



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

00347
5
3ej.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE
POLIMEROS NO CONTRACTILES VIA SEPARACION
DE FASES UTILIZANDO MONOMEROS ACRILICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)

P R E S E N T A

Q. RODRIGO RAFAEL VELAZQUEZ CASTILLO

MEXICO D. F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

259657



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA.

A mi madre, que siempre me ha fomentado el deseo de superación y con su cariño y ejemplo ha sido fuente de inspiración y guía.

A mi esposa Ginita, que con su amor, comprensión y ternura, en todo momento me impulsa y apoya para lograr mis metas.

A mi hermano, por su apoyo constante y por su ayuda y presencia en los momentos más importantes de mi vida.

AGRADECIMIENTOS.

Es mi deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas : A los Doctores Ricardo Vera G., Luis Felipe del Castillo D., José Reyes G., Octavio Manero B. y Dmitri Likhatchev L., por su ayuda paciencia y comentarios de gran interés que contribuyeron al mejoramiento del presente trabajo de tesis. Al Dr. Lauro Bucio G. por su colaboración, sugerencias y ayuda incondicional en todo momento, que facilitó en gran medida a la realización del trabajo. Al Dr. Eric Rivera M. por su ayuda y apoyo durante la realización de mis estudios de maestría.

Un agradecimiento muy especial para el Dr. Victor M. Castaño M., que dirigió esta tesis, ofreciendo su apoyo, conocimientos y experiencia siempre con la gentileza, simpatía, entusiasmo y calidad humana que le caracterizan.

También agradezco a las siguientes personas por su cooperación para llevar a cabo este trabajo: al Fís. Roberto Hernández, la M. en C. Jacquelin Cañetas y el Sr. Edgar Méndez por su asistencia técnica; a Fabián Sánchez y Raxiel Yañes por su ayuda en la parte experimental.

Agradezco a las siguientes instituciones por su ayuda para la realización de mis estudios y del trabajo de tesis : Al CONACyT y al programa SUPERA por su apoyo económico, al Instituto de Física de la U.N.A.M y al Centro de Microscopía de la Universidad de Guadalajara por las facilidades para llevar a cabo todo el trabajo técnico y experimental.

INDICE

Capitulo 1 : La Polimerización.	1
1.1 El problema de la contractibilidad.	1
1.2 Métodos para evaluar la contractibilidad.	3
1.3 Métodos para contrarrestar la contractibilidad.	6
1.4 Polimerización eténica por radicales libres	8
1.5 Descomposición promovida de peróxidos.	14
1.6 Inhibición y retardado.	16
1.6.1 Cinética de la polimerización con inhibición.	19
Capitulo 2 : Técnicas de análisis.	21
2.1 Dilatometría.	21
2.1.1 Técnicas experimentales.	24
2.1.2 Estándares.	31
2.2 Microscopía electrónica.	32
2.2.1 Interacción electrones-materia.	36
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido.	45
2.2.2.1 Contraste de imagen.	47
2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión.	49
2.2.2.1 Imagen y contraste en el MET.	51
2.3 Propiedades mecánicas.	54
2.3.1 Prueba de tensión.	58
2.3.1.1 Preparación de muestras y condiciones de operación.	59
2.3.2 Prueba de compresión.	60
2.3.2.1 Preparación de muestras y condiciones de operación.	61
Capitulo 3 : Método experimental.	62
3.1 Síntesis de los materiales.	62
3.2 Caracterización de los materiales.	76

3.2.1 Pruebas de solubilidad.	76
3.2.2 Determinación de la contractibilidad por medio de dilatometría.	77
3.2.3 Observación de la morfología de las fases de diferente composición química.	83
3.2.3.1 Observaciones a través de microscopía electrónica de barrido.	83
3.2.3.2 Observaciones a través de microscopía electrónica de transmisión.	84
3.2.4 Determinación de las pruebas mecánicas de tensión.	86
3.2.5 Estudios con análisis térmico diferencial.	88
Capítulo 4 : Resultados y discusión.	89
4.1 Análisis de resultados.	89
4.1.1 Resultados de la síntesis de los materiales.	89
4.2 Resultados de la caracterización de los materiales.	90
4.2.1 Resultados de las pruebas de solubilidad.	90
4.2.2 Valores obtenidos de la dilatometría.	90
4.2.3 Resultados de la observación de la morfología de las fases de diferente composición química.	104
4.2.3.1 Imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido.	104
4.2.3.2 Imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión.	120
4.2.4 Resultados de las propiedades mecánicas (tensión).	126
4.2.5 Resultados del análisis térmico diferencial.	131
4.2 Conclusiones.	137
Bibliografía.	139

INTRODUCCIÓN :

La contractibilidad es una propiedad inherente de los polímeros. Esta se produce durante la reacción de polimerización en la que se convierten uniones secundarias (puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, etc.) entre moléculas de monómero a uniones primarias (enlaces covalentes) en las cadenas macromoleculares con distancias interatómicas más pequeñas. La contractibilidad en la polimerización produce en varios tipos de polímeros, un pobre control dimensional en el moldeo y una mala apariencia superficial en los objetos; y si el polímero contiene algún material de refuerzo mecánico, éste puede quedar al descubierto, lo que hace necesario emplear costosos procesos para mejorar su apariencia. Se producen grietas y huecos especialmente en la sección transversal de los objetos, creación de depresiones muy notables en la mayoría de los casos, produciendo tensiones internas en el material lo que provoca un decaimiento en las propiedades mecánicas del mismo.

En general, la contracción en la polimerización puede ser desde un 10 hasta un 20 % del volumen; en el caso de los acrilatos y metacrilatos puede llegar a ser de alrededor de un 25 %. Se han probado varios métodos para contrarrestar y controlar el volumen de contracción, algunos de ellos tan simples como adicionar cargas al material durante la reacción de curado, como limaduras de metales, polvo cerámico ó arcillas, donde el volumen de estas cargas compensará a la contracción.

Otro método más elaborado es la polimerización de apertura de anillo, en el cual se emplean monómeros de molécula compleja, como estructuras cíclicas ó espiromonómeros. Pero es muy limitado el número de monómeros de este tipo, además de costosos.

El método más empleado hasta ahora en la industria de los plásticos es el uso de aditivos de bajo perfil (ABP). Este consiste en el uso de una resina poliéster no saturada, como la formada por el anhídrido maleico y el propileno glicol; a esta resina se le adiciona un monómero capaz de producir un polímero termoplástico, por ejemplo estireno, y se hace una segunda reacción para formar un material que contiene cadenas entrecruzadas.

En ocasiones, en vez del monómero (estireno) se agrega su correspondiente polímero a la mezcla del anhídrido maleico y el propileno glicol, esto produce la formación de microgrietas o microporos en el material y su volumen contrarresta al volumen de contracción, claro está, con un sacrificio importante en las propiedades mecánicas.

Un método más reciente propuesto por Liu y Armeniades, consiste en la polimerización rápida de un sistema acrílico, que cuando reacciona de este modo sufre una separación de fases y forma microdominios con diferente composición química, sin formar grietas o poros. Esta separación de microfases está asociada con una reducción del volumen de contracción y por otra parte, minimiza el

decaimiento de las propiedades mecánicas con respecto al que se tiene en métodos más tradicionales para el control de la contractibilidad.

Por último cabe mencionar, que hay casos en los que los polímeros se obtienen en forma de pellets, lentejuelas u otras formas, para posteriormente ser procesados y moldeados. Con ello, la contractibilidad debida a la reacción de polimerización ya no es relevante. Estos no son los casos de interés para la presente investigación, los casos que nos ocupan son aquellos donde la polimerización se lleva a cabo para formar directamente el producto final, sin procesos posteriores a la reacción, por ejemplo la formación de un cemento dental ó un material compuesto de polímero dentro de una cerámica.

OBJETIVOS.

Por lo anteriormente comentado, los objetivos del presente trabajo de tesis son :

- 1) Obtener polímeros con contractibilidad controlada empleando monómeros de metil metacrilato y trietilen glicol dimetacrilato, tendiendo a un valor de cero volumen de contracción.
- 2) Que los materiales sintetizados tengan un bajo decaimiento en las propiedades mecánicas de tensión con respecto a las que presentan los polímeros sintetizados con la misma formulación y sin ningún control de la contracción, y de ser posible, igualar ó superar tales propiedades.
- 3) Controlar el tamaño y distribución de las microfases de composición, lo que beneficiará en la apariencia final del polímero.

CAPITULO 1

LA POLIMERIZACION.

1.1 EL PROBLEMA DE LA CONTRACTIBILIDAD.

Uno de los problemas con el que nos enfrentamos al realizar la síntesis de un material macromolecular es el menor volumen que presenta el polímero con respecto al del correspondiente monómeros. Los polímeros son invariablemente más densos que sus monómeros¹; a esta reducción de volumen se le denomina "la *contracción en la polimerización ó contractibilidad*".

Durante la reacción de polimerización suceden varios cambios de volumen², como se puede observar en la figura 1. Primeramente se tiene el volumen que ocupan los monómeros a la temperatura en que se lleva a cabo la reacción de polimerización (volumen inicial); después el sistema experimenta una expansión térmica debida a un incremento de la temperatura que se presenta por causa de que dicha reacción es exotérmica. Posteriormente, cuando el sistema reaccionante ha liberado la mayor parte de su energía de reacción, comienza a sufrir una reducción de temperatura y por ello, una reducción de volumen. A esta reducción térmica de volumen, se le une la reducción de volumen debida a la contracción por la polimerización. Al final de la reacción, el sistema continua enfriándose y contrayéndose, al final del enfriamiento se puede estimar la contractibilidad final que experimentó el sistema.

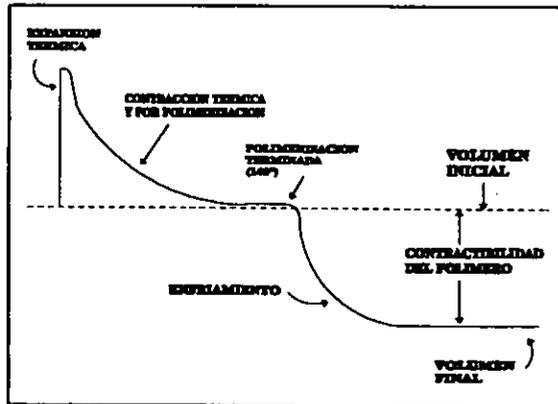


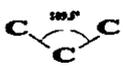
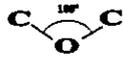
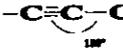
Fig.1. Contractibilidad observada en una resina convencional durante la reacción de polimerización, medida por dilatometría.

La contractibilidad es una propiedad inherente de los polímeros. Se origina durante la formación de las cadenas poliméricas, ya que en ese instante, las uniones secundarias (interacciones de Van der Wals, puentes de hidrógeno, etc) entre las moléculas de monómeros se sustituyen por enlaces primarios (enlaces covalentes) con longitudes interatómicas más cortas. En la Tabla 1 se pueden observar las dimensiones y energías típicas de enlaces secundarios de hidrógeno y posteriormente en la Tabla 2 se observan esas dimensiones para enlaces covalentes entre diferentes átomos¹.

TABLA 1. ENLACES DE HIDROGENO

Enlace	Longitud típica del Enlace, Å	Energía típica del enlace, Kcal/mol
O-H---O	2.7	3 a 6
O-H---N	2.8	
N-H---O	2.9	4
N-N---N	3.1	3 a 5
O-H---Cl	3.1	
N-H---F	2.8	
N-H---Cl	3.2	
F-H---F	2.4	7
C-H---O	3.0	3 a 6

TABLA 2. ENLACES COVALENTES

Enlaces	Longitud típica del enlace, Å	Energía típica promedio de enlace Kcal/mol	Algunos ángulos típicos de enlace
C-C	1.54	83	
C=C	1.34	147	
C-C (trip.)	1.20	194	
C-H	1.09	99	
C-O	1.43	84	
C=O	1.23	171	
C-N	1.47	70	
C=N	1.27	147	
C-N (trip)	1.16	213	
C-Si	1.87	69	
Si-O	1.64	88	
C-S	1.81	62	
C=S	1.71	114	
C-Cl	1.77	79	

De los datos de las tablas anteriores se puede ver que aunque la transformación del doble enlace $-C=C-$ al enlace $-C-C-$ produce mayor separación interatómica, la transformación de uniones secundarias a uniones covalentes origina una reducción considerable de la distancia entre átomos.

La importancia de la contractibilidad en los polímeros estriba en que causa varios problemas de los cuales destacan :

- 1) Una pobre apariencia superficial de los objetos moldeados. Si el polímero contiene algún material de refuerzo mecánico, éste puede quedar al descubierto, lo que hace necesario emplear procesos costosos para mejorar su aspecto; o bien, que muy difícilmente se emplee como un objeto de alto acabado.
- 2) La producción de grietas y huecos especialmente en la sección transversal del objeto.
- 3) Hundimiento de partes moldeadas y una incapacidad de reproducir la forma de los moldes con un estrecho margen de error dimensional.
- 4) Creación de depresiones notables en la mayoría de los casos, produciendo tensiones internas en el material obtenido³.

1.2 METODOS PARA EVALUAR LA CONTRACTIBILIDAD.

La mayoría de los métodos para evaluar la contractibilidad se basan en el cambio de volumen, densidad o volumen específico que experimenta el material después de la polimerización. Si se tiene un método con el cual se pueda determinar cualquiera de estas propiedades con buena precisión, resulta útil para la evaluación de la contractibilidad.

Uno de los métodos para evaluar la contractibilidad consiste en el uso de dilatómetros (ver capítulo 2). Los dilatómetros, como el mostrado en la figura 2, convencionalmente se utilizan para hacer medidas cinéticas de las reacciones de polimerización. Estas medidas se basan en el hecho de que al llevarse a cabo la polimerización ocurre la disminución de volumen; el aumento de densidad es suficiente, aún en soluciones diluidas (de 1 a 5%) para que se pueda medir continuamente el volumen del sistema y, por lo tanto, la magnitud de la reacción.

Se puede emplear el dilatómetro con el fin de evaluar el volumen de contracción. Para este fin es necesario un diseño especial del aparato que permita obtener datos más precisos del volumen de contracción. Un ejemplo es el dilatómetro empleado por Snow y Armistead⁴, con el cual se puede realizar medidas de volúmenes específicos de monómeros y polímeros; además, se pueden obtener sus correspondientes coeficientes de expansión térmica.

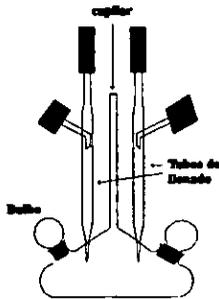


Fig. 2 Dilatómetro del tipo que se utiliza para seguir la cinética de reacción.

de la variación del volumen durante la reacción y obtener el cambio neto de volumen al final de la reacción de polimerización. Este tipo de dilatómetro se muestra en la figura 3.

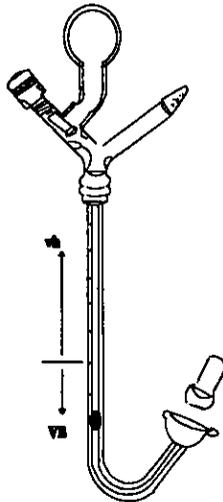


Fig. 3 Dilatómetro diseñado para determinar la contractibilidad. Ver cap. 3 para detalles de diseño.

Otro dilatómetro muy útil para determinar el volumen de contracción, es el dilatómetro de gas (picnómetro) el cual llena la cámara de muestra con un gas (frecuentemente Argón) antes y después de colocada la muestra y la diferencia proporciona el volumen de la muestra; este cambio de volumen se puede monitorear durante una reacción química, por ejemplo, la de polimerización.

En general para los polímeros, la contracción en la polimerización puede ser desde un 10 hasta un 20 %¹. En la Tabla 3 se enlistan porcentajes de contracción para el caso de algunos monómeros acrílicos.

TABLA 3. PORCENTAJES DE CONTRACCION DE MONOMEROS ACRILICOS.

MONOMERO	% Contracción Calculado*	Medido
Acrilatos		
Metil	24.8	
Etil	20.6	
Butil	15.7	
2-Etilhexil	10.8	
Metacrilatos		
Metil	21.1	21.2, 20.6
Etil	18.0	17.8, 18.4
Butil	14.1	14.3, 15.5
Isobutil	14.0	12.9, 15.2
Dodecíl	7.8	
Octadecíl	5.8	
Dimetilaminoetil	13.4	

*Calculado en base a la ecuación :

$$\% \text{Contractibilidad} = \frac{K D_m}{P.M. \text{Monómero}} 100$$

Donde K = constante = 22.5

D_m = Densidad del monómero.

P.M. Monómero = peso molecular del monómero.

1.3 METODOS PARA CONTRARRESTAR LA CONTRACTIBILIDAD

Se han probado varios métodos para contrarrestar el volumen de contracción. Algunos de ellos tan simples como adicionar cargas al polímero durante la reacción de curado, que pueden ser limaduras de metales, polvo cerámico, ó arcillas (por ejemplo Motmorillonita^{5,6 y 7}), sílica, carbonato de calcio, etc. El volumen de esta cargas compensa la disminución de volumen de la contracción. Algunos otros métodos de mayor complejidad utilizan la polimerización de apertura de anillo a volumen constante⁸ con monómeros de estructura molecular compleja, como los espiromonómeros, los cuales se estiran al polimerizar y contrarrestan la contractibilidad. Claro está que la variedad de monómeros de este tipo es muy poca, además de costosa.

Otro método utilizado consiste en sintetizar un homopolímero, el cual posteriormente se disuelve en su propio monómero. A esta mezcla se le conoce como jarabe de polimerización o "Casting Syrup". Este jarabe de polimerización se hace reaccionar y se obtiene un polímero con una contracción menor que la que tendría si se hubiese polimerizado directamente. Se puede controlar la contracción aumentando la concentración del polímero en el monómero, con la correspondiente desventaja del incremento en viscosidad que hace al jarabe más complejo de manipular; además, implica que el polímero debe ser soluble en el monómero.

Un caso de jarabe de polimerización con especial interés, es el que forma el metil metacrilato y su correspondiente polímero, el cual puede considerarse como un caso especial de polimerización en solución. Sin embargo, el comportamiento del sistema es tal que es mejor considerarlo como un sistema polímero-monómero por separado. Este sistema representa un novedosa extensión del efecto Trommsdorff. Se puede mencionar que una explicación de este efecto se basa en la teoría que en sistemas de alta viscosidad se reduce la probabilidad de que sucedan reacciones de terminación debido a la pobre difusión de los radicales; consecuentemente, un polímero terminado puede aún contener radicales activos y así, cuando se adiciona más monómero la reacción de polimerización puede continuar.

El sistema de polimerización monómero-polímero parece ser efectivo sólo si ambos, el monómero y el polímero contienen metacrilatos. La

polimerización de un monómero de acrilato en presencia de un polímero de metacrilato comúnmente no se produce a temperatura ambiente ya que es necesaria una mayor energía de activación. La compatibilidad y la solubilidad entre el monómero y el polímero puede ser un factor; sin embargo, agentes de entrecruzamiento como el etilen glicol dimetacrilato, plastificantes, cargas o algunos pigmentos, pueden contribuir a que se favorezca la reacción.

Un tipo especial de metacrilatos con aplicación en odontología se preparan de tal forma que cantidades pequeñas de peróxido de benzoílo quedan atrapadas en el interior de pequeñas esferas poliméricas, las cuales a su vez, están suspendidas en el monómero. Para controlar la velocidad de polimerización en el sistema, se utiliza un acelerador que se adiciona a la mezcla de reacción. Estos aceleradores pueden ser aminas aromáticas terciarias como la N,N dimetil p-toluidina y la N,N dimetil 2,6-dimetil anilina, esta última además permite obtener un material libre de coloración. El uso de aminas aromáticas terciarias de alto peso molecular como aceleradores está aún en una etapa de exploración. Un mecanismo químico probable de como participa el acelerador en la reacción se analizará más adelante.

Un método más que se emplea para tratar de contrarrestar el volumen de contracción, consiste en el uso de agentes entrecruzantes para la polimerización, obteniéndose redes poliméricas rígidas o redes interpenetradas, las cuales son menos factibles de contraerse. Se puede controlar en cierta medida el volumen de contracción por medio de una mayor cantidad de agente entrecruzante, con el inconveniente de tener un polímero frágil, rígido y poco ó nada soluble.

1.4 POLIMERIZACION ETENICA POR RADICALES LIBRES.

Las reacciones de polimerización se clasifican en dos tipos, las polimerizaciones por condensación y las polimerizaciones en cadena. En la presente sección se analizará únicamente la polimerización en cadena, en ella se emplean monómeros insaturados. Por ello a este tipo de polimerización también se le denomina a menudo "vinílica", "olefínica" o de "adición", pero estos términos son más restrictivos⁸.

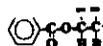
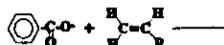
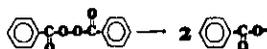
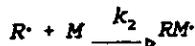
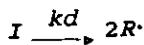
De todos los procesos de polimerización, los eténicos llevados a cabo por radicales libres son comercialmente los más importantes y científicamente los más estudiados⁹, además de tener una cinética típica de polimerización en cadena; por estas razones los polímeros y copolímeros de alto peso molecular obtenidos por este proceso son de gran utilidad y además pueden ser preparados a partir de una amplia variedad de monómeros. También este método permite obtener polímeros con mejores propiedades finales, en comparación con los obtenidos por otros métodos de polimerización. De aquí que la polimerización eténica por radicales libres brinde una opción conveniente para polímeros con una amplia gama de propiedades.

En general, las polimerizaciones eténicas son algunas de las más accesibles para la investigación científica, ya que se requieren técnicas más sencillas que en otros tipos de polimerizaciones, como por ejemplo las iónicas que presentan efectos de los contraiones y requieren tazas de co-catalizadores, lo cual es esencial en las polimerizaciones catiónicas.

El estudio sistemático de las reacciones de polimerización eténicas data de mediados de la década de los 30's cuando la naturaleza de las reacciones en cadena de algunas polimerizaciones fué identificada, encontrándose que los intermediarios activos eran los radicales libres¹⁰.

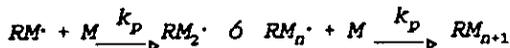
En la polimerización eténica por radicales libres, los monómeros no contienen grupos muy reactivos y necesitan de especies para promover la reacción. Estas especies activas se obtienen a partir de compuestos llamados iniciadores. Algunas veces, el iniciador puede ser el mismo monómero, como en la polimerización térmica, en donde la temperatura causa que el monómero forme los radicales libres.

En general, se puede encontrar tres etapas esenciales en la reacción de polimerización eténica por radicales libres. La primera de estas etapas es la de iniciación, en ella se generan los centros activos de crecimiento que pueden ser radicales libres (que son los más importantes para nuestro análisis en particular), iones carbonio ó carbanio. Esta etapa se representa por las reacciones siguientes:

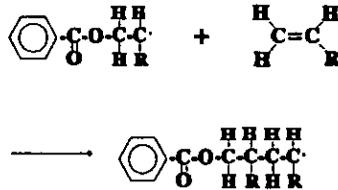


En la primera reacción, el iniciador I se disocia para generar (en el caso de máxima eficiencia) 2 radicales libres $R\cdot$. La segunda reacción ocurre cuando el radical libre se aproxima a una molécula de monómero y se adiciona al doble enlace, uniéndose a dicha molécula y quedando activo un radical libre en la molécula del monómero. Puede observarse en las reacciones anteriores, que se tomo como ejemplo para el iniciador el peróxido de benzóilo y un monómero eténico.

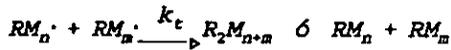
La siguiente etapa de la polimerización es la propagación, en ella las moléculas de monómero se unen secuencialmente al centro activo de crecimiento provocando el aumento del peso molecular de la cadena polimérica :



La cadena en crecimiento puede en ocasiones reaccionar con otras especies como solvente (si es que está presente), polímero, monómero o un agente especial agregado a propósito (agente de transferencia). Estas reacciones se denominan de transferencia y se caracterizan por detener el crecimiento de las cadenas poliméricas, pero no así la reacción de polimerización. Aunque los centros activos que estaban originalmente sobre las cadenas crecientes se eliminan, la reacción continua ya que en la especie reaccionante se origina un nuevo centro de crecimiento.



En la última etapa de la reacción de polimerización, la terminación los centros activos se aniquilan de varias maneras: por recombinación o acoplamiento que es la reacción entre dos centros activos para producir una sola cadenas polimérica de alto peso molecular; la desproporción, en la que uno de los centros de crecimiento reacciona con un átomo de hidrógeno proveniente de la última unidad monómerica adicionada de otra cadena en crecimiento, lo cual origina dos cadenas poliméricas terminadas, teniendo una de ellas un doble enlace.



La cinética de la reacción de polimerización en cadena la tenemos como sigue. En la reacción de iniciación, se obtiene la velocidad de disociación V_d

$$V_d = -\frac{d[I]}{dt} = 2f k_d [I]$$

donde el número 2 es por la creación radicales en par y "f" es la eficiencia del iniciador para la producción de los mismos. La velocidad de reacción del radical con el monómero es

$$V_2 = k_2 [R \cdot] [M]$$

La velocidad de iniciación $V_i = V_d + V_2$. De estas velocidades V_d es la más lenta y es la que limita la etapa de iniciación. Una vez formados los radicales estos reaccionan rápidamente con las moléculas de monómero y por ello se puede hacer una aproximación

despreciando V_2 y así tener $V_i = V_d$

La velocidad de la reacción de propagación es

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p [RM_n \cdot] [M]$$

y para la terminación, ya sea por recombinación o desproporción, se tiene en general

$$V_t = k_t [RM_n \cdot] [RM_m \cdot]$$

La velocidad de la reacción de polimerización R_p es la suma de las velocidades de las reacciones que consumen monómero $R_p = V_2 + V_p$. Usando el mismo argumento para V_2 y tomando la reacción que más monómero consume, se puede aproximar $R_p = V_p$. Para eliminar la concentración del radical en crecimiento en la ecuación de V_p , es necesario suponer un "estado estacionario" en donde se supone una concentración constante de radicales en crecimiento durante la reacción. Esto es equivalente a decir que las velocidades de creación y de aniquilación de los radicales en crecimiento es similar, $V_i = V_t = 2k_t [M \cdot]^2$, despejando tenemos

$$[M \cdot] = \left(\frac{V_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

y así llegamos a

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{V_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

De esta ecuación podemos ver la dependencia de primer orden que tiene R_p con la concentración de monómero y la dependencia del orden de un medio con V_i . Para tener el doble de la velocidad de polimerización se necesita una V_i cuatro veces mayor.

Si retomamos la reacción de producción de radicales libres donde $V_i = V_d$ y la sustituimos en la ecuación de R_p , llegamos a

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

Donde se ve una dependencia de la velocidad de polimerización del orden de un medio con la concentración de iniciador. De igual modo, podemos suponer que para tener el doble de R_p es necesario tener una concentración de iniciador cuatro veces mayor lo cual es fácil de lograr. Pero si tenemos una alta concentración de iniciador se favorecerá la reacción de centros de crecimiento con los radicales primarios



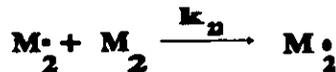
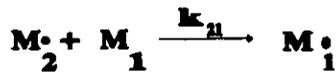
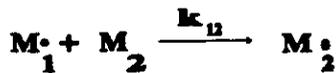
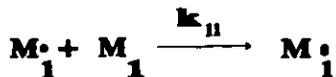
lo cual modificará la velocidad de polimerización dando

$$R_p = \frac{k_p k_i [M]^2}{k_{tp}}$$

donde se aprecia que R_p se vuelve independiente de la concentración de iniciador, pero sigue dependiendo de V_i por medio de k_i , ahora en relación de primer orden.

Todo lo anterior nos permite concluir que si deseamos una R_p alta, hay que incrementar en gran escala V_i , por lo que es necesario buscar mecanismos de producción de radicales primarios más rápidos y efectivos. El efecto de la temperatura y el ya mencionado efecto gel o Trommsdorff, no ayudan demasiado a lograr una reacción más rápida, pero pueden tenerse en cuenta.

Si se tienen dos monómeros en la composición, se presenta una copolimerización. En esta reacción se adicionan a la cadena en crecimiento ambos tipos de monómero, representados por M_1 y M_2 . En la etapa de propagación se pueden tener algunas cadenas en crecimiento terminadas con $M_1 \bullet$ y otras con $M_2 \bullet$, y así tener las siguientes reacciones



En la primera y última reacciones se tiene que los respectivos radicales en crecimiento, adicionan su mismo tipo de monómero. A estas reacciones se les denomina de "homopropagación". Para la segunda y tercera reacciones se tiene que los radicales adicionan el otro tipo de monómero, denominándose como reacciones de "propagación cruzada". La factibilidad para que se presente alguna de estas reacciones en particular depende de las relaciones de reactividad de los monómeros y esto es el factor más importante para la composición final de la cadena polimérica.

Tomando las reacciones anteriores podemos definir las relaciones de reactividad como

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad y \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Las velocidades de desaparición de los monómeros están dadas por

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2^\bullet] [M_1]$$

y

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^\bullet] [M_2] + k_{22} [M_2^\bullet] [M_2]$$

dividiendo ambas ecuaciones se tiene la relación de velocidades en la que los dos monómeros entran al copolímero y definen su

composición, siendo

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1]}{k_{12}[M_1\cdot][M_2] + k_{22}[M_2\cdot][M_2]}$$

Para eliminar la concentración de los radicales en crecimiento, suponemos nuevamente un estado estacionario, donde estas concentraciones son constantes durante la propagación, lo que es similar a suponer que

$$k_{21}[M_2\cdot][M_1] = k_{12}[M_1\cdot][M_2]$$

combinando esta ecuación con la definición de las relaciones de reactividad llegamos finalmente a

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$

que es la ecuación de la copolimerización y nos da una aproximación de la composición que tendrá el copolímero.

1.5 DESCOMPOSICION PROMOVIDA DE PEROXIDOS.

Algunos compuestos que contienen uniones oxígeno-nitrogeno, tales como la N-nitrosoanilidas, son generadores de radicales libres de baja temperatura muy utiles. Un ejemplo de particular interés de este tipo de compuestos es el intermediario obtenido de la reacción de peróxidos con aminas terciarias.

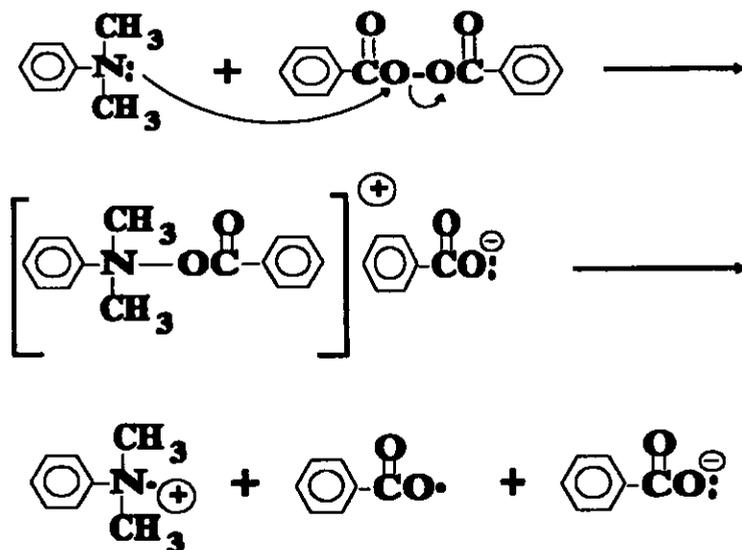
La producción de radicales libres por esta reacción amina-peróxido es mucho más rápida que la descomposición térmica del mismo peróxido, lo cual ayuda a tener una V_i más rápida y con ello un incremento en la velocidad de polimerización.

La N,N-dimetil anilina promueve la descomposición espontánea de peróxido de benzoilo, y esta combinación puede ser usada para iniciar reacciones de polimerización a bajas temperaturas. Por ejemplo, en presencia de una cantidad equimolecular de N,N-dimetil anilina y 0.01 M de peróxido de benzoilo, el tiempo de vida media de la reacción de polimerización es de 13 minutos a 20° C, comparado con el tiempo de vida media de 13 horas a 70° C que tiene la misma por medio de descomposición térmica pura.

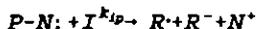
El mecanismo propuesto para esta reacción involucra la formación de un intermediario inestable de hidroxilamina cuaternaria, el cual rápidamente se descompone para formar un radical positivo amino y un radical neutro benzoilóxilo.

De un análisis de los polímeros para determinar cual es la especie que inicia la reacción de polimerización por radicales libres, se tiene que el radical benzoilóxilo es el que actúa principalmente, pero tiene una eficiencia menor del 25 %. El anión del benzoilóxilo puede iniciar la reacción de polimerización en monómeros acrílicos por un mecanismo aniónico. El destino del ión-radical amino aún es discutible.

Aminas primarias y secundarias también aceleran la descomposición del peróxido de benzoilo, pero generalmente lo hacen a través de un mecanismo de reacción iónico o una reacción de descomposición inducida y no una disociación promovida como la anteriormente señalada.



La cinética para esta reacción la podemos representar como sigue



$$k_{ip} = [P-N:] [I]$$

donde P-N: representa a la amina terciaria, R[·] al anión y N⁺ al catión de la amina. La velocidad k_{ip} es más rápida que la velocidad V_d del iniciador por efecto de la temperatura.

1.6 INHIBICION Y RETARDADO.

Inhibidores y retardadores son sustancias que cuando se adicionan la reacción de polimerización en muy bajas concentraciones producen una gran disminución en la velocidad de reacción. Los mecanismos responsables para este comportamiento son, la desactivación de los centros activos o disminución en la velocidad de generación de los mismos (inhibidores) y la interrupción de la propagación de cadenas (retardadores)¹¹.

La distinción entre inhibidores y retardadores es generalmente oscura en polimerización. Una sustancia siempre puede funcionar como inhibidor, retardador o ambos dependiendo de su concentración, así la distinción se convierte en materia de discusión. En términos de su comportamiento, la efectividad de la adición del inhibidor produce un paro en la polimerización. En cambio la adición de un retardador únicamente reduce la velocidad de reacción.

Inhibidores y retardadores ideales destruyen centros activos sin producir especies capaces de reiniciar o producir una reacción adicional con los radicales. Un radical libre estable no puede reiniciar la reacción de polimerización; o bien, producirla.

La diferencia entre inhibidores y retardadores es simplemente la efectividad y no el tipo de reacción. La figura 4 muestra estos efectos en la polimerización de estireno. La curva 1 muestra una polimerización normal, sin la presencia de inhibidores ni retardadores. En la curva 2 se ve que la polimerización es

completamente detenida por la benzoquinona, un inhibidor típico, el cual presenta un período de inducción o inhibición. Al final de este período, cuando el inhibidor a sido consumido por completo, la polimerización continúa con la misma velocidad como se muestra en la curva 1.

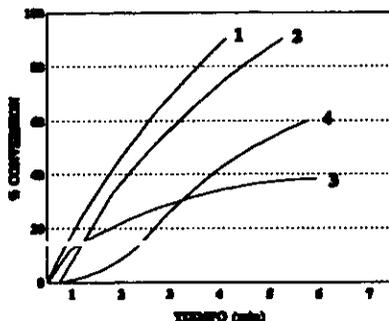


Fig. 4 Conversión en la reacción de polimerización, monómeros libres y en presencia de inhibidores y retardadores

Los retardadores reducen la velocidad de polimerización sin que se presente el efecto de inducción, esto se observa en la curva 3. En el caso de los retardadores, estos actúan durante todo el curso de la reacción. El comportamiento del nitrobeneno, un retardador, es más complejo. Como se observa en la curva 4, inicialmente se comporta como inhibidor pero se convierte en un retardador después de terminar el período de inhibición. Este comportamiento no es común que se presente.

