

00583



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

PLASTIFICACION DE MEZCLAS DE POLIMEROS VIA MICROSEGREGACION CONTROLADA DE FASES EN SISTEMAS ACRILICOS.

T E S I S

que para obtener el grado academico de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P r e s e n t a

M. en C. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo .

ASESOR: DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

MEXICO D.F.

OCTUBRE 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS

SECRETARÍA DE SALUD PÚBLICA
COMISIÓN NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS
MEXICO

T E S I S

Tratamiento de aguas residuales
por oxidación biológica
(en español)

Por el Sr. Dr. ...

Dr. ...

...

...

...

DEDICATORIA.

Con todo mi amor para mi esposa Georgina por su apoyo, paciencia y comprensión que me ha brindado siempre, sobre todo en los momentos más difíciles.

A mi madre Conchita que fomentó en mí el deseo de superación.

Y muy especialmente para la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad que me ha ofrecido de ser parte de ella y con la esperanza de que siempre supere sus conflictos.

AGREDECIMIENTOS.

Durante el desarrollo de este trabajo intervinieron varias personas a las que quiero expresarles mi agradecimiento:

A los Ingenieros Químicos Fabián Sánchez, Raxiel Yañes y Julio E. Reyes por su intervención en la parte de síntesis y caracterización de los polímeros.

Al Ingeniero Domingo Rangel Miranda, Sr. Edgar Méndez Moreno y Sr. René Preza por su colaboración en el diseño y construcción del dilatómetro.

Al Dr. José Reyes G., M. en C. Jaquelin Cafietas, M. en C. José Guzmán M., M. en C. Roberto Hernández, Sr. Pedro Mexia, Biol. Israel Ceja A. Por su ayuda y experiencia en la parte de caracterización por microscopía óptica y microscopía electrónica.

Al las Dras. María Antonieta Mondragón y Genoveva Hernández, al Dr. Sergio Jiménez y al M. en I. Francisco Rodríguez por su valiosa ayuda en la caracterización por FTIR, Raman y micro-Raman.

Al Dr. Lauro Bucio G. y al M. en C. José Ocotlán por su participación en los estudios térmicos de DSC y TGA.

Al Dr. Eligio Orozco y al M. en C. Jaime García R. Por su apoyo en la determinación de las propiedades mecánicas.

A los Dres. Rogelio Rodríguez T. y Jesús Gracia F. por su valiosa participación como miembros de mi comité tutorial.

A los Dres. Ricardo Vera G., Leonardo Ríos G., Javier Revilla V., Joaquín Palacios A., Dmitri Likhatchev Y, y a la Dra. Guillermina Burillo A. Por sus valiosos comentarios y sugerencias que enriquecieron el contenido del presente trabajo.

Mi agradecimiento y un especial reconocimiento para el Dr. Víctor M. Castaño Meneses, por compartir su amistad y conocimientos a lo largo de varios años siempre con la calidez humana que le caracteriza y por brindarme en todo momento su apoyo y orientación.

También agradezco el apoyo de las siguientes instituciones: El Instituto de Física de la U.N.A.M., el Instituto de Física, campus Juriquilla, el Instituto de Investigaciones en Materiales, la Universidad de Guadalajara, el CINVESTAV campus Juriquilla, la Facultad de Química, la Dirección General de Estudios de Posgrado de la U.N.A.M. y al programa PROMEP de la S.E.P.

