

88

29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE POLIESTIRENO RETICULADO.
RELACION: SÍNTESIS-ESTRUCTURA Y PROPIEDADES”**

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER LOS TÍTULOS DE :

Q U I M I C O

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A N :

ABDIAS /ROLDAN DIAZ DE LEON

HERIBERTO DIEGO LOPEZ

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

INDICE

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
II. FUNDAMENTO TEORICO	4
A) SISTEMA ESTIRENO-DIVINILBENCENO	5
1. Polimeros termofijos y termoplásticos	
2. Divinilbenceno. Características y usos	
3. Copolimero estireno-divinilbenceno	
4. Copolímeros estireno-DVB entrecruzados al azar	
5. Mecanismo propuesto para la copolimerización	
6. Hinchamiento o capacidad de absorción de solventes del copolímero estireno-DVB	
7. Dependencia del grado de hinchamiento respecto de la temperatura	
B) POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES	14
1. Mecanismo y cinética de polimerización por radicales libres	
1.1 Iniciación	
1.2 Propagación	
1.3 Terminación	
1.4 Expresión general de velocidad para la reacción de polimerización	
2. Transferencia de cadena e inhibición	
2.1 Transferencia de cadena	
2.2 Inhibición	

C) COPOLIMERIZACION ----- 19

1. Introducción
2. Cinética de la copolimerización
3. Química de la copolimerización
4. Reactividad y estructura de los monómeros y radicales

D) POLIMERIZACION EN EMULSION ----- 21

1. Introducción
2. Aspectos cualitativos
 - 2.1 Componentes de una formulación para una polimerización en emulsión
 - 2.2 Sitio donde se realiza la polimerización
3. Aspectos cuantitativos
 - 3.1 Intervalo I
 - 3.2 Intervalo II
 - 3.3 Intervalo III

E) CARACTERIZACION DE POLIMEROS ----- 31

1. Introducción
2. Métodos de caracterización de polímeros
 - 2.1 Diámetro de partícula
 - 2.2 Análisis térmico
 - 2.3 Determinación del porcentaje de reticulación
 - 2.4 Pruebas mecánicas
 1. Introducción
 2. Esfuerzo
 3. Deformación
 4. Porcentaje de elongación
 5. Elasticidad
 6. Pruebas a rapidez constante de deformación
 7. Correlaciones de falla

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
A) SINTESIS	46
1. Reacción de polimerización	
2. Gravimetría	
B) CARACTERIZACION	50
1. Diámetro de partícula	
1.1 Calibración del aparato	
1.2 Medición del tamaño de partícula de las muestras	
2. Análisis térmico diferencial	
3. Determinación del porcentaje de reticulación	
4. Pruebas mecánicas	
IV. CALCULOS	57
A) PORCENTAJE DE CONVERSION	58
B) CALCULO DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR	59
C) DIAHETRO Y NUMERO DE PARTICULA	60
D) PORCENTAJE DE RETICULACION	60
E) PRUEBAS MECANICAS	61

V. RESULTADOS ----- 63

A) GRAVIMETRIA Y PORCENTAJE DE CONVERSION ----- 64

1. Poliestireno sin reticular
2. Poliestireno con 0.5% de DVB
3. Poliestireno con 1.0% de DVB
4. Poliestireno con 1.5% de DVB
5. Gráficas de conversión vs tiempo

B) CANTIDAD DE INHIBIDOR ----- 64

C) CARACTERIZACION ----- 71

1. Diámetro y número de partícula
2. Análisis térmico
 - 2.1 Determinación de las transiciones térmicas
3. Porcentaje de reticulación
4. Pruebas mecánicas

VI. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES ----- 82

A) SINTESIS ----- 83

1. Análisis de curvas de conversión vs tiempo

B) CARACTERIZACION ----- 83

1. Análisis las de curvas de diámetro de partícula vs conversión

2. Análisis de los datos de No. de partícula vs conversión

3. Análisis térmico

3.1 Poliestireno sin reticular

3.2 Poliestireno con 0.5% de DVB

3.3 Poliestireno con 1.0% de DVB

3.4 Poliestireno con 1.5% de DVB

4. Porcentaje de reticulación

5. Pruebas mecánicas

VII. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO ----- 91

VIII. BIBLIOGRAFIA ----- 93

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

A) INTRODUCCION

El mundo moderno nos ofrece una gran variedad de materiales poliméricos de todas clases: plásticos, hules, fibras, recubrimientos, adhesivos, etc. Muchos de estos materiales nacieron de la casualidad unida al esfuerzo de aquellos investigadores que durante sus trabajos experimentales encontraron algún nuevo producto, o bien lograron darle mejores propiedades térmicas o mecánicas a los ya conocidos.

Dichos materiales constantemente están siendo mejorados o sustituidos por otros, para obtener aquellos que nos den una mejor consistencia, mejor adhesividad, o bien mayor resistencia a la tensión, y en general propiedades adecuadas según el caso y el fin para el que fueron destinados.

Muchos de estos nacieron del deseo de industrias o compañías de crear algún producto más competitivo en el mercado, que a fin de cuentas se traduce en una mayor remuneración económica.

El polímero objeto de este estudio, poli(estireno-divinil benceno), tiene una gran importancia en cuanto a su uso como resina de intercambio iónico. Son muy utilizadas estas resinas como acondicionadores de agua para uso industrial y municipal. Además tienen aplicaciones en cromatografía de permeación en gel.

Este copolímero es utilizado además como semilla para la síntesis de polímeros interpenetrados.

B) OBJETIVOS

Esta tesis está encauzada al estudio y obtención de un copolímero entrecruzado que nos dé mejores propiedades que su homopolímero. Este material se logra reticulando poliestireno con pequeñas cantidades de divinilbenceno, que actúa como agente de entrecruzamiento o reticulación. Uno de los principales objetivos es desarrollar la técnica de caracterización del comportamiento mecánico (resistencia al esfuerzo de tensión, porcentaje de elongación y módulo elástico) de los materiales

sintetizados. El polímero reticulado deberá tener una composición de divinil benceno en la alimentación tal que mejore las propiedades mecánicas y térmicas respecto a su homopolímero sin reticular. Dichas propiedades son:

-Una mayor temperatura de transición vítrea, así como una mayor resistencia a la degradación térmica, dándole un mayor intervalo de estabilidad al material.

-Una mayor resistencia al esfuerzo de tensión, un mayor módulo elástico y como consecuencia un grado de elongación menor.

Este material se utilizará como semilla para la síntesis de redes parcial y totalmente interpenetradas, para lo cual deberá ser caracterizado determinando su comportamiento térmico (por DSC), sus propiedades mecánicas y el porcentaje de entrecruzamiento.

1.1. FUNDAMENTO TEORICO

A) SISTEMA ESTIRENO - DIVINILBENCENO

1. Polímeros termofijos y termoplásticos:

Entre el amplio campo de los polímeros, podemos encontrar un tipo especial y bien definido, que es el de los polímeros entrecruzados. Estos comprenden a su vez una gran variedad de polímeros que difieren entre sí según la forma en que se sintetizan y su estructura final, además de exhibir características especiales que los distinguen perfectamente de los polímeros no entrecruzados.

La principal diferencia entre un polímero entrecruzado y uno no entrecruzado, es que los primeros presentan propiedades que permiten clasificarlos como termofijos, y los segundos como termoplásticos. A este último grupo pertenecen los polímeros lineales y ramificados. Presentamos a continuación una tabla mostrando algunas de las principales diferencias entre estos dos tipos de polímeros.

Propiedad	Termoplásticos	Termofijos
Estructura	Lineal o laminar	Reticular tridimensional
Enlaces	Existen fuerzas de Van der Waals además de enlaces covalentes	Enlaces covalentes uniendo los segmentos de la macromolécula.
Acción del calor	Se ablandan con el calor (T_g , T_c , T_m , T_d)	Se degradan antes del ablandamiento
Acción de los solventes	Solubles en los solventes adecuados	No se disuelven, solamente se hinchan
Cristalinidad	Cristalinos	No cristalinos
Comportamiento mecánico	Son muy solubles, tienen un módulo de elasticidad grande.	No son maleables ni muy estirables.

Proceso industrial	Fácilmente manejables por inyección o por extrusión. Se pueden obtener mejores propiedades añadiendo plastificantes, fibras, etc.	La polimerización debe hacerse en la última fase, en el molde de prensado.
Reciclado	Si se puede.	No se puede.

2. Divinilbenceno. Características y usos:

El divinilbenceno (DVB), es un monómero muy peculiar, el cual tiene un valor único como agente de entrecruzamiento (1,2,3) debido a su funcionalidad. La presencia de dos grupos vinilo reactivos se toma en cuenta por su fuerte propensión a unir moléculas consigo mismo y con otros monómeros. Esta tendencia al entrecruzamiento da como resultado, en el polímero de divinil benceno, un material muy rígido y muy quebradizo, por lo que tiene muy poco valor comercial como homopolímero. Realmente el valor comercial lo tiene como copolímero con estireno, ya que el uso de pequeñas cantidades de DVB modifican marcadamente los polímeros lineales de estireno. Se pueden obtener resinas con una solubilidad muy reducida en muchos solventes, incrementando las temperaturas de desorción del calor, mejorando la resistencia al impacto y a la tensión. Si la cantidad de DVB es pequeña en el copolímero, la apariencia a simple vista y sus propiedades eléctricas son muy parecidas a las del homopolímero de estireno.

Las propiedades toxicológicas del divinilbenceno son similares a las del estireno.

3. Copolímero estireno-divinilbenceno:

El copolímero de estireno-divinilbenceno es usado en resinas de intercambio iónico (4,5,6). Estas resinas son utilizadas primordialmente como acondicionadores de agua para uso industrial y municipal. En suspensión se ha usado en aplicaciones de cromatografía de permeación en gel (7).

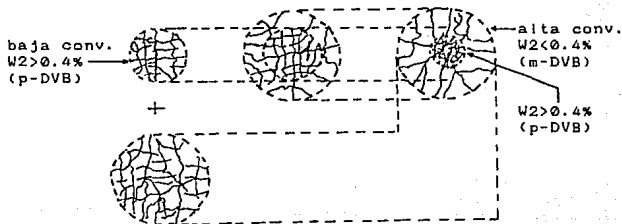
Este polímero entrecruzado ha sido estudiado ampliamente en diferentes tipos de polimerización, como en suspensión (8) y en solución (9). También han sido

Es concebible una estructura de entrecruzamiento tetrafuncional con aproximadamente 250 unidades de estireno conectadas a un punto de entrecruce. En tal caso, el posible intervalo de peso molecular entre los puntos de entrecruzamiento sería de 25000. Sin embargo, el intervalo de los entrecruces es del orden de 175000 y no de 25000. La explicación que plantean está muy relacionada al mecanismo por el cual se lleva a cabo la copolimerización.

5. Mecanismo propuesto para la copolimerización

El monómero de DVB que utilizaron Ambler y McIntyre fue una mezcla de m-DVB y p-DVB. Malinsky y colaboradores (14), reportaron que las reactividades relativas para la copolimerización por radicales libres a 70 C. de estireno (1) y el grupo vinilo inicial en el DVB (11) son de: $r_1 = 0.54$, $r_2 = 0.58$ para m-DVB; y $r_1 = 0.15$, $r_2 = 1.22$ para p-DVB, indicando que el grupo vinilo es más reactivo en posición para que en meta. Los grupos vinilo pendientes de p y m-DVB evidentemente tienen la misma reactividad cuando están cerca del grupo vinilo en el estireno. Las reactividades relativas indican una tendencia hacia la copolimerización alternante. Esto significa que a bajas fracciones mol de monómero de DVB, habrá más DVB en el copolímero formado que en el monómero alimentado a cualquier tiempo antes de completar la polimerización. Por ejemplo, cuando la fracción mol de meta o de para DVB es de 0.0032 (0.4% de DVB al comienzo de la polimerización), la fracción mol de DVB en el polímero inicial es de 0.0059. Esto quiere decir que el polímero formado inicialmente en la polimerización tendrá casi dos veces el contenido de DVB como contenido total de DVB gobernado por las concentraciones iniciales de DVB.

Por tanto, la polimerización puede ser considerada como una reacción que conduce a obtener un polímero heterogéneo, como se ilustra en la siguiente figura.



Las primeras moléculas de polímero formado tendrán mayor concentración de DVB que el monómero alimentado. Esto quiere decir que aunque el número promedio de posibles puntos de entrecruzamiento en el polímero en el final de la polimerización sea de uno en 120, el número de posibles puntos de entrecruzamiento al principio de la polimerización es de uno en 60. Una molécula lineal de polímero en disolución inmediatamente asume un segmento de densidad gaussiana con un segmento con densidad mayor en el centro. Los puntos de entrecruzamiento del DVB sobre las cadenas de polímero deben ser iniciados para formar polímeros entrecruzados. Sin embargo, si la distribución del iniciador durante la polimerización no es homogénea, o no hay una buena agitación, es de esperarse obtener un polímero no muy homogéneo. Por ejemplo, si esta concentración del iniciador es menor en el centro que en el monómero circundante, entonces la iniciación de los grupos vinilo pendientes en el centro se retardará con respecto a la iniciación de los grupos vinilo pendientes en la periferia (14). Hay un decremento en la concentración del iniciador en el centro (después de una conversión finita, y no puede ser reemplazada debido a la lenta difusión de moléculas como resultado de la más alta viscosidad en el centro de la molécula.

Cualquier entrecruce que ocurra entre las cadenas crecientes y los grupos vinilo pendientes en las cadenas ya formadas, se dará en las regiones del centro, donde la densidad del segmento es menor debido al incremento del iniciador, y las cadenas crecerán radialmente hacia afuera desde el centro, con un decremento en el contenido de DVB a través de la distancia radial a partir del centro. Esto involucra una reacción de competencia intramolecular con los grupos vinilo pendientes, y como éstos los hay en mayor cantidad en el centro, el entrecruzamiento ocurrirá con mayor frecuencia en el centro (14). Debido a esto, es de esperarse una mayor densidad y a su vez un menor volumen en el centro del polímero que en la parte de alrededor.

6. Hinchamiento o capacidad de absorción de solventes del copolímero estireno-divinil benceno

Podemos definir la magnitud de hinchamiento de un polímero (15), S , como los mililitros de líquido absorbido por gramo de polímero en equilibrio con líquido en exceso.

$$S = C(l^{1/3} - l_0^{1/3}) \quad (1)$$

donde l es el número promedio de átomos de carbono en la cadena de los segmentos de poliestireno entre uniones de entrecruzamiento, l_0^{-1} es la densidad crítica de polímero,

arriba de la cual $S=0$, y C es el poder relativo de hinchamiento del líquido.

El poder de hinchamiento o de absorción de un líquido por un polímero, C , va a depender directamente de su parámetro de solubilidad, $d(p)$, y del parámetro de solubilidad del líquido absorbido, $d(liq)$. Es decir, mientras más soluble sea un polímero en un cierto solvente, menor será su poder de hinchamiento. Los polímeros entrecruzados tienden por lo general a ser insolubles o muy poco solubles en aquellos líquidos en los que su correspondiente polímero lineal sí lo es. El poder de hinchamiento de un polímero, C , será máximo cuando el parámetro de solubilidad del polímero sea igual al del líquido.

Errede y colaboradores (15), analizaron el hinchamiento del copolímero de estireno - divinilbenceno, usando 19 líquidos orgánicos, para obtener un valor para el parámetro de solubilidad del estireno, encontrando que variaba de 8.6 a 9.7 $(cal^{1/2})/(cm^3/2)$, según el tipo de solvente utilizado. Estos líquidos fueron divididos en 5 grupos: (1) bencenos sustituidos, (2) cetonas alifáticas, (3) ésteres alifáticos, (4) éteres alifáticos y (5) clorocarbonos alifáticos.

Los resultados sobre el hinchamiento verificaron la relación lineal planteada en la ec. 1.

Cuando C fue graficada como una función del correspondiente $d(liq)$, se obtuvo una curva parabólica, en la cual el punto máximo correspondió para $C=2.25$, con $d(liq)=9.5$; es decir, como para una C máxima, $d(p) - d(liq) = 0$, entonces el parámetro de solubilidad del poliestireno, $d(ps)=9.5 (cal^{1/2})/(cm^3/2)$. Aquí, el líquido con mayor absorción fue el tetrahidronaftaleno, seguido del clorobenceno, benceno, o-xileno y tolueno, respectivamente. Para los clorocarbonos se encontró un valor de $d(ps)=9.2$, con cloroformo como líquido más absorbido. Para los ésteres $d(ps)=8.4$, y 7.3 para los éteres. Esto da un rango observado de $d(ps)$ entre 8.6 y 9.7. Esto implica que la geometría molecular de solvatación no necesariamente debe de ser la misma para cada clase de líquidos, ya que el modo de asociación del grupo funcional de la molécula de solvente con el grupo fenilo del polímero varía dependiendo del tipo de solvente que se tenga.

