



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**"SINTESIS DE POLIMEROS INTERPENETRADOS
(IPN'S) A BASE DE POLIESTIRENO Y POLIACRILATO
DE BUTILO"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
ELIZABETH PEREZ LOPEZ



MEXICO, D. F.
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

I.	INTRODUCCION.....	1
II.	MARCO TEORICO.....	3
	2.1 Fundamentos de la polimerización en emulsión..	3
	2.1.1 Aspectos cualitativos.....	4
	2.1.2 Aspectos cuantitativos.....	16
	2.2 La reacción de polimerización.....	28
	2.3 Copolimerización.....	29
	2.4 Redes de polímeros interpenetrados (IPN's)....	34
	2.4.1 Generalidades.....	34
	2.4.2 Métodos de obtención de (IPN's).....	39
	2.4.3 Clasificación de IPN's.....	41
	2.4.4 Propiedades físicas.....	41
	2.4.5 Morfología.....	42
	2.4.6 Influencia de la morfología sobre las propiedades mecánicas en los IPN's....	45
	2.4.7 Efecto de la composición sobre la miscibilidad en los IPN's.....	46
	2.4.8 Influencia de la miscibilidad de los IPN's sobre sus propiedades mecánicas..	47
III.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	48
	3.1 Síntesis.....	48
	3.1.1 Formulación.....	48
	3.1.2 Condiciones de reacción.....	52
	3.2 Análisis de los polímeros obtenidos.....	55
	3.2.1 Conversión (Xt).....	55
	3.2.2 Diámetro y número promedio de partícula (Dp y Np).....	56
	3.2.3 Propiedades mecánicas.....	58
	3.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	63

IV.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	65
4.1	Conversión.....	63
4.2	Diámetro y número de partícula.....	68
4.3	Pruebas mecánicas.....	71
4.4	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	74
V.	CONCLUSIONES.....	77
VI.	BIBLIOGRAFIA.....	78

I. INTRODUCCION

En la Industria de los Polímeros se va requiriendo cada vez más de un conocimiento profundo de los procesos, a fin de lograr nuevos materiales con propiedades destinadas a usos específicos y a menor costo que los ya existentes.

La polimerización en emulsión representa un importante procedimiento industrial y de investigación con importantes ventajas sobre otros procesos, como por ejemplo, la capacidad de lograr simultáneamente altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción. La polimerización en emulsión es capaz de controlar no solo la estructura molecular, sino también la morfología de las partículas formadas. Un hecho importante es que, a excepción del PVC, la mayoría de los polímeros que se producen en emulsión son copolímeros. Esto ha ocasionado el desarrollo de copolímeros núcleo-coraza (core-shell), copolímeros en multicapas y recientemente de redes de polímeros interpenetrados (IPN's) [1].

Los polímeros interpenetrados representan un nuevo tipo de sistema multicomponente cuya estructura única bicontinua provee al material de propiedades especiales. Un polímero interpenetrado (IPN) (Interpenetrating Polymer Networks) se obtiene haciendo crecer cadenas poliméricas dentro de un arreglo reticular sintetizado previamente [2,3]. A pesar del hecho de que dos polímeros no sean compatibles cuando se mezclan como moléculas lineales, la interpenetración propicia la formación de microdominios de fase separada y uniones físicas permanentes entre las dos cadenas. Así, se espera que la combinación de un polímero rígido (como lo es el poliestireno PS), con uno elastomérico (como el poliácrlato de butilo PABu) en un IPN, tendrá propiedades que varíen desde un plástico de alto impacto hasta las de un elastómero reforzado dependiendo de la fase continua predominante.

Los materiales poliméricos multicomponentes exhiben propiedades que son a menudo superiores a las de sus homopolímeros componentes; esto debido a su estructura morfológica y a la existencia de microdominios ocasionados por la parcial o total incompatibilidad entre los polímeros que los constituyen, dando lugar a una mezcla más estable que la simple mezcla mecánica de homopolímeros.

Estudios recientes sobre la estructura morfológica de polímeros interpenetrados a base de poliestireno, revelan que factores como: reticulación, composición, secuencia de polimerización y naturaleza de los monómeros involucrados en el proceso de interpenetración, tienen una marcada influencia sobre la morfología de las partículas de estos materiales con la consecuente influencia sobre sus propiedades finales [4,5].

El presente trabajo está encausado:

-Al estudio y obtención de polímeros interpenetrados del tipo $p(xS)$ -inter- $p(ABu)$, donde $x=(0.5, 1.0 \text{ y } 1.5)\%w$ de divinil benceno (DVB) como agente reticulante.

-La verificación de la factibilidad de obtener IPN's usando como primera red una semilla de poliestireno reticulado.

-El análisis de los efectos de la interpenetración y la influencia del grado de reticulación (de la semilla) sobre el sistema en estudio, mediante técnicas de dispersión de luz, caracterización mecánica y microscopía electrónica de transmisión.

II. MARCO TEORICO

2.1 FUNDAMENTOS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

El término polimerización en emulsión hace referencia a la polimerización en un sistema acuoso de un monómero como fase dispersa, que da lugar a un polímero como fase sólida dispersa. Esta difiere de la polimerización en suspensión en dos aspectos importantes: En una polimerización en emulsión típica, el iniciador está situado en la fase acuosa (y no disuelto en la fase monómero) y las partículas de polímero producido son de un diámetro típico, del orden de $0.1 \mu\text{m}$, unas diez veces menores que las más pequeñas encontradas en la polimerización en suspensión.

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

El producto final de la polimerización en emulsión se conoce como látex. Las modernas síntesis de polímeros en emulsión han encontrado nuevas y mejores aplicaciones, ya sea utilizándolo directamente como emulsión, es decir, sin posterior separación del polímero del agua y de los otros componentes o bien con operaciones adecuadas de mezclado. Sus aplicaciones van desde coloides científicos hasta productos utilizados en la Medicina moderna, incluyendo recubrimientos, adhesivos, ceras para pisos y pinturas, otros productos como elastómeros y plásticos de Ingeniería son separados con anterioridad de la fase acuosa para su uso final.

La polimerización en emulsión tiene una serie de ventajas en su cinética y tecnología sobre otros métodos de polimerización: su estado físico permite controlar el proceso con facilidad, los

problemas térmicos y de viscosidad son mucho menos significativos que en la polimerización en masa, se pueden lograr disminuciones en el peso molecular de un polímero sin alterar la velocidad de polimerización utilizando agentes de transferencia de cadena, o también aumentos en el peso molecular disminuyendo la velocidad de polimerización o bajando la temperatura de reacción. Debido a sus especiales mecanismos de reacción, la polimerización en emulsión tiene la ventaja de lograr simultáneamente altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción [6-9].

2.1.1 Aspectos cualitativos

- A) Componentes de una formulación para polimerización en emulsión típica.

Los principales componentes del sistema son:

1. Monómero(s) o fase dispersa (30-60% en volumen).
2. Medio de dispersión (generalmente agua) (relación agua-monómero de 70/30 a 40/60).
3. Agente generador de micelas (emulsificante, surfactante o jabón) (1-5% en volumen basado en el medio de dispersión).
4. Iniciador soluble en el medio de dispersión.

Otros componentes del sistema pueden ser los agentes de transferencia, aditivos anticongelantes, electrolitos, agentes secuestrantes, etc., dependiendo de cada caso particular.

La característica más notable de los sistemas en emulsión es la presencia de la formación de la interfase entre la fase polar (agua) y la no polar o poco polar (monómeros). El tamaño, número y formación de las partículas y las propiedades fisicoquímicas de la interfase, dependen de: las propiedades del monómero, la naturaleza y concentración del agente emulsificante, la relación entre las

fases monómero y agua, pH de la fase acuosa y la presencia de aditivos.

Monómeros

Medvedev, Komikovskii y otros autores [10,11], han propuesto una primera clasificación para los procesos de polimerización en emulsión respecto a la naturaleza de los monómeros. Dicha clasificación tiene relación con la química interna de formación de partículas de polímero y el notable manifiesto asociado con la solubilidad del polímero en su monómero; basándose en datos para los diferentes monómeros solubles en agua, se tienen tres grupos de monómeros:

- a) Monómeros que presentan una solubilidad en agua relativamente alta (alrededor de 8%), se ha manifestado que en la presencia de un iniciador soluble en agua (p.e. peróxido), la formación del polímero tiene comienzo en la fase acuosa, dando lugar a la formación de partículas oligoméricas, las cuales precipitan y se estabilizan absorbiendo tensoactivo que se encuentra en el agua.
- b) Monómeros de una solubilidad relativa (de 1-3%, p.e. metilmetacrilato y otros acrílicos), el proceso está constituido con moléculas de monómero en la solución acuosa y una pequeña porción de éste disuelto dentro de las micelas de emulsificante; hay formación de partículas de polímero tanto dentro de las micelas como en la fase acuosa.
- c) Monómeros que son insolubles en agua (p.e. butadieno, isopreno, estireno, cloruro de vinilo, etc.), la polimerización se lleva a cabo dentro de las micelas y a

medida que la reacción procede, las micelas crecen al tiempo que absorben monómero.

En la formación de partículas de polímero, existen dos mecanismos, una alternativa es la entrada de radicales primarios u oligoméricos, que se han formado en la fase acuosa, al interior de las micelas, a este mecanismo se le conoce con el nombre de nucleación micelar. En el otro mecanismo los radicales formados en solución se precipitan para luego ser estabilizados por el emulsificante de la solución y convertirse en partículas en crecimiento, a éste mecanismo se le llama nucleación homogénea.

La existencia relativa de la nucleación homogénea varía por la solubilidad de los monómeros en agua y por la concentración del surfactante que es otro parámetro de importancia. La alta solubilidad del monómero y la baja concentración de emulsificante favorece la nucleación homogénea. La baja solubilidad del monómero y la alta concentración de tensoactivo incrementa la nucleación micelar [12-14].

Medio de dispersión

El agente dispersante, generalmente agua, es aquel en el que se dispersan los diferentes componentes formando una emulsión por medio del agente tensoactivo. La calidad del agua empleada en la polimerización en emulsión es de gran importancia, debe usarse agua desionizada pues la presencia de iones extraños y en concentraciones no controladas pueden interferir con el proceso de iniciación y en la acción del emulsificante [8].

Emulsificante

Los emulsificantes o generadores de micelas se clasifican en aniónicos, catiónicos y no iónicos. Los más comúnmente usados en los procesos de polimerización en emulsión son los emulsificantes

aniónicos, en concentración del 0.2 al 2% en agua, por ejemplo estearatos, lauratos y palmitatos de sodio o potasio. Los emulsificantes no iónicos, en general se usan menos ya que su eficacia para producir emulsiones estables es menor, sin embargo, se emplean cuando se desea que el látex final sea insensible, en un amplio intervalo, a los cambios de pH. Los emulsificantes catiónicos se usan poco debido a su ineficiente acción y a sus efectos adversos sobre el iniciador, pueden usarse para obtener látex cuyas partículas tengan cargas positivas.

La carga inicial de tensoactivo define el número y el tamaño de las partículas de látex.

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

La transformación de una solución al estado coloidal cuando la concentración del tensoactivo excede la CMC, ocurre para minimizar la energía libre de la solución (el calor es liberado), y se observa una brusca caída de la tensión superficial de la solución (figura 2.1). Puesto que la relación de concentración del tensoactivo a la CMC es uno a tres órdenes de magnitud, la mayor parte de él está en las micelas. El tamaño de las micelas depende de la concentración del tensoactivo, a baja concentración de tensoactivo (1-2%) las micelas son pequeñas y esféricas (20-200 Å), conteniendo cada una entre 50 y 150 moléculas de monómero; a mayores concentraciones de tensoactivo, las micelas llegan a ser de 1000 a 3000 Å de longitud, con diámetro aproximado de dos veces la longitud de una molécula de emulsificante. Cuando se adiciona un monómero insoluble o ligeramente soluble en agua, una pequeña fracción se disuelve en la fase acuosa, una mayor proporción (pero todavía pequeña en relación con la concentración total del monómero) entra en la parte interior hidrocarbonada de las micelas y la mayor parte del monómero se dispersa como gotas cuyo tamaño,

antes de la adición del emulsificante, depende de la velocidad de agitación. Las gotas se estabilizan probablemente por molécula de emulsificante adsorbidas en la superficie. El diámetro de las gotas no es menor de 1 micrómetro ($10,000 \text{ \AA}$), entonces, en un sistema de polimerización típico, las gotas de monómero son bastante mayores que las micelas que contienen monómero, consecuentemente, mientras que el número de micelas es típicamente de 10^{17} a 10^{18} por cada mililitro, hay cuando mucho de 10^{10} a 10^{11} gotas de monómero por mililitro.

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

La acción del agente emulsificante representado por (-O) se debe a que las moléculas tienen un segmento hidrofóbico (-) y uno hidrofílico (O). Muchas de las propiedades de estas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa, mientras al mismo tiempo la porción polar es retenida por la fase acuosa, reduciéndose la energía libre, favoreciendo que las moléculas se adsorban en las interfases agua-aire o agua-monómero.

En la curva de energía libre superficial en función de la concentración de emulsificante (figura 2.1) la porción descendente A-B se interpreta como la sustitución gradual de moléculas de agua por moléculas de emulsificante, en la interfase aire-agua, de menor energía libre superficial. Cuando se ha añadido suficiente emulsificante para saturar la superficie (porción horizontal C-D de la curva) ya no ocurre mayor reducción de la energía libre. Para que el sistema se establezca después de la saturación de la interfase agua-aire, debe operar un nuevo mecanismo para que la porción hidrofóbica de las moléculas pueda relocalizarse de sus

alrededores acuosos. La formación de micelas ha sido propuesto como el mecanismo adecuado; muchas moléculas de emulsificante se arreglan, de tal manera que las partes hidrofóbicas quedan en el interior de la micela y las partes hidrofílicas están en la superficie exterior.

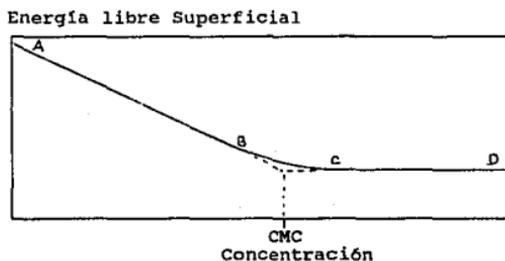


Figura 2.1 Variación de la energía libre superficial con la concentración de emulsificante en soluciones acuosas diluidas.

