

135  
203



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**IONOMEROS: ESTRUCTURA Y CARACTERIZACION**

**TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :  
PABLO MIGUEL ANGEL TORO BALA**



MEXICO, D. F.

1903

**TESIS CON  
FALSA FE CRON.**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## I N D I C E

## INDICE

|                    |   |
|--------------------|---|
| INDICE .....       | 1 |
| INTRODUCCION ..... | 3 |
| OBJETIVOS .....    | 5 |

### CAPITULO 1: LOS IONOMEROS.

|  |    |
|--|----|
| 1.1. Clasificación de los Materiales Poliméricos Iónicos ... | 6  |
| 1.2. Los Ionómeros .....                                     | 9  |
| 1.3. Nomenclatura .....                                      | 11 |
| 1.4. Propiedades .....                                       | 11 |
| 1.5. Ionómeros Comerciales .....                             | 12 |
| 1.6. Aplicaciones Recientes .....                            | 14 |
| 1.7. Investigación Actual .....                              | 17 |

### CAPITULO II: METODOS DE CARACTERIZACION DE IONOMEROS.

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Barrido de Rayos X de Angulo Bajo (SAXS) .....  | 19 |
| 2.1.1. SAXS en Ionómeros .....   | 24 |
| 2.2. Espectroscopía Infrarroja .....   | 26 |
| 2.2.1. Espectroscopía Infrarroja en Ionómeros .....  | 28 |
| 2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....                                       | 29 |
| 2.3.1. Aplicación de las Técnicas DSC y DSC en<br>Polímeros .....                          | 31 |
| 2.3.2. Medición del Grado de Cristalinidad en<br>Polímeros por los métodos DSC y DTA ..... | 33 |
| 2.4. Análisis Dinámico - Mecánico (DMA) .....  | 34 |
| 2.4.1. Polímeros Cristalinos .....   | 37 |

### CAPITULO III: MODELOS ESTRUCTURALES.

|   |    |
|---|----|
| 3.1. Antecedentes .....                           | 38 |
| 3.1.1. Modelo de Longworth y Vaughan .....        | 38 |
| 3.1.2. Estudios con Infrarrojo de MacKnight ..... | 43 |
| 3.1.3. Estudios con SAXS .....                    | 44 |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.2. Modelo de "Multipletas" y "Racimos" de Eisenberg ....                       | 45        |
| 3.2.1. Tamaño y Separación de los Multipletas .....                              | 46        |
| 3.2.2. Formación de Racimos a partir de los<br>Multipletas .....                 | 48        |
| 3.2.3. Resolución de las Fuerzas Elásticas .....                                 | 50        |
| 3.2.4. Resolución de las Fuerzas Electroestáticas ....                           | 52        |
| 3.3. Evidencia Experimental para el Modelo de Eisenberg ..                       | 52        |
| 3.3.1. Espectroscopía Raman .....  | 53        |
| 3.3.2. Espectroscopía Infrarroja .....   | 56        |
| 3.3.3. Espectroscopía por Dispersión de<br>Neutrones en Angulo Bajo (SANS) ..... | 57        |
| 3.3.4. Análisis Dinámico Mecánico .....  | 58        |
| 3.4. Modelos Interpartícula, Intrapartícula y Lamelar ....                       | 59        |
| 3.4.1. Modelo Interpartícula de Marx,<br>Caulfield y Cooper .....                | 61        |
| 3.4.2. Modelo Lamelar .....  | 65        |
| 3.4.3. Modelo de Yarusso y Cooper .....  | 65        |
| 3.4.4. Modelo Interpartícula de Dreyfus .....                                    | 68        |
| 3.4.5. Modelo Intrapartícula de MacKnight<br>(Core-Shell) .....                  | 73        |
| 3.4.6. Modelo Intrapartícula de Fujimara et al .....                             | 74        |
| 3.5. Evidencias con Microscopía Electrónica .....                                | 77        |
| 3.6. Ionómeros Telequímicos .....  | 78        |
| 3.6.1. Influencia del Tamaño de Cadena .....                                     | 81        |
| <b>CONCLUSIONES</b> .....  | <b>84</b> |
| <b>NOTACION</b> .....  | <b>89</b> |
| <b>REFERENCIAS</b> .....   | <b>91</b> |

## I N T R O D U C C I O N

## I N T R O D U C C I O N

Recientemente el desarrollo de nuevas tecnologías de síntesis de polímeros (como por ejemplo el uso de microondas como medio de formación de radicales libres en el inicio de la polimerización (45)), así como de caracterización (como FTIR) han abierto el panorama de estos materiales sorprendentemente. Por otro lado se han hallado en la actualidad múltiples aplicaciones que eran inimaginables hace pocos años. Unos de los materiales desarrollados y estudiados recientemente han sido los ionómeros.

Estos materiales han probado su versatilidad y a la vez han presentado propiedades únicas a veces impredecibles. En un intento por entender mejor y predecir su comportamiento bajo diversas condiciones se han realizado numerosos estudios, muchos de ellos referente a su estructura. El interés está fundamentado en que en el momento en que se pueda entender y manejar las propiedades de los ionómeros, se podrán tener materiales más o menos baratos que se pueda aplicar a mucho más áreas, incluso ahora desconocidas.

En la actualidad existe ya una enorme gama de aplicaciones y el panorama para estos materiales es cada vez más amplio por las numerosas ventajas que presentan. Muchas de estas propiedades se han relacionado a su estructura, sin embargo, no ha sido posible aún predecir con certeza su comportamiento.

No obstante, las técnicas de caracterización han mejorado con el avance de la tecnología y con esto ha sido posible tener a la vez una mejor predicción de propiedades de ionómeros en las últimas dos décadas, obteniéndose cada vez modelos más aceptables en un no menor número de sistemas.

## INTRODUCCION

Algunas técnicas de caracterización utilizadas han permitido obtener hallazgos muy interesantes que explican con mayor o menor certeza algunas propiedades. Sin embargo, no existe ninguna bibliografía definitiva o aceptada por la mayoría de los investigadores de esta área.

Es por esto necesario realizar una recopilación de los trabajos más importantes publicados hasta la fecha referente a este tema, para tener un panorama general y formarse un criterio más objetivo sobre ésta área de investigación y desarrollo que no es aún definitiva.

Este trabajo monográfico pretende dar una descripción de los modelos estructurales de ionómeros más importantes. La información recopilada no va más allá de 25 años, ya que es en este período que se ha ido reconociendo la importancia de estos materiales y seguramente este tema se verá engrandecido mucho más en un futuro cercano.

## OBJETIVOS

## OBJETIVOS

### OBJETIVOS

- Situar a los ionómeros como un material de vanguardia, ennumerando algunas de sus aplicaciones prácticas más importantes.
- Relacionar el comportamiento y propiedades de los ionómeros a su estructura.
- Dar una breve descripción los modelos estructurales mas importantes de ionómeros
- Identificar nuevos campos de acción sobre estructura de ionómeros.

C A P I T U L O    1  
L O S    I O N O M E R O S

## CAPITULO 1 LOS IONOMEROS

### 1.1. ¿QUE SON LOS IONOMEROS?

Debido a la enorme variedad de materiales poliméricos que contienen iones, es complicado el definir y clasificar a los ionómeros. Sólo para algunas clases de materiales existen esquemas comprensibles. Existen clasificaciones que dividen a los materiales en redes, cadenas covalentes largas, o cadenas covalentes cortas, y cada categoría en orgánicos, inorgánicos, híbridos (orgánicos-inorgánicos), y polielectrolitos. Eisenberg y King (1) se basan en el grado de entrecruzamiento y en el de carácter iónico, que tratan como dos variables más o menos independientes. Ellos presentan una clasificación esquemática (figura 1.1) utilizando estas variables como ejes.

#### a) Materiales No Iónicos.

Entre los polímeros no iónicos se pueden diferenciar dos tipos principales: las redes por un lado y los sistemas lineales o ramificados por otro. La mayoría de las redes son inorgánicas, como por ejemplo: cristales de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , sin embargo, también se encuentran redes orgánicas como las cadenas de estireno-divinilbenzeno. El hule vulcanizado puede servir como otro ejemplo de material orgánico dentro de este grupo. Dentro del segundo grupo en esta categoría, tenemos los polímeros comerciales importantes como lo son el poliestireno, el polietileno, el polipropileno, etc. Estos materiales se presentan como dos familias diferentes, sin embargo, también se pueden describir como una progresión, yendo desde los meramente lineales, a los ramificados, los entrecruzados, hasta las redes completas como el  $\text{SiO}_2$ . Existe una vasta literatura sobre todos estos materiales, que, por no contener grupos iónicos, no serán objeto de este estudio monográfico.

Clasificación de Materiales de Acuerdo a su carácter iónico y a su grado de entrecruzamiento.

Aumento en el carácter iónico

FIGURA 1.1.



LOS IONOMEROS

Aumento en el grado de entrecruzamiento

**b) Materiales parcialmente iónicos.**

Se puede considerar que tanto en las redes como en los polímeros lineales o ramificados se pueden tener materiales con composiciones parcialmente iónicas, es decir, materiales en los cuales el número de grupos iónicos por unidad repetida es mucho menor que uno. Los materiales en los cuales el número es o se aproxima a uno se conocen como polielectrolitos.

Dentro de esta clasificación, se tiene también una progresión desde los más entrecruzados (a la izquierda) y los menos entrecruzados (a la derecha). Los sistemas más entrecruzados serán las redes modificadas, preparadas a partir de  $\text{SiO}_2$  ó  $\text{P}_2\text{O}_5$  por medio de la adición de pequeñas cantidades de  $\text{Na}_2\text{O}$  ó otros modificadores de redes. Los iones con estas composiciones no actúan como uniones en contraste con los sistemas orgánicos, por lo que los entrecruzamientos son todavía covalentes. El siguiente grupo comprende a aquellas redes en los cuales los entrecruzamientos son mixtos (covalentes y iónicos). El mejor ejemplo aquí son los hules en los cuales ambas uniones covalentes C-C están presentes junto con uniones iónicas, que generalmente están basados en aniones carboxilílicos neutralizados con cationes polivalentes como  $\text{Zn}^{2+}$ . La tercera categoría comprende los polímeros entrecruzados iónicamente, como el estireno copolimerizado con aproximadamente 20% en mol de metacrilato de calcio. Debido a las fuertes interacciones moleculares resultantes de la presencia de pequeñas especies catiónicas polivalentes, los materiales no son termoplásticos, ya que teniendo sitios iónicos actúan como fuertes uniones. Estos tres grupos de materiales se consideran como redes fuertes en los cuales las temperaturas moderadas (hasta  $200^\circ\text{C}$ ) no son suficientes para volverlos termoplásticos. No se espera que sean solubles en disolventes orgánicos o en agua.

En el mismo nivel con respecto al grado de carácter iónico se tienen a las redes débiles. Estos se encuentran ejemplificados por copolímeros de monómeros orgánicos normales con monómeros iónicos o ionizables. Estos materiales son termoplásticos a temperaturas relativamente bajas, en contraste con las redes fuertes y se conocen por el nombre de ionómeros.

Finalmente, el renglón inferior de la tabla está ocupado por materiales altamente iónicos, es decir, que pueden ser solubles en agua debido a su alto contenido iónico o que contienen uno o más iones por unidad repetida, pero que al mismo tiempo son difíciles de disolver debido a su alto peso molecular. Estos últimos materiales, acomodados en la esquina inferior izquierda de la tabla, comprenden a sintéticos y minerales. El segundo grupo de materiales altamente iónicos pueden ser descritos como polielectrolitos, y estos pueden ser divididos en dos categorías: aquellos que se hinchan en agua, como las resinas de intercambio iónico y aquellos que se disuelven en agua, como los homopolímeros iónicos, por ejemplo el polifosfato de sodio.

Esta clasificación de Eisenberg y King puede facilitar al entendimiento de la relación entre los diferentes materiales poliméricos iónicos.

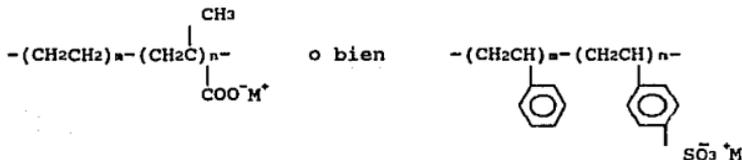
## 1.2. LOS IONOMEROS.

La variedad de posibles materiales que se pueden considerar como ionómeros es enorme. Prácticamente todos los monómeros orgánicos comunes pueden ser copolimerizados con un intervalo de monómeros ionizables, de tal manera que el número de combinaciones excede el número de sistemas poliméricos conocido. Los ionómeros pueden dividirse en dos grupos: los que se basan en polímeros no cristalinos y los que se basan en sistemas cristalinos. Estos últimos pueden a su vez subdividirse en materiales con una alta

transición vítrea y en hules.

En general, los ionómeros son materiales termoplásticos que contienen hasta aproximadamente 10% de comonómeros iónicos y que por lo tanto son insolubles en agua en la mayoría de los casos. Tanto para los sistemas cristalinos como para los no cristalinos, puede vislumbrarse un caso especial en el cual los grupos iónicos están presentes sólo al final de la cadena, como se verá más adelante en este trabajo.

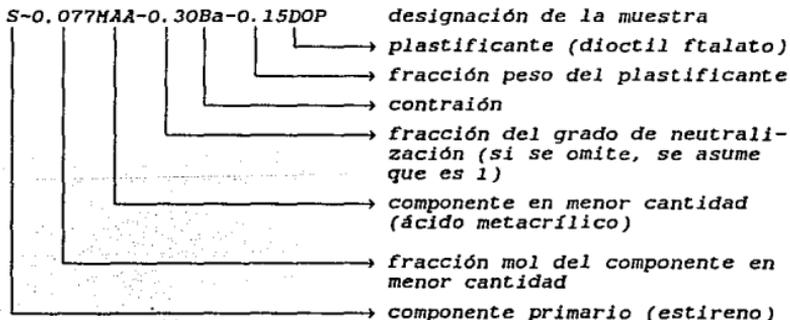
Ejemplos de las estructuras típicas son:



La relación  $m/n$  es usualmente del orden de 10 a 100, reflejando así un contenido bajo de grupos iónicos. Los grupos salinos tienen una influencia dramática sobre las propiedades, cosa que no se observa con los homopolímeros convencionales o con copolímeros basados en especies no iónicas. Las interacciones iónicas y propiedades resultantes del polímero son dependientes del tipo de cadena principal (plástica o elastomérica); funcionalidad iónica (contenido iónico), 0-10%; tipo de grupo iónico (carboxílico, sulfónico, etc.); del grado de neutralización (0-100%); y del tipo de catión o contraión (amina, metal, monovalente o multivalente). El contenido iónico, el grado de neutralización, y el tipo de catión dominan las propiedades del sistema polimérico resultante (2). Con este intervalo de variables, el espectro de propiedades de los polímeros dentro de la familia de los ionómeros es extremadamente amplia.

### 1.3. NOMENCLATURA.

Como ya se mencionó, una gran variedad de materiales covalentes y monómeros iónicos pueden ser copolimerizados para obtener ionómeros. Más aún, los ionómeros pueden ser parcial o totalmente neutralizados y pueden contener plastificantes. Es por esto que se requiere de un sistema especial para designar a los ionómeros de una manera corta y clara. Eisenberg propone una nomenclatura especial en la cual un copolímero ionizable (o terpolímero) se denota por: i) su composición, con la fracción(es) mol del componente en mayor proporción, ii) el contraíón y la fracción del material ionizable neutralizado, y iii) el plastificante (si lo hay), expresado como la fracción peso del peso total plastificado. Su método se ilustra como sigue:



### 1.4. PROPIEDADES.

Los ionómeros, al poseer entrecruzamientos iónicos entre las cadenas, representan un grupo intermedio entre los termoplásticos y los termofijos, cuyos entrecruzamientos son covalentes. Su propiedad más interesante consiste en que pueden ser procesados en equipo convencional de moldeo (3,4), ya que los entrecruzamientos

son térmicamente reversibles. Las interacciones iónicas entre las cadenas producen propiedades que se asocian normalmente con un polímero termofijo. El entrecruzamiento iónico crea una especie de enlace iónico fuerte entre grupos de diferentes cadenas. Sin embargo, este enlace no es covalente, como en los termofijos. De aquí que elevando la temperatura, se reduce el enlace iónico, y el material puede ser reprocesado. Un termofijo tradicional no posee esta propiedad de reversibilidad térmica. Al contrario de los sistemas poliméricos homogéneos, los grupos iónicos forman agregados ricos en iones (como se estudiará en los siguientes capítulos), contenidos en la matriz no polar del sistema.

Sin embargo, los ionómeros tienen propiedades desventajosas como baja dureza y desviación de la corriente eléctrica, baja temperatura de distorsión por calor, y poca resistencia a rayos ultravioleta sin estabilizadores (3). Tienen una densidad de 0.935 a 1.200, transmiten luz visible entre 80 y 92%, y presentan una alta transmitancia en la región ultravioleta con ciertas formulaciones. Estos polímeros no cristalizan, por lo que permanecen transparentes incluso en secciones gruesas. Generalmente poseer buena flexibilidad, una alta elongación y una excelente resistencia al impacto. Los ionómeros son resistentes a una amplio intervalo de sustancias, especialmente agua y solventes orgánicos.

#### 1.5. IONOMEROS COMERCIALES.

La introducción de grupos iónicos en resinas de hidrocarburos data de la década de los 30 (5), cuando aparecieron en patentes métodos de obtención de elastómeros carboxilados. En la década de los 50, Goodrich desarrolló uno de los primeros elastómeros basado en interacciones iónicas, un terpolímero de butadieno, acrilonitrilo y ácido acrílico. Estos materiales podían ser neutralizados con sales de zinc y plastificados para romper la asociación iónica a temperaturas elevadas. Dichos elastómeros iónicos tenían propiedades de adhesión superiores a los

copolímeros convencionales. Una segunda familia de elastómeros iónicos se introdujo en los años 50 por DuPont bajo el nombre de Hypalon. De hecho, el término "Ionómero" fué concebido por la misma DuPont.

En los años 60, DuPont introdujo el copolímero etileno-ácido metacrílico bajo el nombre de Surlyn; este copolímero se encuentra parcialmente neutralizado con cationes de zinc y sodio. Este material presenta resistencia notable al fundido y una dureza excelente, aparte de ser claro a la vista, haciéndolo ideal para ciertas aplicaciones de empaquetamiento (6). El Nafion, desarrollado de igual manera por Dupont, es importante debido a sus propiedades de transporte. Este ionómero consiste en una cadena de tetrafluoro etileno, con grupos ácido sulfónico ocasionalmente adheridos. Debido a su hidrofobicidad, permeabilidad selectiva a cationes, resistencia baja al flujo, y excelente estabilidad química, el Nafion ha sido utilizado en membranas de separación en celdas electroquímicas (como se verá más adelante en aplicaciones recientes, en éste capítulo).

A pesar de ser muy diferentes, las propiedades únicas de estos dos materiales se deben de alguna manera a la agregación de especies iónicas en dichos sistemas.

