

180



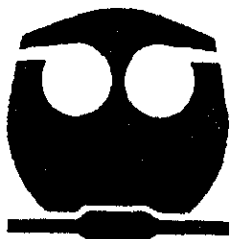
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE MEZCLAS DE POLÍMEROS ACRÍLICOS QUE PRESENTAN SEPARACIÓN CONTROLADA DE FASES

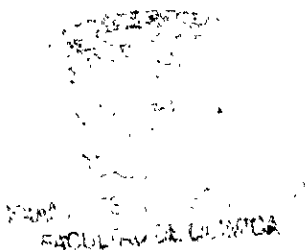
11/04/01

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
JULIO ENRIQUE REYES SÁENZ



MÉXICO, D. F.

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

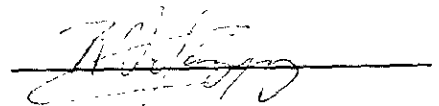
Jurado asignado:

Presidente	Prof. Carlos Guzmán de las Casas.
Vocal	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
Secretario	Prof. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo.
1er. Suplente	Prof. Minerva Estela Tellez Ortiz.
2do. Suplente	Prof. Jose Guadalupe Perez Ramirez.

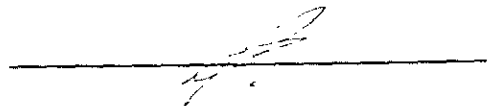
Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Física.

Nombre del asesor: Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo.



Nombre del sustentante: Julio Enrique Reyes Sáenz.



A mis padres, Irma y Héctor, que nos han apoyado a mis hermanos y a mi desde siempre incondicionalmente, brindándonos su confianza y cariño en todo momento, y viendo por nosotros antes que ellos mismos .

A Víctor, Daniel y Hugo, mis hermanos, con quienes he convivido infinidad de experiencias, aprendiendo de cada uno de ellos, sus logros y fracasos, pero ante todo el saber que siempre podré contar con ellos.

Y a toda mi familia, que me han enseñado el significado de la unión y la humildad.

*Por todo esto y mucho más, mil gracias.
Quique.*

Agradecimientos.

Agradezco al Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo quien evaluó y enriqueció con sus conocimientos mi trabajo de tesis, además de brindarme su amistad a lo largo de estos años.

Al Dr. Lauro Bucio Galindo, por haberme brindado un espacio de trabajo en el Instituto de Física, así como su apoyo en los métodos de análisis térmicos; al M. en C. José Ocotlán Flores Flores, por su colaboración en la realización del análisis térmico; al Dr. Alfredo Maciel por la realización de las pruebas mecánicas; y al M. en C. Jaime F. García, por su apoyo en las pruebas tanto mecánicas como térmicas.

A todos mis compañeros de la Facultad de Química con quienes pase momentos muy agradables; a mis compañeros del Instituto de Física que me apoyaron durante la realización de este trabajo, y a todas aquellas personas que no mencione anteriormente y de una manera indirecta me brindaron su apoyo.

Por último, a mi Universidad, máxima casa de estudios, que fue mi segundo hogar durante el transcurso de mi formación académica.

Y un especial agradecimiento a toda mi familia, quien sin su apoyo y cariño, mi formación no hubiera sido placentera.

Índice

Introducción	1
Capítulo 1 Polímeros y polimerización	3
1.1 Polímeros	3
1.2 Reacción de polimerización	3
1.3 Copolimerización por radicales libres	4
1.4 Procesos de polimerización para reacciones de adición	5
1.4.1 Polimerización en masa	5
1.5 Sistema MMA/PMMA-TEGDMA	5
Capítulo 2 Técnicas de caracterización	7
2.1 Caracterización de polímeros	7
2.1.1 Calorimetría	7
2.1.1.1 Comportamiento térmico de los polímeros	7
2.1.1.2 Estado físico y transiciones	7
2.1.1.3 Temperatura de transición vítrea (T _g)	8
2.1.1.4 Temperatura de fusión (T _m)	8
2.1.1.5 Bases de la calorimetría	9
2.1.1.6 Factores que afectan una curva de DTA ó DSC	9
2.1.1.7 Diferencias entre DSC y DTA	10
2.1.1.8 Aplicación a polímeros	10
2.1.1.9 Análisis de termogramas (DSC)	10
2.1.2 Microscopía	12
2.1.2.1 Microscopía electrónica	13
2.1.2.1.1 Mecanismos de emisión de electrones	13
2.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	16
2.1.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	17
2.1.3 Propiedades mecánicas	19
2.1.3.1 Tipos de deformación mecánica	19
2.1.3.2 El comportamiento viscoelástico lineal de sólidos poliméricos	19
2.1.3.2.1 Prueba de tensión y compresión	19
2.1.3.2.2 Prueba de dureza	20
2.1.3.3 Cinco propiedades básicas	20
2.1.3.4 Esfuerzo	21
Capítulo 3 Método Experimental y Caracterización	23
3.1 Método Experimental	23
3.1.1.1 Equipo y material	23
3.1.2 Síntesis de los materiales	24
3.2 Caracterización de los materiales	32
3.2.1 Método de microscopía	32
3.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido por contraste topográfico	32
3.2.2 Determinación de las pruebas mecánicas de tensión y compresión	33
3.2.3 Determinación de pruebas de dureza	34
3.2.4 Análisis Térmico Diferencial	34

Capítulo 4	Resultados y Conclusiones	37
4.1	Resultados y Discusión	37
4.1.1	Análisis de resultados	37
4.1.1.2	Resultados de la síntesis de los materiales	37
4.1.1.3	Resultados de la caracterización de los materiales	38
4.1.1.3.1	Resultados de la morfología del material	38
4.1.1.3.1.1	Resultados obtenidos por medio de microscopía electrónica de barrido	38
4.1.1.3.2	Resultados de las pruebas mecánicas (Tensión y Compresión)	44
4.1.1.3.3	Resultados de las pruebas de dureza	49
4.1.1.3.4	Resultados del Análisis Térmico	51
4.2	Conclusiones	62
	Nomenclatura	63
	Bibliografía	64

Introducción.

El presente trabajo, parte de la obtención de polímeros que presenten separación de fases, y que a su vez, tengan una estructura de microdominios de composición química diferente, para lograr esto, se debe llevar a cabo una copolimerización en bloques; una mezcla de polímeros; o bien, el injerto de uno de ellos en una cadena polimérica diferente a la de este; sin embargo, es recomendable realizar la caracterización correspondiente a estos materiales, y comprobar la presencia de más de una fase. Por lo que se debe llevar a cabo un estudio que compruebe que se cuenta con estos microdominios. Para ello, se sabe de dos características de inspección directa con las que debe cumplir este tipo de materiales: la primera, es que si aparecen zonas de tonalidad diferente después de la polimerización, se puede pensar en la presencia de dos o más fases existentes, y esto, se deberá corroborar por medio de pruebas que detecten diferencias en los índices de refracción de la muestra que se piensa no es homogénea; el segundo aspecto, esta relacionado con el efecto que tiene la temperatura de transición vítrea (T_g) al realizar una copolimerización, ya que se sabe que a un polímero, le corresponde una T_g particular; mientras que un copolímero, si es homogéneo, seguirá presentando una sola T_g , caso contrario con el material que presenta una separación de fases, ya que en este, se observarán tantas T_g 's como polímeros contenga, y se obtiene de la prueba de análisis térmico, el cual nos proporcionará incluso aquellos fenómenos físicos o químicos que se lleven a cabo en determinado polímero, con el objeto de tener una historia térmica del material.

En este trabajo se propone un sistema que amplíe el estudio que llevó Armeniades² en 1987, donde presenta una polimerización entre un par de metacrilatos, que se genera de una cinética a alta rapidez, promovida por una amina³⁸, dando origen a una separación de fases. Por lo que se elige el par: metacrilato de metilo (MMA), con su respectivo polímero (PMMA), en conjunto con el dimetacrilato de trietilen glicol (TEGDMA); a grandes rasgos, el par MMA-PMMA (jarabe), servirá como un medio donde el TEGDMA sea inmisible, de esta forma se dará una segregación del material al momento de polimerizar.

Sabiendo que el sistema propuesto puede generar separación de fases^{2,3}, se busca el mejor método de polimerización, con el que se obtenga un polímero terminal más puro (con la presencia del monómero que no reaccione), con la finalidad de evitar algún medio que modifique las propiedades del material, por la adición de un compatibilizante, plastificante ó cualquier otra carga que afecte estas. Y es la razón principal, por la que se decide utilizar una polimerización en masa, de ahí, que se tome únicamente el iniciador (peróxido de benzoilo PB), la amina y los monómeros respectivos.

El realizar la síntesis de los materiales, utilizando únicamente el iniciador (PB), tiene el inconveniente de que llega a tardar alrededor de 8 horas ó más, caso contrario al adicionar la amina, que disminuye el tiempo de reacción a minutos⁷.

Las ventajas y desventajas que podría traer la amina, son: materiales con poca transparencia, lo cual hace al polímero poco atractivo a la vista, esto implicaría una disminución de su mercado; al ser la reacción tan violenta (rápida), se plantea que de inmediato se da una separación de fases².

Por lo anterior, se plantean los siguientes objetivos:

-Obtener un barrido de concentraciones, (esto es un amplio espectro de concentraciones para ambos monómeros) de las reacciones entre ambos monómeros (MMA-TEGDMA), con la presencia de separación de fases.

-Se corroborará por varios métodos de análisis, la separación de fases, y se caracterizará el material, teniendo presente la comparación entre las reacciones de polimerización vía convencional (en ausencia de amina), contra aquellas que se dan por medio de una reacción rápida (con amina).

-De aquí, que se ocupe microscopía electrónica de barrido (MEB), para conocer la topología del material y tratar de identificar los microdominios formados; análisis mecánico: como son pruebas de dureza, compresión y tensión, estas pruebas indicarán que tanto esta variando el nuevo material contra uno convencional; calorimetría diferencial de barrido (DSC), para detectar las transiciones térmicas más importantes; análisis termogravimétrico (TGA), el cual indica que tipo de transición detectada por DSC, sufre una pérdida de masa. Todas estas técnicas, darán un primer estudio de estos materiales.

Capítulo 1.

1. Polímeros y polimerización.

1.1 Polímeros.

Los polímeros, son moléculas de cadenas largas generadas por la unión química secuencial de moléculas simples, y pueden ser de origen sintético o natural. Los polímeros son de los materiales más comunes, ellos incluyen muchos materiales esenciales como son, películas para empacar los alimentos que ingerimos, las fibras que hacen la ropa que vestimos, las llantas de camiones y automóviles, y muchos artículos plásticos que se usan en la vida diaria.

Una de las clasificaciones de los polímeros, es en base a las industrias que los producen, esto es¹⁵:

Hules, Plásticos, Fibras, Recubrimientos, Adhesivos.

Otra clasificación que se tiene acerca de estos materiales es por su procedencia, es decir: a) su origen: naturales (celulosa), modificados (nitrocelulosa) y sintéticos (PMMA); ó por b) su mecanismo de reacción: por adición (policloruro de vinilo) o por condensación (reacción directa: nylon; condensación interfacial: poliuretanos); así como por c) su tipo de estructura: ya sean lineales (poliestireno), ramificados (polietileno de baja densidad), entrecruzados (polidimetacrilato de trietilenglicol) ó reticulados; finalmente se toma en cuenta d) su comportamiento térmico: esto es que sean termofijos (baquelita) ó termoplásticos (polimetacrilato de metilo).^{1,15}

1.2 Reacción de polimerización.

Los procesos de polimerización fueron divididos por Carothers y Flory en dos grupos, polimerización por condensación y por adición. Para los polímeros por condensación (o reacción en pasos), la reacción ocurre entre dos moléculas polifuncionales que producen una de mayor tamaño, con la posible eliminación de una molécula pequeña, por ejemplo, agua. Esta reacción se puede dividir en polimerización por reacción directa y por condensación interfacial. Los polímeros por adición (o reacción en cadena) son formados por una reacción consecutiva, en la cual la cadena que se transporta puede ser un ion o una sustancia reactiva con un electrón desapareado llamado radical libre¹⁴.

Por lo que algunas de las características distintivas de ambos mecanismos se presentan en la tabla 1:


Polimerización en cadena	Polimerización en pasos
<ul style="list-style-type: none"> -La reacción se da por la adición de una unidad molecular al centro activo de la cadena del polímero. -La concentración del monómero decrece uniformemente durante el progreso de la reacción. -Inmediatamente se forman polímeros con alto peso molecular. 	<ul style="list-style-type: none"> -Cualquiera de las dos especies moleculares son potencialmente reactivas. -La disminución del monómero ocurre después de haber dado inicio la reacción. -El peso molecular se incrementa lentamente con el progreso de la reacción. Un alto grado de conversión es requerido para obtener un alto peso molecular.

Tabla 1 Características principales de los dos mecanismos de polimerización²⁶.

La polimerización por adición, puede subdividirse dependiendo de la entidad química que inicie la reacción, dentro de las categorías de radicales libres, aniónica, catiónica y polimerización por coordinación²⁶. En la tabla 2 se presentan algunas moléculas por las que puede llevarse a cabo una polimerización por adición.

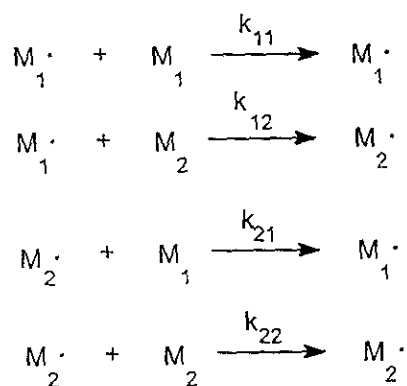
Tabla 2. Ejemplos de moléculas que pueden formar polímeros teniendo como base el grupo vinilo:

(CH₂=CH)
|

Monómero	— Molécula
Etileno	— H
Cloruro de vinilo	— Cl
Estireno	— 
Propileno	— CH ₃
Acrlonitrilo	— C≡N

1.3 Copolimerización por radicales libres¹⁵.

Si se tienen dos ó más monómeros en la composición, se puede presentar una copolimerización. En esta reacción se adicionan a la cadena en crecimiento ambos tipos de monómero, representados por M₁ y M₂. En la etapa de propagación se pueden tener algunas cadenas en crecimiento terminadas con M₁• y otras con M₂•, y así tener las siguientes reacciones de propagación:



En la primera y última reacción, se tiene que las respectivas moléculas en crecimiento, adicionan su mismo tipo de monómero. A estas reacciones se les denomina de homopropagación. Para la segunda y tercera reacción se tiene que los radicales adicionan el otro tipo de monómero, denominándose como reacciones de propagación cruzada.

1.4 Procesos de polimerización para reacciones de adición.

Algunos de ellos son¹⁴:

-Polimerización en suspensión: se refiere a una polimerización en un sistema acuoso, donde el monómero forma una fase dispersa y el iniciador es disuelto en ella.

-Polimerización en emulsión: difiere de la polimerización en suspensión en dos puntos: el primero, es que el iniciador se localiza en la fase acuosa, y el segundo, es que las partículas que se producen son más pequeñas que las que se dan en suspensión.

1.4.1 Polimerización en masa.

También llamada polimerización en bulk, el monómero, y el iniciador, son los únicos componentes. La alta viscosidad y baja conductividad térmica impiden la eliminación del calor. La eliminación de trazas del monómero que no reacciona del producto final, es complicada debido a la rapidez de difusión. Por lo mismo, es difícil la conversión de todo el monómero. Sin embargo es uno de los métodos que permite obtener polímeros con mayor pureza¹⁵.

1.5 Sistema MMA/PMMA-TEGDMA.

Para llevar a cabo una separación de fases ó la generación de microdominios, como se mencionó anteriormente, se basa en un arreglo estructural aleatorio de cada compuesto que intervenga, ó bien, de una mezcla física de los compuestos presentes, de tal forma que no se tenga una estructura homogénea, y por ende, los constituyentes de esta mezcla puedan diferenciarse uno del otro, sin poder definir una estructura homogénea¹⁹. Esto implica, que se genere una formación de pequeños dominios, que presenten diferente composición, y al mismo tiempo, se generen propiedades diferentes a las que en un inicio se tenían, si el material hubiese sido homogéneo (es decir, que presentase solo una fase); sin embargo, el realizar una mezcla física³, presenta malas propiedades mecánicas, por ello, no son muy comercializados, o bien al industrial no le son atractivos; por lo que se plantea una nueva vía para formular materiales poliméricos que presenten una separación de fases apreciable, la cual, da al polímero propiedades específicas, que son similares a las que se reportarían en el caso de que se obtuviera el material por los métodos tradicionales, con la variante de que se obtienen estos por un método más rápido.

Por ello, en el sistema acrílico (MMA/PMMA-TEGDMA) que se plantea, se puede dar una separación de fases, y para ello, se desea llevar a cabo una polimerización en masa promovida por una amina², la cual proporcionará en comparación de algún otro método de polimerización, un polímero de alta pureza (con la presencia del monómero que no reaccione) y con una cinética rápida, ya que solo están presentes los monómeros y el iniciador; este sistema, incluye un monómero de MMA (metacrilato de metilo) mezclado con su polímero (PMMA), y la adición de otro monómero (TEGDMA: dimetacrilato de trietilenglicol); Armeniades (1987)², plantea que el tener presente el PMMA en un inicio, se da con la finalidad de que se tenga una mezcla con zonas ricas de este polímero, ya que al ser este inmisible en el monómero del TEGDMA, se segregarán unos de otros^{2,7,3}, ocurriendo algo semejante entre el polímero del TEGDMA y el PMMA, lo que ayudará a separar ambos polímeros en el sistema, y favorecerá la formación de microdominios con composición química diferente², con la ventaja de que

el TEGDMA al tener dos centros de crecimiento pueda entrecruzarse, lo que modificará sustancialmente las propiedades físicas y químicas del material final.

La separación de fases controlada, se basa en una cinética de polimerización rápida, en la que, para llevar a cabo la etapa de iniciación, se promueve la descomposición de peróxidos utilizando aminas terciarias, ya que la amina al tener un par de electrones libres, reacciona con el oxígeno del peróxido más rápido³⁸, caso contrario a que se tuviera un rompimiento térmico; por lo que el ataque de la amina genera que se desplace la densidad de carga electrónica³⁸, de ahí que se rompa el enlace central del peróxido y se divida la molécula en un intermediario inestable, el cual deberá estabilizarse separándose en unidades más simples con menor energía, de aquí que se genere el radical libre que se busca del peróxido para promover la reacción de polimerización entre el MMA y el TEGDMA³⁸.

Para llevar a cabo la polimerización, la reacción debe llevarse a cabo en un medio que contenga la amina, el peróxido, el monómero del MMA con su respectivo polímero, y el TEGDMA, ya que al reaccionar el TEGDMA dentro del jarabe (mezcla del MMA-PMMA) podrá generar zonas ricas en PTEGDMA, PMMA y algunas zonas de ambos^{2,7}, además, las zonas ricas de PTEGDMA pueden dar origen a que el polímero se entrecruce.

Capítulo 2.

2. Técnicas de caracterización.

2.1 Caracterización de polímeros.

La caracterización, es una serie de pruebas que se realizan a los materiales para determinar tanto sus propiedades físicas como químicas; la caracterización, se puede dividir en dos categorías: según su estructura molecular y sus propiedades físicas¹⁸, esta clasificación puede verse en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación en la que se divide la Caracterización de polímeros.¹⁸

Estructura molecular	Propiedades físicas
Peso molecular promedio (M)	Punto de fusión cristalino (Tm) y transición vítrea (Tg)
Distribución de M	Propiedades de procesado
Cristalinidad y orientación	Solubilidad, densidad
Estructura química, configuración y conformación	Propiedades mecánicas: esfuerzo-deformación, relajación de esfuerzo, impacto, examen dinámico
Análisis elemental	Propiedades de flujo
Degradación	Pruebas eléctricas y ópticas
Espectroscopías	Permeabilidad, flamabilidad
Difracción de rayos X	
Métodos ópticos	

2.1.1 Calorimetría.

2.1.1.1 Comportamiento térmico de los polímeros.

Los polímeros pueden presentar a temperatura ambiente diferentes estados físicos dependiendo de su constitución química, estructura y peso molecular. Algunos son rígidos, otros son sólidos elásticos o líquidos muy viscosos, de modo que las propiedades que se observan son el resultado de su naturaleza química y física, por lo tanto muchas de estas pueden predecirse estudiando su estructura.

El comportamiento térmico de los polímeros constituye una de sus principales características, para polímeros cristalinos este comportamiento lo determina la temperatura de fusión (Tm), mientras que para polímeros amorfos la temperatura de transición vítrea (Tg), por lo que el comportamiento de ambos parámetros, es fundamental para su caracterización⁵.

2.1.1.2 Estado físico y transiciones.

Los polímeros se pueden encontrar en estado amorfo y parcialmente cristalino. Los polímeros amorfos pueden ser líquidos, ahulados y vítreos. Si se calientan, se reblandecen con el tiempo y se vuelven gomosos. Esto sucede en un intervalo de

temperaturas muy bien definidas. La temperatura media de este intervalo se llama temperatura de transición vítrea, T_g . A cualquier temperatura mayor a T_g , el movimiento molecular es posible y las propiedades de la estructura de la cadena enmarañada dependen únicamente de las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas; este es el estado ahulado o flujo viscoso.

2.1.1.3 Temperatura de transición vítrea (T_g)¹¹.

La T_g , es un umbral de temperaturas en la que el polímero cambia su comportamiento de flujo, y por debajo de esta, el polímero presenta propiedades similares a las de los vidrios inorgánicos (transparencia en la mayoría de los casos, dureza, fragilidad, rigidez, etc.), y por encima de ella, el polímero es un material viscoelástico que por ende es muy deformable. La T_g de un polímero, es una característica de la región amorfa (no cristalina). Desde el punto de vista molecular, se interpreta como la temperatura en la cual segmentos de la cadena del polímero adquieren suficiente energía térmica para llevar a cabo movimientos rotacionales, isoméricos y oscilaciones torsionales, que ocurren en muchos de los enlaces de la cadena principal. Por encima de la T_g , los segmentos de la cadena presentan movimientos de tipo rotacional y difusional; llamados comúnmente movimientos difusionales a pequeña escala, cuando la temperatura se eleva lo suficiente ($T_g + 100^\circ\text{C}$) las moléculas se desplazan en gran medida y el material se comporta como un líquido muy viscoso. En la tabla 2, se muestran algunos parámetros estructurales y su efecto sobre la T_g .

2.1.1.4 Temperatura de fusión (T_m).

En el caso de polímeros cristalinos ó semicristalinos, el punto de fusión constituye la transición térmica más importante. El cambio de propiedades es tan drástico como en la T_g . El punto de equilibrio de fusión cristalino, es definido como la temperatura a la cual el último cristal funde. Una cosa importante en esta temperatura es que esta sujeta a un efecto de impedimento estérico. Esto es que la T_m , depende de la historia de fundido del polímero, lo que se refleja en el % de cristalinidad y en la distribución de sus cristalitas.^{4,5,6,28,35}

Tabla 2. Factores que afectan el valor de la T_g ⁵

<i>Favorecen el incremento de T_g</i>	<i>Favorecen el decremento de T_g</i>
rigidez en la cadena incremento en la polaridad cadenas laterales voluminosas ó rígidas aumento en el peso molecular aumento en la energía cohesiva entrecruzamiento	flexibilidad en la cadena aumento en la simetría cadenas laterales flexibles adición de diluyentes ó plastificantes aumento en la tacticidad ramificaciones.

2.1.1.5 Bases de la calorimetría^{1,4}.

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una estructura a otra, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material.

La finalidad de los sistemas térmicos diferenciales es registrar la diferencia entre el cambio de entalpía que tiene lugar entre una muestra y algún material inerte de referencia cuando ambos son calentados. Estos sistemas pueden clasificarse en dos tipos: (a) Análisis Térmico Diferencial (DTA clásico y "Boersma"); y (b) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), que se muestran en la parte inferior.