La concentración correspondiente al punto de intersección de las dos líneas AB y CD se conoce comúnmente como concentración micelar crítica (CMC), a concentraciones abajo de la CMC se encuentra jabón disuelto monomolecularmente y jabón adsorbido en la interfase aire-agua, todo el sistema está en equilibrio. Mientras que arriba de la CMC están presentes jabón adsorbido, jabón monomolecular disuelto y micelas de jabón.

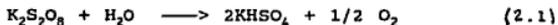
Las micelas tienen la habilidad de embeber pequeñas cantidades de sustancias no polares, que se absorben en su interior, este fenómeno se conoce como solubilización, el monómero insoluble en agua pasa al interior hidrofóbico de las micelas; este proceso permite un aumento de la entropía debido a la mezcla de los líquidos no polares. Este fenómeno es el que las moléculas de monómero son solubilizadas en el interior de las micelas, constituye el principal locus de la polimerización y es esencial en

este proceso [8,15].

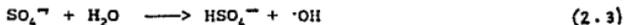
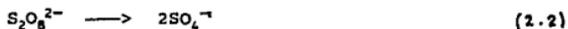
Iniciador

Los iniciadores usados en la polimerización en emulsión son generalmente solubles en agua, como el persulfato de potasio, de amonio o los azo compuestos. Los iniciadores más comunes son los que forman sistemas redox, debido a que dan adecuadas velocidades de iniciación a temperaturas moderadas o bajas (de -50 a 50°C), entre estos se encuentran los sistemas persulfato, hidroperóxido de cumilo o peróxido de hidrógeno, combinados con iones ferroso, sulfitos o bisulfitos [9,15].

Los iniciadores disociativos como el persulfato se descomponen en solución acuosa, en medio alcalino o neutro, la reacción es la siguiente:



mecanicamente, el proceso es el siguiente:



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



Por iniciación se entienden la totalidad de procesos que permiten que un centro propagante esté presente en el lugar de la polimerización. Estos procesos incluyen varias etapas individuales, entre ellas: formación de radicales, reacción con agua para formar otros radicales; reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa, transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos de la fase acuosa hacia el lugar ("loci") de la polimerización e iniciación de centros propagantes dentro del lugar de la polimerización.

Otros componentes

Agentes de transferencia

Otros componentes en un sistema en emulsión pueden ser los agentes de transferencia o modificadores, por ejemplo los mercaptanos, compuestos con grupos alquilo conteniendo de 8 a 14 átomos de carbono, que son usados para controlar la masa molecular del polímero. Los mercaptanos comunmente preferidos para las reacciones de polimerización en emulsión, son aquellos que contienen 12 átomos de carbono, utilizados a temperaturas de alrededor de 50°C.

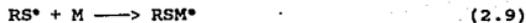
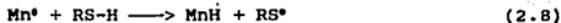
Su acción es representada mediante las siguientes reacciones:



donde XA es el agente de transferencia, éste produce un nuevo radical A' que puede reiniciar la polimerización,



En el caso de los mercaptanos:



Aditivos anticongelantes

Cuando la polimerización se realiza a temperaturas inferiores a 0°C se emplean aditivos anticongelantes. Entre estos se encuentran algunos electrolitos inorgánicos como el Na_2CO_3 y el KCl , u orgánicos como el etilén glicol, glicerol o metanol. La adición de electrolitos inorgánicos, con frecuencia afecta la velocidad de polimerización y la estabilidad de la emulsión.

Agentes secuestrantes

En algunos casos se utilizan agentes secuestrantes como el ácido etilén diamino tetraacético o sales de metales alcalinos, para favorecer la solubilidad de algún componente del sistema iniciador o bien para desactivar trazas de iones de hierro, calcio o magnesio presentes en el agua.

- B) Localización de los diferentes componentes del sistema en emulsión.

Si la concentración en emulsificante es suficiente, éste se localiza en tres regiones, una pequeña parte permanece disuelta en agua en estado molecular, otra sirve para estabilizar las gotas de monómero, la mayor porción forma micelas que como ya se dijo son partículas esféricas que mantienen en el interior la parte lipofílica y en el exterior la cabeza hidrofílica de las moléculas de emulsificante. Estas micelas disuelven una pequeña parte del monómero, su tamaño es pequeño (100 Å) y su número es muy grande (10^{15} a 10^{18} por ml).

Los radicales se forman en fase acuosa por descomposición térmica o redox del generador. En el caso del persulfato se tiene:



a una velocidad proporcional a la constante de velocidad de descomposición K_d y a la concentración del generador. Estos radicales atacan el monómero disuelto en el agua y adquieren así un tamaño suficiente después de un tiempo crítico.

Los oligoradicales así formados son capturados por las entidades existentes (gotas de monómero, micelas, partículas) en función de su superficie total.

Antes de su captura, los oligoradicales que crecen lentamente debido a la débil concentración de monómeros en la fase acuosa tienen una oportunidad no despreciable de ser destruidos por reacciones de terminación; de ahí resultan oligómeros hidrosolubles cargados. Si la reacción de terminación se lleva a cabo por recombinación, la masa molecular crítica para la precipitación puede ser alcanzada y el oligómero resultante es captado o forma una nueva partícula.

Al adicionar un monómero insoluble o ligeramente insoluble en agua, una pequeña fracción se disuelve en la fase acuosa; una mayor proporción, pero todavía pequeña en relación total del monómero, entra en la parte interior hidrocarbonada de las micelas. La mayor parte del monómero se dispersa como gotas de monómero.

El sitio donde se lleva a cabo la polimerización es casi exclusivamente en el interior de las micelas, éstas actúan como el lugar de unión del iniciador y del monómero. La polimerización no se realiza en las gotas de monómero, puesto que los iniciadores empleados son insolubles en monómero orgánico. La polimerización del monómero en solución, sin duda tiene lugar, pero no contribuye significativamente, puesto que la concentración de monómero es baja y los radicales propagantes precipitarían de la solución acuosa cuando alcanzan tamaños muy pequeños. Además de la gran concentración del monómero, la elevada relación superficie-volumen que está presente en la micela comparada con la gota de monómero

favorece que la micela sea adecuada para la polimerización.

En el interior de la micela el radical provoca la polimerización del monómero que ahí se encuentra y la micela se convierte en una partícula de polímero. Por difusión a través de la fase acuosa el monómero realimenta la partícula, ésta aumenta su tamaño hasta que penetra un segundo radical, se admite entonces que los dos radicales se destruyen inmediatamente. La partícula se vuelve inactiva hasta que capta un tercer radical. Para mantener su estabilidad, la partícula que crece tiene necesidad de fijar nuevas moléculas de emulsificante en su superficie; esto se realiza con detrimento de las micelas no activadas, por intermedio de la fase acuosa donde subsiste siempre una débil concentración de emulsificante.

A medida que la reacción procede, las micelas crecen por el paso del monómero en solución al interior de las micelas. el equilibrio se reestablece por disolución del monómero a partir de las gotas (figura 2.2) [8].

En la polimerización en emulsión, experimentalmente se observan tres periodos, un período inicial llamado de nucleación donde la velocidad de polimerización aumenta, después un período de estado estacionario donde la velocidad es constante y finalmente, un período terminal donde la polimerización disminuye hasta una conversión casi total [12,14,16,17].

Principio de la polimerización.

Intervalo I

Al principio de la reacción el número de partículas aumenta y con ello la velocidad de polimerización. Este proceso se desarrolla

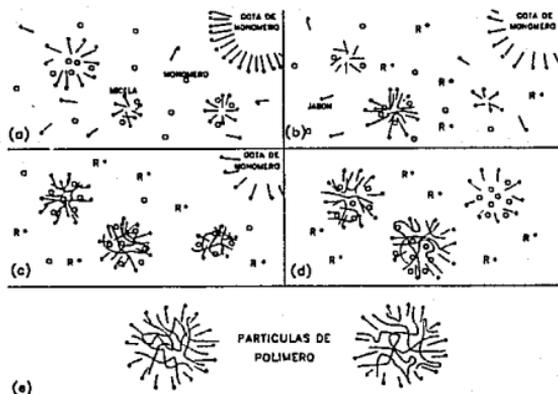


Figura 2.2 Teoría de Harkins para el mecanismo de polimerización en emulsión. a) Sistema inicial. b) Principio de la polimerización (nucleación), intervalo I. Jabón micelar y gotas de monómero presentes. c) Intervalo II, la velocidad de polimerización es constante. Desaparición de jabón micelar y jabón disuelto. d) Intervalo III, la velocidad de polimerización disminuye. Desaparición de gotas de monómero. e) Fin de la polimerización. Quedan solamente las partículas de polímero.

hasta que las micelas no activadas hayan desaparecido. se llega entonces al fin del período de nucleación.

El mecanismo para la nucleación de partículas incluye dos procesos simultáneos: (1) Nucleación micelar con la entrada de radicales primarios o radicales oligoméricos (formados en solución), de la fase acuosa al interior de la micela y (2) Nucleación homogénea, en donde los radicales oligoméricos formados en solución, se vuelven insolubles y precipitan. Estas especies precipitadas se estabilizan adsorbiendo tensoactivo (de la

solución) y posteriormente pueden absorber monómeros y volverse equivalentes a las partículas formadas por nucleación micelar. La extensión relativa de la nucleación micelar y homogénea varía con la solubilidad en agua del monómero y la concentración del tensoactivo. Alta solubilidad en agua y baja concentración de emulsificante (inferior a la CMC) favorecen la nucleación homogénea; y baja solubilidad del monómero en agua y alta concentración de surfactante favorecen la nucleación micelar.

Intervalo II

A partir del momento en que las micelas de emulsificante han desaparecido, el número de partículas permanece constante. La reacción entra entonces en un período en el que la velocidad de polimerización puede considerarse en un primer análisis, constante. Esta situación es válida mientras hay monómero bajo la forma de gotas, cuando éstas han desaparecido, todo el monómero residual se encuentra en el interior de las partículas o en fase acuosa, entonces la concentración local comienza a disminuir y con ella la velocidad de polimerización (excepto cuando, debido al aumento de viscosidad interna, se observa una disminución de la velocidad de terminación por efecto gel).

Fin de la polimerización. Intervalo III

Si se espera un tiempo suficiente, la polimerización termina, cuando la temperatura de transición vítrea del sistema (que aumenta a medida que desaparece el monómero), llega a ser igual a la temperatura de polimerización. Subsiste entonces, una cierta cantidad de monómero residual que es necesario eliminar.

2.1.2 Aspectos cuantitativos de la polimerización en emulsión

Como se acaba de mencionar, en toda polimerización en emulsión se distinguen tres intervalos basándose en el número de partículas

polímero-monómero por litro, y en la existencia de una fase monomérica separada. En esta sección se abarcarán algunos aspectos cuantitativos de cada intervalo [8,9,11]. La representación esquemática se presenta en la figura 2.3.

Velocidad de polimerización

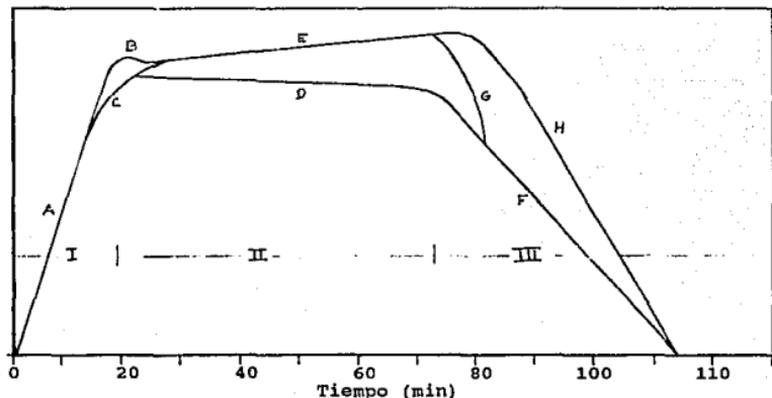


Figura 2.3 Esquema cinético mostrando los tres intervalos en la polimerización en emulsión.

El intervalo I (curva AC, máximo B), la polimerización en emulsión comienza con la generación de radicales libres, en este período inicial el número de partículas no es constante. En el intervalo II (curva D) la velocidad de polimerización es constante, o varía ligeramente con el tiempo. En el intervalo III (curvas F, G, H) al igual que en el intervalo II, el número de partículas deberá ser esencialmente constante. La nucleación de nuevas partículas en algunos casos también tiene lugar durante los intervalos II y III. Este fenómeno es frecuentemente referido como a una segunda nucleación, y debido a esto puede encontrarse en el sistema una pobre estabilidad (coagulación) o con una composición cambiante en el polímero.

La discusión de la nucleación de partículas está dada por la teoría de Smith-Ewart [18-20] que es un tratamiento cuantitativo de la teoría micelar de Harkins (Harkins 1947,1950). esta teoría presenta la opción de tener una ecuación del número de partículas como una función de la concentración del emulsificante, el iniciador y la velocidad de polimerización.

Esta teoría sólo es utilizada para sistemas donde el monómero tiene baja solubilidad en agua (p.e. estireno).

Otros autores no obstante tienen objeciones para esta teoría:

- 1) Puede haber formación de partículas incluso aún sin la presencia de emulsificante.
- 2) La ecuación para el cálculo del número de partículas da una estimación mayor del que se ha encontrado experimentalmente, incluso para el estireno.
- 3) Según la teoría, se predice un máximo en la velocidad de polimerización cercano al período de nucleación, pero aún no se ha observado.
- 4) Los monómeros solubles en agua no se ajustan a esta teoría.

Con base a estas observaciones se han propuesto otras teorías, basándose en la idea de una auto-nucleación de radicales oligoméricos producidos en la fase acuosa. Este mecanismo de formación de partículas fué tratado cualitativamente por primera vez por Fith y Tsai (1971). Muchos otros autores han realizado investigaciones en este campo y parecen tener resuelto el primer problema de la teoría de nucleación [9,21]. Pero queda abierta la pregunta sobre el papel que desempeña el emulsificante y la formación de partículas.

A) Nucleación micelar. Teoría de Smith-Ewart

Intervalo I

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

El intervalo I es generalmente el más corto de los tres, su duración varía del 2 al 15% de conversión.

