

870126
22
24

Universidad Autónoma de Guadalajara

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PREPARACION DEL COPOLIMERO INJERTADO DE
POLIOXIDO DE ETILENO SOBRE HYPALON.

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO

PRESENTA

MARCELA SOUSA CASTAÑEDA

ASESOR: I.Q. TITO ENRIQUE HERRERA LARRASILLA

GUADALAJARA, JAL., 1988



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Prólogo.	1
Capítulo 1	
"Generalidades".	5
Capítulo 2	
"Materias Primas".	11
Capítulo 3	
"Reacción de Injertación".	15
Capítulo 4	
"Comprobación de la injertación".	19
Capítulo 5	
"Estabilidad del Copolímero".	36
Resumen.	39
Conclusiones.	43
Apéndice.	46
Bibliografía.	52

PRÓLOGO

Desde hace 4 o 5 décadas se ha comercializado una gran variedad de polímeros, los cuales se han desarrollado como materiales útiles para una determinada aplicación. A pesar de esto los diseñadores expertos tienen dificultades en seleccionar el mejor material basandose en costo y utilidad.

Los polímeros mas comunmente usados son homopolímeros, sin embargo, al aumentar constantemente el grado de sofisticación de sus aplicaciones, se demandan combinaciones de propiedades que no pertenecen a simples homopolímeros.

Como resultado de estas necesidades se han desarrollado varias técnicas para producir polimeros "híbridos".

Existen 2 formas de producirlos: la primera y mas simple es el enlace físico de 2 polímeros.

La segunda es mediante enlaces químicos, es decir, la formación de copolímeros.

Muchos de estos polímeros híbridos combinan las propiedades de sus componentes, mostrando un comportamiento que no se puede anticipar.

El metodo mas versátil y directo para producir polímeros híbridos es el enlace físico.

Muchos productos disponibles comercialmente son combinaciones físicas de 2 polímeros rígidos, 2

elastoméricos o combinaciones de estos 2 tipos.

Las propiedades y por lo tanto la utilidad de estos enlaces físicos dependen en gran parte, del grado de compatibilidad de sus componentes.

La gran mayoría de estas combinaciones físicas son altamente incompatibles. Y realmente existe un numero muy pequeño de pares amorfos termodinamicamente compatibles, por ejemplo, un polímero que se disuelva en otro.

Los polímeros híbridos mas comunes, son aquellos unidos por enlaces químicos y son llamados copolímeros.

Estos pueden ser alternados o al azar por bloques injertados, este último es el mas sencillo, versátil y económico.

Los copolímeros alternados, se caracterizan por repetir secciones de sus unidades a lo largo de la cadena.

Los copolímeros injertados combinan los enlaces físicos y los copolímeros al azar.

Todos los copolímeros injertados se agrupan en 2 formas generales: Un esqueleto de polímero "A" al cual se le injertan secuencias de polímero "B". Esto puede realizarse por medios químicos, fotoquímicos o radioquímicos, creando sobre una cadena macromolecular lugares reactivos que serían utilizados para fijar las cadenas del polímero "B".

CAPÍTULO 1
"GENERALIDADES"

COPOLÍMEROS INJERTADOS

Los copolímeros injertados y en bloques contienen largas secuencias de cada uno de los 2 monómeros diferentes en la cadena del copolímero. Un copolímero en bloque tiene secuencias de los dos monómeros en un arreglo continuo a lo largo de la cadena mientras que el copolímero injertado consta de un esqueleto polimérico con una o varias cadenas del segundo polímero.

Existe una gran variedad de técnicas, para unir el esqueleto con los segmentos a injertar, dependiendo de la naturaleza química de cada uno de ellos.

Para sintetizar un copolímero injertado, se requiere la formación de un centro reactivo en una unidad del polímero en presencia del monómero polimerizable.

Por lo general son preparados por radicales libres o por reacciones entre polímeros, como es este caso, aunque las polimerizaciones iónicas injertadas están recibiendo una gran atención.

Las reacciones de injertación se pueden llevar a cabo en sistemas homogéneos o heterogéneos, dependiendo de si el polímero a injertar es soluble o insoluble en el monómero.

INJERTACIÓN POR RADICALES

Transferencia de cadena y copolimerización.

Una reacción de injertación puede realizarse polimerizando por radicales un monómero, usando un iniciador como el peróxido de benzoilo el cual forma un radical en el esqueleto del polímero. Este radical se forma por transferencia de cadena entre el radical propagador y el polímero.

La transferencia de cadena no ocurre solamente por pérdida de hidrógeno, sino también con polímeros que tienen grupos más lábiles que este.

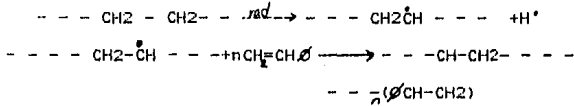
En los polímeros que tienen dobles enlaces, el injerto incluye la copolimerización entre el monómero polimerizado y el polímero, además de una transferencia de cadena.

RADIACIÓN IÓNICA

Los radicales poliméricos pueden ser producidos por irradiación del sistema polímero monómero con radiaciones iónicas.

En el sistema polietileno-estireno se producen centros radicales en el polietileno y esto lleva a cabo la

iniciación de la injertación del estireno.



Existen 2 técnicas para producir injertos por radiación. La técnica de preirradiación, en donde el polímero se irradia y después entra en contacto con el monómero. En este tipo, la injertación se inicia con pequeñas concentraciones de radicales atrapados en el polímero sólido. La estabilidad y concentración de estos radicales se incrementa cuando se lleva a cabo a bajas temperaturas.

Una variación de esta técnica sería irradiando el polímero en presencia de oxígeno para formar peróxidos e hidroperóxidos. Los cuales son descompuestos térmicamente en radicales poliméricos en presencia del monómero.

La técnica de irradiación mutua se lleva a cabo irradiando la mezcla polímero-monómero, cuando los 2 se han equilibrado.

Esta técnica es mejor que la de preirradiación ya que existe mayor concentración de radicales, lo que da una mayor velocidad de reacción.

Estas 2 técnicas se pueden llevar a cabo en reacciones heterogéneas. El polímero se encuentra atrapado por el monómero, pero no se disuelve. La reacción típica es

cuando existe un equilibrio del polímero con el monómero, seguido de la irradiación del monómero con el polímero atrapado con un exceso de monómero.

La polimerización ocurre uniformemente a través del volumen de polímero o principalmente en su superficie dependiendo de la velocidad de difusión del monómero en el polímero, junto con la velocidad de injertación.

En sistemas de reacción donde existe una velocidad de difusión lenta y/o velocidades de injertación rápidas, el proceso se controla por difusión. Se observa que la velocidad de injertación está limitada por la de difusión del monómero en el polímero.

La mayoría de las polimerizaciones de injertación, independientemente del proceso de iniciación dan mezclas de copolímero injertado, polímero sin injertar y homopolímero. Las cantidades relativas de estas 3 especies, dependen de la combinación de monómero-polímero y del tipo de iniciación. En una iniciación por transferencia de cadena la eficiencia de la reacción de injertación depende de la tendencia del radical propagante a transferir al polímero una propagación similar.

La eficiencia de la reacción de injertación en el proceso de irradiación mutua se discute en términos de formación de radicales en el polímero y en el monómero.

Existe una gran cantidad de sistemas de injertación

por radiación, casi todos los monómeros comunes disponibles comercialmente, como el estireno, metilmetacrilato, cloruro de vinilo y el acrilonitrilo han sido injertados a casi todos los polímeros por adición y condensación.