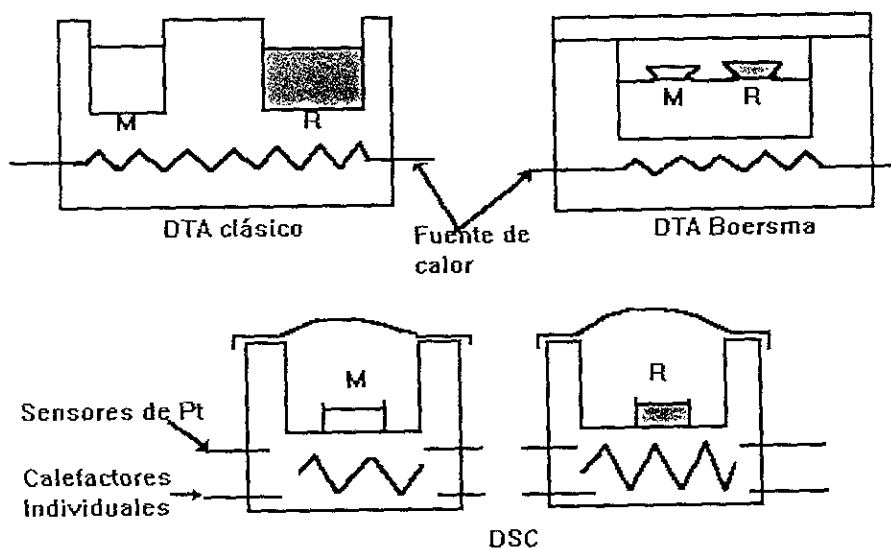


Figura 1. Esquema de los diferentes calorímetros^{1,4}.
M=Muestra. R=Referencia

2.1.1.6 Factores que afectan una curva de DTA o DSC^{1,4,11}.

En estos métodos se tiene una temperatura o flujo de calor (según sea el caso) dinámica, teniendo un gran número de factores que pueden afectar los resultados experimentales. Siendo estos, las condiciones de operación, es decir, rapidez de calentamiento ó atmósferas inertes, la posición de los picos con respecto al eje de la temperatura, etc. Para estudios cuantitativos, el área encerrada por los picos que estos presenten es de gran interés. Cuando el análisis es usado para determinar medidas específicas de calor, la desviación de la línea base es importante y cualquier condición de tamaño de partícula de muestra y diluyente, simetría del sistema, empaque de la muestra, etc., se tomarán en cuenta, para que los resultados obtenidos sean reproducibles.

Las curvas generadas por estos métodos dependen de dos tipos de variables:
1) factores instrumentales y 2) características de la muestra, las cuales incluyen:

Factores instrumentales.

- A. Atmósferas inertes.
- B. Material del portamuestras.
- C. Geometría de la muestra.
- D. Tamaño de la cama
- E. Juntas del termopar.
- F. Rapidez de calentamiento.
- G. Rapidez y respuesta del instrumento receptor.

Características de la muestra.

- A. Tamaño de partícula.
- B. Conductividad térmica.
- C. Capacidad calorífica.
- D. Densidad de compactamiento.
- E. Cantidad de muestra.
- F. Efecto del diluyente.
- G. Grado de cristalinidad.

2.1.1.7 Diferencias entre DSC y DTA^{1,4,11}.

En DTA, se detecta la diferencia de temperaturas entre la muestra y la del material, mientras que en DSC tanto la muestra como el material de referencia se mantienen isotérmicos mediante el uso de calentadores individuales. Dependiendo del fabricante se tiene que un pico detectado en un DSC será endotérmico cuando este localizado por arriba de la línea base, y exotérmico en caso contrario (Perkin Elmer); mientras que para un DTA el análisis será en sentido inverso, exotérmico arriba de la línea base y endotérmico en caso contrario; otro aspecto que los hace diferentes es que mientras en DSC se alcanzan temperaturas de hasta 500°C, en DTA se pueden tener temperaturas mucho más elevadas (cercasas a los 1600°C).

La diferencia fundamental entre los sistemas DTA y DSC estriba en que en esta última técnica, la muestra y la referencia son calentadas individualmente.

2.1.1.8 Aplicación a polímeros^{1,4,11}.

Estas dos técnicas son usadas para determinar temperaturas de transición vítrea, puntos de fusión, grado de cristalinidad, calor de fusión y cristalización, temperaturas de descomposición, y otros numerosos parámetros.

El instrumento puede ser utilizado también para medir capacidad calorífica, emisividad térmica y pureza de muestras sólidas. Además, puede utilizarse para facilitar información sobre diagramas de fase y para proporcionar datos cinéticos. En la figura 2 se muestra la representación de un termograma para un polímero, de acuerdo con la convención de DuPont.

2.1.1.9 Análisis de termogramas (DSC)^{1,4,11}.

Las endotermas generalmente representan cambios físicos. Las endotermas agudas son indicio de reordenamientos cristalinos, fusiones y transiciones de estado sólido, cuando se trata de materiales relativamente puros. Las endotermas anchas cubren procesos que van desde una deshidratación, a comportamientos de fase que dependen de la temperatura de fusión de los polímeros.

En un termograma, el punto de iniciación de un cambio de fase o de una reacción química corresponde al punto en el cual la curva comienza a desviarse de la línea base, cuando la transición se completa, la difusión térmica restablece rápidamente

el equilibrio de la muestra, la temperatura máxima (ó mínima) indica el punto en el cual la reacción se completa.

Las exotermas angostas generalmente indican una cristalización (aumento de orden) de un sistema metaestable, bien sea un compuesto orgánico, inorgánico, polímero amorfo, un líquido subenfriado, o la liberación de la energía almacenada como resultado de esfuerzos mecánicos.

La T_g se determina tomando el punto medio en la curva medido en la extensión de la pre y postransición de la línea base, como se muestra en la figura 3.

La Tabla 3 muestra algunos aspectos que se pueden analizar a un material por medio de calorimetría¹.

Figura 2. Representación de las posibles transiciones de un polímero. Diagrama de un termograma (convención DUPONT).¹

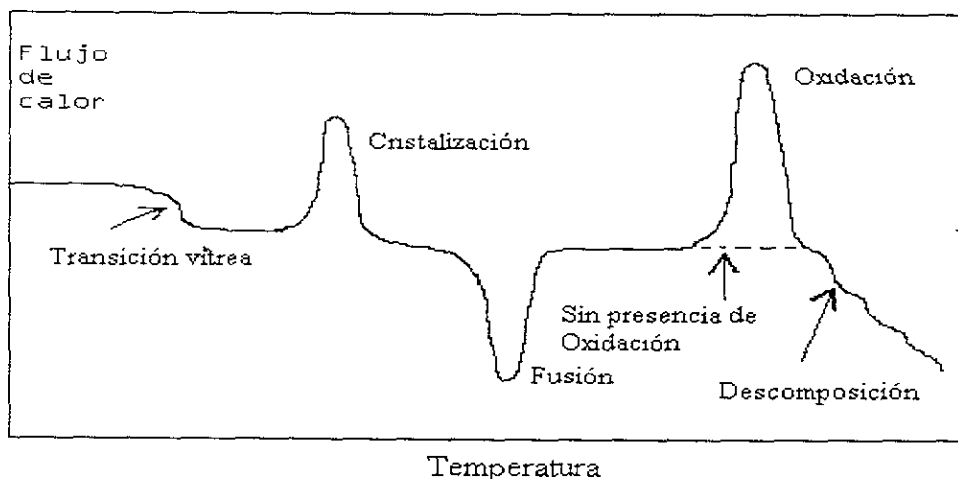


Figura 3 Esquema del comportamiento de la T_g (convención Perkin Elmer).¹

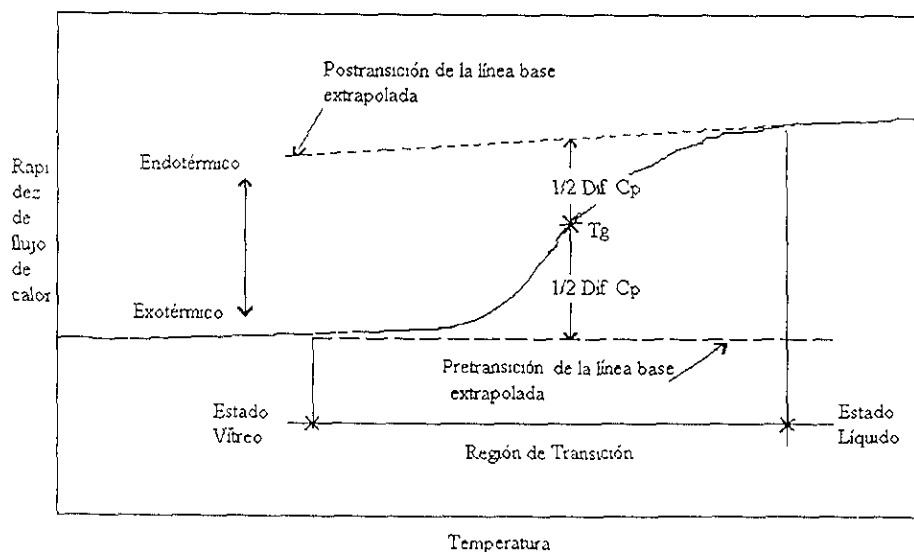


Tabla 3. Origen Fisicoquímico de los picos en la curva de DTA y DSC (convención DUPONT).¹

Fenómeno		Cambio	
		Endotérmico	Entalpía Exotérmico
Físico			
<i>Transición Cristalina</i>		X	X
<i>Fusión</i>		X	
<i>Vaporización</i>		X	
<i>Sublimación</i>		X	
<i>Adsorción</i>			X
<i>Desorción</i>		X	
<i>Absorción</i>		X	
<i>Transición del punto de Curie</i>		Cambio de la línea base, no hay picos	
<i>Transición de Cristal Líquido</i>		X	
<i>Transición de capacidad calorífica</i>		Cambio de la línea base, no hay picos	
Química			
<i>Quimisorción</i>			X
<i>Desolvación</i>		X	
<i>Deshidratación</i>		X	
<i>Descomposición</i>		X	X
<i>Degradación Oxidativa</i>			X
<i>Oxidación en atmósfera gaseosa</i>			X
<i>Reducción en atmósfera gaseosa</i>		X	
<i>Reacciones Redox</i>		X	
<i>Reacción estado sólido</i>		X	
<i>Combustión</i>			X
<i>Polimerización de Resinas</i>			X
<i>Reacciones Catalíticas</i>			X

2.1.2 Microscopía^{3,9}.

Un microscopio es un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen. En general, lo que interesa es hacer la imagen mucho más grande que el objeto, y esto se puede conseguir de diferentes formas. Los tipos de microscopías se pueden dividir en ópticas y electrónicas. La microscopía óptica y electrónica se caracterizan por tener una fuente de iluminación (luz o electrones respectivamente) que esta alejada del objeto. Por ello se debe tener un juego de lentes capaces de condensar la iluminación en un área muy pequeña, para posteriormente, la interacción que se logre entre la iluminación y la

materia que se genere, pueda ser amplificada para observar claramente la imagen, una representación de estos aparatos se muestra en la figura 5.

2.1.2.1 Microscopía electrónica^{8,9}.

La microscopía electrónica es una herramienta con la cual se puede realizar, entre otras cosas, observaciones de objetos pequeños que escapan a la resolución de la microscopía de luz o microscopía óptica (que es de aproximadamente 500 nm, que es el promedio del intervalo de longitudes de onda que tiene la luz blanca, que va de los 700 a los 400 nm).

Una aplicación de gran importancia en polímeros y en particular a este trabajo es el estudio de estructuras de microfases.

La microscopía se basa en dos puntos generales, los cuales son: una buena resolución (lo cual se obtiene de la ecuación de Rayleigh: $R=(0.61/\alpha)\lambda$ donde α es el ángulo de desviación del haz respecto al eje óptico y λ es la longitud de onda de los electrones) y como segundo punto, de un generador de iluminación (y esto se logra si se aceleran electrones a través de una diferencia de potencial, estos se desplazarán describiendo una longitud de onda según lo establece el principio de De Broglie: $p=h/v$ siendo h la constante de Planck, y v , la frecuencia de radiación luminosa. La magnitud de esta longitud de onda depende del contenido energético de la diferencia de potencial utilizada, la cual se denomina voltaje de aceleración. Esta es la razón por la cual un microscopio electrónico utiliza electrones como fuente de iluminación, y el proceso por el cual se obtienen). Existen cuatro mecanismos por los cuales se pueden extraer electrones de la superficie de un metal, en estos mecanismos es necesario vencer la función trabajo, que es la energía de interacción entre los electrones de la superficie y los núcleos atómicos del material.

2.1.2.1.1 Los mecanismos de emisión de electrones son^{3,9}:

- 1) Emisión termiónica: un calentamiento a altas temperaturas en el material proporciona la energía a los electrones para vencer la función trabajo.
- 2) Emisión de campo: Para este tipo de emisión, se coloca el material emisor en el interior de un campo eléctrico muy intenso, el cual saca los electrones de la superficie.
- 3) Emisión secundaria: la incidencia de partículas aceleradas como neutrones, protones ó electrones sobre un material, produce la emisión de electrones. La interacción inelástica entre las partículas aceleradas y los electrones del material, le proporciona a estos últimos la energía necesaria para abandonar la superficie del material.
- 4) Emisión fotoeléctrica: si se inciden fotones luminosos sobre la superficie de un metal, éste da como respuesta la emisión de electrones de su superficie. La energía que contienen los fotones excita a los electrones y los estimula a abandonar el metal (efecto fotoeléctrico).

De los mecanismos de emisión de electrones antes mencionados, se utilizan para microscopía electrónica la emisión termiónica y la de campo. La fuente de electrones de un microscopio electrónico se denomina "Cañón de electrones" y tiene que proveer una corriente en el haz lo suficientemente grande y estable. En emisión termiónica se utiliza frecuentemente tungsteno y en otras LaB₆ (Hexaboruro de Lantano). Parte de la microscopía electrónica recae en la capacidad de poder enfocar el haz electrónico y obtener la menor sección transversal, para lograrlo se utilizan bobinas electromagnéticas

las cuales interactúan con los electrones desviando su trayectoria, de manera similar como la refracción lo hace en las lentes de vidrio con la luz, con la diferencia de que la bobina lo hace por la fuerza resultante de tener una carga eléctrica en movimiento a través de un campo magnético.

Interacción electrones-materia.

Una de las diferencias más importantes que tiene la microscopía electrónica con respecto a su similar óptica, es la interacción que existe entre los electrones del haz primario y los átomos y electrones que componen a la muestra. La interacción producida se puede dividir en dos tipos:

a) **Dispersión elástica:** cuando el haz cambia de trayectoria pero no de energía. Esta interacción da como resultado que si la muestra es lo suficientemente delgada, tendremos electrones transmitidos y electrones difractados.

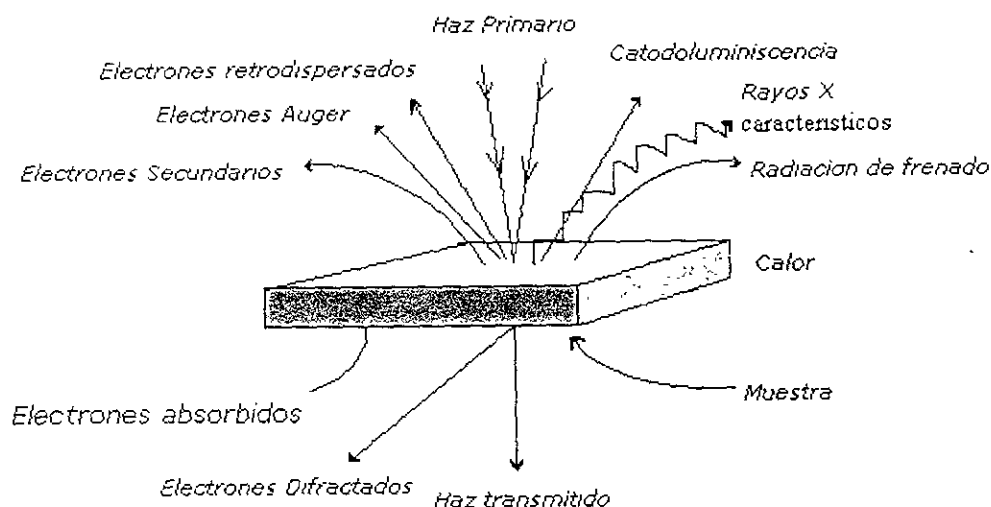


Figura 4 Interacción de la muestra con el haz de electrones

La figura 4 (de la ref. 3) muestra un esquema, de la interacción que tienen los electrones, sobre un material, al momento de analizar una muestra por medio de un microscopio.

- 1) El haz transmitido: son electrones primarios que prácticamente no encontraron interacción y que pasan relativamente fácil a través de la muestra.
- 2) Electrones difractados: son electrones que desviaron su trayectoria debido a su interacción con el arreglo estructural del sólido.
- b) **Dispersión inelástica:** El cambio de energía del haz primario da lugar a los electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X característicos, radiación electromagnética, pares electrón-hoyo, fonones, plasmones, etc.
- 3) Electrones retrodispersados: son electrones primarios que sufren una colisión con un núcleo atómico y debido a la diferencia de masas, rebotan, llevando consigo una importante información del núcleo con el que interactúan. Estos electrones tienen una energía cercana a la del haz primario.
- 4) Electrones secundarios: son aquellos sacados de enlaces débiles que se encuentran en la banda de conducción con energías de 0 a 50eV, son emitidos por la superficie del material debido a la incidencia de los electrones del haz primario.

5)Rayos X característicos: son emisiones fotónicas debidas a la formación de huecos de electrones de enlace fuerte en niveles de energía internos de los átomos de la muestra. El sólido queda en un estado excitado y ionizado. Al eliminar tal excitación, procede un decaimiento de un electrón de un orbital superior; siendo este decaimiento influenciado por el núcleo atómico, provocando que los fotones tengan una longitud de onda específica dependiendo del elemento emisor.

6)Electrón Auger: al formarse los huecos electrónicos como se menciona anteriormente, el electrón que decae puede transmitir su energía excedente a otro electrón del mismo nivel y éste último emplea tal energía para salir del átomo.

7)Radiación de frenado: es la emisión de rayos X producto de un frenado de electrones. La energía perdida por el haz durante la desaceleración es convertida en fotones de rayos X conocido como el efecto de Bremsstrahlung (radiación de rompimiento). Puesto que la pérdida de energía puede ser desde cero hasta la energía del haz, se forma un espectro de radiación anisotrópico, por lo que esta radiación no tiene una longitud de onda específica.

8)Fonones: la red de la estructura del sólido puede excitarse y vibrar a cierta frecuencia debido a la energía que le transmite el haz primario.

9)Plasmones: los materiales como los metales que poseen electrones libres deslocalizados llamados gas electrónico, pueden excitarse colectivamente para producir una oscilación cuantizada.

10)Catodoluminiscencia: se presenta en materiales como los aislantes y semiconductores. Los electrones del haz transmiten energía a los electrones de la capa de valencia del material promoviéndolos al nivel de conducción generándose pares electrón-hueco. Posteriormente se recombinan los pares y se libera el exceso de energía emitiendo fotones de longitud de onda en la región del infrarrojo, visible y ultravioleta. La dispersión elástica es más localizada que la dispersión inelástica y por lo tanto, la dispersión inelástica no contribuye mucho a las imágenes de alta resolución, pero si a los modos analíticos de espectroscopía por pérdida de energía.

Todas estas interacciones producto de la interacción electrón-muestra pueden ser usados para obtener información sobre la forma, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, propiedades eléctricas, magnéticas, etc., de la muestra. Dos productos más de la interacción que son importantes de mencionar son el calor y el desprendimiento de átomos ó moléculas de la muestra. Esta interacción tiene como consecuencia el deterioro del material, y debe controlarse a fin de tener una información verídica de la muestra.

No toda la muestra esta interactuando con el haz al mismo tiempo, solo lo hará aquella región del sólido que este recibiendo la emisión electrónica, y de ahí la importancia de definir un volumen de interacción.

Existen varias técnicas de microscopía electrónica que utilizan al menos una de las interacciones antes mencionadas para obtener información de la muestra. De estas técnicas se destacan por su mayor aplicación la microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de tunelaje, microscopía electrónica de emisión y la microscopía de fuerza atómica.^{3,16,9}

2.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido se emplea para la observación y caracterización de superficies. Para formar imágenes en esta técnica de la microscopía electrónica se utilizan los electrones retrodispersados y secundarios, aunque alternativamente, se pueden emplear aquellas radiaciones que están por encima de la muestra. El aprovechamiento de estas últimas radiaciones, proporciona información adicional de la muestra, tanto estructural como de composición química.

El principio básico de un MEB es barrer la superficie de una muestra con un haz de electrones finamente enfocado. Una imagen se forma al barrer un tubo de rayos catódicos en sincronía con el haz electrónico y modulando la brillantez en el tubo con señales de la excitación del haz. De esta forma, una imagen se construye punto por punto mostrando las variaciones de eficiencia en la generación y recolección de la radiación seleccionada en diferentes puntos de la muestra. El MEB permite examinar sólidos rugosos con un mínimo de preparación previa. Usando diferentes condiciones y muestras es posible obtener de un sólido, imágenes que muestran la topografía de la superficie, composición atómica promedio, distribución de potencial superficial, dominios magnéticos, orientación y defectos cristalinos.

En las imágenes del MEB se puede tener diferentes tipos de contraste, el topográfico, el contraste Z, de patrón de electrones canalizados y de voltaje.

-Contraste topográfico.

La capacidad de la imagen de electrones secundarios para mostrar la topografía de la superficie de una muestra rugosa, es una de las características más impresionantes de la técnica. El contraste topográfico se forma por variaciones en el ángulo de incidencia del haz primario, variaciones de punto a punto en la eficiencia en el que los electrones son recolectados y de los efectos de penetración en bordes agudos. Para una muestra que tiene superficie casi lisa es posible ver contraste topográfico más claramente utilizando una imagen formada con electrones retrodispersados. En esta imagen se pueden acentuar el contraste topográfico si se inclina un poco el detector con respecto a la superficie de la muestra. Si se utiliza un par de diodos semiconductores como detectores por encima de la muestra en ambos lados del haz incidente, puede obtenerse contraste Z (contraste de composición) desplegando en la imagen la suma de señales de ambos detectores, mientras que el contraste topográfico se obtiene desplegando la imagen de la diferencia. El contraste topográfico en muestras de baja densidad puede mejorarse depositando sobre su superficie una capa muy delgada de un metal pesado, como aluminio, oro u oro-paladio.

-Contraste Z

El contraste Z (contraste composicional) se utilizó primeramente como una extensión de la técnica de microanálisis. La muestra se pule y se coloca perpendicular al haz primario, de esta forma se facilita el cálculo de la absorción de rayos X y las correcciones en la fluorescencia de rayos X secundarios. La corriente de electrones retrodispersados se incrementa monotónicamente con el número atómico promedio (Z) de la muestra, de este modo el término contraste Z es correcto, es decir, regiones de la muestra de mayor Z aparecerán más brillantes en la imagen, y aquellas de menor Z se verán más oscuras.

La profundidad desde la cual los electrones retrodispersados escapan hacia el detector con un ángulo grande es casi la mitad de la profundidad de penetración de los electrones. Es posible realizar análisis químicos si la muestra es un sistema binario, por ejemplo un par de difusión.

Si la muestra se inclina, se puede obtener contraste Z en imágenes de electrones retrodispersados si el detector esta en una posición apropiada con respecto a la superficie de la muestra. La dependencia monótonica de la señal detectada de electrones retrodispersados en el promedio Z de la muestra, podría no ser estable por mucho tiempo, por lo que la posición de la muestra y el detector deben ajustarse para tener una buena imagen.

-Contraste de patrón de electrones canalizados (CPEC)³.

El contraste de patrón de electrones canalizados (CPEC) aparece si la muestra es un monocristal y sobre una gran región del mismo se emplea el modo habitual de barrido del haz (CPEC de gran área) o sobre una región más pequeña del cristal, meciendo el haz alrededor de cierto punto (CPEC de área selecta). La probabilidad de que se presente una retrodispersión depende el ángulo entre los electrones incidentes y los planos de la red cristalina. Esto puede generar líneas y bandas de contraste tanto en imágenes de electrones secundarios como de retrodispersados.

Este tipo de contraste puede utilizarse para determinar la orientación cristalográfica local, mostrar variaciones en la estructura cristalina (por ejemplo causadas por bombardeo iónico) o para producir imágenes de defectos cristalinos en una muestra sólida por medio de imágenes de baja pérdida electrónica.

-Contraste de voltaje.

Si existe una pequeña diferencia en potencial entre regiones cercanas en la superficie de la muestra, las regiones más negativas aparecerán más brillante en la imagen de electrones secundarios, a esto se le llama contraste de voltaje, este tipo de contraste puede ser empleado para mostrar una unión p-n de polarización inversa, una discontinuidad adecuadamente polarizada en un conductor metálico o la distribución de voltaje en la superficie de un cristal oscilante de cuarzo. El contraste de voltaje puede producir imágenes artificiales o distorsiones, si la muestra no es conductora y se carga bajo la incidencia del haz.