Hay varios tipos de compuestos que pueden actuar como inhibidores o retardadores. El tipo más común de inhibidores son las moléculas que reaccionan con los radicales de cadenas para producir radicales de baja reactividad, pudiendo ser de dos tipos:

Quinonas. Son un tipo muy especial de cetonas alfa-beta insaturadas, son dicetonas cíclicas de estructura que se pueden convertir por reducción en Hidroquinonas, cuya característica es su doble grupo -OH.

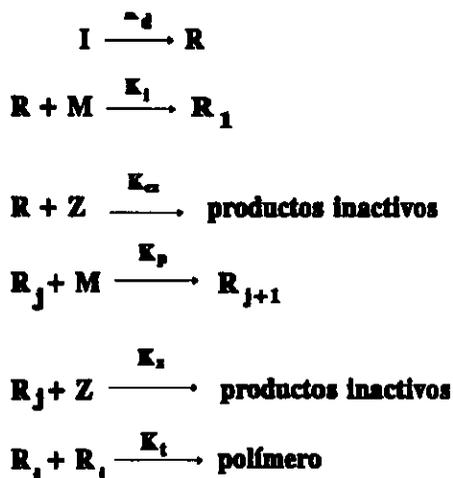
Fenólicas. Son compuestos de formula general Ar-OH (Ar = fenilo, fenilo sustituido o algunos de los demás grupos arilo). Los fenoles difieren de los alcoholes por tener el grupo hidróxido directamente unido al anillo aromático.

1.6.1 Cinética de la polimerización con inhibición.

El comportamiento cinético ideal para inhibidores y retardadores es de interés ya que provee un método importante para la determinación de velocidades de iniciación en reacciones de polimerización.

Se mencionó que la diferencia entre inhibición y retardado es el grado y no el tipo de reacción. Sin embargo hay casos en los cuales la reacción puede ser especialmente referida a la inhibición, por lo que debemos considerar su cinética en detalle.

Considerando el siguiente esquema de reacción :



Este esquema representa la situación donde el inhibidor Z puede reaccionar con los radicales primarios R, derivados del iniciador o con los radicales en propagación R_j para dar productos completamente incapaces de continuar la reacción. En la ausencia de inhibidor, el esquema se reduce a un simple esquema de polimerizaciones por radicales libres. Al aplicar la suposición del estado estacionario en ausencia de inhibidor, la velocidad de

polimerización esta dada por :

$$V_o = - \left(\frac{dM}{dt} \right) = K_p [M] [R_T] = \left(\frac{K_p}{K_t^{1/2}} \right) [M] (R_t)^{1/2}$$

en donde R_T es la concentración total de los radicales en propagación en el estado estacionario y R_t es la velocidad de iniciación no inhibida.

Suponiendo que Z no interfiere en la velocidad de formación de radicales primarios y considerando que las velocidades de cambio de V_o o que las concentraciones de radicales no son grandes, la cinética del estado estacionario es aplicable, tanto para radicales primarios como para radicales en propagación, se tiene que :

$$\frac{dR}{dt} = R_t - K_{cz} [Z] [R] - K_i [M] [R] = 0$$

$$\frac{dR_T}{dt} = K_i [M] [R] - K_z [Z] [R_T] - K_t [R_T]^2 = 0$$

De ahí tenemos que :

$$R = \frac{R_t}{K_{cz} [Z] + K_i [M]}$$

y la velocidad de formación de radicales en propagación en la presencia de inhibidor es :

$$R_c = K_i [M] [R]$$

y sustituyendo tenemos :

$$R_c = R_t \left\{ \frac{1 - K_{cz} [Z]}{K_{cz} [Z] + K_i [M]} \right\}$$

En condiciones donde $K_{cz} [Z] \gg K_i [M]$, R_c será muy pequeña comparada con R_t e incluso podría llegar a ser cero. Por otro lado, cuando R_a es muy pequeña pero Z finita se disputará los radicales en propagación con el monómero en cada etapa de crecimiento. En ambos casos la reacción reduce la concentración total de radicales en propagación en estado estacionario, por debajo de la que normalmente existe en una polimerización. Si $K_{cz} [Z] \gg K_i [M]$, entonces es probable que $K_t [Z] \gg K_p [M]$ y como consecuencia las cadenas serán terminadas en las etapas tempranas al crecimiento, las velocidades y el grado de polimerización serán bajos. En estas condiciones es casi inevitable que todos los radicales sean agotados por el inhibidor por lo que la terminación normal bimolecular estará ausente.

CAPITULO 2

TECNICAS DE ANALISIS.

2.1 DILATOMETRIA.

La dilatometría se encarga de medir y estudiar los cambios dimensionales de los materiales. En el caso de los polímeros, los cambios dimensionales pueden ocurrir a causa de una gran variedad de estímulos, de donde destacamos la temperatura, absorción de fluidos, esfuerzo mecánico y reacciones químicas. El estudio de cambios dimensionales es de gran importancia técnica para aplicaciones de polímeros en ingeniería y en proceso, pero la dilatometría también se usa para estudiar fenómenos físicos y químicos asociados con cambios dimensionales, tales como fundido, cristalización, vitrificación, transiciones secundarias, reacciones de polimerización y reticulación, absorción de fluidos, formación de huecos y grietas durante deformación mecánica, etc. En la práctica se miden y se estudian los cambios lineales y volumétricos. Los cambios lineales son más útiles en situaciones en las cuales se puede garantizar que la forma de la pieza de prueba se mantiene sin cambio. La medida de cambios lineales en sistemas con un comportamiento fluido no tiene sentido, en vez de ello se deben determinar cambios de volumen. Las técnicas experimentales difieren considerablemente dependiendo de si se medirán cambios dimensionales volumétricos o lineales. Es relativamente sencillo medir cambios dimensionales lineales.

En ciertas situaciones, el volumen de un material es una función de ciertas variables externas como la temperatura y la presión, y no depende de la historia de éstas variables en el material. En estos casos el material está en un estado de equilibrio y su volumen puede ser expresado por una ecuación de estado, la cual describe la dependencia del volumen con la temperatura y la presión. Existen varias ecuaciones tanto empíricas como teóricas, que describen polímeros fundidos, vítreos y cristalinos. Las más útiles son la ecuación empírica de Tait para polímeros fundidos y vítreos, la teórica de Simha y Somcynky, también para fundidos y vítreos y la de Simha y Jain para polímeros cristalinos.

Los únicos estados de equilibrio reales para polímeros son el estado fundido y el de solución, y aún sus cambios causados por reacciones de degradación o entrecruzamiento deben ser excluidos. El estado sólido en polímeros, ya sea vítreo o parcialmente cristalino, siempre muestra propiedades que dependen notablemente de su historia de formación, en particular de la presión y de la velocidad de enfriamiento a las cuales la transición del estado de equilibrio al estado sólido se llevó a cabo. Por ejemplo, un

polimero fundido puede ser recristalizado isotérmicamente por aplicación de presión. Sin embargo, el grado de cristalinidad, la morfología cristalina y por lo tanto su volumen específico, probablemente no sean los mismos para una muestra cristalizada bajo presión que para una muestra cristalizada por enfriamiento sin presión. Más notorio que el efecto de la presión es el efecto de la velocidad de enfriamiento en el grado de cristalinidad y por ende, de la densidad. Una dependencia similar puede ser observada al entrar en el estado vítreo del polímero. En particular, vidrios formados a presiones elevadas son más densos que aquellos formados sin presión y a velocidades de enfriamiento comparables. No obstante, una vez que se a formado una muestra sólida en particular, ya sea por cristalización o formación vítreo, esta puede efectivamente estar en un estado de cuasi-equilibrio, es decir, sus propiedades, incluyendo el volumen, pueden depender solamente de la presión y la temperatura y no del tiempo o de la trayectoria tomada para llegar al estado sólido por completo. Naturalmente, la asignación del término cuasi-equilibrio al estado sólido de los polímeros es adecuado para especificar el grado de sensibilidad usado para decidir si las propiedades son dependientes del tiempo o la trayectoria.

El comportamiento típico del volumen específico de los polímeros que sufren una transición de un estado sólido de cuasi-equilibrio a un estado de equilibrio como polímero fundido se muestra en la figura 1. Las gráficas muestran el calentamiento de una serie de muestras idénticas desde un estado sólido dado hasta un material fundido a diferentes valores de presión. La figura 1 (a) representa el comportamiento de un polímero vítreo. En la temperatura de transición vítreo no hay cambio de volumen, pero hay un cambio en la pendiente de la curva de volumen contra temperatura. La temperatura de transición vítreo se incrementa con el aumento de presión, en general de 0.3 a 0.6 °C/MPa (2×10^{-3} a 4×10^{-3} °C/psi). Esta dependencia con la presión es lo suficientemente alta para jugar un papel importante en las operaciones de moldeo por inyección, en donde las presiones pueden ser tan altas como 200 a 300 MPa (29000 a 43500 psi).

El comportamiento de un polímero típico parcialmente cristalino se muestra en la figura 1 (b). La suposición de un cuasi-equilibrio para la primera muestra implica que la muestra no cristaliza más durante el ciclo de calentamiento, es decir, se supone que la muestra ya a alcanzado su máximo grado de cristalinidad cuando las medidas comenzaron a la temperatura más baja. La región correspondiente al material fundido es claramente indicada por un gran cambio de volumen. Idealmente, el material fundido implica un salto discontinuo de volumen (transición termodinámica de primer orden), el cual casi nunca se observa en polímeros. La transición de fundido se ensancha por una variedad de razones, pero cambios de volumen en gran porcentaje son observados sobre intervalos de temperatura relativamente pequeños en cualquier momento que ocurre la transición de fundido (entre las líneas A y $T_m(P)$ en la figura 1 (b)).

El final de la región de transición a cada temperatura es llamado el punto de fusión $T_m(P)$ de la muestra. La T_m se incrementa con la presión. Ha sido medida una dependencia del punto de fusión con la presión de 0.2 a 0.95 °C/MPa, una dependencia similar con la presión se ha encontrado para el punto de inicio de la cristalización, cuando se enfría un material fundido.

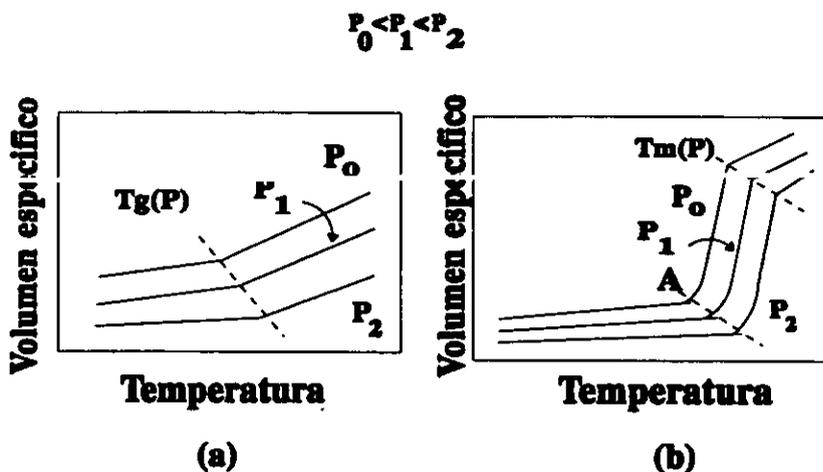


Fig.1 Representación esquemática de la dependencia del volumen específico con la temperatura a través de a) la región de transición vítrea, y b) la región del punto de fusión a diferentes presiones para experimentos de calentamiento isobárico.

En el equilibrio, o al menos en situaciones de cuasi-equilibrio, es común expresar ciertas propiedades de la ecuación de estado en forma de derivadas. El volumen puede expresarse por una función $V(P,T)$, el coeficiente de expansión térmica del volumen β se define como

$$\beta(P,T) \equiv \frac{1}{V(P,T)} \left[\frac{\delta V(P,T)}{\delta T} \right],$$

La mayor parte de los valores que se encuentran en los manuales están referidos a presión atmosférica. Sin embargo, la dependencia del coeficiente de expansión térmica del volumen con la presión puede ser muy grande y juega un papel importante en operaciones de proceso. El coeficiente de expansión del volumen es también una función de la temperatura, pero en un intervalo limitado de temperatura de 50 a 100 °C se le puede considerar constante. Valores típicos a presión atmosférica son de 1×10^{-4} a $3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ para el estado sólido y 4×10^{-4} a $13 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ para el material

fundido; la expansión térmica decrece con el incremento de presión. Para cambios reversibles con la temperatura en una dimensión lineal L de un sólido rígido en cuasi-equilibrio, un coeficiente de expansión lineal térmica μ se define como

$$\mu(P,T) \equiv \frac{1}{L(P,T)} \left[\frac{\delta L(P,T)}{\delta T} \right]_P,$$

Para sólidos isotrópicos $\beta = 3\mu$. Varios artículos hechos de polímero no son isotrópicos. Se pueden tener propiedades anisotrópicas, por ejemplo, al tensar películas o fibras. En el caso de polímeros sólidos anisotrópicos, el coeficiente de expansión puede carecer de importancia, puesto que frecuentemente los cambios dimensionales no son reversibles. Sin embargo, si la expansión es reversible, se pueden definir y medir tres coeficientes principales en tres direcciones perpendiculares en el sólido. Estas direcciones comúnmente coinciden con alguna dirección de simetría del objeto o con direcciones de simetría que se involucren con el proceso. La suma de los tres coeficientes principales de expansión lineal es igual al coeficiente de expansión volumétrico. La simetría del problema frecuentemente permite mayores simplificaciones. Por ejemplo, en fibras, todas las direcciones perpendiculares al eje de la misma se espera sean equivalentes, y esto podría describir la expansión térmica de una fibra por dos coeficientes independientes de expansión lineal, uno paralelo al eje de la fibra (μ_t) y otro perpendicular a él (μ_l). Para este caso $2\mu_t + \mu_l = \beta$.

La compresibilidad isotérmica $K(P,T)$, una función de la presión y la temperatura, describe los cambios relativos de volumen con la presión

$$K(P,T) \equiv - \frac{1}{V(P,T)} \left[\frac{\delta V(P,T)}{\delta P} \right]_T$$

La compresibilidad se incrementa exponencialmente con la temperatura y decrece con la presión. Valores típicos de compresibilidad a presión atmosférica son de 1×10^{-4} a $3 \times 10^{-4}/\text{MPa}$ para polímeros sólidos y de 3×10^{-4} a $25 \times 10^{-4}/\text{MPa}$ para polímeros fundidos.

2.1.1 Técnicas Experimentales.

Dilatometría lineal.

Los cambios dimensionales lineales sólo se pueden medir en sólidos

rígidos, lo que es una limitante para polímeros, tales como polímeros sólidos vítreos o semicristalinos; el equipo debe incluir controles de temperatura (fig. 2). Polímeros típicos muestran coeficientes de expansión lineal térmica de 0.3×10^{-4} a $1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ en el estado sólido cercano a la temperatura ambiente (aproximadamente 10 veces más que un metal). Gran precisión y resolución son requeridos en las medidas de cambios de longitud. Para coeficientes de expansión de orden de magnitud como el antes mencionado, se utiliza exclusivamente un transductor diferencial de variable lineal; este consiste de un núcleo magnético en un arreglo de bobinas eléctricas. El núcleo se une a la muestra, frecuentemente a través de una varilla, usando pesos pequeños (fig. 2) o resortes para mantener una fuerza de contacto constante. La bobina se mantiene en una posición fija. La electrónica asociada con el transductor, transforma el movimiento relativo coaxial de la bobina y el núcleo a una señal eléctrica proporcional, la cual es una medida del desplazamiento (expansión o contracción) de la muestra. Los transductores están disponibles de varios fabricantes y tienen sensibilidades tan grandes como $10 \text{ mV}/\mu\text{m}$ de desplazamiento. Los dilatómetros para medidas de cambios dimensionales lineales equipados con transductores, se venden por separado o como módulos termomecánicos de un sistema de análisis térmico.

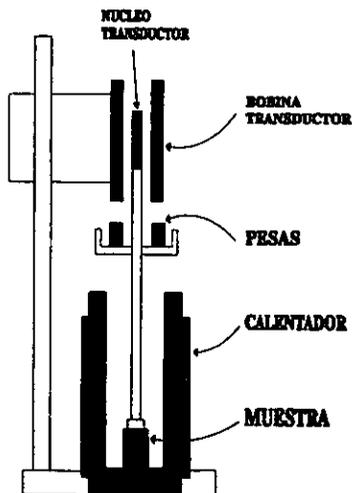


Fig. 2 Esquema de un dilatómetro para medida de cambios dimensionales lineales de sólidos rígidos.

Otros equipos incluyen cables eléctricos deslizantes, medidores capacitivos e indicadores mecánicos. Si se requiere una alta sensibilidad para las medidas de expansión lineal a bajas temperaturas (el coeficiente de expansión térmica decrece cuando la temperatura baja) o en materiales compuestos "composites", por ejemplo, puede usarse el más sensible de los transductores. Pero

el método a seleccionar es interferometría óptica.

Es esencial el equilibrio térmico, y debe mantenerse al mínimo una expansión térmica multidireccional (en partes del aparato pero no en la muestra), ya sea por baja expansión de los materiales de construcción o por una determinación de la expansión térmica multidireccional a través de una cuidadosa calibración. Es poco común utilizar a la presión como una variable de dilatometría lineal, pero puede ser incluida si es necesario.

Dilatometría de Volumen.

La expansión térmica de líquidos y de sólidos rígidos y no rígidos, se determina por dilatometría de volumen. Las muestras rígidas o semirígidas se sumergen en un fluido y se mide la expansión térmica combinada del fluido y la muestra. Los cambios de volumen de la muestra pueden ser calculados substrayendo los cambios del fluido, ya que sus propiedades de expansión térmica son conocidas.

Los cambios de volumen de la muestra, o de la muestra más el fluido, se convierten a desplazamientos lineales poniendo la muestra líquida o el fluido dentro de un capilar de precisión, (fig.3 (a)), encerrando la muestra en un cilindro con un pistón o con una terminal en forma de jeringa (fig. 3(b)), o encerrándolo en una celda con un fuelle como fondo flexible (fig.3(c)). La posición del fluido en el capilar o cilindro, o la posición del fuelle puede medirse utilizando técnicas de dilatometría lineal, tales como escalas, indicadores, transductores, técnicas ópticas, medidores capacitivos, etc.

La mayoría de las consideraciones de diseño mencionadas para dilatómetros lineales también se aplican para dilatómetros de volumen. Es esencial el equilibrio térmico dentro de la muestra y

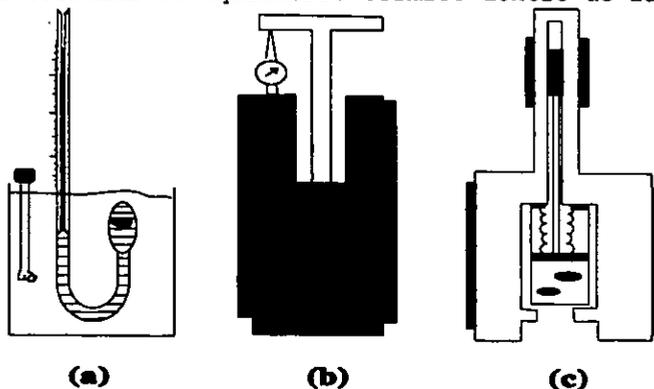


Fig. 3 Dilatómetros de volumen a) Simple de mercurio, b) De cilindro con pistón para dilatometría de presión de líquidos viscosos, c) De fuelle con fluido, útil para muestras líquidas y sólidas en un intervalo amplio de temperaturas y presión.

el fluido, y la expansión térmica multidireccional debe mantenerse al mínimo o debe calibrarse cuidadosamente con anterioridad. Los dispositivos para medir la longitud deben ser de suficiente sensibilidad para medir coeficientes de expansión térmica de volumen, o al menos ser capaz de distinguir cambios de volumen de un 10 a 15% asociados con cambios de fase de primer orden, por ejemplo, cristalización y fusión. El fluido no debe reaccionar químicamente con la muestra ni ser absorbido y su comportamiento de expansión térmica debe ser estudiado lo suficiente para permitir correcciones necesarias para ser empleado. Las pérdidas de fluido por evaporación se previenen utilizando un dilatómetro de fuelle que encierre completamente al fluido. En la dilatometría de polímeros, frecuentemente se utiliza mercurio como el mejor fluido. Como todos los fluidos, el mercurio se utiliza en un intervalo limitado de temperatura entre su punto de fusión a -39°C y su punto de ebullición a 356°C , el cual es adecuado para el estudio de polímeros.

En dilatometría a presión, los puntos de fusión y ebullición se incrementan con la presión y el intervalo de temperatura de uso del fluido también cambia. Otros líquidos como agua, alcoholes o fluidos de silicón pueden ser usados en situaciones especiales, pero la adaptación de un fluido en particular para una cierta medida debe siempre verificarse cuidadosamente. Si las medidas se extienden a altas temperaturas, deben eliminarse gases disueltos en el fluido y la muestra, ya que los gases tienen una expansividad térmica muy alta y compresibilidad. A presiones arriba de 10 MPa (1450 psi), la dilatometría a presión ofrece la ventaja que el volumen de cualquier gas aún presente después de la degasificación del fluido, la muestra y el dilatómetro está lo suficientemente comprimido para ser despreciable.

En su forma más simple, un dilatómetro de volumen consiste de un capilar unido al contenedor de la muestra, como se ve en la figura 3 (a). El tamaño del recipiente que contiene al fluido y a la muestra. El diámetro del capilar (de 0.5 a 1 mm) y la relación del volumen de la muestra con el volumen del fluido determinan la precisión y el intervalo de utilidad del aparato. La temperatura se controla por medio de un baño, sumergiendo en un líquido frío o caliente el dilatómetro con excepción del capilar; el nivel del líquido se obtiene de una escala unida al capilar o de un indicador. El cambio en la posición del fluido en el capilar multiplicado por el área de la sección transversal del mismo (calibrado anteriormente) da el cambio de volumen de la muestra y el fluido. Como en todos los experimentos de dilatometría de volumen, sólo se miden directamente cambios de volumen. Para convertir estos cambios de volumen a volúmenes actuales, el volumen de la muestra a una temperatura conveniente se debe determinar midiendo su volumen específico por alguna de las técnicas ya conocidas, por ejemplo, columna de gradiente de densidad, a temperatura ambiente. Medidas experimentales hechas con este tipo de aparatos son lentas, pero en principio pueden ser más precisas que las hechas con otros tipos de dilatómetros.

Precisiones de $0.0003 \text{ cm}^3/\text{g}$ han sido reportadas para ciertos dilatómetros en particular. Se han hecho intentos para convertir este tipo de dilatómetros a un dispositivo de grabación automático, utilizando varias técnicas automáticas para seguir la altura del fluido en el capilar. Se puede seguir el menisco del fluido por medio de una cuerda de piano utilizando un tornillo de precisión para mantener un contacto continuo con la parte superior del menisco de mercurio en el capilar, o con un sistema óptico montado en el tornillo de precisión. Los dilatómetros de vidrio pueden convertirse en dilatómetros de presión si se hacen encerrar en un recipiente de presión adecuado provisto de ventanas para observar el menisco o equiparlo con un sistema automático para seguirlo, como los mencionados anteriormente.

Este tipo general de dilatómetros se utilizan para el estudio de reacciones de polimerización, observando los cambios de volumen. Las reacciones de polimerización a menudo requieren de eliminar completamente el aire, de agitación, transferencia de calor para controlar los incrementos de temperatura en reacciones exotérmicas, y que se puedan manejar muestras que pueden cambiar de líquidos fluidos a sólidos. Para estudiar cinética de reacciones químicas por dilatometría, se necesita que la temperatura se controle en un intervalo de una centésima de grado, mientras que para otros propósitos es suficiente controlarla en décimas de grado.

Para polimerización en masa o en solución, es suficiente un dilatómetro simple, como el que aparece en la figura 3 (a), para reacciones de mezcla de fluidos que pueden moverse fácilmente en el capilar. Sin embargo, cuando el líquido se convierte en un semisólido, como ocurre en una reacción de polimerización, se debe emplear una técnica diferente. Por ejemplo; para seguir la reacción de curado de una resina epóxica, se usan dos dilatómetros por separado. El primero es un dilatómetro de capilar de vidrio, y el otro es un dilatómetro lineal equipado con un dispositivo indicador del desplazamiento. Para remover una muestra viscosa de un dilatómetro, se puede disolver la muestra o romper la parte de vidrio que la contiene. Es posible incluir a la muestra en una bolsa hecha de una película flexible y colocarla en el interior del mercurio. Se emplean dilatómetros con agitación para el estudio de polimerización en emulsión y de catálisis heterogénea.

Dilatómetros del tipo que se muestra en la figura 3 (b), son más adecuados para el estudio de polímeros fundidos y otras sustancias altamente viscosas. Se aplica una fuerza constante F sobre el pistón, y los cambios de volumen se calculan multiplicando el área transversal del pistón por su desplazamiento. La fuerza es lo suficientemente despreciable para aplicar presión a la muestra; También la expansión térmica multidireccional debe ser considerada cuidadosamente. El principal problema con este tipo de dilatómetros es el sellado en la parte final del pistón, ya que las fugas dan indicaciones erróneas de cambios de volumen y deben ser estrictamente excluidas. Sin embargo, la fricción del sello

del pistón debe ser lo suficientemente baja o constante para calcular la presión, con la fuerza aplicada y la sección transversal del pistón. A pesar de estos problemas, dilatómetros de este tipo bien diseñados son usados exitosamente, principalmente como dilatómetros de variación de presión para polímeros fundidos. Su aplicación para el estudio de polímeros en estado sólido no es recomendable. Medidas de la expansión térmica axial de una muestra sólida confinada lateralmente a un cilindro rígido, no permite obtener el coeficiente de expansión térmico lineal ni volumétrico, pero si una combinación de estas variables con las constantes elásticas de la muestra, la precisión depende del grado en que el sólido se ajuste en el interior del cilindro. La aplicación de una fuerza axial a la muestra sólida en esta geometría no permite la obtención de la compresibilidad como se definió anteriormente.

El dilatómetro de fuelle que se describe en la figura 3 (c), puede usarse directamente para muestras fluidas, por medio de la utilización de un fluido, se puede adaptar para su uso con muestras sólidas. Este tipo de dilatómetros se recomienda ampliamente para dilatometría a presión. Dilatómetros a presión basados en este principio y capases de operar arriba de los 450 °C y 200 MPa (29,000 psi) están disponibles comercialmente.

La mayoría de las consideraciones de diseño; es decir, control de la temperatura y expansión multidireccional, para un aparato de éste tipo, aplican para cualquier dilatómetro.

Los cambios de volumen de la muestra y el fluido, se calculan multiplicando el desplazamiento por el área transversal efectiva de los fuelles, los cuales deben ser calibrados previamente. Medidas estrictamente precisas del desplazamiento de los fuelles son de gran importancia, ya que el área transversal efectiva de los fuelles es comúnmente de 10 a 100 veces más grande que el área transversal de los capilares. Un fuelle frecuentemente puede tener un área de 1 cm² y desplazamientos de 10 µm, lo que corresponde a cambios de volumen de 10⁻³ cm³. Con muestras de 1 a 2 gramos, una incertidumbre en el desplazamiento del fuelle de 10 µm, corresponde a una incertidumbre del orden de 0.001 cm³/g en el volumen específico. La mayoría de los dilatómetros de este tipo tienen una precisión de este orden. Si se reduce el área transversal del fuelle se incrementa la precisión, pero la utilidad de fuelles más pequeños es limitada debido a que cambios de volumen de 15 a 20 % necesitan ser ajustados para un intervalo de temperatura grande que incluye transición como fusión y cristalización. En fuelles típicos, la deflexión es de alrededor de 2 mm para la expansión de la muestra; a ésta, debe agregarse la deflexión causada por la expansión del fluido, la cual puede fácilmente ser igual a la de la muestra. La necesidad de una gran deflexión total del fuelle, limita el diseño de los dilatómetros de este tipo y la mayoría de las propuestas de fuelles descritas en la literatura tienen aproximadamente parámetros de operación

usados en esta discusión.

Experimentos de dilatometría de variación de presión frecuentemente se realizan variando la temperatura o la presión, manteniendo constante otras variables. El modo de operación, isobárico o isotérmico, es importante para la interpretación de los resultados que involucran regiones de transición.

Dilatómetros de deformación.

Los dilatómetros de deformación miden cambios dimensionales en una muestra que se está deformando mecánicamente, normalmente en tensión. Con excepción de la pequeña región de tensión, los cambios de volumen asociados con deformaciones mecánicas son un reflejo de los cambios de estructura interna, es decir, formación de grietas, separaciones entre cargas y la matriz, y son usados primordialmente para adquirir un conocimiento de estos procesos. Esta técnica es especialmente valiosa para el estudio de mezclas poliméricas y polímeros con cargas. En sistemas con cargas, se pueden esperar cambios de volumen de bajo porcentaje antes de la ruptura del material.

El cambio de volumen de una muestra que sufre una deformación tensil se puede calcular de las medidas independientes de los cambios dimensionales lineales, tanto longitudinales como transversales. Esta técnica se usa ocasionalmente empleando extensómetros o grabadores fotográficos de la deformación; sin embargo, varios instrumentos han sido descritos que miden los cambios de volumen directamente durante la deformación. En una de las técnicas, una muestra es estirada en el interior de un líquido, y los cambios volumétricos se determinan observando el nivel del líquido en un capilar que está unido al contenedor de la muestra (Fig. 4 (a)). El cambio de volumen resultante de estirar la muestra con el pistón del probador tensil, es compensado introduciendo una varilla del mismo tamaño hacia la cámara mientras el pistón es retirado. Un descubrimiento reciente es el dilatómetro de gas. Una muestra se tensa en una cámara cerrada inundada con un gas. Una segunda cámara rellena de gas (cavidad de presión de referencia), separada de la cámara de muestra por un transductor diferencial de presión, se mantiene a volumen constante (fig. 4 (b)). Cuando la muestra cambia de volumen durante la tensión, cambia la presión diferencial entre las dos cámaras, la cual se usa para calcular el cambio de volumen. En este sistema, también se tiene que emplear un pistón de compensación para balancear los cambios de volumen causados por la tensión. Se deben evitar cambios diferenciales de temperatura entre las dos cámaras, que pueden ser causados por conversión de energía de calor de deformación a calor. Sin embargo, bajo una amplia variedad de condiciones se ha encontrado que puede considerarse que la tensión ocurre a temperatura constante. De ser necesario, pueden hacerse correcciones de cambios de temperatura diferencial, incluyendo un termómetro de respuesta rápida a cada lado de la celda del dilatómetro.

2.1.2 Estándares.

En el caso ideal, la dilatometría brinda una caracterización física real de un material, y por ello, la calidad y utilidad de los resultados obtenidos no están estrechamente limitados para una prueba estándar en particular. No obstante, los estándares de ASTM en dilatometría contienen mucha información útil para el diseño y

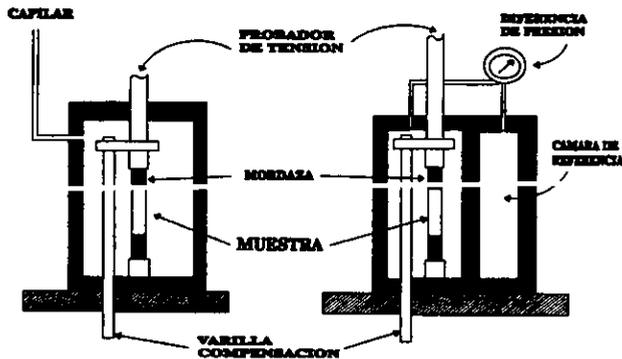


Fig. 4 Dilatómetros de deformación. A la izquierda (4a) relleno de líquido y a la derecha (4b) relleno de gas.

operación de diferentes dilatómetros. El método de prueba ASTM E 228, que no se limita para plásticos, relaciona las medidas de expansión lineal térmica de sólidos rígidos por métodos similares a los que se describieron de la figura 2.

ASTM E 289 también cubre expansión lineal de sólidos rígidos, pero emplea interferometría para medir cambios dimensionales y obtener una mayor precisión que la que se puede alcanzar con un medidor dial, transductores, etc. ASTM D 696 es específico para expansión lineal de plásticos. Un método especial, ASTM D 831, se conjunta con la aplicación de técnicas de análisis termomecánicos para medidas de expansión lineal. No hay diferencias entre éste método y el E 228 o D 696 excepto que se usa normalmente equipo comercial y que la temperatura se varía continuamente en vez de incrementarse por pasos, como a menudo se hace en dilatometría. Este modo de operación puede provocar variaciones de temperatura en la muestra, la cual es más severa entre más grande es la muestra, más alta es la velocidad de calentamiento, y entre más baja sea la difusividad térmica de la muestra.

Para obtener la mejor precisión del equipo, se deben considerar y controlar estos factores. Finalmente ASTM D 864 recomienda procedimientos para medir el coeficiente de expansión térmico de volumen en un dilatómetro de mercurio similar al de la figura 2a. Ningún estándar ASTM incluye presión como una variable.

2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA

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

$$R = \frac{0.61 \lambda}{\alpha}$$

donde alfa es el ángulo de desviación del haz respecto al eje óptico. En esta ecuación no se consideran las aberraciones.

Si se aceleran electrones a través de una diferencia de potencial, estos se desplazarán describiendo una longitud de onda según lo establece el principio De Broglie. La magnitud de esta longitud de onda depende del contenido energético de la diferencia de potencial utilizada, la cual se denomina voltaje de aceleración. Entre mayor es el voltaje de aceleración, menor es la longitud de onda. Lo anterior lo tenemos como sigue :

de De Broglie

$$p = \frac{E}{c} = \frac{hv}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

y tenemos un electrón con masa m_e y carga e y velocidad v , que adquiere momentum a través de un Voltaje de aceleración V . Por principio de conservación de energía

$$E_T = E_{pot} + E_{cin}$$

y como tenemos un electrón en movimiento

$$E_T = E_{cin} = eV = \frac{mv^2}{2}$$

y como

$$p = mv$$

$$eV = \frac{p^2}{2m}$$

$$p = \sqrt{2meV}$$

y así finalmente,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

donde V es el voltaje de aceleración.

De este modo podemos aplicar voltajes de aceleración tales que produzcan longitudes de onda pequeñas en los electrones y con ello, la resolución sea mejor.

Debido a que un microscopio electrónico utiliza electrones como fuente de iluminación, es necesario mencionar como obtenerlos. Existen cuatro mecanismos por los cuales se pueden extraer electrones de la superficie de un metal, en estos mecanismos es necesario vencer la función trabajo (E_w), que es la energía de interacción entre los electrones de la superficie y los núcleos atómicos del material. De la figura 5 tenemos que para poder sacar electrones del metal es necesaria una energía $E > E_f + E_w$, donde E_f es el nivel de fermi.