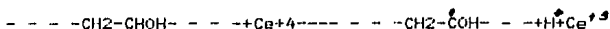
RADIACIÓN U. V.

Se pueden hacer polimerizaciones injertadas por irradiación del sistema polímero-monómero con radiación U. V. en presencia de un fotosensor como la benzofenona o benzoin. Este método se limita a una modificación de la superficie.

INICIACIÓN POR REDOX

La iniciación redox es un método muy eficaz para la polimerización injertada.

Los polímeros que contienen grupos hidroxilo como el polivinilalcohol, la celulosa y el almidón, se someten a reacciones redox con iones céricos o por otros agentes oxidantes para formar radicales en el polímero, capaces de iniciar la polimerización.



INICIACIÓN ANIÓNICA

La metilación de un polímero por tratamiento con una base fuerte nos da aniones poliméricos que pueden iniciar la injertación de un monómero como el estireno, formaldehído, acrilonitrilo u óxido de etileno, formando copolímeros de ácidos acrílicos, ésteres u otros polímeros acrílicos que contengan grupos carboxilato.

INICIACIÓN CATIONICA

Por la reacción de polímeros que contengan cloro se forman carbocationes. Ejemplo: Cloruro de polivinilo, poliestireno clorometilado y cloropolibutadieno con BCl_3 , R_2AlCl y $AgSbF_6$.

Este carbocation puede iniciar la polimerización de isobutileno y tetrahidrofurano entre otros.

CAPÍTULO 2
"MATERIAS PRIMAS"

Con el fin de familiarizarnos con los polímeros utilizados en este trabajo, que son el hypalón 40 y el polióxido de etileno de peso molecular 60000, se enlistarán en este capítulo algunas de sus propiedades.

HYPALÓN

El hypalón es el nombre comercial del polietileno clorosulfonado.

El proceso de clorosulfonación del polietileno se lleva a cabo en un disolvente anhidro (generalmente tetracloruro de carbono) y los agentes reactivos cloro y dióxido de azufre. La reacción es un proceso de radicales libres y puede ser catalizada por radiación U. V. o con peróxidos orgánicos o azobisisobutilonitrilo.

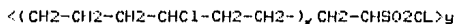
El hypalón es resistente al ozono y posee una alta resistencia al oxígeno y otros agentes oxidantes, como los ácidos sulfurico, nítrico y crómico, así como al dióxido de cloro y al hipoclorito de sodio.

Las soluciones de sosa, el etilenglicol y el metanol, tienen un pequeño efecto en él, aunque su resistencia a hidrocarburos aromáticos y clorados es pobre.

Comparado con otros elastómeros el hypalón posee una buena resistencia a la tracción y al desgarramiento.

Conserva sus propiedades a altas temperaturas y tiene una buena estabilidad a 100° C en una amplia variedad de formulaciones.

Existen varios tipos de hypalón que contienen de 25 a 43% de Cl y de 1 a 1.4% de azufre que es equivalente a un átomo de cloro por cada 5 de carbono y un grupo clorosulfonilo por cada 100 átomos de carbono.



En esta fórmula la relación y/x varía con el tipo de hypalón.

Debido a estas propiedades únicas el hypalón es un polímero muy útil en la fabricación de productos domésticos e industriales.

POLIÓXIDO DE ETILENO

El polióxido de etileno es soluble en agua y en muchos disolventes orgánicos. En agua muestra una solubilidad inversa con la temperatura.

El punto de fusión para el polióxido de etileno con un peso molecular de 6000 o cercano a este valor llega a 65° C aproximadamente y permanece constante respecto al

incremento del peso molecular.

A temperaturas mayores del punto de fusión, sigue manteniendo un alto grado de cristalinidad.

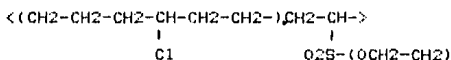
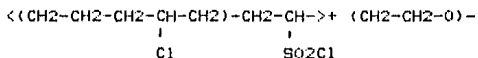
Aunque se solubiliza en agua y se humedece instantaneamente, el polímero es altamente resistente a la absorción de humedad aunque tiene elevadas humedades relativas.

Es compatible con un amplio rango de plastificantes, aditivos y con el polietileno.

El polióxido de etileno tiene una gran variedad de usos en la agricultura y en aplicaciones domésticas e industriales.

CAPÍTULO 3
"REACCIÓN DE INJERTACIÓN"

La reacción de injertación se llevó a cabo con los polímeros hypalón y polióxido de etileno en proporciones 1:1.5 respectivamente. El grupo sulfonilo del hypalón reacciona con las terminales OH del polióxido de etileno, formando así un enlace tipo éster, como se muestra a continuación:



Cada polímero fue disuelto por separado en 80ml. de benceno; usando agitación y calentamiento cuando fue necesario, pero generalmente se dejaron en benceno de un día para otro para asegurar su total disolución.

El hypalón se disolvió en el reactor mientras que el polióxido de etileno fue agregado para iniciar la reacción, la cual se realizó a 50 °C utilizando diferentes tiempos de reacción, con el fin de estudiar el efecto de este sobre algunas propiedades del copolímero injertado resultante. Estas propiedades serán tratadas en el siguiente capítulo.

Los tiempos de reacción fueron los siguientes: 0.5, 1, 1.5, 2, 3, y 4 hrs. Se escogieron así para facilitar su estudio y evitar confusiones al tomar intervalos de tiempo muy cortos. Así mismo a cada tiempo se hizo una reacción independiente, con el fin de tener una cantidad de copolímero injertado suficiente

para poder homogeneizarlo, sin temor a tener una cantidad muy pequeña para realizar las pruebas necesarias para el estudio.

En la fig. 1 se ilustra el aparato de reacción, en donde:

- 1) Baño de agua con control de temperatura.
- 2) Agitador mecánico
- 3) Matraz de tres bocas
- 4) Refrigerante
- 5) Varilla de agitación
- 6) Tapón de vidrio
- 7) Termómetro
- 8) Aspas de agitación.

Se usaron para cada reacción aproximadamente 2 gr. de hypalón y 3 de polióxido de etileno. El copolímero injertado resultante al terminar la reacción se encuentra disuelto, por lo que es necesario precipitarlo en metanol. El precipitado se homogeneizó de la siguiente manera: Se le colocó en una licuadora y se le agregaron 100 ml de metanol licuándolo por 30 segundos y repitiendo la operación con 100ml. de agua destilada 2 veces y una última vez con metanol, esto con el fin de que el producto no contenga homopolímeros sin reaccionar.

Una vez homogeneizado el producto se pone a secar a vacío, para evitar la presencia de disolvente.

APARATO DE REACCIÓN

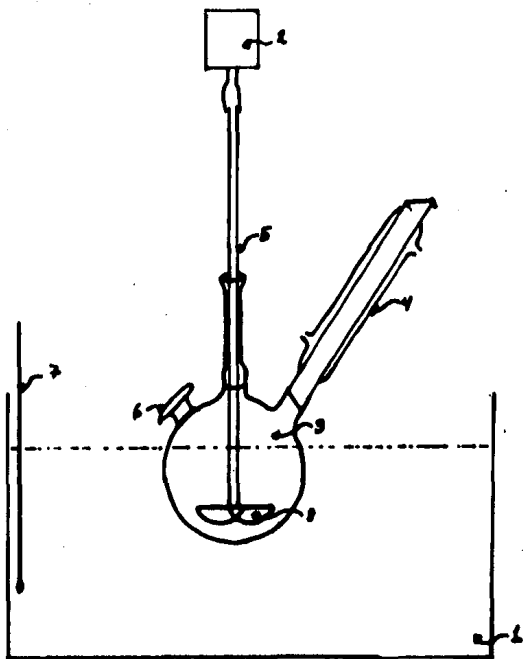


Figura 1. Aparato de Reacción.