2.1.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

El microscopio electrónico de transmisión, fue el primero que se desarrollo de entre todos los tipos de microscopios electrónicos que existen actualmente, en él se emplean los electrones que se trasmiten por la sección transversal de la muestra. Esto incluye dispersión elástica, dispersión de Bragg y los eventos de difracción, refracción y dispersión inelástica. Por lo anterior está técnica permite observar el interior de las muestras y analizar su morfología, distribución de fase de composición (microestructura) y para el caso de materiales cristalinos, su estructura cristalina.

El microscopio electrónico de barrido se diferencia del microscopio de transmisión en que obtiene una imagen barriendo una estampa metálica con un haz electrónico enfocado en forma de impacto de haz y registrando la intensidad de los electrones expulsados y dispersados por el haz.

Puede hacerse una analogía entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico en cuanto a su sistema óptico fundamental. La discrepancia esencial es la fuente de iluminación y el tipo de lentes que utilizan cada uno de estos equipos. Por lo que la capacidad que tiene un instrumento de distinguir un punto de otro es su resolución.^{3,9,16}

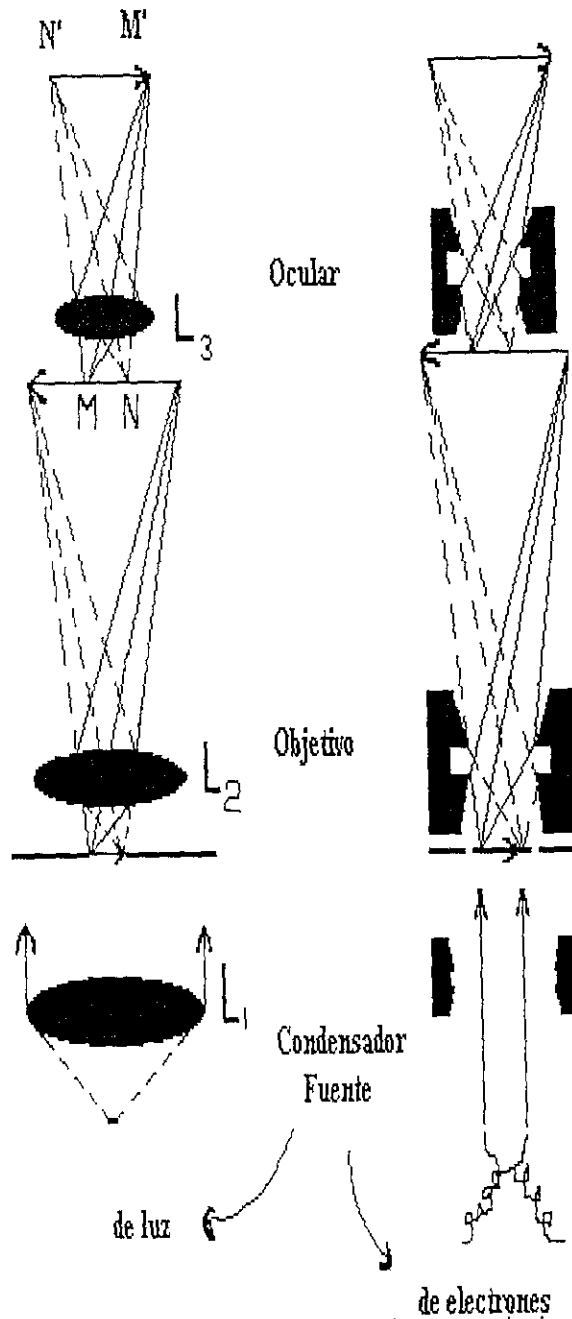


Figura 5

Esquema comparativo del funcionamiento básico entre el microscopio óptico y el electrónico

2.1.3 Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas de un material son la respuesta que éste presenta ante una carga o esfuerzo aplicado. En materiales poliméricos con frecuencia, estas propiedades son las más importantes, ya que la mayoría de las aplicaciones finales o condiciones de servicio involucran alguna forma de carga mecánica. Al seleccionar un material para cierta aplicación, a menudo se toma como base, las propiedades como esfuerzo de tensión, módulo, elongación, impacto, etc.^{3,26}

2.1.3.1 Tipos de deformación mecánica.

El esfuerzo que se realiza sobre un cuerpo es descrito por medio de tensores de esfuerzo, los cuales representan las fuerzas que actúan en todos los sentidos de un material cúbico. La deformación de un cuerpo, es una medida de la variación de la distancia entre dos puntos del material, donde la rapidez de deformación, se ve reflejada en el tiempo en que la distancia se ve alejada de su posición original.

Existen muchos tipos de deformación, sin embargo, son dos los más importantes, uno de los cuales concierne a un corte simple y otro a una extensión. El corte simple, involucra la aplicación de fuerzas laterales "f" a una unidad cúbica de material, en el cual se ve forzada su área "A" deformada paralelamente. El esfuerzo de corte es $S=f/A$, y la deformación resultante de corte es $\gamma=Dx/Dy$, el cual es simplemente el ángulo de deformación. Este comportamiento sigue la ley de Newton para flujos viscosos. Para el estudio de materiales viscoelásticos, este comportamiento es el más importante en deformaciones.

Las pruebas mecánicas de tensión, compresión, esfuerzo cortante, etc., tienen la desventaja de ser pruebas en donde la carga se aplica en un tiempo corto, lo cual limita su utilidad sobre todo en aplicaciones donde el material soportará esfuerzo en tiempos prolongados.

2.1.3.2 El comportamiento viscoelástico lineal de sólidos poliméricos.

2.1.3.2.1 Prueba de tensión y compresión⁸.

La prueba de tensión es la capacidad de un material para soportar fuerzas que tienden a separarlo y para compresión estas fuerzas tienden a contraerlo; asimismo, determina cuanto se puede deformar o contraer un material antes de romperse. Las medidas de deformación y módulo elástico tensil y contráctil, son las propiedades más estudiadas para un material.

Para realizar estas pruebas, se emplea una máquina que cuenta con dos mordazas las cuales sirven para sujetar una muestra del material que se quiera estudiar. Una de las mordazas es fija y la otra móvil, con una rapidez de separación o contracción constante, entre ambas (rapidez de deformación). En la calibración, es necesario alinear las mordazas en la máquina, para una aplicación efectiva de la fuerza, y que la elongación sea en una sola dirección. Los mecanismos más modernos cuentan con un sistema de auto-alineado, y están provistos de un sistema que controla la rapidez de deformación. El sistema que indica la carga, es capaz de registrar esta, con una precisión del 1% o mejor. Se utiliza un extensómetro unido a la muestra, para determinar la distancia que se deformó, y así determinar cuanto se estira el material. En la figura 6 se muestra el esquema de una máquina de tensión.^{3,8}

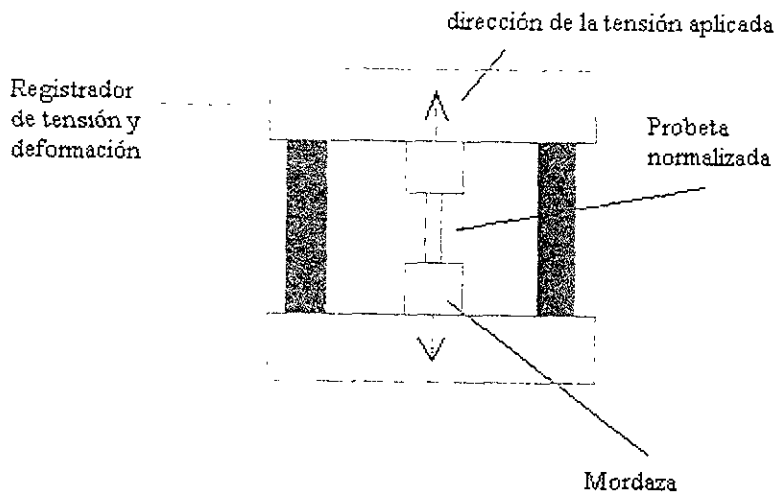


Figura 6 Sistema para ensayos de tensión.

2.1.3.2.2 Prueba de dureza.⁸

Esta prueba, mide la resistencia de un material a la deformación plástica, la técnica se basa en un pequeño penetrador, que es forzado sobre una superficie del material. En estos ensayos se mide la profundidad o tamaño de la huella resultante, lo cual se relaciona con números de dureza. Cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella, y menor el número de dureza. Este equipo puede arrojar valores con errores, si la muestra es demasiado delgada, si la huella se realiza demasiado cerca de un borde, o bien si dos huellas se encuentran muy cerca una de la otra.

2.1.3.3 Cinco propiedades básicas.

El módulo elástico, es el resultado de los experimentos de esfuerzo-deformación; el cual abarca propiedades que involucran la zona viscoelástica, de las que podemos mencionar entre otras:

1. Rigidez: Muestra la habilidad para soportar esfuerzos sin cambios en sus dimensiones.
2. Elasticidad: Es la capacidad de soportar esfuerzos sin sufrir una deformación permanente, se denomina límite elástico o punto de cedencia. Y esta representado como el punto D en la figura 7.
3. Resiliencia.: Es la capacidad para absorber energía sin sufrir una deformación permanente. Esta es reportada como una energía resiliente, y es medida como el área debajo de la zona elástica de la curva esfuerzo-deformación.
4. Resistencia: Este factor determina que tanto puede soportar un material una carga sin romperse. Esta se mide como la resistencia última o resistencia tensil y esta representada como el punto E en la gráfica 7.

5. Tenacidad: Es la habilidad de absorber energía manteniendo una deformación por largo tiempo sin ruptura. Esta definida como la resistencia de energía última y es medida como el área total debajo de la curva de esfuerzo-deformación.

2.1.3.4 Esfuerzo.

El esfuerzo, es la fuerza aplicada para producir una deformación en una unidad de área de la sección transversal del material.

$$\sigma = dF/dS$$

Las curvas esfuerzo-deformación que se obtiene para pruebas de compresión, tensión, etc., son muy similares. En la figura 7, se pueden observar los cambios dimensionales que experimenta la muestra ante diferentes valores de esfuerzo. Esta gráfica se puede obtener para cualquier material y la forma de la curva cambiará dependiendo del tipo de material.

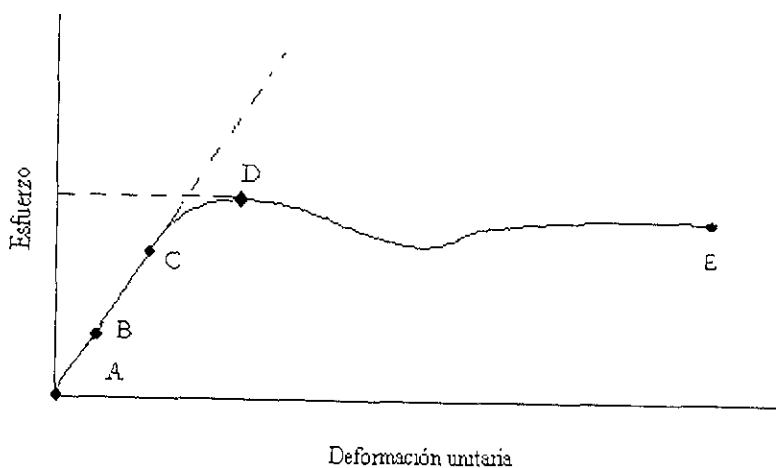
Es importante destacar que la respuesta de un polímero ante la aplicación de una carga, es diferente a la que presentan los metales u otros tipos de materiales cristalinos, donde las moléculas o átomos que forman el material están muy ordenados y su respuesta mecánica se debe principalmente a la deformación de la unión entre ellos. En el caso de los polímeros se presenta una alta entropía conformacional, donde el arreglo espacial de las macromoléculas tienen un gran número de posibilidades.

En una gráfica esfuerzo-deformación, se puede apreciar que a valores bajos de esfuerzo existe una relación lineal de éste con la deformación, a esta zona se le conoce como parte elástica, y en este intervalo el material obedece a la ley de Hooke: $F = -kX$

Para el caso de las propiedades elásticas de un material, la constante k se le denomina módulo de Young Elástico (Y).

El módulo de Young se puede definir como la resistencia de un material a sufrir una deformación: $Y = \text{Esfuerzo/Deformación} = (dF/dS)/(\Delta L/L)$ donde el cociente de L 's es la deformación unitaria.

Figura 7. Esquema del comportamiento de un ensayo de compresión.³



Al someter el polímero a una deformación de tensión, dará como consecuencia una elongación en la cadena. Al liberar el esfuerzo, el ángulo de enlace se recupera, y con ello, su longitud original. La región de la curva esfuerzo-deformación, que se

localiza de A hasta C, se denomina parte elástica del material. En esta región, la muestra soporta una carga que le produce un estiramiento; al liberarse la carga, el material puede recuperar su longitud inicial. En el punto D, el material presenta un incremento en la deformación, sin ocurrir un aumento en el esfuerzo, a este punto se le denomina, punto de cedencia. En el punto E, es tal la deformación que se llega al rompimiento, por lo que se le denomina punto de ruptura.

Si el esfuerzo es grande, las cadenas poliméricas, experimentan un deslizamiento entre ellas, rompiéndose uniones secundarias, lo que conduce a una deformación permanente. Si el esfuerzo es muy grande, se puede llegar a la separación de cadenas, provocando la ruptura del polímero.

Los polímeros, pueden clasificarse mecánicamente de acuerdo a su suavidad, fragilidad, dureza y estado vítreo. Las gráficas de esfuerzo-deformación, sirven de base para tal clasificación.

En la gráfica 8, se aprecian los diferentes perfiles que siguen estos materiales, en la gráfica (a), se tiene un polímero suave y débil, con un bajo valor de módulo, bajo esfuerzo de cedencia y una elongación moderada, previa a la ruptura. Un material suave y tenaz en la gráfica (b), muestra bajos valores de módulo y esfuerzo de cedencia, pero valores altos de elongación y esfuerzo en el punto de ruptura. Un material duro y frágil, se caracteriza por un alto módulo y baja elongación, y en ocasiones, muestra cedencia antes de romperse, como se puede ver en la gráfica(c). La figura (d), representa a un material duro y fuerte, teniendo un módulo alto, alto esfuerzo de cedencia y baja elongación. Por último, para un material duro y tenaz como en la figura (e), se observan altos valores de módulo, esfuerzo de cedencia y de elongación, antes de la ruptura.³

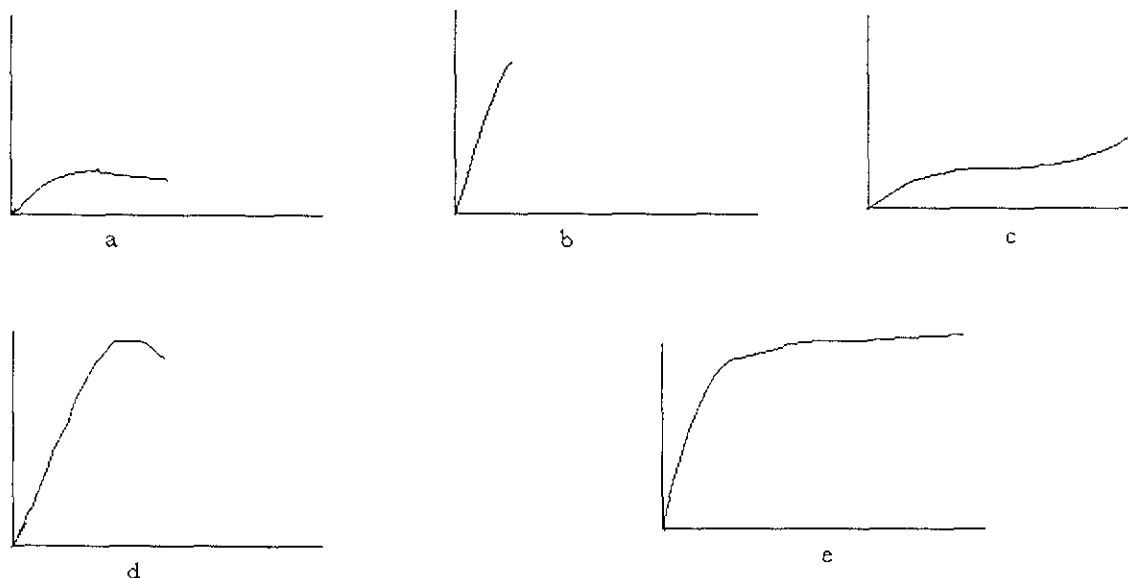


Figura 8

Curvas esfuerzo-deformación para algunos tipos de polímeros a) suave y débil, b) duro y frágil, c) suave y tenaz, d) duro y fuerte y e) duro y tenaz

Capítulo 3.

3. Método Experimental y Caracterización.

3.1 Método Experimental.

3.1.1.1 Equipo y Material.

Los materiales que se utilizaron para llevar a cabo la polimerización se muestran en la siguiente tabla.

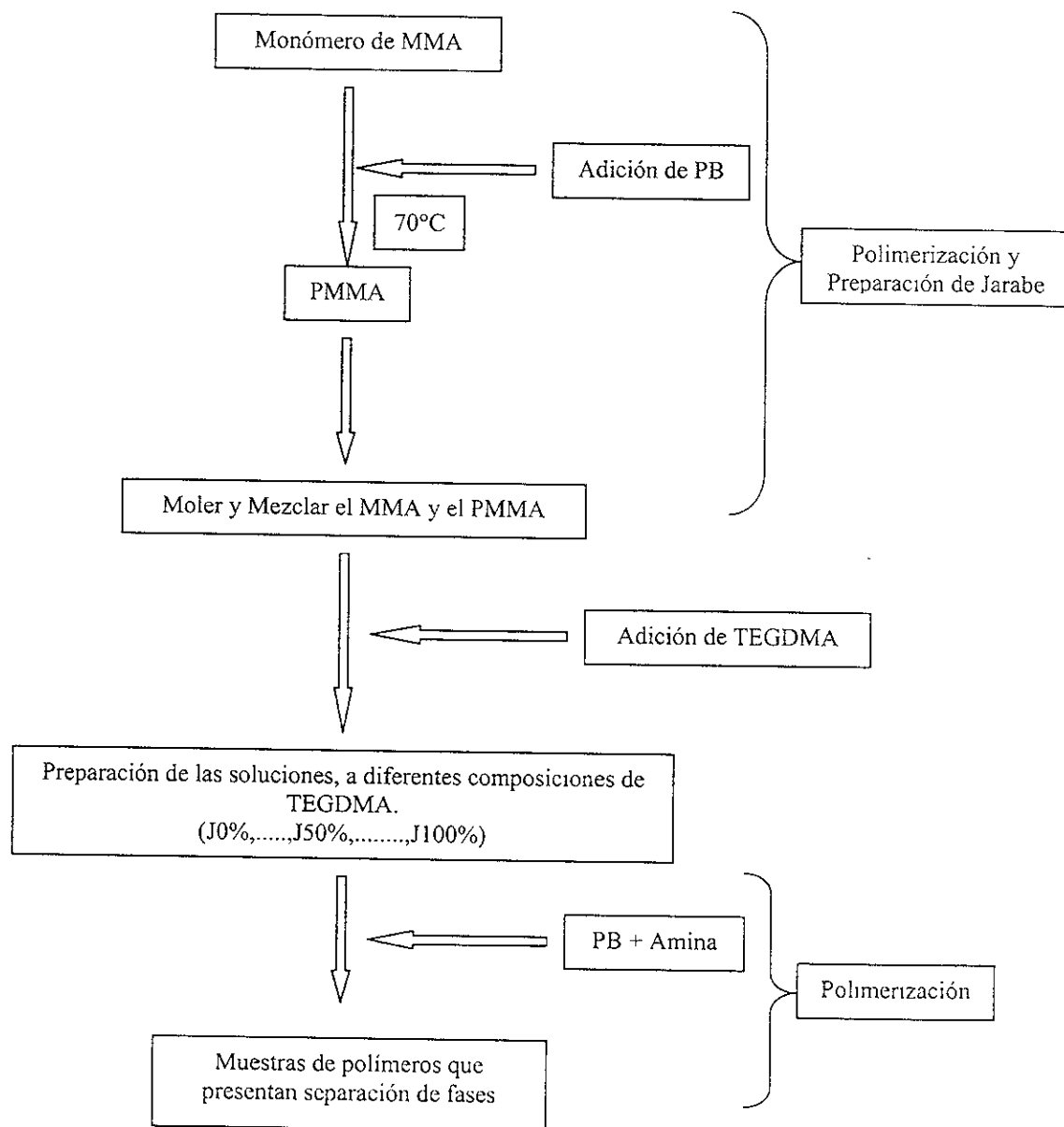
Compuesto	Peso Molecular(gr/mol)	Distribuidor	Comentarios
<i>MMA</i> (metacrilato de metilo)	100.1 99% de pureza	SIGMA	Inhibido con hidroquinona en 10 ppm
<i>TEGDMA</i> (dimetacrilato de trietilenglicol)	286.3 95% de pureza	SIGMA	Inhibido con hidroquinona en 80 ppm
<i>Amina Terciaria</i> (N,N dimetil p-toluidina)	135.21 99% de pureza	SIGMA	Densidad 1lt = 0.94 Kg
<i>PB</i> (peróxido de benzoilo)	242.2	SIGMA	Con 30% de humedad

El equipo con el que se llevó a cabo la polimerización, y caracterización fue:

En la síntesis	En la caracterización
Parrilla eléctrica Frascos de 50ml Viales Tubos de ensayo de 1cm x 6.5cm Agitador magnético. Propela axial, de 3" de diámetro Baño María Cronómetro Reactor de 2 Lts para mezclado	En los cortes: Sierra de disco de diamante En análisis térmico: DSC 910 Du Pont Instruments Thermal Analysis System 9900 En análisis termogravimétrico: Du Pont 951 TGA En dureza: Macromet II Rockwell/Superficial-Type Hardness Testers, marca Buehler En compresión y tensión: Instron Mod. 1125 En microscopía: MEB JEOL 5400 LV

El procedimiento que se llevó a cabo para la polimerización se presenta en el siguiente diagrama.

Diagrama de bloques para la síntesis de los materiales poliméricos con reacción rápida

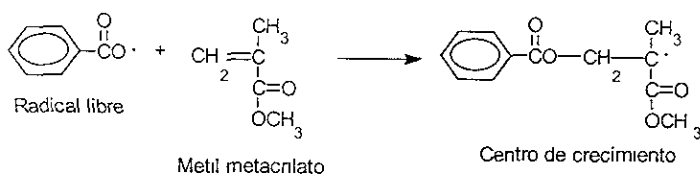
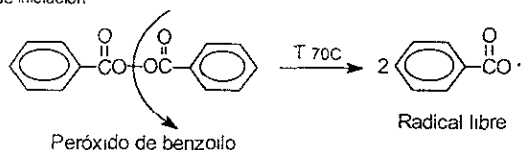


3.1.2 Síntesis de los materiales.

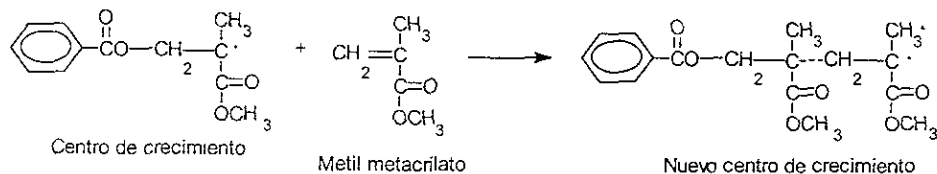
El método que se llevó a cabo, fue el de preparar en una primera etapa el homopolímero de PMMA, para ello se utilizó por cada 100g de MMA (con un 0.006% en peso de hidroquinona como inhibidor, desde su envasado), un gramo de peróxido de benzoilo (PB) para iniciar la reacción, esta concentración de 1% en peso de iniciador ya contemplaba la cantidad necesaria para contrarrestar al inhibidor presente en el monómero.

Ambos se colocan en un recipiente abierto y se mezclan hasta la dilución del PB, esta polimerización se llevó a cabo por el método en masa, y se llevó a una temperatura de 70°C por medio de un baño térmico, para poder generar los radicales del peróxido, posteriormente se deja transcurrir la reacción.