Los sistemas de Surlyn y Nafion enfatizaron la versatilidad de las estructuras ionoméricas y las propiedades peculiares que se obtienen de la modificación de la matriz del polietileno. Fué entonces cuando muchas de las propiedades de los ionómeros se reconocieron, y la idea de la formación de agregados de iones debido a la existencia de una baja constante dieléctrica en la matriz polimérica se concibió. Gracias a estudios más detallados de difracción de rayos X y de propiedades mecánicas se ha ido revelando gradualmente la morfología de estos materiales

Desde la década de los años 70, se han desarrollado varios sistemas ionoméricos (5) (Tabla 1).

TABLA 1  
SISTEMAS COMERCIALES DE IONOMEROS

| <i>Sistema Ionomérico</i>         | <i>Nombre Comercial</i>      |
|-----------------------------------|------------------------------|
| Etileno/ácido metacrílico         | Surlyn (DuPont)              |
| Butadieno/ácido acrílico          | Hycar (Goodrich)             |
| Tetrafluoroetileno/sulfonato      | Nafion (DuPont)              |
| Perfluorocarboxilato              | Flemion (Asahi Glass)        |
| Polibutadieno telequérico         | Hycar (Goodrich)             |
| Polietileno clorosulfonado        | Hypalon (DuPont)             |
| Etileno/propileno/dieno sulfonado | Elastómero Iónico (Uniroyal) |

#### 1.6. APLICACIONES RECIENTES.

La mayor parte de las aplicaciones de ionómeros hacen uso de las asociaciones iónicas presentes en estos materiales. Los cambios en las propiedades físicas debidas a la agregación iónica son evidentes en polímeros fundidos y sistemas elastoméricos. Por ejemplo, el incremento notable en la fuerza de estiramiento de los elastómeros y así como el aumento en la viscosidad, son características propias de los sistemas basados en ionómeros. En el caso del ionómero polietileno-carboxilado neutralizado, las propiedades mejoradas de fundido se utilizan en el sellado en aplicaciones de empaquetamiento. Otras propiedades atribuibles a las agregaciones iónicas en estos ionómeros son la dureza y resistencia notable a la abrasión, al aceite y adhesión a una gran variedad de sustratos. Estas propiedades llevan a una gran variedad de aplicaciones como empaquetamiento, moldeo de objetos de alto impacto, espumas, adhesivos y modificadores de propiedades de plásticos.

La interacción de varios agentes polares con los grupos iónicos y las propiedades resultantes de estas son únicos en los sistemas ionoméricos. La plastificación de agregados iónicos por interacciones con estearatos metálicos se utiliza para inducir transiciones de ablandamiento. Este proceso de plastificación se requiere para lograr procesabilidad de elastómeros termoplásticos. La presencia de grupos derivados del ácido sulfónico-metálicos proporciona fuertes entrecruzamientos a temperatura ambiente. La adición de un aditivo polar adecuado, como lo puede ser un estearato de zinc provoca que estos elastómeros se conviertan en termoplásticos a temperaturas elevadas y, por lo tanto, procesables en fundido. Los ionómeros metálicos sulfonados se pueden combinar con aceites para el procesado de hule y polímeros especiales para llegar a una variedad de materiales elastoméricos, que tienen aplicación en áreas como los adhesivos, modificadores de impacto, suelas de calzado y artefactos de hule en general.

Otra aplicación se encuentra en los polímeros perfluorados de intercambio iónico, los cuales son altamente resistentes a ambientes químicos severos y tienen un gran número de aplicaciones, incluyendo membranas en celdas de cloruro cáustico, unidades de deshidratación, celdas electroquímicas, y catalizadores para una gran variedad de reacciones químicas. La ventaja principal de un proceso con membranas es la posibilidad de producir una gran concentración de solución cáustica sin requerir pasos de evaporación de energía intensiva. El uso de membranas perfluoradas da lugar a separadores de larga vida y una alta pureza de producto sin necesidad de un consumo alto de energía.

En bibliografía reciente podemos encontrar áreas específicas de aplicación de ionómeros, como por ejemplo las siguientes:

a) Material fotográfico con una capa protectora de polímero catiónico que le brinda propiedades antiestáticas (28). Este material contiene una capa sensible a la luz a la cual se le incorpora el ionómero, el cual posee propiedades antiestáticas aparte de estabilidad ante disolventes polares y características favorables de formación de película, por lo que provee a la fotografía con una capa antiestática de protección uniforme. Con esto, los autores lograron disminuir la resistencia de la superficie de  $1.5 \times 10^{12}$  (valor de un agente antiestático convencional) a  $3.6 \times 10^9 \Omega$ . También se discute en la misma referencia la aplicación de multicapas para un negativo de color.

b) Se pueden encontrar numerosas aplicaciones para empaques de alimentos. Un ejemplo puede ser la patente de Hamazaki y Hironaka (29). En ésta se describen sistemas copoliméricos de polipropileno, polietileno o etileno con las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados de etileno. Estos compuestos son laminados en sustratos para dar lugar a útiles materiales sellados con calor cuyos sellos pueden ser abiertos fácilmente. Además, estos mostraron una mayor fuerza de sellado que materiales convencionales de resinas epóxicas.

c) En el campo de los adhesivos se ha encontrado una variedad de aplicaciones. Bozich (30) nos describe un adhesivo dispersable en agua y fundible en caliente útil en la aplicación de madera y papel altamente entintado. Este nuevo adhesivo permite el reciclaje de libros y es utilizado a una temperatura entre 300 y 375° F. Se trata de una resina de poliéster sustituida iónicamente.

d) Gracias a sus propiedades iónicas, se han encontrado aplicaciones como la descrita en la patente de Ono et al. (31). Un sistema de baterías usan separadores recubiertos con una capa

porosa a base de una dispersión de una resina ionomérica de polietileno. Esta capa ofrece ventajas como una extraordinaria resistencia al calor.

e) Por último, otro ejemplo que es una aplicación típica (por la amplia literatura que puede encontrarse) de los sistemas ionoméricos es la aplicación en materiales médicos u odontológicos compatibles a tejidos vivos. Ney y Zoellner (32) describen el uso de un cemento dental a base de un ionómero vítreo que sirve en la regeneración de tejidos de la boca. Este sistema es a base de poli (ácido acrílico - ácido maléico) neutralizado con fluorosilicato de aluminio y un agente quelante opcional. También contiene ácido tartárico y agua. El ionómero vítreo se utiliza en la corrección de defectos de huesos y raíces de dientes.

#### 1.7. INVESTIGACION ACTUAL.

Los ionómeros actualmente continúan siendo un área activa de investigación. Algunas de las áreas actuales de interés son nuevos materiales ionoméricos, compatibilizantes y soluciones ionoméricas. Un desarrollo reciente en la búsqueda por nuevos ionómeros es la modificación de cadenas poliméricas aromáticas, con lo cual se ha llegado a materiales promisorios para utilizarse como compatibilizantes de mezclas poliméricas, de lo cual se pueden encontrar algunas recopilaciones exhaustivas (7,8), así como materiales con aplicaciones en altas temperaturas.

Las propiedades de soluciones ionoméricas son de gran interés. Estudios recientes (5) sobre viscosidad de algunos sistemas ha revelado un comportamiento muy poco usual. A concentraciones relativamente bajas, estas soluciones exhiben una dependencia no esperada de la viscosidad con respecto a la temperatura: se observa un incremento en la viscosidad conforme aumenta la temperatura. Este es un fenómeno no observado con los polímeros no iónicos. Este fenómeno se explica por una interacción dependiente

de la temperatura entre el solvente polar y el grupo aniónico. Se cree que en un medio con una baja constante dieléctrica los grupos metal-sulfonato se encuentran no ionizados en su mayoría en la solución, sugiriendo que la viscosidad de la solución está dominada por las interacciones entre pares iónicos en vez de iones libres. Sin embargo, cuando estos ionómeros son disueltos en un medio con una alta constante dieléctrica, se observa un comportamiento polielectrolítico. Se han observado resultados similares en soluciones de varios sistemas ionoméricos. Análogos de estos sistemas de soluciones ionoméricas son interés tecnológico para la recuperación del petróleo; por ejemplo, los ionómeros sulfonatados son un agente que incrementan la viscosidad muy efectivamente en los fluidos de extracción basados en aceite diseñados específicamente para aplicaciones de alta temperatura.

Por algunas razones que se estudiarán en el capítulo 3, los ionómeros telequímicos han sido también objeto de estudios recientes para determinar su estructura, ya que permiten manejar ciertas variables más claramente que en los ionómeros aleatorios.

Todo esto indica claramente que los ionómeros representan un campo de la ciencia prometedor, que va desde conocimientos nuevos de fisicoquímica hasta materiales sintéticos novedosos con propiedades únicas. Entender la estructura de estos materiales significaría poder predecir muchas otras características útiles con un sinnúmero de aplicaciones.

CAPITULO 2  
CARACTERIZACION DE  
IONOMEROS

## CAPITULO 2

### METODOS DE CARACTERIZACION DE IONOMEROS

Existen diferentes métodos para la caracterización de polímeros iónicos, que son básicamente los mismos que se utilizan en los demás polímeros. Sin embargo para la caracterización de los ionómeros han resultado de particular utilidad la difracción de rayos X a ángulo pequeño. Otros métodos utilizados sobre estos materiales han sido espectroscopía infrarroja, calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico diferencial y análisis dinámico mecánico.

A continuación se da una descripción general de estos así como la información que se puede esperar obtener con ellos.

#### 2.1. Dispersión de Rayos X a Angulo Pequeño (SAXS).

La utilidad significativa que tiene la difracción de rayos X en el estudio de sustancias sólidas descansa en el hecho de que pueden distinguirse estados ordenados de estados desordenados de la materia. Es de conocimiento general que los líquidos o sólidos amorfos producen patrones de difracción de una naturaleza difusa consistente en uno o más haces, mientras que sustancias cristalinas dan lugar a patrones de círculos o manchas bien definidos.

Esta capacidad para revelar el grado de orden en sustancias sólidas hacen de la difracción de rayos X una herramienta útil en la investigación de polímeros comparados con compuestos orgánicos simples, ya sea poco o bien cristalizados bajo condiciones controladas de experimentación.

Los rayos X son desviados por las "nubes" electrónicas que rodean los núcleos atómicos. En una manera más general, se puede decir que los efectos de interferencia de rayos X resultan de las variaciones de densidad electrónica de un punto a otro del material (37). Si los átomos se encuentran acomodados en un arreglo regular de acuerdo a un espacio definido, el ángulo de barrido  $2\theta$  se relaciona con el espacio interplano  $d$  por la ecuación de Braggs:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Esta fórmula indica la existencia de una relación recíproca entre la distancia interatómica y  $\sin \theta$ . También es importante notar en esta relación que  $\lambda$  y  $d$  son del mismo orden de tamaño, lo que da lugar a la aparición de los efectos de difracción en un intervalo amplio de ángulos (difracción de alto ángulo).

Debido a la reciprocidad entre la distancia interatómica y  $\sin \theta$ , las heterogeneidades en las dimensiones coloidales generan un barrido de los rayos X y efectos de interferencia a ángulos muy pequeños, típicamente menores a  $2^\circ$  con la longitud de onda del Cobre  $\text{CuK}\alpha$  (material del tubo de rayos X),  $1.532 \text{ \AA}$ . Debe enfatizarse que este barrido de ángulo bajo no tiene dependencia en las heterogeneidades de las dimensiones atómicas que dan lugar a la difracción en ángulo grande.

Para el barrido de ángulo bajo, las concentraciones de electrones en los sitios atómicos, mismas que constituyen la base para la descripción de estructuras cristalinas, bien pueden ser reemplazados por distribuciones continuas de electrones en las celdas. Sólomente las fluctuaciones en la densidad electrónica sobre distancias mucho más grandes, típicamente 30 a  $1000 \text{ \AA}$ , determinan la naturaleza del barrido de ángulo bajo. Es por esto

que los cristales casi perfectos, las fases continuas en general, y otras sustancias homogéneas no desvían los rayos X a ángulos muy pequeños.

Los dos tipos de heterogeneidades que son por lo general los responsables del barrido de ángulo bajo de rayos X en los polímeros sólidos son: a) alteración de regiones cristalinas y amorfas, que en general poseen diferentes densidades electrónicas, y b) la presencia de microvacíos dispersos a lo largo de la matriz del polímero sólido.

La intensidad del barrido de ángulo bajo se incrementa con el grado de contraste entre las densidades electrónicas de los dos o más tipos de regiones que producen la heterogeneidad. Así, esta es relativamente grande para un sistema de partículas discretas separadas por espacios o el inverso, una dispersión de microporos en un medio sólido, pero relativamente pequeño para un sistema homogéneo de regiones completamente cristalinas o amorfas que difieren muy poco en la densidad electrónica.

Si un haz monocromático de rayos X incide sobre una muestra y la intensidad de barrido se mide como una función del ángulo de barrido, se conoce que la distribución de intensidad está dada por:

$$I(q) = I_0(q) \left[ \int_V \rho(r) e^{-iq \cdot r} dr \right]^2 \quad (2)$$

donde  $q$  es el vector de onda de barrido, cuya magnitud está dada por:

$$q = (4\pi/\lambda) \sin \theta \quad (3)$$

en donde  $2\theta$  es el ángulo entre los haces incidente y desviado y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación. La dirección de  $q$  es la misma a aquella del vector que es la diferencia entre un vector unitario en la dirección del haz desviado y uno en la dirección del rayo incidente. El vector  $r$  es un vector de posición y  $\rho(r)$  es la distribución de densidad electrónica en la muestra.  $I_0$  es la intensidad de un haz desviado por un solo electrón bajo condiciones experimentales e  $I$  es la intensidad observada. Se toma la integral tridimensional de la transformada de Fourier sobre el volumen de muestra iluminada por el haz de luz de rayos X,  $V$ . La transformada de Fourier es una cantidad compleja y su cuadrado se define como el resultado de la multiplicación por su propio conjugado complejo. A pesar de que la transformada de Fourier es un procedimiento completamente invertible, el elevar al cuadrado provoca que se pierda algo de información acerca de la distribución electrónica. De aquí que mientras un perfil de intensidades pueda, en principio, ser calculado para cualquier microestructura, el procedimiento inverso no es posible.

Debido a que las regiones de ángulo bajo del patrón de barrido contiene componentes de baja frecuencia de las fluctuaciones de  $\rho(r)$ , este está compuesto primordialmente de contribuciones debidas a morfologías de microfases de escalas mayores. La región de ángulo alto contiene principalmente contribuciones de fluctuaciones que van de átomo a átomo. Las fluctuaciones de densidad térmica tienen una variedad de longitudes de onda y contribuyen a la totalidad de la curva de barrido. Como una consecuencia, para extraer sólo la información acerca de la morfología de fases, se debe procurar sustraer únicamente las contribuciones de las fluctuaciones de longitud de onda corta debidas a intrafases y las fluctuaciones por densidad térmica en  $\rho(r)$  por algunos procedimientos de aproximación.

Existen varios casos de interés práctico en los cuales la ecuación (2) se reduce a una forma simplificada. Primero está el caso en el cual la estructura consiste en regiones con un contraste de la densidad electrónica ordenado en un arreglo periódico. Aquí, el patrón de barrido consistirá en algunos picos agudos, y la aplicación de la ley de Bragg indicará los espaciamientos del arreglo. Este tipo de análisis es enteramente análogo a la determinación de estructuras cristalinas del método de difracción de rayos X de ángulo grande. Sin embargo, para estructuras con ausencia de periodicidad, el cálculo del espacio de Bragg para un pico casi no tiene significado alguno.

El caso contrario extremo es un sistema diluido de partículas dispersas en una matriz. En este caso, las correlaciones en la fase entre los rayos X difractados por diferentes partículas son insignificantes y las intensidades de barrido observadas son simplemente la suma de las intensidades de barrido para cada una de las partículas. De aquí que para calcular el barrido de un sistema diluido de partículas idénticas, debe calcularse la integral de la ecuación (2) para una partícula sencilla y un promedio de las orientaciones de las partículas.

Un tercer caso, intermedio de los dos anteriores, se caracteriza por un grado de orden parecido a un líquido en cuanto a la posición relativa de las partículas. Se han desarrollado ecuaciones de barrido para tal sistema.

La experimentación con SAXS es difícil de llevarse a cabo debido principalmente a la problemática de alcanzar un ángulo de observación pequeño, (que están muy cercanos al haz no desviado, aparte de tener una señal débil de barrido (39)). Sin embargo, el método ha proporcionado información muy útil de

## CARACTERIZACION DE IONOMEROS

polímeros que tienen dimensiones de 1 a 100 nm, y en este caso es complementario al método de barrido de luz. El haz de rayos X no difractado siempre es divergente, debido a la composición del blanco y el tubo de rayos X. Consecuentemente, como los rayos X no pueden ser enfocados de la misma manera que la luz, estos deben ser colimados para poder obtener un haz estrecho y paralelo a la muestra, como se muestra en la *Figura 2.1*.

Los sistemas más utilizados de colimación son placas rectas, placas agujeradas, método U de Kratky, el espejo curvo de Franks, y el método de afocamiento por difracción sencillo y doble de Guinier, siendo los más sencillos los de placas. Las muestras pueden ser estudiadas ya sea en estado sólido o en solución. Se pueden exponer directamente al haz películas, fibras, hojas y varas. En el caso de soluciones o suspensiones es necesario determinar el fondo, el contenedor y el líquido utilizado para disolver o suspender las partículas.

### 2.1.1. SAXS EN IONOMEROS.

Como se mencionó con anterioridad, esta técnica ha sido la más útil en la caracterización de ionómeros. La razón radica en su la capacidad de detectar diferentes densidades electrónicas en un material determinado. Esto resulta muy valioso particularmente en los ionómeros en donde se tiene un perfil de densidades electrónicas muy acentuado. De hecho, todos los modelos estructurales que se describen en el Capítulo 3 han surgido para tratar de dar una explicación a los espectros de difracción de rayos X de ángulo pequeño obtenidos en sistemas ionoméricos. Las demás técnicas han jugado más bien un papel auxiliar en la explicación o justificación de los modelos existentes.

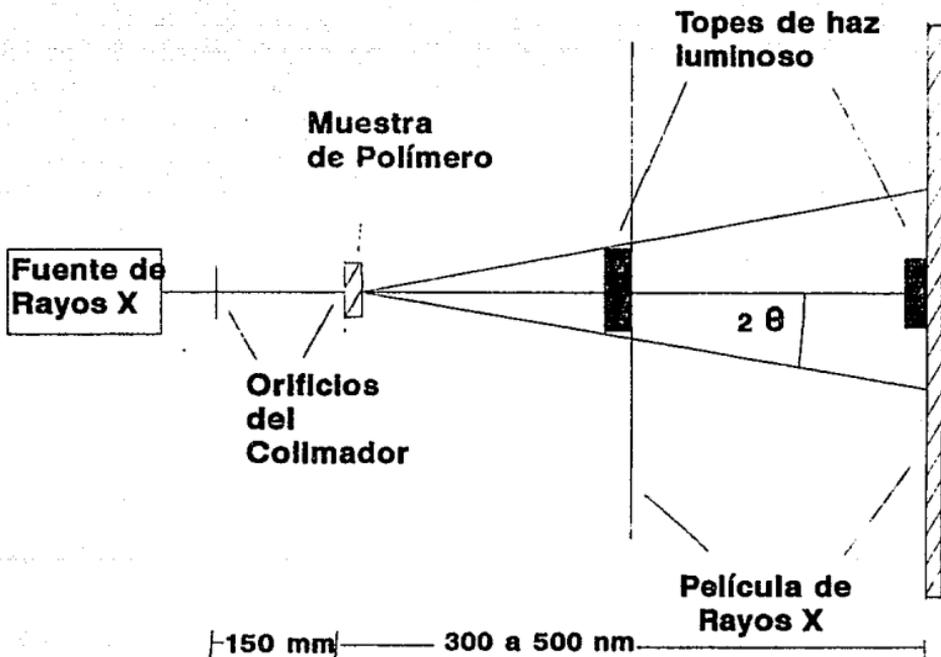


FIGURA 2.1.