En la medida que los monómeros son más solubles en agua, el intervalo I es más rápido debido a que la nucleación homogénea aumenta permitiendo alcanzar rápidamente el estado estacionario.

El máximo B de la curva se llega a observar cuando la

velocidad de iniciación es suficientemente alta.

Cinética del intervalo I

La teoría de Smith-Ewart [22] deriva una ecuación para calcular el número de partículas. La nucleación se termina cuando las micelas se han consumido, tanto por absorción de radicales libres que generan una partícula de polímero o por adsorción de jabón sobre tales partículas. Su ecuación da un valor límite superior cuando se considera que la nucleación es micelar; en este caso la generación de partículas (dN/dt) es función de la velocidad de producción de radicales ($\dot{\epsilon}_i$) a partir del iniciador y de la concentración del jabón.

$$dN/dt = f(\dot{\epsilon}_i, s) \quad (2.11)$$

y el número de partículas N está dado por

$$N = 0.53 (\dot{\epsilon}_i/\mu)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (2.12)$$

en donde:

N = Número total de partículas.

$\dot{\epsilon}_i$ = Velocidad de producción de radicales.

μ = Velocidad de aumento de volumen de las partículas, $\mu = dv/dt$.

$a_s S$ = Area total de las partículas.

La ecuación anterior considera que la adsorción es irreversible. Sin embargo, no es probable que los radicales libres solubles en agua (p.e. radicales sulfato y oligoméricos), sean irreversiblemente adsorbidos en una partícula o micela ya que la solubilidad en agua es mayor o del mismo orden de magnitud que la solubilidad en partículas o micelas. Estos radicales pueden escapar nuevamente de las partículas [8] y no se consideran irreversiblemente adsorbidos, hasta que han adicionado un cierto

número de monómero, que los hace prácticamente insolubles en agua, o bien lograr tener una superficie suficientemente activa para ser irreversiblemente adsorbidos en la superficie. Las expresiones para la velocidad neta de adsorción tienen que tener en cuenta este proceso de adsorción-desorción.

Intervalo II

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

Cinética del intervalo II

El problema básico de la polimerización en emulsión es la determinación del número promedio de radicales por partícula [20], cuando los radicales se forman en la fase acuosa y son continuamente absorbidos por las partículas.

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

$$R_p = - dM/dt = k_p (M_p) \bar{n} N/N_a \quad (2.13)$$

donde:

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

k_p = Constante de propagación (en las partículas:
 $dm^3/mol \cdot seg$).

(M_p) = Constante de monómero en las partículas (moles de

partícula por dm^3).

N_A = Número de Avogadro.

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

$$\begin{aligned} \theta A \frac{N_{n-1}}{N} + (n+1) + (n+2) (n+1) (k_t^*/v) \frac{N_{n+2}}{N} = \\ \theta A \frac{N_n}{N} + N k_d \frac{N_n}{N} + n (n-1) (k_t^*/v) \frac{N_n}{N} \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde:

θA = Velocidad total de adsorción de radicales en la partícula (diferente de θi).

θi = Velocidad de producción de radicales en fase acuosa.

k_d = Constante de velocidad de desorción de radicales desde la partícula.

k_t = Constante de terminación.

En esta ecuación los términos del lado izquierdo dan la velocidad de formación de partículas conteniendo "n" radicales. Los de la derecha dan su velocidad de desaparición.

Se proponen tres casos límite:

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

Caso 2: $\bar{n} = 0.5$. Este es el caso que se describe más comunmente, ya que es aplicable a casi todas las polimerizaciones en emulsión. Ocurre cuando no se presenta desorción de radicales, o ésta es despreciable comparada con la velocidad a la que los

radicales entran en la partícula (absorción), y el tamaño de la partícula es lo suficientemente pequeño que no puede acomodar más de un radical.

Caso 3: $\bar{n} \gg 0.5$. Algunas fracciones de las partículas pueden contener dos o más radicales por partícula, de tal manera que \bar{n} sea mayor de 0.5. Esto ocurre cuando el tamaño de las partículas es grande o bien la constante de velocidad de terminación es baja.

Intervalo III

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

La disminución en la concentración de monómero durante este intervalo, conduce a un continuo aumento de viscosidad. La terminación bimolecular entre los radicales poliméricos es una reacción muy rápida, pero en solución es con frecuencia controlada por la difusión. La reacción de terminación depende entonces de la viscosidad del medio y aún en el intervalo II puede ser considerablemente menor que en solución. La reducción de la movilidad cada vez más pronunciada en el intervalo III, conduce a una continua disminución en k_t , el cual puede ser particularmente fuerte a altos niveles de conversión, cuando la concentración de polímero es bastante grande como para causar "enmarañamiento" dentro de las partículas. La disminución en k_t a mayor conversión, se conoce como efecto gel. La reacción de polimerización se refiere

a una reacción relativamente lenta entre una pequeña molécula y un radical polimérico; entonces no se considera que está controlada por difusión, y la k_p es constante a grandes conversiones.

Cinética del intervalo III

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

La velocidad de cambio de \bar{n} depende de la velocidad de kt , esto varía según el monómero. Sin embargo, los resultados experimentales están de acuerdo con los que se predicen, tomando en cuenta la predicción al estado estacionario.

B) Nucleación homogénea. Teoría de Fitch

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

Fitch y Tsai [23] han desarrollado un modelo para la nucleación homogénea considerando que los radicales adicionan unidades monoméricas en la fase acuosa hasta que alcanzan una longitud crítica, y precipitan como partículas de polímero.

La nueva teoría de Fitch implica esencialmente un mecanismo de nucleación homogénea. La polimerización se inicia en fase acuosa y es en ésta fase en donde se forma un oligómero que precipitará cuando alcance un tamaño crítico. Las partículas elementales se forman por este procedimiento, después la polimerización continúa en el interior de las partículas, estabilizadas por moléculas de emulsificante. Sin embargo, las partículas existentes pueden captar los oligómeros antes de que precipiten y este fenómeno de captura limitará el número de partículas. En ausencia de floculación el número de partículas aumenta hasta llegar a un estado estacionario,

donde la velocidad de captura R_c es igual a la velocidad de iniciación en el medio homogéneo R_i .

$$N = \int_0^{t_s} (R_i - R_c) dt \quad (2.15)$$

donde:

t_s = Tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario.

Fitch propone dos tipos de teorías para explicar el fenómeno de captura:

- 1.- **Teoría de las colisiones.** La velocidad de captura es proporcional por una parte a la longitud L del recorrido del oligómero entre su nacimiento y su precipitación; y por otra parte, a la superficie total de las partículas:

$$R_c = R_i (N \pi r_p^2) L \quad (2.16)$$

donde:

r_p = Radio de la partícula.

2. **Teoría de la difusión.** Esta teoría implica que los oligómeros que se encuentran dentro del límite de una esfera de radio r_n alrededor de una partícula de radio r_p , son captados a una velocidad que se expresa por:

$$R_c = 4\pi D_{op} C_o N \frac{(r_p)(r_n)}{r_n - r_p} \quad (2.17)$$

donde:

Dop = Coeficiente de difusión relativo oligómero-partícula.
Co = Concentración estacionaria de oligómero al exterior de una esfera de radio rn.

Si se admite que rn es bastante más grande que rp, la expresión se simplifica:

$$R_c = 4\pi \text{ Dop Co N rp} \quad (2.18)$$

Experiencias efectuadas midiendo el aumento del número de partículas en presencia de partículas ya existente de diversos radios, permiten estimar r_c/r_i de acuerdo con la teoría de la colisión. Multiplicando el valor encontrado por $300/r_p$, se obtiene una cifra constante, esto tiende a probar que el mecanismo de captura está controlado por difusión pero se lleva a cabo por colisión.

Recientemente Uggelstadt [24] discute los factores de los que puede depender la captura. La repulsión electrostática de la capa emulsificante, protege la partícula de la penetración de un oligómero cargado (si el iniciador es a base de persulfato), factor de reversibilidad que implica la posibilidad de desorción de los oligómeros captados o formados después de una etapa de transferencia sobre el monómero.

Uggelstadt ha efectuado la primera aplicación cuantitativa de la teoría de Fitch para el caso de la polimerización de estireno, efectuada en ausencia de emulsificante. En efecto, la teoría de Fitch tiene la ventaja de poder aplicarse en este caso, en que se considera que los grupos polares que provienen del persulfato, desempeñan el papel de cabeza del emulsificante (aniónico). Esto implica que el emulsificante sirve esencialmente para estabilizar las partículas formadas por nucleación homogénea, o por polimerización en el interior de la partícula (como en la teoría clásica).

Cuando el contenido de emulsificante es muy elevado, no hay floculación, entonces el número de partículas es elevado e independiente de la concentración del mismo. Este número depende de la velocidad de formación de radicales (oligómeros) y de la velocidad de captura.

Si la cantidad de emulsificante disminuye, el número de partículas disminuye por el fenómeno de floculación, el fenómeno de captura interesa entonces no solamente a los oligómeros, sino a las partículas mismas. Los parámetros que intervienen en la floculación durante el curso de la polimerización son los mismos que intervienen en la estabilización de los coloides. Intervienen entonces los grupos funcionales (ionizados o no) situados en la superficie y que pueden venir del generador de radicales libres, del emulsificante absorbido por la superficie del coloide, igualmente que de los polímeros solubles en el agua los cuales juegan el rol de coloide protector e intervienen (lo mismo que los emulsificantes no iónicos) en la estabilización llamada estérica.

Es interesante hacer notar los resultados de Yeliseva [25] que muestran el carácter fuertemente reversible de la adsorción de emulsificantes iónicos sobre el látex de acrilato de alquilo, lo cual explica su eficacia moderada en la estabilización y su fuerte precipitación como responsable de floculación en el curso de la polimerización. La teoría cuantitativa de la floculación ha sido discutida recientemente por Uggelstadt [24] en el caso de una protección iónica formada solamente por los grupos fosfato del iniciador. Se muestra que el fenómeno de captura es de interés especialmente para partículas muy pequeñas, lo que está de acuerdo con los resultados de Yeliseva (en estado de régimen estacionario, el número de partículas grandes permanece constante durante la polimerización).

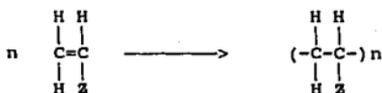
Sin embargo, queda pendiente decidir si la polimerización es puramente homogénea, se puede dudar cuando se sabe que, en el caso

de las microemulsiones de pequeña talla (cuando el sistema emulsificante es un tensoactivo), la polimerización se realiza también dentro de las gotas de monómero microemulsionado [26]. Igualmente los experimentos de Nomura [27] dejan suponer que pueden existir dos mecanismos de nucleación: nucleación homogénea y activación de las micelas. En realidad intervienen numerosos parámetros, entre ellos muy probablemente la composición del medio que rodea inmediatamente los oligómeros en crecimiento. La solubilidad del monómero dentro del agua puede ser aumentada fuertemente en presencia de emulsificante de cualquier manera, la teoría de Fitch destaca la importancia de la estabilización de las partículas en crecimiento, que depende de la cobertura superficial.

2.2 LA REACCION DE POLIMERIZACION

Cuando se trata de polimerización en cadena, aunque el grupo de moléculas que se pueden unir es amplio, el tipo más importante comprende aquellas moléculas que contienen grupos vinílicos [28,29]. En ellas, las dobles ligaduras pueden abrirse e ir enlazando una a una las moléculas.

Aplicada a nuestro sistema, podemos representar la reacción como:



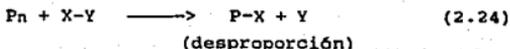
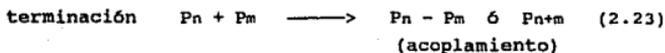
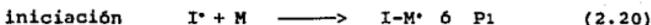
donde (-Z) es: para el estireno (C_6H_5) y para el acrilato de butilo



La reacción comienza cuando se producen radicales (centros activos) de alguna substancia (iniciador). Luego, por reacción en

cadena, se irán eslabonando las moléculas de monómero. El encadenamiento terminará cuando se encuentren dos radicales (acoplamiento) y/o cuando alguna molécula transfiera un átomo a un radical (desproporción).

Expresando lo anterior en forma simbólica se tiene:



2.3 COPOLIMERIZACION

Cuando más de un monómero se polimeriza al mismo tiempo, puede resultar una variedad de estructuras. En la copolimerización de una mezcla de dos o más monómeros a menudo se forman macromoléculas en las cuales están contenidos dos monómeros en un ordenamiento estadístico [28]. Un aspecto interesante de este tipo de reacciones es, por ejemplo, la producción de polímeros con enlaces de

entrecruzamiento mediante la copolimerización de compuestos vinílicos y divinílicos (resinas intercambiadoras de iones), así como geles para la cromatografía de permeación en gel, derivados de la copolimerización de estireno con divinilbenceno. Por otra parte, los monómeros que por sí solos son difíciles de polimerizar o que no son polimerizables, dan a menudo buenos copolímeros. Con ayuda de parámetros obtenidos experimentalmente, es posible dominar la copolimerización, pudiéndose por ejemplo calcular a priori la composición de un copolímero.

Cinética de la copolimerización

El conocimiento del mecanismo y factores que gobiernan las reacciones de copolimerización junto con los datos suministrados por el estudio de las homopolimerizaciones, particularmente en lo que se refiere a las constantes específicas de velocidad, permiten en un momento dado diseñar y obtener casi cualquier material polimérico con un conjunto determinado de propiedades físicas y químicas.

Puesto que se obtienen largas cadenas, la reacción de propagación es más importante que las de iniciación y terminación, en cuanto a la velocidad se refiere; si consideramos una mezcla inicial de dos monómeros, pueden presentarse cuatro reacciones de propagación, cada uno de radicales presentes puede reaccionar con los dos monómeros, esto suponiendo que la velocidad de adición de un monómero a un radical libre creciente depende solamente de la naturaleza del grupo terminal en la cadena radical. Así los monómeros M1 y M2 conducen a radicales de los tipos M1* y M2* .