Reacción de iniciación

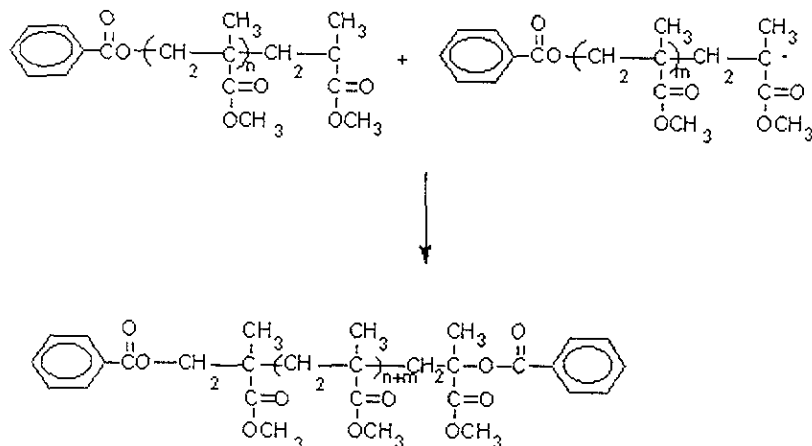


Etapas de propagación

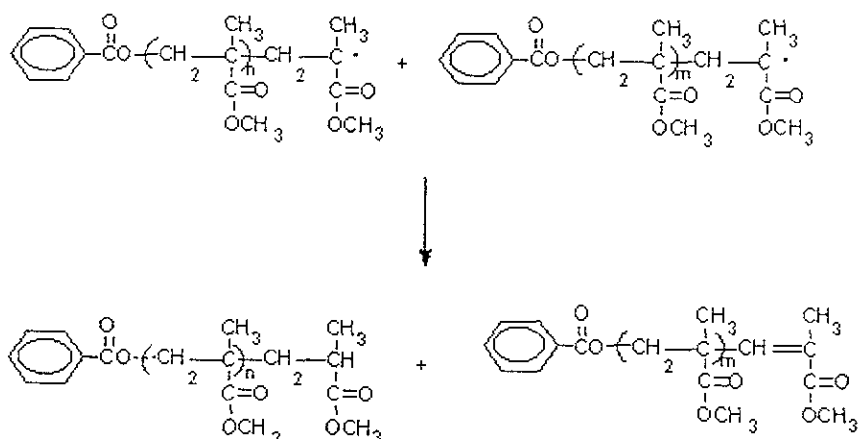


Etapas de terminación

Por recombinación:

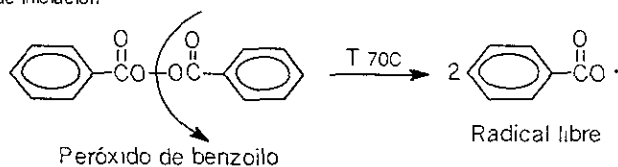


Por desproporción

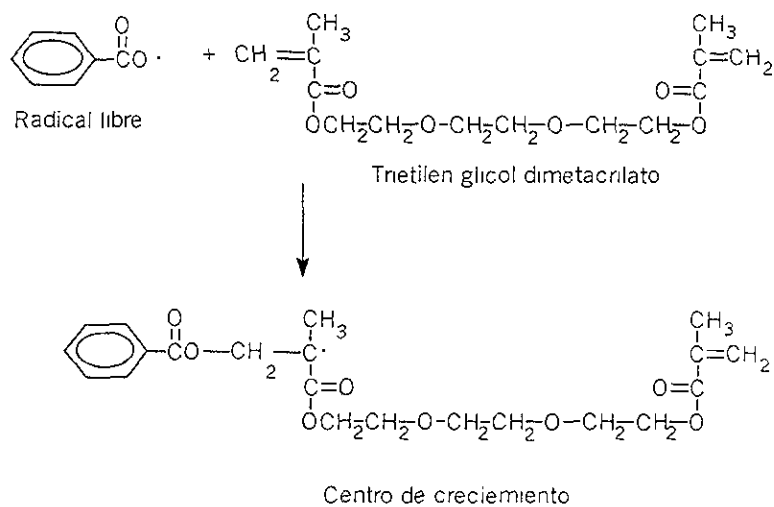


Y para el TEGDMA³:

Reacción de iniciación

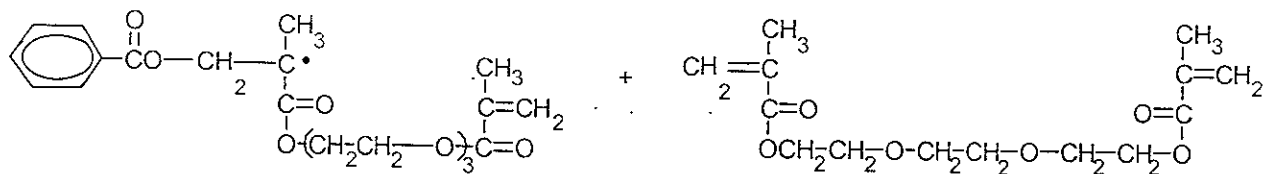


Reaccionando con el TEGDMA



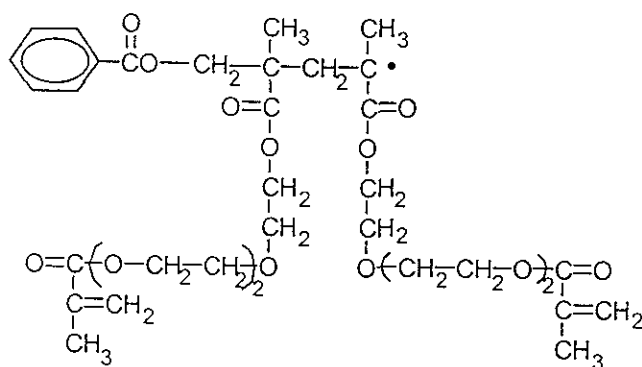
Por lo tanto en la etapa de propagación pueden suceder diferentes reacciones

1ra. reacción:

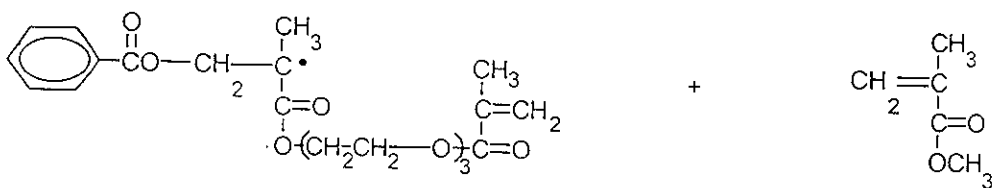


Centro de crecimiento

Trietilen glicol dimetacrilato

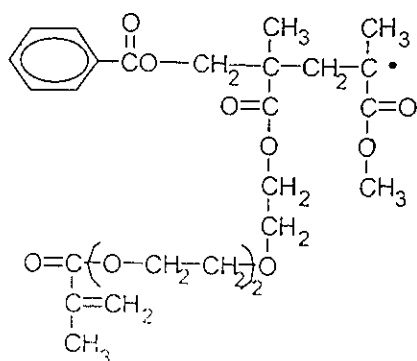


2da. reacción:

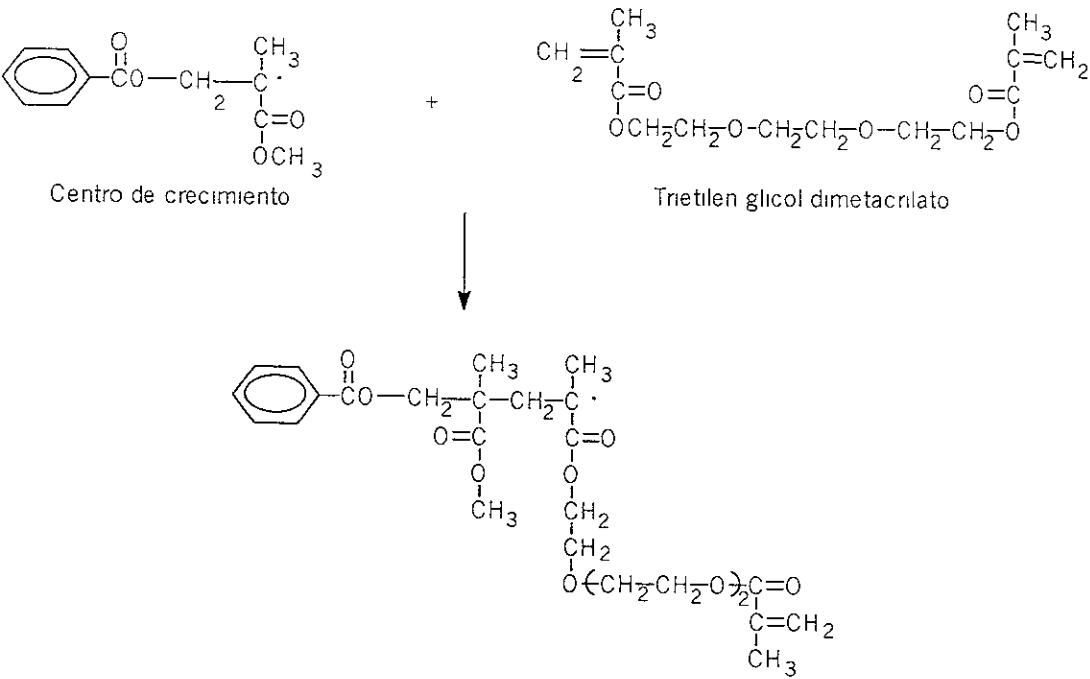


Centro de crecimiento

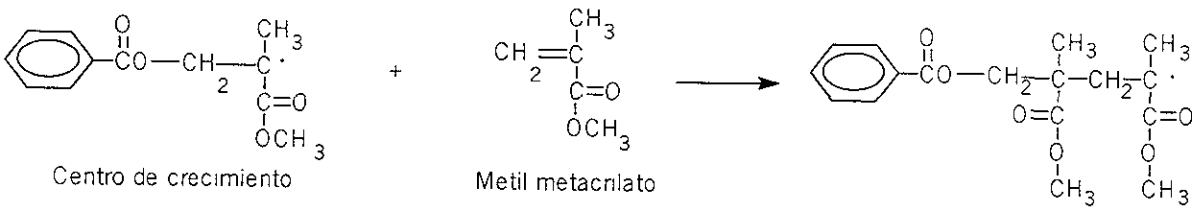
Metil metacrilato



reacción:

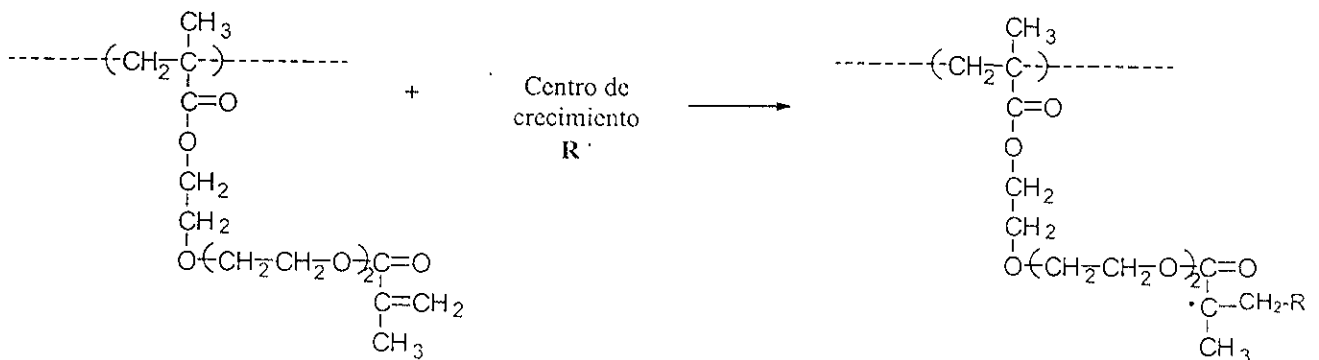


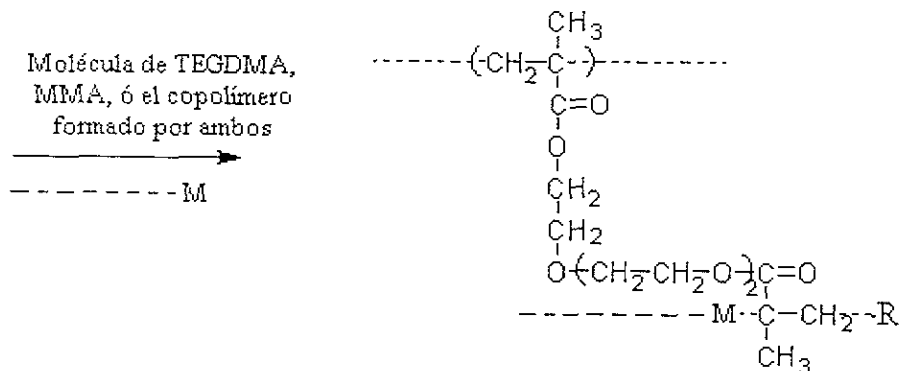
reacción:



En cada una de estas reacciones de propagación, los centros de crecimiento aumentan conforme transcurre el tiempo, ya que los monómeros reaccionan inmediatamente hasta agotarse los radicales libres, o bien se ven interrumpidos por el efecto vítreo. Además todas estas reacciones conducen a copolímeros³.

La reacción de entrecruzamiento se origina de la siguiente manera³.





Repitiéndose los mismos mecanismos de terminación que se dan en el MMA³.

La segunda etapa de la síntesis, fue preparar el jarabe de polimerización a base del MMA y del PMMA, para lo cual se deciden tener soluciones al 10, 20 y 30% en peso de PMMA, ya que a concentraciones más altas es muy difícil manejar la mezcla, debido a que su viscosidad aumenta considerablemente. Para la preparación de estos jarabes, se pesaba en una balanza el PMMA fragmentado en partículas de 1cm de diámetro aproximadamente, y se adicionaba el monómero (MMA), posteriormente se agita la mezcla con un agitador magnético, este proceso se llevó a cabo en un recipiente cerrado para evitar la evaporación del monómero, este procedimiento se realizó a las soluciones al 10 y 20%, mientras que al 30%, debido a su viscosidad, se agitó con un motor eléctrico que hacía girar una propela a 120 r.p.m., para esta síntesis, se agregó el monómero y poco a poco se adicionó el polímero para evitar que se formarían cúmulos de este, ya que de esta forma se perdería material y no se llevaría a cabo la reacción.

Una vez que se tenían estos jarabes, se procedió a realizar la respectiva serie de muestras que se utilizaron, las cuales se prepararon, pesando un frasco vial vacío en una balanza analítica, posteriormente, sobre la misma balanza, se adicionaba la cantidad necesaria de jarabe de alguna de las concentraciones indicadas, y se adicionaba la cantidad necesaria del monómero de TEGDMA; de tal modo que las mezclas fueran de 20g cada una. Los frascos viales son de vidrio, de aproximadamente 3cm de diámetro y 6cm de alto, con tapón de baquelita sin empaque de hule, una vez colocadas cada uno de los componentes en los viales, se agitaban vigorosamente con un agitador mecánico para asegurar un buen mezclado, y de esta forma obtener la reacción deseada. Debe mencionarse, que al aumentar el TEGDMA en la mezcla, también lo hace la viscosidad, por lo que su mezclado es más difícil; estos viales se guardaron en refrigeración, etiquetados previamente cada uno de ellos para llevar un buen control.

La tabla 1, muestra las cantidades que se tomaron para llevar a cabo las reacciones correspondientes en cada jarabe, de esta forma se tendría un amplio espectro de concentraciones a tres diferentes composiciones de jarabe.

Tabla 1. Cantidades de los componentes en las formulaciones de las mezclas, utilizadas para la segunda etapa de síntesis.

Vial #	Jarabe al 30% (gr)	TEGDMA(gr)	TEGDMA(%)
1	20	0	0
2	18	2	10
3	16	4	20
4	14	6	30
5	13	7	35
6	12	8	40
7	10	10	50
8	8	12	60
9	6	14	70
10	4	16	80
11	2	18	90
12	0	20	100
Vial #	Jarabe al 20% (gr)	TEGDMA(gr)	TEGDMA(%)
13	20	0	0
14	18	2	10
15	16	4	20
16	14	6	30
17	13	7	35
18	12	8	40
19	10	10	50
20	8	12	60
21	6	14	70
22	4	16	80
23	2	18	90
24	0	20	100
Vial #	Jarabe al 10% (gr)	TEGDMA(gr)	TEGDMA(%)
25	20	0	0
26	18	2	10
27	16	4	20
28	14	6	30
29	13	7	35
30	12	8	40
31	10	10	50
32	8	12	60
33	6	14	70
34	4	16	80
35	2	18	90
36	0	20	100

Del contenido de cada uno de los frascos viales, se tomó una cantidad de 5g de mezcla, y se colocaron individualmente en tubos de ensaye de vidrio de 1cm de diámetro y 6.5cm de alto. Cada uno contenía 0.05g (1% en peso) de PB, posteriormente se les adicionó, a cada uno de ellos, aprox. 0.2% en peso (dos gotas) de N,N dimetil p-toluidina (DPT), como promotor para la descomposición rápida del PB, se agitaron vigorosamente para un mezclado perfecto. Los tubos se etiquetaron para su control, con la ya considerada presencia del inhibidor en el monómero (0.006%).

De esta forma se logra obtener una reacción rápida con gran desprendimiento de calor, la mayoría de los polímeros obtenidos presentan pequeñas zonas blanquecinas, en particular estas aumentaban entre un 20% y un 65% de TEGDMA, lo que es indicio de la presencia de más de una fase.

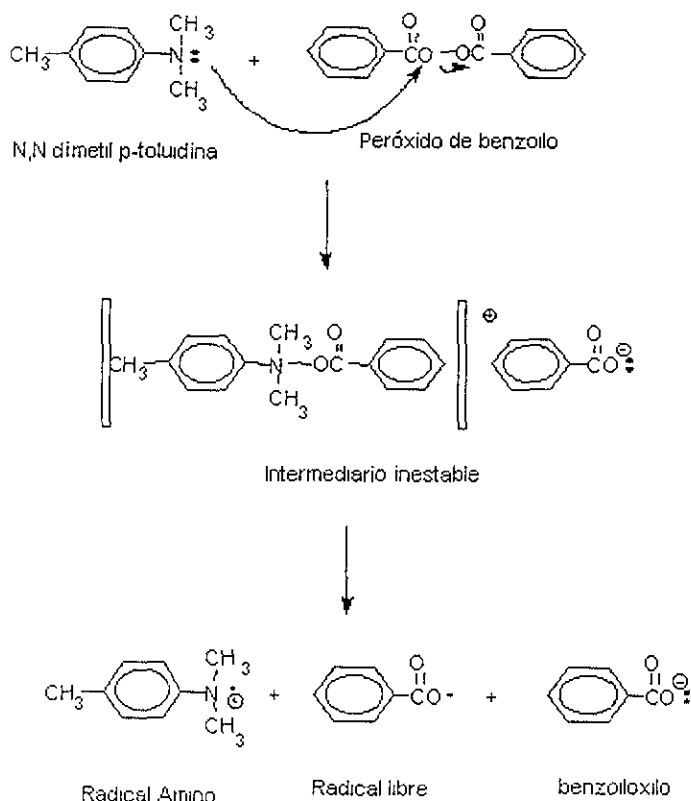
Una vez realizadas las polimerizaciones, se procedió a separar el polímero formado, del tubo de ensayo, y debido a que este se adhiere a las paredes del tubo, este se extrajo rompiendo los tubos, evitando fracturar la forma del polímero formado.

Finalmente, ya con el polímero se comparó su transparencia y se procedió a hacer varios cortes transversales de diferentes medidas para su caracterización, para ello se utilizó una sierra de disco de diamante.

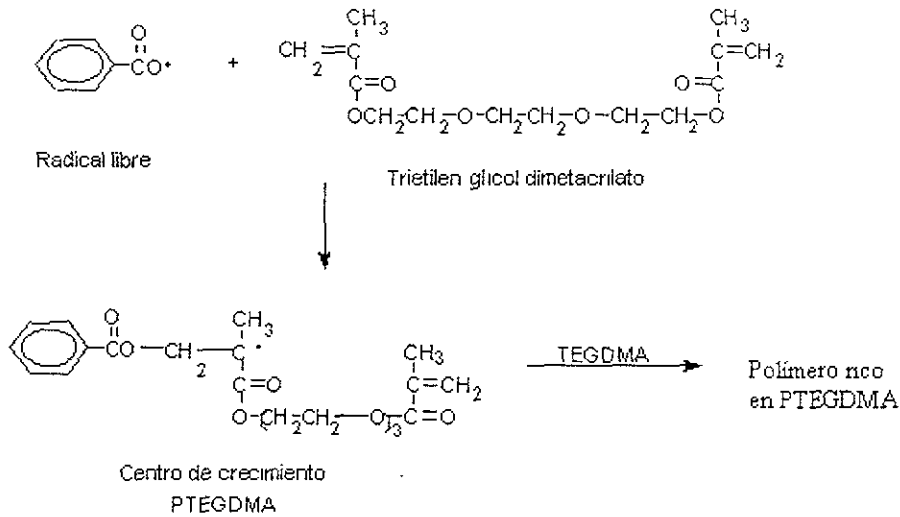
Se le realizó un primer corte de aproximadamente 5 mm, el cual se llevó a cabo para realizar pruebas de microscopía; y varios cortes de aproximadamente 1 cm, sirvieron para pruebas de compresión, tensión y dureza, por último, del material restante se realiza un corte más que servirá para pruebas de calorimetría.

El siguiente paso, es pulir el corte de 5mm con alúmina, este debe ser grado espejo, para evitar interferencias en el equipo; los cortes de 1cm se pulieron con el fin tener ambas caras del material paralelas y eliminar en lo posible la memoria de corte; mientras que al corte de calorimetría, se debe triturar hasta obtener un polvo o tamaño de grano lo más uniforme y fino posible.

Reacción de iniciación utilizando N,N dimetil p-toluidina como acelerador³².

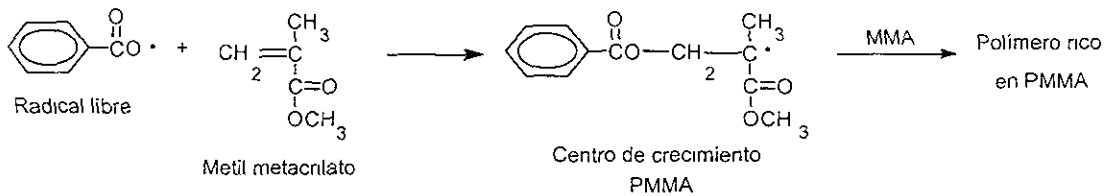


Si se diera el caso de tener mezclas ricas en PTEGDMA, como menciona Velázquez³



Y en el caso del PMMA, se tiene que

Mezclas ricas en MMA



3.2 Caracterización de los materiales.

3.2.1 Método de microscopía.

3.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido por contraste topográfico.

Para observar la morfología de las fases presentes en los polímeros, se utilizaron las piezas cilíndricas de cada muestra, aquellas que se extrajeron de los tubos de ensayo, con dimensiones de 1cm de diámetro por 0.5 cm de alto. Para la preparación de estos cilindros, primero se sumergieron en nitrógeno líquido⁹ hasta lograr un equilibrio térmico, se retiraron del interior del fluido e inmediatamente se fragmentaron transversalmente por su parte central, por medio de una cuña muy aguda y con un impacto al centro, lo que ayudará a tener una superficie plana. Por lo que una cuña poco aguda provoca el agrietamiento del material, deteriorando la morfología original.

Una de las facetas producidas por el corte para cada caso, se pulió suavemente con lija de 1200 y se lavó con ultrasonido para eliminar cualquier residuo en la superficie, la faceta se ataca con una mezcla de acetona-cloroformo en proporción de 2:1 empleando agitación de ultrasonido por una hora, se realizó esta mezcla de solventes, ya que eran los que presentaban la morfología del material al microscopio de una forma más clara. La faceta atacada se recubrió superficialmente por medio de un "sputtering" Ernest Fullan 18930 EFFA con un blanco de oro para disipar la carga electrónica cuando este dentro del MEB. Para realizar este depósito metálico se utilizó una corriente de 65 microamperes, una presión de 240 millitorrs, una distancia substrato-blanco de 6cm y un tiempo de exposición de 90 a 120segs.