CAPÍTULO 4
"COMPROBACIÓN DE LA INJERTACIÓN"

Una vez obtenido el copolímero injertado de polióxido de etileno sobre hypalón, se procedió a analizar las siguientes propiedades:

- Porcentaje de injertación, que se calcula mediante el porcentaje de cloro.
- Infrarrojo.
- Viscosidad y
- Absorción de agua.

4.1 PORCENTAJE DE INJERTACIÓN

Existen varios métodos para conocer el porcentaje de injertación. Puede conocerse por medio de Resonancia Magnética Nuclear, en donde conocemos la proporción de ambos polímeros y con cuya relación, obtenemos el porcentaje de injertación.

Otro método sería determinar los pesos moleculares por presión osmótica y relacionarlos con el porcentaje de injertación. También por viscosimetría, conociendo el porcentaje de muestras conocidas y relacionando esta propiedad a nuevas muestras.

En este trabajo se utilizó el porcentaje de cloro ya que se relaciona con el porcentaje de injerto de la siguiente forma:

% inj = porcentaje de injerto

POE = polióxido de etileno

hyp = hypalón

(1)

$$\% \text{ inJ} = \frac{W(\text{POE})}{W(\text{hyp})}$$

(2)

$$\% \text{ Cl} = \frac{W\text{Cl}}{W(\text{hyp}) + W(\text{POE})}$$

Utilizando en cada fórmula una unidad de peso de hypalón, es decir $W(\text{hyp}) = 1$ tenemos:

(3)

$$\% \text{ inJ} = W(\text{POE})$$

(4)

$$\% \text{ Cl} = \frac{W\text{Cl}}{1 + W(\text{POE})}$$

Despejando $W(\text{POE})$ de la fórmula (4) y sustituyendo en (3) obtenemos.

(5)

$$\% \text{ inJ} = \frac{W\text{Cl}}{\% \text{ Cl}} - 1$$

En la reacción tenemos que un mol de POE sustituye un átomo de cloro por lo que el contenido de Cl se considera constante y se puede sustituir $W(\text{Cl})$ por $\% \text{ Cl}$. Entonces:

(6)

$$\% \text{ inJ} = \frac{(\% \text{ Cl}) - 1}{\% \text{ Cl}}$$

Una vez obtenidas las relaciones anteriores, se procedió a buscar un método para encontrar el %Cl. Se intentó primero con el método de Mohr, pero hubo interferencia. Entonces se probó con el método para compuestos clorados por medio del frasco de combustión (apéndice).

Cada muestra de copolímero fue analizada por duplicado, sacando un promedio, presentado en la tabla 1.

PORCENTAJE DE INJERTACIÓN

Tiempo de reacción en horas	porcentaje de cloro	porcentaje de inj.
0	32.28	0
0.5	29.34	10.02
1	27.92	15.62
1.5	31.55	2.31
2	27.84	15.95
3	26.76	20.85
4	28.61	12.83

Tabla 1. Relación entre tiempo de reacción, porcentaje de cloro y porcentaje de injertación.

PORCIENTO DE CLORO V.S. HORAS DE REACCIÓN

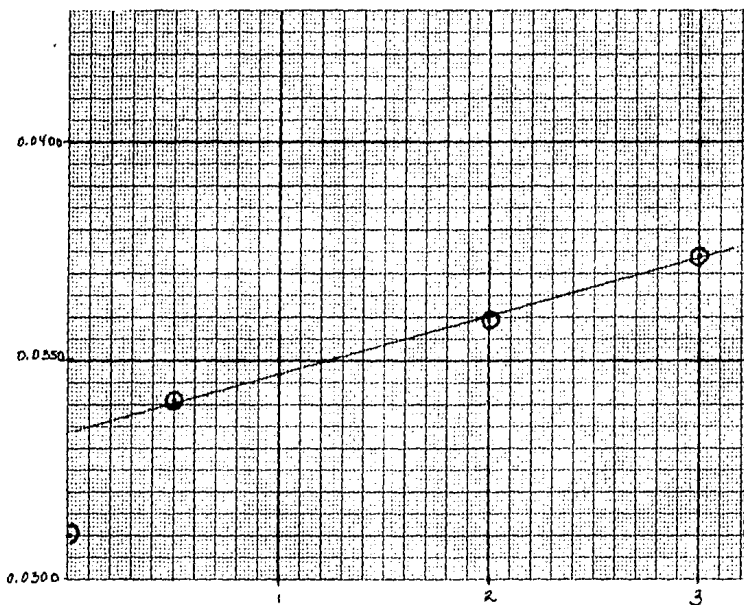


Figura 2. Gráfica de 1/Cl v.s. horas de reacción.

4.2 INFRARROJO

Para los polímeros, aunque son valiosas las posiciones de algunas bandas características de absorción, al analizar los espectros, a menudo se puede saber mucho considerando el espectro completo como si fuera un huella digital. De este modo se identifican con rapidez los homopolímeros mas comunes, por una simple comparación con espectros estandar. Los copolímeros, terpolímeros y las mezclas traen complicaciones, aunque los espectros pueden ser simplemente aditivos.

Se sacó el espectro infrarrojo de las muestras que presentaron un mayor porcentaje de injertación para ver que diferencias se presentaban con respecto al espectro de hypalón, por esta razón solo se esperaba un cambio alrededor de $1000 - 770\text{cm}^{-1}$. Donde debería de salir el enlace $-(S-O-CH_2)-$, que es donde se une el polióxido de etileno con el hypalón. (Ver apéndice).

4.3 VISCOSIDAD

La viscosidad intrínseca de las soluciones diluidas es un parámetro importante de un polímero en un disolvente dado. Esta se define como la relación de la viscosidad específica η_{sp} a la concentración "c" a dilución infinita, en donde la

concentración se expresa generalmente en gramos de polímero por decilitro de disolución.

$$(8) \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{c \eta_s} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

en donde η y η_s son las viscosidades de la disolución y del disolvente respectivamente y tienen unidades de tiempo. La viscosidad específica,

$$(9) \quad \eta_{sp} = \eta - \eta_s$$

y la relativa

$$(10) \quad \eta_r = \eta / \eta_s$$

son adimensionales, mientras que la viscosidad intrínseca (8), la reducida

$$(11) \quad \eta_{rd} = \eta_{sp} / c$$

y la inherente

$$(12) \quad \ln(\eta_r) / c$$

tienen dimensiones de concentración inversa.

En este estudio se utilizó la viscosidad intrínseca como un parámetro para comparar como cambia esta en relación al tiempo de reacción de cada muestra. Usando el aparato que se ilustra en la fig. 3 en donde:

- 1) cronómetro con centésimas de segundo
- 2) viscosímetro de Ubbelohde
- 3) tanque de vidrio pyrex
- 4) controlador de temperatura
- 5) resistencia para calentar el agua del tanque
- 6) termómetro
- 7) soporte y pinzas
- 8) agitador mecánico

Como es sabido, en el viscosímetro de Ubbelohde se toma el tiempo que necesita un fluido para pasar de una marca a la otra del bulbo inferior (mayor). Se tomó la viscosidad relativa como el tiempo que tarda la disolución para pasar de una marca a otra a cada concentración, sobre el tiempo que tarda el solvente puro en pasar por las mismas marcas.