Cuando C fue graficada como una función del $(9.5 - d(liq))^2$, para los líquidos aromáticos, se obtuvo una

línea recta, dada por:

$$C = 2.22 - .05((9.5 - d(liq))^2)$$

Para los otros cuatro grupos de solventes, se obtuvo la siguiente relación:

$$C = A - 0.6((d(est) - d(liq))^2) \quad (2)$$

Esta constante A, parece ser una medida de la fuerza de atracción entre el grupo funcional de la molécula de líquido (Ph > C)2 > C=O > O) y el grupo fenilo del poliestireno. Esta fuerza de atracción es mitigada por el incremento en el número de carbonos en la cadena (CH2) unida al grupo funcional.

Es importante hacer la observación que el poder de hinchamiento de los moléculas dicarbónicas para el grupo de los líquidos clorocarbonados, aumenta con el aumento de los átomos de cloro contenidos en la molécula. Por ejemplo, podemos comparar los valores de C para CH2Cl2 y CHCl3, que son 1.99 y 2.32, respectivamente. El caso del CCl4 es distinto, cuya C es de 1.97, pero este valor debe ser atribuido a que la simetría de la molécula disminuye su fuerza ácida.

El efecto del sustituyente R de los líquidos bencénicos, respecto al copolímero de estireno - divinilbenceno, es evidenciado por los datos reportados para los líquidos aromáticos:

R	C	R	C
N(CH3)2	2.32	OCH3	2.00
Cl	2.18	F	1.98
H	2.14	I	1.88
Br	2.06	NO2	1.57
CH3	2.02	CF3	0.71

Aparentemente, la contribución electrónica de R al fenilo del líquido, que determina la afinidad hacia los anillos fenilo del polímero, es mitigada por la contribución al tamaño molecular, el cual controla la magnitud del efecto estérico hacia la acomodación con el polímero.

Según estos resultados, podemos afirmar que el factor de mayor contribución a la solubilidad de un polímero en un

líquido dado es la afinidad del grupo funcional del líquido hacia el grupo funcional fenilo en el polímero. Consecuentemente, es muy ventajoso el caracterizar esta afinidad en términos de las relaciones donador-aceptor, y aplicar esto a las relaciones polímero-solvente. El efecto mitigante en el poder del solvente causado por la modificación sistemática de los sustituyentes unidos a los grupos funcionales del solvente y del soluto polimérico, pueden proveer de una mejor comprensión de la solubilidad en términos de la estructura molecular del solvente y del soluto.

También se han hecho estudios (16), sobre la influencia del número de átomos de carbono unidos al grupo fenilo pendiente sobre la afinidad al copolímero de estireno-divinilbenceno, en los que se observa que C, el poder relativo de hinchamiento, decae con respecto al aumento del número n de átomos de carbono unidos al grupo fenilo del solvente, el cual va de $C = 2.14$ para $n=0$ hasta $C = 0.74$ para $n=10$. Esta relación entre C y n es lineal hasta cuando $n = 6$. A partir de que $n = 7$, la relación se hace asintótica. Esto sugiere que la influencia del número de átomos de carbono se nota muy marcadamente y es de tomarse en cuenta conforme se usan solventes de hasta 6 átomos de carbono unidos al grupo fenílico. Después de que $n=6$, esta influencia cada vez es menos significativa.

De estos resultados se obtuvo la siguiente ecuación:

$$C = 2.19 - 0.6((9.5 - dn)^2) \quad (3)$$

Esta ecuación es aplicable para $n < 7$. Para los líquidos con $n > 7$, el valor correcto de C se obtiene multiplicando el valor obtenido de la ec. 3 por d, donde $d = 0.4(m^{1/2})$, siendo $m = n-6$.

7. Dependencia del grado de hinchamiento respecto de la temperatura

Erman, Baysal y colaboradores (17), estudiaron la dependencia del grado de hinchamiento respecto del incremento en la temperatura para cadenas de estireno-divinilbenceno. En este estudio se analizó el hinchamiento lineal de las cadenas de poliestireno en ciclohexano, tolueno y mezcla tolueno-metanol (75/25 % en peso), midiéndolo sobre un rango de temperaturas de 15 a 45 C.

Con las muestras se hicieron pequeñas tiras delgadas

del copolímero con el objeto de medir sus cambios en longitud. Estas muestras obtuvieron su equilibrio de hinchamiento a temperaturas arriba de 20 C. en un tiempo de 2 a 3 hrs, con incremento de temperatura. Abajo de 20 C. fue necesario al menos 24 hrs. para lograr un equilibrio en el hinchamiento.

Los resultados indicaron que conforme la temperatura se aumentaba, la longitud del polímero hinchado con ciclohexano aumentaba de una manera constante. La curva de longitud del polímero con tolueno primeramente decae, para mantenerse constante después de los 25 C. Para el caso del polímero con mezcla de tolueno-metanol, la longitud de copolímero también aumentó conforme se calentaba la muestra, pero de una manera menos constante. De estas tres relaciones, se puede decir que el hinchado más uniforme en su trayectoria fue el del polímero con ciclohexano.

De estos resultados se deduce que el hinchamiento obtenido en ciclohexano presenta una mayor dependencia de la temperatura que el logrado usando los otros dos solventes, y que este hinchamiento cambia considerablemente con el aumento de temperatura, incrementándose en un intervalo corto.

B) POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES:

La polimerización de monómeros insaturados implica una reacción en cadena (18, 19, 20). Para llevar a cabo esta reacción, se requiere de una etapa previa de iniciación, para la cual existen varios métodos, como por ejemplo las polimerizaciones en fase gaseosa.

La polimerización en cadena implica la formación de un centro activo, que es el que va a hacer que se vayan adicionando más y más moléculas de monómero. Para formar dichos centros activos, se han encontrado tres tipos de sistemas: aniónico, catiónico y de radicales libres. A nosotros nos corresponde estudiar el mecanismo por el cual se lleva a cabo nuestra polimerización, que es por radicales libres.

Hasta antes de 1937 todavía no se entendía bien el mecanismo por el cual se llevaba a cabo el proceso de polimerización por radicales libres. Fue en este año cuando Flory demostró que en la polimerización vinílica se llevaban a cabo los siguientes pasos: iniciación, propagación y terminación.

1. MECANISMO Y CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES:

1.1. Iniciación:

El primer paso, como ya se explicó, es la creación de radicales libres, que en realidad actúan como intermediarios que tienen un electrón desapareado. Estos radicales pueden ser producidos por distintos caminos, como la descomposición térmica de peróxidos, la disociación de enlaces covalentes por radiación de alta frecuencia, iniciación electroquímica, etc. Una característica muy importante en los iniciadores es que deben ser estables en condiciones ambientales o de refrigeración, y tener una buena velocidad de generación de radicales a temperaturas no muy altas (menores de 150 centígrados).

Los peróxidos tienen un gran uso como iniciadores de radicales, ya que éstos últimos tienen una gran estabilidad térmica.

El mecanismo de iniciación en realidad implica dos pasos: uno que es la formación de los radicales libres a través de la ruptura homolítica del iniciador (que representaremos con la letra I) y otra que es cuando el radical ya formado (representado por R.) se adiciona al

monómero vinílico para formar un nuevo radical (representado por RM_1 o bien M_1). Esta etapa de iniciación la representamos como sigue:



donde K_d y K_i son las constantes de velocidad de disociación y de iniciación por adición, respectivamente. Las ecuaciones de velocidad para estos dos pasos en la iniciación son:

$$R_d = 2fK_d(I) \quad (B-3)$$

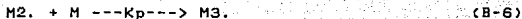
donde R_d es la rapidez de aparición de radicales y f es un factor que nos representa la fracción de moléculas de iniciador que se transforman a radicales.

$$R_i = K_i(R.) (M_1) \quad (B-4)$$

donde R_i es la rapidez de desaparición del radical libre.

1.2. Propagación:

La etapa de propagación consiste en la adición sucesiva a la cadena radical de cada vez mayor cantidad de monómero. Se representa de la siguiente manera:



En general:



donde K_p es la constante de propagación y es la misma para todas las reacciones. Tiene un valor entre 10^2 y 10^4 . La expresión de velocidad para la propagación es la siguiente:

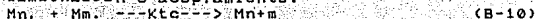
$$R_p = K_p(M_n.) (M) \quad (B-9)$$

1.3. Terminación:

La terminación ocurre debido a la fuerte tendencia de los radicales a reaccionar en pares. Esta terminación

puede darse de dos formas:

Por combinación o acoplamiento:



Por desproporción:



donde Ktc y Ktd son las constantes de velocidad de terminación por combinación y desproporción, respectivamente. La expresión de velocidad para esta etapa es la siguiente:

$$R_t = 2Kt(M.)^2 \quad (B-12)$$

donde R_t es la velocidad de desaparición de radicales o de terminación. En general, $K_t = K_{tc} + K_{td}$.

La terminación por combinación es la más común, y aquí se forman enlaces covalentes entre el par de radicales. En cambio, en la terminación por desproporción, lo que ocurre es la transferencia de un hidrógeno, dando como resultado dos moléculas distintas: una, que contiene un grupo insaturado terminal, y la otra, uno saturado. Este último tipo de terminación no es muy común. En el caso del poliestireno, la terminación se da por combinación.

1.4. Expresión general de velocidad para la reacción de polimerización:

Asumiendo todo el modelo cinético descrito, puede afirmarse lo siguiente:

1. La cantidad neta de radicales libres producidos durante la reacción prácticamente no cambia con el tiempo. Por tanto:

$$R_i = R_d, \text{ es decir: } d(R.)/dt = 0 \text{ y } d(M.)/dt = 0.$$

Haciendo un balance:

$$2fk_d(I) - K_i(R.) (M) = d(R.)/dt = 0 \quad (B-13)$$

$$K_i(R.) (M) - 2K_t(M.)^2 = d(M.)/dt = 0 \quad (B-14)$$

2. La reacción de propagación es la que significativamente consume monómero y, por tanto, la más representativa para el sistema de polimerización:

$$R_p = -d(M)/dt = K_p(M.) (M) \quad (B-15)$$

Haciendo simultáneas las ecuaciones (B-13) y (B-14), se tiene:

$$(M_n) = (K_{df}(I)/K_t)^{0.5} \quad (B-16)$$

y sustituyendo (16) en (15) tenemos:

$$R_p = K_p (K_{df}(I)/K_t)^{0.5} (M) \quad (B-17)$$

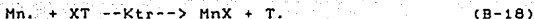
2. TRANSFERENCIA DE CADENA E INHIBICION:

2.1. Transferencia de cadena:

Es muy frecuente que la reactividad de un radical polimérico sea transferida a otra molécula, que bien puede ser un monómero, un iniciador o un agente de transferencia de cadena previamente agregado.

Muchas veces se agrega intencionalmente un agente de transferencia de cadena, precisamente para poder tener un buen control y una buena distribución del peso molecular del polímero.

La reacción de transferencia de cadena, por tanto, se expresa como:



donde XT puede ser el monómero, iniciador o agente de transferencia, X es la especie transferida, y K_{tr} es la constante de velocidad para transferencia de cadena.

Los agentes de transferencia son sustancias que son introducidas en el sistema de polimerización en emulsión por radicales libres, los cuales reducen el peso molecular del polímero obtenido. Generalmente tales sustancias son extremadamente activas, actuando como agentes de transferencia en reacciones por vía de radicales libres, y es por este medio que son más efectivas en reducir la distribución de pesos moleculares del producto. La generalización de la reacción de transferencia puede ser escrita como sigue:

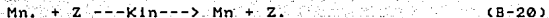


donde M_n denota el crecimiento de la cadena polimérica, XY es la sustancia activa de transferencia, y Y es capaz de propagarse y producir una nueva cadena polimérica. Sustancias que se denotan como agentes de transferencia son los mercaptanos, cuando la polimerización es iniciada por persulfato de potasio. Otros agentes utilizados son los xantógenos, disulfuros y los di-aril sulfuros.

2.2. Inhibición:

Un inhibidor es una sustancia que al ser agregada al medio de polimerización reacciona con los radicales impidiendo que éstos adicionen monómeros. Estas sustancias son muy valiosas para procesos en los cuales se quiere medir con exactitud el avance de una polimerización, en cuanto a su velocidad y porcentaje de conversión en cada etapa de la reacción.

El proceso de una reacción de inhibición se puede expresar de la siguiente manera:



donde Z es el inhibidor y K_{in} es la constante de velocidad de la reacción de inhibición.

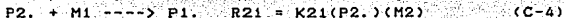
C) COPOLIMERIZACIÓN:

1. Introducción:

Cuando más de un monómero se polimeriza al mismo tiempo, puede resultar una variedad de estructuras. En la copolimerización de una mezcla de dos o más monómeros a menudo se forman macromoléculas en las cuales están contenidos dos monómeros en un ordenamiento estadístico (21). De esta manera se producen polimerizados que tienen nuevas propiedades. Un aspecto interesante de este tipo de reacciones es, por ejemplo, la producción de polímeros con enlaces de entrecruzamiento mediante la copolimerización de compuestos vinílicos y divinílicos (resinas intercambiadoras de iones), así como geles para la cromatografía de permeación en gel, derivados de la copolimerización del estireno con divinilbenceno. Por otra parte, los monómeros que por sí solos son difíciles de polimerizar, o que no son polimerizables, dan a menudo buenos copolímeros, y conociendo el mecanismo de la copolimerización y las relaciones cinéticas, los hallazgos mencionados pueden ser interpretados correctamente. Con ayuda de parámetros obtenidos experimentalmente, es posible dominar la copolimerización, pudiéndose por ejemplo calcular a priori la composición de un polimerizado.

2. Cinética de la copolimerización:

En la copolimerización de dos monómeros M1 y M2, deberán distribuirse dos radicales poliméricos distintos, P1. y P2., dependiendo de cuál sea el monómero M1 o M2 que se considere, ya que cada uno de los dos radicales puede combinarse con M1 o M2:



Los monómeros M1 y M2 desaparecen según:

$$-d(M1)/dt = R11 + R21 \quad (C-5)$$

$$-d(M2)/dt = R22 + R12 \quad (C-6)$$

de donde se sigue que:

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{K_{11}(P_1)(M_1) + K_{21}(P_2)(M_1)}{K_{22}(P_2)(M_2) + K_{12}(P_1)(M_2)} \quad (C-7)$$

Por aplicación de la condición estacionaria:

$$d(P_1) = R_{21} - R_{12} = 0 \quad (C-8)$$

lo cual da:

$$(P_1) = \frac{K_{21}(M_1)(M_2)}{K_{12}} \quad (C-9)$$

Sustituyendo (C-9) en (C-7), se obtiene una ecuación que no contiene ninguna concentración de radicales. Se introducen además como parámetros de la copolimerización a:

$$r_1 = K_{11}/K_{12} \quad \text{y} \quad r_2 = K_{22}/K_{21} \quad (C-10)$$

Obteniéndose la ecuación de copolimerización:

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \frac{r_1(M_1) + (M_2)}{(M_1) + r_2(M_2)} \quad (C-11)$$

Es en esta ecuación de relación en la que los dos monómeros se incorporarán en el polímero, $(d(M_1)/d(M_2))$, en dependencia de la concentración de esos dos monómeros en la mezcla de reacción $((M_1)/(M_2))$.

3. Química de la copolimerización

El grado de reactividad de los monómeros hacia los radicales libres es no solamente una función de la reactividad de los monómeros, sino que también depende de la naturaleza del radical que lo ataca. La reactividad general y la tendencia a la alternancia, son predominantes en la determinación del comportamiento de los monómeros en copolimerización.

4. Reactividad y estructura de los monómeros y radicales

La reactividad de los monómeros y radicales en la copolimerización está determinada por la naturaleza de los sustituyentes en el doble enlace del monómero. Estos sustituyentes influyen sobre la reactividad de tres formas: pueden activar el doble enlace, haciendo al monómero más reactivo; pueden estabilizar el radical resultante por resonancia; o pueden proporcionar un impedimento estérico en el lugar de reacción.

D) POLIMERIZACION EN EMULSION:

1. INTRODUCCION:

La polimerización en emulsión es un proceso ampliamente usado en las polimerizaciones vinílicas. Procede por un mecanismo micelar donde los centros propagantes están separados uno del otro.

Este proceso es el más usado en la polimerización comercial de acetato de vinilo, cloropreno, varios acrilatos y copolimerizaciones de butadieno con estireno y acrilonitrilo. Aunque no es el único empleado, este proceso se utiliza también para metacrilato, cloruro de vinilideno y estireno.