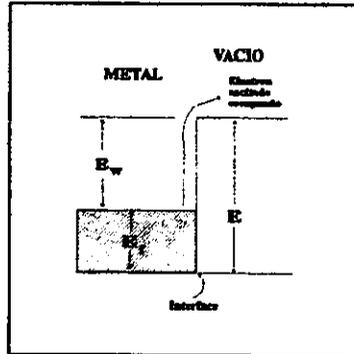


Fig. 5 Modelo de bandas para la emisión electrónica, donde se muestra el nivel de fermi y la función trabajo.

Los mecanismos de emisión de electrones son :

- 1) Emisión Termiónica : Un calentamiento a altas temperaturas en el material proporciona la energía a los electrones para vencer la función trabajo.
- 2) Emisión de Campo : Para este tipo de emisión, se coloca el material emisor en el interior de un campo eléctrico muy intenso, el cual saca los electrones de la superficie.
- 3) Emisión Secundaria : La incidencia de partículas aceleradas

como neutrones, protones ó electrones sobre un material, produce la emisión de electrones. La interacción inelástica entre las partículas aceleradas y los electrones del material, le proporciona a estos últimos la energía necesaria para abandonar la superficie del material.

4) Emisión Fotoeléctrica: Si se inciden fotones luminosos sobre la superficie de un metal, éste da como respuesta le emisión de electrones de su superficie. La energía que contienen los fotones excita a los electrones y los estimula a abandonar el metal en cuestión.

De los mecanismos de emisión de electrones antes mencionados, se utilizan para microscopía electrónica la emisión termoiónica y la de campo. En la emisión termoiónica, los electrones evaporados de la superficie tienen una distribución Fermi-Dirac. Frecuentemente el valor de E_w es más grande que el valor del producto $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. De ahí tenemos que $E - E_w \gg k_B T$ para los electrones liberados. La función de distribución tiene la forma

$$f_{(E)} = e^{-\frac{(E_w - E)}{k_B T}}$$

Si la energía E_1 es la energía de los electrones referida al nivel del vacío E , tenemos $E_n = E + E_1$, tenemos

$$f_{(E_n)} = e^{-\frac{E_w - E}{k_B T}} e^{-\frac{-E_n}{k_B T}} = e^{-\frac{-E_w}{k_B T}} e^{-\frac{-E_n}{k_B T}}$$

así, la distribución de E_n es semejante a la distribución de Boltzmann. Ahora podemos calcular la densidad de corriente de saturación del metal. Sea E el trabajo necesario para remover un electrón desde el nivel más bajo de conducción en el metal, hasta el infinito. Si el electrón se toma del nivel de Fermi, el trabajo es

$$E_w = E - E_f$$

La velocidad a la que los electrones en el metal en el intervalo de momentum p y $p + dp$ golpea una unidad de área de superficie es

$$v_x n(p) dp = \frac{\delta E}{\delta p_x} n(p) dp = n(p) \delta E \delta p_y \delta p_z$$

donde E es la energía cinética. $n(p)$ es el número de electrones por unidad de volumen de espacio fase y está dado en los términos de la función de distribución Fermi-Dirac

La carga del electrón multiplicada por la velocidad que tienen los electrones para golpear una unidad de superficie en $p_x^2/2m > E_w + E_f$

$$n(p) = \frac{2}{h^3} f$$

es la densidad de corriente de emisión j , si despreciamos efectos de reflexión se puede calcular como

$$j = \frac{2e}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{E_W + E_f}^{\infty} dp_y dp_z dE_n \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{E_n - E_f}{k_B T}\right)} + 1}$$

$$= 2k_B \frac{Te}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y dp_z \log(1 + e^{-\theta})$$

donde

$$\theta = \frac{E_W + \frac{(p_y^2 + p_z^2)}{2m}}{k_B T}$$

ordinariamente θ es mucho mayor que uno, por lo que si expandimos logarítmicamente y tomamos sólo el primer término, llegamos a

$$j = AT^2 e^{\left(\frac{-E_W}{k_B T}\right)}$$

que es la ecuación de Richardson-Dushman. donde

$$A = \frac{4\pi m e k_B^2}{h^3} = 120 \frac{A}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$$

La fuente de electrones de un microscopio electrónico se denomina "Cañon de electrones" y tiene que proveer una corriente en el haz lo suficientemente grande y estable. En emisión termoiónica se utiliza frecuentemente Tungsteno y en ocasiones LaB_6 . Al haz electrónico enfocado sobre la muestra se le llama "Spot size ó electron probe" (d_p) como se ve en la figura 6. Parte del éxito de la microscopía electrónica recae en la capacidad de poder enfocar el haz electrónico y lograr la menor sección transversal en el d_p , para lograrlo se utilizan bobinas electromagnéticas las cuales interactúan con los electrones desviando su trayectoria, de manera similar como la refracción lo hace en las lentes de vidrio con la luz, con la diferencia de que la bobina lo hace por la fuerza resultante de tener una carga eléctrica e en movimiento a través de un campo magnético B

$$F = -e \left(E + \frac{1}{c} v \times B \right)$$

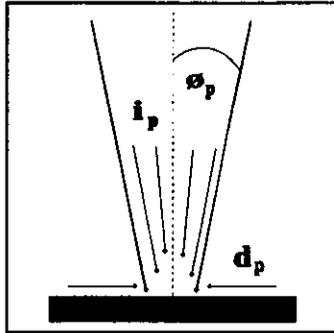


Fig.6 Diagrama mostrando el punto donde el haz electrónico toca la muestra mostrando los parámetros más importantes como spot size d_p , corriente del spot i_p y el ángulo de convergencia.

2.2.1 INTERACCION ELECTRONES-MATERIA.

Una de las diferencias más importantes que tiene la microscopía electrónica con respecto a su similar óptica, es la interacción que existe entre los electrones del haz primario y los átomos y electrones que componen a la muestra. La figura 7 simplifica los procesos de interacción que se originan.

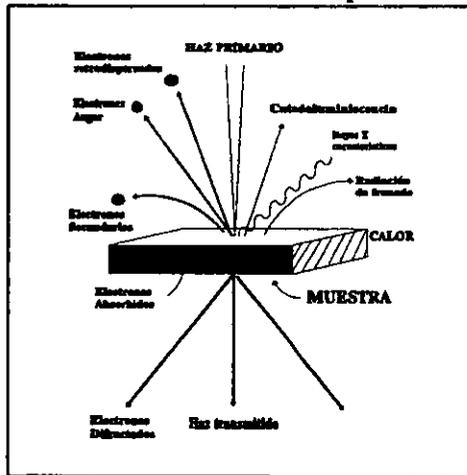


Fig. 7 Señales producto de la interacción entre electrones y la muestra.

La interacción producida se puede dividir en dos tipos:

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

1) **El haz transmitido**: son electrones primarios que prácticamente no encontraron interacción y que pasan más o menos fácilmente a través de la muestra.

2) **Electrones Difractados** : Son electrones que desviaron su trayectoria debido a su interacción con el arreglo estructural del sólido.

B) **Dispersión Inelástica** : El cambio de energía del haz primario dá lugar a los electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X característicos, radiación electromagnética, pares electrón-hoyo, fonones, plasmones, etc.

3) **Electrones Retrodispersados** : Son electrones primarios que sufren una colisión con un núcleo atómico y debido a la diferencia de masas, rebotan, llevando consigo una importante información del núcleo con el que interactuaron. Estos electrones tienen una energía cercana a la del haz primario.

4) **Electrones secundarios** : Son aquellos sacados de enlaces débiles que se encuentran en la banda de conducción con energías de 0 a 50 eV, son emitidos por la superficie del material debido a la incidencia de los electrones del haz primario.

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

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

7) **Radiación de frenado** : Es la emisión de rayos X producto de un frenado de electrones. La energía perdida por el haz durante la desaceleración es convertida en fotones de rayos X conocido como el efecto de "Bremsstrahlung" (radiación de rompimiento). Puesto que la pérdida de energía puede ser desde cero hasta la energía del haz, se forma un espectro de radiación anisotrópico, por lo que esta

radiación no tiene una longitud de onda específica.

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

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

10) Catodoluminiscencia : Se presenta en materiales como los aislantes y semiconductores. Los electrones del haz transmiten energía a los electrones de la capa de valencia del material promoviendo los al nivel de conducción generándose pares electrón-hueco. Posteriormente se recombinan los pares y se libera el exceso de energía emitiendo fotones de longitud de onda en la región del infrarrojo, visible y ultravioleta.

La dispersión elástica es más localizada que la dispersión inelástica y por lo tanto, la dispersión inelástica no contribuye mucho a las imágenes de alta resolución, pero si a los modos analíticos de espectroscopía por pérdida de energía.

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

No toda la muestra está interactuando con el haz al mismo tiempo, solo lo hará aquella región del sólido que esté recibiendo la emisión electrónica, y de ahí la importancia de definir un volumen de interacción. Un concepto importante para esta definición, es la sección transversal que nos indica la probabilidad de un que un evento de dispersión suceda.

$$Q_{cm^2} = \frac{\sigma}{\Omega} = \frac{N}{n_t - n_i}$$

Donde sigma = área

omega = ángulo sólido

N = número de eventos/ cm³

n_t = número de blancos/ cm³

n_i = número de partículas incidentes/ cm²

La sección transversal se puede pensar como la medida efectiva de

un átomo en una interacción dada. De aquí definimos a la trayectoria libre media como la distancia promedio que el electrón viaja entre eventos de dispersión

$$\lambda_{cm} = \frac{A}{N_0 \rho Q}$$

Donde A = peso atómico, N_0 = número de avogadro y rho = densidad.

La trayectoria libre media total es la suma de todos los eventos posibles de dispersión.

$$\lambda_{total} = \lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \dots$$

Un modelo de dispersión Coulombiano se muestra en la figura 8, donde "a" es el parámetro de impacto y β el ángulo de dispersión. En esta figura si "a" tiende a infinito entonces β decrece y por lo tanto $Q = Q_{(0)}$.

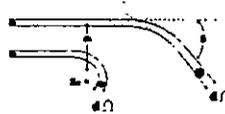


Fig. 8 Modelo Coulombiano de dispersión de un electrón por el núcleo y los electrones de la muestra.

El modelo ondulatorio de la dispersión se puede plantear como sigue: Lejos del núcleo, la onda total puede expresarse como la superposición de la onda plana

$$\psi = \psi_0 \exp(2\pi i k_0 z)$$

y la onda esférica

$$\psi_{sc} = \frac{\psi_0 f(\beta) \exp(2\pi i k r)}{r}$$

en este punto la densidad de corriente electrónica $j_0 = eNv$ debe considerarse. Donde Nv es el flujo de partículas por unidad de área

y unidad de tiempo. La corriente dispersada dI_{sc} cuando pasa por un elemento de área

$$dS = r^2 d\Omega$$

es:

$$dI_{sc} = j_{sc} r^2 d\Omega = j_o d\sigma$$

donde

$$j_{sc} = \frac{j_o}{r^2} \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

que nos dá :

$$j_{sc} = ev \frac{f_\beta^2}{r^2} \Psi_o^2 = j_o \frac{f_\beta^2}{r^2}$$

donde f_β es el factor de dispersión atómico. Entonces

$$dI_{sc} = j_{sc} r^2 d\Omega = j_o f_\beta^2 d\Omega$$

por lo tanto

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_\beta|^2$$

Suponiendo que n electrones inciden sobre una capa delgada del sólido por unidad de área y que el sólido tiene un espesor másico

$$dx \left(\frac{gm}{cm^2} \right) = \rho dz$$

por lo que habrá

$$N_s = N\rho dz$$

átomos, donde $N = N_o/A$ (el número de Avogadro/ peso atómico)

La dispersión se dará cuando los electrones golpeen la fracción de área y sean dispersados dentro del volumen

$$d\Omega = 2\pi \sin\beta d\beta$$

entonces

$$f = N_e d\sigma = \frac{N_o \rho dz d\sigma}{A} = \frac{dn}{n} = -N \frac{d\sigma}{d\Omega} dx d\Omega$$

y de ahí

$$Q_p = \int_a^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin\beta d\beta$$

donde la sección transversal elástica es :

$$Q_{elastica} = \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin\beta d\beta$$

Y $Q_{total} = Q_{elastica} + Q_{inelastica}$

entonces $dn/n = -N Q_{total} dx$ que integrando nos dá

$$\ln n = -N Q_{total} x + \ln n_o$$

por lo tanto

$$n = n_o \exp(-N Q_{total} x) = n_o \exp\left(-\frac{x}{x_t}\right)$$

donde

$$x_t = \rho \Delta_t = \frac{1}{N Q_{total}}$$

es la trayectoria libre media.

En la dispersión elástica la dirección de la velocidad de los electrones se modifica pero no así su magnitud, y por ello la longitud de onda y la energía cinética se conservan

$$E = \frac{m_e v^2}{2}$$

El cambio de energía $E_o - E_i < 1$ eV, donde $E_o = 100$ KeV, produciendo un ángulo de dispersión de aproximadamente 5° . La sección transversal para la dispersión elástica está dada por el modelo de Rutherford

$$Q_{(eventos/e(atomos/cm^2))\phi_o} = (1.62 \times 10^{-20}) \left(\frac{Z^2}{E^2}\right) \cot^2\left(\frac{\phi_o}{2}\right)$$

donde Q es la probabilidad de el evento de dispersión exceda en ángulo θ , Z es el número atómico y E es la energía del electrón en keV. De aquí que la trayectoria libre media para la dispersión elástica se incrementa cuando disminuye Z y aumenta E. Cuando los electrones golpean un material de un cierto espesor y compuesto de diferentes elementos, la dispersión elástica es más probable que se produzca en los componentes con Z grande para bajas energías del haz primario.

El cambio de energía en la dispersión inelástica se puede denominar pérdida de energía continua. Esta pérdida por unidad de distancia recorrida en el sólido es :

$$\frac{dE}{dx} \left(\frac{keV}{cm} \right) = (-2\pi e^4 N_o) \left(\frac{Z\rho}{AE_m} \right) \ln \left(1.166 \frac{E_m}{J} \right)$$

donde e = carga del electrón.

N_o = número de Avogadro.

Z = número atómico.

A = peso atómico.

E_m = energía electrónica media (keV).

J = potencial medio de ionización.

J es la pérdida de energía promedio por interacción considerando todo los procesos por pérdida de energía

$$J = (9.76Z + 58.0Z^{-0.19}) \times 10^{-3} keV$$

dE/dx es muy adecuada para determinar la cantidad de energía pérdida por el haz electrónico cuando atravieza la muestra.

Un concepto importante en la aproximación de pérdida de energía continua es el poder de frenado electrónico

$$S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{dE}{dx} \right) \propto \frac{Z}{A} \ln \left(\frac{C}{f_z} \right)$$

donde C = constante

puesto que J aumenta cuando Z aumenta. La dispersión elástica se favorece para elementos de número atómico grande mientras que la inelástica para elementos de número atómico pequeño.

Ahora si podemos definir el volumen de interacción como la región sobre la cual el haz electrónico interactúa con el sólido, cambia de energía y produce todas las formas de radiación secundaria. Su forma puede ser interpretada en términos de las características de dispersión elástica e inelástica.

El volumen de interacción depende del número atómico ya que Q es

proporcional a Z^2 , por lo tanto el volumen de interacción disminuye cuando Z aumenta. Para Z grandes el haz tiende a desviarse inmediatamente de la trayectoria a diferencia de Z pequeñas. El volumen de interacción también depende de la energía del haz ya que Q es proporcional a E^2 . También el volumen depende del ángulo de incidencia del haz electrónico con respecto a la normal de la superficie de la muestra, a valores de ángulos tendientes a 90° la radiación secundaria puede escapar del interior del sólido.

La distancia que viaja el electrón en el sólido se llama rango electrónico, y se define por medio de la ecuación de Bethe para dE/dx y se calcula

$$R_{\mu m} = \int_{E_0}^{\circ} \frac{dx}{dE} dE$$

Se puede incluir la densidad de la muestra por medio del rango másico

$$R\rho \left(\frac{gI}{cm^2} \right) = \int_{E_0}^{\circ} \frac{dx}{dE} \rho dE = \int_{E_0}^{\circ} \frac{dx}{S}$$

donde S es el poder de frenado. Por lo tanto, R es proporcional a

$$\int \frac{E}{\log(kE)} dE$$

lo anterior significa que R aumenta cuando E aumenta y Z disminuye.

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

En esta sección nos limitaremos a la revisión en detalle de las técnicas de microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, que son las que se utilizaron en el diseño experimental del presente trabajo.

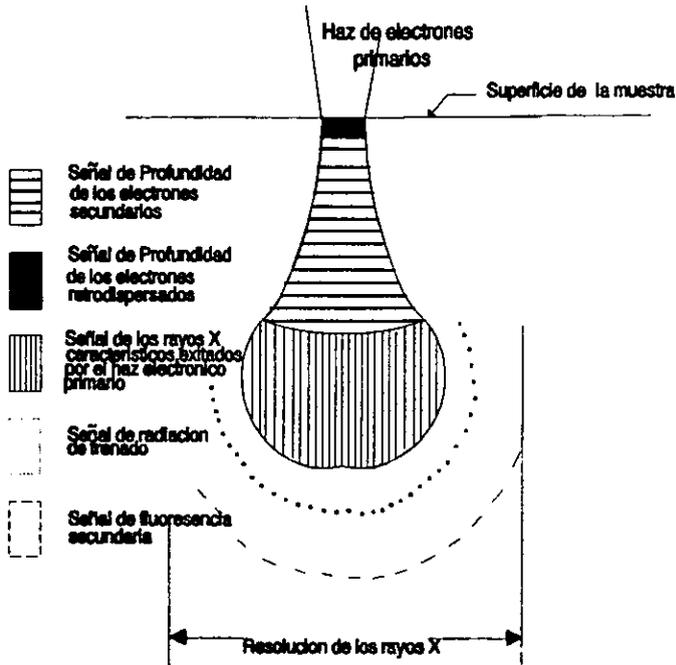


Figura 9 Forma típica del volumen de interacción del haz electrónico con el sólido. Se muestra las profundidades desde las cuales pueden emerger las radiaciones secundarias más importantes. Los electrones Auger (no mostrados) provienen de una región aún más delgada en la superficie.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido se emplea para la observación y caracterización de superficies. Para formar imágenes en esta técnica de la microscopía electrónica se utilizan los electrones retrodispersados y secundarios, aunque alternativamente, se pueden emplear aquellas radiaciones de la figura 7, que están por encima de la muestra. El aprovechamiento de éstas últimas radiaciones, proporciona información adicional de la muestra, tanto estructural como de composición química.

El principio básico de un MEB es barrer la superficie de una muestra con un haz de electrones finamente enfocado. Una imagen se forma al barrer un tubo de rayos catódicos en sincronía con el haz electrónico y modulando la brillantes en el tubo con señales de la excitación del haz. De esta forma, una imagen se construye punto por punto mostrando las variaciones de eficiencia en la generación y recolección de la radiación seleccionada en diferentes puntos de la muestra.

El MEB permite examinar sólidos rugosos con un mínimo de preparación previa. Usando diferentes condiciones y muestras es posible obtener de un sólido, imágenes que muestran la topografía de la superficie, composición atómica promedio, distribución de potencial superficial, dominios magnéticos, orientación y defectos cristalinos.

Un diagrama esquemático de un MEB típico se encuentra en la figura 10. La columna es la parte central del microscopio de barrido, en su parte superior se encuentra el cañón de electrones. Este cañón puede emitir electrones a través de un mecanismo termoiónico utilizando un filamento como cátodo, el cual puede ser de Tungsteno, de Hexaboruro de Lantano (La_2B_6) ó Cerio. También, el cañón puede funcionar por medio de una emisión de campo, empleando para ello de un juego de filamentos de Tungsteno.

Por encima del filamento se encuentra la cápsula de Wenhelt con una apertura circular centrada en el ápice del filamento. Esta cápsula tiene una carga negativa entre 0 y 2500 V con respecto al cátodo, que está de 5 a 30 kV. La cápsula de Wenhelt funciona como un primer sistema de orientación convergente del haz de electrones.

Un ánodo situado por debajo de la cápsula de Wenhelt, es el último componente del cañón de electrones. Está formado por una placa con un orificio en torno a la apertura de la cápsula y tiene carga positiva, con una diferencia de potencial entre cátodo y ánodo igual al voltaje de aceleración. El ánodo se encarga de atraer los electrones que forman una nube en torno al filamento, acelerándolos y formando el haz de electrones. La corriente del haz en el MEB es convencionalmente de 10^{-12} a 10^{-7} A con una energía de 5 a 50 keV.

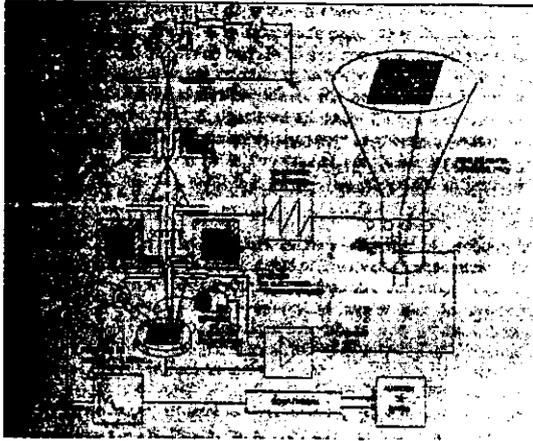


Fig. 13 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

Después del cañón, en la columna del microscopio está la apertura y la lente condensadora. La apertura es una laminilla con un orificio, que se emplea para filtrar la emisión electrónica, permitiendo pasar los electrones cercanos al eje óptico, con una ligera pérdida en la intensidad del haz. La lente condensadora tiene como función principal, enfocar lo más posible el haz de electrones. El diámetro del haz es de 10 a 100 nm y la profundidad de penetración de los electrones es típicamente del orden de 10^{-6} m. En algunos casos, la resolución lograda está limitada por la profundidad de penetración de los electrones, mientras que en otros casos se puede obtener una resolución más favorable.

La siguiente parte de la columna la forman la apertura y la lente objetivas. La apertura objetiva tiene tres orificios de diferente diámetro, se puede seleccionar alguno de los orificios y así tener un mayor control en la alineación del haz. La lente objetiva es la lente más importante del microscopio, se encarga de darle el enfoque final al haz y de enviarlo hacia la muestra. El sistema generador del barrido, es también una bobina electromagnética que hace oscilar al haz de electrones en sincronía con un tubo de rayos catódicos. Este sistema asiste a la lente objetiva para irradiar solo una cierta región de la muestra.

La interacción del haz primario con la muestra producirá los electrones secundarios, retodispersados y demás radiaciones que tendrán la información de la superficie de la muestra y que será analizada por los diferentes detectores. Los electrones secundarios poseen muy baja energía, por ello son atraídos y analizados por una celda de Faraday, la cual está por un lado de la muestra y tiene una carga positiva de 50 a 250 V y los hace llegar hasta un detector de centelleo.

2.2.2.1 Contraste de Imagen.

En las imágenes del MEB se pueden tener diferente tipos de contraste, el topográfico, el contraste Z, de patrón de electrones canalizados y de voltaje, que analizaremos a continuación.

Contraste Topográfico.

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

Contraste Z.

El contraste Z (contraste composicional) se utilizó primeramente como una extensión de la técnica de microprueba electrónica. La muestra se pule y se coloca perpendicular al haz primario, de esta forma se facilita el cálculo de la absorción de rayos X y las correcciones en la fluorescencia de rayos X secundarios. La corriente de electrones retrodispersados se incrementa monótonicamente con el número atómico promedio (Z) de la muestra, de este modo el término "Contraste Z" es correcto, es decir, regiones de la muestra de mayor Z aparecerán más brillantes en la imagen, y aquellas de menor Z se verán más oscuras. La profundidad desde la cual los electrones retrodispersados escapan hacia el detector con un ángulo grande es casi la mitad de la profundidad de penetración de los electrones. Es posible realizar análisis químicos si la muestra es un sistema binario, por ejemplo, un par de difusión.

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

el detector deben ajustarse para tener una buena imagen.

Contraste de patrón de electrones canalizados.

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

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

Contraste de Voltaje.

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

Contraste cualitativo de voltaje puede lograrse con la imagen de electrones secundarios sin necesidad de modificar el microscopio. Habitualmente la muestra se inclina hacia el detector. No debe haber obstáculos entre la muestra y el detector ni aislantes a varios centímetros de la muestra. En ocasiones es necesario variar el potencial entre la muestra y la tierra física, además de aplicar un potencial en diferentes partes de la superficie de la muestra.

Para un contraste cuantitativo de voltaje, es necesario medir la distribución de energía de los electrones secundarios con un analizador de energía ó filtro de energía. Contraste de voltaje estroboscópico se obtiene pulsando el haz de electrones incidente en sincronía con los ciclos de voltaje del aparato. El contraste de voltaje puede separarse del contraste topográfico desplegando las diferencias entre las imágenes que se obtienen cuando el voltaje se aplica, o cuando no, a la muestra.

2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET).

El microscopio electrónico de transmisión, fue el primero que se desarrolló de entre todos los tipos de microscopios electrónicos que existen actualmente, en él se emplean los electrones que se transmiten por la sección transversal de la muestra, como se ve en la figura 7. Esto incluye dispersión elástica, dispersión de bragg y los eventos de difracción, refracción y dispersión inelástica. Por lo anterior esta técnica permite observar el interior de las muestras y analizar su morfología, distribución de fase de composición (microestructura) y para el caso de materiales cristalinos, su estructura cristalina.

La constitución de un microscopio de transmisión se puede dividir en cuatro secciones: El sistema de iluminación, el sistema de formación de imágenes, el sistema de amplificación y el sistema de observación y grabado de imágenes, todos ellos están distribuidos en lo que se denomina "la columna del microscopio". En la figura 11 se tiene un diagrama general de la estructura básica de un MET.

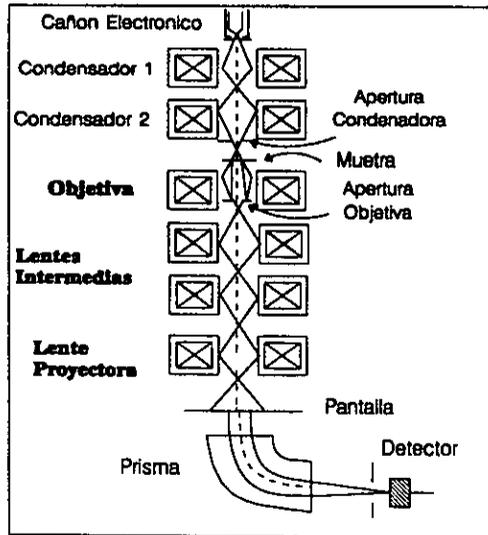


Fig. 11 Diagrama esquemático de la columna de un MET, donde además se muestra un equipo de EELS por debajo de la pantalla.

El sistema de iluminación se constituye de un cañón de electrones, un circuito para energizarlo y un juego de lentes condensadoras. El cañón de electrones tienen una constitución

similar a la ya descrita para el microscopio electrónico de barrido, teniéndose un filamento, una cápsula de Wenhelt y un ánodo. El voltaje de aceleración que se emplea para microscopía de transmisión convencional va desde los 60 hasta los 100 kV.

Comúnmente para el MET se emplea un juego de dos ó tres lentes condensadoras, que al igual que en el MEB, se emplean para converger el haz de electrones hacia el eje óptico y tener un tamaño de d_p lo más pequeño posible. Debajo de las lentes condensadoras está la apertura condensadora, permitiendo el paso de los electrones más próximos al eje óptico.

Después del sistema de iluminación está el sistema de formación de imágenes formado por la lente objetiva o pieza polar. Esta lente es la parte más importante del TEM, ya que cualquier defecto óptico que pueda presentar como aberraciones ó astigmatismo, repercutirán en gran medida en la resolución del aparato.

La lente objetiva está inmediatamente por debajo de la muestra y es la encargada de recopilar todos los haces electrónicos que emergen de ella, que llevan consigo información relevante de la interacción electrón-materia. La lente tiene dos planos posteriores importantes (ver figura 12), su punto focal y el plano de formación de imágenes. El foco es el sitio donde se cruzan los haces electrónicos, si colocamos una pantalla en ese lugar observaremos la imagen de una colección de puntos llamada "*Patrón de difracción*" por lo que al foco se le denomina también, "*Plano de difracción*". Hablaremos de esto con detalle más adelante. El plano de formación de imagen ó "*plano imagen*", es el lugar en donde la lente objetiva forma la imagen de la muestra.

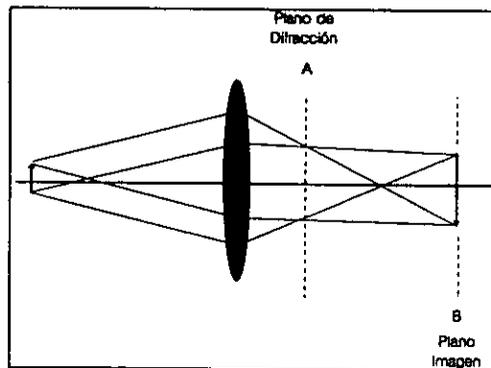


Fig.12 Diagrama de rayos de la lente objetiva mostrando su punto focal y plano de formación de imagen.

Después de la lente objetiva, se tiene el sistema de amplificación de la imagen, formado por la lente o lentes intermedias y la lente

proyectora. Los haces electrónicos que provienen de la lente objetiva están demasiado condensados para ser observados, el papel de las lentes intermedias es diverger tales haces y así lograr una imagen ampliada de la muestra. La lente proyectora se encarga de ampliar y orientar la imagen hacia la pantalla. Las lentes intermedias no entran en funcionamiento cuando se forma el patrón de difracción.

Posterior al sistema anterior, se localiza el sistema de observación y grabado de imágenes. En este sistema se tiene una pantalla con la superficie cubierta de un material fluorescente ante la incidencia de los electrones, a mayor intensidad electrónica mayor intensidad luminosa. También, el MET cuenta con una cámara fotográfica por debajo de la pantalla, la cual utiliza placas especiales de 8.3 x 10.2 cm. Este método tiene la ventaja de tener muy alta resolución, fácil de reproducir con alta calidad de las imágenes, pero tiene la desventaja de ser muy costoso y es laborioso su procesado, manejo y almacenaje.

Otra opción para captar imágenes consiste en el uso de cámaras de video y cámaras CCD. Con esta opción es posible almacenar las imágenes en videocintas o bien, transportar la imagen a una computadora y rescatarla en archivo guardados en discos duros, flexibles ó CD's. Este método tiene la ventaja de ser rápido, fácil de manejar, almacenar y reproducir, pero tiene el inconveniente de ser costoso y de tener una menor resolución comparado con las placa fotográficas.

Adicionalmente, al MET se le pueden instalar equipos analíticos como el EELS mostrado en la figura 11. Como se ve en la figura 7, la interacción electron-materia genera varias señales que pueden ser utilizadas para obtener información adicional de la muestra. Los equipos más comunes que se pueden adicionar al MET son la microsonda que detecta y cuantifica los rayos X característicos emergentes de la muestra, y el Espectómetro de Pérdida de Energía de Electrones (EELS). La microsonda se utiliza para la determinación cuantitativa de la composición química de la muestra y la distribución de los elementos constitutivos en el volumen de la misma. Con el EELS además de tener una composición de la muestra, también se puede determinar enlace químico, estructura de bandas, número de coordinación, distribución radial de primeros vecinos, el espesor de la muestra y alguno otros parámetros físicos.

2.2.2.1 Imagen y contraste en el MET.

En el MET se tienen las técnicas de formación de imagen de la muestra en campo claro y campo oscuro, y difracción de electrones. Como se mencionó anteriormente, con la lente objetiva se puede formar tanto la imagen de la muestra como su patrón de difracción.

El patrón de difracción se obtiene cuando la muestra es cristalina, se construye de la dispersión de los electrones

siguiendo la ley de Bragg

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones, d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia. El patrón de difracción puede ser una colección de puntos si la muestra es monocristalina o puede ser un grupo de anillos concéntricos si se tiene un policristal, (ver figura 13). Cada punto o franja del patrón de difracción representan una familia de planos. La forma del patrón de difracción y las distancias entre sus puntos o franjas, dependen de parámetros como la longitud de cámara en el MET, el eje de zona, la simetría de la estructura cristalina y la distancia interplanar. La teoría de obtención del patrón de difracción y su interpretación es un tema extenso que no se mencionará en este trabajo ya que no tiene aplicabilidad en el diseño experimental, pero se menciona debido a su importancia dentro de la microscopía de transmisión.

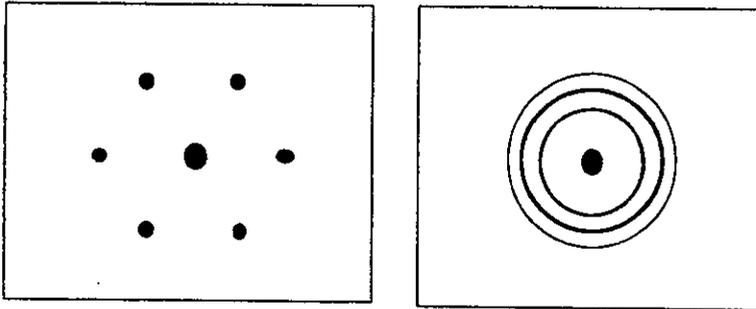


Fig. 13 Patrones de difraccion de electrones de un monocristal con simetria seis (derecha) y de un policristal.

Si se toman todos los puntos que constituyen el patrón, ó aquellos que se seleccionan por medio de la apertura objetiva centrada entorno al haz transmitido, y se les permite que formen una imagen, se tendrá una imagen de *campo claro* de la muestra, en la que se observará el fondo claro y la imagen del objeto compuesta de tonos intermedios. Si por otra parte, con la misma apertura se selecciona únicamente uno ó algunos puntos del patrón, y se forma la imagen con esas contribuciones, se tendrá una imagen de *campo oscuro*, en donde se tendrá un fondo oscuro y algunas regiones de la muestra iluminadas, las regiones corresponden a los planos cristalográficos que contribuyen con su difracción al punto o puntos seleccionados.

El contraste en el MET puede ser de dos tipos, por **amplitud y por fase**. El contraste por amplitud puede producirse al tener áreas en la muestra con diferente composición química, diferente espesor o ambos; de esta forma a mayor espesor o número atómico en la muestra, se tendrá en la imagen regiones oscuras para campo claro, y claras para campo oscuro. Este contraste se denomina *contraste por masa*. El contraste por amplitud también se debe a la difracción de la muestra; aquí, la imagen será oscura en los sitios de la muestra con mayor dispersión y claros en lo contrario. Esta forma de imagen se conoce como *contraste de difracción*.

El contraste de fase se produce al hacer incidir un haz electrónico coherente a la muestra, la interacción correspondiente ocasiona un cambio de fase en los electrones, repercutiendo esos cambios de fase en la imagen de la muestra. El contraste de fase se presenta debido al espesor de una muestra en forma de cuña; ahí, los electrones viajan a través de diferentes espesores máxicos produciéndose una imagen de franjas conocida como "*franjas de red*".

La estructura cristalina de la muestra también forma contraste de imagen. Los electrones que se encuentran con una columna de átomos o moléculas del material, saldrán de la muestra con cierta fase, diferente a la de aquellos electrones que lograron cruzar el material por un canal vacío. Esto se verá en la imagen como regiones claras y oscuras. Esta clase de contraste de fase debida a la estructura cristalina, es la base de la microscopía electrónica de alta resolución (HREM).