Con esta consideración y utilizando las formulas 9,10,11 y 12 se procedió de la siguiente manera:

Teniendo siempre una temperatura de 30°C, se colocaron en el viscosímetro 12 ml de benceno puro y se agregaron cada vez 2 ml de una disolución que contenía aproximadamente 0.15 gr de

VISCOSÍMETRO

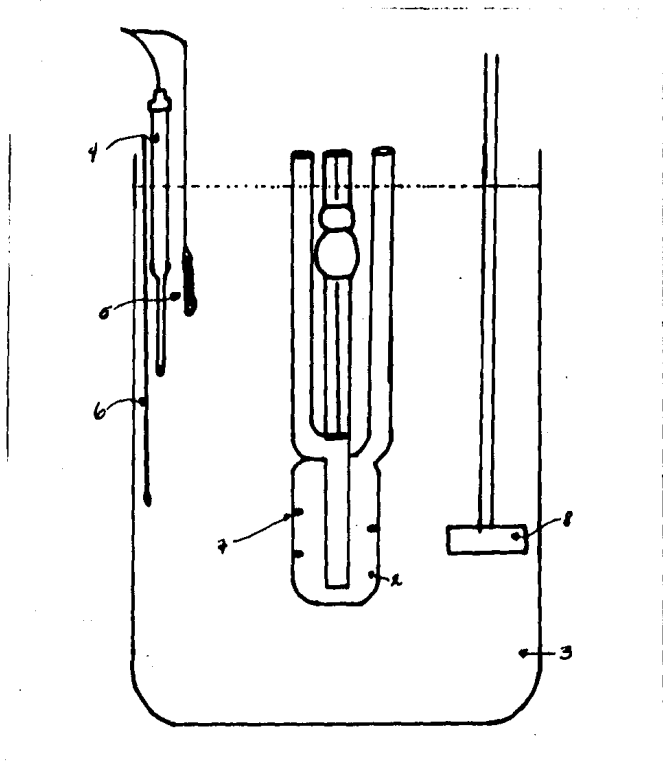


Figura 3. Aparato para medir la viscosidad del copolímero.

cada muestra de copolímero, pesada exactamente, disuelta y aforando a 10 ml con benceno.

A cada concentración se tomó el tiempo promedio de 3 mediciones que variaron unicamente en centésimas de segundo. Se tomaron 4 concentraciones distintas de cada muestra y se graficó n_{sp}/c contra c . Se extrapoló a cero y se encontró la viscosidad intrínseca.

Los resultados se presentan en las tablas 2, 3, 4, 5, 6 y 7 en donde "Wm" es el peso de la muestra, "c" la concentración, "To" el tiempo del solvente puro, "n" la viscosidad intrínseca y "corr" la correlación de cada recta.

VISCOIDAD INTRÍNSECA

T	n	n	c	n / c
1.9103	1.2636	0.2636	0.2089	1.2618
2.2687	1.5007	0.5007	0.3655	1.3699
2.6098	1.7263	0.7263	0.4873	1.4905
2.9264	1.9357	0.9357	0.5848	1.6000

Tabla 2. Para 0.5 hrs de rx, Wm= 0.1462gr, c=0.01462 gr/ml y To= 1.5110 seg. Obteniendo n= 1.0699, corr=0.9937.

T	n	n	c	n / c
1.8497	1.2235	0.2235	0.2091	1.0689
2.1743	1.4382	0.4382	0.3660	1.1973
2.4473	1.6189	0.6189	0.4880	1.2682
2.7176	1.7976	0.7976	0.5856	1.3621

Tabla 3. Para 1hr, con $W_m=0.1464$ gr, $c= 0.01464$ gr/ml y $T_0= 1.5118$ seg. Obteniendo $n= 0.9117$ y $corr= 0.9968$.

T	n	n	c	n / c
1.8611	1.2310	0.2310	0.2157	1.0709
2.1785	1.4410	0.4410	0.3685	1.1967
2.4888	1.6462	0.6462	0.4913	1.3154
2.7794	1.8385	0.8385	0.5896	1.4221

Tabla 4. Para 1.5 con $W_m= 0.1474$ gr, $c= 0.01471$ gr/ml y $T_0= 1.5118$ gr. Obteniendo $n= 0.8615$ y $corr= 0.9981$.

T	n	n	c	n / c
1.8429	1.2190	0.2190	0.2054	1.0662
2.1820	1.4433	0.4433	0.3595	1.2331
2.4922	1.6485	0.6485	0.4793	1.3530
2.7762	1.8363	0.8363	0.5752	1.4539

Tabla 5. Para 2 hrs de reacción. Con $W_m=0.1438$ gr, $c=0.01438$ gr/ml y $T_0= 1.5118$ seg. Obteniendo $n=0.8535$ y $corr= 0.9999$

T	n	n	c	n / c
1.8270	1.2085	0.2085	0.2126	0.9807
2.1196	1.4020	0.4020	0.3720	1.0806
2.3980	1.5862	0.5862	0.4660	1.1818
2.6611	1.7602	0.7602	0.5952	1.2772

Tabla 6. Para 3 hrs de reacción con $W_m=0.1488$ gr, $c=0.01488$ gr/ml y $T_0= 1.5118$ seg. Obteniendo $n=0.8070$ y $corr=0.9953$.

T	n	n'	c	n / c
1.8789	1.2428	0.2428	0.2133	1.1383
2.2498	1.4882	0.4882	0.3733	1.3078
2.6079	1.7250	0.7250	0.4977	1.4568
2.9436	1.9471	0.9471	0.5972	1.5859

Tabla B. Para 4hrs de reacción con $W_m=0.1493\text{gr}$, $c=0.01493$ gr/ml y $T_0=1.5110$. Obteniendo $n=0.00930$ y $\text{corr}=0.9989$.

VISCOSIDAD INTRÍNSECA V.S. HORAS DE REACCIÓN

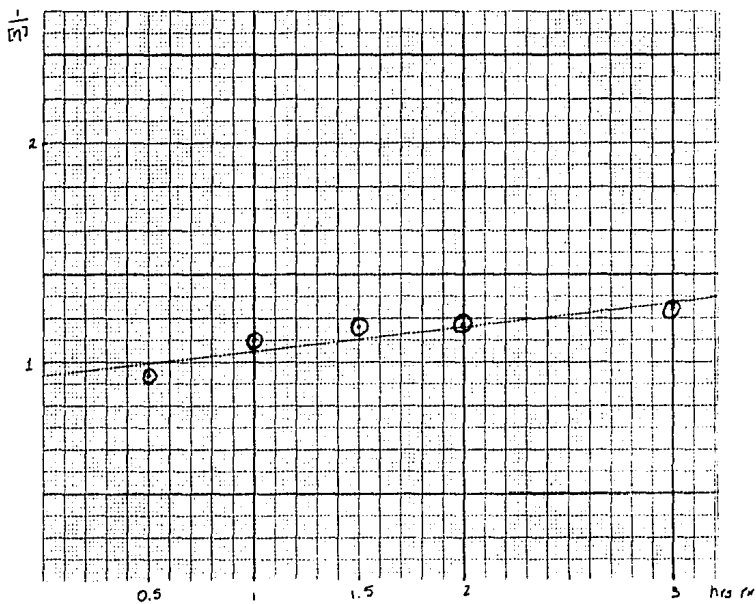


Figura 4. Gráfica de $1/\eta$ viscosidad intrínseca v.s. horas de reacción.