Representación esquemática de la difracción de rayos X por un polímero, mostrando posiciones alternativas de película de detección.

## 2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El método de espectroscopía infrarroja es por mucho el método más útil y con una aplicación más amplia de los métodos espectroscópicos para el análisis de plásticos. Con el reciente desarrollo del método utilizando transformadas de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), la aplicabilidad del método se ha extendido a prácticamente cualquier cantidad de muestra, no importando que tan pequeña, y a prácticamente cualquier medio incluyendo sistemas de carbón y acuosos. El tiempo requerido para correr pruebas puede ser de sólo pocos minutos o menos y el método no destruye por lo general la muestra, misma que no requiere una preparación especial.

En la espectroscopía infrarroja, una muestra es irradiada con radiación electromagnética en la zona del infrarrojo del espectro. Las longitudes de onda en las cuales ocurre la absorción son registradas y constituyen el espectro infrarrojo de la muestra. El concepto básico es similar que aquel para espectroscopía de luz visible y ultravioleta. Los espectros de infrarrojo por lo general se expresan en números de onda, ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ) que para graficar ocupan el lugar de las abcisas mientras que las ordenadas se refieren al porcentaje de transmitancia, que se relaciona con la absorbancia de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{absorbancia} = \log_{10} \frac{100}{\% \text{ transmitancia}} \quad (4)$$

La absorbancia en el análisis cuantitativo debido a que se relaciona a la concentración linealmente por la ley de Beer, de la misma que en la espectroscopía visible y ultravioleta.

$$\text{absorbancia} = K c l \quad (5)$$

en donde

$K$  = constante (algunas veces llamada coeficiente de extinción)

$c$  = concentración del componente absorbente

$l$  = grosor de la muestra

Si la constante  $K$  se establece para una relación dada entre un componente y su absorbancia, usando concentraciones conocidas, entonces la absorbancia puede ser utilizada para determinar la concentración de este componente en el medio.

No todos los enlaces químicos tales como  $C-C$ ,  $C-H$ , etc, absorben radiación en el mismo grado. Algunos absorben más que otros; algunos absorben de una manera muy estrecha sobre un intervalo estrecho de frecuencia, y otros dan lugar a picos muy anchos. En este método, la absorción generalmente se identifica con transiciones vibracionales en una molécula, en el cual ocurre un cambio en el momento dipolar. La frecuencia de un pico espectral es muy característico para varios tipos de enlaces químicos y constituye un medio para reconocimiento de grupos estructurales particulares. Tomado sobre un amplio intervalo de frecuencia, el espectro constituye una "huella digital" de un material que puede ser usado para una identificación cualitativa.

Este método ha sido muy utilizado en la caracterización de ionómeros, sin embargo, puede presentar limitaciones que no se presentan para otros polímeros.

### 2.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN IONOMEROS.

Coleman, Lee y Painter recientemente presentaron argumentos (42) por los cuales los experimentos de caracterización de ionómeros con esta técnica no es muy confiable. La cuestión es que ningún estudio con espectroscopia infrarroja presentado en el Capítulo 3 de este trabajo toman en cuenta los argumentos de estos autores.

Existen algunos factores que hacen la caracterización de ionómeros difícil. Primero, los ionómeros son hidrofílicos y normalmente contienen sitios polares que son vulnerables a puentes de hidrógeno por donadores o receptores de protones. De aquí que no sea sorprendente que la presencia de agua pueda causar un efecto que vaya en detrimento de las propiedades físicas, mecánicas, y eléctricas de los materiales ionoméricos:

1.- El agua tiene a complicar el espectro de los ionómeros, haciendo más anchas las vibraciones normales que son de interés. En adición, en presencia de agua, las estructuras salinas establecidas en ionómeros totalmente neutralizados pueden transformarse en otras especies, como sales ácidas o dímeros de ácidos carboxílicos, dependiendo del tipo particular de catión estudiado. Es por esto que los autores creen que la eliminación de agua debe ser un requisito indispensable a los experimentos si se desea interpretar correctamente el espectro infrarrojo de los ionómeros.

2.- A pesar de que los espectros de ionómeros completamente neutralizados son más fácilmente interpretables, en aplicaciones comerciales los ionómeros sólo se encuentran parcialmente neutralizados. Esto se debe principalmente a las extraordinariamente altas temperaturas de fusión de

materiales totalmente neutralizados, que los hacen prácticamente improcesables en los equipos actuales.

3.- Finalmente, introducir cationes metálicos a sistemas copoliméricos sin añadir agua al mismo tiempo no es algo trivial.

De este trabajo se puede inferir que las interpretaciones a espectros infrarrojos de ionómeros que aparecen en el Capítulo 3 están sujetos al grado de neutralización del ionómero en cuestión, así como de su método de obtención.

### 2.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que registra la energía necesaria para establecer una diferencia de temperatura de cero grados entre una muestra y un material de referencia contra el tiempo o la temperatura conforme ambos especímenes son sujetos a condiciones idénticas de temperatura en un ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada (40). Las curvas esquemáticas DTA ó DSC se grafican como función del tiempo o la temperatura a una velocidad constante de calentamiento. La ordenada representa  $\Delta T$  (la diferencia entre las temperaturas de la muestra y del espécimen) para mediciones DTA, o bien,  $dQ/dt$  (la diferencia de energía entre las celdas de la muestra y de la referencia) para mediciones DSC.

Las curvas esquemáticas DTA ó DSC que muestran muchos de los fenómenos típicos se muestran en la Figura 2.2.

Las áreas entre los picos y la línea base es proporcional al cambio de entalpía en la muestra. Un cambio en la línea base resulta de un cambio en la capacidad calorífica (o masa) de la muestra.

Como regla general:

1) Las transiciones de primer orden deben dar lugar a picos angostos. Las transiciones físicas en los polímeros se deben frecuentemente a la estructura de tamaño variado y su configuración, y llevan a espectros más amplios que transiciones similares en compuestos de más bajo peso molecular.

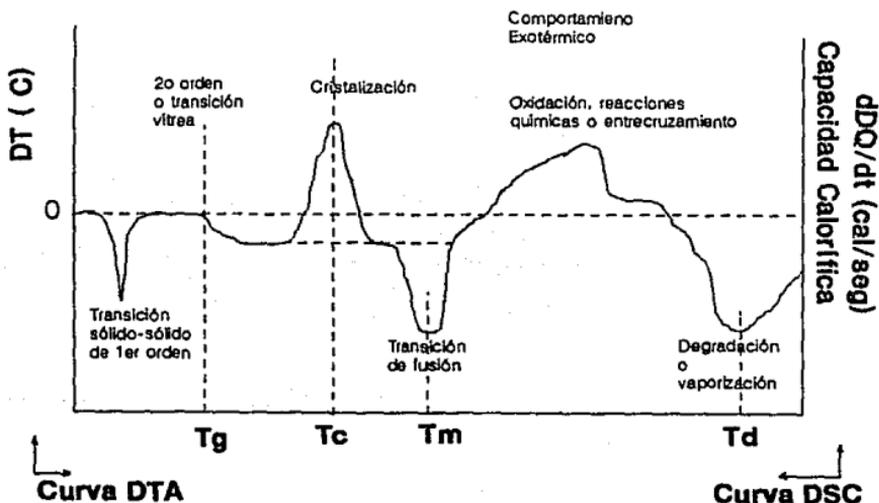


FIGURA 2.2.

Curvas esquemáticas de DTA ó DSC típicas. (Experimental methods in Polymer Chemistry). John Wiley & Sons, 1980

2) Las transiciones de segundo orden o transiciones vítreas causan cambios abruptos en el patrón de la curva. La muestra absorbe más calor debido al incremento en su capacidad calorífica.

3) Las reacciones químicas como la polimerización, vulcanización (ya sea exotérmica o endotérmica), oxidación, o entrecruzamiento (que siempre será endotérmico) da lugar a picos anchos.

4) Las curvas para barridos de enfriamiento son inversos a aquellos de calentamiento debido a que las transiciones y los procesos son reversibles. Las transiciones de enfriamiento ocurren siempre ya sea a bajas temperaturas debido a un subenfriamiento o bien, tienden a expandirse sobre un intervalo más amplio de temperaturas.

La interpretación de las curvas es difícil y frecuentemente dependen de la información preexistente obtenidas a partir de otras técnicas analíticas.

#### 2.3.1. APLICACION DE LAS TECNICAS DTA Y DSC EN LOS POLIMEROS.

Las técnicas DTA y DSC son utilizadas frecuentemente para medir

- i) la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ );
- ii) puntos de fusión ( $T_m$ );
- iii) temperaturas de descomposición ( $T_d$ ).

Estos también pueden ser aplicados en la medición directa de la energía absorbida o involucrada en los siguientes estudios:

- i) calores de fusión;
- ii) calores de vaporización;
- iii) calores de cristalización;
- iv) calores de reacción (incluyendo polimerización, oxidación, y combustión)
- v) calores de descomposición (deshidratación)
- vi) calores de disolución
- vii) calores de absorción y desorción

CARACTERIZACION DE IONOMEROS

- viii) calores específicos
- ix) energías de activación
- x) entropías de transición
- xi) energías de transición del estado sólido

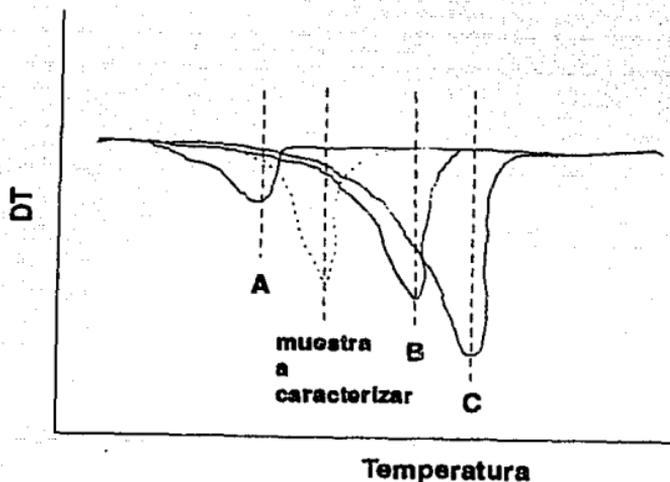


FIGURA 2.3.

Curvas de fusión de diferentes densidades y cristalinidad = 0,92, cristalinidad = 60%; muestra A, densidad = 0,95, cristalinidad = 30%; muestra B, densidad = 0,96, cristalinidad = 73%; muestra C, densidad = 0,96, cristalinidad = 73%

### 2.3.2. MEDICION DEL GRADO DE CRISTALINIDAD EN POLIMEROS POR LOS METODOS DSC Y DTA.

De acuerdo a estos métodos, el grado de cristalinidad ( $\chi_c$ ) se define como sigue:

i) Utilizando medidas de calor específico:

$$\chi_c = \frac{(C_p)_a - C_p}{(C_p)_a - (C_p)_c}, \quad (6)$$

donde

$C_p$  es el calor específico del espécimen desconocido,  $(C_p)_a$  y  $(C_p)_c$  son los calores específicos típicos de las fases amorfa y cristalina, respectivamente

Utilizando entalpías de fusión,

$$\chi_c = \frac{\Delta H_a - \Delta H}{\Delta H_a - \Delta H_c} \quad (7)$$

donde

$\Delta H$  es la entalpía de fusión del espécimen desconocido  $\Delta H_a$  y  $\Delta H_c$  son las entalpías de fusión típicas de las fases amorfa y cristalina, respectivamente

Para poder obtener los datos de cristalinidad, la entalpía de fusión debe derivarse y compararse con la entalpía de fusión de un material 100% cristalino. Para medir una densidad y cristalinidad desconocidas en una muestra de polímero, el área bajo la curva de fusión por peso de muestra debe ser medido a través del intervalo de la temperatura de fusión y comparada con la curva de calibración. La curva de calibración se puede obtener al medir muestras de densidad y cristalinidad conocidas.

#### 2.4. ANALISIS DINAMICO-MECANICO (DMA).

El conocimiento de propiedades dinámico-mecánicas es esencial en el diseño de componentes de ingeniería. Sin embargo es propósito de este estudio monográfico utilizar estas propiedades para interpretar y entender el acomodo y movimiento molecular en los ionómeros.

En el estado vítreo las cadenas amorfas se encuentran "congeladas" en su mayoría en una estructura desordenada rígida. Es posible tener cierto movimiento limitado y esto puede dar lugar a una o más transiciones de menor magnitud. Generalmente las transiciones de relajación están designadas alfabéticamente como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , y  $\delta$ ; con temperatura descendente, con la transición más alta, la relajación  $\alpha$  generalmente se refiere a la transición vítrea (ver Figura 2.2.).

La temperatura más alta de relajación, la relajación  $\alpha$ , es la transición vítrea, que marca el límite entre una estructura rígida y el inicio de movimiento molecular importante en las cadenas poliméricas. La temperatura de transición más alta en el estado vítreo es la relajación  $\beta$ , que es de mucho menor magnitud. En algunos casos (41), esta transición se ha relacionado a los movimientos de grupos individuales que pueden ser grupos ésteres presentes en el polímero. Las otras dos transiciones en el estado vítreo ( $\gamma$  y  $\delta$ ) se han asociado con movimientos de grupos metilo adjuntos a la cadena principal y a las cadenas laterales, respectivamente.

En la transición vítreo-elástica (la relajación  $\alpha$ ) ocurre el cambio entre las propiedades de un plástico amorfo, esencialmente rígido a las de un material flexible. La temperatura a la que esta transición ocurre dependerá de un

número de factores como lo pueden ser la flexibilidad de la cadena, el peso molecular, etc.

Por ejemplo, ha sido identificado que las cadenas que contienen secuencias de metileno principalmente (o metileno con algunos otros grupos presentes), presentan una alta flexibilidad de cadena a una temperatura de transición vítrea baja. Por el contrario, cadenas que contienen otros grupos más complejos, como fenilos, tienen una flexibilidad baja de cadena y una alta temperatura de transición vítrea.

Los grupos laterales también tienen cierta influencia sobre la flexibilidad de la cadena. Conforme el tamaño y la rigidez de los grupos laterales aumenta, la flexibilidad de la cadena se ve disminuida y la temperatura de transición vítrea aumenta. En contraste con este efecto de alta rigidez por grupos laterales, la introducción de grupos lineales flexibles no polares decrecientan  $T_g$  (temperatura de transición vítrea).

En polímeros de bajo peso molecular,  $T_g$  se incrementa conforme aumenta el peso molecular. La relación entre el peso molecular y  $T_g$  puede escribirse como:

$$T_g = T_{g\infty} - KM_n^{-1} \quad (8)$$

donde  $T_{g\infty}$  significa  $T_g$  cuando  $M_n$  tiende al infinito,  $M_n$  es el peso molecular promedio y  $K$  es una constante. El valor de  $K$  dependerá del tipo de polímero. La ecuación (8) puede ser derivada considerando las contribuciones por el volumen adicional provenientes de los extremos de las cadenas. Este volumen incrementa la movilidad de las cadenas y decrecienta  $T_g$ .

Para polímeros amorfos, el peso molecular tiene también un efecto importante en el comportamiento de propiedades dinámico

mecánicas en la región por encima de la transición vítrea. Cadenas poliméricas con un alto peso molecular son propensas a ser rodeadas entre sí, por lo que pueden llegar a formar entrecruzamientos físicos. Estos últimos tienden a reducir el movimiento molecular y dar lugar a un comportamiento elástico. A mayores tiempos o temperaturas, los entrecruzamientos pueden desenredarse lentamente llevando a un comportamiento de flujo viscoso. La estabilidad de los entrecruzamientos físicos se incrementa con un mayor peso molecular, incrementando así el intervalo elástico.

El efecto de entrecruzamientos químicos en el comportamiento dinámico de los polímeros puede también ser importante. Añadiendo un cantidad de agente entrecruzante para modificar estas propiedades, el grado de entrecruzamiento se aumenta. A una mayor cantidad de agente entrecruzante, la  $T_g$  de un material puede aumentar en gran medida, al mismo tiempo que el intervalo de transición aumenta de igual manera. Si se agrega una cantidad suficiente de agente entrecruzante, un plástico puede entrecruzarse totalmente y no se puede detectar ya una transición vítrea.

Para efectos de este estudio monográfico es de particular interés el comportamiento dinámico de polímeros con entrecruzamientos químicos, ya que si bien los dipolos o sales presentes en los ionómeros no son enlaces formales, pueden tener un efecto de entrecruzamiento que puede modificar las propiedades dinámicas de un polímero de manera notable. De hecho, se podría pensar que un ionómero se comportara de manera similar a un polímero con algún agente entrecruzante en cuanto a su temperatura de transición vítrea; es decir que a mayor grado de neutralización, la  $T_g$  del material aumenta.

**2.4.1. POLIMEROS CRISTALINOS.**

La asignación de transiciones de relajación a procesos de estructura o moleculares en polimeros cristalinos no se encuentra tan bien definida como para los polimeros amorfos. Pueden, sin embargo, identificarse los siguientes tipos de relajación: i) relajaciones de la fase amorfa, por ejemplo, la transición vítrea. ii) Relajaciones en la fase cristalina, esta puede deberse a movimientos o defectos, o movimientos conjuntos de cadenas. iii) Relajaciones que ocurren en ambas fases: cristalina y amorfa. Pueden detectarse pequeñas diferencias en el proceso de relajación dependiendo de la fase que esté involucrada. iv) Relajaciones relacionadas con aspectos de escala mayor de la morfología cristalina. Las relajaciones de este tipo pueden incluir deformaciones tanto de lamelas, como de cadenas en una fase amorfa.

## CAPITULO 3

# ESTRUCTURA DE IONOMEROS

CAPITULO 3  
MODELOS ESTRUCTURALES

Al igual que con cualquier otro tipo de materiales, el darle importancia a la estructura de los ionómeros es necesario para poder entender y optimizar sus propiedades. Sin embargo, en el caso de los ionómeros, la estructura microscópica es difícil de asegurar. Dentro de la misma molécula polimérica se encuentran combinados la parte covalente no polar de la cadena polimérica con la parte iónica de los grupos salinos unidos químicamente.