El producto final se conoce como látex, y con frecuencia se usa directamente como emulsión, es decir, sin la separación del polímero del agua y demás componentes. Esto presenta varias ventajas:

-El estado físico de la emulsión coloidal permite controlar el proceso con más facilidad.

-Los problemas térmicos y de viscosidad son mucho menos significativos que en la polimerización en masa.

-Los productos de la polimerización en emulsión pueden emplearse directamente sin posterior separación, pero con operaciones adecuadas de mezclado; sus aplicaciones incluyen: recubrimientos, adhesivos, ceras para pisos y pinturas.

Además de la diferencia física entre la polimerización en emulsión y otros procesos, hay una diferencia cinética notable; para otros procesos hay una relación inversa entre la velocidad de polimerización y el peso molecular, y esto limita drásticamente la posibilidad de hacer grandes cambios en el peso molecular de un polímero.

2. ASPECTOS CUALITATIVOS:

2.1. Componentes de una formulación para una polimerización en emulsión:

Los principales componentes del sistema son: monómero(s), agente dispersante, agente generador de micelas (emulsificante, surfactante o jabón), iniciador y sustancias reguladoras del pH (22).

El agente dispersante, generalmente agua, es aquél en el que se dispersan los diferentes componentes, formando una emulsión por medio del agente surfactante. La cantidad de agua utilizada en una polimerización en emulsión es de gran importancia. Debe utilizarse agua deionizada, pues la presencia de iones extraños en concentraciones no controladas puede interferir con el proceso de iniciación o en la acción del emulsificante.

Los emulsificantes se clasifican en aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Los emulsificantes aniónicos son los más comúnmente utilizados en los sistemas de polimerización en emulsión, en una concentración del 0.2 al 2 % en agua. Como ejemplo tenemos los estearatos, lauratos y palmitatos de sodio o de potasio. Este tipo de emulsificantes es el que ha dado mejores resultados. Como ejemplo tenemos tabla D-1 (23).

Alquil sulfato de sodio

Grupos alquilo	No. átomos de carbono	Tiempo de reacción (hr)	Conversión (%)	Energía libre del látex (erg/cm ²)	Peso molecular
Capril	C 10	7.5	92.8	27.83	9.899 E4
Lauril	C 12	4.5	93.4	25.01	11.983 E4
Miristil	C 14	3.5	95.1	26.40	12.403 E4
Cetil	C 16	4.0	94.5	30.12	13.319 E4
Estearil	C 18	4.0	96.0	34.80	13.089 E4
Oleil	C 18	17.0	90.3	37.71	7.757 E4

Tabla (D-1): Comparación de alquil sulfatos de sodio como generadores de micelas en la polimerización en emulsión del cloruro de vinilo a 40 C. Sistema de reacción: cloruro de vinilo 100, agua 250, emulsificante 2, persulfato de NH₄ 0.5, bisulfito de sodio 0.5, pH=10). Referencia: H. Hopff and Fakla, Br. Polym. J., 1970, 2,40.

Los emulsificantes no iónicos en general se usan con menor frecuencia, ya que su eficiencia para producir emulsiones estables es menor. Sin embargo, se emplean cuando se desea que el látex final sea insensible, en un amplio intervalo, a los cambios de pH. Se usan en mayor concentración que los aniónicos, del 2% al 10% con respecto al agua. Algunos, como el polioxido de etileno, el alcohol polivinílico y la hidroxietil celulosa, se usan junto con surfactantes aniónicos para mejorar algunas propiedades del látex, o bien para controlar el tamaño de las partículas y su distribución.

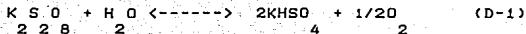
Los emulsificantes catiónicos se usan poco debido a su ineficiente acción emulsificante y a sus efectos adversos sobre el iniciador. Pueden usarse para obtener látex cuyas partículas tengan cargas positivas.

Cuando la concentración del surfactante excede la concentración micelar crítica (CMC), este exceso de moléculas se agrega para formar un pequeño grupo coloidal conocido como micela.

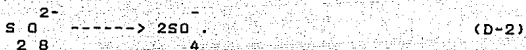
La transformación de una solución al estado coloidal cuando la concentración del surfactante excede la CMC, ocurre para minimizar la energía libre de la solución (el calor es liberado), y se observa una brusca caída de la tensión superficial de la solución. Puesto que la relación de concentración del surfactante a la CMC es uno a tres órdenes en magnitud, la mayor parte de él está en las micelas. El tamaño de las micelas depende de la concentración del surfactante. A baja concentración de surfactante (1 a 2%), las micelas son pequeñas y esféricas (20 a 200 Angstroms), conteniendo cada una entre 50 y 150 moléculas de monómero. A mayores concentraciones de surfactante las micelas son de 1000 a 3000 Å de longitud, con diámetro aproximado de dos veces la longitud de una molécula de emulsificante. Cuando se adiciona un monómero insoluble o ligeramente soluble en agua, una pequeña fracción se disuelve en la fase acuosa; una mayor proporción (pero todavía pequeña en relación con la concentración total del monómero), entra en la parte interior hidrocarbonada de las micelas. La mayor parte del monómero se dispersa como gotas cuyo tamaño depende de la velocidad de agitación. Las gotas se estabilizan probablemente por moléculas de emulsificante adsorbidas en su superficie. El diámetro de las gotas no es menor de 1 micrómetro (10,000 Å). Entonces, en un sistema de polimerización en emulsión típico, las gotas de monómero son bastante mayores que las micelas que contienen monómero; consecuentemente, mientras que el número de micelas es típicamente de 10^{17} a 10^{18} por cada mililitro, hay cuando mucho de 10^{10} a 10^{11} gotas de monómero por mililitro.

Otra diferencia entre las micelas y las gotas de monómero es que las micelas tienen mucho más superficie. El tamaño, forma y concentración de cada uno de los diferentes tipos de partículas en el sistema de polimerización se obtiene por microscopía, dispersión de luz, ultracentrifugación, etc.

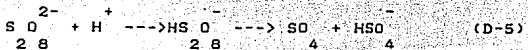
Los iniciadores usados en la polimerización en emulsión son solubles en agua (como el K₂S₂O₈ ó el (NH₄)₂S₂O₈ y los azocompuestos). Los iniciadores más comunes son sistemas redox, debido a que dan adecuadas velocidades de iniciación a temperaturas moderadas o bajas (T=-50 a +50 centígrados). Entre éstos se encuentran los sistemas persulfato, hidroperóxidos, ó H₂O₂ combinada con iones ferrosos, sulfitos ó bisulfitos. Los iniciadores disociativos, como el persulfato, se descomponen con una buena eficiencia en solución acuosa. En medio alcalino o neutro la reacción es la siguiente:



Mecanicamente, el proceso es el siguiente:



En medio ácido, la reacción es catalizada por iones hidrógeno. El mecanismo es el siguiente:



Por iniciación se entiende la totalidad de procesos que permiten que un centro propagante esté presente en el lugar de la polimerización. Estos procesos incluyen varias etapas individuales; éstas son:

- Formación de radicales.
- Reacción con agua para formar otros radicales.
- Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.

- Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos de la fase acuosa hacia el lugar de la polimerización.
- Iniciación de los centros propagantes dentro del lugar de la polimerización.

Los electrolitos inorgánicos que se agregan a los sistemas de polimerización en emulsión, son sustancias que van a controlar el pH del sistema, el cual debe mantenerse entre 8 y 10 (24). Son de suma importancia para mantener la estabilidad de los radicales libres formados de los iniciadores, tales como el persulfato de potasio.

Otros componentes muy utilizados en los sistemas de polimerización en emulsión, son los agentes de transferencia, o modificadores. Los modificadores más importantes utilizados en estos procesos son los mercaptanos.

Usualmente, los mercaptanos son compuestos con grupos alquilo conteniendo de 8 a 14 átomos de carbono.

Los mercaptanos comúnmente preferidos para las reacciones de polimerización en emulsión (25), son aquellos que contienen 12 átomos de carbono, utilizados a temperaturas de alrededor de 50 centígrados.

2.2. Sitio donde se realiza la polimerización:

El iniciador está presente en la fase acuosa y es ahí donde los radicales iniciadores se producen. La velocidad de producción de radicales es del orden de 10^{13} radicales por mililitro-segundo.

La polimerización se realiza casi exclusivamente en el interior de las micelas. Estas actúan como el lugar de reacción del iniciador y del monómero. Además, la gran concentración micelar del monómero y la elevada relación superficie-volumen que está presente en la micela, comparadas con la gota de monómero, favorecen que sea la micela el sitio adecuado para la polimerización. A medida que la reacción procede, las micelas crecen por el paso de monómeros en solución al interior de las micelas. El equilibrio se restablece por disolución del monómero a partir de las gotas.

El mecanismo para la nucleación de partículas incluye dos procesos simultáneos:

- Nucleación micelar: La entrada de radicales primarios o radicales oligoméricos (formados en emulsión), de la fase acuosa al interior de la micela.

-Nucleación homogénea: Los radicales oligoméricos formados en emulsión se vuelven insolubles y precipitan. Estos precipitados se estabilizan adsorbiendo surfactantes (de la solución), y posteriormente pueden absorber monómeros.

La extensión relativa de la nucleación micelar y de la homogénea varía dependiendo varios factores. Cuando la concentración del surfactante es inferior a la CMC se favorece la nucleación homogénea. Una baja solubilidad en agua del monómero aunada a una alta concentración del surfactante favorecen la nucleación micelar.

3. ASPECTOS CUANTITATIVOS:

En toda polimerización en emulsión pueden distinguirse tres intervalos, basándose en el número de partículas de polímero-monómero por litro, y en la existencia de una fase monomérica separada (Fig. D-1).

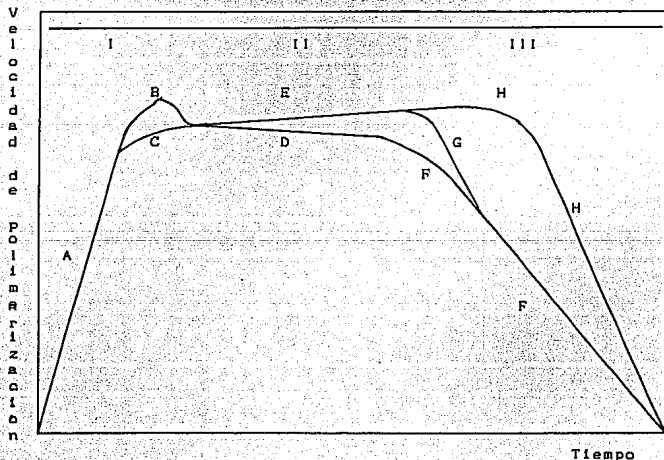


Fig. (D-1): Esquema cinético mostrando los tres intervalos en la polimerización en emulsión.

En esta representación esquemática de la variación de la velocidad de conversión con respecto al tiempo se distinguen:

- Intervalo I: Curva AC. Máximo: B.
- Intervalo II: La velocidad de polimerización es constante (curva D), o varía ligeramente con el tiempo (curva E).
- Intervalo III: Curvas F, G, H.

INTERVALO I:

Comienza con la generación de radicales libres y procede hasta que el número de partículas ha alcanzado un valor constante. Existen gotas de monómero en una fase separada. La cinética de esta etapa es independiente del mecanismo de nucleación (sección AC de la curva). La nucleación de partículas ocurre con un aumento en la velocidad de polimerización a través del tiempo hasta que se construye un cierto número de partículas. El monómero se difunde dentro de las partículas polímero-monómero para reemplazar al que ya ha reaccionado. El número de partículas se estabiliza a un valor que es sólo una pequeña fracción, alrededor de 0.1%, de la concentración de las micelas inicialmente presentes (N está en el intervalo de 10^{13} a 10^{15} partículas por mililitro). A medida que las partículas crecen en tamaño y contienen tanto polímero como monómero, absorben más y más surfactante de la solución con el fin de mantenerse estables. Rápidamente la concentración del emulsificante en solución disminuye hasta abajo de su CMC, y las micelas inactivas llegan a ser inestables y desaparecen por la disolución del surfactante. Hacia el final del intervalo I, todo o casi todo el emulsificante del sistema ha sido adsorbido por las partículas polímero-monómero. En este intervalo generalmente se llegan a conversiones alrededor del 2 al 5%.

-Nucleación homogénea:

La validez del modelo de Hartkins y Smith-Ewarth ha sido fuertemente rebatida, especialmente para monómeros solubles en agua.

Fitch y Tsai (26) han desarrollado un modelo para la nucleación homogénea considerando que los radicales adicionales unidades monoméricas en la fase acuosa hasta que alcanzan una longitud crítica, y precipitan como partículas de polímero.

INTERVALO III

Este intervalo comienza cuando ha terminado la formación de partículas y termina cuando el monómero presente, como una fase separada, desaparece. El límite superior varía considerablemente para diferentes monómeros, siendo por ejemplo: 20% de conversión para el acetato de vinilo y aproximadamente 70% para el cloruro de vinilo. El volumen de las micelas aumenta proporcionalmente con la conversión; la conversión del monómero se considera constante. Durante el intervalo II el radio de las partículas aumenta cuando menos tres veces.

Teoría de Smith-Ewart para el intervalo II

El problema básico en la polimerización en emulsión es la determinación del número promedio de radicales por partícula (\bar{n}), cuando los radicales se forman en la fase acuosa y son continuamente absorbidos por las partículas.

La velocidad de reacción, R_p , es igual a la velocidad dentro de las partículas:

$$R_p = -d(M)/dt = K_p(M)p\bar{n}N/N_a \quad (D-6)$$

donde:

R_p = moles de monómero que han reaccionado por dm^3 de agua.

K_p = cte. de propagación en las partículas en $dm^3/molseg$.

$(M)p$ = concentración de monómeros en las partículas en (mol/dm^3) .

N_a = Número de Avogadro.

Después que ha terminado la formación de partículas, $dN/dt = 0$. Smith-Ewart proponen una fórmula de reacción para el cálculo del número de radicales por partícula, donde en el estado estacionario la velocidad con la que desaparecen partículas con "n" radicales es igual a su velocidad de formación.

De esta forma, se proponen 3 casos límites:

Caso 1: $\bar{n} \ll 0.5$, en que el número de radicales libres por partícula puede ser menor de 0.5 si la desorción de radicales de la partícula y la terminación en la fase acuosa son considerables.

Caso 2: $\bar{n} = 0.5$. Este es el caso que se describe más comúnmente, ya que es aplicable a casi todas las polimerizaciones en emulsión. Ocurre cuando no presenta

desorción de radicales, o ésta es despreciable comparada con la velocidad a la que los radicales entran a la partícula (absorción), y el tamaño de la partícula es lo suficientemente pequeño que no puede acomodar más de un radical.

Caso 2i $\bar{n} \gg 0.5$. Alguna fracción de las partículas puede contener dos o más radicales por partícula, de tal manera que \bar{n} sea mayor de 0.5. Esto ocurre cuando el tamaño de las partículas es grande o bien la constante de velocidad de terminación es baja.

Intervalo III:

Cuando el monómero desaparece como una fase separada, comienza el intervalo III. En este intervalo la concentración del monómero decrece con el aumento en la conversión, observándose un continuo incremento de la viscosidad. Debe notarse que esto sólo es estrictamente cierto bajo condiciones en que se puede despreciar la cantidad de monómero en la fase acuosa. Puesto que en muchas reacciones más del 50% del monómero se polimeriza en el intervalo III, debe prestarse mayor atención a este intervalo a pesar de la dificultad de predecir cuantitativamente la variación de K_t .

La terminación bimolecular entre los radicales poliméricos es una reacción muy rápida, pero en solución es con frecuencia controlada por la difusión. La reacción de terminación depende entonces de la viscosidad del medio y aun en el intervalo II puede ser considerablemente menor que en solución. La reducción de la movilidad, cada vez más pronunciada en el intervalo III, conduce a un continuo decremento en K_t , el cual puede ser particularmente fuerte a altos niveles de conversión, cuando la concentración de polímero es bastante grande como para causar "enmarañamiento" dentro de las partículas. La disminución en K_t , a mayor conversión, se conoce como "efecto gel". La reacción de polimerización se refiere a una reacción relativamente lenta entre una pequeña molécula y un radical polimérico; entonces no se considera que está controlada por difusión, y la K_p es constante aun a grandes conversiones. El látex que resulta de la polimerización puede ser de la forma que se desee para su aplicación final.

Cinética

El valor de \bar{n} y la velocidad de reacción pueden calcularse de la expresión de Smith-Ewart-Stockmayer para $n = 0$. En este caso, también se acepta una consideración

de estado estacionario.