4.4 ABSORCIÓN DE AGUA

Una de las características mas importantes de este copolímero es que además de mantener las principales propiedades del hypalón, combina su condición hidrofóbica con la hidrofílica que es la que mas nos interesa del polióxido de etileno.

Con el fin de ver que tanta agua absorbe el copolímero se realizó la siguiente prueba:

Se formaron películas de cada muestra a partir de disoluciones en benceno y se secaron al vacio. Se pesaron tres películas de cada muestra y se colocaron en un recipiente con agua de donde fueron sacadas, secadas y pesadas a diferentes lapsos de tiempo, con los datos anteriores y sobre base seca, se calculó el porcentaje de absorción de agua dando los siguientes valores promedio expresados en la tabla B y graficados en la figura 5.

ABSORCIÓN DE AGUA

tiempo rx → hro inmersión ↓	0.5	1	1.5	3
0	0	0	0	0
1	0.14	1.2	1.1	0.31
2	0.61	2.9	2.27	1.19

24	2.27	7.23	8.03	7.99
48	2.68	9.80	11.31	12.61
3.25 d	2.98	11.91	14.59	14.42
4 dias	3.52	13.94	15.69	18.11
5	4.57	15.12	17.34	19.17
6	5	16.57	18.37	21.95
7	5	16.93	18.37	24.34

Tabla 9. Valores promedio de porcentaje de absorción de agua.

ABSORCIÓN DE AGUA V.S. HORAS DE INMERSIÓN

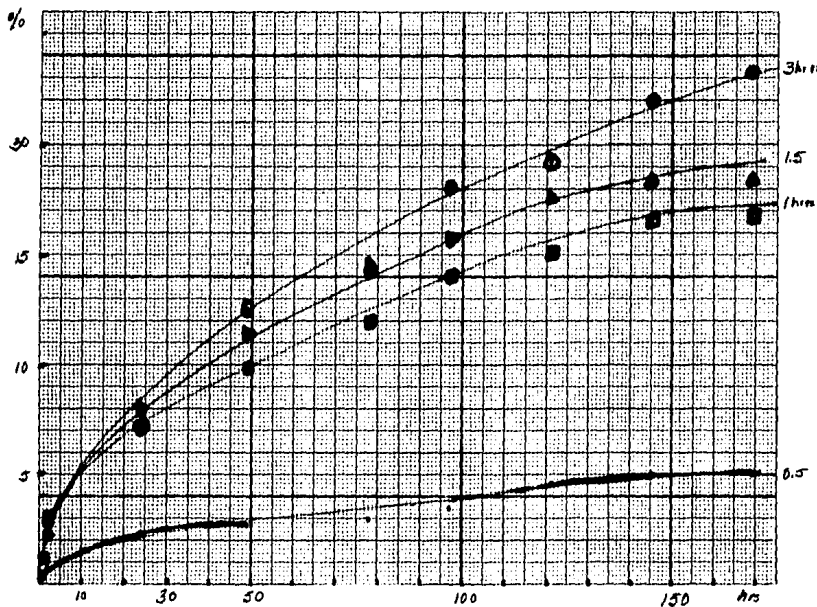


Figura 5. Gráfica comparativa del porcentaje de absorción de agua contra horas de inmersión.

CAPITULO 5

"ESTABILIDAD DEL COPOLIMERO"

Se sabe que cualquier polímero o sistema polimérico está sujeto a degradación. La degradación es cualquier cambio no deseado en las propiedades de un material una vez que este se ha puesto en servicio. Esta degradación afecta al polímero o al sistema polimérico física o químicamente.

Algunos de los efectos degradantes son los siguientes:

a) Escisión:

Se rompen enlaces dentro de las moléculas del polímero creando otra molécula y bajando el peso molecular promedio.

b) Despolimerización

Se utiliza para recuperar los monómeros.

c) Entrelazado:

El entrelazado puede ser una reacción útil o no dependiendo de las características deseadas. Puede producir un material similar al hule que es muy estable a altas temperaturas, aunque se fragiliza con el entrecruzamiento, disminuyendo además la compatibilidad.

En el polietileno por ejemplo el entrecruzamiento obtenido mezclando el polímero fundido con un peróxido hace que no se descomponga este sino hasta que se alcanza una temperatura de curado, la cual es más alta, que su temperatura de

descomposición normal. El producto resultante es un polímero entrecruzado que es muy útil como aislante eléctrico a temperaturas elevadas.

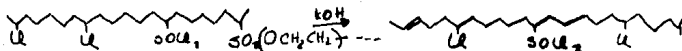
- d) Cambios de enlaces.
- e) Cambios en grupos laterales.

En este estudio se llevo a cabo una prueba de degradación del copolímero injertado polioxisido de etileno sobre hypalón.

Se hizo una hidrólisis básica con KOH alcohólica para ver la resistencia del enlace formado.

Se pesaron 0.1329 gramos de la muestra de copolímero que mostró el mayor porcentaje de injertación (20.85% en 3 hrs de rx). Se disolvió la muestra en 5 ml de benceno y se pusieron a reflujo con 5 ml. de una solución de KOH alcohólica al 10% por 1 hora a 60 C.

Al terminar la reacción se observó que el producto se tornó de color amarillo y no fue posible disolverlo en benceno, por lo que se consideró que no hubo rompimiento de enlaces, pero si formación de dobles enlaces por deshidrohalogenación los cuales reaccionaron con otras cadenas dando entrecruzamiento.



RESUMEN

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

El polietileno clorosulfonado comercialmente es llamado hypalón. Se obtiene por reacción del cloro y dióxido de azufre. Es un elastómero con alta resistencia a los aceites, agentes oxidantes y ácidos orgánicos.

Al tener grupos sulfonilo, estos reaccionan con el polióxido de etileno formando un copolímero injertado con una combinación de propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas.

En esta investigación se sintetizó el copolímero injertado de polióxido de etileno sobre hypalón y se estudió el efecto del tiempo de reacción sobre las siguientes propiedades:

- Porcentaje de injertación
- Espectro Infrarrojo
- Viscosidad
- Absorción de agua.

La reacción de injertación se realizó a 50°C con agitación, en un baño de agua con control de temperatura constante. Se utilizó una proporción de hypalón, polióxido de etileno de 1/1.5, pesando 2 y 3 gramos de cada polímero respectivamente.

Cada polímero se disolvió en 40 ml de benceno juntándolos al iniciar la reacción.

Se tomaron los siguientes tiempos de reacción: 0.5, 1, 1.5, 2, 3 y 4 hrs. A cada uno de estos tiempos la reacción fue independiente.

El producto de reacción se precipitó en metanol y se

homogeneizó licuandolo por 30 segundos con 100ml de metanol, 2 veces con 100 ml de agua destilada y una última vez con metanol.

En las muestras de copolímero se analizaron las propiedades anteriormente mencionadas.

Dado que el porcentaje de injertación se relaciona con el porcentaje de cloro de la siguiente manera:

$$\% \text{ inj} = \frac{(\% \text{ Cl})}{\% \text{ Cl}} - 1$$

Se analizó el porcentaje de cloro de cada muestra dando los resultados dados en la tabla 1 de la sección 4.1

Se obtuvo el espectro infrarrojo para las muestras que presentaron el mayor porcentaje de injertación.

Se calculó la viscosidad intrínseca de cada muestra con un viscosímetro de Ubbelohde, a una temperatura de 30°C. Usando una mezcla formada con 12 ml de benceno y agregando cada vez 2 ml de una disolución hecha con 10 ml de benceno y 0.15 gr de cada muestra, obteniendo así diferentes concentraciones, a cada una de las cuales se tomó en promedio mediciones que solo variaran dentro de un rango de centésimas de segundo. Con los valores obtenidos se calculó la viscosidad específica y se graficó η_{sp}/c contra c . Extrapolando a concentración cero se encontró la viscosidad intrínseca para cada muestra, la cual se graficó contra el tiempo de reacción.