### 3.1. ANTECEDENTES.

Los primeros modelos estructurales de ionómeros surgieron a finales de los años 60. Estos trataron de dar una explicación cualitativa a los fenómenos observados, utilizándose principalmente las técnicas de espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica. Entre ellos destacan los trabajos de Longworth y Vaughan, y los de Macknight.

#### 3.1.1. MODELO DE LONGWORTH Y VAUGHAN.

En la bibliografía uno de los primeros trabajos que se encuentran es el de Longworth y Vaughan (9). En estos trabajos se mencionan ya muchas de las propiedades hasta entonces características de los ionómeros y hablan que se deben a la interacción entre los iones, la cual "decrece linealmente con la distancia de separación en comparación con la interacción entre dipolos permanentes que decrece de acuerdo a la tercera potencia de la distancia de separación". Además muestran resultados de caracterizaciones de un copolímero etileno/ácido metacrílico neutralizado con hidróxido de sodio en varias proporciones.

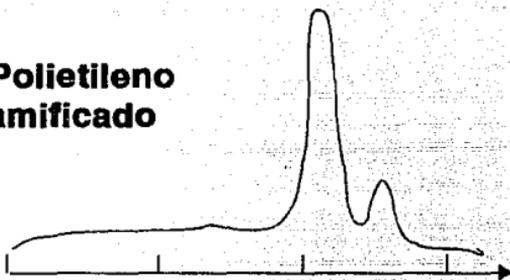
encontrando curvas diferentes de difracción de rayos X para muestras de etileno ramificado, el copolímero sin neutralizar y el copolímero neutralizado 90%, como se muestra en la figura 3.1.

La cristalinidad en el polietileno es causada por la presencia de lamelas de cadenas dobladas que se encuentran organizadas, a gran escala, para formar paquetes o esferulitas. Conforme aumenta el contenido de ácido metacrílico la cristalinidad disminuye. La curva del ionómero se distingue por un nuevo pico de difracción en un ángulo de  $4^\circ$  (que corresponde a un espacio de  $20 \text{ \AA}$ ). Su posición es independiente del número atómico del catión examinado y sólo es ligeramente afectado por el contenido de ácido del copolímero, sin embargo, se reduce a casi la extinción cuando se permite que el ionómero absorba agua. Lo más sobresaliente es que el pico es observado aún cuando el ionómero es calentado hasta los  $300^\circ\text{C}$ .

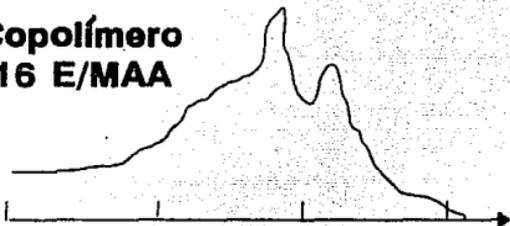
Estas observaciones sugerían que los iones se encuentran agregados en una fase separada pero molecularmente conectada dentro de la cual existe una cierta periodicidad de los iones, de manera que se impone una conformación definida para las cadenas poliméricas adjuntas. Estas regiones debían tener un tamaño de cerca de  $100 \text{ \AA}$ .

Más adelante muestran una serie de fotografías obtenidas en el microscopio electrónico de los mismos sistemas. Tanto para el polietileno ramificado como para el copolímero sin neutralizar se observa una configuración de paquetes lamelares como un polímero cristalino normal. Sin embargo, cuando se neutralizó el copolímero con hidróxido de rubidio, esta configuración fué destruída completamente, observándose en vez una separación definida del polímero en dos fases.

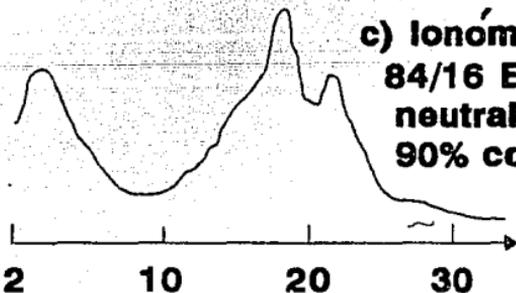
**a) Polietileno  
Ramificado**



**b) Copolímero  
86/16 E/MAA**



**c) Ionómero  
84/16 E/MAA  
neutralizado  
90% con Na**



**FIGURA 3.1.**

Curvas obtenidas de la difracción de rayos X de a) polietileno ramificado; b) copolímero de etileno con 16% en peso de ácido metacrílico; y c) el ionómero resultante de neutralizar 90% el copolímero.

Ante estos resultados, ellos proponen que la estructura de los ionómeros puede ser mejor representada por un modelo de tres fases que enfatiza el efecto drástico que los iones tienen en la morfología y otras propiedades del polietileno y sus copolímeros. En la *figura 3.2* se presenta esquemáticamente la estructura del copolímero Etileno/Acido Metacrílico.

Las lamelas cristalinas del polietileno tienden a excluir los grupos carboxilos que se encuentran entonces segregados en el espacio interlamelar y forman una matriz con una  $T_g$  mayor que el polietileno. Sin embargo, cuando estos grupos carboxilos son neutralizados se lleva a cabo una profunda reorganización. Se forman agregados o "racimos" de iones, arreglados en un patrón regular de cerca de 100 Å de diámetro. Estos se encuentran interdispersos con los pequeños cristales de polietileno que pueden ser pequeños fragmentos de cadenas poliméricas dobladas. Los cristales y las fases iónicas están conectadas por una matriz de cadenas poliméricas. El efecto del agua es el de solvatar los iones ya que remueve su arreglo ordenado y también permite que exista más material en la fase polimérica no cristalina.

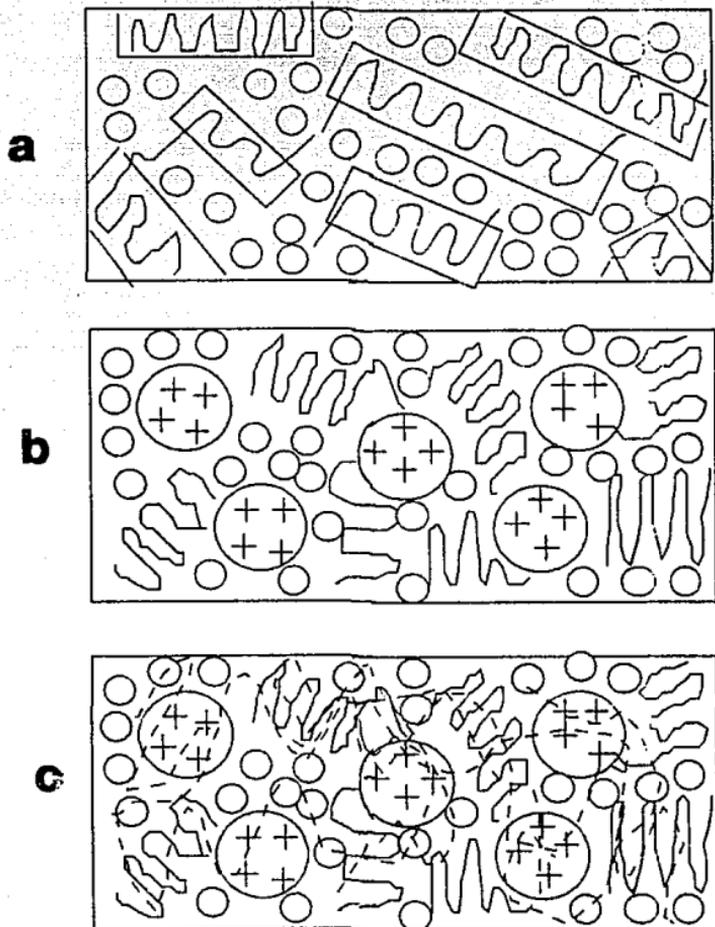


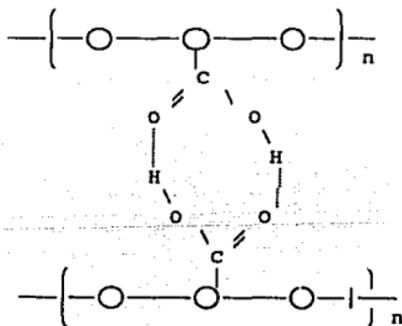
FIGURA 3.2.

Representación esquemática de la estructura de un copolímero E/MAA. a) cadenas dobladas de polietileno interdispersas con grupos carboxilos; b) ionómero seco; c) ionómero húmedo.

## 3.1.2. ESTUDIOS CON INFRAROJO DE MACKNIGHT.

El grupo de trabajo de MacKnight (10) realizó estudios con espectroscopía infrarroja sobre el mismo sistema que Longworth y Vaughan. Ellos encontraron que de hecho existe una fuerte evidencia para interacciones del tipo puente de hidrógeno en todos los copolímeros neutralizados con diferentes cantidades de hidróxido de sodio. En los espectros aparece un pico en los 2650  $\text{cm}^{-1}$ . Este pico es característico del grupo hidroxilo unido intermolecularmente por medio de un puente de hidrógeno.

Los resultados llevaron a pensar que en la estructura del copolímero existen grupos ácidos dimerizados que forman puentes intermoleculares. Esta dimerización es casi completa a temperatura ambiente. La estructura puede representarse gráficamente como:



Midiendo los picos en las longitudes de onda de interés, se pudo calcular la constante de disociación definida como:

$$K = \frac{[-\text{COOH}]^2}{[(\text{COOH})_2]}$$

donde  $[-\text{COOH}]$  es la concentración de grupos carboxilos libres y  $[(\text{COOH})_2]$  es la concentración de los grupos carboxilos dimerizados. El valor de  $K$  fué de  $9.14 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ , lo que indica que la asociación de los grupos ácidos en el copolímero es

considerable. Después se encontró que el equilibrio monómero-dímero era independiente del grado de ionización de una fracción de los grupos carboxilos. También se mostró que los grupos hidroxilos unidos a la cadena son perpendiculares a la misma, lo cual también soporta la idea de los enlaces de hidrógeno intermoleculares y la presencia de dímeros. Por último, se llegó a la conclusión que los grupos carboxilo son demasiado grandes para estar incorporados en un arreglo cristalino junto con la matriz de polietileno, por lo que forman una nueva fase.

### 3.1.3. ESTUDIOS CON RAYOS X DE ANGULO BAJO (SAXS).

Delf y MacKnight (11) trabajaron realizando barridos con rayos X de ángulo bajo sobre el sistema Etileno/Acido Metacrílico y sus sales. Ellos investigaron con diferentes cationes y, aparte de mencionar las mismas características de los espectros de Longworth y Vaughan, observan que el pico que corresponde al espacio de 20 Å es ligeramente dependiente de la naturaleza del catión.

Concluyen 4 puntos sobre sus investigaciones:

1) Los espectros del polietileno y el copolímero ácido sin neutralizar indican que estos dos materiales son estructuralmente similares.

2) La comparación entre los espectros del copolímero ácido sin neutralizar y sus sales de cesio prueban que existen diferencias estructurales fundamentales entre estos dos materiales y, por lo tanto la sal de cesio, en contraste con el copolímero sin neutralizar, posee una estructura diferente que la del polietileno.

3) El máximo observado con las sales de cesio y sodio no se afecta con la recocción del material, la cual se sabe afecta la fracción cristalina. Por esto, se interpreta que el máximo se debe a regiones densas en electrones en la fracción amorfa que casi seguramente se debe a la agregación de iones. Aparte, existe mucha similitud entre las propiedades mecánicas y viscosas de las sales de diversos cationes.

4) Por todo esto, los resultados de barridos con rayos X de ángulo

bajo son una evidencia directa de la presencia de tres fases en las sales de copolímeros ácidos, o ionómeros.

### 3.2. MODELO DE "MULTIPLITES" Y "RACIMOS" DE EISENBERG.

El primer intento para predecir teóricamente el arreglo de los grupos salinos dentro del ionómero fué el trabajo de Eisenberg (12). Utilizando ecuaciones pudo demostrar que la formación de agregados de iones en los ionómeros es muy factible, como lo concluyeron los estudios antes vistos. De hecho, de esta teoría emanan la mayor parte de los trabajos posteriores hasta la fecha, como se puede visualizar a lo largo de este trabajo.

Con el modelo de Eisenberg se demuestra que los modelos de dos y tres fases en los ionómeros eran correctos, sólo que a diferentes concentraciones del comonomero iónico en el material polimérico. Específicamente, mostró que para una alta concentración de iones, se favorece la formación de "racimos", y existe una concentración crítica bajo la cual esta formación es energéticamente desfavorable, de tal manera que los iones se encuentran dispersos formando pares, tercetos o cuartetos, denominados "multipletes" por Eisenberg.

En su trabajo, asume que la unidad fundamental estructural es el par iónico en contacto, en donde el anión y el catión están separados uno del otro sólomente por el radio iónico. Esta afirmación resulta ser razonable, ya que el trabajo requerido para separar al par iónico en un medio con una baja constante dieléctrica es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la energía térmica disponible disipada por la unión.

El modelo considera tres factores que gobiernan la formación de los multipletes: a) las dimensiones de la cadena polimérica y de los pares iónicos, b) la tensión en las cadenas, resultado de la agregación iónica, y c) la energía electrostática liberada debido a la formación del "multiplete". Por encima de la

concentración iónica crítica, los multipletes se asocian para formar racimos, de tal manera que los primeros se encuentran separados por material no iónico.

Mientras que se puede afirmar que el par iónico es el multiplete posible más pequeño, el tamaño máximo que se puede alcanzar está sujeto a la geometría y la restricción que cada par iónico tiene al estar adherido a una cadena polimérica. La asociación de multipletes para formar racimos está favorecida por interacciones electrostáticas entre los multipletes y desfavorecida por las fuerzas elásticas reactivas de las cadenas poliméricas.

### 3.2.1. TAMAÑO Y SEPARACION DE LOS MULTIPLETES.

El modelo explora los efectos de la extensión de la cadena en la formación de un multiplete, ya que esta es una de las barreras en el proceso. Es claro que entre más grandes sean los multipletes, más separados deberán estar unos de los otros. Se asume también que los grupos iónicos contiguos en una cadena no se encuentran incorporados en un mismo multiplete, por lo que la mínima separación entre los multipletes no puede ser menor que la longitud de la cadena extendida entre ambos pares iónicos. Es por esto que debe existir una relación entre el número de iones en un multiplete y la separación entre ellos.

Los multipletes se encuentran distribuidos muy probablemente al azar en el material, sin embargo, el modelo considera para su cálculo, una distribución cúbica, es decir, que cada uno se encuentra localizado en el centro de un cubo, cuyas dimensiones están dadas por el radio  $R_0$ .  $R_0$  es entonces también la distancia entre multipletes vecinos. Si el número de pares iónicos en un multiplete es  $n_0$ , entonces la concentración promedio de iones,  $c_A$ , en pares por centímetro cúbico está dada por:

$$c_A = n_0 / R_0^3 \quad (1)$$

Para consideraciones estequiométricas,  $CA$  también puede expresarse como:

$$CA = \rho_p N_{Av} / M_c \quad (2)$$

donde  $\rho_p$  es la densidad del polímero,  $N_{Av} = 6 \times 10^{23}$ , y  $M_c$  es el peso molecular de la cadena entre los grupos iónicos. Igualando estas dos expresiones y despejando  $R_0$  se tiene:

$$R_0 = \sqrt[3]{n_0 M_c / (\rho_p N_{Av})} \quad (3)$$

Otra barrera para la formación de multiplets es la limitación de espacio en el sistema. El modelo asume que los multipletes pueden ser representados como una gota esférica que consiste sólo de iones, y que las cadenas poliméricas están confinadas a la superficie de la gota, por lo que existe una separación de fase bien definida, donde  $v_p$  es el volumen de un par iónico,  $r_m$  el radio del multiplete, y  $S_{ch}$  el área de la cadena polimérica que está en contacto con la superficie del multiplete. La superficie externa del multiplete está entonces dado por:

$$S_m = 4\pi r_m^2 \quad (4)$$

y el volumen por:

$$v_m = 4\pi r_m^3 / 3 \quad (5)$$

El número total de pares iónicos en un multiplete puede entonces estar expresado como un cociente de la superficie del multiplete ( $S_m$ ) entre la superficie en contacto de la cadena ( $S_{ch}$ ), o bien, del volumen del multiplete ( $v_m$ ) entre el volumen de un par iónico ( $v_p$ ):

$$n_0 = v_m / v_p = S_m / S_{ch} \quad (6)$$

Sustituyendo los valores anteriormente obtenidos, llegamos a la expresión para el radio de un multiplete:

$$r_m = 3 v_p / S_{ch} \quad (7)$$

Para un sistema copolimérico etileno/metacrilato de sodio, los valores razonables para  $v_p$  y  $S_{ch}$  son  $12 \text{ \AA}^3$  y  $12 \text{ \AA}^2$ , obteniéndose  $r_m \approx 3 \text{ \AA}$  y  $v_m \approx 100 \text{ \AA}^3$ . De aquí que se tiene un

valor máximo de ocho pares para una ocupación exacta del volumen, pero es muy probable que este valor sea menor debido al impedimento estérico, que no permita una aproximación suficiente para la ocupación total del volumen.

De aquí se concluye que los multipletes no pueden ser muy grandes si tienen geometría esférica, sin embargo esta conclusión no permanece para otras geometrías. En particular, si los multipletes tienen geometría lamelar, esencialmente no existe límite para su tamaño si se consideran a las restricciones estéricas como únicas.

También debe subrayarse que una vez que el multiplete ha sido formado, se encuentra totalmente rodeado de cadenas no iónicas, por lo que no puede agregarse ya ningún par iónico adicional.

### 3.2.2. FORMACION DE RACIMOS A PARTIR DE MULTIPLETES.

Una vez que el multiplete está completo, puede formar agregados o racimos en una amplia gama de estructuras posibles, cada una de las cuales llevan a ligeramente diferentes interacciones electrostáticas. Por ejemplo, la gota iónica ya estudiada puede actuar como un núcleo para la formación de un racimo, en el cual los pares iónicos pueden actuar como dipolos atraídos por la gota por fuerzas electrostáticas, y atraer a otras gotas que se encuentran separadas por el ancho de una cadena polimérica. La geometría de este racimo puede estarse repitiendo a lo largo del sistema.

Antes de proceder al cálculo de dichas interacciones electrostáticas y el trabajo elástico para estos modelos, se toman en cuenta los factores que lo afectan y que son los siguientes:

1. Durante la formación de los racimos, se realiza un trabajo para extender las cadenas poliméricas (es decir, los segmentos entre los grupos iónicos), de la distancia correspondiente a los multipletes primarios  $R_0$ , a la correspondiente al tamaño del

racimo de tamaño  $n$ . Se asume que las cadenas conectan sólomente a los multipletes más cercanos. La ecuación (3) para las distancias entre los multipletes también se aplica a las distancias entre racimos, y el trabajo por extensión de la cadena puede ser calculado por medio de la teoría elástica.

2. La energía electrostática se libera cuando los multipletes se agregan para formar un racimo, donde el trabajo depende de la geometría del racimo y de la constante dieléctrica del medio.