La velocidad de cambio de n depende de la velocidad de cambio de Kt . Esto varia según el monómero. Sin embargo, los resultados experimentales están de acuerdo con los que se predicen, tomando en cuenta la aproximación al estado estacionario.

E) CARACTERIZACION DE POLIMEROS:

1. INTRODUCCION:

Uno de los objetivos fundamentales que se persigue en esta tesis, además de la síntesis de los polímeros, es su caracterización, sin la cual este trabajo estaría incompleto, ya que prácticamente se desconocerían las aplicaciones y propiedades que pueden tener estos productos.

La caracterización incluye el análisis del comportamiento térmico y mecánico de estos materiales.

El comportamiento térmico indica el grado de reticulación, ya que las propiedades como T_g , T_m y T_d varían a medida que el material se reticula.

En cuanto al comportamiento mecánico, lo que se pretende es conocer sus propiedades mecánicas, es decir, su resistencia al esfuerzo de tensión, módulo elástico y porcentaje de elongación.

En de cada uno de los métodos de caracterización, conviene definir algunos conceptos:

-Temperatura de transición vítrea (T_g): Es la temperatura debajo de la cual cesan las rotaciones libres y disminuyen los modos de vibración de los átomos de una molécula polimérica (28), debido a las barreras de energía intramoleculares; es decir, abajo de esta temperatura, las moléculas tienen sus átomos tan juntos, que la rotación de éstos se hace casi imposible, y el material es considerado como un vidrio. En esta temperatura principian en gran escala los movimientos de los segmentos moleculares. Conforme el material se aleja de su T_g , mediante calentamiento, éste se va ablandando poco a poco, debido a los movimientos moleculares de tipo rotacional-translacional. A temperaturas muy altas ($T_g + 100$ c), el material se comporta como un fluido altamente viscoso.

La T_g , por su naturaleza cinética, depende de la velocidad de calentamiento y de la historia térmica del polímero.

Entre los factores que favorecen el incremento en la T_g tenemos:

- Rigidez de la cadena principal
- Incremento en la polaridad
- Cadenas laterales voluminosas o rígidas

- Aumento del peso molecular
- Aumento de la densidad cohesiva
- Entrecruzamiento

Entre los factores que favorecen el decremento en la T_g tenemos:

- Flexibilidad en la cadena principal
- Aumento en la simetría
- Cadenas laterales flexibles
- Adición de diluyentes
- Aumento de la tacticidad
- Ramificaciones

La temperatura de transición vítrea es de gran importancia, pues además de proporcionar el valor por arriba o por abajo del cual se debe trabajar un determinado material, nos relaciona con el peso molecular del polímero, así como con algunas otras propiedades. Se han propuesto varias ecuaciones para calcular la T_g en copolímeros como una función de su composición. Una de ellas es la siguiente (29):

$$T_g(\text{copol}) = W_1(T_g)_1 + W_2(T_g)_2 \quad (E-1)$$

donde:

W_1 y W_2 = fracciones peso de los polímeros 1 y 2, respectivamente.

$(T_g)_1$ y $(T_g)_2$ = temperaturas de transición vítrea de los polímeros 1 y 2, respectivamente.

-Temperatura de degradación (T_d): Esta es la temperatura a la cual el polímero ya no presenta las mismas propiedades mecánicas ni físicas que poseía antes de llegar a este punto; es decir, el polímero se degrada o descompone.

2. METODOS DE CARACTERIZACION DE POLIMEROS:

2.1 Diámetro de partícula:

El diámetro de partícula es un elemento muy importante en la caracterización de polímeros, especialmente si se mide en una forma secuencial durante todo el tiempo del proceso de síntesis.

Las mediciones se hicieron en un aparato Coulter Counter, que da una distribución de los diámetros de

partícula. Con esto puede obtenerse una relación de los tamaños de partícula respecto del tiempo de reacción, en cada uno de los fenómenos que ocurren en los intervalos de la polimerización en emulsión.

Mediciones en el Coulter Counter

El Coulter Counter es un instrumento en el cual las partículas coloidales en una suspensión muy diluida fluyen a través de un pequeño orificio (30). Simultáneamente, la corriente eléctrica fluye a través del orificio y mientras cada partícula pasa, se da una momentánea caída en el voltaje, la cual es amplificada y cuantificada. Mediante el uso de un circuito discriminador, es posible contar sólo aquellas pulsaciones cuya dimensión se haya escogido previamente, siendo el tamaño de la pulsación proporcional al volumen de partícula. Un volumen conocido de suspensión es automáticamente pasado al orificio.

Con un orificio de 30 micras, el instrumento puede detectar partículas hasta de 0.5 micras de diámetro. Esto restringe su aplicabilidad a látex con pequeños diámetros de partícula.

2.2 Análisis térmico:

El análisis térmico es muy usado para medir alguna propiedad de un material como una función de la temperatura. Es particularmente útil en análisis inorgánico y de polímeros. Entre las técnicas que involucran el análisis térmico, tenemos: Análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), barrido calorimétrico diferencial (DSC), análisis termomecánico (TMA), y análisis térmico óptico (31).

Todos estos métodos térmicos involucran la medición de cambios en las características físicas o químicas de una muestra, como una función de la temperatura. Por tanto, la instrumentación para las diferentes técnicas tiene muchos detalles en común. La figura (E-1) muestra los detalles generales (28). Todos estos instrumentos deben tener algún medio de regulación de temperatura de la muestra y algún medio de programación del grado de cambio de temperatura. Un transductor del tipo apropiado debe presentarse en el equipo para convertir el cambio físico o químico en una salida eléctrica. Esta es entonces amplificada y grabada como una función de la temperatura o tiempo si son empleadas condiciones isotérmicas. Adicionalmente se implementa la instrumentación para variar la atmósfera y la presión del sistema, ya que estas variables también afectan considerablemente los cambios térmicos.

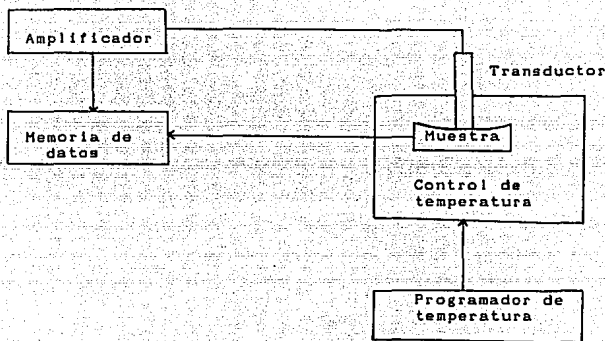


Figura (E-1): Instrumentación general usada en el análisis térmico.

Barrido calorimétrico diferencial

El barrido calorimétrico diferencial (DSC), es una técnica en la cual se monitorea continuamente el flujo de calor de la muestra relativo al de un material inerte de referencia (28). Por esta técnica, la muestra y la referencia son calentadas o enfriadas linealmente, es decir, isotérmicamente una respecto de la otra, por un circuito de diferencia de temperaturas, el cual corrige cualquier diferencia de temperaturas, calentando ya sea la muestra o la referencia. Cualquier cambio del flujo en la muestra relativo a la referencia, como transición de fase o reacciones químicas, es detectado como una depresión (endotérmico), o como un pico (exotérmico), y en otros casos, como una línea recta. Como es una técnica diferencial, puede ser detectado cualquier cambio en el flujo de calor, por pequeño que sea, así como pueden usarse muestras muy pequeñas (hasta décimas de mg.). La curva que se obtiene es registrada mediante el flujo de calor como una función de la temperatura. El área bajo un pico DSC es una exacta medición monitoreada del calor de transición, y puede ser usado directamente para la determinación del calor de transición, o relacionando el Área del pico con otra propiedad de la muestra.

Del DSC podemos decir:

- 1) Las transiciones sólido sólido, de primer orden, nos dan un pico angosto.
- 2) Las transiciones de segundo orden, o de transición vítrea, causan cambios abruptos en la forma de la curva. La muestra absorbe más calor debido a su más alta capacidad calorífica.
- 3) Las reacciones químicas, de polimerización, oxidación y degradación, dan picos más anchos.

Un esquema típico de estas curvas es el de la figura (E-2).

Determinación de Tg para DSC:

Hay dos métodos muy usuales basados en los cambios de capacidad calorífica:

- 1) Tg tomada como una intersección de la extrapolación de dos líneas (Fig. (E-3)).
- 2) Tg tomada como un punto de inflexión (Fig. (E-4)).

Estas determinaciones son afectadas por la forma de la muestra, el tipo de control térmico usado, y el ciclaje térmico de las muestras.

2.3 Determinación del porcentaje de reticulación:

Al hacer una síntesis de polímeros entrecruzados, no siempre se llega a obtener un 100% de reticulación. De esta forma es conveniente hablar de un cierto porcentaje de reticulación, en el que se tienen dos partes: una correspondiente a la parte reticulada, y otra a la que no alcanzó a reticularse. Estas dos partes generalmente están mezcladas entre sí.

En este caso, sin tomar en cuenta los factores propios del tipo de polimerización que afectan la eficiencia de la reacción, es de esperarse un buen grado de reticulación. El problema de miscibilidad no existe, debido a la similitud química entre los dos monómeros.

Es muy frecuente hacer la medición del porcentaje de reticulación extrayendo la parte no reticulada del polímero con algún solvente (32) en el que la parte entrecruzada sólo se hincha de él. En este caso, la parte que no alcanza a reticular es el homopolímero de estireno. Para hacer esta determinación se hacen pruebas de hinchamiento y solubilidad.

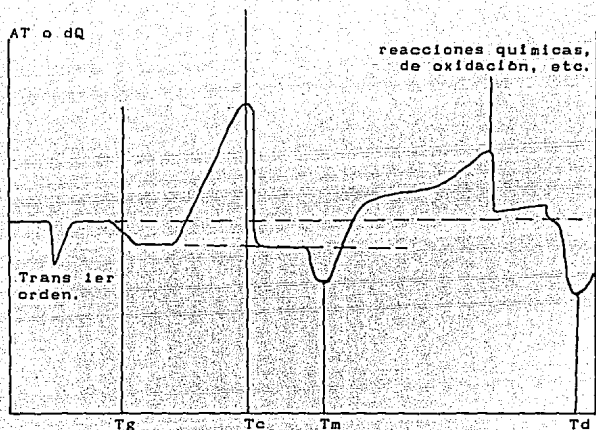


Fig. (E-2): Esquema característico de las curvas de DSC.

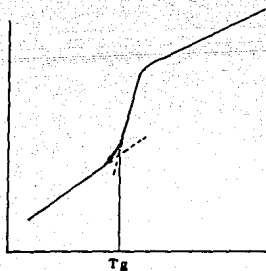


Fig. (E-3): Determinación de T_g tomada como una intersección de la extrapolación de dos líneas.

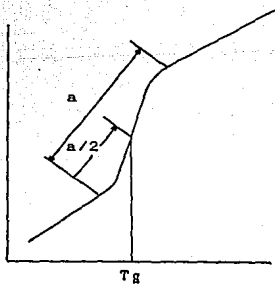


Fig. (E-4): T_g tomada como un punto de inflexión.

Lo que se busca en estas pruebas es encontrar una sustancia que disuelva al homopolímero y que sea absorbida al máximo por el polímero entrecruzado, logrando así que sólo el homopolímero sea extraído.

Este método fundamentado en las diferencias de solubilidad e hinchamiento de los polímeros es ampliamente utilizado (32, 15, 17). Es bien sabido además, que un polímero entrecruzado es por lo general insoluble en aquellos solventes en los que su correspondiente homopolímero sí es soluble.

2.4 Pruebas mecánicas:

1. Introducción:

Las propiedades mecánicas se definen como la respuesta de los materiales a fuerzas o cargas aplicadas a ellos.

Las principales propiedades mecánicas de los materiales se evalúan a través de diversos tipos de pruebas. Así por ejemplo, mediante las pruebas de tensión uniaxial se determina el módulo elástico, la resistencia máxima a la tensión, la resistencia a la fractura, el porcentaje de deformación máxima y la tenacidad.

De hecho existe una fuerte dependencia de la rapidez con el estiramiento adimensional del material, y normalmente se determina por otros métodos, como son los de termofluencia (determinación de la deformación con respecto al tiempo bajo una carga estática).

Cualquier fuerza o carga aplicada a un material producirá un esfuerzo y una deformación.

2. Esfuerzo:

El esfuerzo es la fuerza aplicada a un material por unidad de Área (36). Algebraicamente se define como:

$$T = P/A \quad (E-2)$$

donde:

T = esfuerzo, en unidades de fuerza sobre Área
P = carga aplicada, en unidades de fuerza
A = Área sobre la cual actúa la carga

Las unidades del esfuerzo más comúnmente utilizadas para mediciones en sistemas de polímeros son en lb/pulg^2 , N/m^2 o bien en Kg/cm^2 .

Las fuerzas o cargas que actúan en un cuerpo pueden ser estáticas o dinámicas, según su modo de aplicación. Las fuerzas estáticas (esfuerzos), permanecen esencialmente constantes o cambian en forma lenta sin presentar características repetitivas (36).

Las fuerzas dinámicas son de impacto alternadas y contrarias. Las fuerzas de impacto se producen cuando la energía cinética de dos cuerpos que chocan es absorbida por la deflexión del material.

Los esfuerzos estáticos son de importancia primordial en la ingeniería estructural. Cualquier carga estática en un cuerpo se puede considerar, en forma completa, en términos de tres esfuerzos principales perpendiculares entre sí.

Los tres casos más importantes son: 1) la tensión o compresión uniaxial, cuando el esfuerzo actúa en una sola dirección; 2) La tensión o compresión biaxial o triaxial, cuando el esfuerzo actúa en dos o tres direcciones perpendiculares; y 3) el esfuerzo constante, cuando las fuerzas son paralelas a un plano imaginario en un punto (fig. E-5).

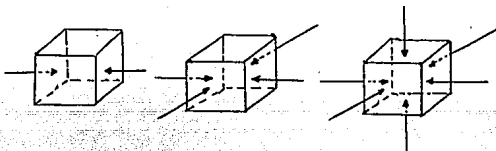


Fig. (E-5): Dirección de las fuerzas estáticas.

El esfuerzo es de compresión si tiende a comprimir el material, y es de tensión si tiende a separarlo.

3. Deformación:

La deformación es el cambio de longitud de la parte de un cuerpo sujeto a la aplicación de una carga (33). Consideremos una barra sujeta a una carga axial de tensión, como en la fig. (E-6).

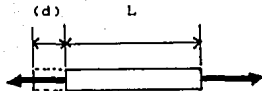


Fig. (E-6): Barra sujeta a una carga axial de tensión.

Cuando se aplica la carga, se desarrolla un esfuerzo unitario en la barra igual a $T = P/A$. Además, la barra se alarga ligeramente debido a la aplicación de la carga. Este cambio de longitud se conoce como deformación.

La deformación total es el cambio total de longitud de la muestra (33). Es la dimensión (d) indicada en la figura (E-7). La deformación unitaria se define como el cambio en la longitud por unidad de longitud. Algebraicamente sería:

$$E = d/L \quad (E-3)$$

donde:

E = deformación unitaria
d = deformación total (cambio total de longitud)
L = longitud original

La deformación unitaria es adimensional, y las unidades de las deformaciones total y de la longitud original deben ser consistentes entre sí.

4. Porcentaje de elongación:

Se define como el porcentaje de deformación unitaria del cuerpo respecto de su longitud original (33). Algebraicamente se define como:

$$\% El = E \cdot 100 \quad (E-4)$$

donde:

% El = porcentaje de elongación de la muestra.

También en este caso el porcentaje de elongación es adimensional, y las unidades de la deformación total y de la longitud original deben ser consistentes entre sí.

5. Elasticidad:

Un material es elástico cuando la deformación que se produce en él desaparece en forma total al cesar la fuerza. La relación entre esfuerzo y deformación correspondiente en el límite elástico del material se rige por medio de la ley de Hooke, la cual establece que el esfuerzo es proporcional a la deformación e independiente a la mayor parte de los materiales elásticos en el caso de deformaciones muy pequeñas.

Módulo de elasticidad:

La ley de Hooke establece también que la proporción entre esfuerzo y deformación es una constante característica del material. Esta constante de proporcionalidad se conoce como Módulo de Elasticidad. Existen tres tipos principales de esfuerzos (tensión, compresión y esfuerzo cortante), y en consecuencia, habrá tres módulos de elasticidad:

1. Módulo de elasticidad en la tensión M , o módulo de Young. Se define algebraicamente como:

$$M = T/E \quad (E-5)$$

donde:

T = esfuerzo de tensión.
 E = deformación por tensión o deformación longitudinal.