Una vez recubiertas, las superficies de las muestras se montaron en un portamuestras y se introdujeron en la cámara de un microscopio electrónico de barrido JEOL 5400 LV y se observaron las características de la superficie formada por el corte, haciendo una búsqueda en posibles poros, huecos e interfases presentes o cualquier otra evidencia de existencias de microdominios de diferente composición química.

Las observaciones se hicieron por medio de formación de imágenes de electrones secundarios con condiciones de alto vacío en la cámara de muestras, se emplearon voltajes de aceleración de 15 y 20 kV para minimizar el daño de las muestras, una distancia de trabajo de 20mm y amplificaciones de x500, x100 y x1500 o mayor si se requería. Se estudió como afectan las diferentes proporciones de PMMA en el jarabe y las concentraciones de TEGDMA en la mezcla, en el tamaño y morfología de las microfases.

3.2.2 Determinación de las pruebas mecánicas de tensión y compresión.

La síntesis de los polímeros mediante el método de separación de fases, busca mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros puros o igualar las que presentan los copolímeros homogéneos convencionales (es decir, aquellos en donde no se involucra un promotor de radicales, como la amina en nuestro caso).

Para realizar estas pruebas, se rompieron los tubos para extraer el polímero, de aquí se procedió a realizar los cortes que correspondieron a tener probetas de aproximadamente 1cm de diámetro por 1cm de alto aproximadamente, estas medidas de acuerdo a las especificadas por la norma ASTM D695 M (para compresión) y ASTM D638 (para el caso de tensión), de esta forma cumplir con los requerimientos para un buen estudio en este tipo de materiales; se realizaron cuatro probetas de cada formulación para cada tipo de polímero, todas las probetas que presentaban burbujas de aire fueron desechadas. Para las pruebas de tensión y compresión se utilizó una máquina Instron Mod. 1125, las pruebas se realizaron con una velocidad de deformación de 1.3 mm/min aumentando después del punto de cedencia 5 mm/min, esto llevado a cabo a temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50%.

En las pruebas de compresión, las muestras se colocan sobre un placa de acero; mientras que en las pruebas de tensión se sujetan con mordazas, siendo el mismo principio para ambas técnicas. A las muestras se les aplico una carga determinada ya sea de compresión o tensión, y el equipo registraba la fuerza en forma gráfica. Finalmente se reportan los datos obtenidos de las curvas de esfuerzo-deformación, para las muestras de la serie de 20% y 10% de jarabe, tanto de las polimerizaciones convencionales como aquellas en donde se les agrega la amina. Mientras, que a las del 10% y 30% de jarabe, para compresión, únicamente en las muestras que involucran la

amina; de estas pruebas se obtuvieron: el módulo de Young, y esfuerzo en el punto de cedencia, ya que son los datos más usuales que ayudan a referir un material en cuanto a esfuerzos. Se compararon los resultados aquí obtenidos, con los de microscopía, y de igual manera con los que se obtuvieron de las pruebas en análisis térmico.

3.2.3 Determinación de pruebas de dureza.

En esta prueba se realizaron nuevamente cortes a las probetas que se obtuvieron de los jarabes, nuevamente a cada una de las cuatro probetas que se obtuvieron, con las proporciones que indica la norma (ASTM D785-89), estos cortes fueron de aproximadamente 1cm de alto por 1cm de diámetro, para este material se utilizó un penetrador tipo L (esto es balines de acero de 1/4 in) con una carga de 60kg, y un tiempo de carga de 10 seg. La muestra se localiza sobre una placa de acero sobre la cual baja el penetrador y aplica la carga determinada, se mantiene aproximadamente 30 segundos para asegurar que este valor no varíe, posteriormente la lectura se da en una carátula del mismo equipo, que de acuerdo a la norma, se debe leer en la escala B (roja), otro aspecto que se tomó para asegurar que las lecturas que se estén arrojando son las correctas, es realizar una comparación del tamaño de la huella que deja el penetrador al momento de retirar la carga, en cada una de las muestras, y de esta forma tener una mayor confiabilidad de lo que se realizó, de otra forma, debe repetirse el experimento hasta que el tamaño de la huella sea acorde a los resultados numéricos que se leen en el equipo a lo largo de todas las concentraciones; el equipo que se utilizó fue un "Macromet II Rockwell/Superficial-Type Hardness Testers" marca Buehler. Para esta prueba se usaron únicamente las composiciones al 10% y 30% de jarabe, y ya que la dureza Rockwell tiene una escala arbitraria, se trató de hacer una analogía lo más coherente con las otras pruebas, y poder tener todo un aspecto físico de estos materiales.

3.2.4 Análisis Térmico Diferencial.

Una de las principales técnicas que se realizaron en este estudio con el fin de determinar la existencia de fases de diferente composición química, fue el análisis térmico diferencial, el cual identificaba toda transición, cualquier cambio físico, químico y estructural, para ello, se usó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), y para complementar estos resultados se realizó análisis termogravimétrico (TGA); sin embargo este estudio es únicamente cualitativo, y fue realizado a cada muestra que se obtuvo en la síntesis.

Los análisis térmicos se realizaron en un calorímetro marca Du Pont Instruments Thermal Analysis System 9900 (DSC 910), empleándose para todas las muestras un intervalo de los 50°C a los 500°C, con una rapidez de 3°C/min, esta rapidez fue la más adecuada, ya que se apreciaba la mayor cantidad de transiciones, además se usó una atmósfera inerte (Argón) para evitar que los análisis pudieran ser afectados por la presencia de Oxígeno, ya que podría dar origen a una atmósfera oxidante en el sistema. Para este análisis las muestras se pulverizaban para evitar que el resultado fuera erróneo, ya que entre más grande era el grano de la muestra, las transiciones eran poco apreciables, o bien, presentaban mucho ruido; se pesaron aproximadamente 30 mg de muestra en cada caso; usando como portamuestras un crisol de aluminio.

Para este análisis se realizó el estudio de todos los materiales, incluyendo los monómeros y polímeros puros, inclusive los convencionales (presencia de PB sin amina), de esta forma se pudo dar la mejor interpretación de los fenómenos que ocurren en el polímero.

En el caso de termogravimetría (TGA), su uso básicamente fue el de corroborar las pérdidas de masa en determinadas transiciones, así mismo determinar la temperatura de descomposición del material.

En la Tabla 2, se presenta el orden de figuras y gráficas para cada una de las caracterizaciones que se llevaron a cabo en este trabajo.

Tabla 2. Figuras y gráficas que se muestran en este trabajo

Imagen	Representación
Figura A	Fotos de jarabe al 20% con una reacción convencional ¹ y una reacción rápida ¹
Microscopía	
Figura 1	Microfotografías de jarabe ¹ al 10% y TEGDMA al 30% para ambas reacciones
Figura 2	Microfotografías de jarabe al 20% y TEGDMA al 30% para ambas reacciones
Figura 3	Microfotografías de jarabe al 30% y TEGDMA al 30% para ambas reacciones
Figura 4	Microfotografías de jarabe al 10, 20 y 30% con TEGDMA ¹ al 30% solo reacción rápida
Figura 5	Microfotografías de jarabe al 10% y TEGDMA al 10, 30 y 70% solo reacción rápida
Figura 6	Microfotografías de jarabe al 20% y TEGDMA al 10, 30 y 70% solo reacción rápida
Figura 7	Microfotografías de jarabe al 30% y TEGDMA al 10, 30 y 70% solo reacción rápida
Tensión	
Gráfica 1	Módulo Elástico para el jarabe al 10% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA, para reacción convencional y rápida
Gráfica 2	Módulo Elástico para el jarabe al 20% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA (excepto al 0%), para reacción convencional y rápida
Gráfica 3	Módulo Elástico para el jarabe al 30% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA, para reacción convencional y rápida
Gráfica 4	Esfuerzo de ruptura para el jarabe al 10% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA, para reacción convencional y rápida
Gráfica 5	Esfuerzo de ruptura para el jarabe al 20% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA (excepto al 0%), para reacción convencional y rápida
Compresión	
Gráfica 6	Esfuerzo Máximo para el jarabe al 10 y 30% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA, solo reacción rápida
Dureza	
Gráfica 7	Dureza Rockwell para el jarabe al 10 y 30% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA, solo reacción rápida
Calorimetría	
Gráfica 8	Termograma de DSC ¹ y TGA ¹ para el PMMA ¹ puro, solo reacción rápida
Gráfica 9	Termograma de DSC para el PMMA puro, solo reacción convencional
Gráfica 10	Termograma de DSC y TGA para el PTEGDMA ¹ puro, solo reacción rápida
Gráfica 11	Termograma de DSC para el PTEGDMA puro, solo reacción rápida
Gráfica 12	Termograma de DSC para el jarabe al 10% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA (excepto 90%), solo reacción rápida
Gráfica 13	Termograma de DSC para el jarabe al 20% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA, solo reacción rápida
Gráfica 14	Termograma de DSC para el jarabe al 30% y todas las proporciones que se manejaron de TEGDMA (excepto 90 y 100%), solo reacción convencional

1. Ver nomenclatura al final del capítulo 4.

Capítulo 4.

4.Resultados y Conclusiones.

4.1 Resultados y Discusión.

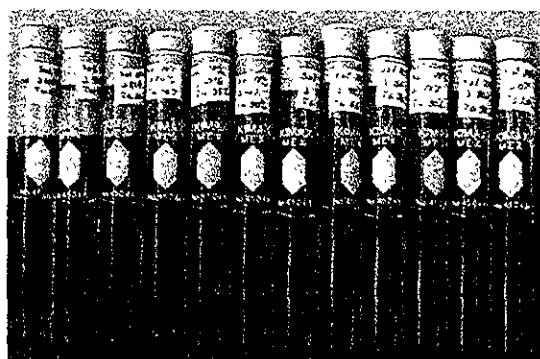
4.1.1 Análisis de resultados.

4.1.1.2 Resultados de la síntesis de los materiales.

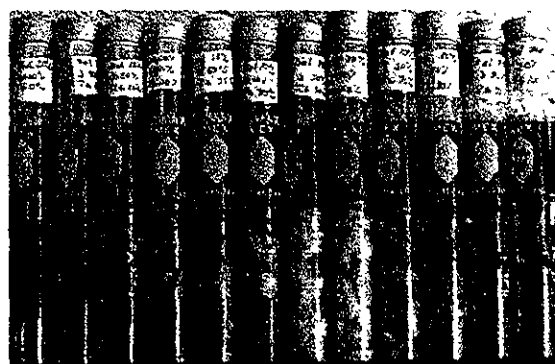
Al realizar las reacciones con peróxido de benzoilo (PB) y N,N,Dimetil p-Toluídina (amina) como acelerador, se observó que son muy rápidas, esto tal vez se deba a la particularidad del TEGDMA de tener dos centros de crecimiento, los cuales pueden reaccionar más fácil que el MMA, por lo que se plantea que al aumentar el contenido de TEGDMA aumenta la rapidez de reacción, similar a lo que plantea Armeniades² en sus resultados^{3,6,7,37}; en base a lo anterior, se podrían generar más rápido los polímeros de PTEGDMA que los de PMMA³, de aquí que se plantee la formación de los dominios. Además se sabe que ambos polímeros son inmiscibles, otro factor que determina la formación de dominios, ya que se da una segregación entre ambos.

De las series que se realizaron, en su mayoría fueron opacas, variando en general alrededor del 35% en TEGDMA para todas las composiciones del jarabe; para el jarabe al 30%, se presentan fuertes cambios en la tonalidad del material alrededor del 50% y del 70%, lo que se maneja como una inversión de fase; mientras que en el jarabe al 20%, se presenta algo similar alrededor del 50% y 60%, con presencia de zonas blanquecinas en 30% y 50%, disminuyendo en su totalidad al 70% de TEGDMA.

Una consecuencia de este nuevo método de polimerización, es que la amina le confiere al material un colorido amarillo, lo que hace que disminuya lo atractivo de este, sin embargo, en la literatura se plantean métodos de agitación por ultrasonido, que sugieren la disminución de este color, obteniendo nuevamente un polímero casi transparente^{3,6}.



(a)



(b)

Figura A. Comparación entre los dos tipos de materiales con una composición al 20% en jarabe; de izquierda a derecha, para ambos casos, aumenta la composición de TEGDMA (0-100%); en la figura (a) se observa un material homogéneo (reacción convencional, sin presencia de amina); mientras que en la figura (b), se observa un material con zonas blanquecinas, y un colorido amarillo, lo que es un indicio de más de una fase (reacción rápida).

4.1.1.3 Resultados de la caracterización de los materiales.

4.1.1.3.1 Resultados de la observación de la morfología del material.

4.1.1.3.1.1 Resultados obtenidos por medio de Microscopía Electrónica de Barrido.

En las pruebas realizadas por medio de microscopía, se realizaron pruebas tanto al material convencional como al polímero con reacción rápida. Se observó su aspecto físico, de tal forma que se corrobora la presencia de microdominios, tamaño de partícula, y posibles huecos que se hayan formado.

Todos los resultados que se presentan posteriormente, son comparaciones para el mismo material a la misma composición, para observar diferencias en la topología que estos presentaron y que se relaciona directamente con el método de síntesis. Las fotografías que se presentan en la columna izquierda, corresponden a las reacciones convencionales; mientras que en la columna derecha, son las correspondientes a una reacción rápida. Las fotografías fueron tomadas bajo las mismas condiciones de voltaje de aceleración 20 kv., distancia de trabajo 20 mm, así como amplificación x500.

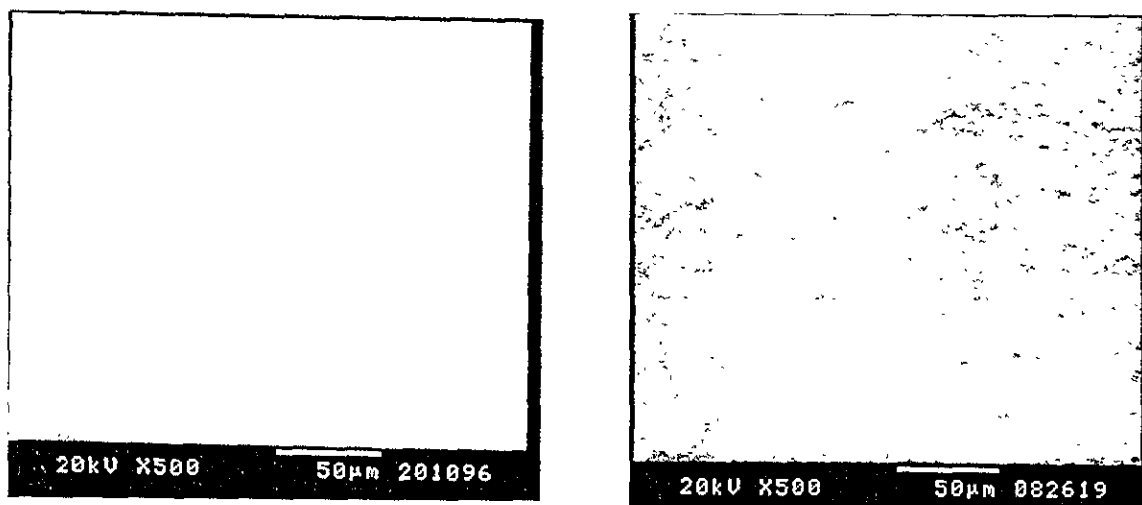


Figura. 1 Fotografías correspondientes al polímero con composición de jarabe al 10% y TEGDMA 30%, reacción convencional (lado izquierdo) y reacción rápida (lado derecho).

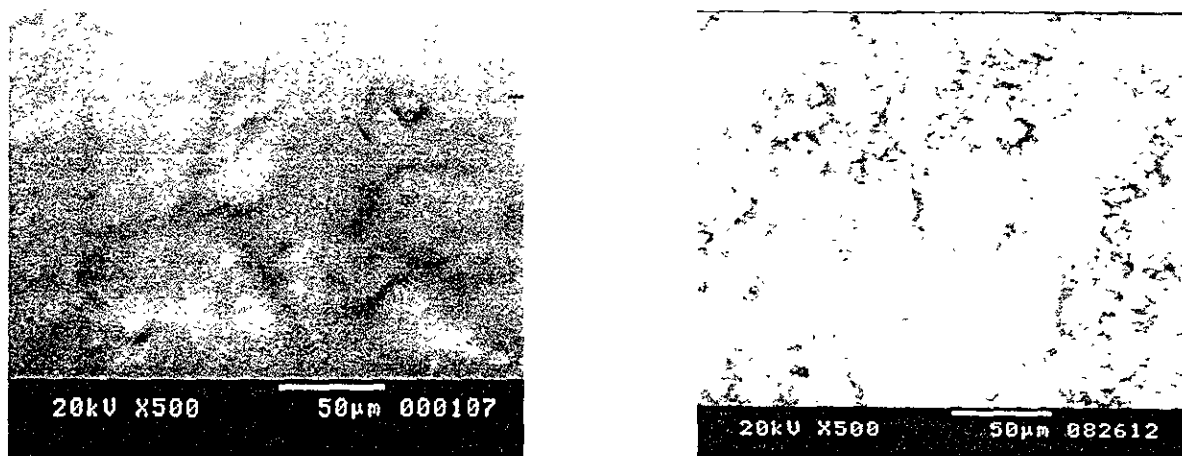


Figura 2 Fotografías correspondientes al polímero con composición de jarabe al 20% y TEGDMA 30%, reacción convencional (lado izquierdo) y reacción rápida (lado derecho).

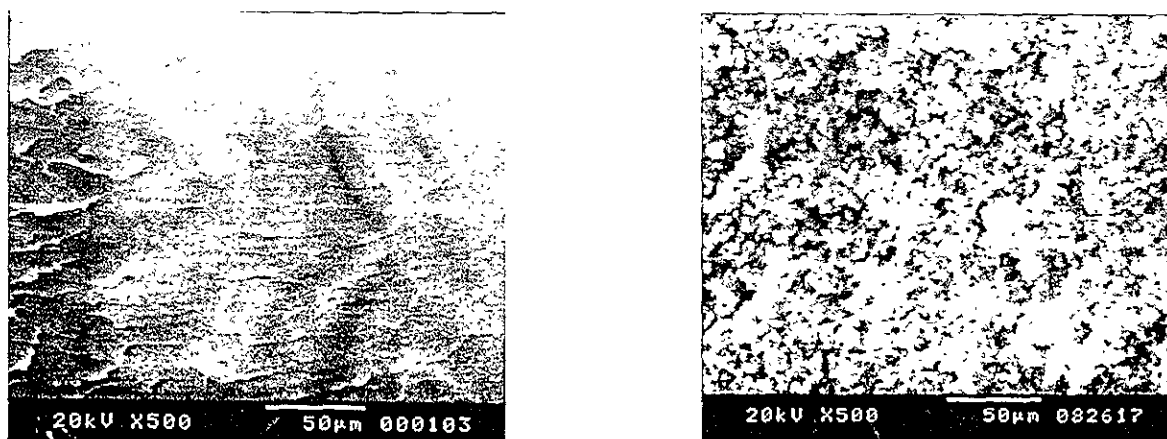


Figura 3 Fotografías correspondientes al polímero con composición de jarabe al 30% y TEGDMA 30%, reacción convencional (lado izquierdo) y reacción rápida (lado derecho).

De igual forma se puede observar que a mayor concentración de PMMA en el jarabe, se ve un incremento en el tamaño de dominio, así como la presencia más clara de microdominios, poco perceptibles en la muestras al 10%, donde el tamaño de estos al ser muy pequeños, puede verse como una fase homogénea; mientras que al 20%, este tamaño aumenta considerablemente, y finalmente para el 30%, el tamaño de dominio es compactado y disperso uniformemente, lo que origina que el material presente aglomerados de partículas, zonas con partículas bien definidas y presencia de huecos, estos, originados en parte al preparar la muestra con los solventes mencionados en el punto 3.2.1.1; y principalmente, por el método de síntesis llevado a cabo, el cual genera cierta porosidad en el material, aunque aún no se ha comprobado, lo que es una característica diferente a la reportada por Armeniades², ya que sus mezclas no los presentan, además no se tiene la presencia de fracturas que puedan reblandecer las

propiedades mecánicas del material, lo que probablemente se deba a tener un material formado por ambos polímeros² en las fronteras.

Para realizar un estudio más completo, se presenta el análisis de las composiciones al 30% de TEGDMA, con el fin de corroborar, que se presenta una separación de fases más evidente. Por lo que las fotografías posteriores, se realizaron bajo las condiciones de operación antes dadas, pero esta vez con una amplificación de 1500 para todas las composiciones de jarabe.

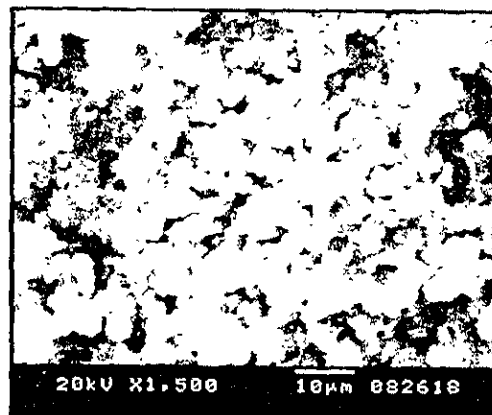
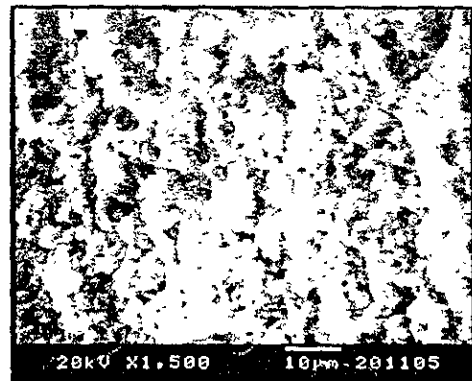
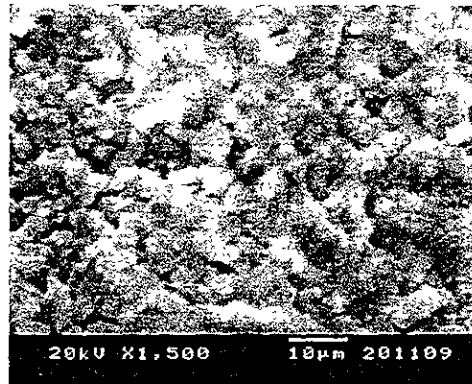


Figura 4 Fotografías para composiciones de jarabe al 10%,20% y 30% (de arriba hacia abajo) con una misma composición de TEGDMA al 30%, todas con una reacción rápida.

Se puede apreciar una vez más, que al aumentar la composición de PMMA en el jarabe, se aumenta el tamaño de partícula; sin embargo al 10%, se observa que esta se sigue presentando como una matriz continua con pequeños agregados, que es muy probable que en un inicio correspondan al PTEGDMA, ya que es el que se encuentra en menores cantidades. Conforme se aumenta el PMMA en el jarabe, se ve que el tamaño de partícula crece, y al 20%, se tiene una competencia entre la matriz y los agregados; al llegar al 30%, una vez más, se observa una aglomeración de partículas grandes con presencia de huecos.

Finalmente, para observar el comportamiento del TEGDMA en el material, se realizó el análisis de la variación de este, sobre una misma concentración de PMMA.

Las condiciones de operación son las mencionadas anteriormente, y la composición de TEGDMA, se incremento de 0 a 100% en peso.

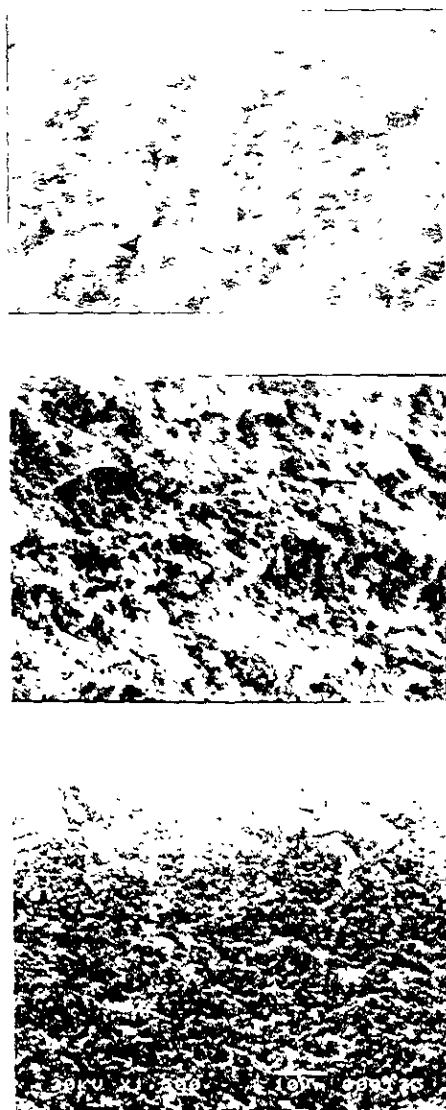


Figura 5 Fotografías mostrando la variación de TEGDMA, para una composición de jarabe al 10% y TEGDMA al 10% 30% y 70% (de arriba hacia abajo).