3. Los racimos no son indefinidamente estables. Presumiblemente existe una temperatura  $T_c$  a la cual el racimo se descompone, y es a esta temperatura a la cual las fuerzas elásticas y las fuerzas electrostáticas se equilibran.

4. En contraste con el caso de los multipletes, se asume que la mitad de todos los pares iónicos secuenciales incorporados al mismo racimo formen "anillos". Esta suposición se basa en el razonamiento de que se espera que la formación de anillos ocurra sólo para una de las dos cadenas que emanan del par iónico en la superficie de un racimo, mientras que en la realidad también es probable que ambas cadenas que emanan de un par iónico en el centro de un racimo formen anillos.

El modelo supone que la formación de los racimos procede de la siguiente manera:

Un multiplete de tamaño máximo (aproximadamente 8 pares iónicos), se encuentra rodeado completamente con una "capa" de cadenas, de esta manera, es imposible para otro multiplete aproximarse a una distancia menor que el grosor de una cadena polimérica, a pesar de que el multiplete de tamaño máximo se supone que debe atraer a otros multipletes por medio de interacciones electrostáticas. De aquí que el racimo consiste de un núcleo central compuesto por un multiplete de tamaño máximo rodeado a distancia por otros multipletes de varios tamaños. El tamaño del racimo está limitado por las fuerzas elásticas provenientes de la cadena, mismas que tienden a separar al racimo.

Más aún, el modelo sugiere que existe una concentración crítica de multipletes para que pueda existir la formación de racimos, ya que las fuerzas elásticas serán mayores que las electrostáticas para pequeñas concentraciones de iones en el sistema.

### 3.2.3. RESOLUCION DE LAS FUERZAS ELASTICAS.

El modelo resuelve primero el cálculo de las fuerzas elásticas involucradas en la formación de los racimos. Si los multipletes fundamentales consisten en cuatro o más iones, es evidente que actuarán como puntos de unión. Si estos multipletes forman ahora racimos, algunas cadenas se extenderán, mientras que otras se contraerán, a menos que se postule una rápida reorganización dentro del multiplete y una subsecuente formación de anillos, es decir, la incorporación de pares iónicos secuenciales dentro del mismo multiplete. Experimentos anteriores no encontraron evidencias de una rápida reorganización de cuartetos a temperatura ambiente, lo que significa que las fuerzas elásticas deben jugar un papel significativo en la formación de racimos, al menos para multipletes de cuatro o más iones.

La fuerza elástica,  $f$ , actuando en ambos extremos de la cadena está dada por:

$$f = 3 k_B T h / h^2 \quad (8)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $h$  es la distancia entre los extremos de la cadena y  $h^2$  es la media cuadrada de la distancia entre los extremos de la cadena. Integrando esta expresión para obtener el trabajo de contracción de una cadena desde una distancia  $R_0$  hasta  $R$ , la distancia correspondiente al racimo de tamaño  $n$ , se tiene:

$$W_{ch} = \int_{R_0}^R f dh = (3k_B T / 2h^2) (R^2 - R_0^2) \quad (9)$$

donde  $R$  es una función de  $n$  de acuerdo a la ecuación (3). El trabajo de contracción de una cadena de una distancia  $R_0$  hasta 0 es:

$$W_{ch} = \int_{R_0}^0 f dh = - (3k_B T / 2h^2) R_0^2 \quad (10)$$

Si como ya se mencionó, se supone que la mitad de las cadenas se expanden desde  $R_0$  hasta  $R$  y la otra mitad se colapsa desde  $R_0$  hasta 0, el trabajo neto realizado por cadena en la formación de un racimo, es simplemente el promedio de las dos expresiones de expansión y contracción, es decir:

$$W_{ch} = (3k_B T / 4h^2) (R^2 - 2R_0^2) \quad (11)$$

Es conveniente expresar  $h^2$  en términos de la media cuadrada de la distancia entre ambos extremos de una cadena unida libremente,  $h_0^2$ , de manera que:

$$h^2 = h_0^2 (\bar{n}^2 / n_0^2) \quad (12)$$

donde:

$$h_0^2 = l^2 (M_c / M_0) \quad (13)$$

siendo  $l$  la longitud de un enlace C-C y  $(M_c / M_0)$  el número promedio de enlaces C-C entre dos grupos iónicos en una cadena.

Sustituyendo (3), (12), y (13) en (11),

$$W_{ch} = \frac{3k_B T}{4l^2} \frac{M_0}{M_c} \frac{h_0}{h^2} \left[ \left( \frac{n M_c}{\rho_p N_A v} \right)^{2/3} - 2 \left( \frac{n_0 M_c}{\rho_p N_A v} \right)^{2/3} \right] \quad (14)$$

### 3.2.4. RESOLUCION DE LAS FUERZAS ELECTROSTATICAS.

La energía electrostática liberada por par iónico en la formación de un racimo es, como ya se mencionó, una función de la geometría del mismo. El modelo considera diferentes geometrías, que estudia por separado.

La energía liberada en la formación de un par iónico a partir de

iones separados la define el modelo como  $k'$  para el sistema particular que se esté estudiando. Por esto, esta energía está dada por la expresión:

$$W' = k' e^2 / (r 4\pi\epsilon_0 K) \quad (15)$$

A la temperatura  $T_c$  el racimo se vuelve termodinámicamente inestable, ya que la fuerza elástica y las electrostáticas se equilibran. Como la fuerza elástica se calculó por cadena y la electrostática por par iónico,  $W_{ch}$  puede igualarse cuando la temperatura es igual a  $T_c$ , obteniéndose entonces:

$$\frac{k'}{K} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = \frac{3}{4} \frac{kT_c}{l^2} \frac{M_0}{M_c} \frac{\hbar_0^2}{h^2} \left[ \left( \frac{n M_c}{\rho_p N_{Av}} \right)^{2/3} - 2 \left( \frac{n_0 M_c}{\rho_p N_{Av}} \right)^{2/3} \right] \quad (16)$$

esta ecuación puede ser resuelta para  $n$ . El resultado da:

$$n = \rho_p \frac{N_{Av}}{H} \left[ -\frac{4l^2}{3kT_c} - \left( \frac{\hbar_0^2}{h^2} \right)^2 \frac{M}{M_0} \frac{k'}{K} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + 2 \left( \frac{M_0 M}{\rho_p N_{Av}} \right)^{2/3} \right]^{3/2} \quad (17)$$

Como  $T_c$  puede en principio ser determinada experimentalmente y  $k'$  calculada para cualquier geometría particular del racimo,  $n$  y  $R$  pueden ser calculadas. Aparte, pueden realizarse numerosas predicciones acerca de las relaciones de  $n$  ó  $R$  para varios parámetros experimentales como el espaciamiento de iones a lo largo de la cadena o la constante dieléctrica del sistema en estudio.

Más adelante, Eisenberg resuelve el modelo para 3 casos particulares: para un sistema con un sólo par iónico, para un sistema de ocho pares y para multipletes no equilibrados en carga, obteniendo resultados aproximados a los experimentales.

### 3.3. EVIDENCIA EXPERIMENTAL PARA EL MODELO DE EISENBERG.

Existe mucha bibliografía que respalda experimentalmente la teoría de los racimos y multipletes de Eisenberg. Para no abundar demasiado con este tema, nos limitaremos a mencionar sólo algunos trabajos que han utilizado diferentes técnicas de caracterización.

### 3.3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Neppel, Butler y Eisenberg (13) realizaron estudios utilizando espectroscopía Raman sobre una serie de copolímeros etil acrilato/acrilato de sodio con contenidos variables de acrilato de sodio de 0 a 100% en la región de 425 a 100  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, 150, 200 y 250°C. Se observaron bandas en los espectros de las muestras a 246 y 175  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyeron a multipletes y racimos, respectivamente.

Conforme aumentó la temperatura, la banda de los multipletes aumentó, mientras que la de los racimos disminuyó en el rango de todas las composiciones estudiadas. Por esto, se pensó que a altas temperaturas los racimos se convierten en multipletes. Esto es un reflejo del hecho que las fuerzas elásticas tienden a separar a los racimos, ya que se encuentran juntos gracias a pequeñas interacciones electrostáticas, mientras que las interacciones dentro de los multipletes es mucho más fuerte, y por lo tanto, estos últimos no están sujetos a separarse debido al aumento de fuerzas elásticas con la temperatura.

Se encontró también que el límite de saturación de los multipletes se da cuando hay aproximadamente 10% de grupos iónicos, en el sistema estireno/ácido acrílico, y de 2% en el sistema estireno/ácido acrílico. Esto sugiere que la solubilidad de los multipletes es definitivamente función del polímero y probablemente se incrementa con la constante dieléctrica del medio ( $c_{E/AA} = 4.0$  y  $c_{S/AA} = 2.5$ ).

Otro hallazgo es que la suma de las intensidades relativas de las bandas de multipletes y racimos permanece esencialmente constante por encima de 35 a 40% de iones.

Esto sugiere que a ese contenido total de iones, la matriz se encuentra saturada incluso de racimos, justo como los multipletes a 10%, ya que por encima de dicha concentración, estos se agrupan en racimos. Esto sugiere que a 40% de concentración existe un límite en la solubilidad de racimos, por lo que se piensa

que deben existir grupos iónicos adicionales con una estructura diferente que no se detectó por ésta técnica. También se encontró que el límite de solubilidad de los racimos es independiente de la temperatura.

Se encontró entonces que existe una nueva unidad estructural diferente a racimos y multipletes. Se puede con esta técnica encontrar los agregados, no así la velocidad con los grupos iónicos entran o dejan los diferentes agregados.

Más tarde Butler y Eisenberg (14) utilizando espectroscopia Raman de igual manera trataron de explicar resultados obtenidos a partir de estudios dinámico-mecánicos, ya que se mostraban dos picos en la transición vítrea, que se atribuían al material agregado de iones y a la matriz, ésta última consistente en cadenas poliméricas y multipletes. En estos estudios se atribuyeron la baja y la alta temperatura de transición vítrea a la matriz y a los racimos, respectivamente.

En un intento por tener evidencias de agregación iónica en ionómeros y determinar la distribución de los pares iónicos entre los multipletes y los racimos, se hicieron estudios sobre estireno/ácido metacrílico con una concentración variante de grupos iónicos de 0 a 10% mol.

Aparecieron picos en 166, 219 y 254  $\text{cm}^{-1}$ . El pico de 219  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyó a vibraciones en la matriz polimérica y los grupos fenilos, ya que también aparece para el poliestireno puro. El pico de 166  $\text{cm}^{-1}$  se incrementó en intensidad conforme aumentó el porcentaje de metacrilato de sodio. El pico de 254  $\text{cm}^{-1}$  mostró muy poco cambio de intensidad. Por esto, se asignó el pico de 254  $\text{cm}^{-1}$  a los multipletes y el de 166  $\text{cm}^{-1}$  a los racimos.

Las intensidades de las bandas del  $\text{Na}^+$  a  $254$  y  $166 \text{ cm}^{-1}$  debían variar linealmente con la concentración de los iones en los multipletes y racimos, respectivamente. Se midieron las intensidades de estas dos bandas con variaciones del % mol de neutralización en los copolímeros. Los resultados se graficaron en la Figura 3.3.

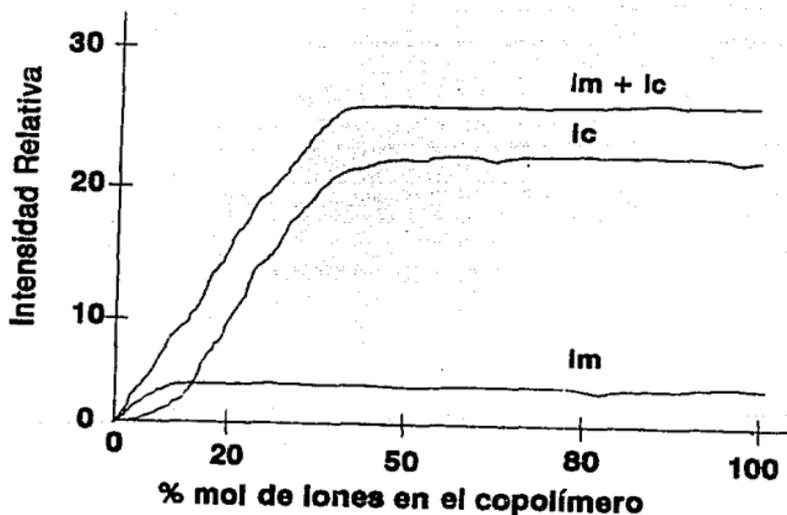


FIGURA 3.3.

Intensidades relativas de las bandas a  $254$  ( $l_m$ ) y  $166 \text{ cm}^{-1}$  ( $l_c$ ) contra Ca (% mol de metacrilato de sodio) para una serie completa de copolímeros estireno-metacrilato de sodio estudiados.

Esta gráfica lleva a una línea recta con correlación 0.993, lo que muestra que las intensidades  $I_m$  e  $I_c$  (intensidades debidas a multipletes y racimos, respectivamente) son medidas aceptables para la concentración de iones en los multipletes y en los racimos. Se hace evidente aquí que los resultados soportan la existencia de dos tipos de agregados. El pico asignado a los multipletes alcanza un máximo y se mantiene constante a concentraciones altas de metacrilato de sodio, mientras que los racimos aumentan casi linealmente con el incremento del mismo la neutralización.

### 3.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

En 1979 Rouse y Risen (15) publicaron sus resultados utilizando espectroscopía infrarroja. Se realizaron estudios sobre estireno/ácido metacrílico con esta técnica para probar si existen interacciones catión-catión e interacciones de sitios catiónicos, como una función de concentraciones de cationes y sitios iónicos, en un intento por identificar evidencias de la formación de agregados. Específicamente se buscó identificar una banda en el infrarrojo lejano debido a la vibración de un racimo de alto orden.

Se encontró un patrón para los ionómeros de  $Cs^+$ ,  $Ba^{++}$  y  $Na^+$  que no se presenta para las formas no ionizadas abajo de  $300\text{ cm}^{-1}$ . Consiste en una banda bien definida que varía de  $250\pm 5\text{ cm}^{-1}$  para  $Na^+$ ,  $185\pm 5$  para  $Ba^{++}$  y  $115\pm 5$  para  $Cs^+$ . Como estas bandas varían mucho con el tamaño y la carga del catión, deben deberse a vibraciones de sitios catiónicos y se asignan a movimientos catiónicos en los campos aniónicos del copolímero. Es claro de la interpretación de los datos del espectro infrarrojo, que conforme aumenta la concentración de sitios iónicos, el catión se encuentra en más de un tipo de medio. Conforme aumenta la concentración iónica, se forman agregados mayores. Este método espectroscópico

fué más sensible para detectar la existencia de racimos que otros métodos como el reológico y el SAXS, ya que detecta los agregados a concentraciones mucho menores que cuando tienen efectos reológicos importantes.

La principal fuerza que provoca la formación de agregados iónicos es la baja constante dieléctrica de la matriz, ya que la atracción interiónica cambia muy poco conforme procede la agregación. Siempre que las distancias entre iones sea lo suficientemente pequeña, esta fuerza provoca que se formen mayores agregados. La evidencia espectroscópica es, por lo tanto, consistente con la proposición de que a bajas concentraciones iónicas, se forman pequeños agregados iónicos, pero a concentraciones más altas, se forman "racimos" a partir de tales agregados para formar dominios más grandes.

### 3.3.3. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSION DE NEUTRONES EN ANGULO BAJO (SANS).

Earnest et al (16) llevaron a cabo experimentos de SANS sobre poliestireno sulfonado para medir si había cambio en el radio de giro de las moléculas y corroborar la teoría de "racimos" de Eisenberg.

Estudios anteriores mostraban que los ionómeros estireno/ácido metacrílico neutralizado con sodio no alteran su radio de giro cuando pasan de la forma ácida a la sal, por lo que no había evidencia de racimos. Utilizando cadenas deuteradas, corrieron SANS para comparar el radio de giro de poliestireno, su forma ácida y su forma salina.

Los resultados muestran que la forma ácida tiene un  $R_g$  ligeramente mayor que el poliestireno, y todas las sales incrementan su  $R_g$  comparado con la forma ácida y el incremento es mayor conforme aumenta el contenido de sal. El incremento de  $R_g$  de la forma ácida puede ser una consecuencia de interacciones por puentes de

hidrógeno. Se aseguraron que el  $\Delta R_1$  no fuera consecuencia de tener ionómeros vítreos, por lo que los experimentos se llevaron a cabo después de recocción y a altas temperaturas.

La razón por la que la expansión de las cadenas acompañen a la agregación no está clara, pero si se retoma el argumento de Eisenberg respecto a que la mitad de las cadenas deben expandirse y la otra mitad contraerse como resultado de la agregación, se puede aceptar que puede alterarse esta distancia con la agregación.

Las conclusiones que estos autores dan son:

- 1) Existen "racimos" en el sistema estireno/ácido metacrílico
- 2) La agregación en racimos está acompañada por una expansión considerable de la cadena.

#### 3.3.4. ANALISIS DINAMICO MECANICO (DMA).

Recientemente Hird y Eisenberg (17) publicaron resultados de un estudio de análisis dinámico-mecánico-térmico como función del contenido de iones sobre el sistema S/MAA Na<sup>+</sup> para determinar si la fase de agregados iónicos es la dominante a altas concentraciones de iones.

La comparación entre las alturas relativas y las áreas de los picos de la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) asociado con cada fase sugiere que la fase de agregados se vuelve dominante con concentraciones mayores a 6% mol. Esto lleva a la hipótesis de que los agregados pueden, a esta concentración de iones, unirse para formar una red continua, e incluso hay la posibilidad de que se presente o se tenga una inversión completa de fases en el material.

Se obtuvo que la concentración mínima de iones para la existencia de racimos en este sistema es de 2.3% mol.

El decremento dramático en el tamaño de ( $\tan \delta$ ) asociado con la fase de multiplétes aunado con el dominio creciente del pico de racimos con el aumento en el contenido de iones, en ambos, altura y área, sugiere que la fase de racimos se vuelve dominante arriba de 6% mol. De aquí, que es concebible que a este contenido de iones, los racimos se juntan en una red continua, con la posible inversión de fases. Incluso a una concentración de 14% mol, el pico asociado con la fase de multiplétes ha casi desaparecido. Se debería tener una morfología muy extraña para pensar que la fase de racimos no es continua.

Esta hipótesis no es sorprendente a la luz de otras evidencias. La misma teoría de Eisenberg predice que los racimos deben contener una gran cantidad de material no iónico. Por ejemplo, la fase de racimos para un copolímero al azar de E/MAA con 4.5% mol de grupos iónicos, se calculó que ocupa cerca del 30% del volumen total del material. Otros cálculos similares indicaron que los racimos ocupan 45% del material en una muestra de 6% mol de iones.

### 3.4. MODELOS INTERPARTICULAR, INTRAPARTICULAR Y LAMELAR.

Así como en párrafos anteriores se detallaron algunos de los estudios que apoyan la teoría de Eisenberg, existen muchas evidencias que no van tan de acuerdo. Es por esto que trabajos más recientes (como se estudiará a continuación) han dado lugar a nuevas teorías, que en general pueden dividirse en tres grandes grupos: los modelos interpartícula, los modelos intrapartícula y los modelos lamelares.