2.3 PROPIEDADES MECANICAS.

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

En ocasiones, los diseñadores seleccionan un material tomando de la literatura o de datos ofrecidos por un proveedor, los valores de las propiedades mecánicas que requieren, sin llevar a cabo una verificación por ellos mismos y sin hacer una relación de estos datos con el uso final que pretenden para tal material, lo cual es un error bastante considerable. Aún en la determinación más minuciosa de las pruebas mecánicas de un material, en la mayoría de los casos no se incluyen factores reales importantes como condiciones del medio ambiente y temperatura, llevándose a cabo las pruebas en condiciones estándares de laboratorio.

Para comenzar a hablar de las propiedades mecánicas de los polímeros, primeramente se definirá de manera general al esfuerzo, como la fuerza aplicada para producir una deformación en una unidad de área de la sección transversal del material.

$$\sigma = \frac{dF}{dS}$$

Para comprender la mecánica de como una cierta carga aplicada producirá una respuesta en un polímero, es necesario utilizar una gráfica de esfuerzo contra deformación que comúnmente se obtiene para pruebas de tensión, como la que aparece en la figura 14. Las curvas esfuerzo-deformación que se obtienen para pruebas de compresión, esfuerzo cortante, etc., son muy similares. En la gráfica se pueden observar los cambios dimensionales que experimenta la muestra ante diferentes valores de esfuerzo. Esta gráfica se puede obtener para cualquier material y la forma de la curva cambiará dependiendo del tipo de material. En este texto se analizará dicha curva sólo para el caso de los polímeros.

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

Se puede observar en la gráfica esfuerzo-deformación, que a valores de bajo esfuerzo existe una relación lineal de éste con la deformación, a esta zona de la curva se le denomina "la parte elástica" y en este intervalo el material obedece la ley de Hooke

$$F = -kX$$

para el caso de la propiedades elásticas de un material, la constante "k" se le denomina "El Módulo de Young Elástico" (γ).

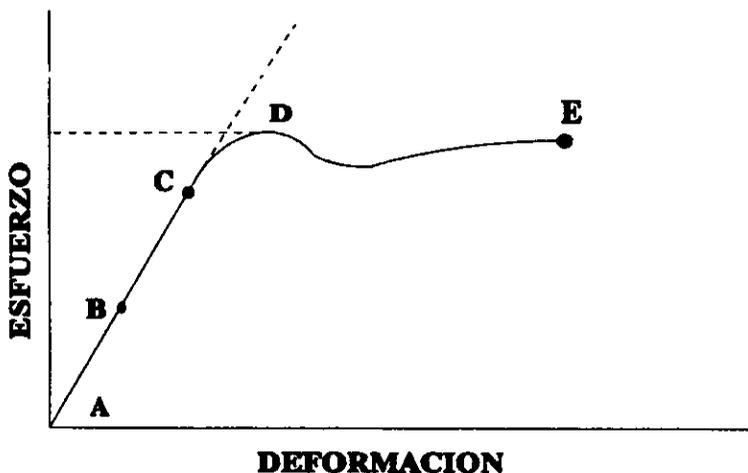


Fig. 14 Gráfica típica de esfuerzo- deformación en donde se puede observar la región elástica (AC), la región plástica (CE) y el punto de cedencia D.

el módulo de Young se puede definir como la resistencia de un material a sufrir una deformación

$$\gamma = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación}} = \frac{dF / dS}{\Delta L / L}$$

donde $\Delta L/L$ es la deformación.

En la figura 14 se puede observar la línea AC, que es la parte elástica del material y el punto C es el correspondiente "límite elástico". Si se aplicase un esfuerzo menor al correspondiente en el punto C, y posteriormente se libera ésta carga, el material recuperará su forma original instantáneamente, sin ninguna deformación remanente.

Para el caso de los polímeros bajo tensión, esta parte de la gráfica se puede explicar tomando en cuenta la estructura de la cadenas, que están formadas de átomos de carbón con un ángulo de enlace de 109.5° , (ver figura 15a). Al someter el polímero a una carga de deformación en tensión, el ángulo de enlace se deformará abriéndose un poco, lo cual dará como consecuencia una elongación en la cadena. Al liberar el esfuerzo el ángulo de enlace se recupera de inmediato y con ello, su longitud original.

La región de la curva esfuerzo-deformación que está desde C hasta E, se denomina "*la parte plástica*" del material. En esta región la muestra soporta una carga que le produce demasiado estiramiento, al liberarse la carga, el material puede en ocasiones recuperar su

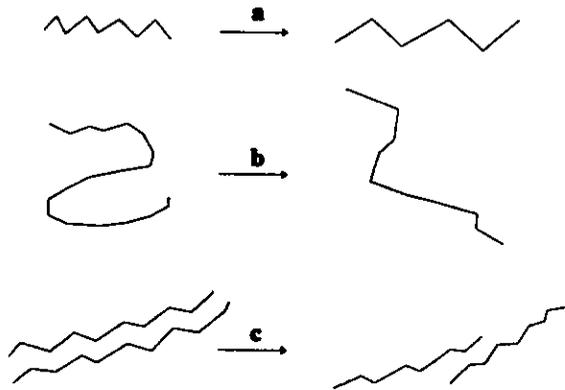


Fig. 15 Deformaciones de las cadenas poliméricas ante el esfuerzo (a) del ángulo de unión (b) de desenrollamiento y (c) de deslizamiento.

longitud inicial, aunque le tomará tiempo. En el punto D el material presenta un incremento en la deformación, sin ocurrir un incremento en el esfuerzo. A este punto se le denomina "*punto de cedencia*". En el punto E es tal la deformación que se llega al rompimiento, por lo que se le denomina "*punto de ruptura*".

En un polímero, la región plástica se debe a que a grandes valores de esfuerzo las cadenas poliméricas además de abrir su ángulo de unión, sufren de un desenrollamiento de sí misma, siendo mayor éste desenrollamiento entre más grande es el esfuerzo. Al liberar la carga las cadenas de polímero recuperan al instante su ángulo original de unión, pero demora en recuperarse del desenrollamiento que sufrieron, ya que el movimiento de las cadenas para recuperar su conformación original es muy lento, lo que causa una deformación temporal recuperable, (ver figura 15b).

Si el esfuerzo es aún más grande, las cadenas poliméricas

comenzarán a experimentar deslizamiento entre ellas rompiéndose uniones secundarias. Una vez iniciado este deslizamiento las moléculas pueden continuar haciéndolo sin un incremento de la carga, dando origen a la cedencia del material, que conduce a una deformación permanente del mismo. Si el esfuerzo es demasiado se puede llegar a la separación de cadenas, provocándose la ruptura del polímero. Figura 15c.

Los polímeros pueden clasificarse mecánicamente de acuerdo a su relativa suavidad, fragilidad, dureza y vítreos. Las gráficas de esfuerzo deformación sirven de base para tal clasificación. La forma de la curva, el valor del módulo de Young y el área bajo la curva son útiles para clasificar el material. En la figura 3 se pueden observar algunos perfiles de ésta curva para diferente tipos de polímeros. Se observa en la figura 16a la gráfica para un polímero suave y débil con un bajo valor de módulo, bajo esfuerzo de cedencia y una elongación moderada previa a la ruptura.

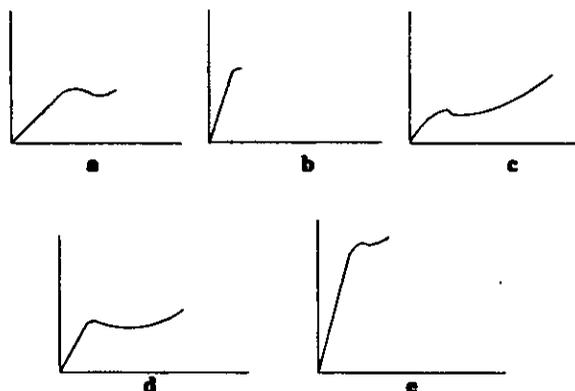


Fig. 16 Curvas esfuerzo-deformación para algunos tipos de polímeros a) suave y debil, b) duro y frágil, c) suave y tenaz, d) duro y fuerte y e) duro y tenaz.

Un material suave y tenaz como el de la figura 16b, muestra bajos valores de módulo y esfuerzo de cedencia pero valores altos de elongación y de esfuerzo en el punto de ruptura. Un material duro y frágil se caracteriza por un alto módulo y baja elongación, y en ocasiones muestra cedencia ante de romperse (fig. 16c).

La figura 16d representa a un material duro y fuerte, teniendo un módulo alto, alto esfuerzo de cedencia y baja elongación. Para un material duro y tenaz como el de la figura 16e, se observan valores altos de módulo, esfuerzo de cedencia y de elongación antes de la ruptura.

Las pruebas mecánicas de tensión, compresión, esfuerzo cortante, etc. Tienen la desventaja de ser pruebas en donde la

carga se aplica en un tiempo corto, lo cual limita su utilidad sobre todo en aplicaciones donde el material soportará esfuerzo en tiempos prolongados. Para solucionar esta limitación puede emplearse pruebas de "Creep" y de "Esfuerzo de relajación".

La prueba de esfuerzo de relajación consiste en provocar una deformación fija en el material y hacer una medición de la carga necesaria para sostenerla en función del tiempo. En la prueba de Creep, se aplica una carga constante y se mide como cambia la deformación producida conforme avanza el tiempo. Estas pruebas anteriores, junto con las pruebas de tensión, compresión, esfuerzo cortante, flexión, impacto, abrasión, fatiga tensil, dureza, entre otras; son las pruebas más comunes y más desarrolladas tecnológicamente, que se pueden utilizar. En este trabajo se limitará a analizar únicamente las pruebas de tensión y compresión.

2.3.1 Prueba de tensión.

La prueba de tensión es una medida de la capacidad de un material para soportar fuerzas que tienden a separarlo; asimismo, determina cuanto se puede elongar un material antes de romperse. Las medidas de deformación y módulo elástico tensil, son de las más importantes para determinar la resistencia mecánica de un material, además de ser las propiedades más ampliamente especificadas para un material. Los datos de las propiedades de tensión son más útiles para seleccionar un tipo de polímero en particular de un grupo de ellos y los datos son de uso limitado para el diseño de un producto en especial.

Para realizar la prueba de tensión, se emplea una máquina que cuenta con dos mordazas para sujetar una muestra del material a estudiar. Una de las mordazas es fija y la otra móvil, con una velocidad de separación constante entre ambas (velocidad de deformación). Las propiedades de muchos polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación y las condiciones ambientales, por esta razón, la prueba de tensión no debe emplearse para materiales cuyo uso práctico involucrará largos tiempos de aplicación de la carga y variables ambiente muy diferentes a las que se manejen en durante la prueba.

Es necesario alinear la mordazas en la máquina para una aplicación efectiva de la fuerza y que la elongación sea en una sola dirección. Los mecanismos más modernos cuentan con un sistema de auto-alineado y además, están provistos de un sistema controlador de la velocidad de deformación que permite una alta precisión de la velocidad.

El sistema indicador de la carga es capaz de registrar la carga tensil total con una precisión de $\pm 1\%$ o mejor, del valor indicado. Uno de los adelantos recientes consiste en tener un

indicador digital de carga, que es más preciso y fácil de leer que uno de tipo análogo. Se utiliza un extensómetro unido a la muestra para determinar la distancia entre dos puntos específicos de la misma y así determinar cuanto se estira el material.

Con la ayuda de microprocesadores ya no es necesario invertir demasiado tiempo realizando cálculos. Al final de la prueba, los resultados de esfuerzo, elongación, módulo, energía y cálculos estadísticos, se llevan a cabo automáticamente y se presentan por medio de un monitor, teniéndose la opción de ser almacenados en discos de computadora y de ser impresos.

2.3.1.1 Preparación de muestras y condiciones de operación.

Las muestras del material llamadas "probeta" pueden prepararse de diversas maneras. Pueden moldearse por inyección o compresión que es el método más común, se pueden formar placas o láminas grandes del material a prueba y ser cortadas posteriormente a las dimensiones requeridas. Las dimensiones de la probeta varían considerablemente dependiendo de la especificaciones que establece cada prueba, las cuales se pueden consultar en el libro de estándares de la ASTM.

Se emplean condiciones estándar para realizar la prueba. Las propiedades tensiles para un polímero dependen fuertemente de la temperatura. La fuerza tensil y el módulo disminuyen con el aumento de la temperatura, mientras que la elongación aumenta; debido a esto, se recomienda una temperatura ambiente de $23^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ y una humedad relativa de $50 \pm 5\%$.

La velocidad de deformación también tiene una fuerte influencia en los resultados de la prueba. La fuerza tensil y el módulo aumentan al aumentar la velocidad, siendo lo opuesto para la elongación. Básicamente se especifican cuatro valores de velocidad (ASTM D 638), siendo el más empleado el de 0.5 cm/min (0.2 in/min).

La orientación molecular es un factor importante más, que afecta el valor de la fuerza tensil. Una fuerza aplicada paralelamente a la dirección de orientación de las moléculas, producirá valores más altos de cedencia, que los obtenidos cuando la fuerza se aplica ortogonalmente a la dirección de orientación.

Para iniciar la prueba, la probeta debe colocarse en las mordazas de la máquina y sujetarse firmemente por medio de un sistema de ajuste, y así evitar que la probeta se deslice. Una vez especificada la velocidad en el aparato se puede comenzar la prueba.

Con el aumento en la elongación de la muestra su resistencia va aumentando, lo cual se va detectando y registrando por el instrumento. Algunas máquinas pueden registrar la máxima carga

soportada por la muestra. La probeta se estira hasta llegar al punto de su ruptura, el valor de la carga en ese instante también es almacenado. Los valores de fuerza tensil en la cedencia (FTC) y en el rompimiento (FTR) se calculan según :

$$FTC = \frac{MAXIMA\ CARGA\ REGISTRADA}{AREA\ SECCION\ TRANSVERSAL} = ESFUERZO_MAXIMO$$

$$FTR = \frac{CARGA\ AL\ ROMPIMIENTO}{AREA\ SECCION\ TRANSVERSAL} = ESFUERZO_ULTIMO$$

Los valores de módulo y elongación se obtienen directamente de la gráfica esfuerzo-deformación. El extensómetro unido a la muestra amplifica el valor del estiramiento del material. Para mayor precisión, el valor del módulo no debe determinarse de una muestra aislada, es necesario tomar el promedio de varias pruebas para obtener éste valor.

2.3.2 Prueba de Compresión.

Las propiedades de compresión describen el comportamiento del material cuando se somete a una fuerza compresiva con una velocidad de carga relativamente baja. A pesar de las numerosas aplicaciones de los productos plásticos que involucran la aplicación de cargas de compresión, la fuerza de compresión de polímeros tiene una utilidad limitada en el diseño de partes y piezas. En la aplicación práctica, las cargas de compresión no siempre se aplican instantáneamente; por ello, esta prueba no es conveniente para el diseño de objetos, ya que no considera la dependencia de la rigidez y fuerza del polímero en el tiempo. La prueba de compresión es un método estándar para obtener datos útiles para la investigación de materiales. Las propiedades de compresión incluye valores de módulo de elasticidad, esfuerzo de cedencia, deformación más allá del punto de cedencia, fuerza de compresión y deformación compresiva; siendo los más ampliamente especificados el módulo y fuerza de compresión.

Para el caso de los polímeros que fallan en compresión por una fractura, la fuerza de compresión tiene un valor definitivo. A su vez, para los polímeros que no fallan en compresión por una fractura, la fuerza de compresión no es relevante.

La máquina universal de pruebas que se utiliza para tensión

puede ser usada para compresión de varios materiales. Los requerimientos del aparato son los descritos anteriormente para tensión. Un deflectómetro o compresímetro se emplea para medir cualquier cambio de longitud entre dos puntos específicos de la muestra durante el tiempo de la prueba.

2.3.2.1 Preparación de muestras y condiciones de operación.

Para esta prueba se recomiendan probetas que pueden ser bloques rectangulares de 1.27 x 1.27 x 2.54 cm (0.5 x 0.5 x 1 in), o cilindros de 1.27 cm de diámetro y 2.54 cm de alto (0.5 x 1 in). Las probetas pueden hacerse por moldeo o por corte de una pieza mayor.

Se coloca la probeta entre las superficies de compresión del aparato, asegurándose que las superficies de las muestras sean paralelas a las superficies de compresión. Se introduce el valor de velocidad de compresión y se comienza la prueba. Se registran los valores de carga con sus correspondientes valores de deformación para obtener la gráfica de esfuerzo-deformación; también, se registra la máxima carga que soporta la muestra. La fuerza de compresión se calcula dividiendo la máxima carga entre el área de la sección transversal original de la probeta. Los valores de módulo de elasticidad ó módulo de compresión se obtienen de la pendiente de la gráfica de manera semejante como se obtiene en la prueba de tensión.

CAPITULO 3

METODO EXPERIMENTAL.

El objetivo principal del presente trabajo es lograr la síntesis de materiales poliméricos con volumen de contractibilidad nulo o muy pequeño. Para esto se probará un método de síntesis que cuenta con una tipo de reacción de polimerización que conduce a una separación controlada de fases de composición química, la cual se llevará a cabo en un sistema de monómeros acrílicos. También se pretende lograr que estos materiales, de nula o baja contractibilidad, tengan propiedades mecánicas tan buenas, o al menos muy cercanas, a aquellas que se presentan en los polímeros que tienen una formulación química similar, pero que fueron sintetizados sin utilizar el mencionado método de control de la contractibilidad.

Teniendo como base lo anterior, se diseñó el método experimental que se presenta a continuación. La caracterización de los materiales tiene como objeto lograr una explicación del mecanismo de separación de fases, los factores que lo influyen y como afecta esta separación en la microestructura y morfología de los materiales y, con ello, en las propiedades de los mismos.

Para lograr todo lo anterior, es importante obtener polímeros sintetizados por medio de una reacción de polimerización en donde no se utilice el método de control de la contractibilidad y comparar sus propiedades con las de los polímeros obtenidos con el método de control. En lo futuro, nos referiremos a la reacción de polimerización en donde no se aplica el método de control de la contractibilidad como la reacción convencional, y a los polímeros obtenidos con ella como polímeros sin control.

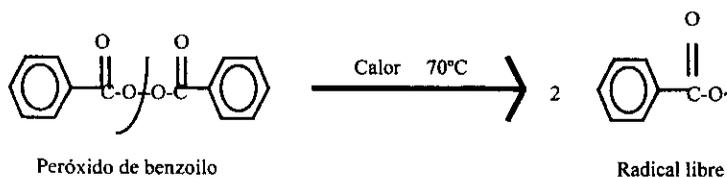
3.1 Síntesis de los materiales.

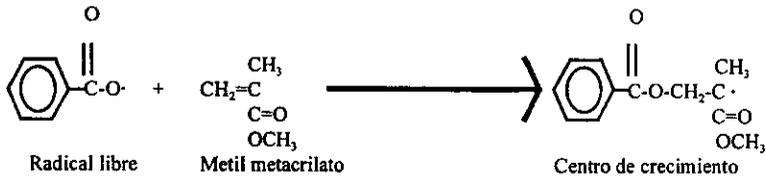
El método de separación controlada de fases se basa en una cinética de polimerización a alta velocidad. Para ello utiliza en la etapa de iniciación de la reacción, una descomposición promovida de peróxidos por medio de aminas terciarias como la descrita en el capítulo 1. Esta reacción rápida se lleva a cabo en una mezcla reaccionante que debe estar compuesta de un par monomérico que sea completamente miscible entre sí, pero que sus respectivos homopolímeros no lo sean; además la mezcla debe contener el homopolímero de alguno de los monómeros y este homopolímero, deberá ser soluble sólo en uno de los monómeros.

El par monomérico seleccionado para la polimerización está formado de metil metacrilato (MMA) y trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA). Se seleccionó este par monomérico para el estudio del control de la contractibilidad por varias razones. El par monomérico MMA-TEGDMA es completamente miscible y puede formar fácilmente copolímeros, pero sus respectivos homopolímeros no son miscibles entre sí. El homopolímero del MMA, el polimetilmetacrilato (PMMA) es soluble sólo en su monómero, lo que permite preparar jarabes de polimerización; además, el PMMA no es soluble en el TEGDMA. Esto provocará que si regiones de ambos monómeros en la mezcla polimerizan por separado, se formarán fases de composición, las cuales se rechazarán entre sí. También, la presencia de TEGDMA en la composición generará la formación de un polímero entrecruzado, como se indica más adelante en las reacciones de síntesis. Cada uno de los factores mencionados contribuirán en cierta medida para contrarrestar y controlar el volumen de contracción, ya que este sistema MMA/TEGDMA + PMMA engloba varios métodos para contrarrestar la disminución de volumen posterior a la polimerización que se mencionaron en el capítulo 1, sección 1.3.

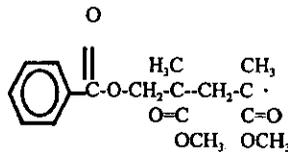
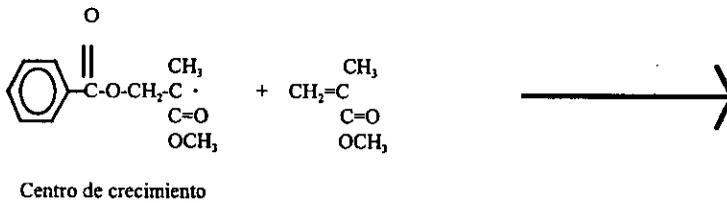
El proceso de síntesis de los polímeros con contractibilidad controlada, se llevó a cabo en dos etapas. En la primera de ellas se obtuvo el homopolímero de PMMA. Para ello se utilizó por cada 100 g de MMA (conteniendo 0.006 % en peso de Hidroquinona como inhibidor, desde su envasado), un gramo de peróxido de benzoilo (PB) para iniciar la reacción, esta concentración de 1% en peso de iniciador ya contemplaba la cantidad necesaria para contrarrestar al inhibidor presente en el monómero. Ambos componentes se colocaron en un recipiente abierto de vidrio y se mezclaron hasta tener totalmente disuelto el peróxido. Se procedió a la reacción utilizando el método de polimerización en masa, introduciendo el recipiente que contenía a la mezcla en un baño térmico a 70° C.

Reacción de iniciación



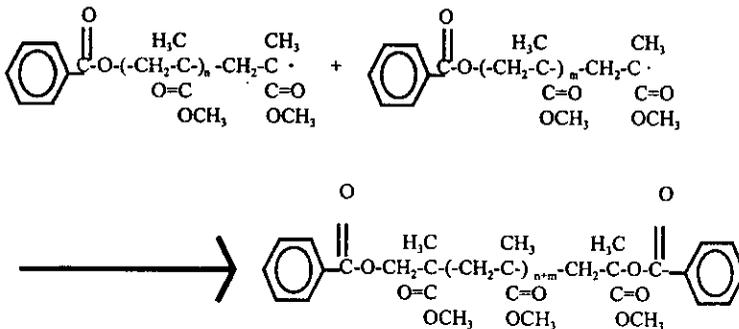


En la propagación se tiene la reacción

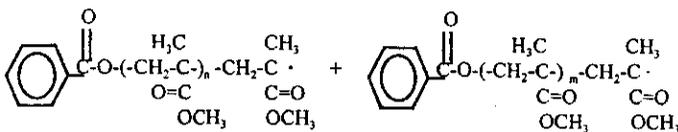


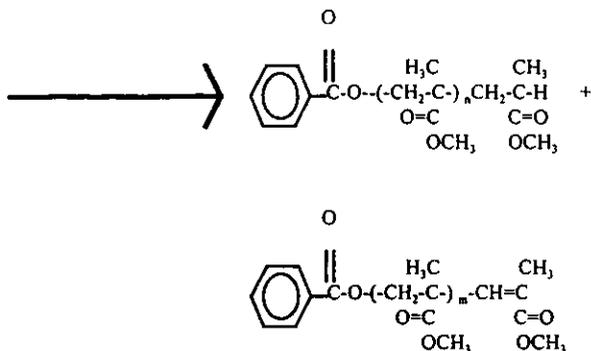
Esta última reacción se repite varias veces. Se adicionan al centro de crecimiento cientos ó miles de moléculas de MMA hasta que el polímero alcanza un alto peso molecular.

Para la terminación se tienen dos tipos de reacciones : la terminación por recombinación



o bien, se presenta la terminación por desproporción





Aquí se forman dos cadenas poliméricas y una de ellas tiene un doble enlace.

La reacción de polimerización finalizó después de 4 horas y dió como resultado un polímero homogéneo transparente. Se rompió el recipiente de vidrio para dejar libre al material polimérico, el cual se fragmentó posteriormente por medio de un martillo y un mortero de porcelana hasta tener trozos pequeños de 5 a 15 mm de diámetro promedio.

La segunda etapa de la síntesis se inició con la preparación de los jarabes de polimerización de PMMA en MMA. Se prepararon diferentes soluciones con concentraciones de 10, 20 y 30 % en peso de PMMA. La preparación de los jarabes con concentraciones al 10 y 20%, fueron relativamente fáciles de preparar. Se pesaba en una balanza la cantidad necesaria de PMMA y se agregaba el monómero, dando tiempo a que el polímero se hinchara y posteriormente, se continuaba la disolución con la ayuda de un agitador magnético; la agitación se hacía con el recipiente cerrado para evitar la evaporación del MMA. Para el caso de la concentración de jarabe al 30% la disolución fue más complicada debido a su alta viscosidad, fue necesario agitar con la ayuda de un motor eléctrico que hacía girar una propela a 120 revoluciones por minuto. La propela se construyó especialmente para este experimento y tiene el diseño de un pequeño abanico de ventilación. Se colocaba en el recipiente donde se llevaría a cabo la solvatación, la cantidad necesaria de monómero, se comenzaba la agitación y se agregaba poco a poco el polímero, dando tiempo a la solvatación.

Es muy común, que cuando se sintetiza un polímero en masa, debido a la creciente viscosidad del sistema, las reacciones de la etapa de terminación de la polimerización no se lleven al cabo del todo y posteriormente, cuando se pretende solubilizar ese polímero en un monómero, la polimerización puede reiniciarse. Por lo anterior hay que tener cuidado al preparar los jarabes, ya que pueden fácilmente polimerizarse. Para reducir este riesgo se recomienda dar un tiempo razonable a la etapa de hinchamiento del polímero, y si se observa demasiado incremento en la viscosidad, desechar el jarabe en preparación. También es muy recomendable el almacenamiento en refrigeración de los jarabes y las mezclas de polimerización, hasta su uso en las reacciones de síntesis.

Los jarabes arriba mencionados, se tomaron de base para preparar las diferentes formulaciones para los polímeros con contractibilidad controlada. Las formulaciones se elaboraron pesando primeramente un frasco vial vacío en una balanza analítica, después sobre la balanza, se agregaba la cantidad indicada del jarabe de alguna de las concentraciones indicadas y por último, se agregaba la cantidad necesaria del monómero de TEGDMA, de tal modo que tales mezclas sean de 20 gramos cada una. Los frascos viales empleados, son de vidrio y tienen dimensiones de 3 cm de diámetro y 6 cm de alto con tapón de baquelita sin empaque de hule. Una vez colocadas las cantidades necesarias de cada componente en el vial, se agitaron vigorosamente con un agitador mecánico, hasta obtener una mezcla líquida homogénea. En los casos de las mezclas que contenían jarabe al 30%, la agitación tuvo que prolongarse hasta por más de una hora. Los viales con las mezclas se conservaron en refrigeración.

En la tabla siguiente se enlistan a detalle las cantidades de cada componente en las composiciones preparadas para cada frasco vial, que se emplearon para esta última etapa de la síntesis de los polímeros. Cada vial se etiquetó para su control.

TABLA 1

CANTIDADES DE LOS COMPONENTES EN LAS FORMULACIONES DE LAS MEZCLAS A UTILIZAR PARA LA SEGUNDA ETAPA DE LA SINTESIS.

VIAL #	JARABE AL 30% (g)	TEGDMA (g)	TEGDMA %
1	20	0	0
2	18	2	10
3	16	4	20
4	14	6	30
5	13	7	35
6	12	8	40
7	10	10	50
8	8	12	60
9	6	14	70
10	4	16	80
11	2	18	90
12	0	20	100

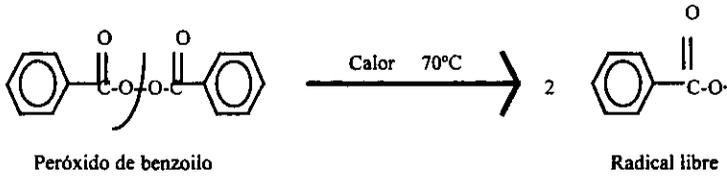
VIAL #	JARABE AL 20% (g)	TEGDMA (g)	TEGDMA %
13	20	0	0
14	18	2	10
15	16	4	20
16	14	6	30
17	13	7	35
18	12	8	40
19	10	10	50
20	8	12	60
21	6	14	70
22	4	16	80
23	2	18	90
24	0	20	100

VIAL #	JARABE AL 10% (g)	TEGDMA (g)	TEGDMA %
25	20	0	0
26	18	2	10
27	16	4	20
28	14	6	30
29	13	7	35
30	12	8	40
31	10	10	50
32	8	12	60
33	6	14	70
34	4	16	80
35	2	18	90
36	0	20	100

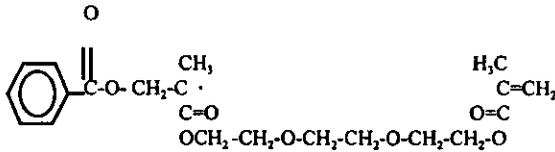
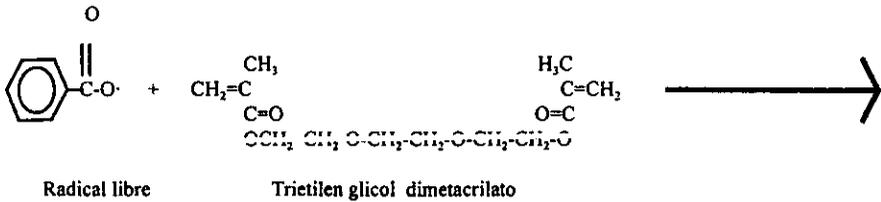
Del contenido de cada uno de los frascos viales, se tomó una cantidad de 5 g de mezcla y se colocaron separadamente en tubos de ensayo de vidrio de 1 cm de diámetro y 6.5 cm de alto. Cada uno de los tubos contenía 0.05 g (1% en peso) de peróxido de Benzoilo (PB). Los tubos se etiquetaron para su control. La cantidad de iniciador ya considera la presencia de inhibidor en los monómeros (0.006%).

Se agitó manualmente cada tubo hasta lograr la disolución del PB en la mezcla. Se colocaban 12 tubos dentro de un baño térmico a 70° C y se procedía a la polimerización por medio de una reacción convencional, posteriormente se hacía la reacción en otro grupo de 12 tubos, y así se continuaba hasta tener la polimerización de las 36 mezclas.

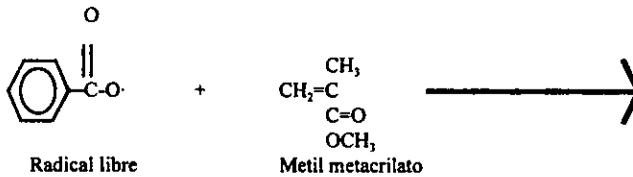
Reacción de iniciación



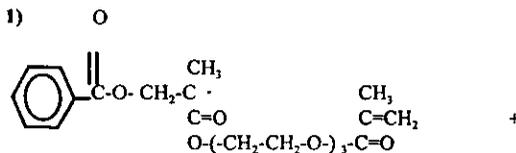
El radical libre puede reaccionar con el TEGDMA

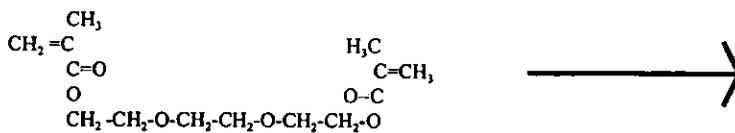


O bien, puede reaccionar con el MMA

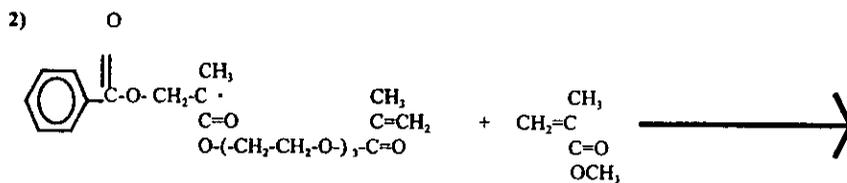
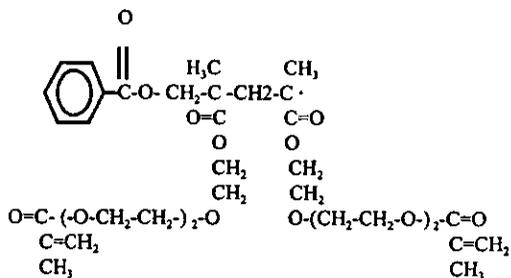


En la propagación pueden suceder cuatro tipos de reacciones

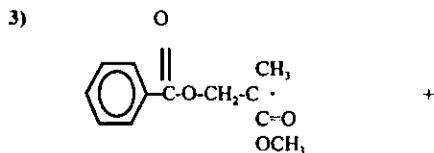
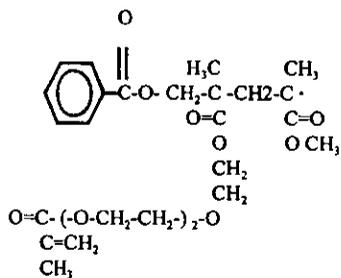


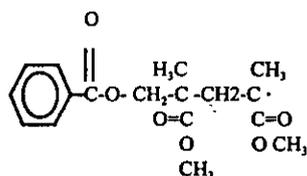
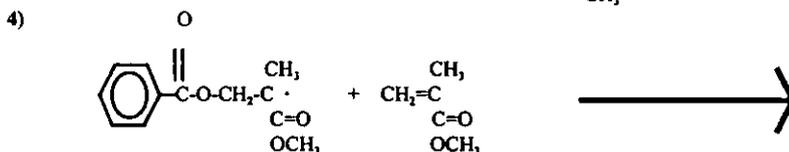
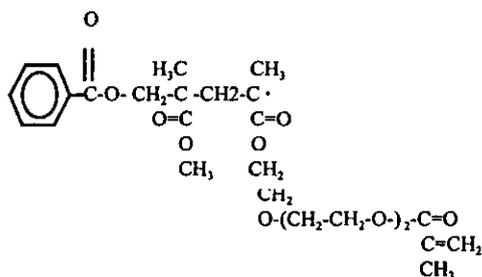
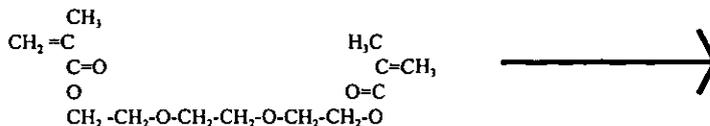


Trietilen glicol dimetacrilato



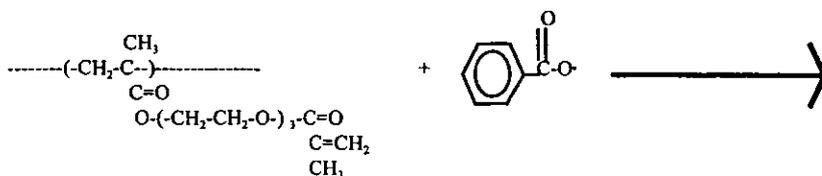
Metil metacrilato

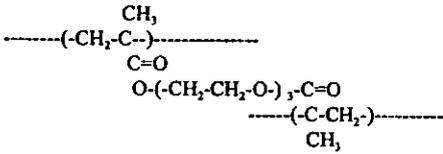
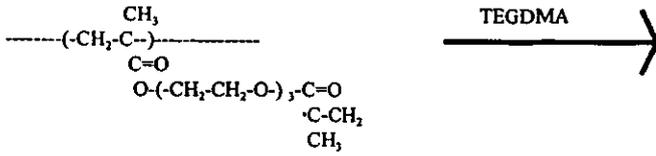




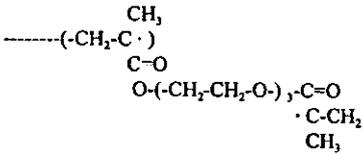
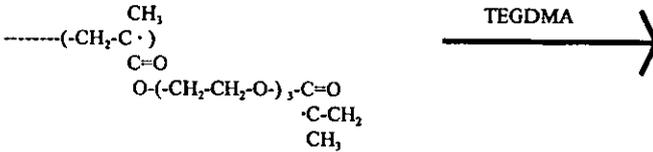
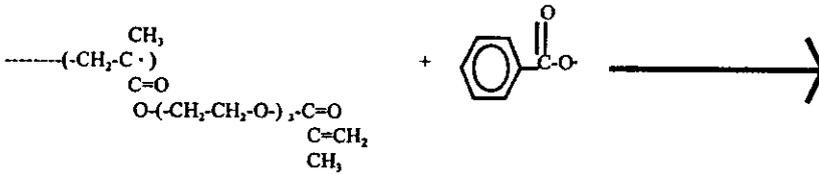
Todas estas reacciones conducen a la formación de un copolímero. Los monómeros se continúan adicionando en los centros de crecimiento durante la propagación. La secuencia de monómeros en la cadena polimérica depende de las relaciones de reactividad de los centros de crecimiento y de la cantidad remanente de los monómeros. Las reacciones de terminación son similares a las indicadas en la obtención del polimetil metacrilato.