Entonces las reacciones de propagación pueden ser:





Cuando prevalecen las condiciones de estado estacionario aplicado a cada tipo de radicales separadamente (es decir, las concentraciones de $M1^*$ y $M2^*$ deben ambas permanecer constantes), la velocidad de conversión de $M1^*$ a $M2^*$ debe ser igual a la de conversión de $M2^*$ a $M1^*$ así:

$$k21 (M2^*) (M1) = k12 (M1^*) (M2) \quad (2.29)$$

Los monómeros se consumen de acuerdo con las siguientes dos ecuaciones:

$$\frac{-d(M1)}{dt} = k11 (M1^*) (M1) + k21 (M2^*) (M1) \quad (2.30)$$

$$\frac{-d(M2)}{dt} = k12 (M1^*) (M2) + k22 (M2^*) (M2) \quad (2.31)$$

Así:

$$\frac{d(M1)}{d(M2)} = \frac{k11(M1^*) (M1) + k21(M2^*) (M1)}{k12(M1^*) (M2) + k22(M2^*) (M2)} \quad (2.32)$$

Definiendo las relaciones de reactividad $r1$ y $r2$ como $r1 = k11/k12$ y combinando las ecuaciones 2.1 y 2.4, se llega a la siguiente ecuación mediante la cual puede obtenerse la composición de copolímero formado en cualquier instante:

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{(M_1) r_1(M_1) + (M_2)}{(M_2) (M_1) + r_2(M_2)} \quad (2.33)$$

Las relaciones de reactividad de los monómeros son las razones de la constante de velocidad de un radical dado para la adición de su propio monómero a la de adición del otro monómero. Así $r_1 > 1$ significa que el radical $M_1\cdot$ prefiere adicionar M_1 ; $r_1 < 1$ significa que prefiere adicionar M_2 .

Las relaciones de reactividad no se ven afectadas en la mayoría de los casos por la presencia de inhibidores, agentes de transferencia de cadena o disolventes.

Tipos de copolimerización

Se dice que una copolimerización dada es ideal cuando las reactividades relativas de ambos radicales muestran la misma preferencia para la adición de cualquiera de los monómeros: $k_{11}/k_{22} = k_{21}/k_{12}$, o sea $r_1/r_2 = 1$ ó $r_1 = 1/r_2$. La ecuación del copolímero se reduce a $d(M_1)/d(M_2) = r_1(M_1)/(M_2)$ y las unidades de monómero se disponen al azar a lo largo de las cadenas en cantidades relativas, determinadas por la composición de la mezcla de monómeros y las reactividades relativas de ambos monómeros.

En una copolimerización alternante, cada radical prefiere reaccionar exclusivamente con el monómero de tipo opuesto; entonces $r_1 = r_2 = 0$ y las unidades de monómero se disponen de modo alternado y regular a lo largo de las cadenas independientemente de la composición de la mezcla de monómeros. La ecuación del copolímero se simplifica a $d(M_1)/d(M_2) = 1$.

Las copolimerizaciones reales se encuentran entre estos dos

extremos de modo que, en general, se cumple $0 < r_1 r_2 < 1$, y la tendencia alternante se ve parcialmente compensada por la tendencia de disponerse al azar. Queda la posibilidad de que cada tipo de radical prefiera reaccionar con el monómero de su misma naturaleza, cumpliendo entonces que r_1 y r_2 son mayores que la unidad, y corresponde a la tendencia de formar copolímeros en bloque [6,28].

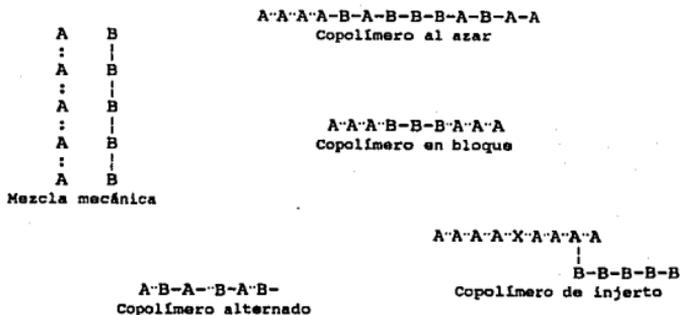


Figura 2.4 Representación de las estructuras de algunas mezclas de polímeros.

Dependiendo de la composición relativa de cada uno de los monómeros que intervienen en la copolimerización, del orden de incorporación de éstos dentro de la cadena, de la secuencia y distribución de cada uno y de la linealidad de la cadena de copolímero; se pueden generar diversas estructuras (figura 2.4). La probabilidad de encontrar largas secuencias de un monómero en un copolímero al azar ordinario es muy pequeña, excepto en el caso trivial en que un monómero se haya presente en un gran exceso. Los polímeros con secuencias largas de dos monómeros pueden tener dos ordenaciones de las cadenas: en los copolímeros en bloque las secuencias se siguen unas a otras a lo largo de la cadena principal

del polímero, mientras que en los copolímeros de injerto, las secuencias de un monómero están injertadas a una espina dorsal del segundo tipo de monómero [28].

2.4 REDES DE POLÍMEROS INTERPENETRADOS (IPN's)

2.4.1 Generalidades

Un polímero interpenetrado o IPN (Interpenetrating Polymer Network) es un tipo especial de material polimérico multifase y puede ser definido como una combinación de dos polímeros, cada uno en forma de red, en la cual al menos uno ha sido polimerizado en presencia del otro [30].

A diferencia de las mezclas químicas, no hay enlaces covalentes inducidos entre las macromoléculas de los dos polímeros [31]. En la figura 2.5 se muestra una representación esquemática de un IPN ideal.

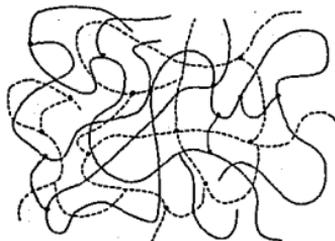


Figura 2.5 Representación esquemática de un IPN ideal, — polímero A; ---- polímero B.

Después de las mezclas mecánicas y las copolimerizaciones, la interpenetración de polímeros reticulados representa otro mecanismo mediante el cual dos diferentes polímeros pueden ser combinados físicamente.

La combinación física y química de dos o más polímeros estructuralmente diferentes, provee una ruta conveniente para la modificación de propiedades. Esto facilita el procesamiento y puede dar flexibilidad, resistencia al impacto y a la tensión, resistencia química, a la intemperie y a la inflamabilidad. Las propiedades físicas de las mezclas de polímeros dependen de las propiedades de los homopolímeros y del método de síntesis empleado.

Un IPN se distingue de las mezclas simples de polímeros y copolímeros en bloque o graft, en dos aspectos, aquel se hincha y no fluye. Además a los IPN's se les distingue por su estructura bicontinua, es decir, por la presencia de microdominios de fases separadas determinada. La extensión de la segregación de fases es estabilizada por entrecruzamiento [3].

La interpenetración es el único camino para mezclar polímeros reticulados, mediante el cual se obtiene una mezcla en la que la separación de fases no es tan marcada y en donde, debido a la incompatibilidad de los polímeros resulta una morfología multifase. Con polímeros altamente incompatibles, la separación de fases ocurre antes de que esta pueda ser evitada por entrecruzamiento; con copolímeros compatibles, se puede dar la separación de fases, sin embargo, las uniones permanentes producidas por la interpenetración pueden evitarla [3].

Las redes de polímeros intrepentados, son un ejemplo especial de isomerismo topológico en macromoléculas. Algunas uniones permanentes entre las diferentes redes reticuladas restringen el movimiento de segmentos y simulan reticulaciones químicas [6].

Los IPN's termoplásticos contienen reticulaciones físicas dentro de sus cadenas de polímeros uniendo dos o más cadenas contiguas; tres tipos de reticulaciones físicas pueden ser identificadas: (a) porciones cristalinas de un polímero semicristalino, (b) la porción vítrea o cristalina de un copolímero en bloque y (c) la porción iónica de un ionómero. Estos materiales generalmente se comportan como termofijos a temperatura ambiente pero, a temperaturas elevadas como termoplásticos, dado que la reticulación física puede ser rota por calor.

Las diferentes combinaciones de redes combinadas en un IPN, puede dar morfologías controladas y la producción de IPN's con comportamiento sinérgico. Por ejemplo un polímero vítreo ($t_g > T$) combinado con un polímero elastomérico ($t_g < T$), da un hule reforzado si la fase de elastómero es continua y predominante, o un plástico de alto impacto si la fase vítrea es continua [11]. Un mezclado de fases más completo mejora las propiedades mecánicas debido al incremento en la densidad de reticulación física.

La topología del IPN fué ampliamente estudiada y aparentemente descubierta hace tiempo; Las primeras patentes fueron emitidas en el Reino Unido en la década de los 40 y en los Estados Unidos en los 50's. Staudinger y Hutchinson [31], describieron la producción de hojas suaves de homopolímeros polimerizados en masa; otros usaron IPN's iónicos y catiónicos como resinas intercambiadoras de iones. El término IPN fué introducido en 1960 en un estudio de homo-IPN's en la cual ambas redes de polímeros fueron compuestas de poliestireno reticulado con divinilbenceno. Una serie de estos IPN's fué preparada permitiendo que las primeras redes de poliestireno reticulado absorbieron una cantidad calculada de mezclas de estireno y un 50% de solución de DVB-tolueno conteniendo catalizador, seguida por la polimerización de los monómeros dentro de la red original. Hubo un pequeño incremento en la densidad de la red resultante y fué atribuido a la interpenetración. Los IPN's de PS-PS fueron usados como resinas de intercambio iónico [30].

Los estudios de las propiedades viscoelásticas de tales homopolímeros de PS no revelaron diferencia en densidad entre una red de poliestireno referencia y el IPN. Sin embargo, las densidades de reticulación en el IPN fueron mucho más altas. Además de la formación de entrecruzamiento por transferencia en cadena y extensión de la red original, la densidad de reticulación fue incrementada por las uniones entre polímeros. Los módulos elásticos fueron más altos y la tendencia al hinchamiento menor, la temperatura de transición vítrea y las propiedades viscoelásticas no fueron afectadas.

Nomenclatura de polímeros multicomponentes

La nomenclatura de las mezclas de polímeros, copolímeros, injertos (graft), e IPN's; está avanzando rápidamente. De la literatura más reciente (1983-), destacan dos nuevas nomenclaturas presentadas por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) y la Polymer Chemistry Division of American Chemical Society [31]; en la primera se hace referencia a copolímeros alternados, al azar, de injerto y en bloque; y en la segunda se presenta un esquema de nomenclatura para mezclas de polímeros, redes e IPN's.

De estas dos referencias, presentaremos a continuación algunos de los puntos más importantes relacionados con los materiales poliméricos multicomponentes.

A) Copolímeros en bloque (block)

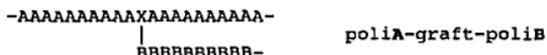
Polímero que contiene moléculas ordenadas linealmente en bloques secuenciales, es decir, porciones definidas de moléculas de polímero de cada constituyente; se nombran como en los siguientes ejemplos:

-AAAAAAAA-BBBBBBBBB- poliA-bloque-poliB

-AAAAAAAA-BBBBBBBBB-AAAAAAAA- poliA-bloque-poliB-bloque-poliA

B) Copolímeros de injerto (graft)

Polímero que comprende moléculas con una o más especies en bloque conectadas a la cadena principal como cadena lateral. El caso más simple se puede representar por :



C) Polímeros reticulados

Estos polímeros tienen una estructura tridimensional cuando todas (idealmente) las cadenas están conectadas a través de enlaces transversales. Pueden darse dos casos; cuando la reticulación se da entre la misma especie como es el caso del polibutadieno que sería nombrado poli(cross-butadieno), y cuando el polímero principal es reticulado por una segunda especie de polímero, como en el caso del poliestireno reticulado con poli(viniltricloroacetato) o poli(viniltricloroacetato)-cross-poliestireno.

D) Redes de polímeros interpenetrados (IPN's)

Un IPN es una combinación de dos polímeros reticulados que (idealmente) no están enlazados entre ellos, es decir, es una mezcla íntima de dos polímeros que se encuentran ambos en forma de red y en donde uno de ellos haya sido sintetizado y/o reticulado en el seno del otro. Un IPN de poli(etil acrilato) y poli(metilmecacrilato) sintetizado en ese orden es nombrado: poli(cross-(etil acrilato))-inter-poli(cross-(metilmecacrilato)).

Cabe mencionar que en los dos casos anteriores es común encontrar indicada la reticulación de un polímero, con la letra

"x" en sustitución del polímero reticulante, de tal manera que abreviando las anotaciones anteriores quedarían: P(xS) y P(xEA)-inter-P(xMMA) respectivamente.

E) Mezclas de polímeros

Una mezcla de polímeros es una combinación íntima de dos o más cadenas de polímeros diferentes, pero sin que se establezcan enlaces entre ellos. Por ejemplo, una mezcla de polisopropeno y poliestireno la cual es nombrada polisopreno-mezcla- poliestireno.

2.4.2 Métodos de obtención de IPN's

Un IPN puede ser sintetizado ya sea por polimerización secuencial o por polimerización simultánea (figura 2.6).

IPN secuencial

En la síntesis secuencial de un IPN, el monómero I es combinado con agente reticulante e iniciador para formar la primera red. Después esta red es hinchada con monómero II más reticulante e iniciador, efectuándose esta polimerización de una segunda red en el seno de la primera. Comúnmente el polímero I es un elastómero, por su fácil y rápido hinchamiento; algunos autores llaman IPN inverso al caso en que se tiene un plástico como polímero I [31].

IPN simultáneo

En la síntesis simultánea, los monómeros I y II son polimerizados y reticulados simultáneamente mediante mecanismos que no se interfieren entre sí. Este mecanismo ofrece ventajas sobre la síntesis secuencial por su fácil procesamiento.

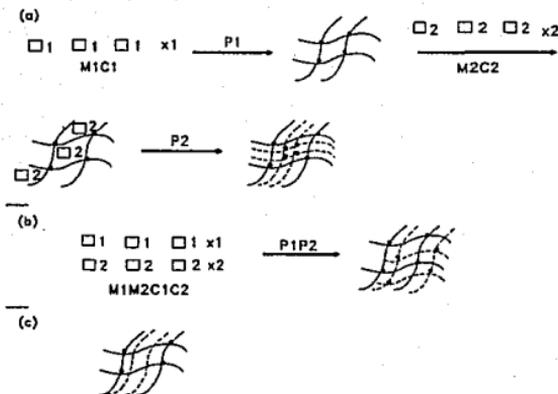


Figura 2.6 Síntesis de IPN's: a) secuencial, b) simultáneo, c) semi-IPN. Red I: líneas sólidas. Red II: líneas punteadas. Sitios de entrecruzamiento: círculos negros. Monómero: M, Catalizador: C, Agente reticulante: X, Polimerización: P.