Así mismo se midió la absorción de agua, formando 3 películas de cada muestra a partir de disoluciones del copolímero en benceno. Se colocaron estas en un recipiente con agua pesandolas a diferentes intervalos de tiempo. Se calculó el promedio y se graficó el porcentaje de agua contra el tiempo de inmersión en horas.

Para finalizar este estudio la muestra con mayor porcentaje de injertación se trató con una disolución de KOH alcohólica al 10%. Disolviendo 0.1329gr de la muestra en benceno y poniendola a reflujo con 5 ml de la solución de KOH a 60° C por una hora. Se hizo lo anterior con el fin de hacer una prueba relativa que nos permitiera observar la estabilidad del injerto, lo cual nos dió como resultado una vulcanización.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el copolímero injertado del polióxido de etileno sobre hypalón.

Al comparar los espectros infrarrojos del copolímero injertado contra hypalón (ver apéndice) no se encontró diferencia significativa, por lo que se procedió a sacar los espectros de muestras de copolímero con diferentes grados de injertación, obteniendo los mismos resultados. Entonces se compararon con el espectro de una mezcla de hypalón, polióxido de etileno tratando de conservar la proporción de ambos polímeros en el injerto y tampoco se observó diferencia apreciable por lo que se deduce que la cantidad de polióxido de etileno es muy pequeña, para poder ser identificado por este procedimiento.

Al analizar sus propiedades se encontró, como podemos observar en la fig. 2 de la sección 4.2, que los valores de porcentaje de cloro con respecto al tiempo de reacción siguen el comportamiento de la ecuación de una reacción de segundo orden.

$$\frac{1}{[\bar{n}]} = kt + \frac{1}{[\bar{n}]_0}$$

Así mismo la viscosidad intrínseca que va íntimamente relacionada al peso, sigue estos mismos lineamientos como se ve en la fig 3 de la sección 4.3.

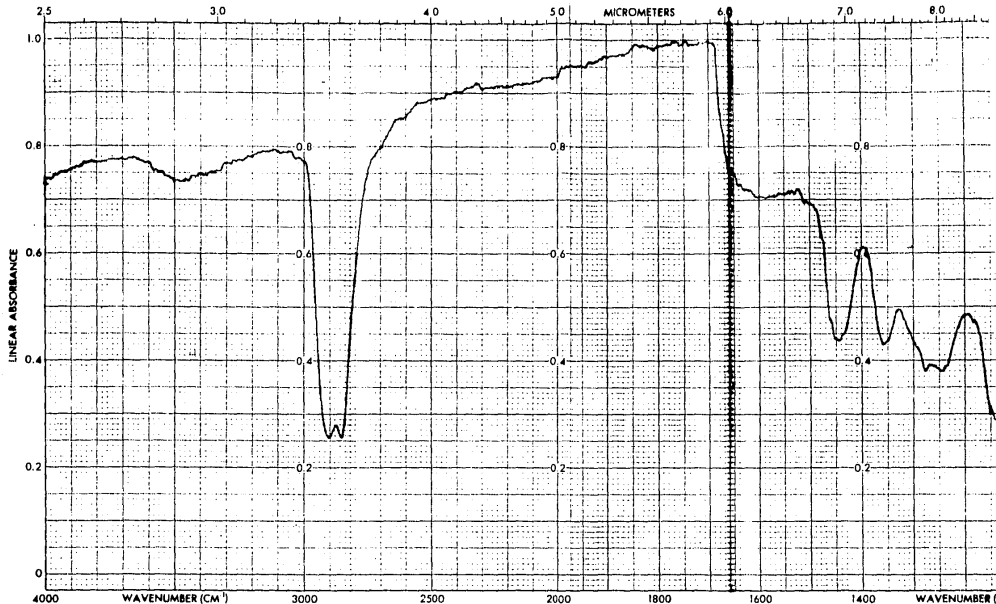
Se encontró también que la absorción de agua aumenta al

aumentar el tiempo de reacción y el porcentaje de injertación,
fig 5.