2. Módulo de compresibilidad K o módulo de volumen. Se define como la proporción entre la presión hidrostática y el cambio relativo en el volumen. El esfuerzo resultante en el material es el efecto de tres esfuerzos que actúan en tres dimensiones principales:

$$K = \frac{T}{AV/V_0} \quad (E-6)$$

donde:

T = esfuerzo.
 V_0 = volumen original.
 AV = cambio de volumen = $V_0 - V$.

AV/V_0 = Deformación volumétrica.

3. Módulo de rigidez G o módulo de esfuerzo cortante.
Algebraicamente se define como:

$$G = T_c/D_c \quad (E-7)$$

donde:

T_c = Esfuerzo cortante.
 D_c = deformación por esfuerzo cortante.

6. Pruebas a Rapidez Constante de Deformación.

La mayoría de las pruebas industriales a los sistemas poliméricos se llevan hasta la falla del sistema con algún grado de simulación entre la prueba y el uso final (36).

Aunque es uno de los parámetros que se especifican con mayor frecuencia, la resistencia a la tensión nunca es el factor limitante en una aplicación práctica.

También hay una diferencia cualitativa importante entre las propiedades mecánicas a pequeñas deformaciones y aquellas a gran deformación. El módulo elástico, por ejemplo, realmente es una propiedad del material. Por otra parte la mayoría de las propiedades extremas son propiedades de la muestra. La falla invariablemente tiene lugar en un defecto o en un concentrado de carga. Cada valor que se haya reportado debe considerarse como un promedio que representa una distribución.

Una prueba común de tensión consiste en el alargamiento de una probeta que se sujeta entre dos mordazas que se separan a una velocidad constante (37). El esfuerzo se mide como una función del tiempo.



Fig. (E-7): Prueba a la tensión con una probeta en forma de mancuerna.

Las muestras en forma de mancuerna tiene la gran ventaja de que la falla tendrá lugar en el centro de la muestra y no se afectará por la concentración de esfuerzos en las mordazas.

La rapidez de la deformación es uniforme, de manera que el registro de esfuerzo-tiempo es también una gráfica de esfuerzo-deformación.

7. Correlaciones de falla.

Se espera que los vidrios y las redes altamente entrecruzadas sean quebradizos, que los hules tengan altas elongaciones antes de romperse, y que los materiales cristalinos sean fuertes y tenaces si están orientados, o que tengan encuellamientos y cedan si no están orientados. Sin embargo, todos estos tipos de comportamientos dependen de la escala de tiempo de la prueba, de la temperatura a la que ésta se haga, de la presencia de más cargas (otros materiales que se agregan, como negro de humo, sílice, fibra de vidrio, etc.), o de otros polímeros, y aun de la geometría de la muestra y de su historia. En general:

- Un material suave y débil tendrá un módulo bajo, un esfuerzo bajo en el punto de ruptura y una elongación de moderada a alta en el punto de ruptura (fig. E-8).
- Un material duro y quebradizo tendrá un módulo alto y una elongación baja en el punto de ruptura. Puede ser que el material no ceda antes de romperse.
- Un material suave pero tenaz, tiene un módulo bajo, con elongación y esfuerzos altos en el punto de ruptura. Puede tener un punto de ruptura bajo.

El material duro y fuerte tiene un módulo y punto de ruptura altos, y requiere un esfuerzo también alto para romperse y probablemente una elongación moderada en el punto de ruptura.

El material duro y tenaz tiene un módulo, elongación y esfuerzo altos en el punto de ruptura.

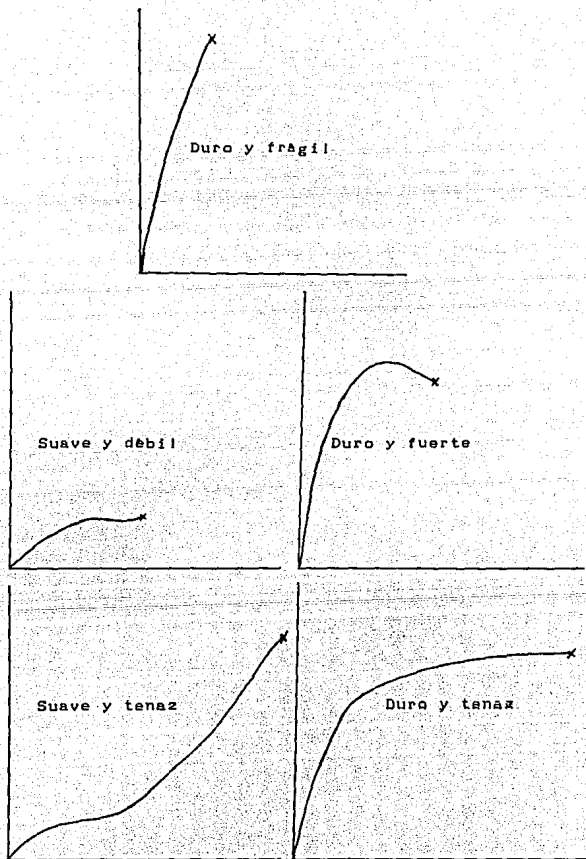


Fig (E-8): Tipos de curvas esfuerzo-deformación.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de esta tesis se dividirá en dos grandes bloques: El primero, referente a la síntesis de los productos mediante polimerización en emulsión, y el segundo, referente a la caracterización de los mismos mediante las técnicas descritas anteriormente.

A) SINTESIS:

1. REACCION DE POLIMERIZACION:

Para la obtención de poliestireno tanto reticulado como sin reticular, se llevó a cabo un proceso de polimerización en emulsión, con reacción por radicales libres. La formulación utilizada es la que se muestra en la Tabla (A-1.1).

Para obtener poliestireno sin reticular:

Monómero: Estireno	100.0 g.
Iniciador: Persulfato de potasio (K ₂ S ₂ O ₈)	0.4 g.
Emulsificante: Lauril sulfato de sodio (LSS)	2.5 g.
Electrolito: carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	2.0 g.
Agente de transferencia: n-dodecil mercaptano	0.5 g.
Medio dispersante: Agua	600.0 g.

Tabla (A-1.1): Formulación utilizada en las reacciones de síntesis.

Para obtener poliestireno reticulado, se utilizó la misma formulación usada para poliestireno sin reticular, solo que en este caso se agregó divinil benceno como agente reticulante en una proporción de 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso.

Cabe hacer la aclaración que para nuestros propósitos, es más práctico hablar del divinil benceno como agente de entrecruzamiento que como monómero, así como de poliestireno reticulado que de copolímero.

Se escogió persulfato de potasio como iniciador debido a su alta solubilidad en agua, dando una buena eficiencia al descomponerse térmicamente en radicales libres en medio alcalino.

El lauril sulfato de sodio (LSS), es un emulsificante que da altas conversiones en los sistemas de polimerización en emulsión (35). La cantidad agregada de este surfactante corresponde a 2.4 veces su concentración micelar crítica.

El electrolito (en este caso, carbonato de sodio), es muy importante para mantener un medio alcalino que de estabilidad a los radicales libres formados del persulfato de potasio, la cual se logra a un pH de entre 8 y 10.

Como agente de transferencia se utilizó n-dodecil mercaptano. Los mercaptanos con 12 átomos de carbono son los usualmente preferidos para las polimerizaciones en emulsión como agentes de transferencia de cadena, se emplean a temperaturas alrededor de 50 centígrados.

Para los cuatro sistemas de reacción (poliestireno sin reticular y poliestireno reticulado con 0.5%, 1.0% y 1.5% de divinil benceno), las condiciones de trabajo fueron:

Sistema de reacción: Reactor de vidrio de 1000 ml. con chaqueta, operado en proceso Batch.

Velocidad de agitación: 325 rpm.

Temperatura de reacción: 55 centígrados.

Tiempo de reacción: 4 hrs.

Presión de operación: 585 mm. Hg abs.

Atmosfera inerte: con flujo de nitrógeno.

Tabla (A-1.2): Condiciones de trabajo para las reacciones de polimerización.

Durante todo el tiempo de reacción se toman muestras de la emulsión: alícuotas de 5 ml. cada 5 minutos desde el inicio de la reacción; posteriormente, cada 10 minutos, después cada 20 minutos, y por último, las 2 o 3 últimas muestras, cada 30 minutos. Estas muestras deben ser recogidas en frascos que contengan previamente la cantidad adecuada de inhibidor para detener el avance de la reacción en la alícuota, y poder determinar con exactitud el porcentaje de conversión por gravimetría.

El esquema general del sistema es como el que se ilustra en la figura (1-1).

2. GRAVIMETRÍA:

Este método se utiliza para determinar con precisión el avance de la reacción de polimerización a través del tiempo, así como el porcentaje de conversión del polímero.

Para la gravimetría, se pesan charolas de papel aluminio con la concentración adecuada de inhibidor para medir el avance de la reacción en cada alícuota que se tome del sistema.

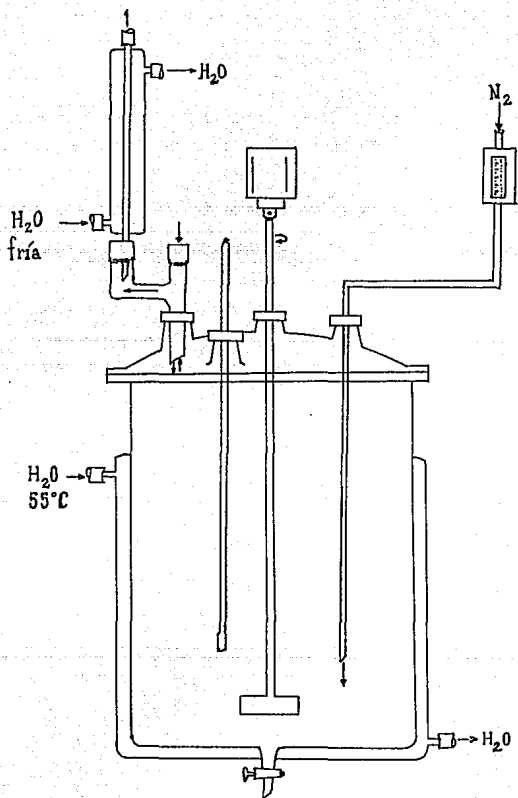


Fig. (1-1): Esquema general del sistema de reacción.

Se pesa cada charola con muestra, para obtener el peso de dicha muestra por diferencia. Una vez pesadas todas las charolas con muestra, se secan en la estufa al vacío hasta peso constante, para eliminar el agua y el monómero que no se polimerizó. Posteriormente se pesan con el producto ya seco. Con esta información se determina el porcentaje de conversión del monómero a través del tiempo.

B) CARACTERIZACION:

En los diferentes métodos de caracterización, los polímeros obtenidos se utilizan directamente en forma de emulsión, y otras veces en forma de polvo perfectamente homogéneo.

1. DIAMETRO DE PARTICULA:

La medición del diámetro promedio y su distribución se hizo en un aparato Coulter Counter (30), con celdas de polietileno y agua deionizada como disolvente.

1.1 Calibración del aparato:

Esto se realiza utilizando una sustancia de referencia cuyo diámetro de partícula se conoce con precisión. Esta sustancia es poliestireno, la cual tiene un diámetro de partícula de 40 nm.

Se procede después a calibrar el aparato, introduciendo la celda en el Coulter Counter.

La dilución del estándar se hace con agua deionizada (las diluciones se hacen en un tubo de ensaye y no en la misma celda, ya que el látex contiene residuos de monómero que pueden atacar la celda de polietileno).

Si el aparato ha sido bien calibrado, éste debe dar un valor igual o muy cercano al valor del tamaño de partícula conocido para la sustancia de referencia.

1.2 Medición del tamaño de partícula de las muestras:

La concentración de partículas debe ser aproximadamente de 1 a 200 ug/ml (30). Para verificar que se está trabajando en este intervalo, las partículas en suspensión deberán mostrar una apariencia ligeramente turbia, y ser generalmente translúcidas. Si hay opacidad, es conviene diluir más.

Las mediciones se hacen por triplicado para realizar un tratamiento estadístico.

2. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL:

Para caracterizar los polímeros por este método, es necesario colocar unos cuantos mg. de muestra sólida (12 mg.) en un portamuestras que posteriormente se colocará dentro de la celdilla para la medición calorimétrica.

Como referencia se utilizó un portamuestras vacío, para obtener una línea con incrementos constantes de temperatura.

Todas las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 400 centígrados.

La velocidad de calentamiento fue de 10 y 20 C/min.

Para obtener las muestras sólidas de polímero, se toma una alícuota de la emulsión, se precipita el polímero con un volumen igual de acetona, y se filtra al vacío, lavando dos veces con más acetona. La acetona elimina el agua, la hidroquinona y demás componentes de la emulsión. Posteriormente, el polímero precipitado se seca al vacío hasta peso constante. Por último, se tritura para obtener una muestra homogénea, lográndose así la máxima sensibilidad y resolución durante el análisis térmico.

3. DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE RETICULACION:

La determinación del porcentaje de reticulación se hace cuantificando la parte del producto que es homopolímero (poliestireno sin reticular) y la parte que es polímero entrecruzado.

Para hacer esta determinación, se empleó un equipo de extracción Soxhlet, utilizando un capuchón para colocar la muestra en papel Whatman de poro cerrado, extrayendo el homopolímero con el solvente adecuado. El tiempo requerido para cada extracción fue de 8 días.

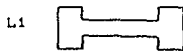
Se cuantificaron la parte hinchada que quedó dentro del capuchón, y la parte soluble, que quedó en el matraz con el solvente.

Es importante hacer la extracción a temperaturas cercanas a la ambiente para evitar que el polímero pueda reticularse más. También es necesario que el solvente sólo hinche al polímero reticulado, sin disolverlo, llevándose únicamente al homopolímero.

4. PRUEBAS MECANICAS:

En particular, en este trabajo se determina el comportamiento mecánico de los polímeros sintetizados en cargas de tensión uniaxial.

Los ensayos mecánicos se realizaron de acuerdo a las normas del ASTM (D-1708) en un aparato Instron modelo 1125 y a una rapidez constante de deformación de 1.3 mm/min, utilizando microprobetas con las dimensiones especificadas en la norma.



L2

L1 = 4.75 mm

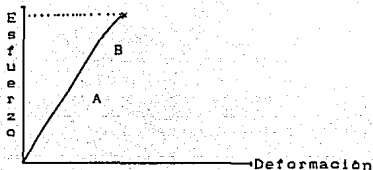
L2 = 22.25 mm

Fig. (B-4.1): Dimensiones de la microprobeta para pruebas mecánicas.

Los parámetros que se determinan en estos ensayos son:

- Resistencia máxima a la tensión (que en este caso corresponde al esfuerzo de fractura, ya que se trata de un material frágil).
- Deformación a la fractura (% de elongación).
- Módulo elástico (M).

En la fig. (B-4.2) se muestran las curvas esfuerzo-deformación que se obtienen de manera general, y los puntos que se consideran para determinar los parámetros señalados.



$$T = F/A$$

$$E = \Delta l/l$$

$$M = T/E = \frac{(T_b - T_a)}{(E_b - E_a)}$$

Fig. (B-4.2): Curva esfuerzo-deformación de un material frágil.

La norma pide unas 5 probetas de cada material, para lo cual es conveniente obtener una película con las dimensiones adecuadas. Con una película de 76x80x1mm³ se pueden obtener hasta 6 probetas.

Para obtener dicha película se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se precipita, filtra, seca y pulveriza el polímero de la misma forma que para el análisis térmico.
2. Se suspenden aproximadamente 8 gr. de polímero en unos 150 ml. de tolueno. Se encontró que el tolueno era el mejor agente de hinchamiento para estos sistemas.

Los polímeros reticulados no son totalmente

solubles en tolueno. Sin embargo, lo que se busca en este caso es si no la disolución, que absorban y se hinchen en lo posible de disolvente.

3. Se tiene un molde de fierro con las dimensiones exactas para formar la película de polímero mediante la aplicación de presión en una prensa a temperatura controlada.

4. La suspensión de polímero se va agregando poco a poco, esperando la evaporación del tolueno en cada aplicación al molde, para evitar la formación de burbujas en el material. Una vez agregada toda la mezcla, se tapa el molde y se le aplica presión.

5. A la temperatura adecuada se quita la presión y se destapa el molde. A esta temperatura, el polímero ya está moldeado y no es demasiado pegajoso, ni es demasiado duro para cortarse. Se cortan en caliente las probetas dentro del molde, con un suaje con las medidas especificadas. Se saca el molde de la prensa, se eliminan las rebabas y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez frío el molde, se sacan las probetas cuidando de no romperlas, ya que son muy frágiles. Se numeran y se pesan, quedando listas para su caracterización mecánica.