IPN termoplástico

A diferencia de los IPN's previamente descritos en los que se dan entrecruzamientos covalentes, en los IPN's termoplásticos se pueden presentar entrecruzamientos físicos. En un copolímero tribloque A-B-A los bloques terminados en porción vítrea forman una fase discreta en la fase elástica, generando reticulaciones físicas. En la formación de ionómeros, cerca del 5% de grupos iónicos tales como el metacrilato de sodio, se segregan dentro de dominios

concentrados. Los segmentos cristalinos de polímeros amorfos sirven como reticulaciones físicas. Todos estos IPN's termoplásticos se comportan como termoplásticos a elevadas temperaturas y pueden ser fundidos y procesados [30].

2.4.3 Clasificación de IPN's

Las diferentes categorías de IPN's se describen brevemente a continuación [32]:

IPN total: Material que contiene dos o más polímeros, ambos reticulados pero sin que estén enlazados entre ellos.

IPN secuencial: El polímero A es hinchado de monómero B, de un agente reticulante y de iniciador, seguido de la polimerización (in situ).

IPN simultáneo: Monómeros A y B, con sus respectivos agentes reticulantes e iniciadores, son polimerizados al mismo tiempo.

IPN termoplástico: Uno de los dos polímeros que forman el IPN, es termoplástico. Puede haber entrecruzamiento físico y separación de fases.

Semi-I IPN: IPN secuencial en donde el polímero I es reticulado y el polímero II es lineal.

Semi-II IPN: IPN secuencial en el que el polímero I es lineal y el polímero II está reticulado.

Pseudo IPN: IPN simultáneo en el que un polímero está reticulado y el otro lineal.

2.4.4 Propiedades físicas

Mientras que los homopolímeros y los copolímeros al azar exhiben una transición vítrea aguda, las mezclas de polímeros en general y en particular los IPN's, muestran dos transiciones (una para cada fase). La intensidad de cada transición es indicativa de la composición y la continuidad de la fase, y el cambio y ensanchamiento de la transición indica el grado de mezclado molecular. En contraste, la Microscopía Electrónica muestra el tamaño de la fase y la forma, pero da solo una ligera indicación del grado de mezclado molecular real.

Los IPN's semicompatibles, por otro lado, exhiben una amplia transición la cual puede ser considerada como el resultado del traslape de dos transiciones primarias, o más probablemente, de la transición de todas las composiciones posibles que pueden contribuir a transiciones independientes [31].

2.4.5 Morfología

Se han hecho estudios dedicados a analizar la morfología de los IPN's, observando los cambios en sus propiedades debido a la variación de alguno de sus componentes, o bien a la eliminación de alguno de ellos.

Una técnica muy utilizada para obtener propiedades no logradas en homopolímeros, es la obtención de polímeros compuestos, en los que se logran cadenas interpenetradas físicamente. La incompatibilidad mutua de algunos polímeros conduce a una separación de fases, y se pueden obtener muy variadas morfologías. Las propiedades de las mezclas de polímeros dependen de la morfología y de la interacción de las fases, así como de su composición. La unión en forma química básicamente controla la segregación, por consiguiente, al obtener polímeros en bloque la separación de fases está limitada a un nivel microscópico debido a que las moléculas de polímero están muy unidas por enlaces covalentes. Los IPN's difieren de otros sistemas de dos fases, en

que el grado de segregación es estabilizado por el entrecruzamiento.

A pesar de que se han hecho estudios intensivos, la microestructura de los IPN's sigue sujeta a controversia. La morfología de los IPN's, que afecta a sus propiedades últimas, depende de las condiciones de polimerización. El grado de segregación depende de factores concurrentes: la rapidez de formación de la cadena y la rapidez de interdifusión de los componentes; los IPN's son sistemas extremadamente complejos y el control de estos dos factores es muy problemático. Una dificultad adicional puede ser consecuencia del proceso de entrecruzamiento de los radicales libres en la síntesis de los IPN's, la cual induce una amplia distribución de longitudes de cadena como consecuencia de las reactividades relativas de los monómeros y de los agentes de entrecruzamiento. La naturaleza de la distribución no puede ser determinada experimentalmente y, los pesos moleculares promedio determinados empíricamente para los entrecruces dan solo una aproximación y tienen una significancia muy limitada.

En los IPN's se muestran diferentes grados de separación de fases. Las fases varían en tamaño y forma de las intercaras y en el grado de continuidad. La morfología de IPN's controlada por orientación molecular es relacionada con las propiedades físicas tales como módulos y transiciones vítreas. La Microscopía Electrónica de Transmisión es una técnica importante usada para visualizar las fases componentes de los IPN's; implica tinción de los dobles enlaces u otros grupos tales como los uretanos, con tetróxido de osmio. La morfología de los IPN's es controlada por la compatibilidad química, como tensión interfacial, cinética, formas de polimerización y tipos de componentes [31].

Los IPN's exhiben una estructura celular característica en donde el primer componente forma las paredes celulares y el segundo componente el contenido de las células. En copolímeros de injerto

también se han encontrado este tipo de estructuras; la mayor diferencia entre ambos, es que la estructura celular en los IPN's, satura la muestra macroscópica integra mejor que una región discreta.

El tamaño de las estructuras celulares depende de la densidad de reticulación de los dos componentes, variando de 1000 a 500 Å . El dominio de fase también depende de la compatibilidad de los dos polímeros. Un análisis más detallado revela estructuras adicionales a un nivel extremadamente fino (del orden de 100 a 200 Å), en muestras en donde la tinción es necesariamente más clara. La estructura fina tiene la apariencia de puntos o manchas, y aparecen principalmente en las paredes celulares; estas estructuras son indicativas de interpenetración. Con la separación de fase ocurrida inicialmente, mucho monómero permanece disuelto en ambas fases. En la polimerización subsecuente, una segunda y más fina separación de fase del polímero II ocurre dentro del polímero I. Dado que las cadenas son reticuladas independientemente, existe la oportunidad de formar una red continua a través de las paredes celulares, la cual conecta el contenido de las células [31].

La síntesis de IPN's por emulsión en dos etapas, genera una variedad de partículas, incluyendo: partículas núcleo-coraza (core/shell), las formadas por un núcleo generalmente del polímero más hidrofóbico y una capa externa rica del polímero más hidrofílico o dependiendo del grado de miscibilidad y densidad de ambos polímeros. La formación de dominios depende de la hidrofiliicidad relativa de los polímeros y de sus moviidades. Las estructuras graft (copolímeros de injerto) y entrecruzamientos entre los pares de polímeros inmiscibles, pueden dar en algunos casos una separación de fases con morfología al azar [4].

El tamaño de partícula y la estructura multifase de las mismas

está determinada por los siguientes parámetros: proceso de polimerización; propiedades físicas de monómeros y polímeros (p.e. hidrofiliicidad); interacciones monómero-polímero, compatibilidad de polímeros, miscibilidad de polímero I en monómero II; grado de reticulación y composición.

Así mismo la estructura del material moldeado y sus propiedades son determinadas por : La morfología de la partícula; la técnica de moldeado y la historia de procesamiento.

2.4.6 Influencia de la morfología sobre las propiedades mecánicas en los IPN's

Se han hecho estudios para analizar la relación entre la morfología de los IPN's y sus propiedades mecánicas, Gebizlioglu y colaboradores [3] trabajaron con copolímeros en bloque mezclándolos con homopolímeros. Mezclando dos diferentes tipos de copolímero de poli(butadieno-estireno), (KRO-1 y KRO-3), con homopoliestireno, y agregándole polibutadieno (PB) de distintos pesos moleculares (bajos: 2.5 y 3 Kg/mol, altos: 6 y 20 Kg/mol).

En dicho trabajo, se reporta que el KRO-1 muestra al microscopio electrónico una morfología de varillas ordenadas interconectadas entre sí. Esta morfología cambia a una estructura de corazas concéntricas al agregarle el PB. El KRO-3 presenta una estructura laminar, que no cambia al agregarle el PB.

Para el polímero (KRO-1PS)-PB, reportan que se observa la mejor estructura para el sistema en el que se usó PB de bajo peso molecular (3 y 6 Kg/mol). Así mismo, que la tenacidad obtenida usando PB de 3 Kg/mol es mayor que la obtenida usando PB de 6 Kg/mol.

Para el polímero (KRO-3PS)-PB3K encontraron una estructura de

esferas hexagonales de poliestireno (PS) embebidas en microdominios de PB, mostrando en pruebas de tensión una resistencia al esfuerzo cortante menor que el obtenido con el sistema con KRO-1.

Se deduce de éste trabajo, que la tenacidad de los polímeros heterogéneos está gobernada en gran medida por la diferente morfología de las partículas, la cual se ve afectada por los pesos moleculares, las relaciones de mezclado, la química de los homopolímeros y la estructura de los polímeros en bloque que los componen. Y que la microscopía electrónica es una herramienta de caracterización para explicar los cambios en las propiedades mecánicas de los IPN's mediante la observación de su morfología.

2.4.7 Efecto de la composición sobre la miscibilidad en los IPN's

Se han hecho estudios sobre los IPN's en los que se analiza la dependencia de miscibilidad de IPN's sintetizados respecto a su composición. Esta miscibilidad puede ser estimada adecuadamente a partir de los parámetros de solubilidad de cada polímero y puede ser controlada cambiando la composición de los IPN's que se están sintetizando. Un ejemplo de esto es un estudio realizado por Widmaier y Decroocq [3], en el que sintetizaron: como polímero I, tribloque poli(estireno-isopreno) y como polímero II, estireno reticulado con divinilbenceno; encontraron que al aumentar el peso molecular del polisopreno, la compatibilidad entre estos dos polímeros se incrementaba, y por tanto, la parte soluble o sea la parte no entrecruzada, disminuía. Separaron la parte no entrecruzada y observaron que estaba compuesta de polímero I y homopoliestireno sin entrecruzar. Al graficar el porcentaje de componente soluble extraído contra el tiempo, observaron que ésta tendía a un valor asintótico, llegando a un valor máximo a los pocos días.

Por microscopía electrónica observaron la morfología de estos IPN's, corroborándose que al aumentar el peso molecular del

polímero II, la microestructura de reticulación del poliestireno resultaba más homogénea, pero a la vez, aumentaba el porcentaje del polímero I soluble extraído.

De este estudio se concluye que la miscibilidad de los IPN's puede ser afectada fácilmente de manera cuantitativa, cambiando la composición de sus componentes, pudiendo lograr polímeros de muy variadas microestructuras dependientes del grado de miscibilidad que se pueda lograr en los IPN's.

2.4.8 Influencia de la miscibilidad de los IPN's sobre sus propiedades mecánicas

Se han hecho estudios con IPN's encaminados a la observación del efecto de su miscibilidad sobre sus propiedades mecánicas. Los IPN's sintetizados a la fecha exhiben variados grados de separación de fase, dependiendo principalmente de su miscibilidad. Klepner realizó algunos estudios en este aspecto [3]. Los pseudo-IPN's sintetizados por Klepner fueron: I. prepolímero de uretano mezclado con resinas epóxicas y acrílicas; II. fluido poliacrílico con 1% de peróxido de benzoilo; III. una mezcla de polioles con sal de amina terciaria.

Klepner encontró que la mayor miscibilidad se daba a composiciones con bajos pesos moleculares de polioles. Así mismo, que si se incrementaba el peso molecular de los polioles en el poliuretano, la Tg se incrementaba.

Con respecto a las propiedades mecánicas reporta que al aumentar el peso molecular del poliol en el poliuretano, la resistencia al esfuerzo de tensión disminuía y el porcentaje de elongación aumentaba.

Se observa este trabajo que la miscibilidad y las propiedades mecánicas mejoradas con prepolímeros de bajo peso molecular son

debidas al hecho de aumentar la miscibilidad de la mezcla de polímero inicial. Se demuestra que el hecho de variar la composición en los IPN's influye directamente en su miscibilidad, y por consiguiente, en su Tg y propiedades mecánicas.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 SINTESIS

Nuestro sistema se compone en una primera etapa de cadenas poliméricas reticuladas, formadas de la copolimerización de estireno y divinilbenceno (este último como agente reticulante en proporciones de 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso) constituyendo así una malla tridimensional inicial.

Entre esta malla se hará el crecimiento subsecuente de cadenas poliméricas de poliacrilato de butilo mediante una segunda polimerización en emulsión, obteniéndose así un arreglo estructural tridimensional en el que se establecerán uniones simples entre ambas mallas, encontrándose la segunda en los intersticios de la primera red.

Nuestro objetivo es entonces, sintetizar IPN's del tipo P(xS)-inter-P(ABu) con la síntesis intermedia de las semillas de polimerización (red I) correspondientes, para x= (0.5, 1.0 y 1.5)% en peso de DVB.

Etapa 1 (semillas)	Etapa 2 (IPN's)
P(S-DVB 0.5%) \implies	P(S-DVB 0.5%)-inter-P(ABu)
P(S-DVB 1.0%) \implies	P(S-DVB 1.0%)-inter-P(ABu)
P(S-DVB 1.5%) \implies	P(S-DVB 1.5%)-inter-P(ABu)

3.1.1 Formulación

Etapa 1 (semillas de poliestireno reticulado)

Los reactivos y cantidades empleadas en esta primera polimerización se

encuentran en la tabla 3.1 [33].

	P(S-DVB)		
	al 0.5%	al 1.0%	al 1.5%
H ₂ O Medio dispers.	600	600	600
LSS Emulsif.	2.5	2.5	2.5
Na ₂ CO ₃ Electrol.	2.0	2.0	2.0
Estireno Monómero I	100	100	100
DVB Agte.Retic.	0.5	1.0	1.5
n-DDM Agte.transf.	0.5	0.5	0.5
K ₂ S ₂ O ₈ Iniciador	0.4	0.4	0.4

Tabla 3.1 Formulación para el poliestireno reticulado.

Etapas II. IPN's (semi-I IPN's de poliestireno reticulado y poliacrilato de butilo lineal)

Los reactivos y cantidades para esta segunda etapa, se enlistan en la tabla 3.2.