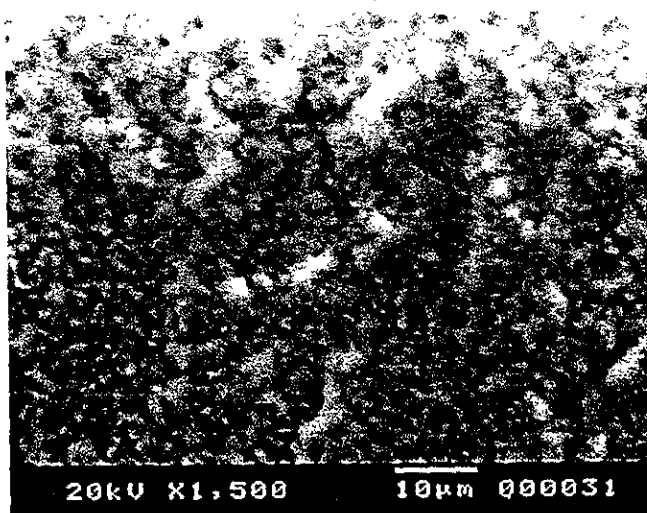
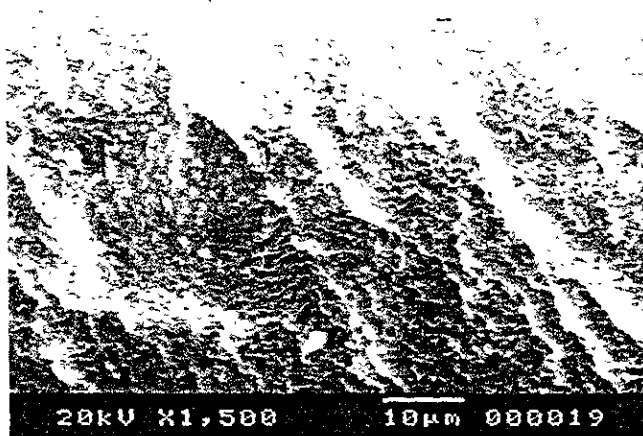


Figura 6 Fotografías mostrando la variación de TEGDMA, para una composición de jarabe al 20% y TEGDMA al 10% 30% y 70% (de arriba hacia abajo).

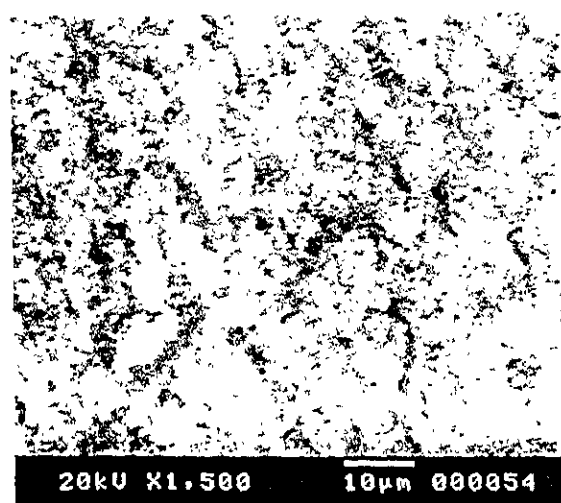
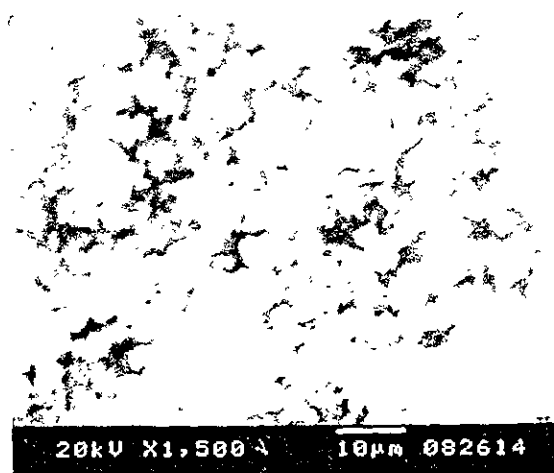
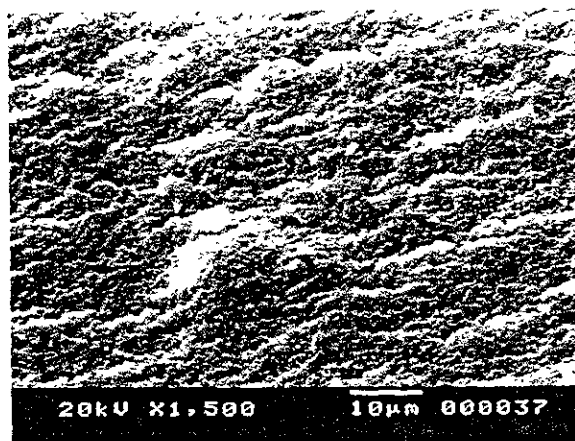


Figura 7 Fotografías mostrando la variación de TEGDMA, para una composición de jarabe al 30% y TEGDMA al 10% 30% y 70% (de arriba hacia abajo).

En estas imágenes, se puede apreciar, como al aumentar la cantidad de TEGDMA, el tamaño de las partículas aumenta, inclusive en las composiciones iniciales del 10% en TEGDMA, para todas las composiciones de los jarabes.

Algo interesante que se observa en estas fotografías, es la inversión de fases, la cual ocurre en la sucesión de imágenes, al momento en que estas invierten su morfología. Es decir, de tamaños de partículas grandes, y bien conformadas en un inicio, correspondientes a PTEGDMA, pasan a formar una morfología, de una matriz continúa casi homogénea, con partículas pequeñas. Esto se observa en las fotografías del 70% en TEGDMA, donde las partículas son pequeñas, y probablemente correspondan al PMMA.

Debe mencionarse, que para el caso del 20% de jarabe y 30% de TEGDMA, comparado con el jarabe al 30%, se observa un aumento de partícula casi uniforme; mientras que al 20% de jarabe, estas partículas son más pequeñas, pero se aprecian en grandes cantidades sobre una matriz continua; en el caso del 10% en jarabe, es difícil determinar la formación de partículas, ya que se observan hasta un 70% de TEGDMA. En todos los casos, a composiciones altas de TEGDMA, se ve una matriz continua con protuberancias (es decir, una fase casi homogénea); debe mencionarse que no se observaron fracturas entre los microdominios del material para todas las series que se realizaron.

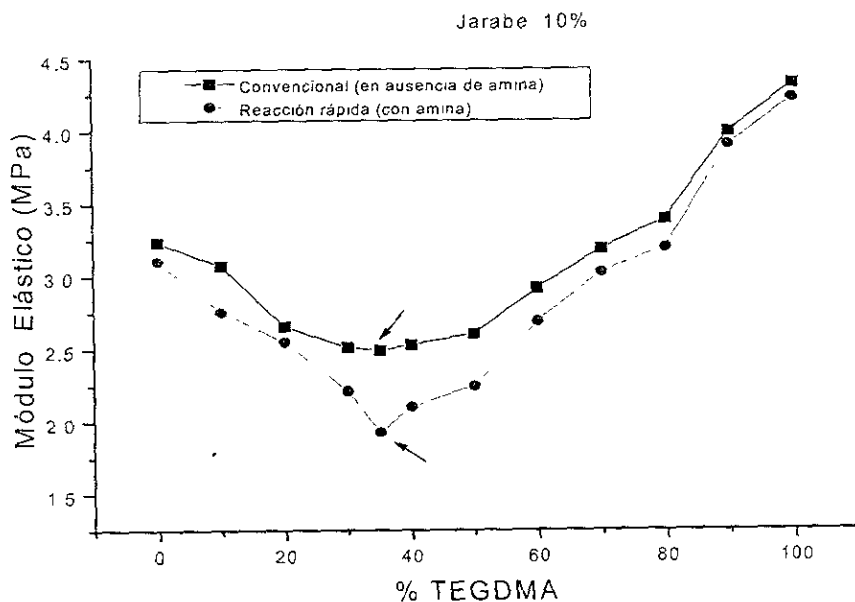
4.1.1.3.2 Resultados de las pruebas mecánicas (Tensión y Compresión).

Tensión.

Se realizaron pruebas de tensión a los polímeros con reacción rápida y a los convencionales, esto con el fin de tener un material de referencia para poder hacer las comparaciones pertinentes. Por lo que únicamente se muestran las gráficas más significativas en este trabajo.

Las siguientes gráficas, presentan a concentraciones altas de TEGDMA, módulos muy grandes, caso contrario al PMMA puro, que correspondería al 0% en TEGDMA, esto por el entrecruzamiento que se da en el material; para la gráfica 1, que corresponde a una composición de jarabe al 10%, se observa en un inicio, que el módulo tiende a disminuir, presentando un mínimo alrededor del 35% en TEGDMA, intervalo que por la técnica de MEB (figura 5), se determinó, que la estructura es diferente, anterior como posterior a esta, lo que indica una inversión de fases en el material.

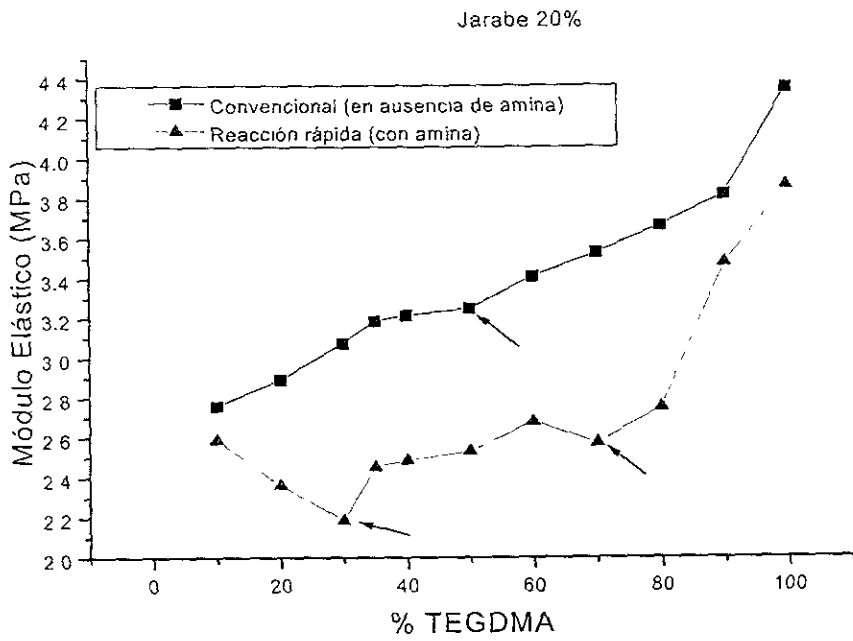
Posterior a esta concentración, la curva aumenta, lo que se plantea, como un material con una inversión de fase (la estructura del material cambia: de presentarse como una zona homogénea con pequeñas partículas, a un material, en el que se tienen únicamente partículas). En la gráfica se observa, como los módulos de la reacción rápida (con separación de fases) son menores a los de una reacción convencional (sin presencia de amina), ya que la reacción convencional presenta una estructura más homogénea que la reacción rápida, motivo para el cual, sus valores en el mínimo son menores.



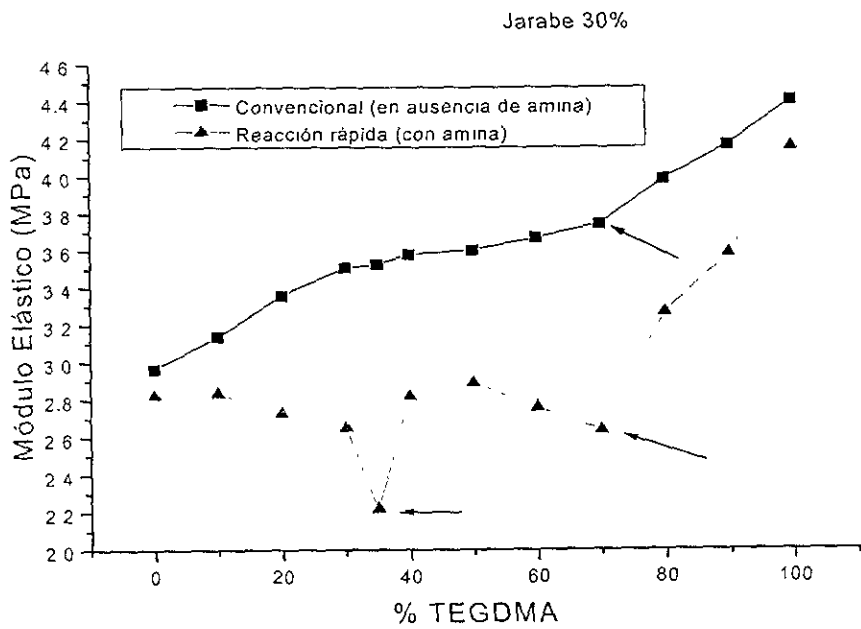
Gráfica 1 Variación del Módulo Elástico en función del TEGDMA

Las gráficas 2 y 3, son muy similares, lo que indicaría que la estructura del material formado es la misma; sin embargo, el que la reacción rápida presente dos mínimos, uno al 35% de TEGDMA, y otro cerca del 70%, nos indica que la estructura del material cambia respecto a su homólogo (reacción convencional), y esto se observa en las figuras 2 y 3. Una vez más, se plantea el hecho de tener más de una fase, y contar al inicio con una estructura homogénea, que pasa a una donde se han conformado las partículas más definidas; estas gráficas presentan un segundo mínimo alrededor del 70% de TEGDMA, donde se da una nueva inversión de partículas uniformes a una estructura nuevamente homogénea. La tendencia de las curvas de las reacciones convencionales tiene la tendencia a ir aumentando en todo momento, aunque parece presentar un mínimo alrededor del 50% en TEGDMA para el jarabe al 20%, y otro al 70% en TEGDMA para el jarabe al 30%, lo que indicaría que el material puede presentar más de una fase. Nuevamente los materiales con reacción convencional presentan módulos más altos que los de reacción rápida, siendo los del jarabe al 30% más pronunciados por el efecto de presentar partículas más grandes debido a que la concentración de PMMA también fue incrementada.

El que los valores de los módulos al 0% en TEGDMA no sean los mismos para las diferentes composiciones de jarabe, es muy probable que se deba al método de síntesis, ya que aunque se trató de reproducir cada vez el método de preparación, la distribución de pesos moleculares, puede inferirse por las gráficas que varían (sin embargo, no se han realizado las pruebas correspondientes para corroborar esto), aunque estos valores son muy parecidos en cada una de ellas, lo que nos indica, que se tiene el mismo material en todas las composiciones de jarabe.

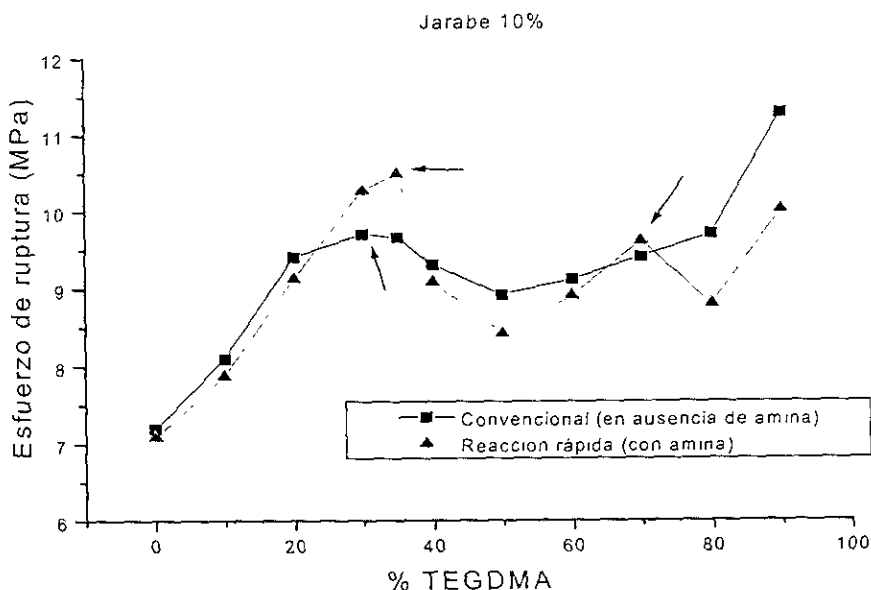


Gráfica 2 Variación del Módulo Elástico en función del TEGDMA



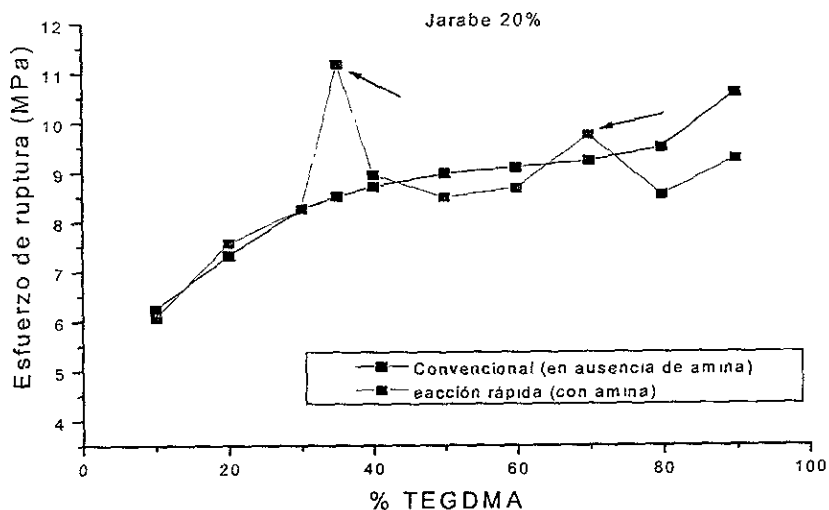
Gráfica 3 Variación del Módulo Elástico en función del TEGDMA

Para las gráficas 4 y 5, se observa el comportamiento del esfuerzo de ruptura; nuevamente, los materiales sufren un incremento conforme se adiciona TEGDMA. Para el jarabe al 10%, se presenta un máximo alrededor del 30% en TEGDMA para la reacción convencional, valor que se obtiene de los resultados de la gráfica 1; mientras que para la reacción con separación de fase, se presentan dos máximos, uno al 30% y otro al 70%, por el mismo efecto que se observó anteriormente, sin embargo, el pico localizado al 70%, muestra que el módulo a esta composición no se ve alterado, no así el esfuerzo, lo que puede ser indicio de que el material forma un mejor empaquetamiento, ó bien, lo que plantea Armeniades: el tener una mejor adherencia con sus vecinos^{2,3}, es decir, el tener un copolímero en las interfases de ambos microdominios, por la inmiscibilidad que presentan ambos polímeros en la síntesis, lo que daría esta resistencia; para este caso, las curvas presentan valores más altos en aquellos materiales con una reacción rápida.



Gráfica 4 Variación del Esfuerzo de ruptura en función del TEGDMA

Para la gráfica 5, se presenta el comportamiento que sufre una reacción rápida, con dos máximos al 30% y 70%, por el mismo efecto antes mencionado, mientras que en la reacción convencional, se tiene la tendencia de aumentar hacia el TEGDMA, sin presencia de picos.



Gráfica 5 Variación del Esfuerzo de ruptura en función del TEGDMA

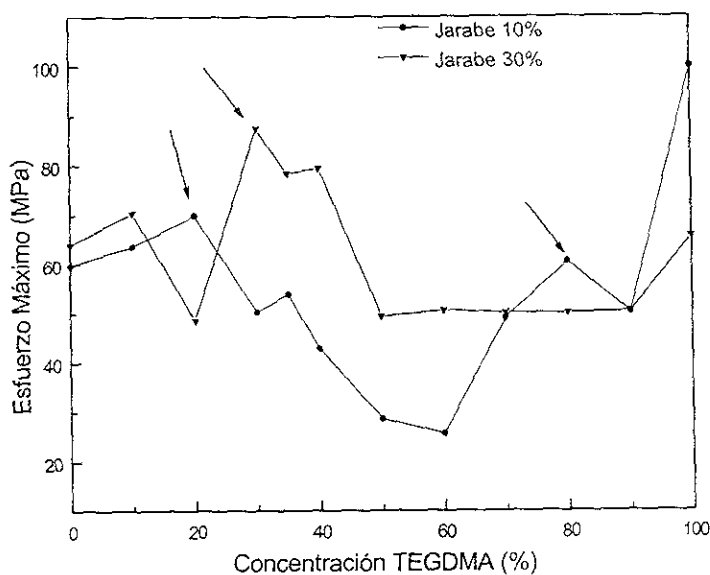
En estas últimas gráficas, se observó que aunque debiera ser mayor el pico a un 70% en TEGDMA para todos los casos, por la presencia de entrecruzamientos, lo fue a un 30%, posiblemente a que se tiene una mejor adherencia de las partículas formadas a la matriz continua, ó bien, entre las mismas partículas, mientras que a un 70%, lo más probable es que se tenga solamente un entrecruzamiento, lo que no le daría la misma resistencia. Además, se observan picos más definidos, y valores más grandes a una composición de jarabe al 20%, esto gracias a que la concentración de PMMA también se ve aumentada.

Compresión.

Para esta prueba se analizan las composiciones de jarabe al 10% y 30% en reacciones rápidas, ya que para el 20% no se obtuvieron valores que pudieran ser comparables.

La gráfica de esfuerzo, presenta el mismo comportamiento que tiene la gráfica 4, sin embargo, los picos no están bien definidos. Sigue presentando un pico para el jarabe al 30% y TEGDMA al 30%, mientras que al 20 y 80% en TEGDMA para el jarabe al 10%, se tienen los picos desplazados. El que los picos no estén bien definidos, puede deberse a que el material tiene más capacidad para absorber una fuerza sin deformación alguna, gracias a que se tienen partículas más grandes.

Gráfica 6 Esfuerzo Máximo vs Concentración TEGDMA
Prueba de Compresión



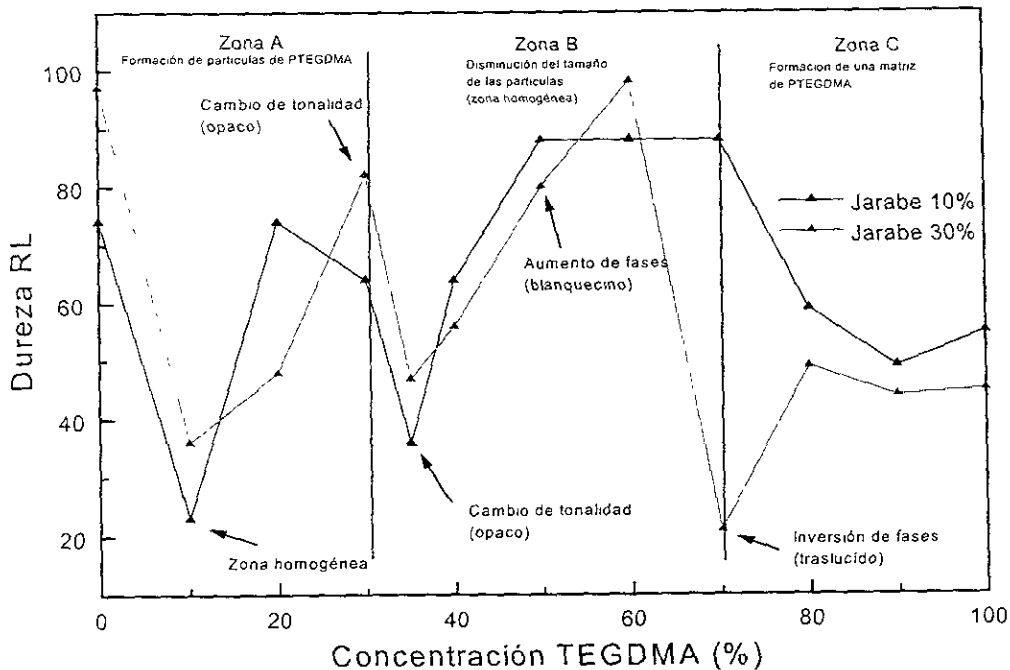
4.1.1.3.3 Resultados de las pruebas de dureza.