Otro tipo de reacciones que puede ocurrir con el TEGDMA, son las reacciones de entrecruzamiento que pueden ser de dos tipos :





O bien

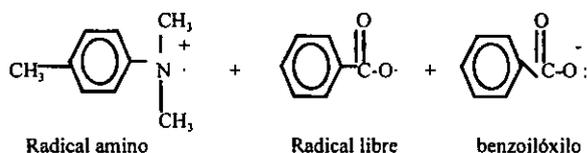
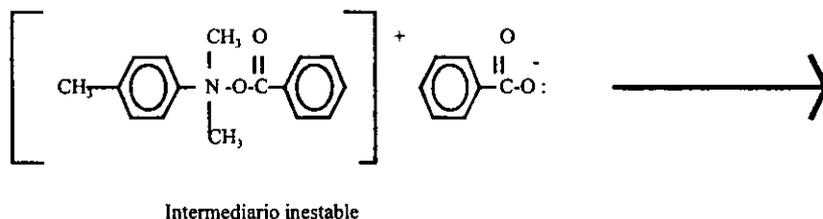
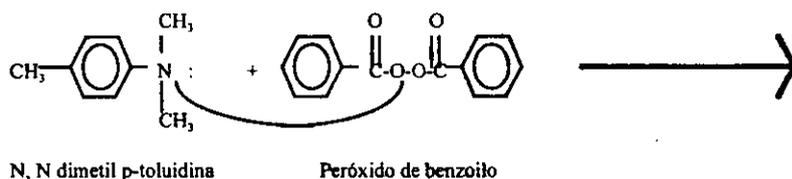


Aquí se tienen dos centros de crecimiento en la misma cadena polimérica.
Las líneas (-----) representan que la cadena polimérica continúa.

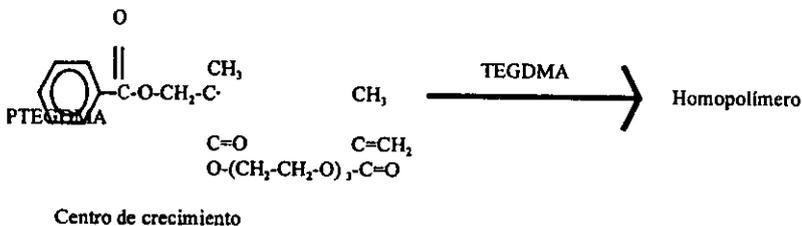
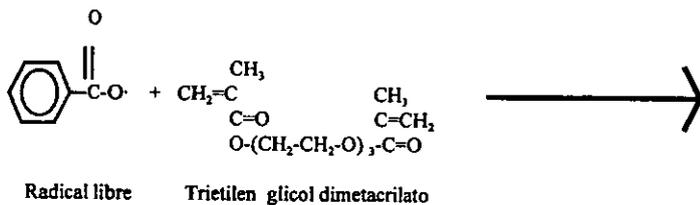
La reacción de polimerización demora de 6 a 7 horas en llevarse a cabo y se observa la formación de un copolímero homogéneo completamente transparente. Estos polímeros sin control de contractibilidad, como ya se mencionó, se sintetizaron con el objeto de servir como material de referencia para la posterior caracterización de aquellos polímeros en donde se intenta tener un control sobre la disminución de volumen.

A una segunda cantidad de 5 g de cada uno de los frascos viales se les colocó en otros tubos de ensayo por separado. Cada uno de estos tubos contenía 0.05 g (1% en peso) de PB. Se agitaron manualmente los tubos hasta la disolución del peróxido y posteriormente, se les adicionó a cada uno de ellos dos gotas (aprox. 0.2% en peso) de N,N dimetil p-toluidina (DPT) como promotor para la descomposición rápida del peróxido de benzoilo, se volvió a agitar cada uno de los tubos muy vigorosamente hasta lograr la mezcla homogénea de todos los componentes de la reacción.

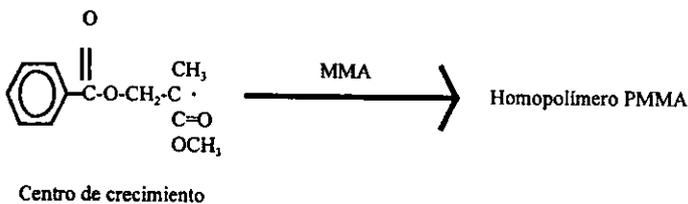
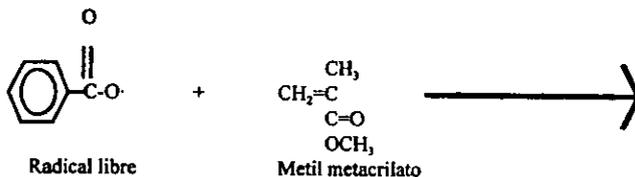
Reacción de iniciación utilizando N,N dimetil p-toluidina como acelerador



De esta forma se genera el radical libre del peróxido de benzoilo y puede iniciar la polimerización. En las regiones de la mezcla de reacción ricas en TEGDMA se presenta la siguiente reacción



En las regiones de la mezcla ricas en MMA, se da la siguiente reacción



En algunas regiones de la mezcla, como son las interfases, se puede dar la formación de un copolímero MMA-TEGDMA siguiendo las mismas reacciones que se indicaron para el caso de las reacciones convencionales.

En estas reacciones de cinética rápida también se producen reacciones de entrecruzamiento en el TEGDMA.

La polimerización comenzó de inmediato y se pudo observar en la mayoría de los casos, la formación de un material polimérico de opacidad variable y para las composiciones conteniendo TEGDMA entre un 20 y un 60%, se hizo presente una fase blanquecina.

La reacción demora poco menos de 5 minutos. Como se puede observar, en estos materiales ya se está utilizando la reacción de cinética rápida que da origen a la separación controlada de fases y con ello se intenta tener un control sobre la contractibilidad.

Debido a la poca transparencia de los materiales obtenidos con reacción rápida, se probó hacer más síntesis de ellos, esta vez utilizando un mejor método de dispersión de los componentes por medio de agitación con ultrasonido que puede ser más efectiva que la agitación mecánica. Se prepararon nuevamente cada una de las mezclas, pero en esta ocasión, se combinaron los componentes por medio de un equipo de ultrasonido Branson con una frecuencia de 45 KHz. Este aparato de ultrasonido es el que se utiliza convencionalmente para la limpieza de superficies metálicas.

Las mezclas se agitaron una hora, después se tomaron 5 g de cada mezcla y se colocaron en tubos de ensayo conteniendo la cantidad necesaria de PB; debido a la facilidad de poder continuar la agitación de los tubos, se colocaron dentro de la tina del aparato de ultrasonido y se continuaron agitando una hora más, después ahí mismo sin suspender la agitación, se llevó a cabo la reacción de polimerización con cinética rápida.

Todos los tipos de materiales obtenidos con reacción convencional, con reacción rápida y con agitación especial con ultrasonido, se retiraron de los tubos de ensayo mediante el rompimiento de estos últimos, el polímero libre se colocó en bolsas de polietileno por separado y se etiquetaron para su control. Se comparó su transparencia y se prepararon para su uso en el estudio de caracterización. Se realizaron varias síntesis de los materiales, tantas como el estudio lo requirió.

Todas las sustancias utilizadas para la síntesis de los polímeros fueron de grado reactivo, y se tuvo especial cuidado para no perder su pureza por contaminación durante la manipulación.

3.2 Caracterización de los materiales.

3.2.1 Pruebas de solubilidad.

Se sintetizaron por separado homopolímeros puros de PMMA y PTEGDMA en tubos de ensayo por medio de reacciones convencionales. Se probó la solubilidad de cada uno de ellos en acetona, cloroformo y tetracloruro de carbono. Lo anterior se realizó colocando un fragmento de 0.5 g aproximadamente de uno de los homopolímeros en un tubo de ensayo conteniendo 20 ml de alguno de los solventes mencionados y se daba tiempo a la solubilidad hasta por 10 días. Solo era de nuestro interés los casos de solubilidad total del homopolímero y se comprobaba ésta solubilidad con la desaparición del fragmento en el tubo.

Se repitió lo mismo para cada una de las mezclas polimerizadas por medio de la reacción convencional, empleando en ellas únicamente acetona y cloroformo, que fueron los solventes que presentaron solubilidad total en alguno de los homopolímeros. Se observó cuales de las composiciones de copolímeros eran solubles o parcialmente solubles en estos solventes. Se repitió lo mismo ahora con los materiales sintetizados con reacción rápida y se compararon los resultados. La solubilidad de estos materiales se comprobó por medio de cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

3.2.2 Determinación de la contractibilidad por medio de dilatometría.

El estudio por dilatometría en los polímeros es de los de mayor importancia de esta investigación, ya que éste nos permitirá saber si estamos teniendo un control del volumen de contractibilidad mediante una formulación adecuada. Para lo anterior, se determinaron los volúmenes específicos de los materiales obtenidos antes y después de la reacción de polimerización. Se determinó el cambio de volumen específico en vez del volumen de contracción, ya que este último depende mucho de la cantidad de material usado en la determinación, lo cual es difícil de mantener constante en un gran número de pruebas; en cambio, el volumen específico es una propiedad intensiva del material.

La síntesis de los materiales en tubos de ensayo, sirvieron también para saber los tiempos que toman las diferentes reacciones en producirse y para conocer en que intervalo de temperatura hay que conservar a la reacción para evitar la emisión de burbujas en el seno de la mezcla de polimerización.

Primeramente se determinaron los volúmenes específicos de las mezclas formadas por los jarabes más monómero de TEGDMA que se enlistaron en la Tabla 1. Esta determinación se llevó a cabo por medio de un picnómetro de vidrio Dormax con capacidad aproximada de 10 ml. Esta determinación de los volúmenes específicos de las mezclas tuvo un doble propósito, primero tener una primera determinación de estos volúmenes específicos y así, ajustar una escala de trabajo para la dilatometría, a la vez que los resultados obtenidos servirían de referencia para la calibración del dilatómetro.

Para calibrar el picnómetro se empleó el método convencional para calibrar material volumétrico de análisis. Inicialmente se pesó el picnómetro estando vacío y seco en una balanza analítica Santorius modelo Basic, posteriormente se llenó el picnómetro con agua bidestilada y se volvió a pesar a temperatura ambiente de 26° C, de este modo se determinó su capacidad volumétrica real. Todas las operaciones de pesado se repitieron al menos 3 veces y se obtuvieron los promedios.

Estando calibrado el picnómetro se comenzó la determinación de la densidad de cada una de las mezclas. Las mezclas previamente se degasificaban con el fin de eliminar aire disuelto o atrapado o cualquier otro contaminante volátil. Como el MMA es volátil, la degasificación se realizó suave y brevemente. Se colocó la mezcla en un matraz de fondo redondo y se introdujo en un baño térmico a

60°C aproximadamente. Se agitó magnéticamente y se redujo un poco la presión hasta 350 mTorr. Se colocó un pequeño refrigerante con el fin de controlar cualquier posible volatilización del MMA. La degasificación se realizó en 15 minutos. Se llenó el picnómetro con la mezcla degasificada y se pesó varias veces, posteriormente se lavó el picnómetro con acetona hasta eliminar todo residuo de mezcla y una vez seco, se llenó con otra de las mezclas; esta operación se repitió hasta tener determinado el volumen específico de todas las mezclas. Hay que tener mucho cuidado al realizar esta degasificación, un descenso rápido de la presión provoca la pérdida de MMA y un aumento en la temperatura del baño puede iniciar una polimerización.

El dilatómetro empleado para la determinación de los volúmenes específicos de las mezclas y los polímeros, se construyó en el Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada especialmente para este trabajo. Se tomó como base el diseño de Snow y Armistead, haciendo las modificaciones necesarias para nuestro caso, y que se mencionan más adelante. En la figura 1, se presenta un dibujo esquemático de este dilatómetro. El aparato consta de tres partes principales, un bulbo, un capilar y un sistema de llenado. Las dimensiones en la elaboración del dilatómetro y los materiales empleados son los mismos del diseño de Snow. Todo el dilatómetro está construido en vidrio Pyrex. El bulbo es una unión estándar 18/9 que está sellada en su parte opuesta dándole un fondo esférico para reducir cualquier adherencia con el material. Este sellado debe hacerse muy cuidadosamente por el soplador de vidrio, de tal manera que no quede una diferencia apreciable en el espesor del vidrio, que pueda provocar un rompimiento al momento de llevarse a cabo las polimerizaciones. La boca del bulbo es de 32 mm aproximadamente, y el espacio interior debe ser lo más cilíndrico posible para hacer más fácil la extracción del polímero formado al final de la determinación. El volumen del bulbo es de aproximadamente 2 ml.

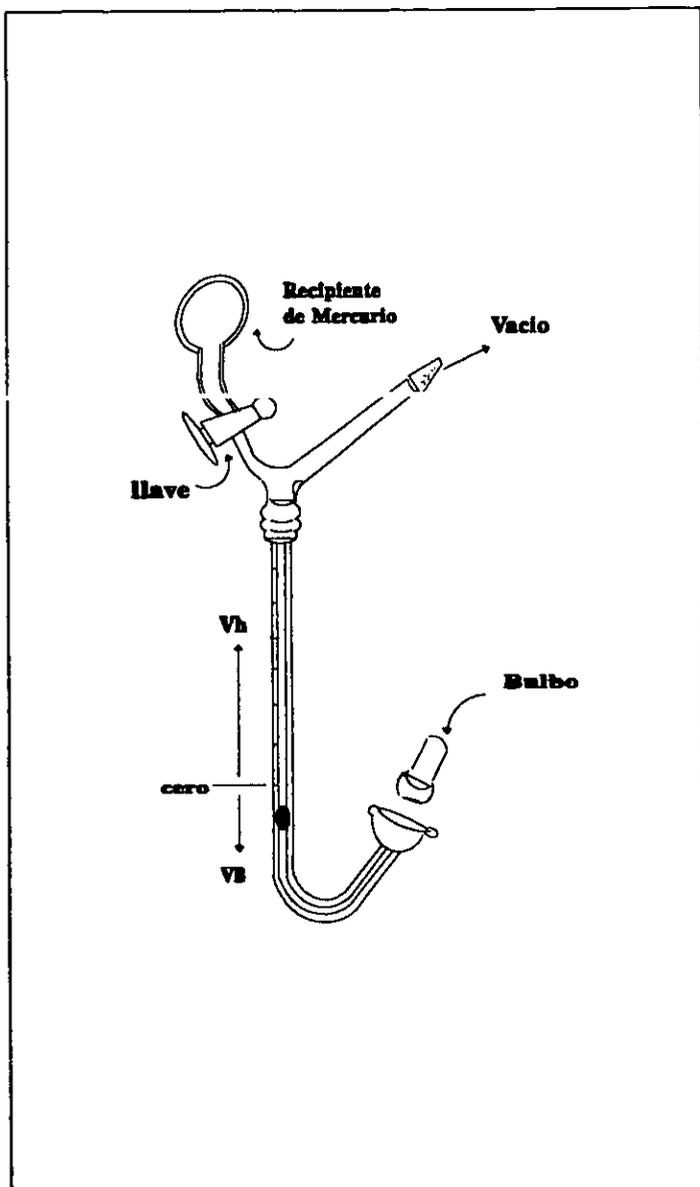


Fig.1 Dilatómetro especialmente diseñado para determinar la contractibilidad de las reacciones poliméricas, diseñado tomando como base el diseño de Snow y Armistead. VB y Vh son el volumen del bulbo y el capilar respectivamente.

El capilar es un tubo de precisión con diámetro interno aproximado entre 1.02 y 1.07 mm, lo más homogéneo posible. Este parámetro se determinará con precisión en la calibración del aparato. La longitud del tubo es de 50 cm y se gradúa en centímetros desde su marca de cero (ver figura), hasta 40 cm hacia arriba. Este tubo se dobla en forma de "J" muy cuidadosamente, evitándose la formación de un cuello de botella. A este capilar se le adhiere en su extremo inferior una unión estándar 18/7 externa esférica, que se ajuste perfectamente al perfil exterior del bulbo, y en su extremo superior se le adhiere una unión interna estándar 10/30. Las operaciones de soldado de las uniones con el capilar deben ser muy cuidadosas y evitar cualquier estrechamiento en el radio interior.

El sistema de llenado se compone de una esfera de vidrio de 35 ml de capacidad, una unión estándar exterior 10/30 que ajuste perfectamente con la unión interna de la misma medida que está unida al capilar; una llave de paso de gas elaborada con teflón, que sustituye a la válvula de paso en el diseño de Snow, y una unión interna estándar 10/30 para conectar a un sistema de vacío.

La calibración de este aparato se lleva a cabo en dos etapas, en la primera se determina el volumen real del bulbo del dilatómetro y por último se calibra el volumen del resto del aparato.

Para llevar a cabo la determinación del volumen real del bulbo, primeramente se hizo un tratamiento a su superficie interior con el objeto de evitar la adherencia con el polímero formado durante la reacción. El tratamiento consistió en poner en contacto esta superficie con una serie de soluciones. Inicialmente se llena el bulbo con una solución de ácido fluorhídrico al 50% por 15 segundos, se vacía el bulbo y se enjuaga con agua destilada, después se llena con una solución de hidróxido de sodio al 3% por 60 segundos, se vacía, enjuaga y se seca a 110°C por una hora. Se deja enfriar el bulbo y se llena con una solución al 5% de Glassclad 6C (polidimetil siloxano clorinado, Petrarch System, Co.) en cloruro de metileno por 2 minutos, se vacía y se seca a 110°C por 20 minutos.

Todas las concentraciones son en porcentaje en peso, las soluciones se adicionaron y retiraron por medio de una jeringa y aguja evitando el contacto con la superficie de la unión del bulbo con el dilatómetro.

Este tratamiento a la superficie resiste varias determinaciones. Si se aprecia un ligero deterioro en el mismo, se puede renovar comenzando con la solución de hidróxido de sodio y no es necesaria una recalibración del bulbo. Si el deterioro en este recubrimiento es mayor, el bulbo se lava con ácido nítrico concentrado y posteriormente con la solución de ácido fluorhídrico, se le da un nuevo tratamiento a la superficie y se calibra el bulbo de nuevo.

Teniendo tratada la superficie interior del bulbo, se puede proceder a la determinación de su volumen real, ésta determinación es similar a la descrita para el picnómetro. Se pesó el bulbo estando vacío y seco, y después, lleno con agua bidestilada a 26°C, así se determinó su volumen de afore.

Después de esto ya se puede calibrar el dilatómetro; para ello el aparato se arma y se pesa vacío y seco ; posteriormente sobre la balanza, se va llenando con mercurio a diferentes alturas en el capilar. Para llenar el dilatómetro con mercurio de forma más rápida y eficiente, se sustituyó la válvula de vacío en el diseño de Snow por la llave de paso de gas. El mercurio previamente degasificado y almacenado a vacío en el recipiente esférico del sistema de llenado, se comienza a dejar pasar gota a gota rápidamente, evitando que queden burbujas de aire atrapadas en el capilar del aparato. La operación de llenado se realiza con un ligero vacío a 350 mTorr.

Se registra el peso del dilatómetro correspondiente para cada altura de la columna de mercurio y se obtiene la cantidad de gramos de metal adicionado. Se convirtieron los pesos de mercurio a volumen y por medio de una gráfica de altura en el capilar vs volumen, se obtuvieron los valores de volumen V_B que incluye el volumen del bulbo más el del capilar hasta la marca de cero, y el diámetro interior del capilar. Con esto se tiene ya calibrado el aparato. Es muy importante el control de la temperatura durante la calibración del dilatómetro, así como en la determinación de los volúmenes específicos.

Una vez calibrado el aparato, se llena el bulbo del dilatometro con una de las mezclas previamente degasificada y conteniendo la cantidad de PB necesaria para la reacción. El proceso de llenado se puede hacer sobre una balanza analítica para así tener el valor del peso del bulbo lleno en breve tiempo y evitar que la mezcla absorba gases. Inmediatamente el bulbo se conecta al dilatómetro, aplicando una capa muy delgada y uniforme de grasa de vacío en la unión, y se procede al llenado del aparato con mercurio. El llenado del dilatómetro para la determinación, se lleva a cabo de la misma forma como se realizó en la calibración.

Ya estando listo el dilatómetro se procedió a realizar la reacción sumergiendo sólo el bulbo del dilatómetro hasta la marca de cero en un baño térmico a 70°C. Este procedimiento sirvió para los polímeros sintetizados con reacciones convencionales.

Para estas reacciones había tiempo suficiente para hacer un seguimiento de los cambios de volumen durante la reacción. Cuando se notaba un incremento excesivo de la temperatura en el bulbo debido a la reacción exotérmica, se eliminaba el baño térmico y se continuaba la reacción. Si el calentamiento era demasiado se empleaba un baño ligeramente frío de 10°C aproximadamente, con el

fin de evitar la formación de burbujas en el interior del bulbo.

Los datos más importantes que se tomaron en la determinación, fueron los volúmenes específicos de la mezcla de reacción antes y después de la polimerización, tomados ambos a 26°C.

Para las reacciones con control de la contractibilidad se hizo un procedimiento similar al antes descrito, con la variante de que posterior al llenado y pesado del bulbo con la mezcla degasificada conteniendo el PB, se le adicionó con jeringa la cantidad necesaria de la N,N dimetil p-toluidina y se conectó el bulbo al dilatómetro y se llenó rápidamente con mercurio. En estas reacciones se usó un baño térmico frío a 10°C o menor, para evitar la formación de burbujas, ya que la reacción libera gran cantidad de calor en un breve tiempo. Las reacciones con control debido a su rapidez, no permite hacer un seguimiento de los cambios de volumen, por ello únicamente se tomaron los datos de volumen específico antes y después de la reacción, a temperatura ambiente de 26°C.

Para las reacciones agitadas con ultrasonido, después de degasificar la mezcla, se agitaba una hora con el ultrasonido y después se llenaba el bulbo, se adicionaba la DPT y se continuaba con la reacción.

Si en cualquiera de las reacciones, con o sin control, se observaba la aparición de burbujas, se detenía la determinación, se lavaba el bulbo, se sustituía la mezcla y se comenzaba de nuevo. Para eliminar el polímero del bulbo, se sumergía este en agua caliente por unos minutos, después con la ayuda de una punta con rosca, se extraía el material suavemente como si fuese un corcho en una botella, evitando el daño a la superficie tratada.

3.2.3 Observación de la morfología de las fases de diferente composición química.

3.2.3.1 Observaciones a través de Microscopía Electrónica de Barrido.

La preparación de las muestras para este tipo de microscopía es relativamente sencillo. Para observar la morfología de las fases presentes en los polímeros sintetizados, se utilizaron las piezas cilíndricas de cada uno de los materiales que se sintetizaron en los tubos de ensayo, con dimensiones de 1 cm de diámetro y 3 cm de largo. Para la preparación de estos cilindros, primeramente se sumergieron en nitrógeno líquido hasta lograr el equilibrio térmico. Se retiraron las piezas del interior del fluido e inmediatamente se fragmentaron transversalmente por su parte central, por medio de una cuña muy aguda y un impacto sobre la misma, similar a un clivado en un cristal. Se debe tratar de obtener una superficie lo más plana posible. Una cuña poco aguda provoca el agrietamiento del material, deteriorando la morfología original.

Una de las facetas producidas por el corte para cada caso, se pulió suavemente con lija de 1200 y se lavó con ultrasonido para eliminar cualquier residuo en la superficie. Se recubrió superficialmente por medio de un "sputtering" Ernest Fullam 18930 EFFA con blanco de oro para disipar la carga electrónica cuando esté dentro del MEB. Para realizar éste depósito metálico se utilizó una corriente de 65 microamperes, una presión de 240 millitorrs, una distancia substrato-blanco de 6 cm y un tiempo de exposición de 90 a 120 segundos.

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

Con la experimentación y con la ayuda de las pruebas de solubilidad, se encontró que si se pone en contacto la superficie pulida del corte con una mezcla de acetona-cloroformo en proporción 2:1 en un tubo de ensayo, y se agita con ultrasonido por un tiempo de 40 a 60 minutos, se ven con más definición las interfaces. Este proceso es similar al que se emplea en metalurgia o cristalografía, en donde un agente corrosivo ataca preferentemente las fronteras de grano revelándolas para su observación microscópica. En nuestro caso, la mezcla de solventes actúa primeramente en las fronteras entre microdominios de composición, donde el material es más soluble, pero puede disolver microdominios compuestos de PMMA, por lo que es importante hacer un monitoreo de este tratamiento con el microscopio.

Las observaciones se hicieron por medio de formación de imágenes por electrones secundarios con condiciones de alto vacío en la cámara de muestras, se emplearon voltajes de aceleración de 15 y 20 kV para minimizar el daño a las muestras, una distancia de trabajo de 20 mm y amplificaciones de X500, X1000, X1500 o mayor si se requería. Se compararon las topologías presentes, tanto en los polímeros sintetizados con reacción convencional, como en aquellos obtenidos con formulación para controlar la contractibilidad. Se estudió como afectan, la concentración de PMMA en el jarabe y la concentración de TEGDMA en la mezcla, en el tamaño y morfología de las microfases y como favorecen estos factores para contrarrestar el volumen de contracción.

3.2.3.2 Observaciones a través de Microscopía Electrónica de Transmisión.

La preparación de muestras para este tipo de microscopía, como suele suceder en la mayoría de los casos, es más complicada que la requerida para el MEB. Aquí es necesario un espesor de la muestra muy pequeño, del orden de 0.1 μm . Debido a esta complejidad en la preparación de muestras, sólo se intentó hacer el estudio por medio del MET, en las muestras con formulaciones que presentaron la morfología más interesante en el MEB y que tienen un volumen de contractibilidad cercano a cero.

Para lograr las dimensiones de espesor requeridas, se inició la preparación del material utilizando el fragmento restante del cilindro cortado en frío, hecho durante la preparación de muestras del MEB.

Primeramente se trató de obtener microcortes de los materiales por medio de un crió-ultramicrotomo, utilizando una cuchilla de vidrio. Se observó que los materiales eran más duros que el vidrio, rompiendo la cuchilla. Después se intentó hacer los cortes con cuchilla de diamante y se vio que el material se quebraba al intentarse obtener cortes delgados, obteniéndose solo astillas, aún a bajas velocidades de corte, empleándose baja temperatura ó temperatura ambiente.

Posterior a esto, la muestra se cortó con un microtomo Cuto 1 Jean Wirtz con sierra circular de diamante, obteniéndose cortes de 100 micrómetros de espesor. Se empleó una velocidad de giro en la sierra de 760 revoluciones por minuto y una velocidad de avance de 0.2 milímetros por minuto utilizando agua para lubricar; todo esto para evitar alteraciones en la microestructura y morfología de la muestra.

Después del corte, se procedió a adelgazar los fragmentos con la ayuda de una máquina pulidora de disco, Buehler minimet. Se utilizaron lijas de 1000 y 1200 finalizando con alúmina de 0.05 micras de tamaño de partícula y un paño fino. Con este debastado se llega a un espesor de aproximadamente 50 micras. A continuación la muestra se llevó a una máquina pulidora (specimen preparation system) modelo 2000, para hacer en ella una superficie más delgada, con un espesor mínimo de hasta 3 micras, con un acabado cóncavo en la superficie ; este tratamiento se hizo con la ayuda de una pasta de diamante de 6 μm de tamaño de partícula. Finalmente se llevó la muestra a un debastado por medio de colisiones iónicas, hasta tratar de obtener un espesor de 0.5 a 0.3 μm . De este modo ya se tendría un espesor en la muestra lo suficientemente delgado para que pasen los electrones. Se montó el material en una portamuestras de 3 mm de diámetro con una apertura en el centro. Antes de introducirse la muestra en la máquina de colisiones iónicas, se le dio un pequeño recubrimiento con oro por medio del "Sputtering", con el fin de minimizar cargas electrónicas ó iónicas en la muestra.

En algunos intentos hechos para obtener una muestra delgada por este método, se llegó a la degradación térmica del material, y en otros intentos, se presentó la fragmentación de material con espesores entre 1-0.5 μm aproximadamente. Se hizo todo lo posible por aprovechar los fragmentos obtenidos, se recuperaron y se montaron en una rejilla portamuestras de 3 mm de diámetro con una malla de 40. A esta rejilla, previamente se le hizo un recubrimiento con una monocapa de colodión (acetato de celulosa) para darle un soporte a la muestra, y se le depositó una capa delgada de carbón amorfo, por medio de una evaporadora para darle conductividad eléctrica.

Ya montados los fragmentos, se procedió a la aplicación de un agente de contraste para tener una mejor imagen de los materiales en el MET, para esto inicialmente se pusieron las muestras en contacto con los vapores de una solución de tetróxido de Osmio (OsO_4) en agua al 0.1% en peso, por un lapso de 10 minutos. Este contrastado positivo de la muestra genera un ligero entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Posteriormente, las muestras se pusieron en contacto con una solución de ácido fosfotúngstico en agua y acetona en proporción 1:1. La aplicación de un agente de contraste negativo es favorable para tener una superficie más dura en la muestra. La acción combinada de ambos agentes de contraste tiene un doble propósito, lograr imágenes más contrastadas y darle a la muestra una mayor resistencia ante la incidencia de los electrones.

Las observaciones se realizaron en un MET Jeol 1010. Para la mejor observación y conservación de las muestras, se utilizaron voltajes

de aceleración de 85 y 90 kV con iluminación axial en campo claro. Nuevamente se hizo una búsqueda de poros o huecos y una observación a detalle de la morfología de los microdominios de composición, haciendo un especial énfasis en las interfases entre los microdominios. También se trató de encontrar posibles fases cristalinas en el material y de obtener su correspondiente patrón de difracción de electrones.

En varios casos, debido al espesor de la muestra, era necesario condensar al máximo el haz electrónico; esto permitía la observación del interior de la muestra, pero también aceleraba el deterioro de la misma.

Las fotografías se obtuvieron en placa de película negativa Kodak 4489 con una sensibilidad 5 y tiempo de exposición promedio de 3 segundos. Algunas imágenes se capturaron por medio de una cámara CCD Gatan Accu View modelo 789 y el programa Digital Micrograph 2.5.

3.2.4 Determinación de las pruebas mecánicas de tensión.

Como ya se mencionó, las pruebas mecánicas son otra parte de la caracterización de los materiales que tiene gran importancia. Se busca que los materiales obtenidos con formulaciones con control de la contractibilidad, tengan resistencia mecánica a la tensión muy semejante ó mejor de ser posible, a la que tienen los materiales con la misma composición química, pero que se sintetizaron por medio de una reacción de polimerización convencional, con un correspondiente volumen de contracción.

Para realizar las pruebas mecánicas de tensión se prepararon probetas por vaciado en un molde. La elaboración de los moldes se hizo cortando probetas de metal por medio de un torno, cada probeta metálica tenía las dimensiones especificadas para la prueba, según lo establece la ASTM en la designación D 638 y que aparecen en la figura 2. Con estas probetas se elaboró un bloque hecho con silicón con las medidas necesarias para contener 4 de las probetas. Se dejó endurecer el silicón y se retiraron las probetas metálicas, quedando así, los moldes en bajo relieve sobre el bloque.

Se prepararon 4 probetas de cada una de las formulaciones enlistadas en la Tabla 1. Primeramente utilizando reacción convencional, y posteriormente reacción rápida.

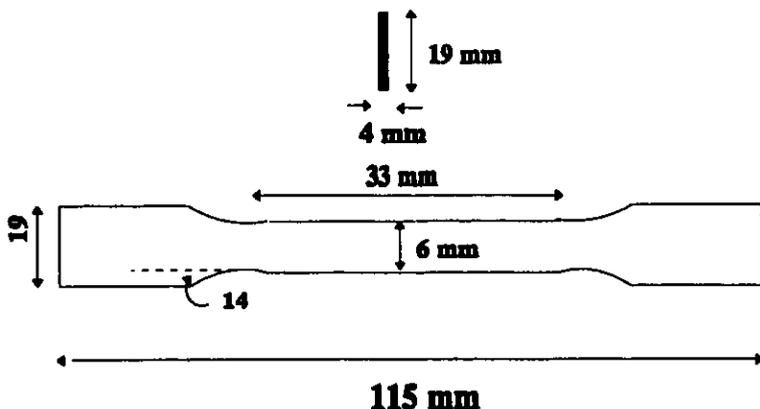


Fig. 2 Diagrama esquemático de las dimensiones de las probetas empleadas para la determinación de las pruebas mecánicas de los materiales de este estudio.

Para elaborar las probetas, se iniciaba la polimerización de las mezclas por cualquiera de los dos tipos de reacción, en un tubo de ensayo, empleándose los métodos descritos en la parte de síntesis. Cuando el polímero alcanzaba una viscosidad semejante a la de la miel, se vaciaba el tubo de ensayo sobre uno de los moldes previamente recubierto con un desmoldante, para evitarla adherencia. Se ayudaba al material a fluir más rápidamente y a llenar completamente el molde por medio de una espátula de metal. Se cubría cada molde por separado con portamuestras de vidrio, para evitar la volatilización del MMA. Se esperaba hasta el final de la reacción y ya estando fría la probeta, se extraía del molde suavemente. Si el material de la probeta se llegaba a burbujear, se desechaba.

En las pruebas se tensaron 3 probetas de cada formulación. Se empleó una máquina de pruebas universal United modelo UEC 3.5-600, las pruebas se realizaron con velocidad de deformación de 0.02 pul/min, a una temperatura ambiente de 26°C y una humedad relativa aproximada del 70%.

Se obtuvieron las curvas de esfuerzo deformación tanto para los polímeros sin y con control, y en los que se empleó agitación con ultrasonido. Se determinó el módulo de Young, esfuerzo en el punto de cedencia y en el punto de ruptura del material.