Las características de los reactivos empleados se describen a continuación [34,35]:

Monómeros

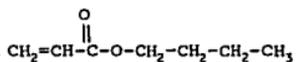
Estireno (S), C₈H₈, de PEMEX, 99.5% de pureza.



	P(xS)-inter-P(ABu)		
	al 0.5%	al 1.0%	al 1.5%
Polímero I Látex semilla	400	400	400
ABu Monómero II	56	56	56
H ₂ O Medio disp.	190	190	190
K ₂ S ₂ O ₈ Iniciador	0.4	0.4	0.4

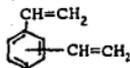
Tabla 3.2 Formulación para el poliestireno-DVB interpenetrado con acrilato de butilo.

Acrilato de butilo (ABu), C₇H₁₂O₂, de Celanese Mexicana, S.A., 99% de pureza.



Reticulante

Divinilbenceno (DVB) mezcla de isómeros (o, m, p), C₁₀H₁₁, muestra comercial, grado técnico.



Medio de dispersión

Agua destilada, deionizada y hervida. En las polimerizaciones de la etapa I la cantidad de agua se ajustó a manera de obtener 15% de sólidos totales en el polímero final, y al 20% en los polímeros de la etapa II.

Emulsificante

Lauril Sulfato de Sodio (LSS), $C_{12}H_{25}NaSO_4$, de Sigma Chemical Company, 99% de pureza, grado reactivo. El LSS es un emulsificante aniónico que da altas conversiones en los sistemas de polimerización en emulsión, empleado en concentraciones del 0.2 al 2% en agua [6].

Agente de transferencia

N-dodecil mercaptano (n-DDM), $C_{12}H_{26}S$, de Sigma Chemical Company, 99% de pureza, grado reactivo. Los mercaptanos de 12 átomos de carbono son los más comunes en las polimerizaciones en emulsión, se les puede utilizar a temperaturas alrededor de 50 °C.

Electrólito

Carbonato de sodio, Na_2CO_3 , de Técnica Química, S.A., 95% de pureza, grado reactivo. El electrólito es muy importante para mantener un medio alcalino que de estabilidad a los radicales libres formados del persulfato de potasio, la cual se logra a un pH de 8-10.

Iniciador

Persulfato de potasio, $K_2S_2O_8$, de Productos Químicos Monterrey, 99% de pureza, grado reactivo. Este iniciador tiene la ventaja de su alta solubilidad en agua, dando una buena eficiencia al descomponerse térmicamente en radicales libres en medio alcalino.

3.1.2 Condiciones de reacción

En todas las reacciones se trabajó con un régimen de agitación y temperatura constante (625 r.p.m. y $60 \pm 2^\circ\text{C}$) y en atmósfera inerte, creada por una corriente de nitrógeno, a una presión de 585 mm de Hg.

Se empleó un reactor cilíndrico de vidrio con chaqueta para el control de la temperatura (figura 3.1), de 1.5 litros de capacidad, provisto de una tapa con cuatro boquillas esmeriladas, las cuales sirven para hacer las conexiones necesarias. La tapa se fija al reactor mediante una abrazadera. En la parte inferior se localiza una llave para la toma de muestras.

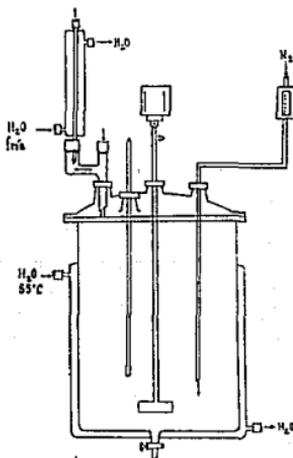


Figura 3.1 Reactor de polimerización.

El reactor está equipado con: a) Agitador de propelas rectangulares de acero inoxidable, accionado por un motor eléctrico de

velocidad variable, pasando el eje a través de un sello de mercurio y aceite para evitar el escape de los monómeros y la entrada de aire al reactor. b) Termopar electrónico, Cole Palmer Instrument Company modelo 8534-15, que registra la temperatura de la mezcla de reacción. c) Tubo de vidrio (que llega hasta el fondo del reactor) el cual burbujea nitrógeno para crear una atmósfera inerte. d) Un refrigerante conectado a una bomba de enfriamiento y a una de las boquillas del reactor, por el cual se mantiene circulando agua fría con el objeto de condensar los monómeros volátiles del sistema.

Se cuenta además con un sistema de calentamiento de agua, dotado de un termostato eléctrico con control automático de temperatura, para mantener la circulación de agua caliente a la chaqueta del reactor.

El reactor tiene que estar perfectamente limpio de partículas extrañas y seco para el inicio de cada síntesis, se tienen que verificar perfectamente todas las conexiones con el objeto de no tener fugas de monómero o entradas de aire y ajustar la velocidad de agitación. Después de esto se conecta el sistema de calentamiento a la temperatura deseada y la recirculación del agua a la chaqueta del reactor, la bomba de enfriamiento se adapta al refrigerante.

Alimentación del reactor

En primer lugar, se procedió a desoxigenar el agua destilada, hirviéndola durante 10 minutos aproximadamente (el oxígeno presente inhibe la reacción). Enseguida se alimentó al reactor la cantidad calculada menos unos 50 ml para la disolución posterior del LSS, Na_2CO_3 y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Se agregó el emulsificante (LSS) y el regulador de pH (Na_2CO_3), previa disolución en una parte del agua desoxigenada. La temperatura del sistema ya debe estar bajo control. Enseguida se inició el burbujeo de nitrógeno (sin interrumpir hasta el fin de la polimerización).

Enseguida se alimentaron el monómero, reticulante y agente de transferencia en pesos exactos, no sin antes haber efectuado el lavado y/o purificación de éstos. El estireno se purificó por destilación a presión reducida. El acrilato de butilo y el divinilbenceno se lavaron con una solución de NaOH al 3% en peso (3 lavados), y con agua deionizada (4º lavado), en un embudo de separación, posteriormente se secaron con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4).

Se puso en marcha la agitación durante algunos minutos y enseguida se adicionó el iniciador ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) disuelto en el agua desoxigenada restante, este momento se toma como tiempo de inicio de la reacción ($t=0$).

Las polimerizaciones de la segunda etapa, se efectuaron como sigue: se alimentó al reactor la cantidad de látex del polímero I, el agua y el monómero II requeridos. La red del poliestireno se sometió a un período de hinchamiento con el acrilato de butilo, a 60°C, esto con agitación constante por un período de 30 min o más, para permitir primeramente la penetración del ABu en la esfera de emulsificación, y después iniciar el hinchamiento de la partícula de polímero con el monómero; esta es la etapa de mayor importancia en la interpenetración. Por último se adicionó el iniciador previamente disuelto y a partir de este momento se toman los tiempos de reacción.

Muestreo de polímeros

En el transcurso de cada reacción, a intervalos de tiempo convenientes se tomaron muestras de látex de aproximadamente 5 ml, recibiendo éstas en frascos ámbar en los que previamente se habían colocado unas gotas de solución de hidroquinona al 1% para detener completamente el curso de la reacción. Dichas muestras se pusieron en refrigeración inmediatamente después de haber sido tomadas.

3.2 ANALISIS DE LOS POLIMEROS OBTENIDOS

3.2.1 Conversión (X_t)

La cinética de reacción de polimerización se determina analizando el porcentaje de conversión de monómero en función del tiempo de reacción. Para este efecto utilizamos el método gravimétrico, que consiste en pesar, de las muestras de látex tomadas a diferentes tiempos de reacción, 2 ml aproximadamente, en charolas de aluminio previamente taradas. Se seca la muestra en una estufa al vacío a 40°C, hasta peso constante, con el fin de eliminar el agua y el monómero que no haya polimerizado. Una vez seca la muestra se vuelve a pesar y con estos datos se efectúan los cálculos correspondientes, empleando las siguientes expresiones matemáticas:

$$X_t = \frac{(M_l - M_s)(F_c)}{(M_l)(F_m)} \quad (3.1)$$

donde:

X_t = Conversión total al tiempo t.

M_s = Peso de la muestra seca (g).

M_l = Peso de la muestra líquida (g).

F_c = Fracción de los componentes no volátiles presentes en el medio de reacción al tiempo t=0.

F_m = Fracción en peso de los monómeros contenidos en la mezcla de reacción al tiempo t=0.

y

$$F_c = \frac{MLSS + MNa_2CO_3 + Mn-DDM + MK_2S_2O_8 + MHQ}{MT} \quad (3.2)$$

$$F_n = \frac{M_{mon}}{MT} \quad (3.3)$$

$$MT = M_{H_2O} + M_{mon} + M_{LSS} + M_{Na_2CO_3} + M_{n-DDM} + M_{K_2S_2O_8}$$

donde:

M_{LSS} = Lauril sulfato de sodio alimentado (g).

$M_{Na_2CO_3}$ = Carbonato de sodio alimentado (g).

M_{n-DDM} = n-Dodecil mercaptano alimentado (g).

$M_{K_2S_2O_8}$ = Persulfato de potasio alimentado (g).

M_{HQ} = Cantidad de hidroquinona empleada para inhibir la reacción en las muestras tomadas (por cada charola $6.7833 \cdot 10^{-4}$ g [6]).

M_{mon} = Monómero(s) total(es) alimentado(s) (g).

M_{H_2O} = Cantidad de agua alimentada (g).

3.2.2 Diámetro y número promedio de partícula (D_p y N_p)

Las mediciones de diámetro de partícula son un elemento importante en la caracterización de sistemas poliméricos, para analizar el desarrollo de tamaños y número de partícula en el transcurso de la reacción.

Las mediciones de D_p se hicieron por Dispersión de luz, en un contador Nanosizer Coulter N4SD de Coultronics, dotado de láser Helio-Neón con una potencia de 2mW a ángulo de medición de 90°; mediante el cual se obtienen distribuciones de diámetros de partícula, se obtiene el diámetro volumétrico promedio en un minuto y una indicación de la polidispersidad. El rango de medición de este equipo va de 10 nm hasta 30,000 nm.

Las mediciones de diámetro de partícula se efectuaron por triplicado en cada una de las muestras tomadas en el transcurso de cada

reacción. Previa medición se efectuó la calibración del aparato con un estándar de poliestireno de 40 nm de diámetro.

En la preparación de las muestras se emplearon celdas de polietileno y agua deionizada como disolvente, se debe evitar la presencia de burbujas. La preparación de las muestras se lleva a cabo de tal manera que la concentración de partículas esté en el intervalo de 1 a 200 mg/ml, las partículas en suspensión deberán tomar una apariencia ligeramente turbia y ser ligeramente translúcidas, las diluciones necesarias se hacen en un tubo de ensayo y no en la misma celda, ya que el látex contiene residuos de monómero que puede atacar la celda de polietileno.

El número promedio de partículas para cada muestra tomada, se obtiene a partir de los datos de conversión y de diámetro de partícula, mediante cálculos de balance de materia. Las expresiones matemáticas empleadas para tal efecto, fueron las siguientes:

$$N_p = \frac{M_{pol}}{(d_1 f_1 + d_2 f_2) (V_p V_t)} \quad (3.4)$$

donde:

N_p = Número de partícula (cm^3).

M_{pol} = Masa del polímero.

d_1 y d_2 = Densidad del poliestireno y divinilbenceno respectivamente (g/cm^3).

f_1 y f_2 = Fracción de poliestireno y divinilbenceno, respectivamente.

V_t = Volumen de emulsión (cm^3).

V_p = Volumen de partícula.

$$V_p = \frac{(4/3) (3.1416) (D_p^3)}{8}$$

D_p = Diámetro de partícula (cm).

3.2.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales se definen como la respuesta a efectos de fuerzas o cargas aplicadas. Las principales propiedades mecánicas de los materiales se evalúan a través de diferentes tipos de pruebas, así por ejemplo, mediante pruebas de tensión uniaxial se determinan el módulo elástico, la resistencia máxima a la tensión, la resistencia a la fractura, el porcentaje de deformación máximo y la tenacidad [36].

Una de las pruebas mecánicas que suministran más información con cualquier tipo de material, es la determinación de la curva esfuerzo-deformación en tensión. El comportamiento de los polímeros se mide a una velocidad constante de deformación. A partir de este tipo de curvas se pueden definir algunas magnitudes útiles, tales como módulos o rigidez (la pendiente de la curva), tensión límite, resistencia y alargamiento en ruptura. En la figura 3.2 se presentan las curvas típicas para materiales de tipo quebradizo, dúctil o elastomérico [37,38].

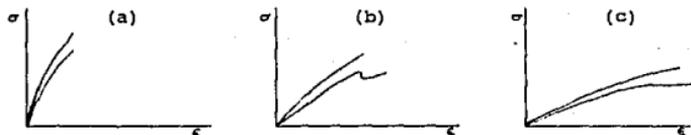


Figura 3.2 Curvas típicas de tensión-deformación para diferentes materiales. (a) quebradizo, (b) dúctil, (c) elastomérico.

Esta prueba, así como todas las pruebas mecánicas de los materiales (cizalladura, flexión, compresión o torsión), están regidas por patrones establecidos por la American Society Testing Materials (ASTM).

En el presente trabajo, se realizaron los ensayos mecánicos de acuerdo a la Norma de la ASTM D 1708-84 [39]. Dichas pruebas se llevaron a cabo en una máquina Instron modelo 1145. Se determinaron los parámetros de resistencia máxima a la tensión y porcentaje de elongación de los polímeros sintetizados.

Las condiciones de trabajo para las pruebas de tensión fueron las siguientes:

Velocidad de la carta = 20 mm/min

Escala utilizada en Kg de carga = 0.2 Kg

Velocidad del cabezal = 13 mm/min

Temperatura de prueba = Temp. ambiente (20°C +/- 2°C)

Se llegó hasta la ruptura en todos los casos.

Formación de películas

En moldes de teflón se coloca cantidad suficiente de látex, se cubren con una película estirable y autoadherible comercial, haciéndole algunos pequeños orificios con el objeto de controlar la velocidad de evaporación y evitar la formación de burbujas en la película de polímero. Se colocan los moldes en un horno de secado, a 45°C (arriba de la Tg de los polímeros) por un tiempo prolongado (aprox. 120 hrs.) hasta la formación completa de las películas, en este tiempo se observa la pérdida del color blancuzco característico de la coalescencia (incompleta) de los polímeros.