Las temperaturas a las cuales se va agregando el polímero, la presión y la cantidad de polímero en suspensión, fueron:

material	Temperatura	presión	peso
Poliestireno solo:	120-140 C	7604 psi	7.9 g
Poliest.-DVB (0.5%):	150-175 C	6566 psi	8.2 g
Poliest.-DVB (1.0%):	50-180 C	6221 psi	8.2 g
Poliest.-DVB (1.5%):	150-190 C	6221 psi	8.2 g

Tabla (B-4.1): Condiciones de termomoldeado de las películas de polímero.

Es conveniente hacer notar que todas las temperaturas y presiones de trabajo fueron optimizadas experimentalmente, es decir, mediante prueba y error. Para los tres casos de poliestireno reticulado se encontró que el trabajar a temperaturas mayores de 200 C. ocasionaba que los polímeros se degradaran. Así mismo, a temperaturas abajo de 100 C., el moldeo de la película resultaba deficiente. Para el caso del poliestireno sin reticular, cuya Tg es de alrededor de 100 C, el intervalo óptimo para preparar las microprobetas fue de 100 a 150 C. También para este caso el trabajar a mayor temperatura resultó ineficiente, ya que se producían demasiadas burbujas de solvente, que quedaban atrapadas en la película.

También las temperaturas de corte de las probetas fueron optimizadas:

Poliestireno sin reticular:	50 C.
Poliest.-DVB (0.5%):	60 C.
Poliest.-DVB (1.0%):	85 C.
Poliest.-DVB (1.5%):	90 C.

Tabla (B-4.2): Temperaturas de corte de las microprobetas.

A mayores temperaturas que éstas, el polímero reticulado se encontró demasiado blando al abrir el molde, y a menores temperaturas, éste era ya muy duro para poder cortar las probetas.

Para el caso del poliestireno sin reticular, éste es sumamente pegajoso aun a temperaturas de 35 C., por lo que primero se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se saca la película del molde, se vuelve a calentar hasta unos 50 C. y es entonces cuando se cortan las microprobetas.

La presión también fue optimizada, ya que a una

presión demasiado alta, el polímero se comprimía sobre sí mismo, y se fracturaba, obteniéndose una película fragmentada. A menor presión, la película no alcanzaba a moldearse.

La cantidad de muestra en suspensión fue agregada en exceso, para lograr formar una película uniforme en todas sus partes. El exceso terminaba por escurrirse del molde.

Se encontró al tolueno como el agente de hinchamiento más apropiado. Este líquido tiene un punto de ebullición entre los más altos para los solventes que hinchan al poliestireno reticulado. De esta forma existe más seguridad al trabajar a altos rangos de temperatura al hacer las placas de poliestireno.

IV. CALCULOS

A) PORCENTAJE DE CONVERSIÓN:

Para la determinación del porcentaje de conversión, se siguió el método gravimétrico, como ya se dijo.

La secuencia de cálculos es la siguiente:

$$\text{frac.sól.} = \frac{\text{peso (K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{LSS} + \text{n-DDM} + \text{HQ})}{\text{peso total emulsión}}$$

$$\text{frac.monóm.} = \frac{\text{peso (St + DVB)}}{\text{peso total emulsión}}$$

$$\text{Pm.h.} = \text{Pch.m.h.} - \text{Pch.v.}$$

$$\text{Pm.s.} = \text{Pch.m.s.} - \text{Pch.v.}$$

$$\text{Pps.m.h.} = \text{Pm.h.} \cdot (\text{frac.monóm.})$$

$$\text{Pps.m.s.} = \text{Pm.s.} - \text{Pm.h.} \cdot (\text{frac.sól.})$$

$$\% \text{ de conversión} = \left(\frac{\text{Pps.m.s.}}{\text{Pps.m.h.}} \right) \cdot 100$$

donde:

Pch.v. = Peso charola vacía.

Pch.m.h. = Peso charola con muestra húmeda.

Pm.h. = Peso muestra húmeda.

Pch.m.s. = Peso charola con muestra seca.

Pm.s. = Peso muestra seca.

Pps.m.h. = Peso poliestireno en muestra húmeda.

Pps.m.s. = Peso poliestireno en muestra seca.

frac.monóm. = Fracción de monómero(s).

frac.sól. = fracción de sólidos.

n-DDM = n- dodecil mercaptano.

HQ = hidroquinona.

B) CALCULO DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR:

La adición del inhibidor se lleva a cabo con el fin de cuantificar con precisión el avance de la reacción de polimerización a intervalos cortos de tiempo. Es necesario agregar inhibidor a cada alícuota que se tome en los frascos, para evitar que la muestra siga polimerizándose, y para poder medir el porcentaje de conversión del polímero a cada tiempo.

El inhibidor utilizado es hidroquinona, que posee dos grupos hidroxilo, los cuales van a neutralizar a dos radicales libres en crecimiento. Esta reacción se lleva a cabo mol a mol, siendo la hidroquinona el reactivo limitante. Es por esto que debe conocerse la concentración exacta de los radicales libres en la alícuota tomada para saber qué cantidad de hidroquinona se debe agregar.

La secuencia de cálculos es la siguiente:

Concentración de iniciador en el sistema:

$$\text{Conc. inic.} = \frac{\text{masa K2S2O8}}{(\text{P.M. K2S2O8})(\text{vol. emulsión})} \quad (2-1)$$

Si se tiene una solución al 1% de hidroquinona:

Concentración de hidroquinona:

$$\text{Conc. HQ} = (10 \text{ g/lit}) / (\text{PM HQ}) \quad (2-2)$$

Por tanto, para obtener los ml. de esta solución de hidroquinona que necesitamos para cada ml de emulsión:

$$\text{ml sol. de HQ/ml emuls.} = \frac{\text{Conc. inic.}}{\text{Conc. HQ}} \quad (2-3)$$

C) DIAMETRO Y NUMERO DE PARTICULA:

El diámetro de partícula de cada muestra se mide directamente en el aparato Coulter Counter. El número de partícula se calcula de la siguiente manera:

$$N_p = \frac{(M_{polim})}{(d_1 \cdot f_1 + d_2 \cdot f_2)(V_p \cdot V_{em})} \quad (3-1)$$

$$V_p = (4/3)(3.1416)(D_p^3)/8 \quad (3-2)$$

donde: M_{polim} = masa del polímero

d_1 y d_2 = densidad del poliestireno y divinil-benceno, respectivamente, en g/cm^3 .

f_1 y f_2 = fracción del poliestireno y divinil-benceno, respectivamente.

V_p = volumen de partícula.

V_{em} = volumen de la emulsión, en cm^3 .

X_t = conversión a cada tiempo, en fracción.

D_p = diámetro de partícula, en cm .

N_p = número de partículas por cm^3 .

D) PORCENTAJE DE RETICULACION:

Para la determinación del porcentaje de reticulación, se toman los pesos de la muestra del polímero sólido antes de la extracción, el peso del polímero insoluble que queda en el capuchón y el peso del homopolímero seco extraído con cloroformo:

$$\text{Peso}(\text{polim. ret.}) = \text{Peso}(\text{muestra}) - \text{peso}(\text{polim. soluble})$$

$$\% \text{ Retic.} = \frac{\text{Peso}(\text{polim. ret.}) \cdot 100}{\text{Peso muestra}} \quad (4-1)$$

E) PRUEBAS MECANICAS:

Lo que se quiere obtener en las pruebas mecánicas es el porcentaje de elongación del material, su resistencia al esfuerzo máximo de tensión, y el módulo elástico.

El aparato en el cual se hacen las pruebas mecánicas (Instron Modelo 1125), nos da directamente los valores de la elongación en mm., y de la fuerza de tensión aplicada, en Kg.

El Area sobre la cual se aplica la fuerza de tensión es la formada por los lados que se especifican en la fig. (B-4.1) del capítulo III. Esta Area es:

$$A = L1 * L2 \quad (5-1)$$

La resistencia al esfuerzo de tensión, por tanto, viene dada por la siguiente ecuación:

$$T = P/A \quad (5-2)$$

donde: T = resistencia al esfuerzo de tensión.
P = fuerza o carga de tensión.

El porcentaje de elongación se obtiene de la siguiente manera:

$$E = d/L \quad (5-3)$$

$$\% E1 = E * 100 \quad (5-4)$$

donde: E = deformación unitaria
d = deformación total (cambio total de longitud)
L = longitud original
% E1 = porcentaje de elongación

El módulo elástico M se obtiene de la pendiente de

las curvas de esfuerzo-deformación, mediante la ecuación:

$$M = AT/AE \quad (5-5)$$

donde:

AT = Cambio en el esfuerzo de tensión.

AE = Cambio en la elongación.

V. RESULTADOS

A) GRAVIMETRIA Y PORCENTAJE DE CONVERSION:

Los datos de gravimetría para cada una de las corridas dieron como resultado las conversiones finales siguientes:

1. Poliestireno sin reticular: 94.8%
2. Poliestireno con 0.5% de DVB:
(corrida No. 1): 92.90%
(corrida No. 2): 91.90%
3. Poliestireno con 1.0% de DVB:
(corrida No. 1): 92.10%
(corrida No. 2): 85.70%
4. Poliestireno con 1.5% de DVB:
(corrida No. 1): 94.80%
(corrida No. 2): 95.12%

5. Las gráficas de conversión vs tiempo respectivas para cada sistema se muestran en las páginas siguientes.

B) CANTIDAD DE INHIBIDOR:

Utilizando una solución al 1% de hidroquinona como inhibidor, y aplicando las ecuaciones (2-1, 2-2 y 2-3 cap. IV), se tiene:

$$\text{Conc. inic.} = 2.10 \text{ E-3 mol/lit} = 2.10 \text{ E-6 mol/ml}$$

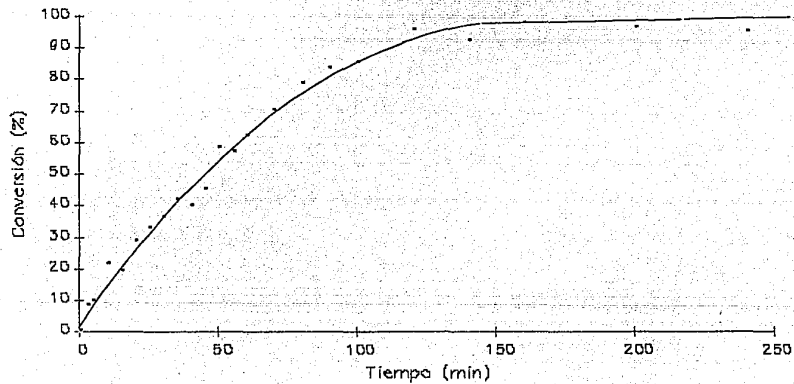
Concentración de hidroquinona:

$$\begin{aligned} \text{Conc.} &= (10\text{g/lit}) / (110.1\text{g/mol}) = 9.0826 \text{ E-2 mol/lit} = \\ &= 9.0826 \text{ E-5 mol/ml} \end{aligned}$$

Por tanto, para obtener los ml. de solución de hidroquinona necesarios para cada ml de emulsión:

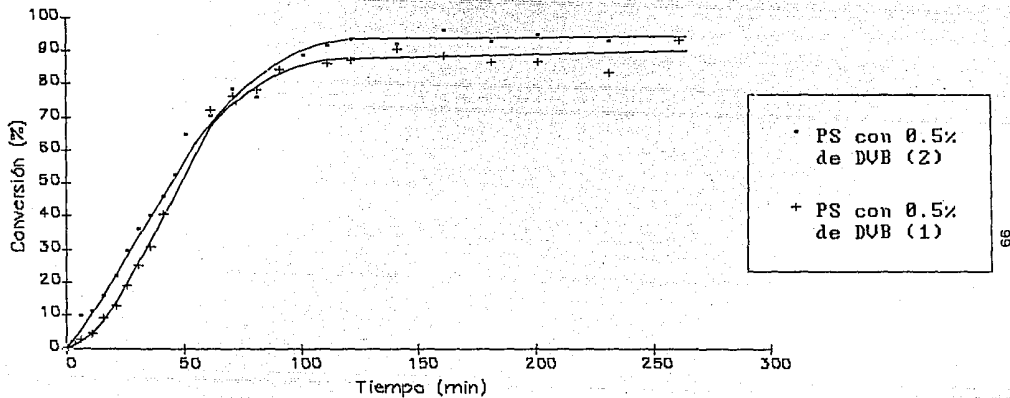
$$\text{ml sol de HQ.} = 2.3123 \text{ E-2 ml sol. de HQ/ml emulsión}$$

Conversión vs Tiempo



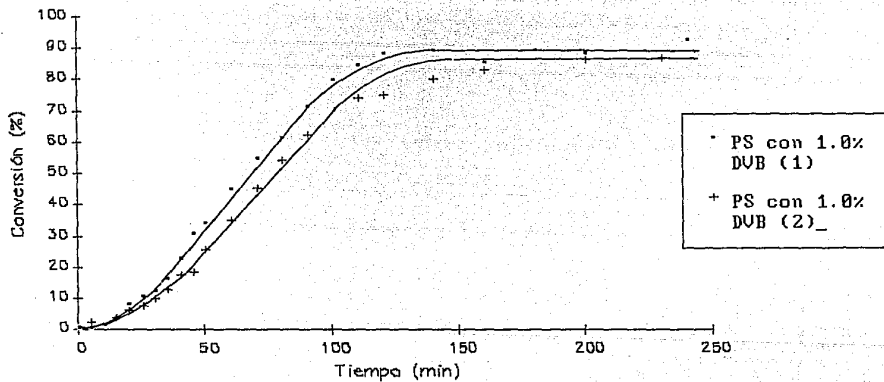
Poliestireno sin reticular

Conversión vs Tiempo



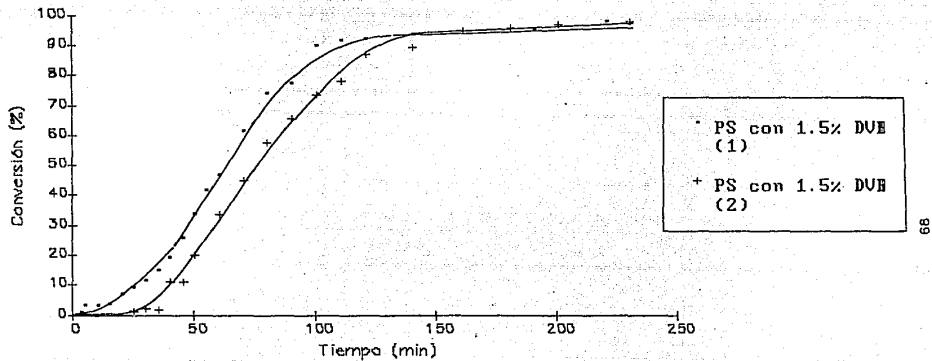
Poliestireno con 0.5% de DVB

Conversión vs Tiempo



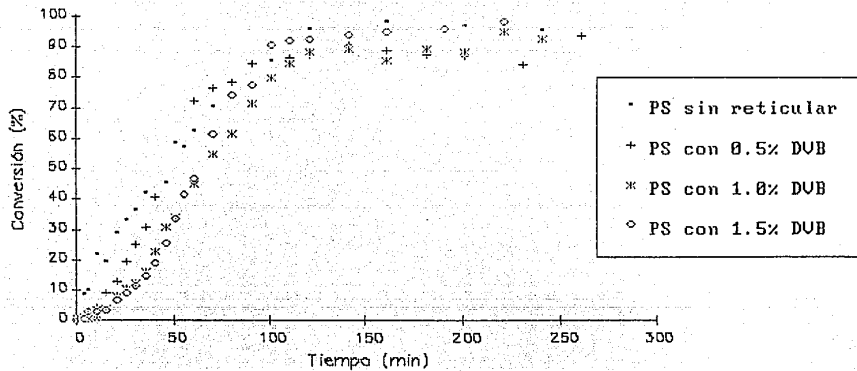
Poliestireno con 1.0% DVB

Conversión vs Tiempo

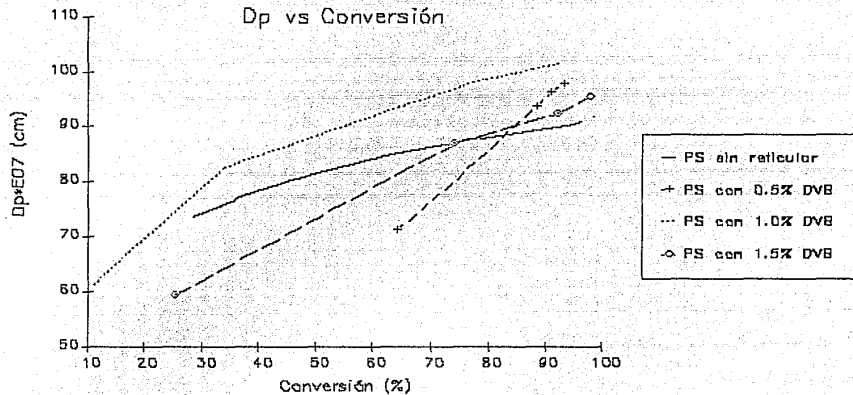


Poliestireno con 1.5% DVB

Conversión vs Tiempo



Dp vs Conversión



C) CARACTERIZACION:

1. Diámetro y número de partícula:

Las mediciones fueron hechas en un aparato Coulter Counter modelo NA, analizando los cambios en el diámetro de partícula tomando alícuotas del polímero a través del avance de la reacción.