Estos modelos surgen principalmente a raíz de estudios de difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS), ya que éstos tratan de explicar el espectro obtenido a partir de diversos sistemas de ionómeros. Este espectro obtenido para prácticamente todos los ionómeros es semejante al que se ilustró en la Figura

2.1., por lo que gran parte de las investigaciones realizadas han tratado de explicar el pico obtenido con rayos X de ángulo bajo.

De manera general se puede decir que los modelos interpartícula atribuyen dicho pico al espacio interno de los agregados iónicos o racimos, mismos que deben tener un radio aproximado de 100 Å y agrupan a varios multiplétes. Por su parte, los modelos intrapartícula lo atribuyen al espacio entre los agregados, que tienen un tamaño y una estructura variables. Los modelos lamelares son en realidad una derivación de los intrapartícula; su principal característica es que proponen un arreglo lamelar de tres diferentes fases.

El modelo presentado por Eisenberg, fué, como ya se mencionó, el catalizador para que se iniciaran una serie de estudios posteriores que trataran de explicar la configuración de los ionómeros.

Un modelo surgido en este tiempo fué el modelo homogéneo, a raíz de estudios realizados con barrido de rayos X y resonancia magnética nuclear (18 y 19). Este modelo consiste en una fase cristalina y una fase amorfa. Se asume que los grupos ácidos y sus sales están distribuidos al azar como dímeros en la fase amorfa, similar al estudio de MacKnight (10) que se mencionó con anterioridad.

Con apoyo de los estudios de NMR, se infiere que los núcleos catiónicos están distribuidos al azar y no agrupados, ya que se encontró que los núcleos de litio en un sistema polietileno-ácido acrílico se encuentran al azar al igual que los protones; por otro lado, gracias a barridos de rayos X se infirió que los agregados observados eran de alrededor de 15 Å (mucho más pequeños que 100 Å como en el modelo de racimos).

En este estudio monográfico se irán presentando los modelos de acuerdo a un orden cronológico, ya que de manera general, los estudios realizados soportan, complementan o refutan los trabajos anteriores.

### 3.4.1. MODELO INTERPARTICULA DE MARX, CAULFIELD Y COOPER.

Marx, Caulfield y Cooper (20) encontraron evidencias que apoyaban y otras que modificaban el modelo de Eisenberg, por lo que presentan un modelo intermedio a los dos anteriores: el homogéneo y el modelo de multiplétes y racimos de Eisenberg. Surgió así el primer modelo interpartícula.

Ellos obtuvieron evidencia a partir de varios estudios sobre sistemas de estireno / ácido metacrílico y butadieno/ácido metacrílico. Estos incluyeron diversas técnicas como SAXS y WAXS a diferentes temperaturas y absorción de agua. Observaron que el pico característico aumentó conforme el contenido iónico; lo mismo sucedió conforme aumentó el contenido de ácido metacrílico (Figuras 3.4. y 3.5.)

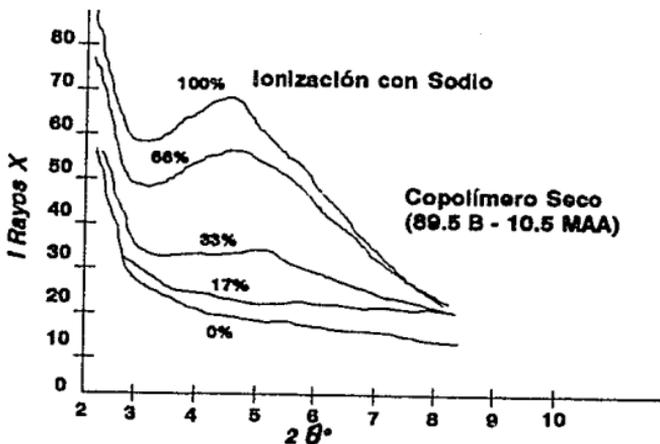


FIGURA 3.4.

Efecto del contenido iónico en el pico de SAXS de un copolímero seco B-MAA con 10.5% en peso de MAA.

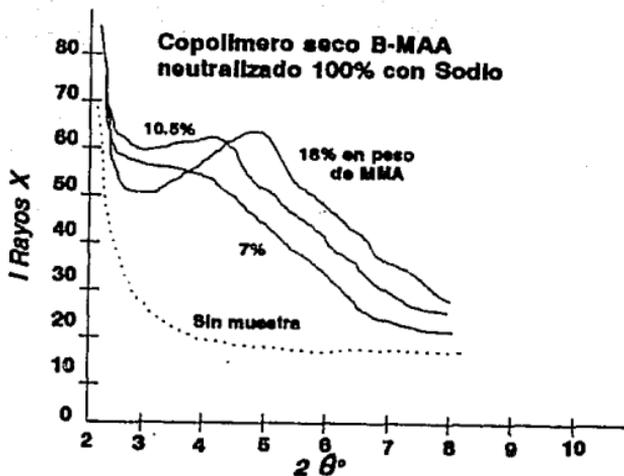


FIGURA 3.5.

Efecto del contenido de Ácido en el pico de un copolímero B-MAA seco completamente ionizado con sodio.

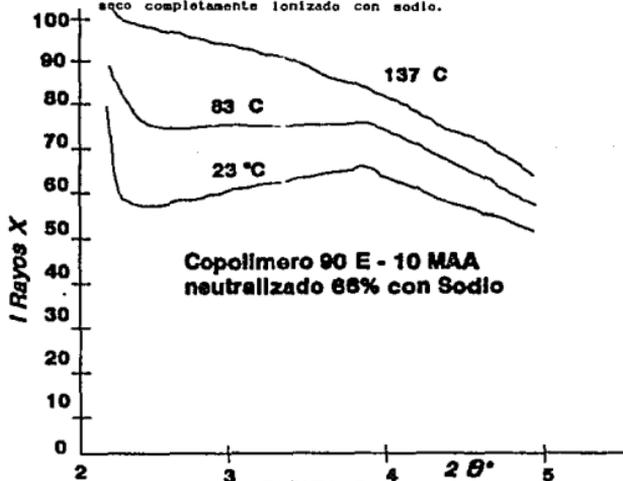


FIGURA 3.6.

Efecto de la temperatura sobre el pico de un copolímero 90-10X E-MAA ionizado 66% con sodio.

Como se puede observar en la *Figura 3.6.*, el pico observado se mueve hacia ángulos mayores, lo que indica un espacio Bragg más pequeño, conforme se incrementa el contenido de ácido metacrílico.

A mayores temperaturas la desviación del pico (*Figura 3.6.*) indica un espaciamiento mayor entre los centros barridos, y esto se debe a que se reduce la cristalinidad en el sistema y ocurre una expansión térmica. Estos dos cambios provocan una mayor separación entre los sitios barridos. Para niveles de ionización de los grupos ácidos menores a 1/3, se formaron dos fases. A mayores niveles de ionización, se hicieron visibles zonas cristalinas.

Estudios con calorimetría diferencial (DSC), indican que conforme aumenta la temperatura, el pico en rayos X persiste aún por encima de la temperatura de fundición del material.

Toda esta evidencia llevó a los autores a formular un nuevo modelo. Este modelo consiste en la existencia de agregados de grupos ácidos distribuidos homogéneamente en la fase amorfa. Los agregados contienen dos o más grupos carboxílicos dependiendo de la composición del copolímero y de la cantidad de agua presente.

Los agregados contienen protones y iones metálicos. Se cree que estos agregados tienen una dimensión lineal de 5 a 10 Å, con un volumen del orden de 1000 Å<sup>3</sup>. Por esto, estos agregados son órdenes de magnitud más pequeños que los que se proponen en el modelo de "racimos", que asume dimensiones lineales de 100 Å y volúmenes de 10<sup>6</sup> Å<sup>3</sup>. Se asume que la diferencia de densidades de electrones observados con difracción de rayos X se deben a la presencia de cationes y no a un cambio de agregación.

En base a datos obtenidos para espacios Bragg, composiciones y densidades de los sistemas E-MAA y B-MAA, se concluye que el comportamiento exhibido por grupos MAA parcialmente ionizados indica que los ácidos moleculares se agregan en forma de trímeros. Por esta interpretación, a 1/3 de ionización, cada trímero agregado contiene un ión sodio. Por debajo de 1/3 de ionización, la separación de fase indica que una cantidad de ácido no está asociada con metales iónicos y forma una fase no ionizada clara.

Se observa que conforme aumenta la concentración de ácido, aumenta el grado de asociación de dímeros a trímeros, de trímeros a tetrameros y sucesivamente hasta septímeros. Estos agregados son todavía mucho más pequeños que el diámetro de 100 Å predicho por el modelo de "racimos". El incremento en la concentración de grupos ácidos resulta en una distancia promedio menor entre los grupos. Esto incrementa la posibilidad de interacciones que permite la formación de agregados más grandes. Para PMAA la agregación es de aproximadamente siete, que está muy cerca del valor predicho por Eisenberg (de ocho) por argumentos estéricos.

El modelo correlaciona exitosamente las propiedades físicas y la morfología de los sistemas ionoméricos. Como resultado de este estudio se pueden concluir los siguientes puntos:

- 1) El pico observado en WAXS corresponde a un espacio Bragg que es la distancia promedio entre los sitios iónicos (intermolécula).
- 2) El grado de asociación de grupos ácidos en ionómeros secos se incrementa de dímeros a trímeros, hasta septímeros conforme aumenta el contenido de ácido en el copolímero.
- 3) La plastificación con agua incrementa el grado de agregación de los grupos ácidos.

### 3.4.2. MODELO LAMELAR.

Roche propuso este modelo (24). Este consta de lamelas que contienen grupos iónicos de alrededor de 0.8 nm de grueso y separados por lamelas covalentes de 2.5 nm de grueso. Pequeños paquetes consistentes de aproximadamente cinco lamelas iónicas y covalentes se encuentran distribuidos al azar a lo largo del polímero.

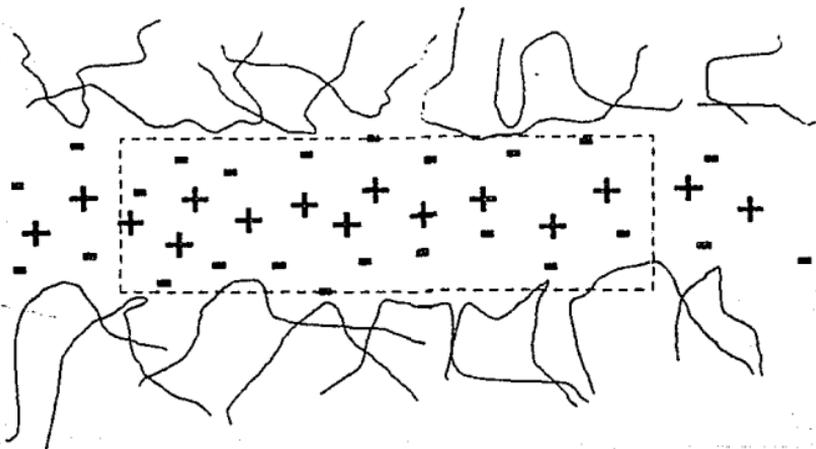


FIGURA 3.7.

Modelo Lamelar según Roche, et al.

### 3.4.3. MODELO INTERPARTICULA DE YARUSSO Y COOPER.

Años después del primer modelo interpartícula (20) Yarusso y Cooper obtuvieron mayor evidencia experimental (23), de tal manera que basándose en el modelo anterior presentaron uno nuevo. Su aportación reside en que en esta ocasión trataron de cuantificar su modelo con datos experimentales.

Para poder evaluar mejor los modelos, se hicieron experimentos con datos obtenidos de intensidades absolutas de SAXS en un sistema ionomérico simple (poliestireno sulfonado) que no cristalizara y que además poseyera un acomodo al azar de sus grupos sulfonato. De esta manera, quisieron demostrar que ninguno de los modelos propuestos con anterioridad era enteramente consistente con los datos. Se propone entonces un nuevo modelo que procurara ser más consistente con los resultados experimentales.

Ellos argumentan que el pico observado en un ángulo cercano a  $0^\circ$  en SAXS no puede ser atribuido a agregación de iones, ya que este se había ya observado en PS puro y en copolímeros sin neutralizar. Sin embargo, también se había observado este pico en ionómeros para todos los niveles de neutralización, incluyendo el ácido puro.

Utilizando el modelo de Marx, consideran un arreglo cúbico, con partículas esféricas idénticas en cada punto del arreglo. Utilizando ecuaciones provenientes del modelo de Marx, calcularon la intensidad SAXS a partir de datos conocidos de la composición de la muestra. La curva obtenida con estas ecuaciones de predicción, se ajustó bastante bien a los datos observados de la misma muestra. Este ajuste incluyó también el pico atribuido a los agregados iónicos, que en la predicción se atribuyeron a diferencias de densidad electrónica entre los agregados o racimos. Utilizando el modelo intrapartícula no se obtuvo un ajuste tan bueno. Con esto, los autores deducen que de los modelos existentes, el modelo de Marx es uno de los más razonables y que se ajustan mejor a los datos experimentales. Sin embargo, al no ser totalmente satisfactorio, deciden explorar otras posibilidades.

Se postula entonces que el máximo acercamiento que pueden tener dos agregados es 2 veces el radio de los mismos. Físicamente, se

espera que cada agregado iónico debe estar necesariamente cubierto con una capa de material polimérico con densidad electrónica igual a la de la matriz, pero que a la vez presenta una limitación estérica para la posición relativa de los dos agregados iónicos. Con este modelo se encuentra que todos los datos para el sistema PSS puede ajustarse notablemente bien, y esto sucede para los diferentes niveles de sulfonación con un grado constante de neutralización.

Las diferencias en la densidad electrónica aparente entre la matriz y los dominios iónicos implican una estructura muy bien ordenada dentro de los agregados, y esto explica porque a altas temperaturas los agregados son tan estables.

Se ha discutido que cualquier modelo que atribuya el pico de barrido a una interferencia interpartícula es necesariamente inconsistente con los cambios en su posición como función de hinchamiento o elongación. Se ha dicho que si el pico se debe a una interferencia interpartícula, el espacio de Bragg aparente debía cambiar en proporción con las dimensiones macroscópicas, contrario a lo que se ha observado. Sin embargo, estos argumentos están basados en la afirmación de que el número total de agregados y el número total de grupos iónicos por agregado permanecen constantes durante los procesos de deformación o hinchamiento. Se piensa que muy probablemente ese no es el caso. En el caso de deformación, cuando las cadenas son alargadas, la deformación puede dar lugar ya sea al rompimiento de la cadena o de los agregados. Debido a la distribución de los segmentos de la cadena, uno podría esperar una reorganización significativa en los dominios aún con esfuerzos relativamente pequeños. Esto podría probarse midiendo la recuperación elástica de un ionómero cuando es sometido a un esfuerzo por encima de la  $T_g$  de la matriz polimérica. Por otro lado, en un experimento de hinchamiento con agua, se podría esperar que el número de grupos iónicos por unidad de área en una micela de agua permaneciera constante. Esto requeriría una coalición de los diferentes dominios durante el

hinchamiento y entonces sería consistente con los datos experimentales.

Los resultados de este trabajo también indican que no hay ninguna transición en la estructura como función del contenido de iones. Esto está en contraste con Eisenberg, sin embargo, otros estudios espectroscópicos tampoco indican una transición en la estructura, sino simplemente un cambio en las poblaciones relativas de los dos ambientes iónicos.

Finalmente dicen que si el modelo propuesto es válido, entonces esto implica que en el sistema PSS Zn<sup>2+</sup>, cerca de la mitad de los grupos iónicos están agregados en dominios bien ordenados, con el resto disperso en la matriz. Los dominios iónicos son de aproximadamente 2.0 nm de diámetro y contienen cerca de 20 unidades sulfonato. La capa de cadenas PS adheridas en la superficie de cada agregado evita que los agregados se acerquen más de 3.4 nm de centro a centro. No existe un cambio en la estructura o tamaño como función del contenido iónico. El cambio en el perfil obtenido por SAXS se debe a un cambio en la concentración de partículas agregadas.

#### 3.4.4. MODELO INTERPARTICULA DE DREYFUS.

Dreyfus presentó un modelo interpartícula (27) en el cual debido a fuertes interacciones electrostáticas, los multipletes construyen un tipo de estructura que, para un material dado, es independiente de la concentración de cargas. Se muestra que los multipletes son muy probablemente tetrapletes. También muestra que los cationes grandes dan lugar a racimos mayores. El estado de las cadenas dentro de la matriz se discute y sugiere que los racimos están arreglados en hipercristales, con una estructura de diamante. Esto permite una interpretación del pico central observado en experimentos de difracción. Se presenta una discusión preliminar del primer paso de hidratación.

El modelo presentado aquí puede ser entendido como "quasi-cristalino" por dos de sus características: los racimos presentan un orden, como un pequeño cristal, cuya organización es afectada por la presencia de las cadenas; los racimos están ordenados en un hiper cristal, cuya cohesión está mantenida por fuerzas entrópicas.

Dreyfus llama energía electrostática *primaria* a la interacción eléctrica responsable de la formación de los multipletes. Esta energía primaria de interacción representa una importante fracción de la energía total de un par iónico; ésta energía es tan grande que puede fácilmente causar un esfuerzo en las cadenas poliméricas durante el proceso de entrecruzamiento, ya que la energía necesaria para producir una fuerte deformación de un segmento de la cadena representa una energía mucho menor.

El modelo llama a un objeto conformado de  $k$  pares iónicos un " $2k$ -plete". Cuando  $k=1$ , el par iónico básico, resulta un dipolo eléctrico; si  $k=2$ , correspondiente a dos pares iónicos, resulta un tetrapolo. Debido al impedimento estérico, es muy probable que la mayor parte de los ionómeros tengan un valor de  $k$  pequeño, probablemente menor a 4, y muy posiblemente igual a 2. Habiendo  $2k$ -polos eléctricos, rodeados con material neutro, los multipletes llegan todavía a actuar entre sí. El modelo llama a ésta, la energía *residual* de interacción. Esta energía puede todavía ser suficiente para causar un esfuerzo en las cadenas poliméricas. El modelo deduce también que entre más débil sea la energía primaria, la energía residual será más grande.

El modelo considera que la estructura resultante de los racimos se debe a un equilibrio termodinámico.  $R$  (la distancia entre los racimos) se incrementa durante la hidratación hasta 3 veces en algunos casos debido a la alta interacción del agua con la cadena; sin embargo, al subir la temperatura por arriba de la  $T_g$  del

material,  $R$  no aumenta ni tampoco el tamaño de los racimos.

Las tres energías principales que el modelo toma en cuenta durante la formación de los racimos son: 1) la energía residual entre los multiplétes, 2) la repulsión estérica entre los monómeros y 3) las energías necesarias para deformar a las cadenas de su configuración original.