A partir de las películas formadas se hace el corte de probetas, mediante una prensa manual y utilizando un suaje de acuerdo a las especificaciones de la norma. Es importante obtener las medidas precisas de cada probeta antes de cada prueba ya que variaciones en las medidas de espesor, zona longitudinal y transversal pueden alterar los resultados obtenidos. Los espesores de las probetas utilizadas variaron dentro un rango de 0.9 a 1.5 mm, la zona longitudinal fué de 22.4 mm constante y la zona transversal de 4.6mm. También es importante realizar todas las pruebas bajo las mismas condiciones climáticas, ya

que variaciones en la temperatura y humedad del ambiente pueden influir en las mediciones.

Cálculos

La resistencia al esfuerzo de tensión, viene dada por la siguiente expresión,

$$T = F/A \quad (3.5)$$

donde:

T = Resistencia al esfuerzo de tensión (Kg/cm²), algunos autores la representan como σ .

F = Fuerza o carga de tensión (Kg), fijada por el operador de la Instrom.

A = Area sobre la que se aplica el esfuerzo de tensión (cm²),

$$A = (L1)(L2)$$

L1 = Espesor de la probeta (variable).

L2 = Zona transversal (4.2mm prom.).

Lo = Longitud inicial (22.5mm).



Figura 3.3 Dimensiones de la microprobeta para las pruebas mecánicas.

El porcentaje de elongación se obtiene mediante las siguientes expresiones

$$\%E = (e) (100) \quad (3.6)$$

donde:

%E = Porcentaje de elongación.

e = Deformación unitaria.

$$e = \frac{L - L_0}{L_0}$$

donde:

L = Deformación real (mm).

L₀ = Longitud inicial de la probeta (mm).

$$L = \frac{\text{Extensión final (mm)}}{\text{Vel. papel (mm/min)}} * \text{Vel. cabezal (mm/min)}$$

3.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Microscopía Electrónica es un método ampliamente usado en la caracterización morfológica de polímeros. El estudiar la microestructura de un polímero nos conducirá a comprender mejor e incluso predecir el comportamiento macroscópico y propiedades que tendrá el material, para después asignarle su utilidad práctica o aplicación.

Hay dos tipos de microscopía electrónica, la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía electrónica de transmisión (MET), ambos tipos se complementan uno al otro. Con la MEB se observa la superficie de las partículas solamente y con la MET se puede observar la estructura interna y volumen de las partículas [40].

Con el microscopio electrónico de transmisión se pueden realizar cuatro técnicas de microscopía básicamente: a) la técnica de patrón de difracción, b) la alta resolución, c) en campo claro y c) en campo oscuro. De dichas técnicas la que se utiliza para la observación de los materiales poliméricos, es la MET a campo claro, ya que se está trabajando con materiales orgánicos amorfos que no dispersan bien los haces electrónicos, que dan imágenes poco contrastadas y que se dañan fácilmente con la interacción de la radiación. Esta técnica se realiza cuando se coloca una apertura con respecto al haz transmitido ó (000),

logrando con ello, que la imagen del objeto se forme solamente con los haces electrónicos muy próximos al haz transmitido. El resultado que se tiene en la pantalla del MET, es que se tiene la imagen del objeto con un fondo iluminado. Este estudio implica la utilización de un agente de tinción (generalmente tetróxido de osmio) para detectar las especies con dobles enlaces [40].

En el presente trabajo, los polímeros obtenidos se observaron al microscopio electrónico de transmisión convencional, en un microscopio JEOL 100 CX, con un voltaje de aceleración de 80 Kv y empleando como agente de contraste tetróxido de osmio.

Se efectuaron observaciones a altas y medias ampliaciones para observar detalles de la microestructura, y fotografías a baja ampliación con las cuales también se puede determinar el diámetro promedio final de las partículas.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 CONVERSION (Xt)

A) Semillas

A continuación se presentan los resultados de las conversiones obtenidas a determinados tiempos en el transcurso de cada reacción

Semilla 1.- P(xS) x= 0.5% de reticulante.

muestra	tiempo (min)	conversión (%)
1	15	10.81
2	30	16.54
3	45	23.92
4	60	48.40
5	75	62.11
6	90	70.19
7	105	83.34
8	120	83.72
9	135	84.08
10	150	84.58
11	165	86.59
12	180	90.08
13	195	92.27
14	210	93.34

Semilla 2.- P(xS) x= 1.0% de reticulante.

muestra	tiempo (min)	conversión (%)
1	15	11.44
2	30	41.58
3	45	67.55
4	60	86.93
5	75	93.70
6	90	96.45
7	105	96.89
8	120	97.26
9	135	98.38
10	150	101.65
11	165	99.44
12	180	99.80
13	195	99.90
14	210	99.90

Semilla 3.- P(xS) x= 1.5% de reticulante.

muestra	tiempo (min)	conversión (%)
1	15	14.90
2	30	43.85
3	45	68.80
4	60	86.06
5	75	94.40
6	90	94.50
7	105	94.40
8	120	96.30
9	135	96.10
10	150	97.00
11	165	97.00
12	180	97.50
13	195	98.00
14	210	98.00

En la figura 4.1 se muestran las curvas de conversión contra tiempo, correspondientes a las semillas de poliestireno reticuladas con diferentes proporciones de divinilbenceno.

Al estudiar las curvas de conversión contra tiempo, es evidente la curva de tipo sigmoideal que indican las tres etapas comunes en los procesos de polimerización en emulsión.

Al aumentar el porcentaje de reticulación, disminuye el tiempo de inducción, es decir, el tiempo de término de formación de nuevas partículas.

Al aumentar el porcentaje de reticulación, aumenta la velocidad de formación de partículas, esto debido a la presencia de dos grupos vinilo y por la mayor reactividad del divinilbenceno frente al estireno.

Al adicionar reticulante en pequeña proporción, se observa un incremento en la velocidad de polimerización al inicio de la reacción, respecto al homopolímero, en parte por las reactividades de los monómeros. Al ser $r_{DVB} > r_s$ cualquier radical libre se unirá

preferentemente al DVB, pero a mayor proporción de reticulante se observa una disminución considerable en la velocidad de polimerización, esto debido al impedimento estérico y control difusional. Al haber mayor grado de reticulación, los macrorradicales se difunden más difícilmente en la partícula y con esto la terminación es menos frecuente.

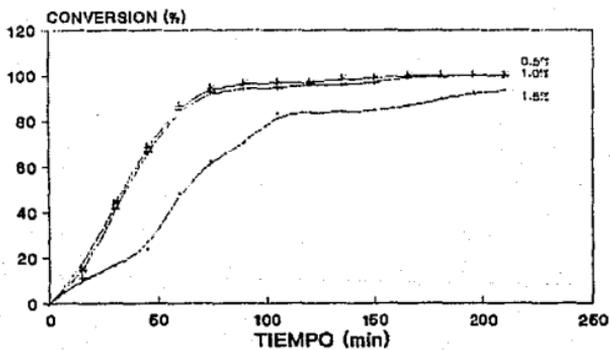


Fig. 1. Curvas cinéticas para las semillas P(xB) $x = (0.5, 1.0, 1.5\% \text{ DVB})$.

B) Interpenetrados

Enseguida se presentan los resultados de las conversiones óbtenidas a determinados tiempos, para cada reacción de interpenetración

IPN 1.- P(xS)-inter-P(ABu) x= 0.5% de reticulante.

muestra	tiempo (min)	conversión (%)
1	10	67.60
2	15	84.98
3	30	91.20
4	45	88.62
5	60	95.91
6	75	95.80
7	90	96.66

IPN 2.- P(xS)-inter-P(ABu) x= 1.0% de reticulante.

muestra	tiempo (min)	conversión (%)
1	10	66.91
2	15	88.10
3	30	89.20
4	45	89.52
5	60	88.71
6	75	87.88
7	90	86.34

IPN 3.- P(xS)-inter-P(ABu) x= 1.5% de reticulante.

muestra	tiempo (min)	conversión (%)
1	10	66.70
2	15	72.30
3	30	76.30
4	45	75.70
5	60	76.20
6	75	78.54
7	90	80.00

En la figura 4.2 se muestran las curvas de conversión contra tiempo correspondientes a las reacciones de interpenetración.

Al analizar las curvas cinéticas de las reacciones de interpenetración y comparando éstas con sus respectivas semillas, se pueden hacer las siguientes observaciones:

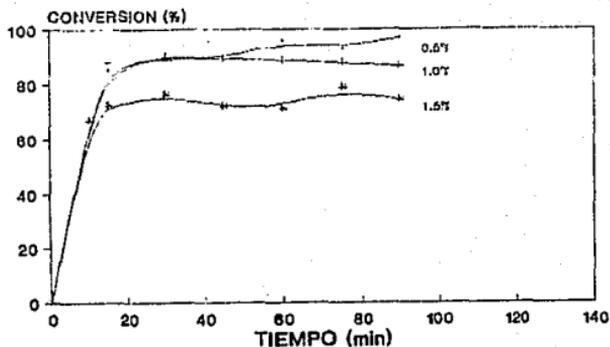


Fig. 1.2 Curvas cinéticas para IPN's
 P(xS)-inter-P(ABu), x= (0.5, 1.0, 1.5)%
 DVB.

Las velocidades de polimerización para los sistemas interpenetrados son más altas que en el caso de las semillas. Esto se puede explicar dado que en las interpenetraciones la velocidad está dada por la polimerización del acrilato de butilo el cual es más reactivo que el estireno, quien determina la velocidad en la primera etapa.

A menor grado de reticulación de la semilla, se observan conversiones mayores (para la interpenetración), esto puede ser ocasionado por una reducción en la difusión de oligómeros y oligoradicales, además de una disminución en el hinchamiento máximo al aumentar la densidad de reticulación.

4.2 DIAMETRO Y NUMERO DE PARTICULA

A) Semillas

Semilla 1.- P(xS) $x = 0.5\%$ de reticulante.

tiempo (min)	conversión (%)	Dp (nm)	Np*E14
45	23.92	84.7	2.57
75	62.11	89.7	5.61
105	83.34	95.0	6.34
165	86.59	98.4	5.93
210	93.34	100.0	6.09

Semilla 2.- P(xS) $x = 1.0\%$ de reticulante.

tiempo (min)	conversión (%)	Dp (nm)	Np*E14
45	67.55	91.36	5.78
70	93.70	95.37	7.04
105	96.89	96.13	5.21
165	99.44	98.63	4.95
210	99.80	102.00	4.49

Semilla 3.- P(xS) $x = 1.5\%$ de reticulante.

tiempo (min)	conversión (%)	Dp (nm)	Np*E14
45	68.8	92.95	5.59
70	94.4	98.30	6.47
105	94.4	98.46	6.45
165	97.0	99.00	4.77
210	98.0	103.00	4.28

B) Interpenetrados

IPN 1.- P(xS)-inter-P(ABU) $x = 0.5\%$ de reticulante.

tiempo (min)	conversión (%)	Dp (nm)	Np*E14
30	77.3	101.0	8.85
60	89.2	103.6	6.26
90	96.6	104.5	6.14

IPN 2.-		P(xS)-inter-P(PABu)		x= 1.0% de reticulante.	
tiempo (min)	conversión (%)	Dp (nm)	Np*E14		
30	74.00	104.00	5.75		
60	89.20	105.33	5.51		
90	95.91	107.00	5.11		

IPN 3.-		P(xS)-inter-P(ABu)		x= 1.5% de reticulante.	
tiempo (min)	conversión (%)	Dp (nm)	Np*E14		
30	74.00	107.00	4.58		
60	88.71	110.33	3.85		
90	95.91	111.00	3.93		

En la figura 4.3 se representa gráficamente la variación del diámetro de partícula en función de la conversión, tanto para las semillas como para los IPN's correspondientes.

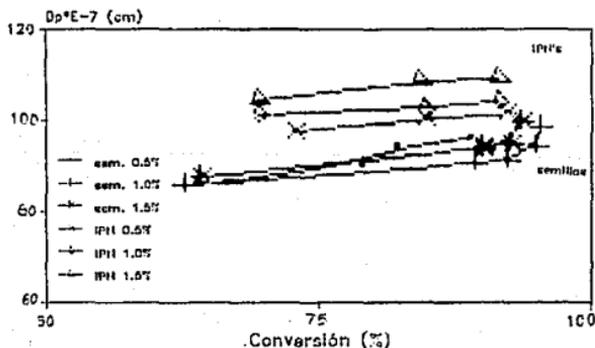


Fig. 4.3 variación del diámetro de part. en función de la conversión, para las reacciones de semillas e IPN's

Analizando los resultados de diámetro y número de partícula, podemos hacer las siguientes observaciones:

En los tres casos de las semillas, se observa un crecimiento del tamaño de partículas constante.

La cantidad y variación de reticulante empleado en las semillas es mínimo, por lo que los valores de diámetro de partícula casi no se ven afectados.

Los resultados concuerdan con la teoría de Smith-Ewart, es decir, en el intervalo I hay un cambio significativo en el número de partícula. Al obtener un N_p prácticamente constante y conociendo la poca solubilidad de los dos monómeros, se demuestra que la nucleación es micelar.

En la interpenetración se observó un crecimiento de partículas continuo conforme avanza la reacción. Así mismo, se observa un incremento proporcional respecto a sus semillas correspondientes.

En las reacciones de interpenetración se observa un ligero aumento en el D_p , a mayor grado de reticulación de la semilla. Sin embargo, el crecimiento de partículas no alcanza el valor teórico esperado, ya que:

$$\text{vol}_1 = 4/3 (D_1/8)^3$$

$$\text{vol}_2 = 4/3 (D_2/8)^3$$

$$v^2/v_1 = (D_2/D_1)^3$$

$$2 = (D_2/D_1)^2$$

$$D_2 = D_1(2)^{1/3}$$

$$D_2 = 1.26$$

por ejemplo para el caso en que la semilla tiene 1.5% de reticulante, el $D_{p1} = 95.2$ y el D_{p2} experimental fué de 111, siendo

que el valor teórico esperado sería de 120.