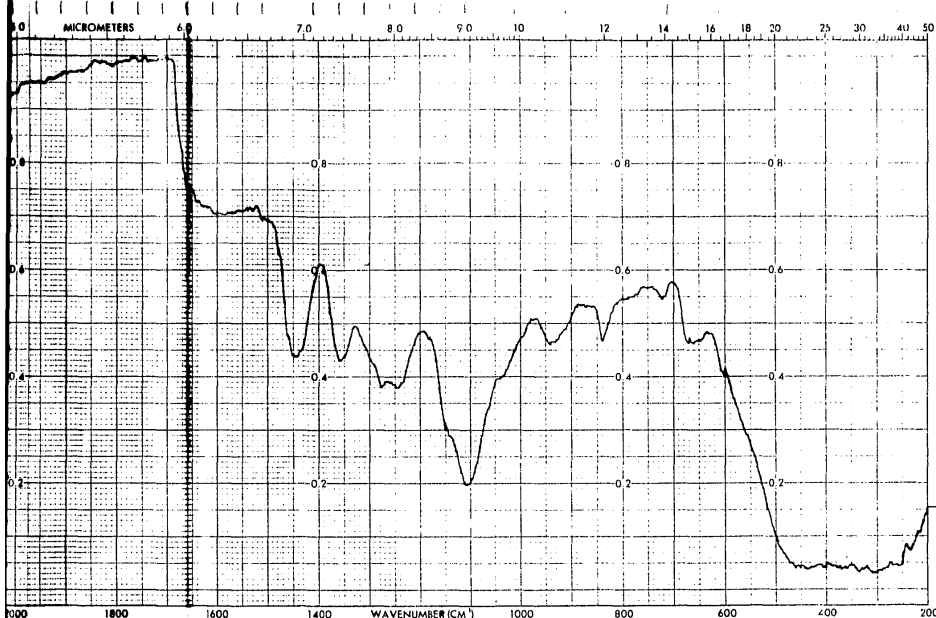
APÉNDICE

MÉTODO PARA COMPUESTOS CLORADOS POR MEDIO DEL FRASCO DE COMBUSTIÓN

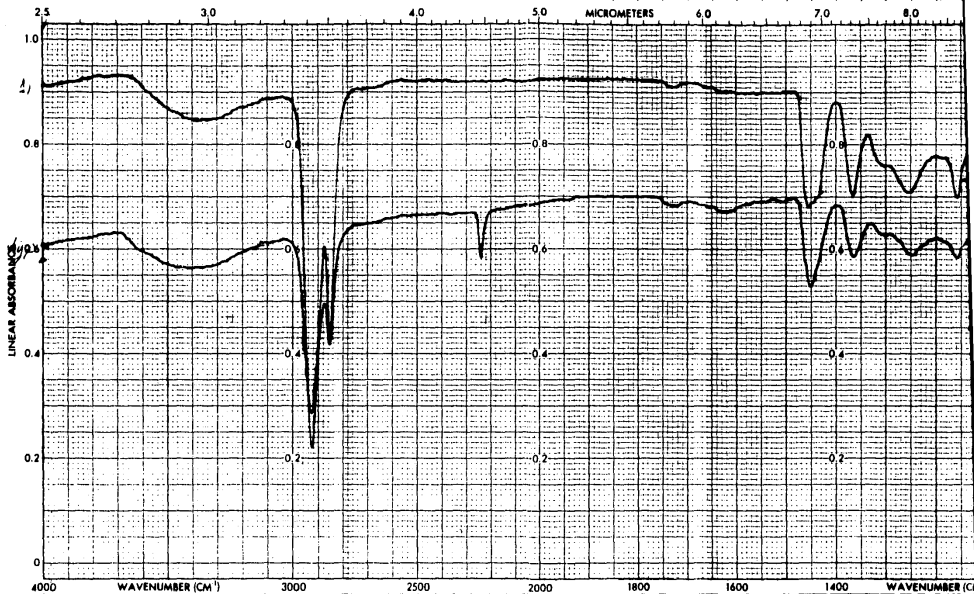
Se pesan 0.1 gr de muestra exactamente y se colocan en un papel filtro. En el frasco de combustión se colocan 10 ml de agua destilada, 2 ml de KOH 2N y 3 gotas de H₂O₂ al 30%, se agita y se hace pasar flujo de oxígeno. Se coloca el papel filtro con la muestra en el sostenedor de muestra y se procede a llevar a cabo la combustión. Una vez que esta finaliza, se enfria el frasco en un baño de hielo y se agita vigorosamente por 3 minutos con el fin de que los gases desprendidos durante la combustión se disuelvan en la disolución. Ya que no se observa ningún gas dentro del frasco se vacía el contenido a un matraz de 500 ml resguardado de la luz, se añaden 2 ml de ácido nítrico 1:1 y se agregan 6 veces porciones de 15 ml de etanol. Se calcula el porcentaje de cloro, por el método de Volhard.



SAMPLE <i>0.5019g Benzene</i> <i>0.1645g, 1.645 ml</i> ORIGIN <i>1.645</i>	REMARKS	SOLVENT <i>Benzene</i> CONCENTRATION CELL PATH REFERENCE	ABSCISSA REP SCAN HIGH LIMIT LOW LIMIT EXPANSION SUPPRESSION TIME DRIVE	SCAN TIME RESPONSE SLIT PROG
---	---------	---	---	------------------------------------



REP SCAN _____ HIGH LIMIT _____ LOW LIMIT _____		ABSCISSA EXPANSION <input checked="" type="checkbox"/> SUPPRESSION _____ TIME DRIVE _____	SCAN TIME <u>12</u> RESPONSE <u>1</u> SLIT PROGRAM _____	ORDINATE EXPANSION <input checked="" type="checkbox"/> SINGLE BEAM _____ PRE SAMPLE CHOPPER _____	%T - ABS PERKIN ELMER CHART NO 213-1257 OPERATOR _____ DATE _____ REF NO _____
---	--	--	--	--	--



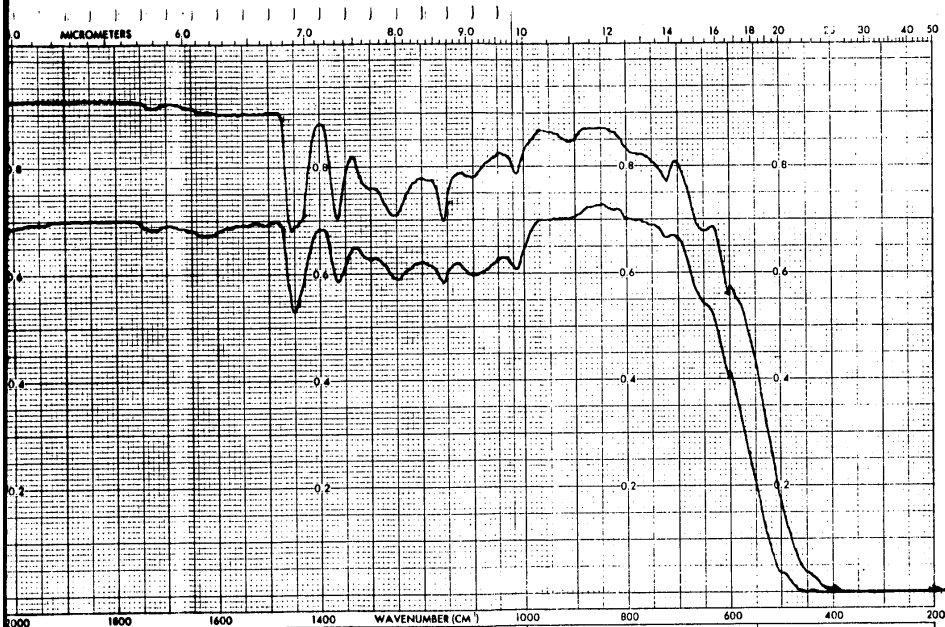
SAMPLE
Diethylstilbestrol
 300 mg
 Diethylstil
 ORIGIN

REMARKS
*Diethylstilbestrol
 300 mg*

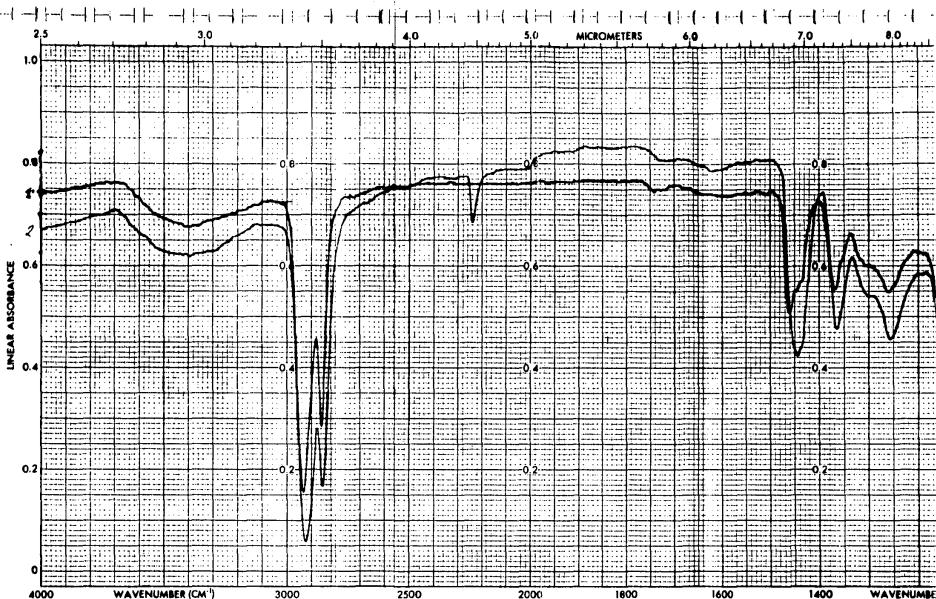
SOLVENT _____
 CONCENTRATION _____
 CELL PATH _____
 REFERENCE _____

ABSCISSA
 REP. SCAN _____
 HIGH LIMIT _____
 LOW LIMIT _____
 EXPANSION _____
 SUPPRESSION _____
 TIME DRIVE _____

SCAN TIME _____
 RESPONSE _____
 SLIT PROGRAM _____



REP. SCAN _____ HIGH LIMIT _____ LOW LIMIT _____		ABSCISSA EXPANSION _____ SUPPRESSION _____ TIME DRIVE _____		SCAN TIME _____ RESPONSE _____ SLIT PROGRAM _____		ORDINATE EXPANSION _____ %T SINGLE BEAM _____ ABS PRE SAMPLE CHOPPER _____		PERKIN ELMER CHART NO. 283-1257 OPERATOR _____ DATE _____ REF. NO. _____	
--	--	---	--	---	--	--	--	--	--