Se compararon los resultados entre los tipos de reacción; además, se analizó la influencia de la composición química en las propiedades mecánicas y la relación de la estructura encontrada por microscopía electrónica con los resultados de estas pruebas.

3.2.5 Estudios con análisis térmico diferencial.

En un intento por tener una información más profunda de la composición química de los microdominios y de las interfases, se realizaron análisis térmicos de los materiales por medio de DTA. Este estudio fue meramente cualitativo y comparativo. Primeramente se analizaron muestras de homopolímeros puros de PMMA y PTEGDMA, y se observó las temperaturas a las que se presentaron sus transiciones más importantes, como transición vítrea y punto de fusión de alguna probable fase cristalina presente. El estudio de estos homopolímeros fue útil como referencia para el análisis de los materiales obtenidos en este trabajo.

Los análisis térmicos se realizaron en un calorímetro Du Pont modelo 1600, empleándose para todos los casos, un intervalo de temperatura de análisis de los 25 a los 250°C, con una velocidad de calentamiento de 3°C/min y usando alúmina (Al_2O_3) como referencia. Para el análisis, la muestra se pulverizaba en un mortero y se pesaba una cantidad de 10 mg de la misma. La muestra se colocaba en un crisol de alúmina como portamuestras.

Después de los materiales de referencia, se analizaron todas las formulaciones enlistadas en la Tabla 1, polimerizadas con reacciones convencionales, rápidas y con el empleo de agitación con ultrasonido.

Los resultados para cada tipo de reacción se confrontaron con los termogramas de los polímeros de referencia y se compararon entre ellos. Igualmente se observaron las transiciones de importancia que nos dieran información de como se afecta la composición con el tipo de reacción y de la influencia de la formulación en la forma de los termogramas obtenidos. Se apoyaron estos resultados en las experiencias hechas con solventes en los materiales, con el fin de tratar de inferir como se distribuye la composición en el volumen del material para cada tipo de reacción. Cabe mencionar que esto es solo para dar un punto de vista general de tal distribución. Un análisis más profundo permitiría tener una información más precisa de esta distribución, pero esto requiere de un buen método de separación de fases que aún se continúa buscando y que es materia de estudio para futuros trabajos.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1 ANALISIS DE RESULTADOS.

4.1.1 Resultados de la síntesis de los materiales.

Durante la síntesis de los materiales se pudo observar que las mezclas conteniendo jarabe de PMMA disuelto en MMA más TEGDMA en todas las composiciones citadas, todas son completamente miscibles formando una sola fase homogénea totalmente transparente. Cuando se realizaron las polimerizaciones lentas, utilizando únicamente PB, tardaron en promedio de 7 a 8 horas para llevarse a cabo, dando como resultado en todas ellas, un polímero con la misma transparencia que la mezcla.

Quando se realizaron las reacciones con PB más la N,N, Dimetil p-Toluidina como acelerador, se observó que la cinética es mucho más rápida, tardando de 5 a 7 minutos en finalizar la reacción, haciéndose más rápida con el aumento del contenido de TEGDMA. Como resultado de estas reacciones, se obtuvieron polímeros opacos; ésta opacidad es ligera en las formulaciones con 10% de TEGDMA, y se hizo crítica entre los contenidos de 30 y 40% en donde incluso se observa un precipitado blanquecino rico en PTEGDMA según pruebas de solubilidad con cloroformo y análisis de la fracción disuelta por FTIR. La opacidad vuelve a disminuir volviéndose ligera para las composiciones del 70 % en adelante. También se pudo observar que el precipitado blanquecino se forma en los inicios de la reacción, antes de que en el material aumente considerablemente la viscosidad.

Para las polimerizaciones en que se emplearon métodos de agitación con ultrasonido, se observó una notoria mejoría en la apariencia del material, teniéndose casi la misma transparencia que en los polímeros de reacción convencional. Para apoyar lo observado sobre la transparencia de los materiales, se realizaron pruebas de transmitancia con luz blanca en un espectrofotocolorímetro convencional, en los polímeros con composición de jarabe al 20 % de PMMA con 30 % de TEGDMA sintetizados por los tres métodos. Se escogió esta composición por ser la mejor para controlar la contractibilidad, como se verá más adelante. Los resultados fueron: Para la reacción convencional se tuvo un 90.1 % de transmitancia, para la reacción rápida un 65.6 % y para la reacción rápida con agitación con ultrasonido un 86.2 % de transmitancia.

4.2 Resultados de la caracterización de los materiales.

4.2.1 Resultados de las pruebas de solubilidad.

Las pruebas de solubilidad revelaron que el PMMA es completamente soluble en cloroformo y acetona. El PTEGDMA es ligeramente soluble en estos solventes, lo que indica la formación de un polímero reticulado. Al hacer las pruebas en los copolímeros obtenidos con la reacción convencional, se encontró que estos materiales son parcialmente solubles en cloroformo, disminuyendo su solubilidad con el aumento de TEGDMA en la composición. Al hacer estas pruebas en los polímeros sintetizados con reacción rápida, se vio que el cloroformo disuelve principalmente la fase transparente del material, quedando insoluble la fase blanquecina.

Uniendo este resultado con el de la aparición de la fase blanquecina en las reacciones de síntesis, podemos decir que la fase transparente esta formada de PMMA y la fase blanquecina es PTEGDMA. Una fracción de copolímero PMMA-PTEGDMA se alcanza a solubilizar junto con el PMMA. Esta fase muy probablemente se encuentre formando las interfases de los microdominios de composición, pero también es posible que exista este copolímero en la superficie de algunos microdominios, ó incluso, pueden formarse algunos de ellos con esta composición. Por el momento no es posible saber el tipo de copolímero que se obtiene, ni es posible hacer una predicción ya que no se tienen los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros. En futuras investigaciones se estudiará más a fondo este copolímero.

4.2.2 Valores obtenidos de la dilatometría.

De la calibración del picnómetro, se promediaron los resultados de la determinación de los pesos, obteniéndose los datos siguientes :

Pesos del picnómetro vacío (W_p) = 10.454 g

Pesos del picnómetro/agua ($W_{p/H}$) = 20.568 g

Peso del agua (W_H) = 10.11413 g a 26°C $\delta_H = 0.996783$ g/ml ⁽¹⁹⁾

volumen de agua y capacidad del picnómetro (V_H) = 10.146 ml

En la determinación de los volúmenes específicos para todas las mezclas sin reaccionar utilizando el picnómetro, se obtuvieron los datos listados en las tablas 2, 3 y 4. Se presentan los cálculos para dos de ellas como ejemplos :

Para la mezcla con jarabe al 30% conteniendo 10% de TEGDMA

Peso del picnómetro con mezcla $W_{p/mezcla} = 20.517 \text{ g}$

Peso de la mezcla $W_{mezcla} = 10.063 \text{ g}$

Volumen específico de la mezcla $V_{es/mezcla} = 1.0082 \text{ ml/g}$

Para la mezcla con jarabe al 20% conteniendo 10% de TEGDMA

$W_{p/mezcla} = 20.64 \text{ g}$

$W_{mezcla} = 10.186 \text{ g}$

$V_{es/mezcla} = 0.9960 \text{ ml/g}$

De la calibración de la capacidad volumétrica real del bulbo del dilatómetro se tienen estos datos :

Peso del bulbo vacío $W_B = 3.4205 \text{ g}$ con agua $W_{B/H} = 5.778 \text{ g}$

estando a 26°C $\delta_H = 0.996783 \text{ g/ml}$

Volumen de agua y capacidad real del bulbo $V_B = 2.3651 \text{ ml}$

En la calibración del dilatómetro, se registraron los datos de la altura de la columna de mercurio en el capilar (h), del peso del dilatómetro conteniendo diferentes cantidades de mercurio ($W_{D/Hg}$) y por diferencia de masas con respecto al peso del dilatómetro vacío, se obtuvieron las diferentes masas de mercurio agregadas (W_{Hg}). Con estos datos se obtuvieron los volúmenes de mercurio (V) contenidos en el dilatómetro, que sirvieron de base para su calibración. Este cálculo se realizó utilizando la ecuación

$$V = W_{Hg} (V_{EsHg} (1 + \beta_{Hg} T))$$

donde V_{EsHg} es el volumen específico del mercurio a $0^\circ\text{C} = 0.073554 \text{ cm}^3/\text{g}$, β_{Hg} es el coeficiente de expansión térmico volumétrico del mercurio a $0^\circ\text{C} = 0.000182 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Los datos de esta calibración se encuentran en la tabla siguiente. Se parte del dato del peso del dilatómetro vacío que es de 105.325 g

TABLA 1

Datos de la calibración del dilatómetro.

V (cm ³)	h (cm)	W _{Hg} (g)	W _{D/Hg} (g)
2.651	5	35.883	141.208
2.695	10	36.470	141.796
2.738	15	37.056	142.381
2.782	20	37.644	142.969
2.825	25	38.231	143.556
2.868	30	38.817	144.142
2.912	35	39.404	144.729
2.955	40	39.990	145.315

Con los datos de esta tabla, se trazó la curva de calibración para el dilatómetro, graficando la altura h contra el volumen V.

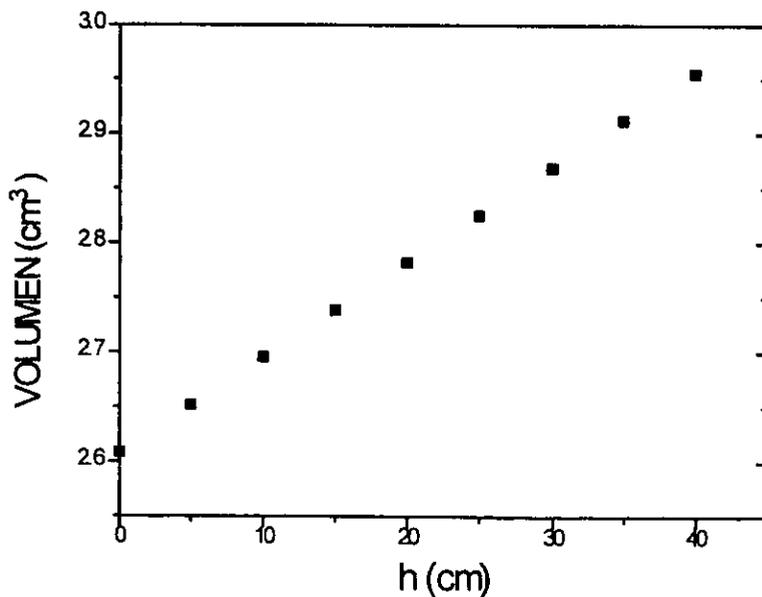


Fig. 1 Curva de calibración para el dilatómetro.

De la gráfica de calibración se pueden obtener los datos del volumen del bulbo hasta la marca de cero, que es la ordenada al origen, resultando $V_B = 2.608 \text{ cm}^3$. El diámetro interno en el capilar se calcula con la pendiente de la recta, la pendiente por regresión lineal resulto igual a $m = 0.008672$

si tenemos que

$$m = \pi(d^2 / 4)$$

llegamos a que el diámetro $d = 0.105 \text{ cm}$. También, por medio de la regresión lineal obtuvimos el coeficiente de correlación lineal = 0.9999969 , el cual nos indica que tan uniforme es el diámetro interno en el capilar a lo largo de su longitud.

Con la calibración terminada ya se procedió a la determinación de los volúmenes específicos para las mezclas y los polímeros sintetizados por ambos tipos de reacciones. Para esto se registraba el peso de la muestra contenida en el bulbo y la altura de la columna de mercurio en el capilar antes y después de la reacción, a la temperatura de $26 \text{ }^\circ\text{C}$. Los volúmenes específicos se calcularon usando la ecuación

$$V_{es} = \left[(\pi(d/2)^2 h + V_B)(1 + \beta_p(T - 25)) - W_{t\&g} (V_{est\&g} (1 + \beta_{t\&g} T)) \right] / W_m$$

donde V_{es} es el volumen específico en cm^3/g , β_{vp} es el coeficiente de expansión térmico volumétrico para el vidrio pyrex a $25 \text{ }^\circ\text{C} = 0.000010 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y W_m es el peso de la mezcla en el bulbo.

Los valores de los volúmenes específicos obtenidos para todos los materiales se muestran en las Tablas 2, 3 y 4, junto con los resultados de la determinación llevada a cabo con el picnómetro (ves/pic). En las columnas aparecen los volúmenes específicos de la mezcla de monómeros antes de la reacción (S/R), de los polímeros obtenidos con reacciones convencionales (S/C) y de los polímeros hechos por medio de la reacción rápida (C/C).

VOLUMENES ESPECIFICOS (ml/g) DE LOS POLIMEROS CON FORMULACIONES CONTENIENDO

TABLA 2
JARABE AL 30 % DE PMMA.

TEGDMA %	Mezcla (S/R)	Polímero (S/C)	Polímero (C/C)	V _{es} /pic
0	1.014	0.859	0.865	1.015
10	1.003	0.852	0.876	1.008
20	0.993	0.848	0.904	0.995
30	0.983	0.843	0.953	0.986
35	0.978	0.838	0.991	0.975
40	0.973	0.833	0.972	0.965
50	0.963	0.826	0.937	0.960
60	0.953	0.820	0.878	0.952
70	0.944	0.810	0.833	0.946
80	0.935	0.805	0.814	0.937
90	0.926	0.793	0.799	0.926
100	0.918	0.790	0.791	0.908

TABLA 3
CONTENIENDO JARABE AL 20 % DE PMMA.

TEGDMA %	Mezcla (S/R)	Polímero (S/C)	Polímero (C/C)	V _{es} /pic
0	1.001	0.862	0.860	1.002
10	0.993	0.857	0.887	0.996
20	0.986	0.853	0.930	0.981
30	0.978	0.848	0.978	0.976
35	0.975	0.846	0.974	0.973
40	0.971	0.840	0.949	0.970
50	0.965	0.837	0.914	0.961
60	0.957	0.831	0.873	0.956
70	0.950	0.826	0.842	0.949
80	0.943	0.821	0.829	0.944
90	0.936	0.818	0.820	0.939
100	0.921	0.812	0.809	0.923

TABLA 4
CONTENIENDO JARABE AL 10 % DE PMMA.

TEGDMA %	Mezcla (S/R)	Polímero (S/C)	Polímero (C/C)	V _{es} /pic
0	1.028	0.862	0.864	1.036
10	1.017	0.860	0.866	1.017
20	1.006	0.855	0.933	1.005
30	0.995	0.850	0.996	0.997
35	0.990	0.847	0.947	0.992
40	0.985	0.844	0.876	0.980
50	0.975	0.839	0.855	0.975
60	0.965	0.831	0.844	0.967
70	0.955	0.825	0.826	0.957
80	0.946	0.822	0.821	0.950
90	0.937	0.815	0.819	0.939
100	0.921	0.812	0.811	0.925

Con los datos contenidos en las tablas anteriores, se trazaron gráficas de volúmenes específicos de los materiales contra el porcentaje de TEGDMA en la formulación de las mezclas, para ver como se afectan estos volúmenes, y con ello la contractibilidad, con la composición.

Se puede ver en los tres gráficos de volumen específico contra % TEGDMA, una línea a alto volumen específico correspondiente a las mezclas de reacción (S/R), otra línea a valores más bajos de volumen correspondiente a los volúmenes específicos de los polímeros obtenidos por reacción lenta (S/C). Se puede apreciar la notoria disminución del volumen para cada polímero sintetizado con este tipo de reacción, lo cual indica un importante volumen de contracción, que varía desde un 15 hasta un 18%. También es posible notar en esta línea como el volumen de contracción disminuye con el aumento del contenido de TEGDMA, debido a la formación de un polímero reticulado.

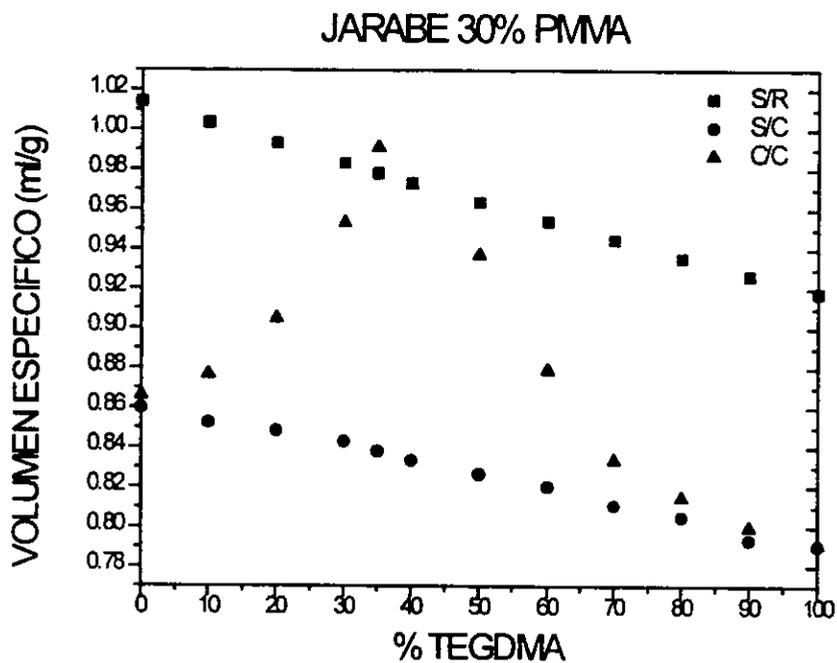


Fig. 2 Diagrama de variación de los volúmenes específicos para los polimeros conteniendo jarabe al 30% de PMMA.

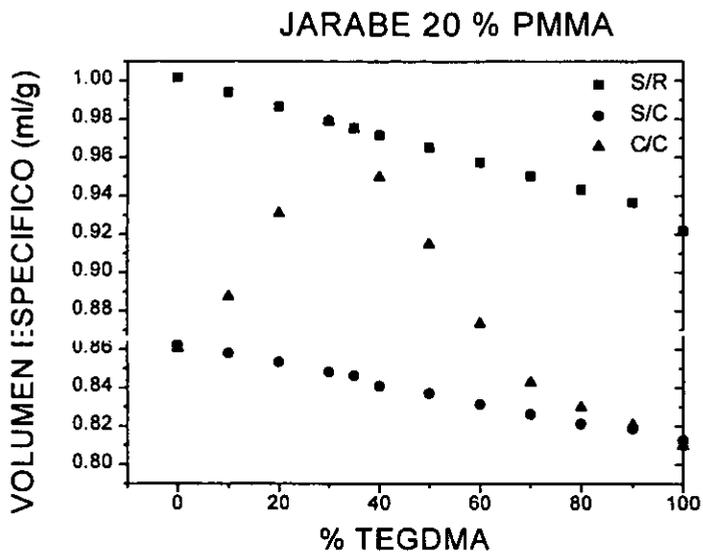


Fig. 3 Diagrama de variación de los volúmenes específicos para los polímeros conteniendo jarabe al 20% de PMMA.

JARABE 10 % PMMA

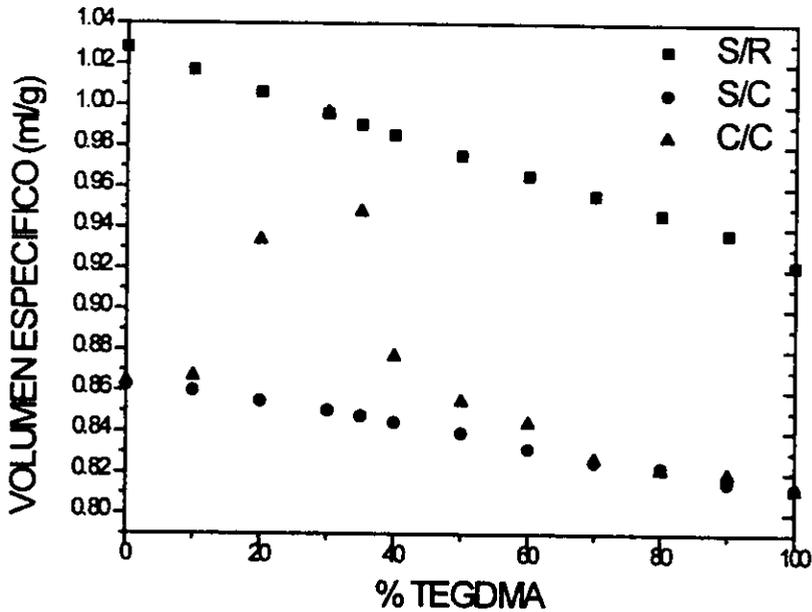


Fig. 4 Diagrama de variación de los volúmenes específicos para los polímeros conteniendo jarabe al 10% de PMMA

Entre las líneas arriba mencionadas se aprecia una curva indicando un volumen específico variable con la composición correspondiente a los polímeros sintetizados por medio de la reacción rápida (C/C). Esta curva tiende a tener el mismo volumen específico que las mezclas sin reaccionar, pero después decae hacia el volumen de los polímeros obtenidos por reacción lenta.

Tomando como límites las dos líneas de volumen específico de las mezclas y los polímeros de reacción convencional, y la curva de los polímeros con control, se pueden definir tres zonas de interés como se puede ver en la figura 5. La zona **A** a bajos contenidos de TEGDMA, la **B** a medianos contenidos y la zona **C** a altos contenidos del mencionado monómero. Estas gráficas se pueden ver como una especie de diagrama de fases de la mezcla polimérica.

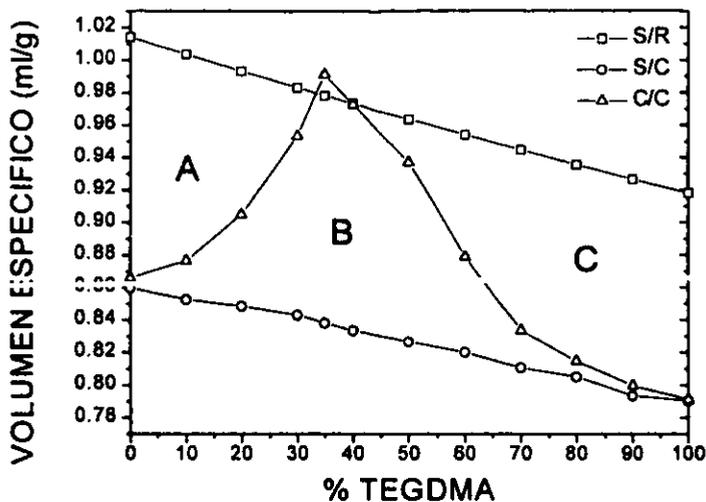


Fig. 5 Diagrama para definir las zonas de interes simulando un diagrama de fases.

Se observa en los 3 gráficos que el volumen de contracción en los polímeros sintetizados con reacción rápida, varía con el contenido de TEGDMA, al inicio la contractibilidad disminuye conforme aumenta la concentración de TEGDMA hasta un cierto límite, de 35, 33 y 30 % para los jarabes de 30, 20 y 10 % de PMMA, respectivamente. A partir de estas composiciones la contractibilidad comienza a aumentar nuevamente a pesar de que aumenta la concentración de TEGDMA. Esto lo podemos atribuir a la respectiva disminución de la cantidad de jarabe en la formulación para la reacción, y por lo tanto, al decremento del posible número de microdominios de PMMA, provocando una menor separación de fases.

Además podemos observar si comparamos las tres gráficas entre sí, que la concentración del PMMA en el jarabe tiene una muy pequeña influencia sobre el volumen de contracción, pero es apreciable como se modifica el tamaño de la zonas B de las gráficas con el cambio de concentración, la zona se hace más grande al aumentar la cantidad de PMMA.

Todo lo anterior es una evidencia de la formación de microdominios de composición, los cuales se separan durante la reacción debido a su afinidad química, lo cual se traduce en un volumen de

separación con interfases donde el material está mal empacado y que contrarresta al volumen de contracción. En las zonas **A** tenemos una mayor cantidad de PMMA con pocas regiones de PTEGDMA y con ello un bajo volumen de separación, al aumentar más la cantidad de TEGDMA en las zonas **B**, se tiene un mayor número de microdominios de PTEGDMA y por lo tanto una reducción del volumen de contracción, e incluso en algunos casos, se llega a tener un mayor volumen en el polímero que el que se tenía en su mezcla de reacción. Al disminuir la cantidad de jarabe en la formulación en las zonas **C** se tiene la inversión de fases con respecto a las presentes en las zonas **A**, teniéndose en el polímero una mayor cantidad de PTEGDMA con pocas regiones de PMMA, obteniéndose nuevamente un pobre control de la contractibilidad.

Si unimos los resultados anteriores con las observaciones hechas en las pruebas de solubilidad, podemos decir que el polímero más reactivo en la mezcla es el TEGDMA, lo cual lo podemos apoyar en los valores de estabilidad (Q) de los monómeros, siendo de 0.74 para el MMA y de 0.88 para el TEGDMA y sus polaridades de 0.4 y 0.24 respectivamente. No se tienen datos de las relaciones de reactividad para el par monomérico.

Con respecto al mecanismo como suceden las reacciones podemos explicarlo de la siguiente forma. Al hacer las mezclas conteniendo PMMA, MMA y TEGDMA, como el polímero sólo es soluble en su monómero, se formarán regiones de PMMA rodeadas de moléculas de MMA estabilizando la solución, y más allá se encontrarán moléculas de TEGDMA. Al hacer la reacción convencional, los centros de crecimiento de las cadenas poliméricas que aparecen formarán principalmente cadenas de copolímero MMA-TEGDMA; hay tiempo suficiente para que las moléculas de MMA difundan hacia el PMMA existente desde antes de la reacción, y por lo tanto la solución sigue, al final se tiene un polímero homogéneo compuesto principalmente de copolímero, con pequeñas regiones de PMMA que ya existían previamente y las recién formadas y pequeñas regiones de PTEGDMA que se formaron al tener radicales libres en las zonas de la mezcla ricas en ese monómero.

Cuando se realiza la reacción rápida, no hay tiempo para esta difusión del MMA debido al gran incremento de viscosidad, los centros de crecimiento aparecen en varios sitios de la mezcla y producen regiones de PMMA y PTEGDMA, con algunas pequeñas regiones de copolímero, produciéndose la formación de microdominios y la separación de los mismos, y con ello, la obtención de un polímero opaco.

Los volúmenes específicos determinados para las reacciones de síntesis de los polímeros con utilización de agitación con ultrasonido se muestran en la Tabla 5. De igual forma con estos datos se trazaron las curvas de volumen específico contra % de TEGDMA para estas síntesis. Los valores de los volúmenes específicos para las mezclas sin reacción y los polímeros hechos con reacciones convencionales, son los mismos que los empleados para las gráficas anteriores.

TABLA 5

VOLUMENES ESPECIFICOS (ml/g) DE LOS POLIMEROS CON ULTRASONIDO

	JARABE 20%	JARABE 10%
0	0.863	0.865
10	0.888	0.870
20	0.950	0.935
30	0.98	1.001
35	0.982	0.950
40	0.950	0.875
50	0.916	0.850
60	0.875	0.840
70	0.843	0.825
80	0.830	0.820
90	0.820	0.815
100	0.810	0.812

JARABE 20% PMMA ULTRASONIDO

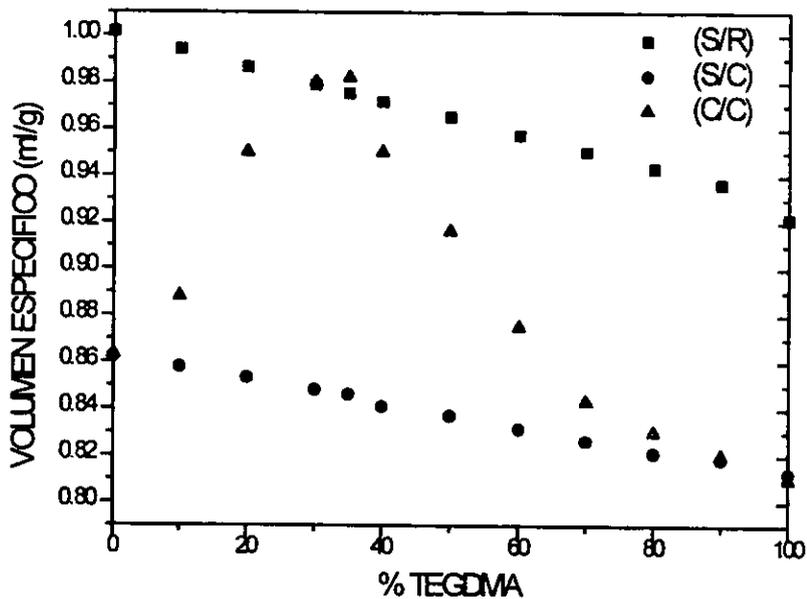


Fig. 6 Diagrama de variación de los volúmenes específicos para los polímeros conteniendo jarabe al 20% de PMMA con agitación con ultrasonido.

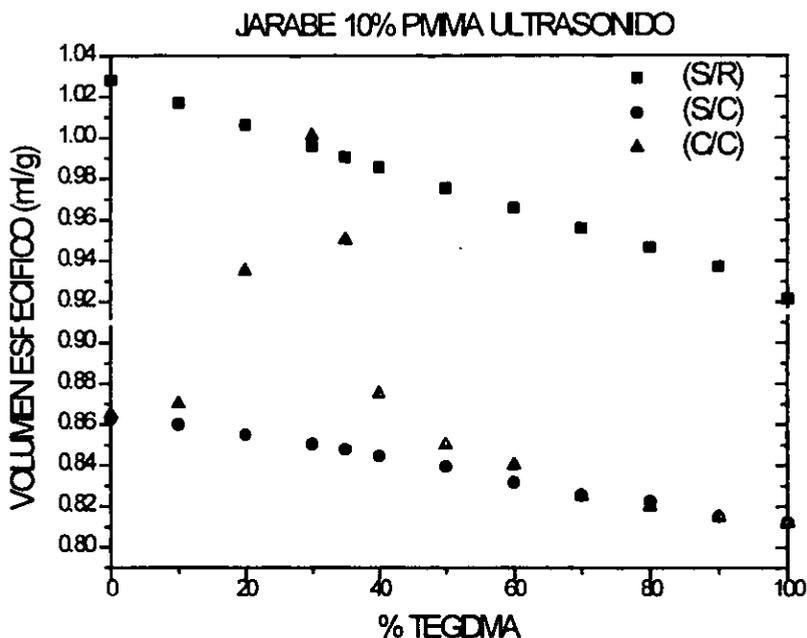


Fig. 7 Diagrama de variación de los volúmenes específicos para los polímeros conteniendo jarabe al 10% de PMMA con agitación con ultrasonido.

De las gráficas anteriores de volumen específico, se puede ver que no hay gran variación en los volúmenes de contracción en los polímeros sintetizados con agitación con ultrasonido, con respecto a los volúmenes encontrados en las reacciones con agitación mecánica. Se aprecia una ligera disminución en la contracción necesaria de TEGDMA para alcanzar el volumen de cero contracción y para el caso de la concentración de jarabe al 10%, se presenta una formulación donde el polímero es más voluminoso que la mezcla que lo originó.

4.2.3 Resultados de la observación de la morfología de las fases de diferente composición química.

4.2.3.1 Imágenes obtenidas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido.

En la observación por medio de microscopía electrónica de barrido se llevaron a cabo tres tipos de estudio. Primeramente se estudió la superficie de las muestras de materiales sintetizados con reacción convencional y se compararon con las superficies presentes en los polímeros hechos con reacción rápida. En ambos casos se observó la topología presente y se buscó la presencia de huecos, grietas y la posible formación de microdominios de composición química, y en los casos donde se encontraron estos dominios, se observó su morfología.

Los siguientes pares de fotografías se presentan con la intención de hacer la comparación de las superficies de los materiales. Cada par comparativo de fotografías, son de polímeros con la misma formulación. En la parte superior aparecen las fotografías correspondientes a los polímeros hechos con reacciones convencionales, y en la parte inferior las correspondientes a materiales con reacción rápida. Todas las fotografías fueron tomadas utilizando imágenes de electrones secundarios y se emplearon las mismas condiciones de voltaje de aceleración 20 kV, distancia de trabajo 20 mm e igual amplificación X 500.

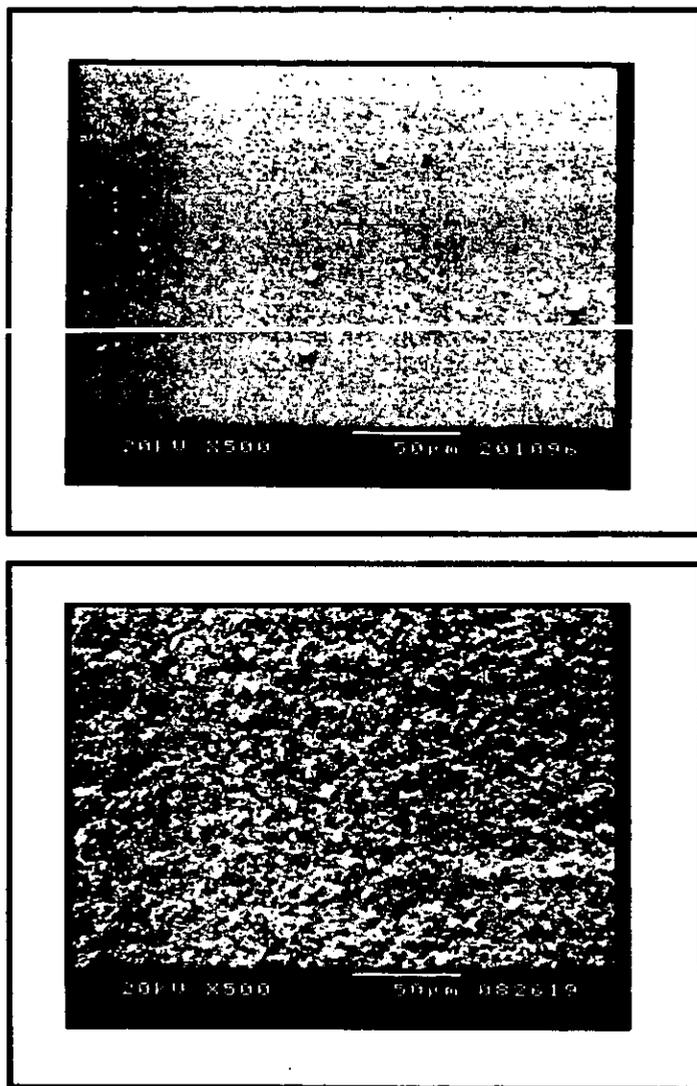


Fig. 8 Fotografías correspondientes a los polímeros con formulación de jarabe al 10% PMMA con 20% TEGDMA, sintetizados con reacción convencional(arriba) y reacción rápida (abajo).