En el núcleo de un racimo esférico, la energía residual tiende a compactar los multiplétes tanto como sea posible. Sin embargo, como cada  $2k$ -plete tiene  $2k$  segmentos de cadenas que emergen, debe existir suficiente espacio en capas más externas del racimo para que estos segmentos puedan emerger por ahí. Esto da lugar a una disminución en la densidad de multiplétes conforme aumenta la distancia desde el núcleo del racimo.

El modelo introduce los términos  $c$  para la concentración molar de monómeros cargados;  $\rho$  es la distancia desde el centro del racimo;  $v$  es el volumen de un monómero, y por simplicidad se considera que es también el volumen de una unidad cargada.

$k$  es la funcionalidad de un  $2k$ -plete, es decir, el número de pares iónicos; el número de segmentos de cadenas que emanan de un  $2k$ -plete es  $2k$ .  $k=2$  corresponde a los dímeros,  $k=4$  a tetrameros; el grado de asociación de las cargas está fuertemente influenciado por la estructura química del material. Se supone, por esta razón, que todos los multiplétes tienen la misma  $k$ .

Las cadenas que emanan necesitan un cierto mínimo espacio en la capa entre  $\rho$  y  $\rho+d\rho$ . Como casi todos resultan ser monómeros neutros y estar densamente empacados, entonces estos segmentos deben dejar la región iónica lo más directamente posible, por lo que se supone que emanan en dirección radial. Esta deducción es uno de los aspectos más notables en el modelo de Dreyfus. Sin embargo, este acomodo de las cadenas puede a su vez verse desfavorecido por los impedimentos estéricos en las cadenas.

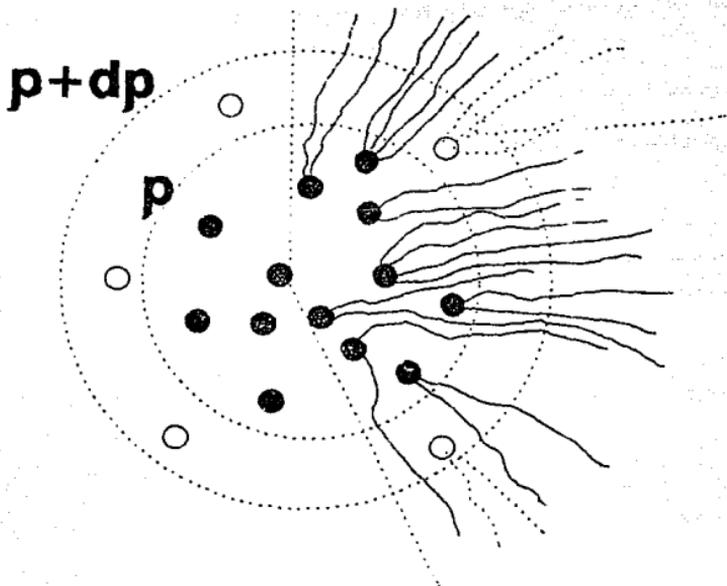


FIGURA 3.8.

Modelo Interpartícula de Dreyfus

Tomando en cuenta los tanto los segmentos que entran al racimo, como los que salen, se obtiene una ecuación diferencial, misma que Dreyfus resuelve para obtener el número de  $2k$ -pletos en un racimo.

El modelo se ocupa también en determinar la configuración con la energía mínima, sin embargo, no asegura que los multipletes tengan la libertad de orientación suficiente para minimizar la energía. Es así que Dreyfus llega a las expresiones para el radio del racimo y el número de pares iónicos dentro del mismo.

Como ya se mencionó, para poder depositar las cargas dentro de los racimos, los segmentos que salen del racimo deben estar

extendidos radialmente. Esta condición es favorecida si se escoge una estructura que implique la menor distancia entre los vecinos más cercanos para una densidad dada de sitios entrelazados. El arreglo de diamante es una estructura simple que cumple con estas expectativas.

Una de las contribuciones más importantes del modelo de Dreyfus es que estudia la estructura de los ionómeros durante la solvatación. Una de las propiedades más notables de los monómeros es su capacidad para absorber agua u otros disolventes polares.

Se cree que la absorción de agua ocurre en dos pasos. Durante el primero, unas pocas moléculas polares se agregan al catión, construyendo la llamada "coraza de solvatación". Durante este proceso, el par iónico básico se mantiene, al igual que los multipletes que entrecruzan a las cadenas. El material conserva la mayor parte de sus propiedades cualitativas. Durante el segundo paso, que ocurre con frecuencia, pero no en todos los ionómeros, se absorben moléculas adicionales de agua. La mezcla de iones y agua es probablemente similar a una solución concentrada, donde se pierde la individualidad de los pares iónicos básicos y de los multipletes. El entrecruzamiento de las cadenas se convierte flexible, y los principios bajo los cuales se basa el modelo de Dreyfus se pierden.

La mayoría de los experimentos de barrido muestran que  $R$ , la distancia entre los racimos, tiene una tendencia a crecer con el contenido de agua.

El primer efecto que Dreyfus examina es la *expansión macroscópica* de la muestra. Al solvatare la muestra, la distancia  $R$  entre los racimos tiene un aumento de alrededor del 4%; esta variación es muy pequeña para poder detectarse con un experimento de barrido. El segundo efecto que toma en cuenta es la variación de la estructura del racimo. La densidad de cargas en el racimo varía

más en el núcleo que en las capas externas.

Bajo estas bases, Dreyfus llega a la expresión para calcular el nuevo volumen solvatado de un racimo.

De igual manera, propone una ecuación para calcular el decrecimiento del número de pares iónicos por racimo:

El modelo de Dreyfus ha sido bien aceptado (34) a pesar de que hace notar que, en oposición con la idea de Eisenberg, los racimos existen ya a muy bajas concentraciones y no existe una concentración crítica para una transición de multipletes a racimos.

#### 3.4.5. MODELO INTRAPARTICULA DE MACKNIGHT (CORE-SHELL).

MacKnight, et al, presentaron el primer modelo intraparticula (21). En este, los grupos iónicos se agregan para formar estructuras de manera de núcleo central con una capa o concha secundaria de iones asociados a una distancia bien definida del núcleo (que tiene un radio aproximado de entre 3 y 13Å). La distancia que separa al núcleo de la coraza corresponde a las interferencias intraagregados y no debido a interferencias interagregados durante el barrido con SAXS. Esta interferencia es la causante del pico a ángulos bajos en el espectro.

Las estructuras se encuentran bastante separadas y acomodadas al azar en la matriz polimérica. Es por esto que la interferencia no puede deberse a la distancia interpartícula. Una representación general de este modelo puede asignar diferentes densidades electrónicas para las regiones fuera de la coraza, la coraza, la región interpartícula y el núcleo iónico. Existe fuerte evidencia a favor de este modelo utilizando técnicas de elongación, y de hinchamiento con agua, como se verá más adelante. Dentro de los modelos intrapartícula, el de MacKnight ha sido bien aceptado hasta el momento a pesar de que han surgido trabajos posteriores en este sentido. Un ejemplo es el modelo intrapartícula de Fujimara.

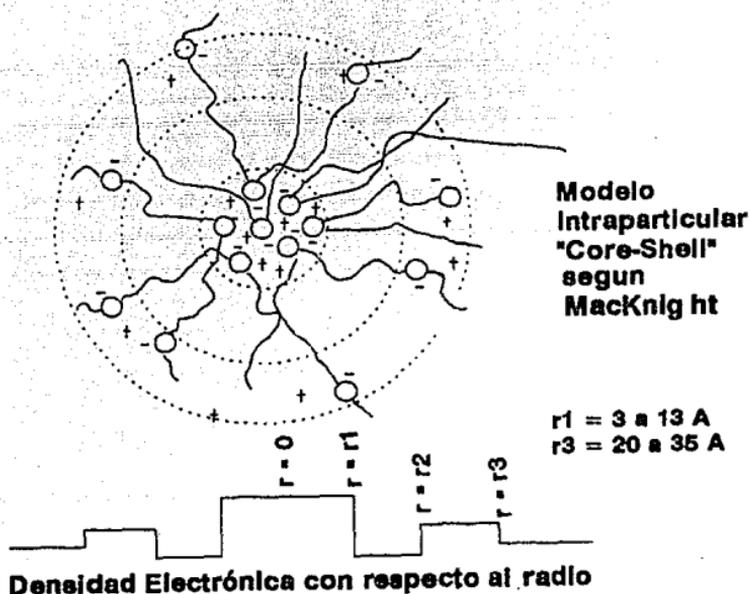


FIGURA 3.9.

Modelo "Core-Shell" de MacKnight, et al.

**3.4.6. MODELO INTRAPARTICLAR DE FUJIMARA ET AL.**

Fujimura, Hashimoto y Kawai (26) llevaron a cabo estudios de SAXS sobre ionómeros perfluorados para investigar su estructura interna supermolecular.

En los experimentos se observaron dos máximos. Los autores sugieren que el máximo de ángulo más bajo (0.07 nm) se debe a cristales, probablemente de forma lamelar, y el máximo de ángulo más grande (0.03 nm) se origina de racimos iónicos.

Otro resultado es que al hincharse con agua, se piensa que ésta es absorbida por los racimos iónicos, lo que resulta en un incremento en el tamaño de los mismos, por lo que el pico se mueve a ángulos más bajos. La absorción de agua decrementa la densidad electrónica. Esto resulta en una menor diferencia de densidades electrónicas y por lo tanto la disminución observada en el pico. Mientras más agua toman los racimos, la densidad electrónica de los racimos decrece, al mismo tiempo que crecen en tamaño.

Se observa un incremento en el espacio Bragg, que se asocia a un incremento en el tamaño de los racimos. Los resultados indican que el grado microscópico de hinchamiento es mucho mayor que el grado macroscópico de hinchamiento, sugiriendo que el modelo "core-shell" o intrapartícula es más probable que el de dos fases o interpartícula.

Conforme la temperatura aumenta, la distancia de corto alcance (modelo "core-shell") disminuye, por lo que se piensa que también disminuye el tamaño de los racimos. Esto también puede concluirse ya que existe un mayor trabajo termodinámico para evitar que las cadenas formen los racimos.

Finalmente se concluye de este trabajo lo siguiente:

- 1) Las forma ionizadas de los ionómeros perfluorados forman racimos iónicos.
- 2) El tamaño del racimo es aproximadamente igual y depende del tipo de catión, progresivamente de  $H^+$ ,  $Na^+$  y  $Cs^+$ . El tamaño también depende del número de grupos funcionales por cadena, entre más grande sea, más pequeño el tamaño.
- 3) Los racimos existen aún por encima de la temperatura de fusión del material. Su tamaño decrece con la temperatura, ya que hay un aumento en las fuerzas elásticas de deformación de las cadenas, y esto está de acuerdo con la teoría de Eisenberg.
- 4) Existe una clara diferencia de entre ionómeros perfluorados y de etileno. En el caso de los ionómeros de etileno, la absorción

de agua solvata a los iones y decremanta su atracci3n al punto que terminan por desintegrarse. Por eso el m3ximo para ion3meros de etileno se destruye con la absorci3n de agua.

Por otro lado, los ion3meros perfluorados poseen racimos que no se desintegran y se conserva el pico a3n con saturaci3n de agua. Agua presente en peque1as cantidades tiende a ser absorbido dentro de la fase i3nica.

5) El pico SAXS de 3ngulo m3s peque1o se asocia a cristalinidad en el sistema y se puede atribuir al espacio interlamelar. Otros estudios demostraron que este m3ximo no se encuentra en materiales no cristalinos.

Con estos estudios se llega a la conclusi3n que los resultados apoyan el modelo "core-shell" de Yarusso y Cooper sobre todo por la evidencia experimental de que el hinchamiento microsc3pico con agua es mucho mayor que el macrosc3pico.

El modelo de Fujimara et al puede describirse entonces de la siguiente manera: Cuando los grupos i3nicos se agregan para formar racimos, las regiones de la matriz no polar que rodean al racimo dan lugar a tres diferentes densidades electr3nicas: la densidad de la matriz  $\rho_0$ , que refleja ambas densidades: la de la matriz polim3rica y de los grupos i3nicos dispersos en dicha matriz; la densidad de la coraza ("depleted zone" o "shell")  $\rho_2$ ; y la densidad del n3cleo i3nico  $\rho_1$ . Donde  $\rho_1 > \rho_0 > \rho_2 = 0$ . Existe una distancia que separa a al n3cleo i3nico del racimo y la matriz, y es la misma que da lugar al pico i3nico del espectro.

Visser y Cooper (44) recientemente realizaron estudios de deformaci3n sobre un sistema ionom3rico de poliuretano. Los espectros SAXS y SANS obtenidos se explican mejor utilizando el modelo de Fujimara et al que con cualquier otro modelo intrapart3cula como el de MacKnight o modelos interpart3cula. Sin embargo proponen que durante la elongaci3n ocurren dos etapas diferentes: etapa inicial de reordenamiento de agregados, y alargamiento de las cadenas polim3ricas hasta su m3xima

elongación.

### 3.5. EVIDENCIAS CON MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Handlin, Macknight y Thomas (25) utilizaron microscopía electrónica para examinar la morfología de 4 ionómeros. Se requerían pruebas para aceptar o refutar los 3 modelos hasta entonces propuestos: Interpartícula, Lamelar, y "Core-Shell" o Intrapartícula.

Se intentó observar directamente los dominios iónicos para determinar su forma y su distribución.

En los resultados se produjeron imágenes que no proporcionaron información precisa acerca del tamaño o forma de los dominios iónicos en la matriz. Estas nos muestran rasgos definitivos que puedan interpretarse como dominios iónicos, a pesar de que en SAXS para los mismos sistemas se indicaba la presencia de "racimos". Esto llevó a varias posibilidades:

1) La mayoría de los dominios iónicos son menores que 2 ó 3 nm de diámetro y por lo tanto no pueden ser detectados en secciones gruesas de muestra. Esto puede descartar la presencia de lamelas de iones con dimensiones laterales o gruesos de 2.5 nm, como propuso Roche en su modelo lamelar.

2) Los "racimos" de iones son difusos, lo que resulta en un contraste muy bajo para su observación. Esta posibilidad no limita el tamaño o forma del racimo.

Resultados en el sistema etileno/ácido metacrílico indican que los dominios iónicos probablemente sí existen pero con un diámetro promedio menor a 2 ó 3 nm, por lo que se requieren muestras ultradelgadas para ser detectados.

### 3.6. IONOMEROS TELEQUELICOS.

Existen pocos estudios de estructura sobre ionómeros telequéllicos. Estos materiales son ionómeros que poseen grupos ácidos neutralizables sólomente en las partes cercanas a los extremos de la molécula (es por esto que Eisenberg los denomina como "bottlebrush ionomers" o "ionómeros capillo para botella). También se pueden denominar ionómeros de bloque, ya que son híbridos de copolímeros de bloque.

Este tipo de materiales consisten en una cadena polimérica -larga terminada por uno(AB) o dos (ABA) bloques iónicos cortos en los extremos. Los materiales AB son de interés en solución debido a su naturaleza micelar. Los materiales ABA son de interés en el estado sólido, donde actúan como si estuvieran entrecruzados.

Existe separación de fase en los ionómeros de bloque aún con segmentos iónicos cortos. Existen más cadenas que emanan de los dominios iónicos de las que se observan de agregados de tamaño similar en copolímeros de bloque no iónicos. Finalmente, los tamaños de los agregados son considerablemente más grandes que el de los multipletes o "racimos" que se cree existen en los ionómeros al azar. La figura 3.10 muestra la morfología de un ionómero ABA.

Wollman, et al, realizaron estudios SAXS (33) sobre ionómeros telequéllicos de bloque, concretamente sobre el sistema S/4-vinylpiridina.

Los resultados obtenidos en SAXS muestran que, aún cuando los materiales tienen el mismo historial, se pueden observar diferencias importantes en los espectros de varios materiales, reflejando la diferencia de morfologías. En este estudio no se pretendió dar una descripción detallada de cada morfología, sino relatar la presencia de un patrón estructural característico de estos materiales.

ESTRUCTURA DE IONOMEROS

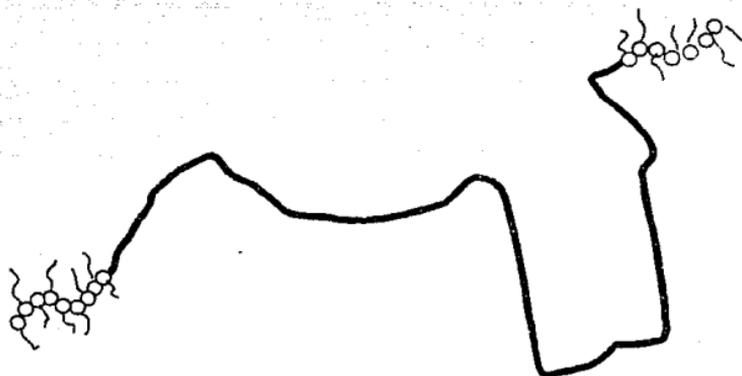


FIGURA 3.10.

Cadena simple de un ionómero telequímico. La línea sólida representa la cadena no iónica de en medio. Los círculos representan los grupos neutralizados.

Todas las muestras presentaron un pico en su espectro SAXS que se atribuye a la separación de fase entre los bloques iónicos y el estireno. Se observaron dos tipos de espectros en general. El primero muestra un pico ancho y asimétrico, mientras que el segundo muestra un pico más estrecho acompañado de picos de menor magnitud. Es por esto que los autores concluyeron que debe de tratarse de diferente morfología.

Se discute que existen probablemente tres parámetros que afectan la separación de fase en estos materiales. Estos son: 1) la longitud del segmento no iónico, 2) la longitud del segmento iónico y 3) la longitud del agente cuaternizante. Cada una de ellas tiene una diferente influencia en el proceso de acomodamiento del sistema.

Se encontró que conforme aumenta la longitud del segmento intermedio de estireno, con un segmento iónico corto, lleva a un espectro con picos anchos. Por el otro lado, los espectros que muestran picos estrechos y otros picos caracterizan materiales con segmentos intermedios no iónicos cortos. La morfología, sin embargo, no se conoce aún a fondo.

Un estudio anterior por Jenkins y Duck (35) sobre un ionómero carboxílico de polibutadieno demostraron que conforme el material absorbe agua no hay un cambio en el radio de giro. También se percataron que conforme se aumentó el grado de neutralización en dicho ionómero telequérico, el pico de interferencia obtenido por SAXS se mueve a ángulos más pequeños, y al espacio de Bragg obtenido lo relacionan a la distancia entre extremos de las cadenas. Un análisis más sofisticado de los datos es consistente con el arreglo formado por la asociación de dos capas de grupos carboxilo.

Moudden, et al, se basaron en estos datos anteriores para proponer un modelo (36) basado en la asociación anisotrópica de dipolos iónicos (Figura 3.11). De algún modo, este es una especie de modelo lamelar, ya que presenta racimos en forma de superficie conteniendo iones. Estos racimos tienen un espesor de 5 a 6 Å y están separados uno del otro aproximadamente 80 Å. La distancia promedio entre los multipletes corresponde a un equilibrio entre la tendencia de los dipolos para formar una fase separada, y la elasticidad de las cadenas del polibutadieno no iónico.