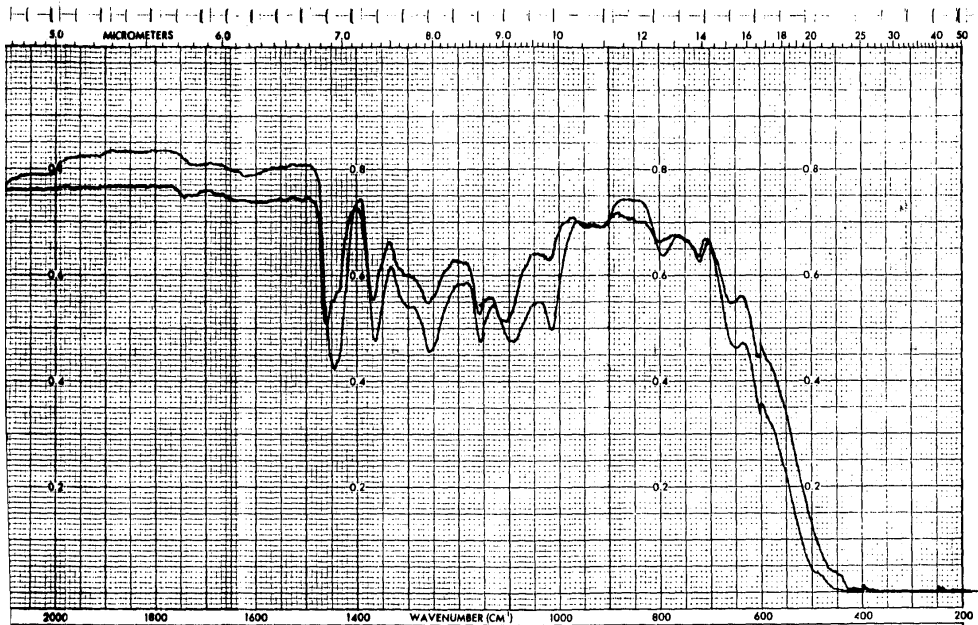
SAMPLE ① Per. hyp 3m 7x
② " " 2m 11
 ORIGIN _____

REMARKS
 El piro que sale al lado
 de 2840 es impureza de la
 celda.

SOLVENT benzene
 CONCENTRATION _____
 CELL PATH _____
 REFERENCE _____

ABSCISSA _____
 REP. SCAN _____ EXPANSION _____
 HIGH LIMIT _____ SUPPRESSION _____
 LOW LIMIT _____ TIME DRIVE _____

SCAN TIP _____
 RESPONSE _____
 SLIT PRO _____



REP. SCAN _____ HIGH LIMIT _____ LOW LIMIT _____		ABSORPTION _____ SUPPRESSION _____ TIME DRIVE _____		SCAN TIME <u>1-11-66</u> RESPONSE <u>1</u> SLIT PROGRAM <u>6</u>		EXPANSION _____ SINGLE BEAM _____ PRE SAMPLE CHOPPER _____		PERKIN ELMER CHART NO. 283.1257 OPERATOR _____ DATE _____ REF. NO. _____	
--	--	---	--	--	--	--	--	---	--

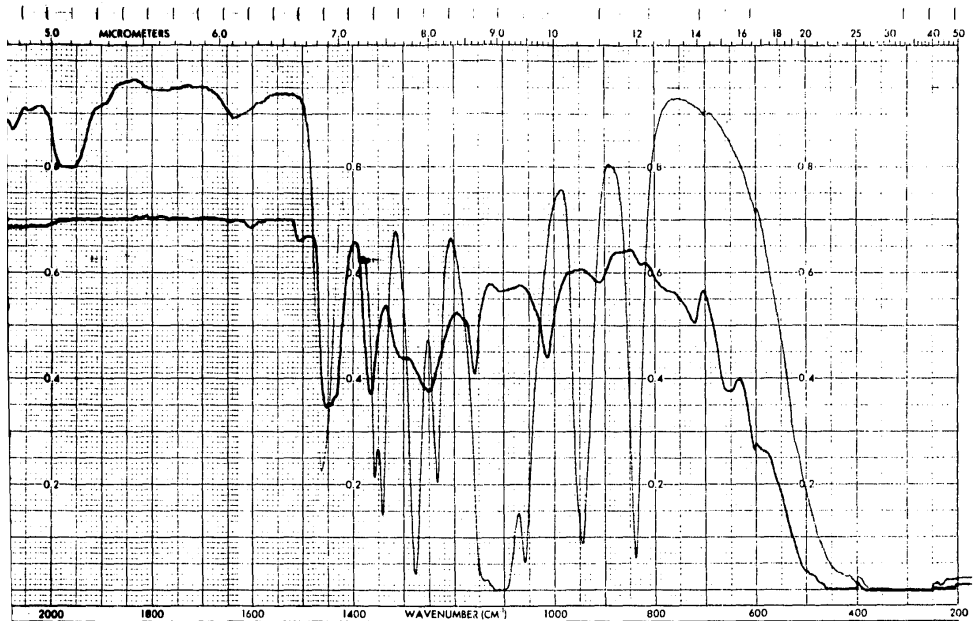


SAMPLE
 (D) Polioido de Etileno
 (E) Hipolon
 ORIGIN

REMARKS

SOLVENT CH_2Cl_2
 CONCENTRATION _____
 CELL PATH _____
 REFERENCE _____

ABSCISSA
 REP. SCAN _____ EXPANSION _____
 HIGH LIMIT _____ SUPPRESSION _____
 LOW LIMIT _____ TIME DRIVE _____



REP. SCAN _____ HIGH LIMIT _____ LOW LIMIT _____		ABSORPT. EXPANSION _____ SUPPRESSION _____ TIME DRIVE _____	SCAN TIME _____ RESPONSE / _____ ELIT PROGRAM / _____	EXPANSION _____ SINGLE BEAM _____ PRE SAMPLE CHOPPER _____	ORDINATE %T _____ ABS _____	PERKIN ELMER CIA21 NO. 283.1257 OPERATOR <i>ALC</i> DATE <i>15/1/64</i> REF. NO. _____
--	--	---	---	--	--------------------------------	---

BIBLIOGRAFÍA

Noshay Allen, McGrath James E.

Block Copolymers. Overview and critical survey.

Academic Press.

London, 1977

Ceresa R.J.

Block and Graft Copolymerization. Vol 1.

John Wiley and Sons.

Bristol G.B. 1973

Herman F. Mark y Norman G. Gaylord.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol 2,5,6,14.

John Wiley and Sons.

USA, 1967

Ayres Gilbert.

Análisis Químico Cuantitativo.

Harla S.A. de C.V.

México, 1970

Morrison T. Robert y Boyd N. Robert.

Química Orgánica.

Fondo Educativo Interamericano

México, 1970

Billmeyer, Fred W. Jr.
Textbook of Polymer Science.
John Wiley and Sons.
USA, 1971

Rodriguez Ferdinand.
Principios de Sistemas de Polímeros.
Editorial El Manual Moderno.
México, 1984

Flory Paul.
Principles of Polymer Chemistry.
Cornell University Press.
USA, 1971

Wingrove Alan y Caret Robert.
Organic Chemistry.
Harper and Row Publishers.
USA, 1981

March Jerry.
Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and
Structure.

McGraw-Hill Book Company

USA, 1977.

Silverstein Robert y otros.

Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos.

Editorial Diana.

México, 1980.

Odian George.

Principles of Polymerization.

Mc. Graw Hill Book Co.

USA, 1970.