La tabla 1, muestra los valores que se obtuvieron del equipo para las muestras de jarabe al 10 y 30%, para esta prueba no se preparó jarabe al 20% ya que no se contaba con material para sintetizarlo.

Tabla 1. Números de dureza Rockwell L para probetas de 10% y 30% en TEGDMA.

Concentración %TEGDMA	Dureza RL Jarabe 10%	Dureza RL Jarabe 30%
0	74	97
10	23	36
20	74	48
30	64	82
35	36	47
40	64	56
50	88	80
60	88	98
70	88	21
80	59	49
90	49	44
100	55	45

Gráfica 7. Dureza vs Concentración TEGDMA



La gráfica 7, muestra en ambos casos la misma tendencia, además se puede dividir en tres zonas para un análisis más detallado; la primer Zona (A), que presenta un máximo para el jarabe al 10% alrededor del 20% en TEGDMA, y para jarabe al 30% se observa en 30% de TEGDMA, lo que se obtuvo en la gráfica de compresión mostrada anteriormente. Además se sigue conservando un pico más alto para el jarabe al 30%, explicado por la mayor cantidad de PMMA que origina un crecimiento de partículas más grande, que se observó en las fotografías de MEB, otro factor que sigue corroborando la presencia de una inversión de fases, es que al descender de estos máximos sobre las curvas correspondientes, estos presentan un cambio de tonalidad (en todos los casos), lo que nos indica la presencia de una nueva fase; esto se observa en las fotografías de MEB, donde alrededor del 30% la presencia de partículas es apreciable. Atravesando la proporción del 30% en TEGDMA en cada jarabe, puede pensarse que el PTEGDMA, se mezcla más con el PMMA, formando un material más homogéneo de ambos, lo que origina el incremento hasta un 60% en TEGDMA aproximadamente (Zona B), repitiéndose el mismo comportamiento que se presenta en las gráficas de Tensión y Compresión. A esta composición de TEGDMA, se observa un nuevo cambio de tonalidad en las muestras, lo que nos indicaría una nueva inversión de fases, esto lo podemos observar nuevamente en las fotografías de MEB a esta composición, ya que la microestructura cambia, de partículas bien estructuradas a una matriz casi homogénea, lo que indica, que la presencia de PTEGDMA en las partículas, comienza a aumentar, originando que se sature la matriz con estas; posteriormente se presenta una última Zona (C), la cual esta constituida en su totalidad, por una matriz que presenta gran cantidad de PTEGDMA, y poco PMMA, por lo que es muy probable que esta zona este entrecruzada.

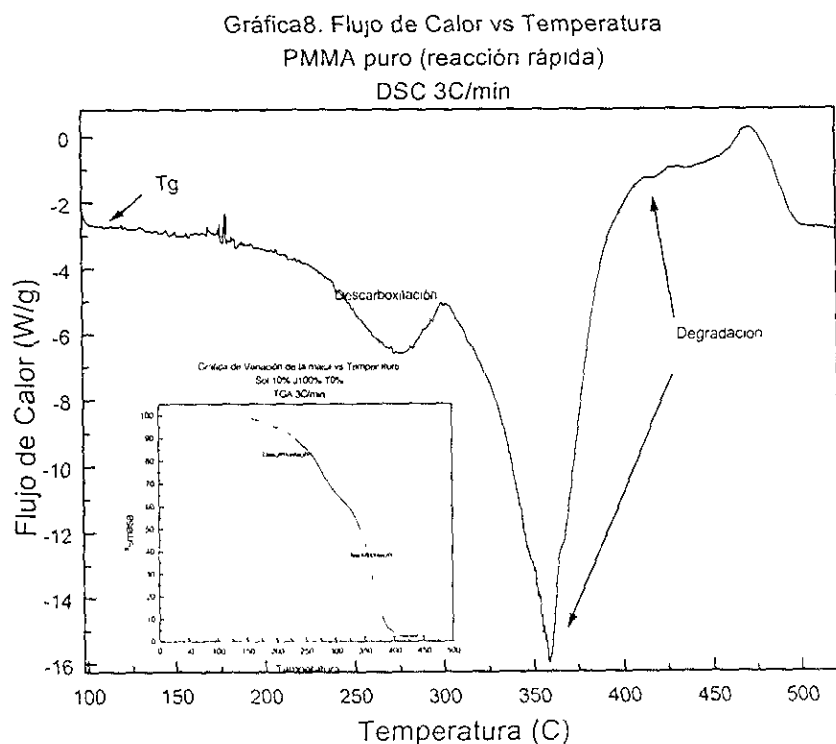
Nuevamente se observa el mismo problema que se discutió en las pruebas de tensión (Módulo), que corresponde al 0% en TEGDMA, ya que la dureza debería ser la misma para ambos jarabes.

Debe mencionarse, que a mayor número de Rockwell, se tendrá un material más duro, lo que se observa en los resultados de las gráficas 6 y 4.

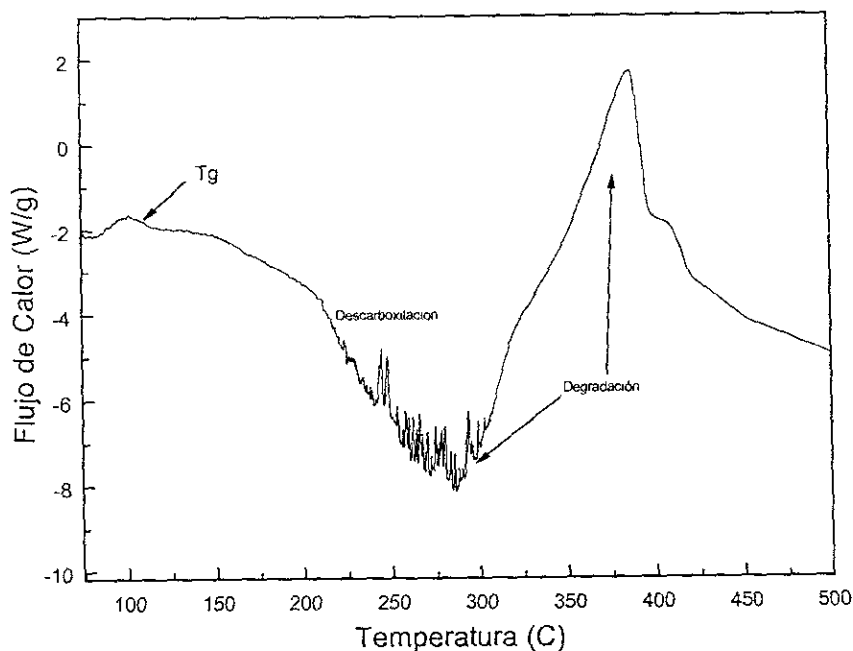
4.1.1.3.4 Resultados del análisis Térmico.

De los análisis por calorimetría (DSC), se logró determinar, que el material presenta cambios bruscos en tres zonas principalmente, para lo cual, a cada muestra que se preparó, se le hizo un análisis térmico, los cuales al ver en conjunto se pretendió dar una interpretación morfológica del material.

Para este análisis, primero se realizó un estudio a los polímeros puros. Los cuales corresponden a las gráficas 8 para el PMMA y 10 para el PTEGDMA. En el primer caso, se presenta su T_g alrededor de los 110°C , posteriormente, se ve un pico endotérmico entre $225\text{-}300^{\circ}\text{C}$, que corresponde a una descarboxilación^{1,11} (perdida de COOH), y se obtiene de esta forma debido a que se requiere una cantidad de energía necesaria para degradar al grupo carboxilo, de ahí su endotermicidad, posterior a este, se presenta un pico muy pronunciado, el cual corresponde a la degradación del material; en esta misma gráfica se presenta el correspondiente análisis por termogravimetría (TGA), que nos asegura la pérdida de masa que sufren aquellos picos detectados por DSC, estos corresponden a la descarboxilación y a la degradación del material, los cuales concuerdan con DSC.



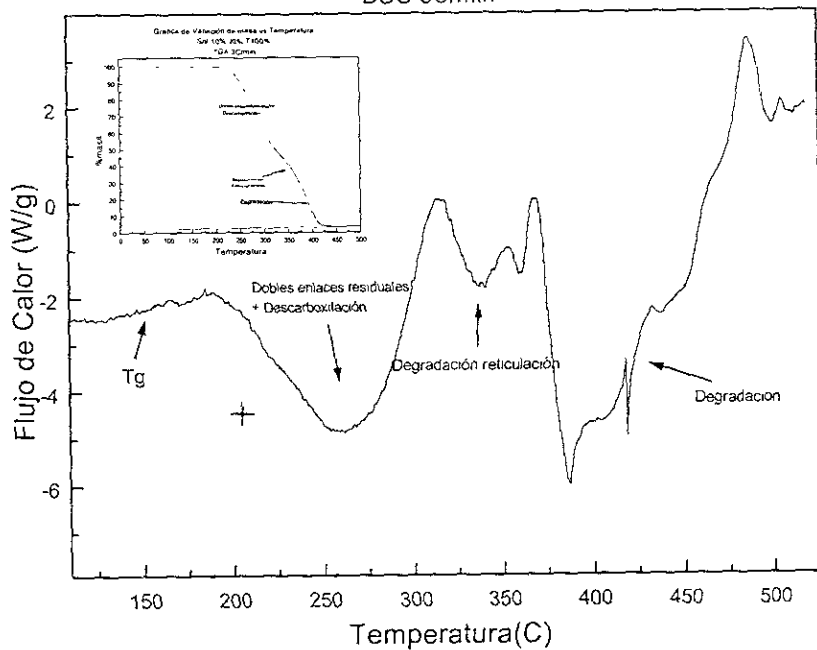
Gráfica 9 Flujo de Calor vs Temperatura
PMMA puro (Reacción Convencional)
DSC 3C/min



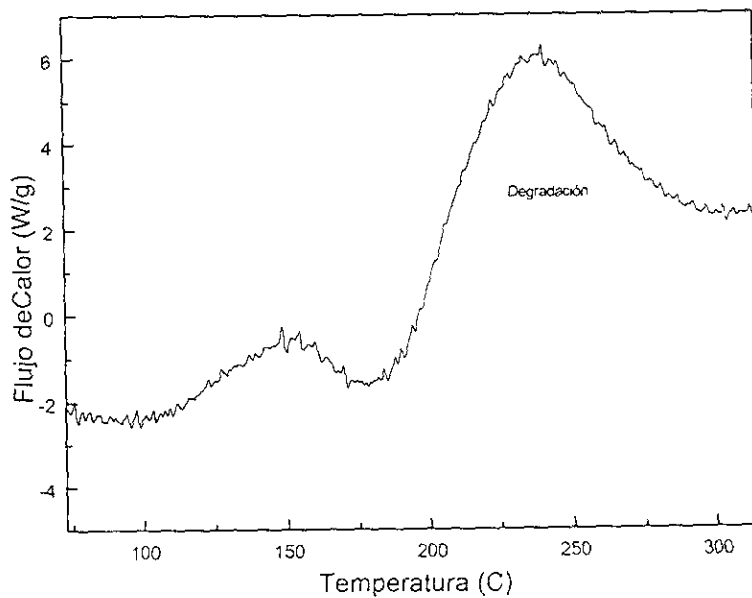
En la gráfica 9, se presenta el termograma para el PMMA puro por medio de una reacción convencional, se sigue presentando la Tg cerca de 110°C, posterior a esta, se presenta nuevamente la descarboxilación del material, cercana a los 200°C, e inmediatamente se da la degradación del mismo; este termograma, nos puede dar un indicio de que el polímero que se obtiene por una reacción convencional, no es tan estable como el de una reacción rápida, ya que las temperaturas de descarboxilación y degradación, son más bajas.

Para el caso del PTEGDMA puro, polimerizado por una reacción rápida (gráfica 10), el análisis es el mismo, determinar las transiciones más importantes. Se observa la Tg alrededor de 160°C (ref. 3), y un pico endotérmico entre 200-300°C, más ancho que el observado para el PMMA, esto se atribuye a la descarboxilación y posiblemente la presencia de un doble enlace residual (lo que originaría una reticulación)³⁹, el cual no debió reaccionar al momento de polimerizar, de ahí que la energía que requiera para romper el enlace sea tan grande. Posteriormente, se presenta la degradación del material que se da paulatinamente, lo cual se debe a la presencia de zonas entrecruzadas. Mientras que por una reacción convencional (gráfica 11), se puede pensar, que se cuenta con una menor cantidad de monómero residual, lo que origina que el pico detectado cerca de 250°C (en una reacción rápida) no aparezca, ocasionando la degradación de la zona entrecruzada^{1,11,39}, mostrando nuevamente, que por una reacción rápida, el polímero es más estable que si la reacción fuese convencional (en ausencia de amina).

Gráfica 10. de Flujo de Calor vs Temperatura
 PTEGDMA puro (reacción rápida)
 DSC 3C/min



Gráfica 11 de Flujo de Calor vs Temperatura
 PTEGDMA puro (Reacción convencional)
 DSC 3C/min



Básicamente, los análisis térmicos de PMMA y PTEGDMA puros (8 y 10), sirvieron para delimitar un rango de transiciones entre las cuales se localizaron las mezclas obtenidas anteriormente, de estos dos análisis.

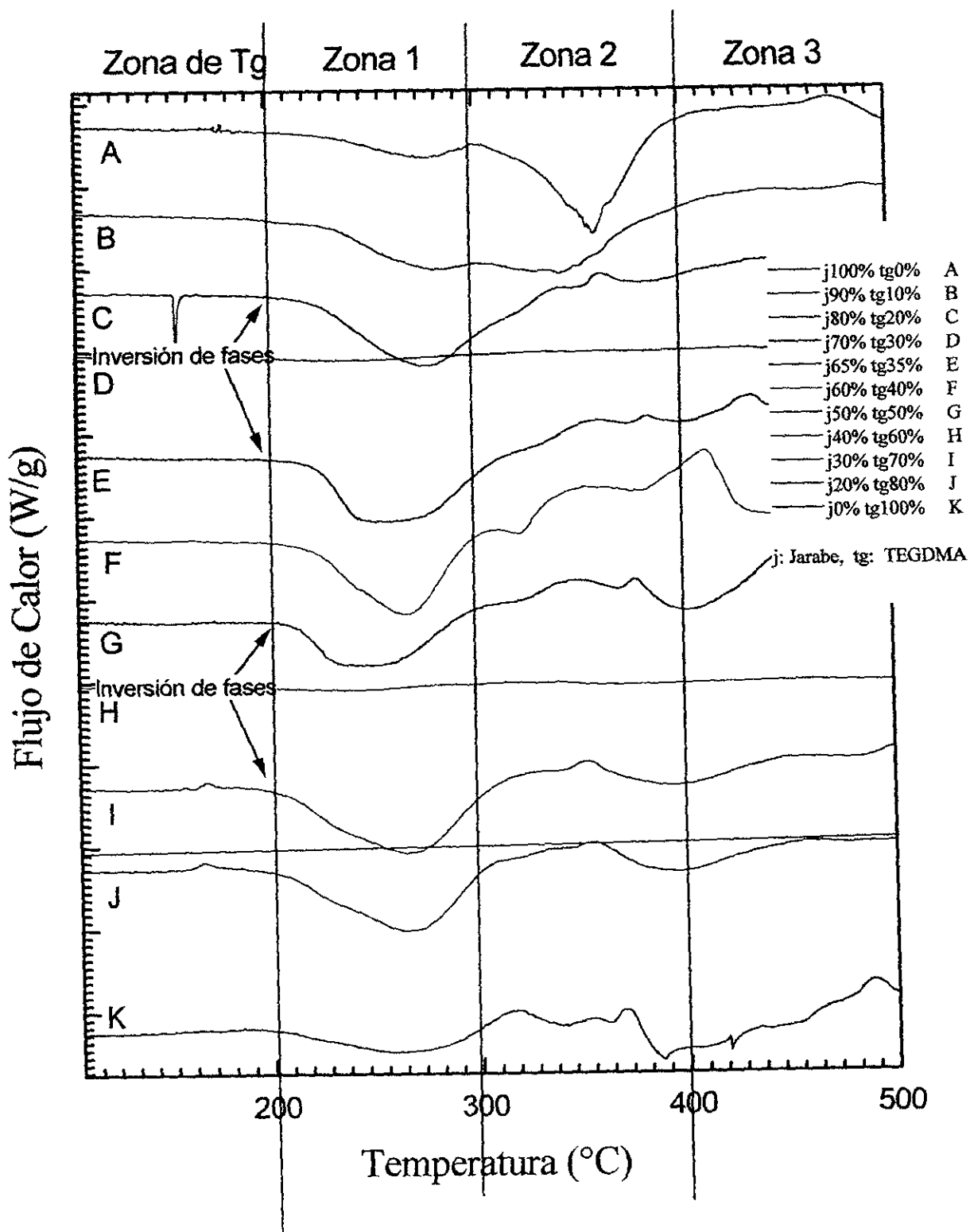
En la gráfica 12, se muestra los termogramas de la serie de jarabe al 10%, preparada variando la composición de TEGDMA; en un inicio se mencionó que los termogramas podrían dividirse en tres zonas, en esta gráfica, se adiciona una más, la cual corresponde a la localización de las Tg's tanto para el PMMA, PTEGDMA y el de la mezcla, esta zona corresponde a un intervalo menor a los 200°C; al incrementar la temperatura, se da la presencia de los dobles enlaces residuales que originan que el material se entrecruce (Zona 1), así como la descarboxilación, esta zona se limita a 300°C; la siguiente Zona (2), que corresponde a la degradación del PMMA y la zona reticular del polímero (entre 300-400°C); finalmente la Zona (3), donde se tiene la degradación del material.

Algo muy interesante en esta gráfica, es que si se toma la curva localizada en primer lugar (de arriba hacia abajo) se verá el comportamiento de las muestras en conjunto, de tal forma, que si se presenta una curva con picos muy grandes, corresponderá a grandes cantidades de calor liberadas o absorbidas según sea el caso, comparadas con las otras, de aquí se deduce que grandes cantidades de calor, corresponderán a regiones en la muestra, más difíciles de formar o degradar; y a esto, se le dará una interpretación estructural que se observa por MEB. Por lo que si se observa una curva diferente en la secuencia (tanto anterior como posterior, en el orden de arriba hacia abajo), nos indicará el límite de un conjunto de materiales con una misma estructura y propiedades mecánicas muy similares. Con esto planteado, se observa que las tres primeras curvas, están delimitadas por un termograma que corresponde al TEGDMA al 30%, y esto se logró obtener gracias a que las primeras curvas son muy similares, no así la siguiente, que corresponde a una curva básicamente horizontal (por ende un material homogéneo); para corroborar la presencia de una inversión de fases, regresemos a la gráfica de dureza (gráfica 7), donde se determinó que en un 20% de TEGDMA, se tenía la mayor dureza en una primer zona, además que en las gráficas de compresión y tensión, se presenta algo similar, con valores muy elevados en esta zona.

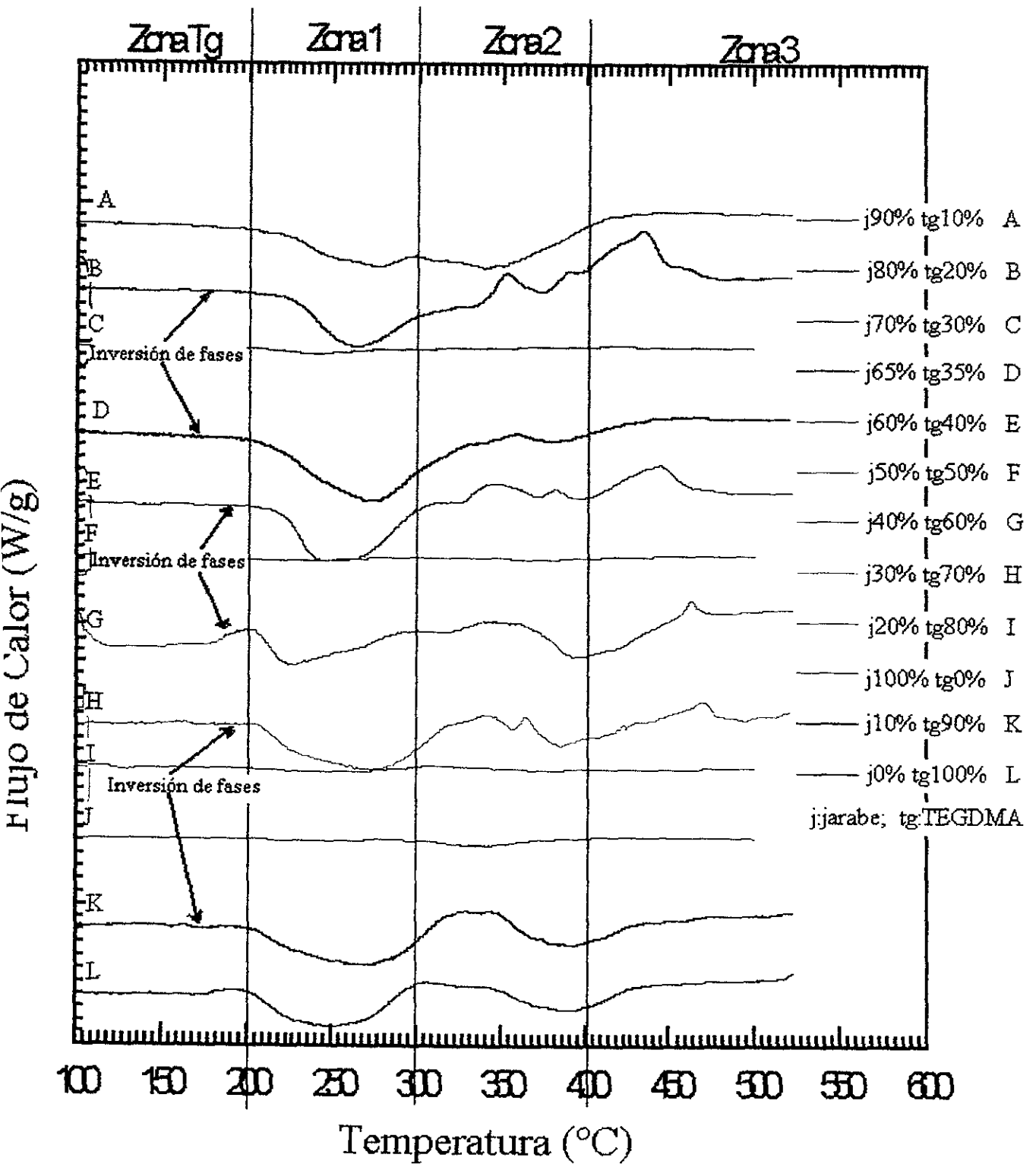
Finalmente, el observar por MEB esta composición, presenta un tamaño de partícula bien definido, y posterior a esta composición, el tamaño disminuye drásticamente, algo que también puede observarse en las pruebas mecánicas; cabe mencionar que físicamente la muestra sufre un cambio de tonalidad después del 30% en TEGDMA.

Siguiendo con esta metodología, se analizan las otras curvas, y se observa un cambio similar al mencionado anteriormente. Este corresponde a una composición del 60% en TEGDMA, y siguiendo el mismo razonamiento, se observa en las pruebas de dureza y tensión, valores muy similares a lo anteriores, además, en las fotografías de MEB, se observa nuevamente un cambio de fase, esta vez con la inversión del PTEGDMA a la matriz y del PMMA a las partículas; finalmente se observan las últimas curvas y no muestran cambios significativos.

