(dialkylphenyl methacrylates)*. Thermochim. Acta, 1989, Vol. 143, pp. 75-84.
113. **Oberti, T. et al.** *Novel Copolymer of Diisopropyl Fumarate and Benzyl Acrylate Synthesized Under Microwave Energy and Quasielastic Light Scattering Measurements*. J. Macrom. Sc. Part A: Pure and Appl. Chem., 2010, Vol. 47, pp. 725-731.
114. **Dimarzio, E. et al.** *Glass temperature of copolymers*. J. Polym. Sci., 1959, Vol. 40, pp. 121-131.
115. **Podkościelna, B. et al.** *Synthesis, characterization, and thermal properties of diacrylic/divinylbenzene copolymers*. J. Therm. Anal. Calorim., 2010, Vol. 101, pp. 235-241.

116. **Otsu, T. et al.** Makromol. Chem. Suppl., 1985, Vol. 12, pp. 133-142.
117. **Freeman, E. et al.** *The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics: The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate.* J. Phys. Chem., 1958, Vol. 62, pp. 394-397.
118. **Thamizharasi, S. et al.** *Copolymers of 4-nitrophenyl acrylate with styrene: Synthesis, characterization and monomer reactivity ratios.* Eur. Polym. J., 1996, Vol. 32, pp. 105-109.
119. **Iqbal, M. et al.** *Thermal degradation study of glycidyl methacrylate acrylonitrile copolymers.* J. Therm. Anal. Calorim., 2009, Vol. 96, pp. 225-233.
120. **Grassie, N.** *Recent work on the thermal degradation of acrylate and methacrylate homopolymers and copolymers.* Pure and Appl. Chem., 1972, Vol. 30, pp. 119-134.
121. **Dewar, M. J. et al.** *Ground States of Molecules, 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters.* J. Am. Chem. Soc., 1977, Vol. 99, pp. 4899-4907.
122. **Stewart, J. y MOPAC2009.** [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) . [Online] Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA,, 2008.
123. **Kempe, K. et al.** *Microwave-Assisted Polymerizations: Recent Status and Future Perspectives.* Macromolecules, Vol. dx.doi.org/10.1021/ma2004794.
124. **Oberti, T. et al.** *Polymerization of p-nitrobenzyl acrylate under microwave irradiation and their optical properties.* J. Polym. Res. DOI: 10.1007/s10965-010-9532-z.