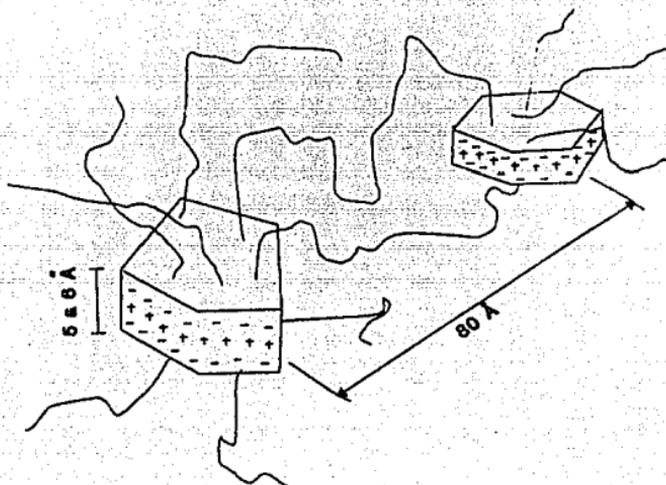


FIGURA 3.11.

Modelo lamelar para ionómeros telequímicos propuesto por Moudden et al.

### 3.6.1. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE CADENA.

Estudios por Moore, et al (43) en SAXS, hicieron notar la gran influencia que tiene el tamaño de cadena en el espacio Bragg obtenido. De aquí que el estudio de ionómeros telequímicos haya recibido gran atención últimamente.

De los espectros obtenidos, los autores obtuvieron picos iónicos que atribuyeron a interferencias interpartícula. Conforme se aumentó la longitud promedio de las cadenas poliméricas, se observaron cambios en los espectros SAXS:

a) Cambios de posición en los picos iónicos. Estos se atribuyeron al aumento de distancia entre los centros de interferencia.

b) Decremento en el ancho de los picos se relacionaron a una mejor organización de los dominios iónicos para cadenas con una longitud grande.

c) El espacio de Bragg se incrementó linealmente junto con ambos, la longitud las cadenas poliméricas, y el espaciamento promedio de los agregados iónicos.

Más aún, se encontró que el radio de estos agregados es independiente del contenido iónico pero es limitado en su tamaño por la proximidad de la matriz no polar.

Una explicación para el aumento de organización de los ionómeros con cadenas largas se puede atribuir a los impedimentos estéricos limitados en los extremos de las cadenas. Conforme la distancia entre los pares iónicos y la matriz no polar aumenta, los pares iónicos tienen un intervalo mayor de movilidad y de aquí que estén habilitados para formar agregados más compactos y de tamaño más uniforme. Este incremento en el rango de movilidad reduce la dependencia de la morfología del ionómero de las distancias aleatorias entre monómeros iónicos a lo largo de la cadena polimérica.

Por otro lado, cuando los pares iónicos se encuentran localizados muy cerca de la matriz polimérica, el intervalo reducido de movilidad y mayores impedimentos estéricos dan lugar a una mayor distribución en el número de pares iónicos por agregado y de aquí, una mayor distribución en el tamaño de dichos agregados.

Finalmente, se concluye que las características morfológicas generales de los ionómeros telequímicos son gobernados primordialmente por la longitud de las cadenas poliméricas. Esta conclusión se basa principalmente en la dependencia del espaciamento de Bragg con esta longitud.

Debe hacerse nuevamente hincapié en que el espacio de Bragg se atribuyó a interferencias interpartícula, por lo que los autores concluyen que dichas interferencias no pueden considerarse intrapartícula como los modelos estudiados con anterioridad en este capítulo.

## C O N C L U S I O N E S

## CONCLUSIONES

Los ionómeros son materiales relativamente nuevos que han sido objeto de atención y estudio en los últimos 25 años, y seguramente este campo se desarrollará mucho más en los años venideros. Una de las razones que lo justifican es su versatilidad, en cuanto a que se pueden tener un sinnúmero de variaciones en las propiedades de un mismo sistema copolimérico con sólo variar el contenido de iones (o neutralización). Esto se ha hecho evidente en estudios dinámico-mecánicos.

A la fecha se han encontrado no menor número de aplicaciones en áreas muy diferentes como por ejemplo mezclas para plásticos de ingeniería, materiales de prótesis médicas y dentales, membranas, empaques, adhesivos, etc. Muchas de estas aplicaciones tienen que ver con su estabilidad al calor sin modificar sus propiedades gracias a sus asociaciones iónicas.

Las técnicas de caracterización de ionómeros más utilizadas en la identificación de su estructura han sido SAXS, WAXS, espectroscopía infrarroja. DSC, DMA, e hinchamiento con agua. De todos ellos el método SAXS ha sido el más utilizado e incluso su interpretación ha llevado a formular dos modelos diferentes. Se ha encontrado, por otro lado, que el método de espectroscopía infrarroja no es confiable en la caracterización de estos materiales, debido a su carácter hidrofílico. Por otro lado, gracias a métodos como el DMA y DSC se han identificado áreas de aplicación práctica, debido a la dependencia de dos transiciones vítreas que dependen directamente del contenido de grupos iónicos.

## CONCLUSIONES

Los iones dentro de los ionómeros se encuentran agregados en una fase separada de la matriz polimérica y esto ha sido propuesto, y a veces demostrado, por muchos autores, utilizando técnicas experimentales diferentes sobre muchos sistemas ionoméricos.

Eisenberg fué el primero en proponer un modelo matemático de agregación de iones, sin embargo, tiene algunas carencias como las que a continuación se ennumeran:

- No toma en cuenta el tamaño de los cationes metálicos en la formación de multiplètes, a pesar que para entonces ya existía evidencia experimental de su dependencia.

- Su modelo sólo considera el arreglo cúbico de racimos.

- El modelo no predice una estructura superior cuando la concentración de iones es superior a 40%, y de hecho, nadie la ha predicho hasta este momento.

- Casi toda la evidencia experimental que favorece su modelo fué encontrada por el mismo Eisenberg y sus colaboradores.

Sin embargo, ninguno de los modelos posteriores refutan en todo al modelo de Eisenberg, ya que más bien muchos autores lo toman como base y se preocupan en describir el arreglo o estructura de racimos, cuya existencia se ha aceptado hasta el día de hoy.

En cuanto a los modelos interpartícula, estos atribuyen el pico de SAXS a interferencia entre los agregados iónicos. El primer modelo de Marx, Cooper y Caulfield no hace una distinción muy clara entre multiplètes y racimos, aunque los modelos posteriores hacen una distinción más clara y se dedican a describir el arreglo "paracristalino" de estos. Este modelo tiene muchos argumentos favorables como lo son:

- A medida que el contenido de iones aumenta, el espacio de Bragg se ve disminuido, lo que lleva a pensar que la distancia entre los racimos disminuye, lo que es razonable.

#### CONCLUSIONES

- Cuando un ionómero es sometido a elongación también se encuentra un aumento en el espacio de Bragg, que este modelo explica como un reordenamiento tanto en la matriz polimérica como en los agregados (multipletes y/o racimos).
- Lo mismo sucede cuando un ionómero absorbe agua y por eso aumenta el espacio de Bragg.

El modelo interparticular de Dreyfus nos ofrece una descripción matemática del arreglo de racimos. El sí toma en cuenta el tamaño del catión y los impedimentos estericos que se derivan de tener dos cadenas poliméricas salientes de cada par iónico. Apoya por otro lado la idea de Eisenberg de que la energía electrostática disipada por la unión de un par iónico es lo suficientemente grande para doblar las cadenas poliméricas. Su limitación es sin embargo que sólo sirve para materiales de densidad constante, incluyendo al monómero sin carga.

Los modelos intrapartícula describen sistemas de tres fases: racimos, matriz vítrea y matriz cristalina. Los racimos a su vez, presentan cambios en su densidad electrónica.

Atribuyen entonces el pico SAXS a la distancia entre el núcleo del racimo que tiene una muy alta densidad electrónica y una coraza iónica en el perímetro del mismo racimo. De este modelo existen dos variantes, el de MacKnight, y el de Fujimara. El argumento más importante que soportan este modelo es:

- Cuando un ionómero absorbe agua y se hincha, el aumento en la distancia de Bragg es mucho mayor a la observada macroscópicamente, lo que lleva a pensar que el agua (que seguramente es absorbida en su mayoría en los sitios iónicos), agranda los sitios iónicos en mayor grado que el resto del

#### CONCLUSIONES

material, y por eso en SAXS el pico se mueve hacia ángulos menores. Este fenómeno tiene otra explicación más o menos razonable dada en los modelos interpartícula.

En cuanto al modelo lamelar de Roche, desgraciadamente no se pudo obtener mayor información. Sin embargo, tampoco se encontró evidencia experimental que lo soportara. Eisenberg había ya predicho esta posibilidad de formación lamelar, mencionando aparte que las lamelas iónicas debían tener un tamaño indefinido. Con ninguna técnica se ha hallado hasta el momento dimensiones mayores, por lo que es poco probable su existencia. La única posibilidad sería cuando la concentración de iones sea mayor a 40% y pueda existir una inversión de fases. Entonces se podría esperar (como lo cuestiona el mismo Eisenberg) otra configuración muy diferente.

El interés últimamente se ha tornado a los ionómeros telequímicos, probablemente porque pueden hacerse más claras las influencias de ciertas variables, en particular, la longitud de la cadena polimérica. Si aceptamos que el espacio de Bragg se refiere a la distancia entre racimos (como lo han afirmado algunos autores para este tipo de ionómeros), entonces la evidencia encontrada apoya la idea de los modelos interpartícula.

Hasta este momento, no hay una evidencia experimental o modelo matemático que la generalidad de autores acepte para los ionómeros en general. Sin embargo, la tendencia cronológica lleva a aceptar los modelos interpartícula, sobre todo si se toman en cuenta los últimos estudios (desde hace 4 años) sobre ionómeros telequímicos. Definitivamente falta mucho trabajo que hacer en esta área aunque los modelos actuales pueden ya predecir más o menos aceptablemente las propiedades macroscópicas de estos materiales.

## CONCLUSIONES

Algunos de los trabajos que podrían realizarse más adelante sería llevar a cabo algunos estudios de elongación o hinchamiento de agua sobre algunos ionómeros telequímicos, ya que no existe información disponible en este tema. También podría tomarse algunos de los modelos y con base en evidencia experimental se podría analizar con mucho mayores armas y profundidad.

## NOTACION

CONCLUSIONES

NOTACION:

- c concentración molar de monómeros con carga
- $c_A$  concentración promedio de iones
- $c_0$  concentración molar de monómeros con carga del orden de 0.1 ó mayor
- d distancia entre las cargas positiva y negativa en un par iónico
- e carga del electrón ( $1.19 \times 10^{-19}$  C)
- f fuerza necesaria para mantener a los extremos de una cadena polimérica a una distancia  $h$
- $h$  distancia entre los extremos de una cadena polimérica
- $\frac{h^2}{2}$  distancia media cuadrada entre los extremos de una cadena libremente doblada
- $h_0^2$  distancia media cuadrada entre los extremos de una cadena libremente doblada
- K constante dieléctrica del medio
- k número de cadenas unidas por un multipléte;  $2k$  es el número de segmentos que emanan de un multipléte
- $k'$  ( $=W'/W$ ), factor geométrico adimensional que expresa la magnitud de energía electrostática liberada por par iónico en la formación de un racimo
- $k_B$  constante de Boltzmann
- l longitud de una unidad repetitiva (1.54 Å para un enlace C-C)
- $l_m$  longitud de un monómero
- $M_0$  peso molecular de una unidad repetitiva
- $M_c$  peso molecular promedio de la cadena entre dos grupos iónicos
- $N_{Av}$  número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$ )
- n número promedio de pares iónicos en un racimo
- $n_0$  número promedio de pares iónicos en un multipléte
- $n_c$  número total de cargas en un racimo
- $n_c'$  número total de cargas en un racimo solvatado
- $p(\rho)$  número de multiplétes dentro de una esfera hipotética de radio  $\rho$
- R distancia promedio entre dos racimos vecinos

CONCLUSIONES

- $R_g$  radio de giro de una molécula polimérica  
 $R_o$  distancia promedio entre multipletes por encima de la temperatura de descomposición del racimo  $T_c$   
 $r$  distancia entre los centros de carga en un par iónico  
 $r_m$  radio de un multiplete  
 $S_{ch}$  área de una cadena en contacto con la superficie de un multiplete  
 $S_m$  superficie de un multiplete de radio  $r_m$   
 $s(\rho)$  número de segmentos de cadena que emanan de una esfera hipotética de radio  $\rho$ , entre  $2k$   
 $T$  temperatura  
 $T_c$  temperatura a la cual se descompone o se forma un racimo  
 $T_g$  temperatura de transición vítrea  
 $v$  volumen de un monómero  
 $v_m$  volumen de un multiplete de radio  $r_m$   
 $v_p$  volumen de un par iónico  
 $W$  trabajo electrostático realizado en la formación de un par iónico  
 $W'$  trabajo electrostático realizado por par iónico en la formación de un racimo  
 $W_{ch}$  trabajo elástico realizado por cadena en la formación de un racimo  
 $\alpha$  diferencia de volúmenes entre un monómero neutro y uno cargado  
 $c$  constante dieléctrica del medio  
 $1/(4\pi\epsilon_0)$   $1 \text{ dina cm}^2/\text{statocoulomb}^2$   
 $\rho$  distancia desde el centro de un racimo  
 $\rho_c$  radio de un racimo  
 $\rho_p$  densidad del polímero  
 $\sigma$  sección transversal de un monómero

## REFERENCIAS

REFERENCIAS

REFERENCIAS.

1. Eisenberg A. y King M., "Ion-Containing Polymers", Academic Press, New York, pp 4-9, (1977)
2. Mark y Bikales, Overberger, Menges, Kroschwitz (eds), "Encyclopaedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, Vol.8, pp 394, (1987)
3. Schwartz y Goodman, "Plastics Materials and Processes", Van Nostrand Reinhold, pp 98-99, (1982)
4. J.W.Diehl, *J.Chem Ed.* 66, pp 901 (1989)
5. C.W. Lantman, W.J. MacKnight y R.D. Lundberg, "Comprehensive Polymer Science", Colin Booth & Colin Price, Vol.2, pp 755-6 y 760, (1989)
6. Yarusso D.J. y Cooper S.L., *Macromolecules*, 16, pp 1871 (1983)
7. A. Nathanson, R. Murali, y A. Eisenberg, *Chemtec*, pp 418, Julio (1990)
8. N.G. Gaylord, *Chemtec*, pp 435, Julio (1989)
9. Longworth R., y Vaughan D.J., *Nature* 218, pp 85, (1968)
10. MacKnight W.J., McKenna L.W., Read B.E., y Stein R.S., *J.Phys.Chem.* 72(4), pp 1122, (1968)
11. Delf B.W., y MacKnight W.J., *Macromolecules*, 2, pp 309, (1969)
12. Eisenberg A., *Macromolecules*, 3(2), pp 147, (1970)

REFERENCIAS

13. Neppel, Butler, y Eisenberg. *Macromolecules* 12(5), pp 948, (1979)
14. Neppel, Butler, y Eisenberg. *J. Polym. Sci. Part B*, 17, pp 2145, (1979)
15. Rouse, y Risen. *J. Polym. Sci. Part B*, 17, pp 81, (1979)
16. Earnest, Higgins, Handlin, MacKnight. *Macromolecules* 14, pp 192, (1981)
17. Hird y Eisenberg. *J. Polym. Sci. Part B*, 28, pp 1665, (1990)
18. Otocka y Davis. *Macromolecules* 2, pp 437, (1969)
19. Roe R. J., *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 12, pp 730, (1971)
20. Marx, Caulfield, Cooper. *Macromolecules*, 6(3), pp 344, (1973)
21. MacKnight, Taggart y Stein. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 45, pp 113, (1974)
22. Roche, Stein y MacKnight. *J. Polym. Sci. Part B*, 18, pp 1035, (1980)
23. Yarusso y Cooper. *Macromolecules*, 16, pp 1871, (1983)
24. Roche, E.J. Tesis de Doctorado, Universidad de Massachusetts, (1978)
25. Handlin, MacKnight y Thomas. *Macromolecules*, 14, pp 795, (1981)

REFERENCIAS

26. Fujimura, Hashimoto y Kawai. *Macromolecules*, 14, pp 1309, (1981)
27. Dreyfus. *Macromolecules*, 18, pp 284, (1985)
28. Tachibana, Nishizeki y Kagawa (Konica Co.). Patente JP 01 245,252 [89 245,253] (Cl 603C1/82). 29 septiembre 1989  
Appl 88/73,653 28 marzo 1988
29. Hamazaki y Hironaka (Dupont-Mitsui Polychemicals Co, Ltd). Patente JP 02 92,943 [90 92,943] (Cl C08C23/10) 3 abril 1990  
Appl 88/245,378 29 septiembre 1988
30. Bozich, Frank (Enbond Ltd). Patente PCT Int Appl WO 92 00,363 (Cl C09J167/02) 9 enero 1992 US Appl 542,580
31. Cno, Yoshino y Nakanishi (Asahi Chemical Industry Co. Ltd). Patente Jpn. Kokal Tokkyo Koho JP 03 291,848 [91 291,848] 24 diciembre 1991
32. Ney y Zoellner (THERA Patent G.m.b.H. und Co. K.-G) Eur Pat Appl. EP 468,518 DE Appl 4,023,744 29 enero 1992
33. Wollmann, Williams y Eisenberg. *J.Polym.Sci. Part B. Polym. Phys.* 28, pp 1979, (1990)
34. Pineri, M. "Developments in Ionic Polymers - 2". Elsevier Applied Science Publishers LTD. pp 142-154, (1986)
35. Jenkins y Duck. "Ionic Polymers". L. Holliday (ed). Applied Science Publishers, Londres, (1975)
36. Mouden, Levelut y Pineri. *J.Polym.Sci. Polym.Phys.Ed*, 15, pp 415, (1977)

REFERENCIAS

37. Yarusso D.J., Cooper S.L., *Macromolecules*, **16**, pp 1871-1880, (1983)
38. Katime I.A. y Quintana J.R., "Comprehensive Polymer Science", Vol.1, pp 125-126, (1989)
39. Leroy A. E., "X-Ray Diffraction Methods In Polymer Science". John Wiley & Sons, NY, (1969) pp 62-63
40. Rabek J.F. "Experimental Methods in Polymer Chemistry". John Wiley & Sons, Bristol, UK, (1980) pp 556-564
41. P. Gradin, P.G. Howgate y R. Selden "Comprehensive Polymer Science", Colin Booth & Colin Price, Vol.2, pp 533-569 (1989)
42. Coleman M.M., Lee J.Y. y Painter P.C. *Macromolecules*, **23**, pp 2339, (1990)
43. Moore R.B., Bittencourt D., Gauthier M., Williams C.E. y Eisenberg, A. *Macromolecules*, **24**, pp 1376, (1991)
44. Visser S.A., Cooper S.L. *Macromolecules*, **25**, pp 2230, (1992)
45. Valverde Legorreta C. Georgina "Polimerización de Estireno en Emulsión Iniciada por Microondas" Tesis de Licenciatura, UNAM, (1993)