Gráfica 12 Flujo de Calor vs Temperatura
Solución al 10%



Gráfica 13 Flujo de Calor vs Temperatura
Solución al 20%

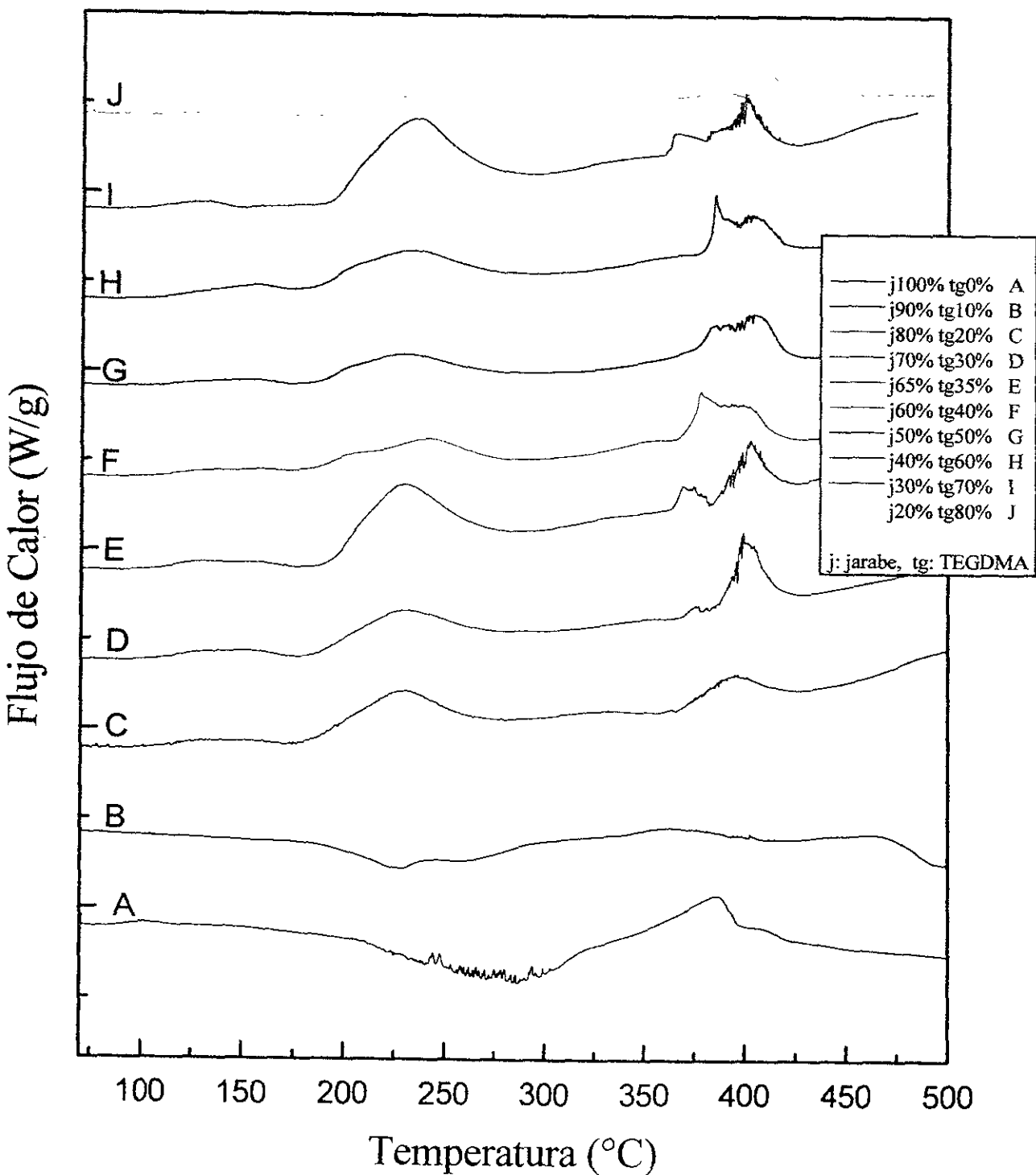


Algo que debe mencionarse, es que a medida que se aumenta la cantidad de TEGDMA, la zona de dobles enlaces residuales es más pronunciada.

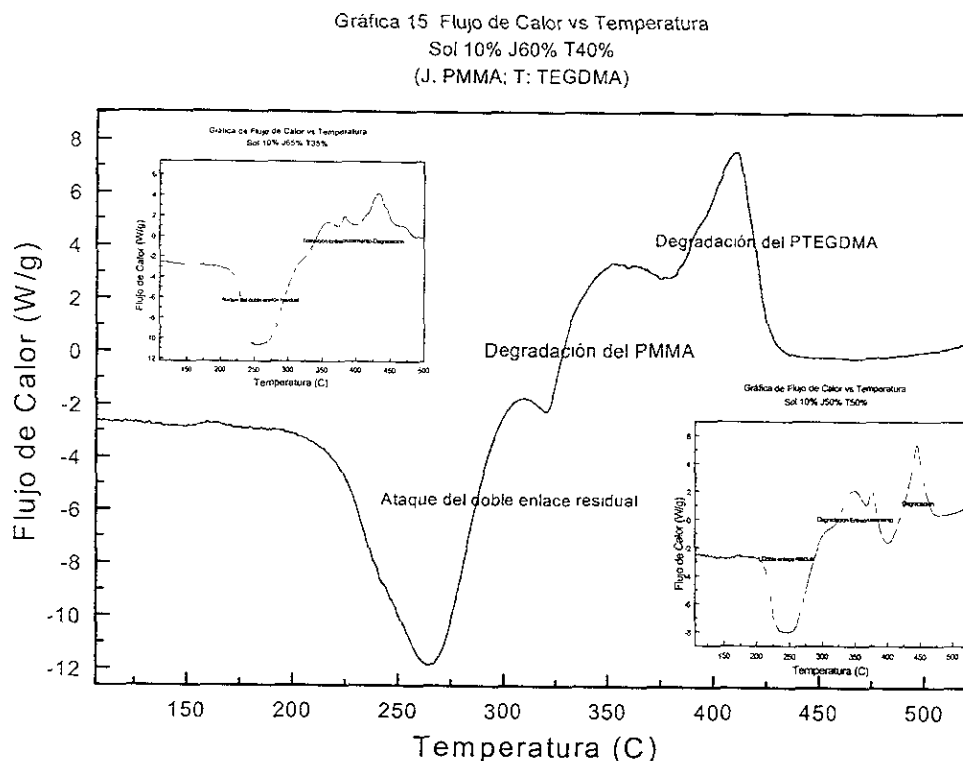
Para la serie al 20%, se realiza lo mismo, observando las mismas zonas en los mismo intervalos; se localizan las composiciones en las cuales se da la inversión de fases en base a calorimetría, bajo el mismo criterio, y se determina que estas corresponden al 30% en TEGDMA, nuevamente comprobado por las técnicas anteriores. Otro al 50% en TEGDMA, que se observa en el módulo para tensión de la gráfica 2; y por último una más en el 80% para TEGDMA, el cual se observa por tensión en la misma gráfica, y nuevamente se analiza por MEB. Se sigue dando que a grandes cantidades de TEGDMA, la zona de entrecruzamiento es más pronunciada.

Para demostrar lo que se mencionó anteriormente, referente a que si un material presenta bajos flujos de calor, ó simplemente es constante, como en el caso de las curvas donde se da una inversión de fases, se muestran los termogramas para la reacción convencional, que corresponde a la serie del 30%. En estos termogramas, se esperaría que al ser materiales homogéneos (esto se observó en las fotografías de MEB), es decir que no presentan más de una fase, a lo largo de toda la serie de muestras que se sintetizaron, los termogramas no presentarán variación alguna entre las curvas, y además, estas deberán ser constantes (una gráfica lineal), o con muy bajos flujos de calor, esto debido a que se tiene mayor área de transferencia de calor, ya que se obtiene una estructura lisa, observada por MEB, y de esta forma, será más fácil la conducción de calor en la superficie, por lo que esto es indicio de un material homogéneo, presentando básicamente flujos de calor muy bajos y sin variaciones entre ellos.

Gráfica 14 Flujo de Calor vs Temperatura
Reacción Convencional para Sol 30%



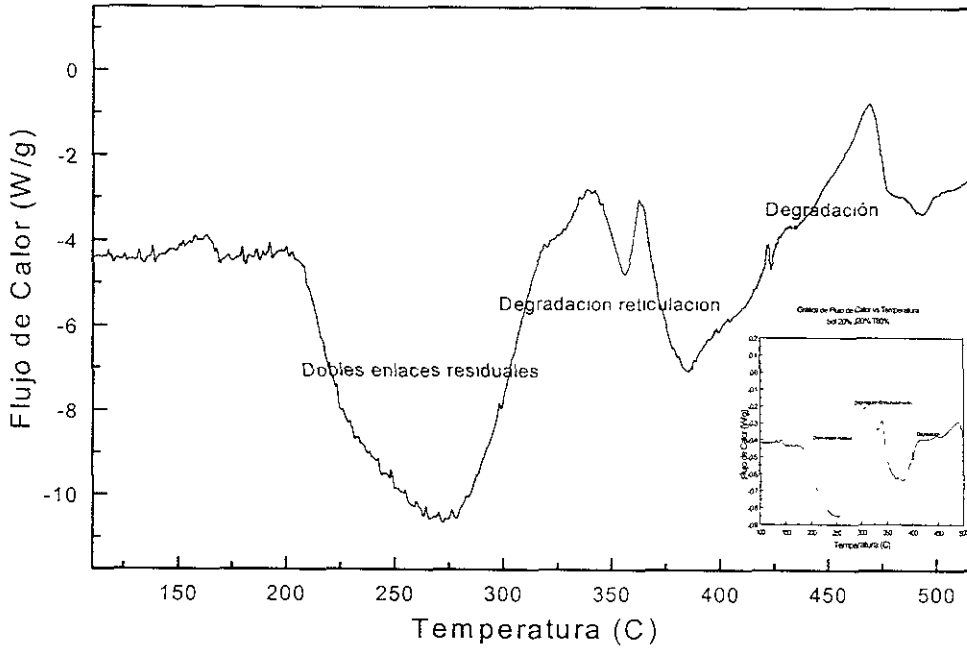
Se presentan algunos termogramas para observar la transición que se lleva a cabo entre una composición anterior y una posterior.



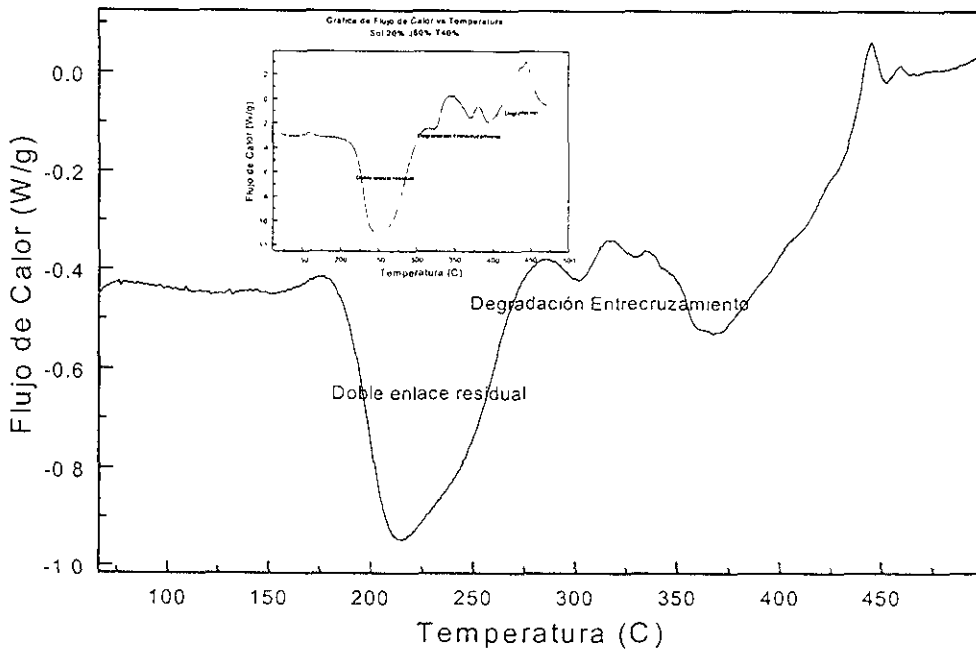
La gráfica 15 muestra los termogramas al 35%, 40% y 50% en TEGDMA (T), que representan un grupo de familias con la misma microestructura, y propiedades mecánicas, se pueden observar que sus transiciones son muy parecidas, siendo de especial interés el intervalo de temperatura de 250-300°C, ya que se observa la formación de un entrecruzamiento, de ahí que después del 50% se obtenga una nueva microestructura, ya que a esta composición se ve formada claramente la zona mencionada.

La gráfica 16 muestra la zona de composición del 70% a 80% en TEGDMA (T) para una solución al 20%, zona que en el termograma general (gráfica 13) se observa la inversión de fases, sin embargo en esta gráfica se observa que realmente lo que varía son los flujos de calor que se tienen en un caso ó en otro, siendo menos significativo, en la composición del 80% en TEGDMA (T), que corresponde al punto de inversión de fases, nuevamente si se observan las fotografías de MEB se vera que la microestructura cambia de tener el TEGDMA en mayor proporción en las partículas, a formar la matriz, por lo tanto se deduce que a mayor tamaño de partícula de TEGDMA mayor la cantidad de energía que se libera.

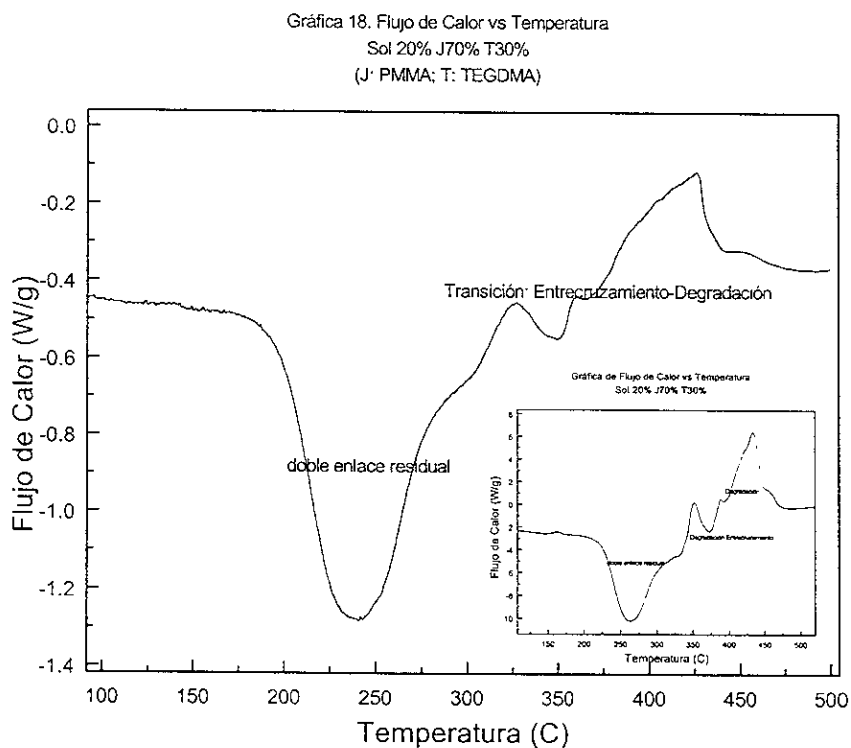
Gráfica 16 Flujo de Calor vs Temperatura
Sol 20% J30% T70%
(J. PMMA, T. TEGDMA)



Gráfica 17 Flujo de Calor vs Temperatura
Sol 20% J50% T50%
(J. PMMA, T. TEGDMA)



La gráfica 17 nos muestra la transición del 40% al 50% en el TEGDMA (T) para una solución al 20%, pero en este caso, se puede pensar que los dominios de PTEGDMA y PMMA en el 50%, están en las mismas proporciones, y esto genera que se forme una capa uniforme que no presente mucha variación, es decir se deposita una capa homogénea y bajo el mismo principio de área superficial se obtienen bajos flujos de calor, no así en el del 40%, donde la microestructura no esta distribuida en la misma forma.



Con el mismo planteamiento que se realiza para explicar la gráfica 17, se procede en esta gráfica, la composición en la cual se da la inversión de fases es en el 30% en TEGDMA (T), por lo tanto su flujo de calor será más bajo.

4.2 Conclusiones.

-De la caracterización del nuevo material polimérico, se encontró evidencia de la separación de fases, y con ella, de la formación de microdominios con composición química posiblemente diferente. Esta separación de fases se debe en parte, a la alta rapidez de reacción que se obtiene cuando se utiliza la N,N dimetil p-toluidina mezclada con el peróxido de benzoilo para iniciar la reacción.

-Los resultados que más contribuyeron a la identificación de la separación de fases fueron los de MEB. Ya que al comparar la topología superficial de un polímero con separación de fases con la de un polímero convencional, teniendo ambos polímeros la misma composición en la mezcla de reacción, es posible reconocer diferencias fácilmente. Y, ya que la única diferencia entre ambos polímeros, fueron las sustancias que se emplearon para iniciar la reacción, se atribuye estas diferencias topológicas al tipo de iniciación empleado.

-Las propiedades térmicas del material, también muestran grandes diferencias entre ambos tipos de polímeros, y estas, se pueden relacionar con posibles diferencias en la estructura molecular de los polímeros.

-Se logró determinar, que el material debe tener una composición óptima para presentar la separación de fases más evidente, así como las mejores propiedades tanto mecánicas como térmicas, por lo que se obtuvo a una composición de 20% de jarabe con 35% de TEGDMA.

-Se observó en las imágenes de MEB, que el PMMA y el TEGDMA tienen una influencia sobre el tamaño de los dominios formados, ya que a medida que se incrementa la concentración de alguno de ellos, el tamaño de las partículas aumenta.

-Las pruebas de calorimetría, fueron un apoyo para observar la formación de fases, en base a las transiciones que presentan los termogramas. Por lo que en las reacciones convencionales, se tienen transiciones con bajos flujos de calor (ó picos chicos), algo similar a lo que ocurre en las composiciones donde se da una inversión de fases; mientras que en la presencia de más de una fase, se observan grandes variaciones de calor (picos más pronunciados), para llevar a cabo una degradación ó formación de alguna transición del material, observado en los materiales con reacción rápida.

-Al realizar la síntesis por medio de la adición de una amina terciaria, se produce que el material con separación de fases, sea más estable térmicamente que los polímeros convencionales, que se degradan a temperaturas más bajas, algo que posiblemente se deba a la reacción de reticulación que ocurre alrededor de los 250°C.

Nomenclatura

MMA :	monómero de Metacrilato de metilo
PMMA :	Polímero de Metacrilato de metilo
Jarabe (J) :	Solución del monómero de MMA en su polímero, también denominada en algunos casos con las siglas: Sol.
TEGDMA (T) :	monómero de Dimetacrilato de trietilen glicol
PTEGDMA :	Polímero de TEGDMA
PB :	Peróxido de Benzoilo
DPT :	Amina de N,N dimetil p-toluidina
Vía convencional :	Reacción de polimerización en ausencia de amina
Vía rápida :	Reacción de polimerización con amina como promotor
Tg :	Transición vítrea
DSC :	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTA :	Análisis Térmico Diferencial
TGA:	Análisis Termogravimétrico
MEB :	Microscopia Electrónica de Barrido
R L :	Dureza Rockwell L

Bibliografía.

- 1-Thermal Analysis. Wesley Wm. Wendlandt. Third Edition; Edit. John Wiley and Sons; 1986 E.U.; pag.814
- 2-Cure Shrinkage control by Phase Separation in Acrylic Systems. C.Liu and C.D.Armeniades; Proc.45th annual tech. Conf.,Soc. of Plastic Eng. (1987), pp588-590.
- 3-Tesis de maestría en Ciencias(Ciencias de Materiales):Preparación y caracterización de polímeros no contractiles vía separación de fases utilizando monómeros acrílicos; Q. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo; UNAM, Facultad de Ciencias, 1998, México, D.F.
- 4-Calorimetría diferencial de barrido.
J.L. McNaughton y C. T. Mortimer; 1975 E..U
- 5-Tesis de Licenciatura:Caracterización de copolímeros estireno(s) / acrilato de butilo (ABu) por calorimetría diferencial de barrido (DSC); Químico Alfredo German García Pérez; México 1991; Facultad de Química, UNAM; pags49.
- 6-Tesis de Licenciatura: Ing. Químico Fabián Sanchez Soto; Universidad de Guadalajara Jalisco, Oct 1999; "Síntesis de polímeros no contractiles vía separación de fases, sistema PMMA/PTEGDMA utilizando técnicas de agitación con ultrasonido".
- 7.-Synthesis of shrinkage-controlled acrylic copolymers. R. Velázquez, F. Sánchez, R. Yañez and V. M. Castaño. Journal of Applied Polymer Science. (2000), pp586-591.
- 8.-Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización .
Albella, Cintas, Miranda y Serratos.
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
Madrid 1993, pags 749
- 9.-Introduction to microscopy by means of light, electrons, x-Rays, or acustics.(second edition)
Theodore George Rochow and Paul Arthur Tucker.
Plenum Press, New York 1994
Pags 455
- 10.-Fundamental principles of polymeric materials(second edition)
Stephen L. Loren
New york 1993; John Wiley and Sons, Inc.
Pags 420
- 11.-Thermal characterization of polymeric material.
Edith A. Turi.
Academic Press, Inc.
London 1981
Pag972

12.-Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis.

Jen Chiu

Edit. Marcel Dekker, Inc. New York 1974

Pags 254

13.-Polymer Characterization.

B.J. Hunt and M.I. James

Edit. Blackie Academic and Professional, London 1993

Pags 362

14.-Principles of Polymer Chemistry, Paul J. Flory,edit Cornell University Press, E.U. 1978, pags672

15.-Principios de sistemas de polimeros, Fernando Rodríguez, Edit. Manual Moderno, México D.F.pags.575

16.-Investigation of adhesive performances by scanning force microscopy. S. Bistac, F. Muller, J. Schultz. Polymer Bulletin 39, 613-620(1997).

17.- Physical properties of polymers handbook

James E. Mark

American Institute of physics

Woodbury, New York 1996

Pags 723

18.-Encyclopedia of Polymer Science and Technology

Volumen 3

Herman F. Mark

John Wiley and Sons, Inc.

New York 1965; pags 550-560,611-664

19.-Encyclopedia of Polymer Science and Technology

Volumen 2 (suplemento)

Herman F. Mark

John Wiley and Sons, Inc.

New York 1977; pags 455-480

20.-Encyclopedia of Polymer Science and Technology

Volumen 5

Herman F. Mark

John Wiley and Sons, Inc.

New York 1966; pags 37-65,432-453,662-668

21.-Encyclopedia of Polymer Science and Technology

Volumen 8

Herman F. Mark

John Wiley and Sons, Inc.

New York 1968; pags 84-97,441-517

- 22.-Polymer Material Encyclopedia
Volumen 4
Joseph C. Salamone;
CRC Press New York 1996; pags 165-244,651-661
- 23.-Physical properties of Polymers (second edition)
Mark, Eisenberg, Graessley, Mandelkern, Samulski, Koenig and Wignall
ACS Professional Reference Book, Washington, DC 1993
Pags 409
- 24.-Introduction to Physical Polymer Science
L.H. Sperling
John Wiley and Sons, Inc.
New York 1992
Pags 594
- 25.-Plastics Materials.
J.A. Brydson;
Butterworths
London 1989
pags. 839
- 26.-Polymer Science and Engineering, Williams, edit Prentice-Hall, E.U.. 1971,pags401
- 27.-Macromoléculas, José A. Bellido V., F.Q. UNAM, México D.F.pags187
- 28.-Polímeros (Estructura, propiedades y aplicaciones).
Ernesto Ureta; Edit. Limusa;1994, México; pag.99
- 29.-Temperature Dependence of Dynamics in Solutions of Associating Random copolymers. C. Konak, M. Helmstedt and R. Bansil. *Macromolecules* 1998, 31, 4639-4641.
- 30.-Dynamics in Solutions of Associating Statistical Copolymers. C. Konak, M. Helmstedt and R. Bansil. *Macromolecules* 1997, 30, 4342-4346.
- 31.-T.S. Chow, *Adv. Polym. Sci.* 103,149(1992).
- 32.-Y.S. Lipatov, *Adv. Polym. Sci.* 26,63(1978).
- 33.-W.Wrasidlo, *Adv. Polym. Sci.* 13,1(1974).
- 34.-Methods of Experimental Physics, Volume 16-PartC
L. Marton and C. Marton
New York 1980, Academic Press
Pags.528

35.-Applied Mathematical Sciences, volume 121; Brokate, Sprekels, New York 1996 Springer 357

36.-Annual Book of ASTM Standards, Section 8, Vol 8.01,1989.

37.-Simposium CC:Complex fluids and polymers (M.R.S. 1999);"Polymer Blends synthesis by phase separation method in an acrylic system;R. Velázquez, J. Reyes, A. Cabrera and V. M. Castaño. Instituto de Física, UNAM Queretaro, México.

38.-W. Lenz, Robert; Organic chemistry, chemistry of synthetic high polymers, Chapter 10, section III; 1976.

39.-W. Brostow, V. M. Castaño, M. Deng, et al.; Performance of plastics, Hanser Publisher, Munich, 2000, Chapter 8.