Poliestireno sin reticular

Muestra	tiempo (min)	Conversion (%)	Diam. de part. (cm)	No. partícula por ml emuls.
5	20	28.4	73.7 E-7	1.8 E14
7	30	35.8	76.6 E-7	2.0 E14
10	45	44.8	82.2 E-7	2.1 E14
13	60	62.1	82.8 E-7	2.8 E14
15	80	78.4	85.9 E-7	3.1 E14
19	120	95.1	89.0 E-7	3.4 E14
23	200	96.3	94.2 E-7	2.9 E14

Poliestireno con 0.5% de DVB:

Muestra	tiempo (min)	Conversion (%)	Diam. de part. (cm)	No. partícula por ml emuls.
10	50	64.2	71.0 E-7	3.6 E14
15	100	88.2	93.5 E-7	2.2 E14
19	160	90.8	95.9 E-7	2.1 E14
23	260	92.9	97.5 E-7	2.0 E14

Poliestireno con 1.0% de DVB:

Muestra	tiempo (min)	Conversion (%)	Diam. de part. (cm)	No. partícula por ml emuls.
5	25	10.9	60.6 E-7	1.0 E14
10	50	33.8	84.8 E-7	1.2 E14
15	100	79.3	92.7 E-7	2.1 E14
17	120	87.6	99.0 E-7	1.9 E14
23	240	92.1	107.3 E-7	1.6 E14

Poliestireno con 1,5% de DVB:

Muestra	tiempo (min)	Conversion (%)	Diam. de part. (cm)	No. particula por ml emuls.
10	45	25.1	59.3 E-7	2.4 E14
15	80	73.5	88.7 E-7	2.3 E14
10	120	91.9	92.1 E-7	2.3 E14
23	220	97.6	95.2 E-7	2.3 E14

2. ANALISIS TERMICO:

Todas las mediciones fueron hechas en un aparato Du Pont de DSC, en dos intervalos de temperatura: uno, con dos corridas de la misma muestra, de 20 a 130 C. a panel abierto; el otro, de 130 a 400 C. a panel cerrado. Las condiciones generales de trabajo fueron:

- Referencia: panel vacio.
- Enfriamiento: con nitrogeno liquido.
- Escala: 20 C./pulg.
- Rapidez de calentamiento: 10 C./min de -20 a 130 C, y 20 C/min de 130 a 400 C.
- Cantidad de muestra: 12 mg.

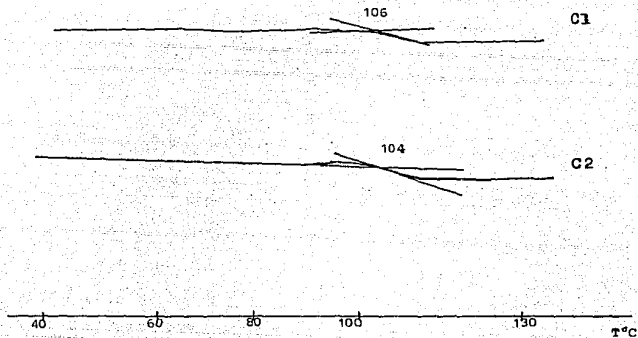
Se hicieron dos corridas de cada muestra de -20 a 130 C a panel abierto con el objeto de eliminar cualquier residuo de solvente que pudiera quedar ocluido en la muestra. Además se hicieron dos corridas a panel cerrado para poliestireno sin reticular de -20 a 130 C., para comparar los dos tipos de curvas, a panel abierto y a panel cerrado.

2.1 Determinación de las transiciones térmicas:

Las curvas obtenidas para cada uno de los polimeros muestran claramente la presencia del DVB en el copolimero.

TERMOGRAMA G-1 .

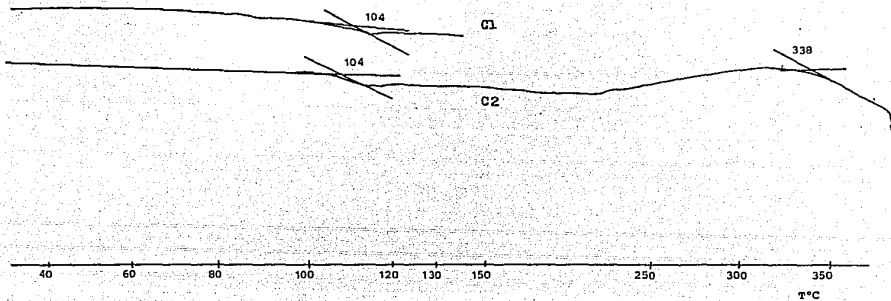
POLIESTIRENO SIN RETICULAR



TRANSICIONES TERMICAS .

TERMOGRAMA G - 2 .

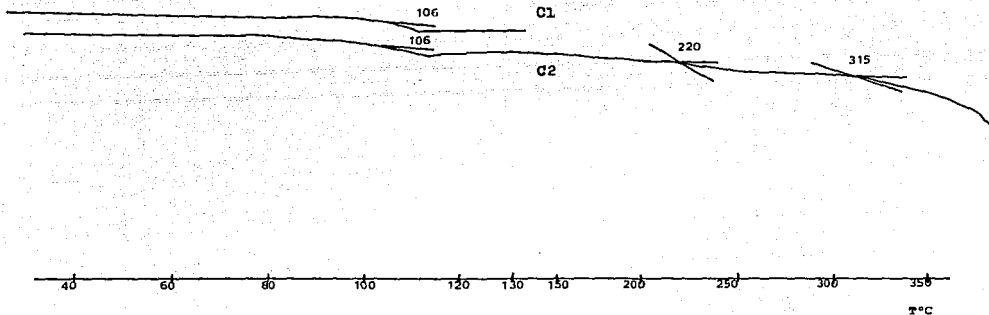
POLIESTIRENO SIN RETICULAR



TRANSICIONES TERMICAS .

TERMOGRAMA G - 3 .

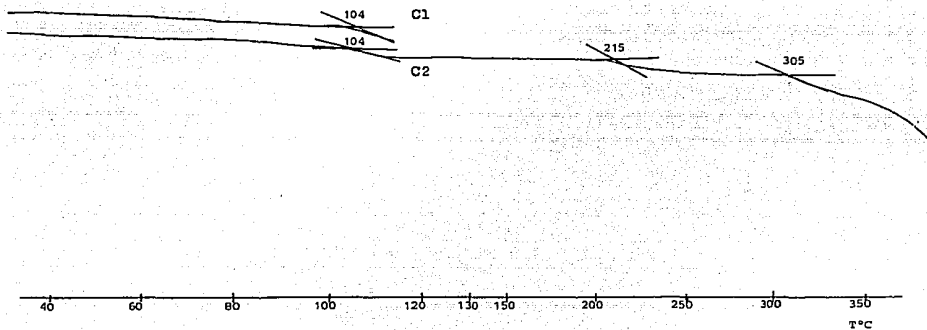
POLIESTIRENO CON 0.5% DE DVB



TRANSICIONES TERMICAS .

TERMOGRAMA G- 4 .

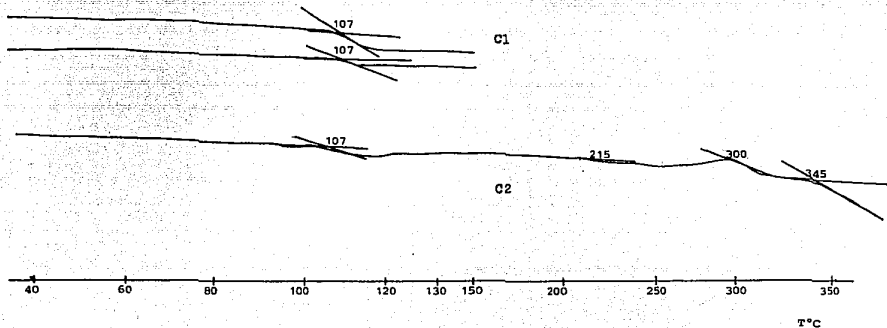
POLIESTIRENO CON 1.0% DE DVB



TRANSICIONES TERMICAS .

TERMOGRAMA G - 5 .

POLIESTIRENO CON 1.5% DE DVB



TRANSICIONES TERMICAS .

3. PORCENTAJE DE RETICULACION:

Después de haber hecho pruebas de solubilidad e hinchamiento con diferentes solventes, el cloroformo resultó ser el mejor agente de hinchamiento, ya que dentro de su grupo de agentes clorados, es el que provoca mayor hinchamiento en el poliestireno reticulado (15, 17), además de tener el punto de ebullición más bajo, lo que facilita la extracción y evita el trabajar a altas temperaturas.

El tiempo de extracción mínimo encontrado fue de 5 días. Sin embargo, como margen de seguridad, la extracción se prolongó a 8 días. Los resultados obtenidos fueron:

muestra	reticulación (%)
Poliest.-DVB (0.5%)	36.61
Poliest.-DVB (1.0%)	71.70
Poliest.-DVB (1.5%)	99.09

Tabla (3-1): Porcentajes de reticulación.

4. PRUEBAS MECANICAS:

Todas las mediciones fueron hechas en un aparato Instron Modelo 1125. Los resultados obtenidos son los siguientes:

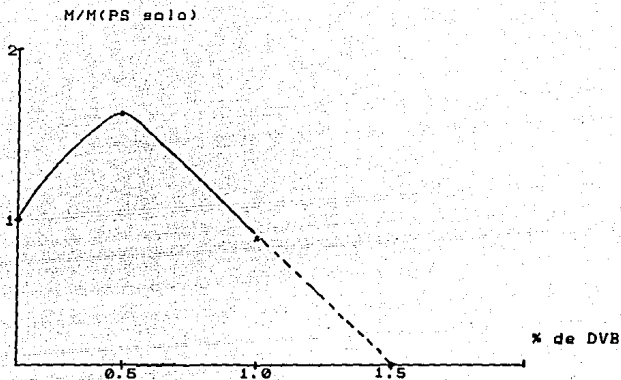
% de DVB	T/Tps solo	% Elong.	M/Mps solo
PSt solo	1.00	2.69	1.00
0.5%	3.93	3.14	1.74
1.0%	1.09	2.74	0.89
1.5%	----	----	----

Tabla (4-1): Pruebas mecánicas. Valores relativos con respecto al poliestireno sin reticular.

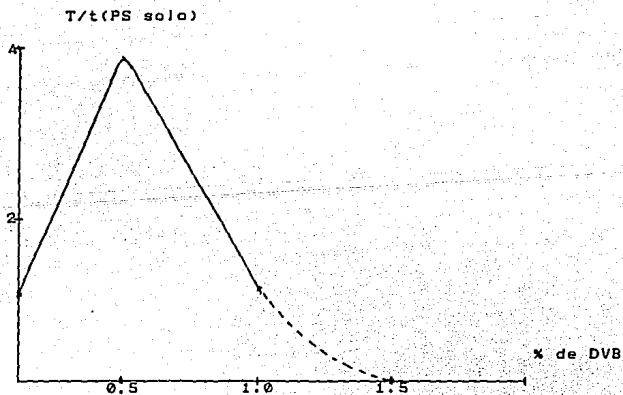
Las probetas de poliestireno reticulado presentaron una estructura rígida y con poca flexibilidad, especialmente en los sistemas con 1.0% y 1.5% de DVB. En este último (1.5% de DVB), el material resultó ser tan quebradizo, que no fue posible obtener una medida de la resistencia al esfuerzo de tensión.

En contraste con lo anterior, las probetas de poliestireno sin reticular mostraron una estructura con mayor flexibilidad, aunque con poca resistencia a la tensión.

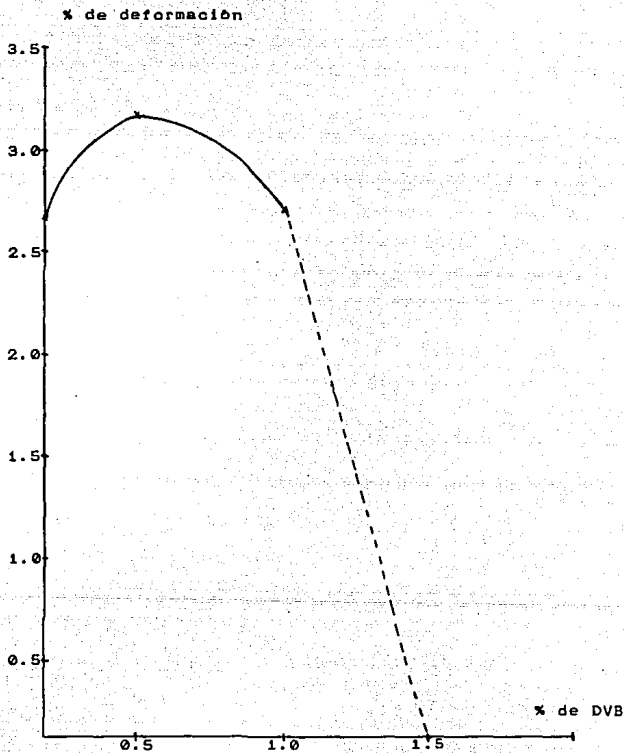
Los resultados obtenidos del módulo elástico, resistencia a la tensión y porcentaje de elongación se presentan en relación al poliestireno sin reticular. Con estos valores relativos es posible hacer un análisis más claro del comportamiento mecánico de los materiales. Las curvas para cada caso se muestran a continuación.



Gráfica (C-4.1): Efecto del grado de reticulación del PS en el módulo elástico.



Gráfica (C-4.2): Efecto del grado de reticulación del PS en la resistencia a la fractura.



Gráfica (C-4.3): Efecto de la reticulación del PS en el porcentaje de deformación.

VI. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A) SINTESIS

1. Análisis de las curvas de Conversión vs Tiempo:

Si se comparan las curvas de poliestireno sin reticular con la de PS con 0.5% de DVB, se observa una cinética semejante, con una curva sigmoideal, que indica las tres etapas comunes en los procesos de polimerización en emulsión.

En la curva de PS con 1.0% de DVB se observa desde el comienzo de la reacción una menor velocidad de polimerización que la respectiva para PS sin reticular, aunque las dos llegan a una conversión final similar.

Se observa también en la curva de PS con 1.5% de DVB una mayor velocidad de polimerización al principio de la reacción que en la de PS sin reticular, llegando las dos a conversiones finales similares.

Las curvas que presentan mayor semejanza entre sí en cuanto a su cinética, son las de PS con 1.0% y 1.5% de DVB, respectivamente.

La curva cinética que presenta el comportamiento más similar a la de PS sin reticular es la de 0.5% de DVB.

De todo esto se puede decir que conforme aumenta el porcentaje de DVB hay una disminución en la velocidad de polimerización, especialmente para los casos de PS con 1.0% y 1.5% de DVB.

B) CARACTERIZACION

1. Análisis de las curvas de Diámetro de partícula vs Conversión:

Si se comparan las cuatro gráficas juntas, se observa que el crecimiento de partícula es mayor para el

caso de PS con 1. % de DVB que para los otros tres casos.

para el caso de PS con 0.5% de DVB, no se lograron obtener diámetros de partícula a principios de la reacción. Probablemente esto se debió a un exceso de hidroquinona en las muestras. La hidroquinona no es muy soluble en agua, y un exceso y su consecuente oxidación pudieron haber formado gotas considerablemente grandes como para alterar los valores dados por el Coulter Counter.

Se observa que para todos los sistemas el crecimiento de las partículas es constante conforme avanza la reacción.

2. Análisis de los datos de No. de partícula vs Conversión:

Los valores obtenidos concuerdan con la teoría de Smith y Ewart en la polimerización en emulsión. Es decir, en el intervalo I el sistema reaccionante experimenta un cambio significativo en el número de partículas: se estabiliza a un valor (que es sólo una pequeña fracción) alrededor de 0.1% de la concentración de las micelas inicialmente presentes. Los valores obtenidos experimentalmente son del orden de 10^{14} partículas por mililitro de emulsión. Estos valores concuerdan con el intervalo predicho por la teoría de Smith y Ewart: de 10^{13} a 10^{15} partículas por ml. de emulsión.