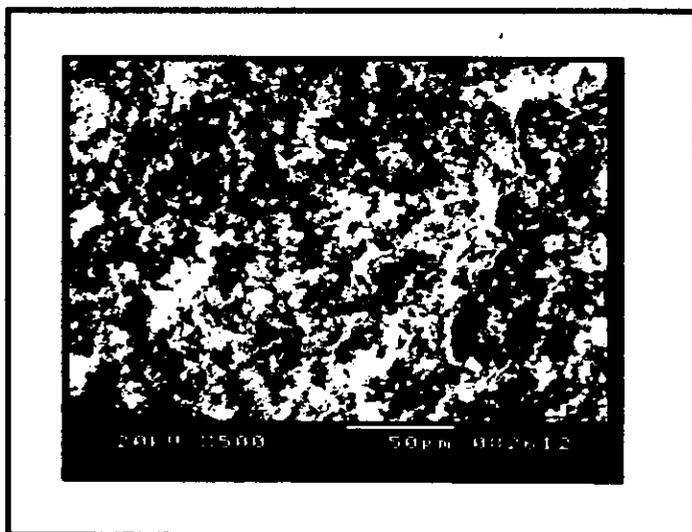
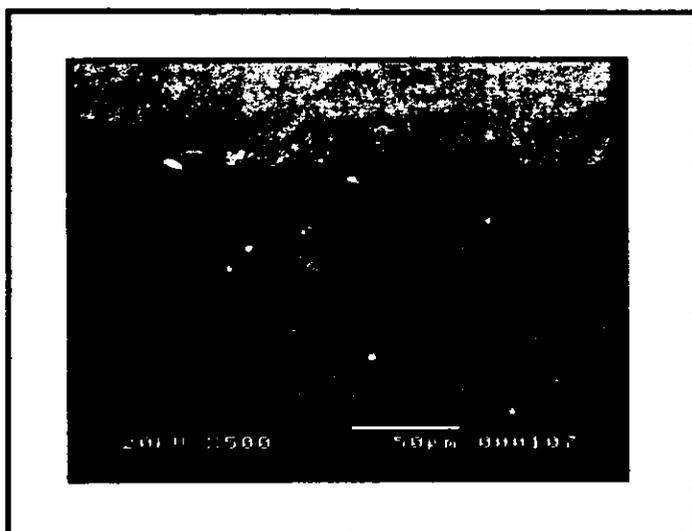


Fig. 9 Fotografías correspondientes a los polímeros con formulación de jarabe al 20% PMMA con 20% TEGDMA, sintetizados con reacción convencional(arriba) y reacción rápida (abajo).

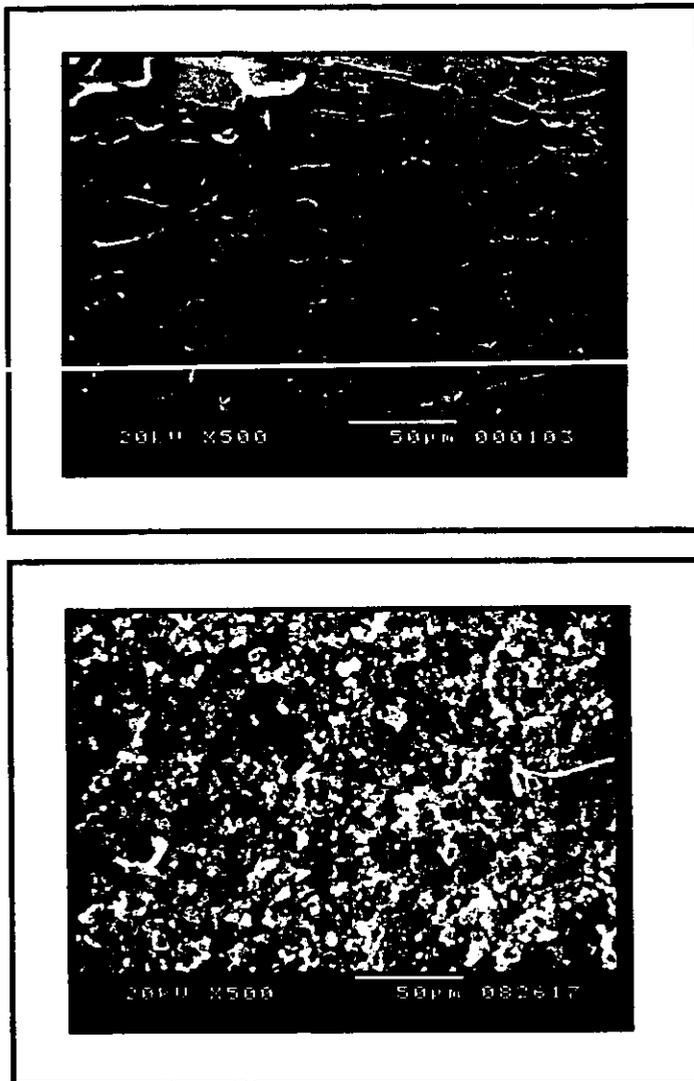
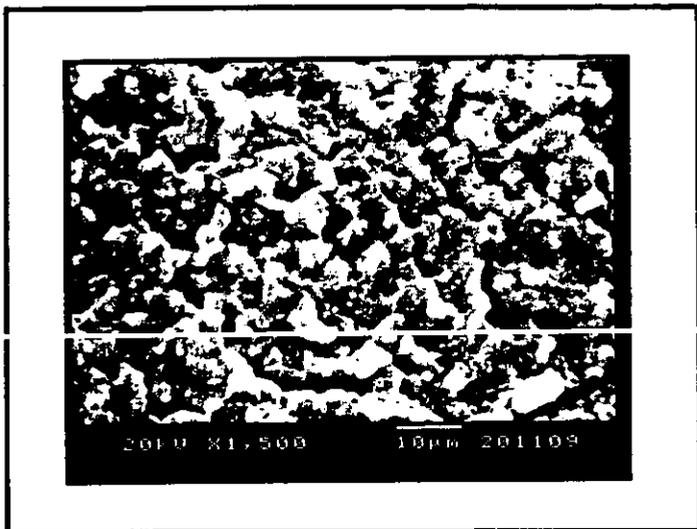


Fig. 10 Fotografías correspondientes a los polímeros con formulación de jarabe al 30% PMMA con 20% TEGDMA, sintetizados con reacción convencional (arriba) y reacción rápida (abajo).

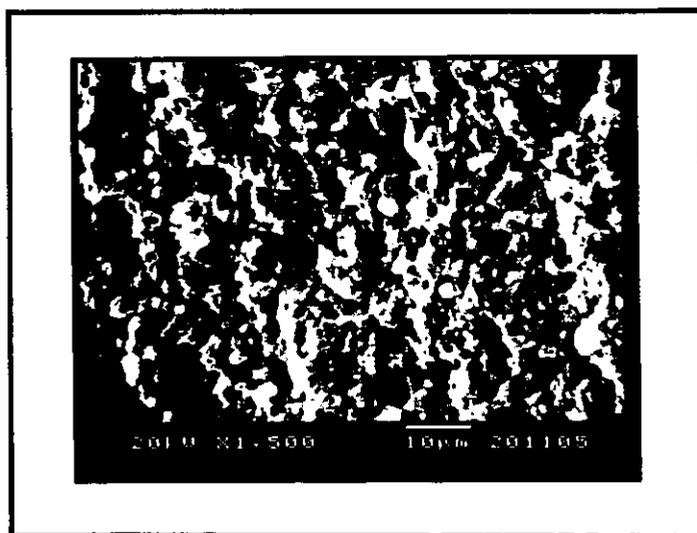
En estas observaciones no se encontró la presencia de grietas, huecos o poros en ningún tipo de material. En las fotografías se ve una diferencia muy clara entre las superficies de las muestras. En las imágenes correspondientes a las reacciones sin control, las superficies son muy lisas, casi no se aprecian irregularidades, lo que habla de un material homogéneo sin presencia de fases o microdominios. Para el caso de las fotografías de las superficies de muestras de polímeros con control, se distingue la presencia de partículas semi-esféricas de tamaño variable que están completamente unidas y que conforman el volumen del material. Estas partículas forman los microdominios de composición química.

También es posible observar si comparamos la serie de fotografías de las muestras con control, que existe una influencia de la concentración del PMMA en el jarabe en el tamaño de los microdominios, a mayor concentración mayor tamaño de partícula. La muestra de Jarabe al 30 % muestra grandes tamaños de microdominio y el material da la apariencia de ser un aglomerado de estas partículas. La muestra al 20% tiene microfases más pequeñas pero aún son distinguibles y la muestra permite ver la presencia de una matriz continua. Para la muestra 10 %, las partículas son más pequeñas aún y son ligeramente perceptibles, el material se ve más como una matriz continua con inclusiones de pequeñas fases esféricas.

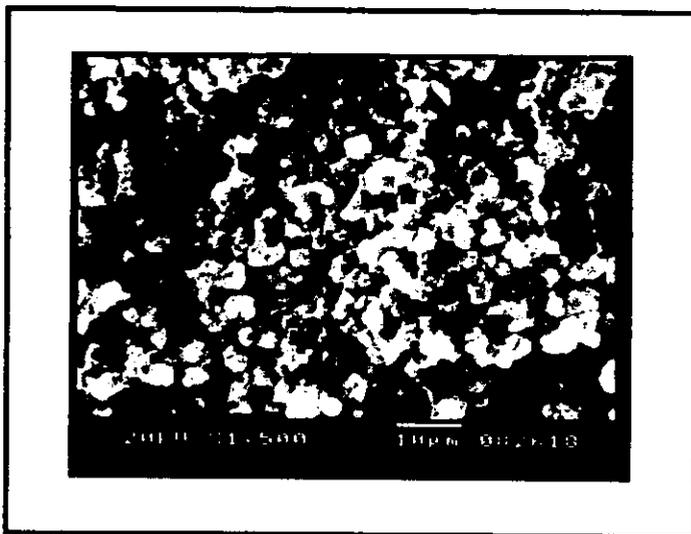
Como una consecuencia de los resultados de las observaciones arriba descritas, para el caso de la influencia de la concentración de PMMA en el jarabe, y los resultados obtenidos en la determinación de los volúmenes específicos de los polímeros, observando el tamaño variable de las zonas B de los gráficos, se decidió llevar a cabo un estudio más profundo de la influencia que tiene la concentración del jarabe en la morfología y tamaño de los microdominios. De cada grupo de materiales formados con jarabe al 30, 20 y 10 % respectivamente, se tomaron las fotografías correspondientes a la composición conteniendo TEGDMA al 30 %, por ser la más cercana para los tres casos a la formulación que ofrece un control total de la contractibilidad, y se compararon las morfologías presentes. Nuevamente se emplearon imágenes obtenidas a 20 kV de voltaje de aceleración y ampliaciones de X1,500.



(A)



(B)

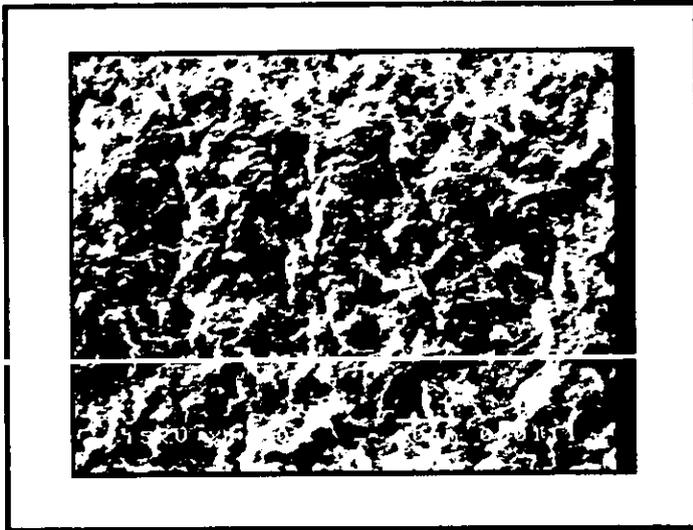


(C)

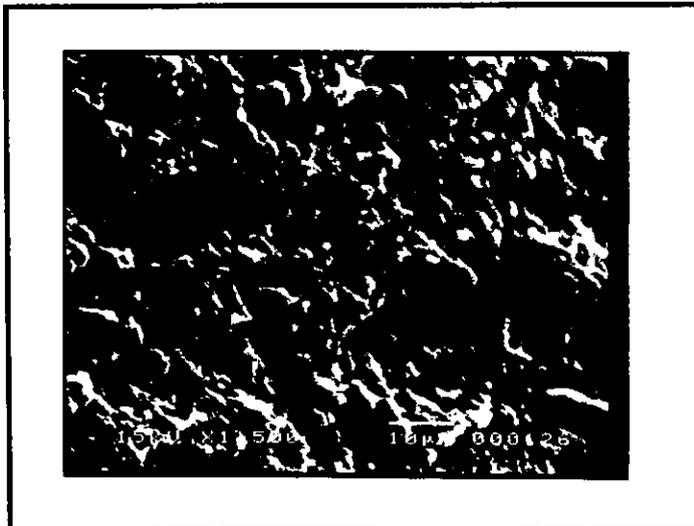
Fig. 11 Microfotografías de los polímeros sintetizados con reacción rápida con formulaciones conteniendo jarabe al (A) 10%, (B) 20% y (C) 30% y todos ellos con contenido de TEGDMA al 30%.

De estas fotografías, se ve como la morfología de los microdominios varía con la concentración de jarabe. Al aumentar esta concentración los microdominios se hacen más grandes y más definidos. En la composición del 10% es más apreciable la existencia de una matriz continua, con pequeños microdominios inmersos en ella. Para este último caso es posible afirmar que los microdominios son ricos en TEGDMA y por su parte la matriz los es en PMMA. Para las otras concentraciones no es posible hacer una diferenciación en la composición de los microdominios, ya que todos son muy similares.

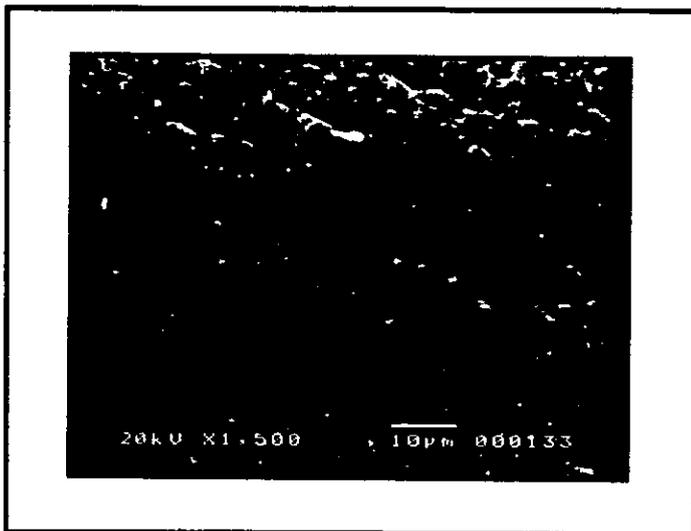
El último estudio que se realizó, consistió en observar la influencia que tiene el contenido de TEGDMA en la morfología y tamaño de los microdominios dentro de la misma concentración de PMMA en el jarabe. Los siguientes tres grupos de fotografías corresponden a los jarabes de 10, 20 y 30 % respectivamente. Cada grupo muestra fotografías de materiales con composiciones cada vez más ricas en TEGDMA. Para estas imágenes se continúa empleando las mismas condiciones de operación en el microscopio mencionadas anteriormente.



(A)

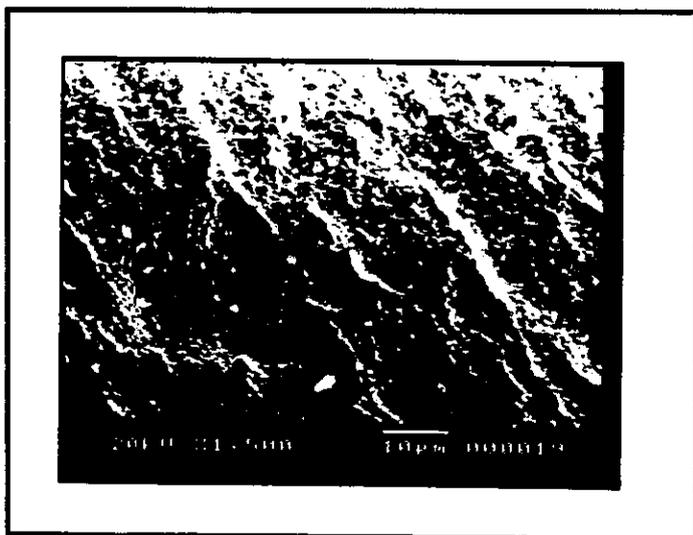


(B)

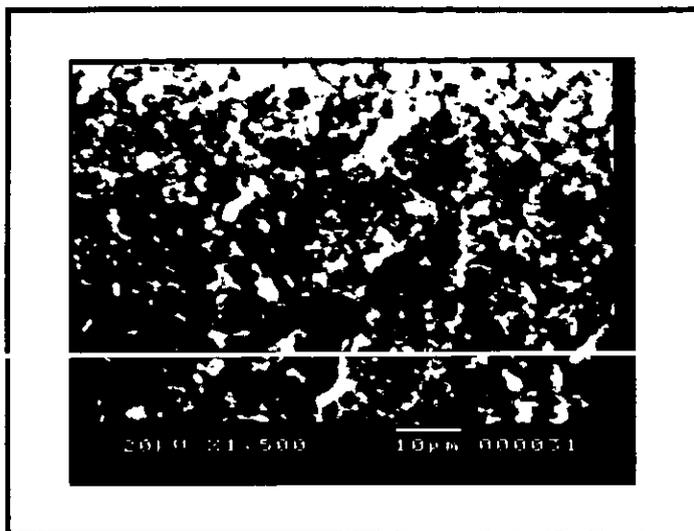


(C)

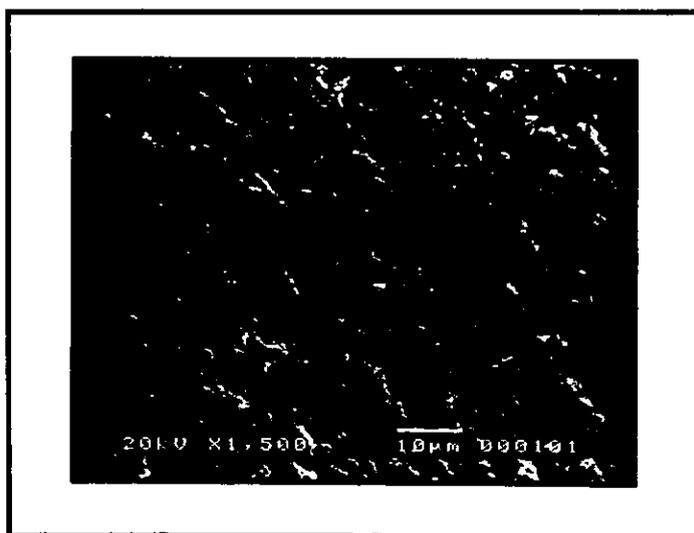
Fig. 12 Microfotografías de los polímeros con formulación conteniendo jarabe al 10% con contenidos de TEGDMA (A) 10%, (B) 30% y (C) 70%.



(A)



(B)

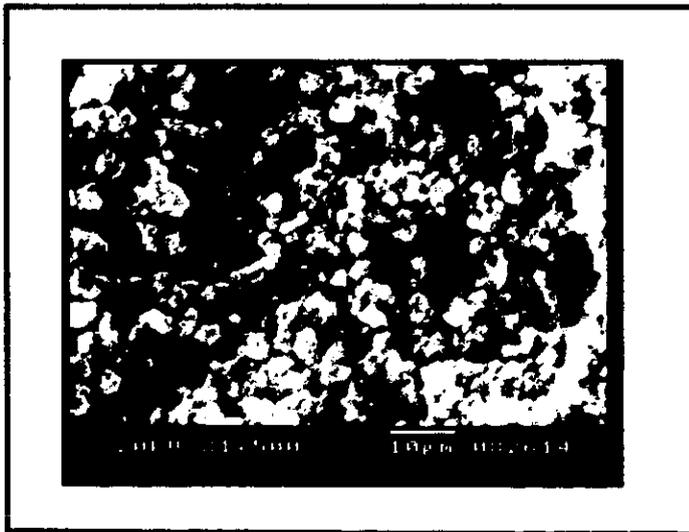


(C)

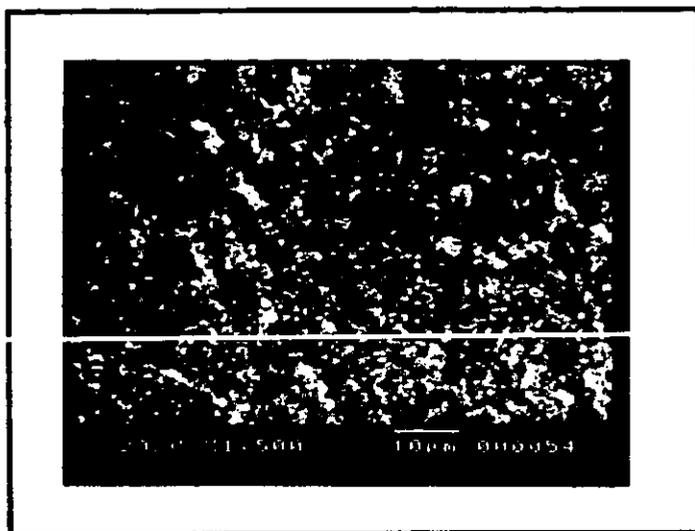
Fig. 13 Microfotografías de los polímeros con formulación conteniendo jarabe al 20% con contenidos de TEGDMA (A) 10%, (B) 30% y (C) 70%.



(A)



(B)



(C)

Fig. 14 Microfotografías de los polímeros con formulación conteniendo jarabe al 30% con contenidos de TEGDMA (A) 10%, (B) 30% y (C) 70%.

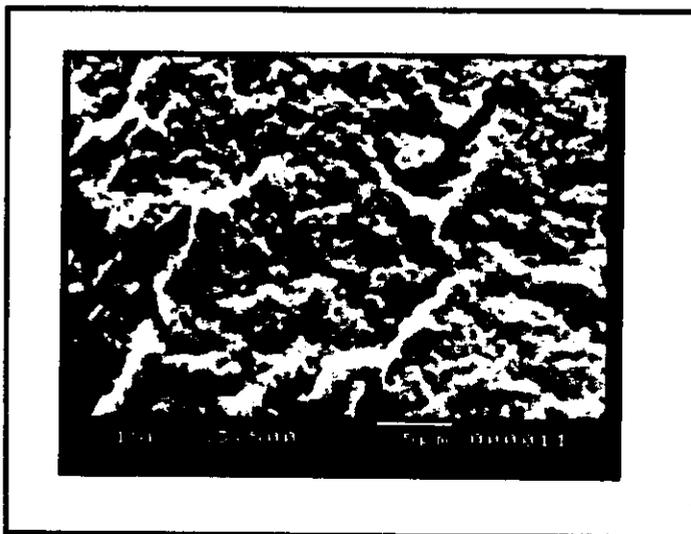
En estas imágenes se puede ver que a bajas concentraciones de TEGDMA se presenta una vez más, una matriz continua con inclusiones de partículas formadas de PTEGDMA, al incrementar la concentración de éste monómero, la matriz continua comienza a disminuir y se aprecia en número creciente, la existencia de partículas indistinguibles entre sí, las cuales cada vez son más grandes y su composición consiste en microdominios de PTEGDMA y PMMA ; además, existe la posibilidad de que algunos de ellos sean o al menos contengan, copolímero de estos monómeros.

Al aumentar la concentración de TEGDMA más allá del 60 %, se comienza a observar una morfología en la muestra donde aparecen nuevamente partículas inmersas en una matriz; pero en esta ocasión, la matriz se compone de PTEGDMA y las partículas de PMMA, teniéndose la inversión de fases con respecto a las concentraciones iniciales.

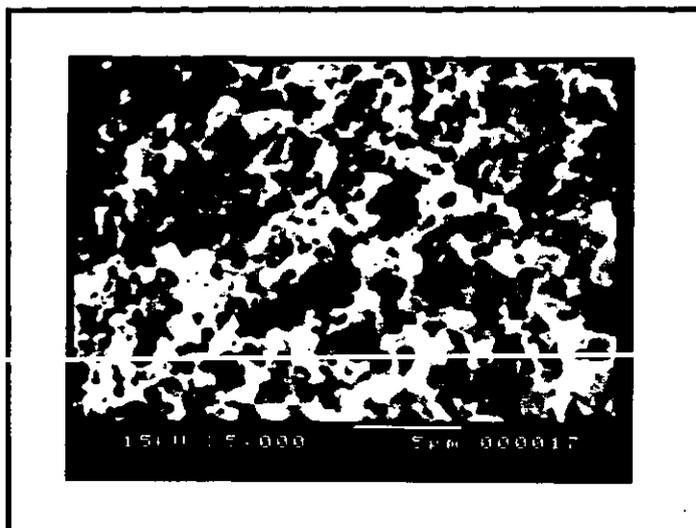
Como era de esperarse, se pudo observar para los tres casos, que a partir de esta composición de TEGDMA de alrededor del 60 % ; las interfases partícula-matriz continua son cada vez menos definidas con el aumento de la concentración de TEGDMA, hasta llegar a un material homogéneo correspondiente al contenido de 100 %.

Con los datos obtenidos hasta este punto de la investigación, ya podemos ver la importancia que tiene el contenido de TEGDMA para la formación de fases de composición y con ello, para el control de la contractibilidad. Pero también se puede observar la importancia que tiene la cantidad de jarabe en la formulación. Si no hay la suficiente cantidad de ambos componentes en la mezcla de reacción, no se logrará una formación y separación clara de los microdominios de composición y por lo tanto, el control sobre el volumen de contracción será pobre.

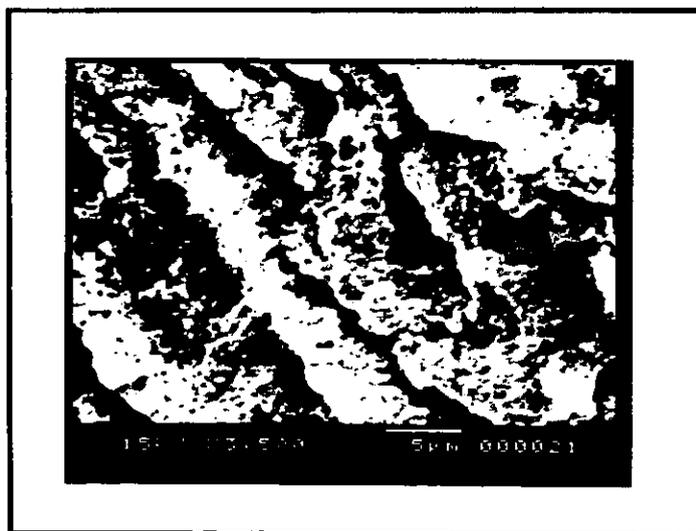
Con respecto a los polímeros sintetizados utilizando agitación con ultrasonido, se observó su topología en el MEB encontrándose resultados interesantes. Como en el último estudio descrito anteriormente, se observó como cambia la morfología de los microdominios con el aumento del porcentaje de TEGDMA. Las siguientes dos series de fotografías corresponden a composiciones de jarabe del 10 y 20% de PMMA con diferentes contenidos de TEGDMA.



(A)



(B)

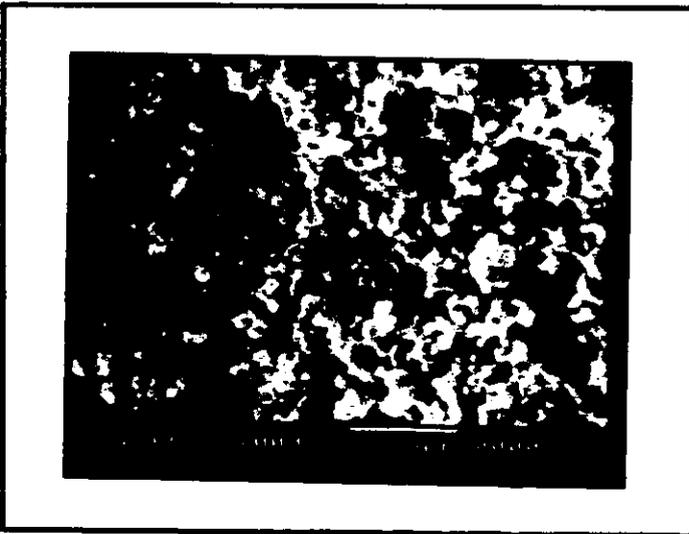


(C)

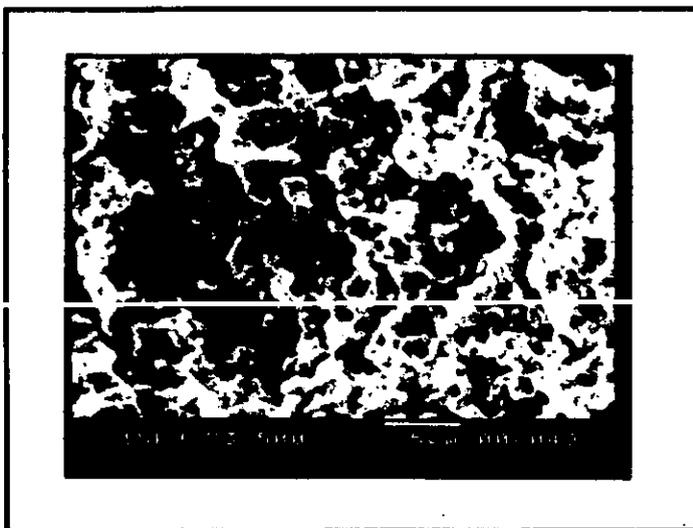
Fig. 15 Microfotografías de los polímeros sintetizados con agitación de ultrasonido con formulación conteniendo jarabe al 10% con contenidos de TEGDMA (A) 10%, (B) 30% y (C) 70%.



(A)



(B)



(C)

Fig. 16 Microfotografías de los polímeros sintetizados con agitación de ultrasonido con formulación conteniendo jarabe al 20% con contenidos de TEGDMA (A) 10%, (B) 30% y (C) 70%.

En las fotografías anteriores es notorio el cambio de morfología que se presenta al utilizar la agitación con ultrasonido. A bajas concentraciones de TEGDMA seguimos teniendo una matriz continua con las inclusiones de fases de PEGDMA, pero entre los contenidos del 20 al 50% de este monómero, aparece una microestructura diferente a la observada en los polímeros sin agitación. Aquí, los microdominios son más pequeños y de tamaño más uniforme, y lo más destacado, es que se encuentran distribuidos formando una estructura de celdas celulares, similar a la que se encuentra en la mayoría de los materiales biológicos, como cemento dental ó madera.

Al aumentar más la concentración de TEGDMA se vuelve a presentar la inversión de fases, apareciendo una vez más una matriz continua con inclusiones de microdominios de PMMA que disminuyen su tamaño con el aumento de la concentración de monómero, hasta llegar al material homogéneo.

Al disminuir la concentración de PMMA en el jarabe, se ve que la estructura celular se hace más cerrada y compacta, comenzando a adquirir la forma de la microestructura de los polímeros hechos sin agitación especial.

Al aplicar la agitación con ultrasonido a la mezcla de polimerización, se logra una mejor disolución y dispersión de las cadenas de PMMA en el seno del líquido MMA-TEGDMA. Las partículas de polímero disueltas son más pequeñas y están en mayor número que aquellas en donde no se aplica esta agitación especial. Además, las esferas de solvatación son más pequeñas, ya que el MMA que rodea a estas partículas debe repartirse en más sitios y también se requiere una cantidad menor del monómero para estabilizar la solución. El TEGDMA presente debe colocarse en pequeñas regiones entre estas esferas de solvatación lo más uniforme posible para mantener homogénea a la mezcla. Al llevarse a cabo la reacción, se formarán los microdominios y se presentará la separación de fases, la cual es más intensa debido a una mayor relación superficie/volumen interior en el material que forma al dominio. Con la ayuda de la agitación que se continua aplicando, se puede estar favoreciendo a pequeña escala, la difusión de estos dominios que tienden a agruparse espacialmente de tal forma que tratan de rodearse de dominios con composición similar a la de ellos, reduciendo con esto las repulsiones, creando los huecos en el material y la estructura celular. Al ir reduciendo la cantidad de PMMA en la mezcla de reacción se disminuye este efecto, y se presenta una estructura celular más pequeña, con morfología que tiende a la de un material homogéneo.

4.2.3.2 Imágenes obtenidas por medio de Microscopía Electrónica de transmisión.

Tomando como base los resultados generados por la microscopía de barrido, se comenzó el estudio de la morfología de los microdominios presentes en las muestras poliméricas. Para este tipo de análisis por medio de microscopía electrónica de transmisión, se llevaron a cabo observaciones de la morfología interna de los microdominios y con más detalle, la interfase existente entre ellos.

Como ya se mencionó, debido a la complejidad para preparar las muestras para este tipo de microscopía, sólo se estudiaron las formulaciones que contienen jarabe al 20%, con contenido de TEGDMA al 30%, con y sin agitación especial. Se seleccionó estas formulaciones por ser las que mostraron la morfología más interesante en las observaciones con el MEB. Adicionalmente, se observaron muestras correspondientes a las formulaciones de jarabe al 10 y 30% con TEGDMA 30%, que mostró un volumen de contracción cercano al nulo.

Para el primer caso, se estudió la influencia de la agitación en la morfología de los microdominios y en la definición de la interfase, observando también que tanta adherencia se presenta entre microdominios y así saber que tan consolidado está el material.

Para el segundo caso, se observaron la morfología y características de interfase de las muestras de jarabe al 30 y 10%, y se compararon los resultados con el caso anterior de jarabe al 20%. Esto se hizo con el fin de encontrar una posible influencia del contenido de PMMA en la morfología de las interfases.

Las fotografías que se muestran a continuación son imágenes de microscopía de transmisión en campo claro utilizando un voltaje de aceleración de 80 kV.



Fig. 17 Microfotografía del polímero con jarabe al 20% conteniendo TEGDMA al 30% sin agitación especial. La foto tiene una amplificación de X15,000



Fig. 18 Microfotografía del polímero con jarabe al 20% conteniendo TEGDMA al 30% con agitación especial. La foto tiene una amplificación de X20,000

En el par anterior de fotografías se puede ver como la morfología del material cambia con la agitación. En la primera foto tenemos un grupo compacto de dominios con interfaces bien definidas, apreciándose una buena consolidación del material. En el caso de la fotografía para el polímero con agitación, se ve una disminución del tamaño de los dominios, pero debido al espesor de la muestra, no se alcanza a ver los huecos en el material. Se intentaron más observaciones para el polímero con agitación especial y se pudo ver más detalles de su morfología, pero nuevamente no se llegó a tener una imagen clara de los huecos.

Para la muestras de jarabe al 30 y 10 % con TEGDMA al 30% se lograron las siguientes fotografías, donde se puede ver el cambio en el tamaño de los dominios y su definición.



Fig. 19 Microfotografía del polímero con jarabe al 10% conteniendo TEGDMA al 30%. La foto tiene a amplificación de X10,000.



Fig. 20 Microfotografía del polímero con jarabe al 30% conteniendo TEGDMA al 30%. La foto tiene a amplificación de X10,000.

De las fotografías anteriores, se puede ver que no hay una dependencia apreciable de la morfología interna de los microdominios de composición con la formulación de las mezclas de reacción. Las observaciones realizadas no nos permitieron hacer ninguna posible diferenciación entre los microdominios de acuerdo a su composición y así determinar como se distribuyen las diferentes fases en el volumen de la muestra.

Lo que si se pudo observar fue una influencia de la concentración de PMMA en el jarabe sobre la definición de la interfase. Se encontró que al aumentar la concentración del jarabe, se obtiene una interfase más definida.

Se detectó en los polímeros, una fase cristalina por medio del DTA como se mostrará más adelante. Con el fin de estudiar esta fase se hizo una búsqueda en las muestras de jarabe al 20% con TEGDMA al 30%, por su relativa facilidad para preparar las muestras y para continuar con el análisis de esta formulación en especial. Se trató de aislar esta fase cristalina por medio de una extracción con cloroformo y una posterior recristalización. Fue muy difícil aislar esta fase, ya que se obtenía muy poca cantidad de cristales en el proceso de recristalización, conteniendo aún una cantidad importante de polímero amorfo muy complicada de eliminar. Se observó la morfología de los cristales y por medio de difracción de electrones, se trató de determinar su estructura.