Lo anterior se explica, por la aparición de nuevas partículas, y más marcadamente en los casos en que el porcentaje de reticulante es de 1.0 y 1.5 %. Esta distribución de partículas bimodal fué detectada por Microscopía y se puede explicar por el hecho de que al estar más cerrada la malla polimérica, el acrilato de butilo penetra con mayor dificultad en la partícula, quedándose gran parte de monómero en la superficie y otra disuelta en el medio dando lugar al crecimiento de nuevas partículas.

Pese a la aparición de nuevas partículas, el grado de crecimiento observado en las partículas originales, conduce a pensar que sí se está logrando la interpenetración, viéndose ésta favorecida considerablemente a niveles mínimos de reticulación. Este criterio lo hemos apoyado con los estudios de microscopía.

4.3 PRUEBAS MECANICAS

A continuación se presentan los datos de resistencia máxima a la tensión (T) y porcentajes de elongación (%E), a la ruptura, obtenidos para cada material.

Para las semillas:

	T (Kg/cm ²)	%E
Homopoliestireno PS	7.09	0.84
$P(xS)$		
Semilla 1 $x= 0.5\%$ ret	32.29	1.3
semilla 2 $x= 1.0\%$ ret	6.51	0.58
Semilla 3 $x= 1.5\%$ ret	3.65	0.15

Para los IPN's:

		T (Kg/cm ²)	%E
IPN 1	P(xS)/P(ABu) x= 0.5% ret	63.42	4.11
IPN 2	x= 1.0% ret	14.15	2.19
IPN 3	x= 1.5% ret	7.58	0.31

En las figuras 4.5 y 4.6 se presentan gráficamente los resultados de T y %E para los sistemas estudiados. Es importante hacer notar la influencia tan marcada que ejerce una variación tan pequeña de reticulante, sobre las propiedades mecánicas tanto de las semillas como de los IPN's obtenidos.

En el PS con 0.5% de DVB la resistencia al esfuerzo de Tensión aumenta considerablemente respecto al homopolímero de estireno, la reticulación ejerce un efecto favorable hasta este porcentaje pero excediendo este punto, las propiedades decrecen drásticamente.

El doble grupo vinilo del DVB une cada molécula lineal de poliestireno aumentando el número de enlaces, provocando una mayor resistencia a la acción de fuerzas externas, pero sobrepasando cierto límite el material se vuelve frágil y quebradizo.

De los resultados obtenidos en los polímeros interpenetrados, se observa que la interpenetración ejerce un efecto positivo en general, sobre sus correspondientes semillas.

Respecto al grado de reticulación de las semillas, igualmente se observa que el IPN obtenido con la semilla reticulada al menor porcentaje (0.5% de DVB) es el que presenta las mejores propiedades mecánicas. Si la densidad de reticulación en la semilla aumenta, las propiedades comienzan a decrecer.

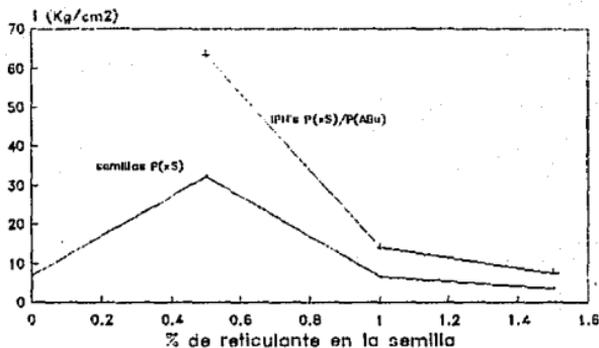


Fig. 4.4 Resistencia máxima a la tensión (I) tanto para las semillas como para sus respectivos interpenetrados.

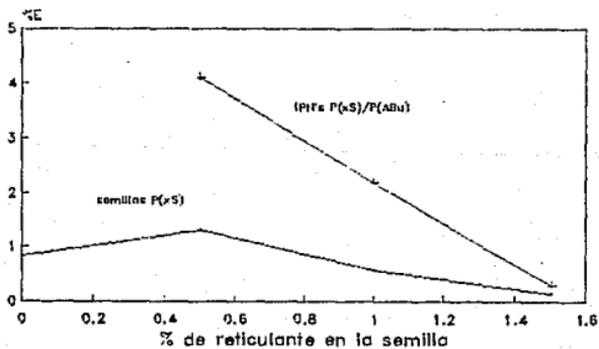
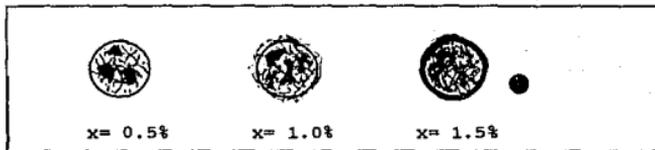


Fig. 4.5 Porcentaje de elongación (%E) para las semillas y sus respectivos PIFE

4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Los estudios de M.E.T. revelan lo siguiente:

IPN's $P(xS)/P(ABu)$

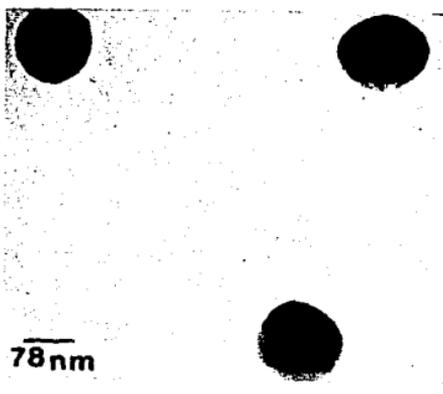


Con la semilla de menor grado de reticulación se favorece la formación estructural de un IPN, distinguiéndose en este nivel, la formación de microdominios de fase. A mayor reticulante en las semillas, se aprecia una distribución bimodal de partículas, consistente en partículas de $P(xS)$ con capa de $P(ABu)$ las grandes y partículas nuevas de homo- $P(ABu)$ las pequeñas.

De acuerdo a las observaciones efectuadas al microscopio, se aprecia que las semillas obtenidas presentan un buen grado de uniformidad, obteniéndose partículas homogéneas con características óptimas para ser utilizadas en polímeros interpenetrados.

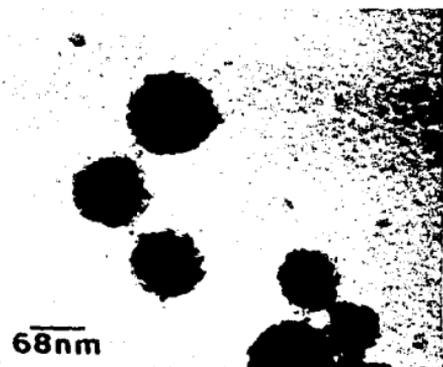
En las fotografías obtenidas para los IPN's se notan aspectos interesantes:

Cuando la densidad de reticulación en la semilla es mínima, se favorece la interpenetración, es decir, se obtienen partículas más o menos uniformes en tamaño y se aprecia la formación de microdominios interpartícula, lo cual reafirma los resultados reportados en diámetro de partícula y propiedades mecánicas.

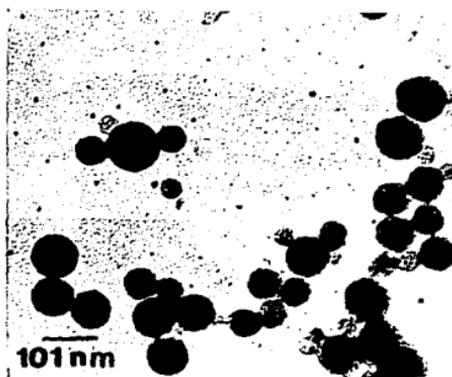


PN's P(xS)/P(ABu):

x= 0.5%



x= 1.0%



x= 1.5%

Sin embargo a porcentajes mayores de reticulación, se empieza a formar una capa externa sobre las partículas originales además de que el ABu que ya no penetra fácilmente en la primera red, se mantiene como exceso y polimeriza fuera formando nuevas partículas de homopolímero.

Lo anterior nos llevó a buscar la manera de optimizar la formación de las redes interpenetradas.

Tomando en cuenta la hidrofiliidad de los monómeros en cuestión (estireno y acrilato de butilo) y sabiendo que el de mayor afinidad al medio acuoso es el ABu, se explica que este tienda más a pertenecer en la superficie de las partículas de PS, que a difundirse hacia el interior de éstas. Se efectuaron algunas reacciones invirtiendo la secuencia de polimerización, es decir interpenetrando estireno sobre una semilla de poliacrilato de butilo, y se pudo comprobar (por MET) que en las partículas del IPN desaparece la capa externa y se favorece la formación de microdominios interpartícula que probablemente sean de poliestireno. Se plantea este como un nuevo esquema de trabajo.

V. CONCLUSIONES

Se obtuvo un copolímero en emulsión con las características deseables para servir como semilla en una reacción posterior de interpenetración.

Se lograron importantes mejoras en las propiedades mecánicas al reticular poliestireno y más aún al interpenetrarlo con acrilato de butilo.

Tanto para las semillas, como para los IPN's la proporción óptima de reticulante resultó ser la menor (0.5% DVB), ya que excediéndose de este límite las propiedades mecánicas decrecen considerablemente.

Estructuralmente hablando, la formación de IPN's también se vió favorecida al utilizar un porcentaje bajo de reticulación en la semilla (0.5% DVB).

Dada la hidrofiliidad de los dos polímeros involucrados (PS y PABu), es de esperarse que en los IPN's de sistemas invertidos se logre una mayor interpenetración.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Guillot J.
Polimerización Heterogénea. Avances Recientes.
(Apuntes) 1986.
2. Silverstein M. S. , Talmon Y. and Narkis M.
Polymer, 20, 416-124 (1989).
3. Paul D. R. and Sperling L. H.
Multicomponent Polymer Materials, J. Am. Chem. Soc. . (1986).
4. Silverstein M. S. and Narkis M.
Journal of Applied Polymer Science, 33, 2529-2547 (1987).
5. Silverstein M. S. and Narkis M.
Polymer Engineering and Science, 29, (9), (1989).
6. Mark H.F., Bikales N. M., Gaylord N.N.
Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
Vols. 3, 4 5 y 8 , John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1987).
7. Rodríguez F.
Principios de Sistemas de Polímeros.
2a. ed. El Manual Moderno, México, D. F. (1982).
8. Cruz E.A.
Polimerización en Emulsión.
Div. Est. Posg. Fac. Quím. UNAM (Apuntes), (1986).
9. Odian G.
Principles of Polymerization.
2nd. Edition, John Wiley and Sons, Inc. N. Y. (1981).

10. Guamán G. M.
El Mecanismo de las Reacciones de Polimerización.
Madrid, 1959.
11. Blackley.
Emulsion Polymerization.
Applied Science Publishers LTD.
12. Gardon J. L.
J. Polym. Sci., (Part A-19, 6, (1968).
13. Brandrup J. and Immergut E. H.
Polymer Handbook.
Second Edition, John Wiley & Sons. New York (1975).
14. Smith W. V. and Ewart R. H.
J. Chem. Phys., 16, (1948).
15. Cruz E. A., Guzmán C., Ríos L.
Estudio Cinético de la Copolimerización en Emulsión del S-MMA.
Reporte interno.
Fac. de Química UNAM.
16. Harkins W. D.
J. Chem. Phys., 13, (1945).
17. Gardon J. L.
J. Polymer Sci., 2, (1971).
18. Piirma I., Ed.,
Emulsion Polymerization.
Academic Press, Inc., N. Y. (1982).
19. Kobayashi M.
J. Appl. Polym. Sci., (Part II) 9 35, (1988).

20. Smith W. V. and Ewart R. H.
J. Chem. Phys., 15, (6) (1948).
21. Eliseeva V. I.
Emulsion Polymerization and its Application in Industry.
Consultants Bureau Ed. (1976).
22. Rosas M. A.
Caracterización del Terpolímero (St), (MMA), (ABu). 1. RMN-H',
2. Análisis térmico, 3. GPC.
Tesis Lic. F. Q. UNAM.
23. Fitch R. M. and Tsai H.
Polymer Colloids.
Pergamon, N. Y. (1971).
24. Hansen F. K. et Uggelstadt J.
J. Polym. Sci., 16, (1953).
25. Yeliseva V. I. et Zuikov A. V.
A. C. S. Chem. Ser., 24, (62) (1976).
26. Uggelstadt J., Hansen F. K. et Lange S.
Makromol. Chem., 175, (1974).
27. Nomura M., Harada M. Eguchi W. et Nagata S.
A. C. S. Chem. Ser., 24, 102, (1976).
28. Billmeyer F. W.
Ciencia de los Polímeros.
Ed. Reverté, Barcelona (1978).
29. Shaw D. J.
Química de Superficies y Coloides.
Alhambra, 2a. Ed. Barcelona, (1977).

30. Sperling L. H.
Interpenetrating Polymer Network and Related Materials.
Plenum Press. New York and London
31. Manson J. A. and Sperling L. H.
Polymer Blend and Composites.
A Division of Plenum Publishing Corporation.
(1976) Plenum Press, N. Y.
32. Narkis, M.
Multi-Phase Polymeric Systems.
Curso Fac. Quím. UNAM. (1990).
33. Roldán A. y Diego H.
Síntesis de Poliéstireno Reticulado: Síntesis, Estructura y
Propiedades.
Tesis Lic. Fac. Quím. UNAM, (1989).
34. Windholz, M. (ed.)
The Merck Index.
10th. Edition Merck & Co. N. Y. (1983).
35. Aldrich. Fine Chemicals.
Aldrich Chemical U. S. A. Company, Inc. (1986).
36. Zbigniew, D. J.
Naturaleza y Propiedades de los Materiales para Ingeniería.
2a. ed.; Interamericana, México, D. F. (1979).
37. Lawrence E. Nielsen.
Mechanical Properties of Polymers and Composites.
Vol 1 y 2. Marcel Dekker Inc. New York, (1974).

38. Trejo J. A.
Propiedades de Polímeros Funcionalizados del Sistema Estireno-Acrilato de Butilo- Acido Metacrilico.
Tesis Lic. Fac. Quím. UNAM (1991).
39. A.S.T.M. ed. Annual Book of ASTM Standards.
D-1708-84 p.82.86, N. Y. (1984).
40. Velázquez R.
Estudio de la Microestructura de Látex Estructurados Obtenidos por el Método de Polimerización en Emulsión Mediante M.E.T Convencional.
Tesis Lic. Fac. Quím. UNAM (1990).