Todos estos valores indican que éstas se forman inicialmente en un periodo de nucleación corto, dentro del intervalo I.

Al obtener un número de partículas prácticamente constante y sabiendo la poca solubilidad de los dos monómeros (St-DVB) en agua, se demuestra que la nucleación es micelar.

Por otra parte, el N_p depende del tipo de emulsificante y su concentración, la velocidad de iniciación, la temperatura y el tipo de agitación y su intensidad, principalmente. Si en el trabajo presente la única variable que se manejó fue la proporción de DVB en la alimentación, siendo la mayor de 1.5% con respecto al estireno, es de esperarse que el N_p no cambie notoriamente, lo que se demuestra con los resultados.

3. Analisis térmico

Los datos obtenidos por las curvas de DSC quedan resumidos en la siguiente tabla:

MUESTRA	Intervalo I (10 C/min) transición (C)	Intervalo II (20 C/min) transiciones (C) (panel cerrado)
Poliest solo	106 (104-112) PA C1	
	104 (100-110) PA C2	338 (330-343) C2 **
	104 (100-110) PC C1	
	104 (100-110) PC C2	
PS-DVB 0.5%	106 (101-111) PA C1	220 (210-221) C2 *
	108 (102-112) PA C2	315 (300-330) C2 **
PS-DVB 1.0%	105 (100-112) PA C1	215 (205-220) C2 *
	104 (100-112) PA C2	305 (300-330) C2 **
PS-DVB 1.5%	105 (100-112) PA C1	215 (200-220) C2 *
	107 (102-115) PC C1	300 (285-307) C2 *
	107 (102-112) PC C2	343 (331-350) C2 **

Tabla (3-1): Transiciones térmicas encontradas en las curvas de DSC. PA = panel abierto; PC = panel cerrado; C1 = curva No. 1; C2 = curva No. 2; * Transición vítrea; ** Temperatura del inicio de la fusión o ablandamiento.

3.1 Poliestireno sin reticular (gráficas G-1 y G-2):

A panel abierto se observa en la curva C1 un intervalo de transición de 104 a 112 C. con una $T_g = 106$ C. y en la curva C2 se observa un ligero corrimiento dando una $T_g = 104$ C. dentro de un intervalo de 100 a 110 C. Este corrimiento es debido probablemente al acomodado de la muestra. Esta transición vítrea corresponde a la T_g reportada para el poliestireno. Aparte de esta transición no se observa ninguna otra en este intervalo, lo que indica que la muestra está libre de cualquier residuo de solvente o impureza. Además se observa en la curva C2 una transición a 338 C. Esto supone un posible reblandecimiento del polímero debido a la alta temperatura, en el que no se llega a la degradación.

Al analizar la dos curvas a panel cerrado, se observa una transición vítrea idéntica a las anteriores, es decir, de 104 C. El hecho de obtener estos mismos datos utilizando una segunda muestra a panel cerrado indica reproducibilidad en los datos obtenidos.

3.2 Poliestireno con 0.5% de DVB (gráfica G-3):

En la curva C1 se observa una transición a 106 C, y en la curva C2, a 108 C. Esta pequeña diferencia sugiere un reacomodo de la muestra. Además, el hecho de encontrar una transición a esta temperatura, indica que la muestra posee una parte no reticulada, correspondiente al homopolímero de estireno. Comparando estos valores con los de las curva anteriores, encontramos un ligero corrimiento de aproximadamente 2 C. hacia la derecha. Esto es atribuible nuevamente a un reacomodo de la muestra, ya que el corrimiento es muy pequeño.

Posteriormente, en la misma curva C2, se observa claramente la influencia del DVB en la reticulación, y por tanto, en el comportamiento térmico del material. Se observa una transición a 220 C. y un ablandamiento a 315 C. Se deduce que estas transiciones corresponden al sistema poli(estireno-DVB).

En este sistema tampoco se observa degradación.

3.3 Poliestireno con 1.0% de DVB (gráfica G-4):

Aquí también se observa un cierto reacomodo de la muestra, encontrándose para la curva C1 una Tg de 105 C. y para la curva C2, de 104 C. Esta transición indica que también existe homopolímero no reticulado. Posteriormente, en esta última curva, se obtienen otras dos temperaturas: una a 216 C (probable transición del copolímero de estireno-DVB), y otra a 307 C. (temperatura de inicio del ablandamiento). Se observa un ligero corrimiento de las temperaturas hacia la izquierda, si comparamos esta curva con la de poliestireno con 0.5% de DVB. Esto nos indica la presencia de una mayor cantidad de DVB en la muestra.

3.4. Poliestireno con 1.5% de DVB (gráfica G-5):

Se analizaron dos muestras: A) Panel cerrado con dos corridas hasta 130 C. y B) Panel abierto hasta 130 C., y panel cerrado hasta 400 C.

Las dos curvas de la muestra A dan una T_g a 107 C. Esto indica una buena reproducibilidad de datos. Se observa un cierto corrimiento en la T_g del poliestireno, como sucede en las curvas anteriores.

La muestra B da una T_g a 105 C., lo que indica que el hecho de hacer las corridas a panel abierto o cerrado tiene un efecto mínimo en los resultados. Posteriormente esta curva presenta tres temperaturas: la primera a 215 C, la segunda a 300 C, y la tercera a 345 C. Es interesante notar la aparición de esta última temperatura, que no aparece a menores porcentajes de DVB.

En general, se puede afirmar del análisis térmico que:

-Para el intervalo de temperaturas de -20 a 130 C: El hecho de usar mayor porcentaje de DVB en los polímeros, prácticamente no tiene influencia alguna en la primera transición vítrea, correspondiente a la de poliestireno, ya que todos los valores de T_g para los cuatro sistemas (poliestireno, PS-DVB 0.5%, PS-DVB 1.0% y PS-DVB 1.5%) quedan dentro de un mismo intervalo de temperaturas.

-Para el intervalo de temperaturas de 130 a 400 C: Se observan una temperatura de ablandamiento para poliestireno sin reticular y dos temperaturas para los sistemas PS-DVB 0.5% y PS-DVB 1.0%, correspondiendo la primera a la transición vítrea del polímero de estireno-DVB, y la segunda a su temperatura de inicio del ablandamiento.

Para el sistema PS-DVB 1.5%, se observan dos transiciones vítreas (a 215 y 300 C.), y la aparición de una temperatura que marca el inicio del ablandamiento (a 345 C.). Esto indica la presencia de cantidades mayores de DVB, que influyen desfavorablemente en el comportamiento térmico y mecánico del sistema, como se puede corroborar en los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas.

Estas curvas muestran además que la temperatura de inicio del ablandamiento disminuye gradualmente con el aumento del porcentaje de DVB. Esto indica que hay un porcentaje óptimo de DVB que da el valor máximo para esta temperatura, correspondiente al sistema PS-DVB 0.5%.

Se observa además que conforme aumenta el porcentaje de DVB, se da un corrimiento de la Tg hacia la izquierda para el polímero de estireno-DVB. Por tanto, la Tg más alta corresponde de nuevo a la del sistema PS-DVB 0.5%. De esto también se concluye que el material que proporciona el mejor comportamiento térmico es el del sistema PS-DVB 0.5%, apoyando así los datos obtenidos en las pruebas mecánicas.

4. Porcentaje de reticulación:

Se observa una secuencia lógica de los valores del porcentaje de reticulación con las proporciones de DVB en la alimentación. Es decir, a medida que aumenta la proporción de DVB en cada sistema, aumenta también el porcentaje de reticulación. Sin embargo, estos valores son muy altos en relación a la proporción de DVB.

Tomando en consideración los estudios previos que se han hecho sobre el mecanismo de polimerización (13), referente a la estructura de entrecruzamiento del poli(estireno-DVB), la explicación a obtener valores tan altos de reticulación sería:

-Teóricamente se esperaría obtener una gran proporción de cadenas lineales extraídas por el solvente mediante la técnica usada (extracción con Soxhlet). Sin embargo, varias de estas cadenas lineales que no alcanzaron a reticularse, quedaron enmarañadas entre las redes del polímero reticulado, impidiéndose así su completa extracción.

Este método de caracterización, por tanto, es útil para dar una cierta aproximación del porcentaje de reticulación real, dando valores lógicos pero no exactos.

Entre las limitaciones experimentales de este método encontramos:

El tiempo de extracción es por lo general largo.

Puede ir desde 48 hrs. hasta un mes por cada extracción.

La determinación experimental del tiempo de extracción se alcanza a través de varios ensayos.

La elección del solvente óptimo se hace también a través de varios ensayos, después de haber considerado los parámetros de solubilidad reportados (15).

La determinación cuantitativa de las partes reticulada y no reticulada requiere la evaporación completa del solvente, lo cual retarda la obtención de los resultados.

5. Pruebas mecánicas:

Con los datos de la tabla (4-1) del cap. V se construyen las gráficas (C-4.1, C-4.2 y C-4.3), en las que se observa que para el caso del poliestireno con 0.5% de DVB en la alimentación, la resistencia a la tensión y el módulo elástico aumentan de una manera notoria con respecto al poliestireno sin reticular. Esto indica que el hecho de reticular al poliestireno hasta este porcentaje tiene un efecto favorable en sus propiedades mecánicas, debido a que el doble grupo vinílico del DVB une cada molécula lineal de poliestireno, aumentando el número de enlaces, provocando una mayor resistencia a la acción de fuerzas externas, asemejando una vulcanización (como en los hules). Sin embargo, a concentraciones mayores al 0.5% de DVB en la alimentación, las propiedades mecánicas comienzan a decaer. Por ejemplo, para PS con 1.0% de DVB, se nota un decremento en la resistencia a la tensión y en el módulo elástico con respecto a los valores de PS con 0.5% de DVB. Esto sugiere que el aumento en la reticulación, aunque genera un mayor número de uniones entre las partículas, disminuye tanto la resistencia a la tensión en la fractura, el porcentaje de deformación y el módulo elástico. Este hecho puede compararse con lo que ocurre al vulcanizar un hule en exceso. Por tanto, el grado de reticulación óptimo corresponde al sistema PS-DVB 0.5%. Concentraciones de DVB en la alimentación mayores de 0.5% tienen un efecto negativo en las propiedades mecánicas.

Considerando estos resultados, es de esperarse una resistencia y un módulo todavía menor para el sistema PS-DVB 1.5%, ya que el número de entrecruzamientos aumenta, disminuyendo todavía más la movilidad y

flexibilidad del material.

De este sistema (PS-DVB 1.5%) no se logró obtener ninguna medida de sus propiedades mecánicas, ya que el material producto del moldeo resultó ser muy frágil y quebradizo.

En general, los valores de resistencia a la tensión y módulo elástico obtenidos para las muestras, indican que al incrementar la reticulación del poliestireno tiene un efecto favorable hasta cierto punto, en el que se obtienen las mejores propiedades mecánicas. Este punto óptimo corresponde al sistema del poliestireno con 0.5% de DVB en la alimentación.

VII. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

Esta tesis, como ya se explica, está encauzada al estudio y obtención de un polímero reticulado, con el fin de obtener mejores propiedades térmicas y mecánicas que las del homopolímero. Junto con esto se ha desarrollado una técnica de caracterización a nivel laboratorio del comportamiento mecánico del material: el moldeo con presión y temperatura para medir posteriormente la resistencia al esfuerzo de tensión y el porcentaje de elongación.

Este material se utilizará como semilla para la obtención de redes parcial y totalmente interpenetradas. El objetivo es que el copolímero de estireno-divinilbenceno sirva de base para poder polimerizar uno o más monómeros en las redes de esta semilla, con el fin de poder optimizar su comportamiento mecánico, logrando un producto que mejore las propiedades de cualquier material hecho a base del alguno de los monómeros componentes del polímero interpenetrado.

Con el desarrollo de esta técnica para el moldeo de materiales poliméricos a nivel laboratorio se espera contar con una herramienta adecuada para la caracterización de los materiales reticulados.

VIII. BIBLIOGRAFIA

- (1) H.R. Shew, M.S. El-Aasser, and J. W. Vander Hoff. Grad Res. Progr. Repts., Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, 26,6 (1986).
- (2) Reitz, U.; Obrecht W.; Funke, W. Faser Forsch Textiltech. 28 (5) 187-92 (1977).
- (3) Kaat, H.; Funke, W. Makrom. Chem. 180 (5) 1335-8 (1979).
- (4) Klingsberg, A. et al. editors. Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Third Ed. New York. John Wiley and Sons, Inc. 18 731-32 (1982).
- (5) Boardman, N. K. and Partridge, S.M. (National Research Development Co.). British 871, 541. Appl. May 20, 1956.
- (6) Mizutani, Y. T. and Akiyama, S. (Tokuyama Soda Co. Ltd.). Japan. 3592 ('63) Apr. 17, Appl. Sept. 3, 1960, 3 pp.
- (7) Virasoro, E.; Capeletti, R.; y Varniackas, H. Rev. Fac. Quim., Univ. Nacl. Litoral. Santa Fe, Arg. 31 5-21 (1962).
- (8) Wiley, R. H. and Giovanni, D. J. Polymer Sci., Pt.A. 3 (5) 1959-67 (1965).
- (9) Wiley, R. H.; Rao, S. P.; Jin, J. and Kim, K. J. Macromol. Sci. Chem. 4 (7), 1453-62 (1970).
- (10) Hild, G.; Okasha, R. Makromol. chem. 186 (1), 93-110 (1985).
- (11) Mikos, A. G.; Tackoudis, C. G. and Peppas, N. A. Macromolecules. 19 (8) 2194-82, (1986).
- (12) Mikos, A. G.; Tackoudis, C. G. and Peppas, N.A. Polymer. 28 (6) 998-1004 (1987).
- (13) Ambler, M.R.; McIntyre J. Appl. Polym. Sci. 21 (8), 2269-82 (1977).
- (14) Malinsky J.; Klaban J. and Dusck K. J. Macromol. Sci. Chem. A5 1071 (1971).
- (15) Errede L.A. Macromolecules. 19 (6), 1522-25 (1986).
- (16) Errede L.A. Macromolecules. 19 (6), 1525-28 (1986).
- (17) Erman B.; Baysal B., Macromolecules 18 (9), 1696-700 (1985).
- (18) Billmeyer W.F., Ciencia de los polimeros Ed. Revertè. p. 285-307 (1978).

- (19) Rodríguez, F. Principios de Sistemas de Polímeros. Segunda ed. El Manual Moderno México, D.F. p. 63-107 (1981).
- (20) Odian, G. Principles of polymerization. 2nd. Edition. New York. John Wiley and Sons, Inc. p. 423-507 (1981).
- (21) Billmeyer W.F., Ciencia de los polímeros Ed. Reverte. p. 335-44 (1978).
- (22) Cruz, E. A. Polimerización en Emulsión. Div. Est. Posg. Fac. Quím. UNAM (Apuntes).
- (23) Blackley, D.C. Emulsion Polymerisation. Theory and Practice. Great Britain L.T.D. Great Yarmouth 301-08 (1975).
- (24) Op. cit. p. 156-66.
- (25) Op. cit. p. 329-69.
- (26) Fitch, R.M. and Tsai, H. Polymer Colloids. Pergamon, N.Y. p. 73 (1971).
- (27) Smith, W.V. and Ewart, R.H. J. of Chem. Phys. 15 (6) 592-99 (1948).
- (28) Rabek, J. F. Experimental Methods in Polymer Chemistry. First Ed. John Wiley and Sons. p. 556-571 (1980).
- (29) Rodríguez, F. Principios de Sistemas de Polímeros. 2a. ed. El Manual Moderno. México, D.F. p. 41 (1981).
- (30) Coulter Counter Product Reference Manual F1, U.S.A. (1984).
- (31) Mark, H. F.; Gaylord, N. G. and Bikales, N. M. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. U.S.A. John Wiley and Sons, Inc. 2 p. 609-12 (1965).
- (32) Paul D.R. and Sperling L.H. editors. Multi-component Polymer Materials. Cap 12. p. 195-209. Am. Chem. Soc. Washington, D.C., (1986).
- (33) Fitzgerald, R.W. Mecánica de Materiales. 1a. ed. Fondo Educativo Interamericano. México, D.F. p. 1-39 (1984).
- (34) ASTM ed. Annual Book of ASTM Standards. 35 D-1708-79 p. 569-73 New York (1979).
- (35) Mark H.F. et al Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 3 John Wiley and Sons, Inc. p. 801-59 (1965).

(36) Zbigniew, D.J. Naturaleza y propiedades de los materiales para ingeniería. 2a. ed. Interamericana. México, D.F. p. 197-202 (1979).

(37) Ref. (29) p. 233-240.