Las siguientes imágenes nos muestran al cristal polimérico con morfología de agujas con fragmentos de polímero amorfo, y su correspondiente patrón de difracción, donde se observan algunos puntos inmersos en anillos electrónicos difusos. No se puede lograr una forma más definida en el patrón de difracción, por la presencia de la fase amorfa. Se observa la difracción correspondiente a un policristal, la poca definición en los anillos se puede deber a que son pocas las celdas unidad que están contribuyendo a este patrón.

La determinación de la estructura cristalina no fue posible, ya que además de los problemas de tener poca muestra y con presencia de fase amorfa, se le unió el problema de tener un espesor grande en la muestra. Se continuará trabajando en el intento de lograr una fase cristalina más pura y abundante, que incluso permita hacer estudios por medio de difracción de rayos X técnica de polvos y lograr una buena determinación de la estructura cristalina, pero esto es material de futuras investigaciones. Con el uso de FTIR se comprobó que la fase cristalina es rica en MMA, aunque su composición no está determinada del todo. Lo anterior se apoya también en los resultados de DTA. En la figura 28 de PMMA puro se aprecia la fase cristalina al igual que en las figuras 29 y 30 correspondientes a polímeros hechos de las mezclas.

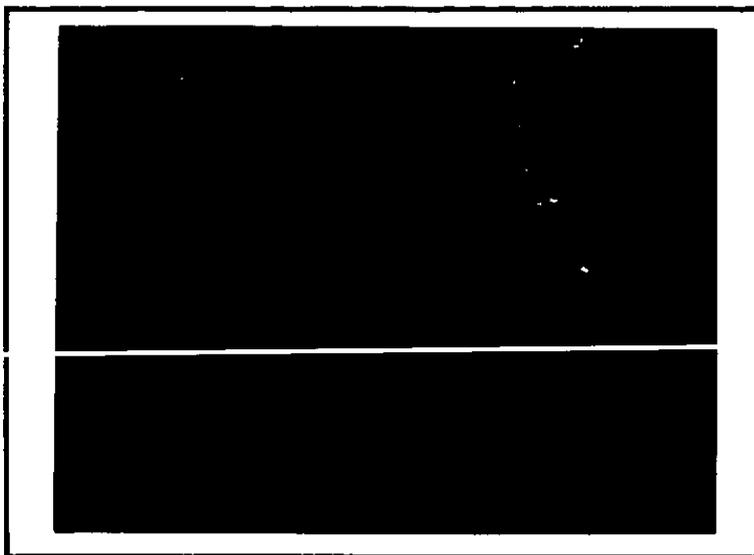


Fig. 21 Microfotografía de la fase cristalina en los polímeros con jarabe al 20% y TEGDMA 30%. Se observa una morfología de agujas.



Fig. 22 Patrón de difracción de la fase cristalina en el polímero.

4.2.4 Resultados de las pruebas mecánicas (tensión).

Se realizaron inicialmente, las pruebas de tensión de los polímeros sintetizados con reacción convencional para ser utilizados como referencia para los polímeros con control de la contractibilidad.

Como se esperaba, se observó un incremento en el módulo elástico al aumentar la concentración de TEGDMA, lo cual indica que los materiales se hacen cada vez más rígidos, ya que el TEGDMA actúa como agente entrecruzante, como se indicó en las reacciones de síntesis. La rigidez aumenta suavemente al inicio y posteriormente, tiene un cambio más pronunciado. Para los valores más altos de TEGDMA, el cambio tiende a suavizarse un poco. La figura 23 muestra este comportamiento para los polímeros que contienen jarabe al 20%. Todos los materiales tuvieron esta tendencia de cambio en el módulo, y se eligió la gráfica del 20% por ser la que muestra más claramente esta tendencia.

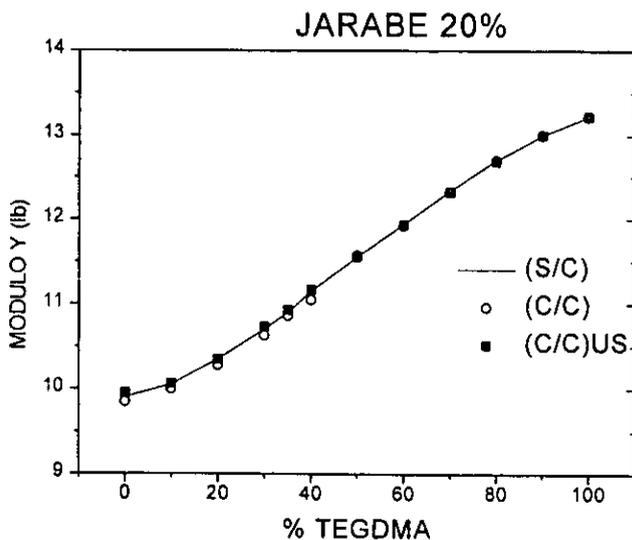


Fig. 23 Gráfica de la variación del módulo elástico en función de la concentración de TEGDMA.

El esfuerzo de ruptura por su parte, también muestra un incremento con la concentración de TEGDMA, pero tiende a un valor máximo al acercarse la concentración al 100% de éste monómero. Este comportamiento fue ligeramente diferente para cada concentración de jarabe.

Se puede ver en las figuras 24, 25 y 26 este comportamiento. Esta variación de la forma de las curvas, nos indica que la cantidad de PMMA en el jarabe es importante para obtener un material más resistente, ya sea porque estas cadenas poliméricas existentes previamente funcionan como una carga que favorece al material, ó por otra parte al servir como centros de crecimiento para las nuevas cadenas, éstas últimas formen un material mejor empacado ó las cadenas de PMMA crecen aún más en la segunda reacción, alcanzando pesos moleculares mayores ó bien, todos estos factores se unen para producir este efecto.

Los valores de esfuerzo en la cedencia fueron muy variables y al parecer no obedecen una tendencia clara, por lo cual no se presentan resultados.

Una vez que se llevaron a cabo las pruebas para los materiales de referencia, se procedió a las pruebas de tensión para los polímeros sintetizados con reacción de cinética rápida. Se encontraron las mismas tendencias descritas para el módulo elástico, como se muestra en la figura 23 para el caso de los polímeros con jarabe al 20%, sintetizados por reacción rápida sin y con agitación con ultrasonido (C/C)US. Los valores de módulo son muy similares para todos los casos, siendo ligeramente mayores para los polímeros hechos con agitación especial entre las concentraciones de TEGDMA del 20 al 40 %, donde se encontró la estructura celular por el MEB, lo que indica que esta estructura es un poco más rígida.

El esfuerzo de ruptura de los polímeros hechos con reacción rápida es sólo ligeramente menor que aquellos presentados por los polímeros de reacción convencional, como se puede ver en las gráficas siguientes. Esto se puede deber a la presencia de los microdominios, consecuencia de la separación de fases.

Las siguientes gráficas comparativas muestran el comportamiento de los materiales obtenidos con reacciones convencionales (S/C), de los polímeros con reacción rápida (C/C) y de los polímeros con reacción rápida en donde se aplicó la agitación con ultrasonido (C/C)US. La gráfica muestra la variación del esfuerzo de ruptura con la composición de TEGDMA.

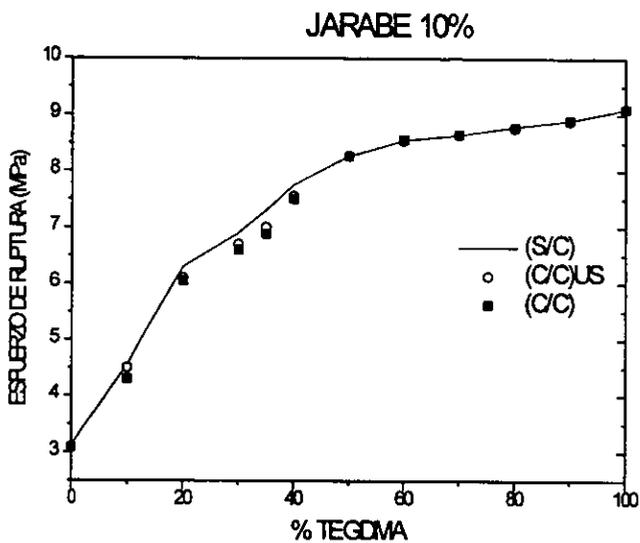


Fig. 24 Esfuerzos de ruptura para los polímeros sintetizados por diversos métodos.

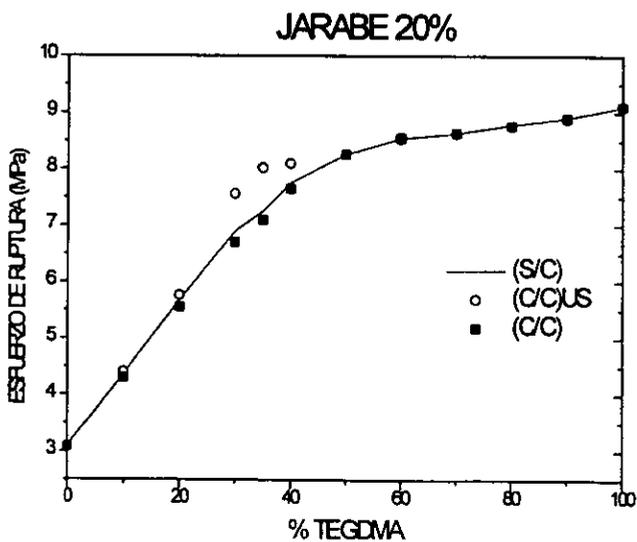


Fig. 25 Esfuerzo de ruptura para los polímeros sintetizados por diversos métodos.

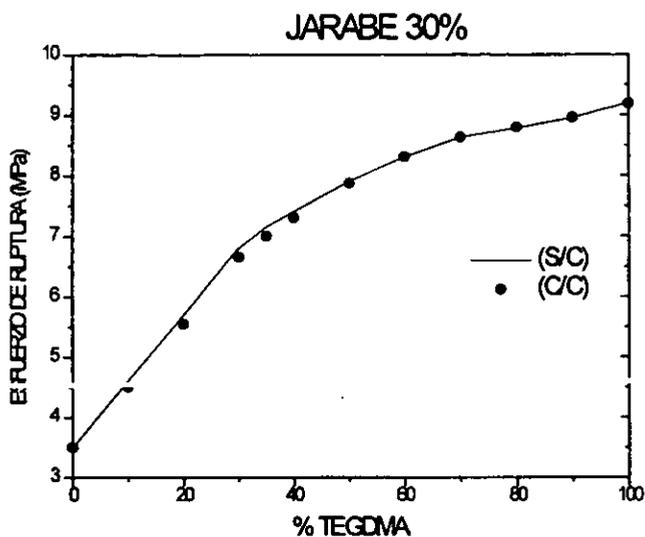


Fig. 26 Esfuerzo de ruptura para los polímeros sintetizados por diversos métodos.

La disminución de la resistencia a la ruptura se aprecia nuevamente, en la región entre los 20 y 40 % de TEGDMA, donde se tiene un volumen de contracción alrededor de cero. Esta disminución es relativamente baja, menor a un 5%, podemos decir que los materiales prácticamente son igualmente resistentes. Posterior a este intervalo de composición, la resistencia es la misma para ambos tipos de polímeros.

Para el caso del polímero con jarabe al 20% con agitación con ultrasonido, es visible que la resistencia es un poco mayor, en prácticamente el mismo intervalo de concentración mencionado. La única diferencia entre los polímeros sintetizado con reacción rápida (C/C) y los polímeros sintetizados con reacción rápida con agitación con ultrasonido (C/C)US, es la estructura encontrada por microscopía electrónica, así que podemos atribuir esta mejoría en la resistencia a dicha estructura.

Pero también es contrastante, para el caso de los polímeros con jarabe al 10% y con el empleo del ultrasonido, que no se presente este aumento de la resistencia, y por el contrario, exista una disminución. Esto sólo podemos atribuirlo a la disminución de la concentración de PMMA en el jarabe, el cual provoca según lo observado en el MEB, una estructura más compacta que se aleja de la estructura celular más claramente apreciable para el caso del jarabe de 20%.

Por lo anterior, esta estructura de tipo celular tiene las propiedades de ser un poco más rígida y resistente que la estructura de aglomerado de partículas encontrada en los polímeros sin agitación, lo que la hace mejor desde este punto de vista, que los materiales convencionales. También, tomando como base las pruebas anteriores, podemos decir que el material que mejores propiedades mecánicas presentó, fue el polímero con jarabe al 20% con TEGDMA al 30% y que se sintetizó con agitación de ultrasonido. Una gráfica comparativa de esfuerzo contra deformación para este material y su correspondiente polímero de igual composición y hecho con reacción convencional, muestra mejor este resultado. Se puede ver como este material ofrece mejores propiedades en la prueba de tensión, que el polímero convencional.

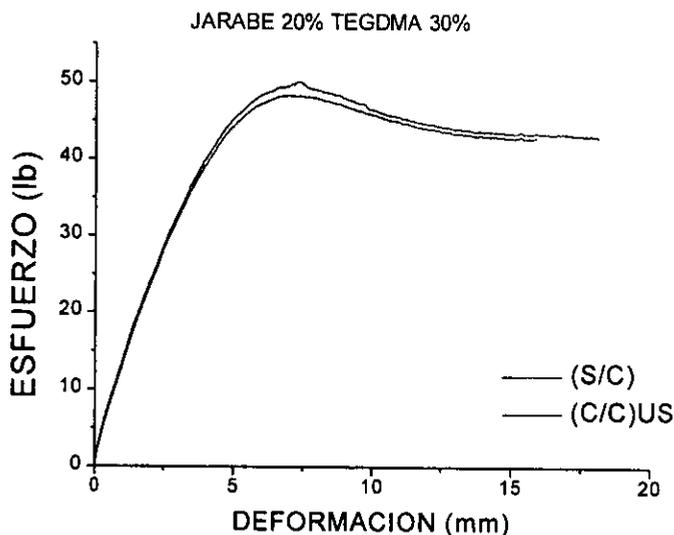


Fig. 27 Gráfica de esfuerzo deformación comparando dos tipos de polímeros, uno obtenido por medio de reacción convencional, y otro por medio de reacción rápida con agitación con ultrasonido.

La diferencia entre ambas curvas es poca y podría pensarse que cae dentro del error experimental, pero hay que mencionar que se hicieron cinco pruebas comparativas y todas mostraron ésta tendencia. Esta superioridad puede deberse a que éste material proviene de una mezcla con una formulación óptima, que facilita la dispersión de sus componentes de reacción, lo que genera una buena estructura con partículas de tamaño más homogéneo con balance en la relación entre el volumen de los microdominios y el volumen de las interfases, lo cual puede favorecer la cohesión de todo el material en su conjunto.

4.2.5 Resultados del análisis térmico diferencial.

Ante la necesidad de tener una información más profunda de la distribución de la composición química de las muestras, y saber más específicamente de que monómero o monómeros están formados los microdominios y las interfaces entre ellos; se realizaron análisis térmicos por DTA y los resultados arrojados se compararon con las experiencias hechas en los materiales con solventes.

Los primeros termogramas que se presentan a continuación se obtuvieron de homopolímeros de PMMA y PTEGDMA, que nos servirán como referencia comparativa. Posteriormente, se muestran termogramas obtenidos para las muestras con una formulación de jarabe al 20 % de PMMA, conteniendo 30 y 70 % de TEGDMA, sintetizados tanto por reacción convencional como por reacción rápida.

Aunque el estudio por análisis térmico se llevó a cabo para todas las formulaciones, se seleccionaron estos resultados porque en el caso del contenido de TEGDMA del 30%, se encontró un volumen de contracción nulo, y la muestra con 70% de TEGDMA, es su correspondiente composición contraria, y para el caso de la reacción rápida, se presentan las fases inversas de esta composición con respecto a la primera, y nos interesa comparar y analizar las transiciones para ambos casos.

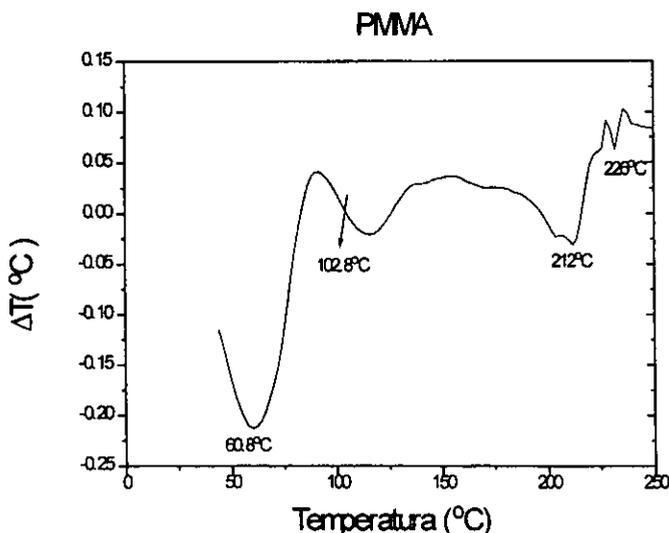


Fig. 28 Termograma para el PMMA puro.

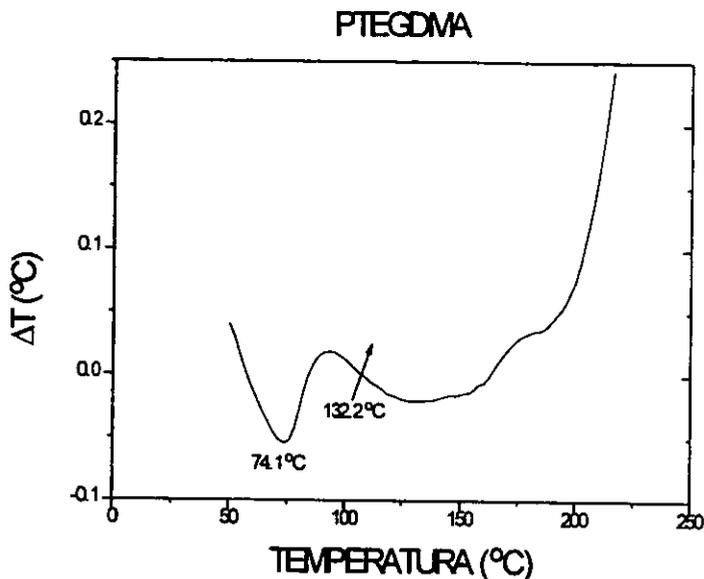


Fig. 29 Termogr ma para el PTEGDMA puro.

En el termogr ma correspondiente al PMMA puro, se puede ver que hay transiciones a 60.8°C que nos indica la evaporación del monómero MMA residual, otra al alrededor de los 102°C que corresponde a la temperatura de transición vítreas (T_g) del PMMA y una más a los 212°C , la cual es la temperatura de cristalización del material. Para el termogr ma obtenido de la muestra de PTEGDMA puro, se presentaron transiciones a 74.1°C de la evaporación del TEGDMA residual, la T_g del PTEGDMA a 132.2°C y el inicio de la degradación del material a 186.3°C . La temprana temperatura de degradación nos indica la presencia de un polímero reticulado.

Tomando como antecedente estos dos termogr mas, se llevaron a cabo los análisis de la muestra conteniendo jarabe al 20 % de PMMA con 30 % de TEGDMA. En el termogr ma para la muestra sintetizada a reacción convencional se obtuvo una transición alrededor de los 70°C que es donde se volatilizan los monómeros residuales, una transición a los 102°C que corresponde a la T_g del PMMA, y otra más a los 148°C que es la T_g de una región de copolímero formado con esa composición y una temperatura de cristalización cercana a los 224°C .

Por regla de mezclas se esperaría que la Tg del copolímero estuviera entre 102° y 132°C ; sin embargo se encontró ésta Tg a una temperatura mayor. Es posible que esto se deba al grado de entrecruzamiento que tiene el polímero.

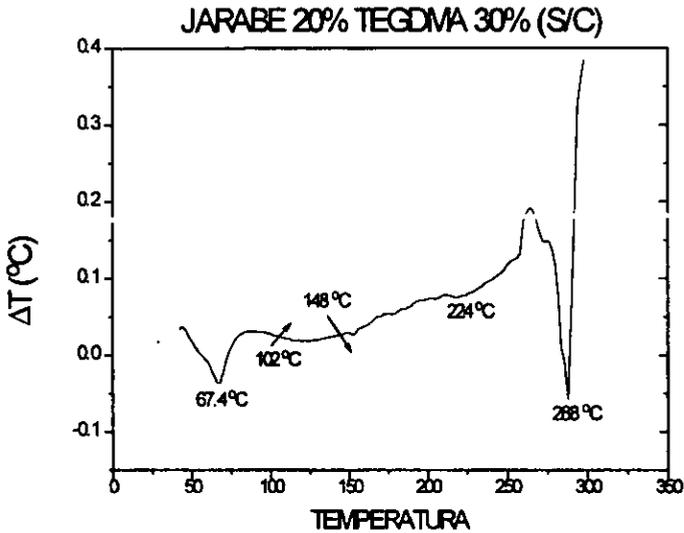


Fig. 30 Termografía para un polímero convencional.

Para el caso de la misma mezcla, ahora polimerizada con reacción rápida, se encontraron más transiciones, dos de ellas a los 64.5° y 78°C que nuevamente es por la evaporación de los monómeros residuales, otras transiciones a los 102 y 132°C correspondientes a las Tg's del PMMA y PTEGDMA respectivamente, otra transición ligera a los 170.5°C que puede corresponder a una Tg del copolímero y por último una transición más a los 224.7°C que corresponde a una fase cristalina en el material.

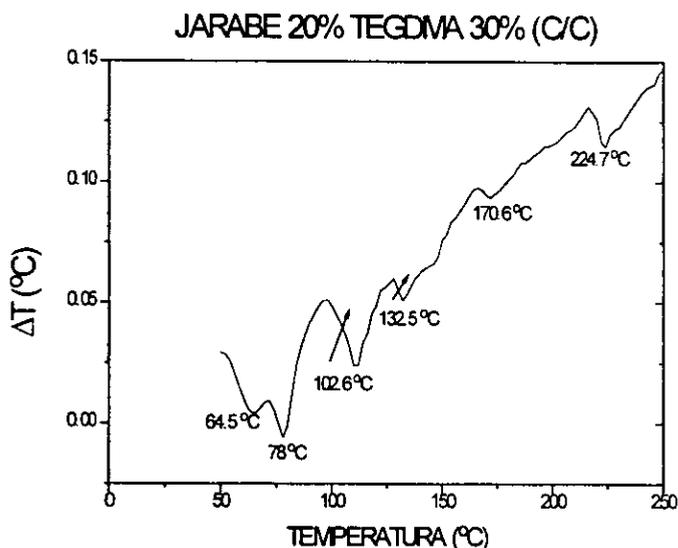


Fig. 31 Termogr ama para un polímero hecho con reacción rápida.

Relacionando lo anterior, podemos decir que en la muestra sintetizada a reacción convencional se formó principalmente un copolímero PMMA-PTEGDMA más las regiones existentes y de PMMA. En la muestra obtenida por medio de la reacción rápida se generaron regiones ricas en PMMA más regiones ricas en PTEGDMA y una porción de copolímero que forma parte de las interfases, pero no podemos saber si además está formando microdominios por sí misma, o est  en la superficie de algunos microdominios de PMMA o PTEGDMA.

El análisis anterior ayuda un poco a confirmar la existencia de fases de diferente composición química en el polímero, cuando se sintetiza por medio de una reacción rápida utilizando aceleradores.

Al observar los termogr amas de la composición inversa con jarabe de 20% y 70% de TEGDMA, se aprecian resultados similares a los antes descritos. Hay pocas transiciones para el polímero hecho con reacción convencional, indicando la formación de un material homogéneo. Se puede notar como este termogr ama tiene una gran similitud con el termogr ama del PTEGDMA puro, indicando la abundancia de este material a estas composiciones. Para la reacción rápida se ven varias transiciones en el polímero formado, lo cual viene a confirmar lo observado y discutido de la formación de varias fases.

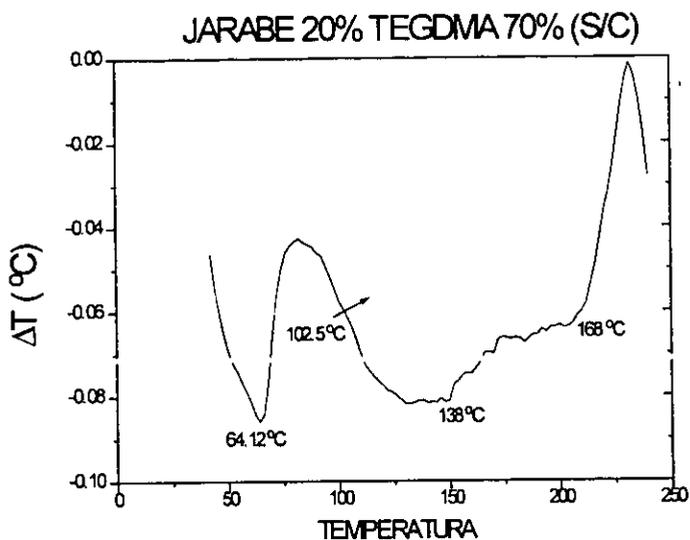


Fig. 32 Termogr ama para un polímero convencional.

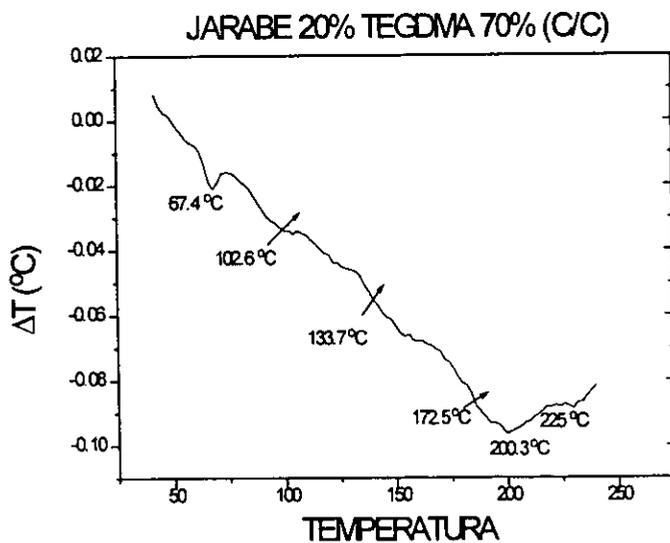


Fig. 33 Termogr ama para un polímero hecho con reacción rápida.

Lo relevante que hay que destacar para esta composición, es la desaparición de la fase cristalina en los polímeros. Lo anterior indica que esta fase cristalina es rica en MMA, como se expuso en la parte de resultados de microscopía electrónica, y al disminuir la cantidad de jarabe, la fase cristalina ya no se forma, o bien, ya no crece, ya que muy probablemente, esta fase cristalina provenga del PMMA contenido en el jarabe hecho en masa por una reacción convencional. La temperatura de transición para la fase cristalina detectada en los materiales de jarabe al 20 % con 30% TEGDMA es más elevada que la encontrada para la fase cristalina en el PMMA puro, esto probablemente se deba a que en esta fase se adicione monomero de TEGDMA.

Al hacer los análisis térmicos para los polímeros sintetizados empleando ultrasonido para su agitación, se encontró que aparentemente la composición no cambia, se obtienen termogramas muy similares a los obtenidos de los polímeros hechos con reacción rápida. Lo cual era de esperarse, ya que la agitación no tiene porque influir en la composición de los microdominios, pero si en su tamaño y morfología.

Este estudio da evidencia de la posible formación de microdominios de diferente composición química; sin embargo, no es posible saber la distribución real de estos dominios en el volumen del material. Para ello sería necesario un aparato de FTIR que realizara análisis en regiones microscópicas de la muestra, pero no contamos con un equipo de este tipo. Los análisis de FTIR hechos en esta investigación, se llevaron a cabo en fracciones extraídas por un solvente. Fue posible obtener la composición presente, más no fue posible saber a que región específica de la muestra pertenecía.

4.2 Conclusiones.

Considerando los resultados de la investigación descritos anteriormente se puede concluir lo siguiente :

- 1) Se logró sintetizar polímeros con cero volumen de contracción e incluso se tienen materiales más voluminosos que la mezcla monomérica que los originó.
- 2) Con base en los resultados de microscopía electrónica, DTA y pruebas de solubilidad, se puede hablar de una posible formación de microdominios de diferente composición química en el sistema de polimerización PMMA/MMA conteniendo TEGDMA en varias proporciones, cuando se realiza la reacción con cinética rápida empleando DPT para acelerar la descomposición del PB. Debido a la afinidad química entre los microdominios, se presenta una separación de las fases. Para confirmar esto sería necesario un análisis microscópico de FTIR, como el que se mencionó anteriormente y de otros tipos de espectroscopías.
- 3) La separación de estos microdominios genera la formación de regiones de interfase donde el material al estar más deficientemente empaquetado, crea un volumen de expansión que contrarresta al volumen de contracción.
- 4) Esta formación y separación de las fases tiene una dependencia en la cantidad de TEGDMA empleado en la formulación del sistema. Asimismo la concentración del PMMA en el jarabe influye en el tamaño de los microdominios y en la definición de las interfases entre ellos.
- 5) La mejor composición encontrada para obtener un polímero con cero volumen de contracción y que presenta la estructura más interesante con la morfología más homogénea de los microdominios, buenas propiedades mecánicas y relativamente nula opacidad, es la correspondiente a la composición de un jarabe de 20% en peso de PMMA, conteniendo 30 % en peso de TEGDMA, agitado con ultrasonido de 45 KHz.
- 6) La agitación por medio del ultrasonido es muy favorable para controlar los tamaños de microdominios en los materiales, y los hace más transparentes, más resistentes y también ayuda a controlar el volumen de contracción.
- 7) Se logró obtener materiales poliméricos sin contractibilidad con mejores propiedades de tensión que aquellos materiales convencionales con la misma composición.

8) Si se controla el tamaño de los microdominios, se mejoran las propiedades mecánicas y de transparencia del material, lo cual permite ver que un número grande de microdominios pequeños dentro del volumen del material, provocará un porcentaje mayor de volumen relativo de regiones de interfase, y con ello un mejor control del volumen de contracción sin sacrificio de las propiedades mecánicas en el polímero, con respecto a aquellas propiedades que se presentan en un material de la misma composición hecho con reacción convencional, el cual presenta una reducción de volumen posterior a la reacción de polimerización.

Los materiales que presentaron la estructura de tipo celular, debido a sus buenas propiedades, se pueden sugerir para su aplicación como materiales dentales, materiales de refuerzo en cerámicas formando un material de tipo "composite", y como material para la restauración de obras de arte y monumentos prehispánicos.

Para futuras investigaciones, se estudiará la posible influencia de la frecuencia del ultrasonido para la agitación sobre la estructura de tipo celular. Se estudiará a fondo la distribución de la composición en el volumen del material. Se analizará la contribución que tiene el material de las interfases y la estructura celular en las propiedades mecánicas y por último, se agregará una tercera fase que puede ser de tipo huloso, para darle al material una mayor resistencia al impacto.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Rodriguez, F.; "Principios de Sistemas de polimeros"; Editorial Manual Moderno. México 1984.
- 2) D.R. Paul and Seymor Newman; "Polymer blends", Vol. 2, Academic Press; New York, 1978.
- 3) C. Liu and C.D. Armeniades; "Cure shrinkage control by phase separation in acrylic systems"; Proc. 45th annual tech. conf., Soc. of Plastic Eng. (1987), pp 558-90.
- 4) Snow, Arthur W. and Armistead, J. Paul; "A simple dilatometer for thermoset cure shrinkage and thermal expansion measurements"; J. of Applied Polymer Sci., Vol. 52 pp 401-11, (1992)
- 5) Stanley R. Sandler and Wolf Karo; "Polymer synthesis"; Vol.1, Academic Press Inc., 1974.
- 6) Rohm and Haas Co.; "Volume shrinkage during polymerization of acrylic monomers"; tech. rep. TMM-11 12/64. Special products dep.; Philadelphia, Pennsylvania, 1964.
- 7) E. Haque and C.D. Armeniades; "Montmorillonite polymer concrete zero-shrinkage and expanding polymer concrete with enhanced strength"; Proc. 43rd annual tech. conf., Soc. of plastic Eng. (1985), pp 1239-41.
- 8) E. Haque and C.D. Armeniades; "Interaction of montmorillonite with resins to produce cure-expanding high-strength, polymer concrete"; Proc. 44rd annual tech. conf., Soc. of plastic Eng. (1986), pp 1296-1301.
- 9) T. Okada and T. Konaka; "Low shrinkage mechanisms in single-phase and tow-phase unsaturated polyester resin mortar system". 3rd International congress on polymer in concrete (proc.), Nihon Univ., Fukushima, Japan (1982), Vol. 1 pp 447-61.
- 10) W.J. Bailey; "Synthesis of monomers that expand on polymerization"; J. of Elastoplastics, Vol. 5, 142 (1973).
- 11) Odian, George; "Principles of polymerization"; Editorial Wiley Interscience Pub., New York, 1984.
- 12) W. Lenz, Robert; "Organic chemistry, chemistry of synthetic high polymers", Edit. Wiley Interscience Pub., 1976.
- 13) Polymers : "Polymer characterization and analysis"; Editor Jaqueline I. Kroschwite, Wiley-interscience publication, 1990.
- 14) L.C. Rubens and R.E. Skochdopole; "Encyclopedia of polymer science and technology", Vol. 5, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966, pp 83-9.
- 15) P Zoller; "Encyclopedia of polymer science and engineering", Vol. 5, Wiley-interscience pub., N.Y. 1986.

- 16) Goldstein, J.I., Newbury Dale E. and A.D. Romig Jr.; "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis"; 2nd edition; Editorial Plenum Press, Nueva York, 1992.
- 17) Seymor, R.B. and Carraher, C.E.; " Polymer chemistry", 3rd edition, Marcel Decker, Inc., 1994.
- 18) Malcom P. Stevens; "Polymer chemistry", second edition, Oxford university press, 1990.
- 19) Perry's, "Chemical Engineers Handbook", 6ª edición, Editorial Mc Grow Hill, México, 1984.
- 20) Pattison V.A., Hindersinn R. and Schwartz W.T., "Mechanism of Low Profile Behavior in Unsaturated Polyester Systems", J. of Applied Polymer Sci., Vol 18 pp 2763-71, 1974.
- 21) Castaño V.M., Vázquez-Polo G. and Alvarez-Castillo A. "High Resolution Electron Microscopy of Bis-(2 hidroxyethyl) Terephthalate Cristalline Polymers", J. of Microscopy Research and Techniques, Vol. 40 pp 1-8, 1997.
- 22) Alvarez-Castillo A. and Castaño V.M., "Modification of Polyester Resin by an Oligomeric Additive", Polymer Bulletin, Vol. 35 pp 187-194, 1995.
- 23) Tsukada M., Kato H. and Kasai N., "Structural Changes and Dyeability of Silk Fibroin Fiber Following Shrinkage in Neutral Salt Solution", J. of Applied Polymer Sci., Vol. 51 pp 619-24, 1994.
- 24) Bogdal D., Pielichowski J. and Boron A., "Application of Diol Dimethacrylates in Dental Composites and Their Influence on Polymerization Shrinkage", J. of Applied Polymer Sci., Vol 66 pp 2333-37, 1997.