INDICE GENERAL

Resumen.	i
Abstract	iii
Introducción.	1
Capítulo 1: Síntesis de los Polímeros.	6
1.1 Métodos de preparación de mezclas de polímeros.	6
1.2 Preparación de las mezclas de reacción y de los polímeros.	7
1.3 Reacciones de polimerización.	9
1.3.1 Reacciones de síntesis de los polímeros convencionales.	9
1.3.2 Reacciones de síntesis de los polímeros empleando el método de separación de fases.	17
1.4 Observación de una reacción de separación de fases por medio del microscopio óptico.	18
1.5 Propuesta de un mecanismo para el fenómeno de separación de fases.	19
1.6 Preparación de mezclas físicas de homopolímeros.	20
1.7 Sustancias utilizadas para la síntesis de los polímeros.	21
Capítulo 2: Mezclas poliméricas y equilibrio de fases.	23
2.1 Equilibrio de fases. La teoría de Flory-Huggins.	23
2.2 Diagrama ternario de equilibrio.	27
2.2.1 Mediciones de dispersión de luz en líquidos.	27
2.2.1.1 Fundamentos teóricos.	27
2.2.1.2 Generalidades sobre el diseño del instrumento.	28
2.2.1.3 Desarrollo experimental.	30
Capítulo 3: Estudio cinético y de variación volumétrica.	33
3.1 Diseño y construcción de un dilatómetro.	33
3.1.1 Calibración del dilatómetro.	39
3.2 Determinaciones utilizando el dilatómetro.	41
3.2.1 Variación del volumen durante la reacción de síntesis.	41
3.2.2 Variación del tiempo de reacción en función de la composición.	44
3.2.3 Variación del volumen específico en función de la composición química.	46
3.2.4 Determinación de la conversión en función del tiempo de reacción.	49
3.2.5 Variación del volumen específico en función de la conversión.	51
Capítulo 4: Estudio morfológico y microestructural.	54
4.1 Preparación de muestras.	54
4.2 Identificación de fases en polímeros sintetizados por ambos métodos.	55
4.3 Estudio de la influencia de la concentración de PMMA.	57
4.4 Estudio de la influencia de la formulación química.	61
4.5 Variaciones en la morfología debidas a cambios en las condiciones de reacción.	68
4.6 Estudio de la morfología de las mezclas físicas.	72

Capítulo 5: Estudio de la estructura molecular de los polímeros.	75
5.1 Técnica empleada y método de preparación de muestras.	75
5.1.1 Estudio de los homopolímeros.	76
5.1.2 Estudio de los polímeros sintetizados por el método convencional.	79
5.1.3 Estudio de los polímeros sintetizados por el método de separación de fases.	81
5.1.4 Estudio de las mezclas físicas.	83
5.2 Análisis de los polímeros a través de FT-Raman.	84
5.2.1 Estudio de los homopolímeros.	84
5.2.2 Estudio de los polímeros sintetizados por el método convencional.	87
5.2.3 Estudio de los polímeros sintetizados por el método de separación de fases.	89
5.2.4 Estudio de las mezclas físicas.	91
5.3 Caracterización de los polímeros con fases empleando micro-Raman.	92
Capítulo 6: Estudio del comportamiento térmico de los polímeros.	95
6.1 Preparación de muestras.	95
6.2 Estudio de los homopolímeros.	96
6.3 Estudio de los polímeros convencionales y de separación de fases.	100
6.4 Estudio de la mezcla física de polímeros PMMA-PTEGDMA.	117
Capítulo 7: Determinación de las propiedades mecánicas de los polímeros.	121
7.1 Pruebas de Tensión.	121
7.2 Pruebas de Compresión.	131
7.3 Pruebas de Dureza.	137
7.4 Pruebas de Tensión para mezclas físicas.	141
Capítulo 8: Conclusiones Generales.	143
Perspectivas y comentarios.	145

Resumen.

Uno de los problemas más importantes que se producen como consecuencia de llevar a cabo una reacción de polimerización es la "Contracción de volumen" o "Contractibilidad". Este fenómeno se deriva de la transformación de uniones secundarias, entre moléculas de monómero, a uniones primarias a lo largo de la macromolécula. La contractibilidad a su vez, genera varios problemas en la producción de un polímero que van desde la simple apariencia hasta esfuerzos internos que disminuyen las propiedades mecánicas del material. Varios científicos han orientado sus esfuerzos para controlar este fenómeno y se han desarrollado diferentes métodos para contrarrestar sus efectos, dichos métodos van desde el empleo de aditivos a la mezcla de monómeros, hasta métodos que involucran la polimerización de monómeros con estructuras complejas. Hace algunos años se desarrolló el método de polimerización por separación de fases por Liu y Armeniades. Este método se creó con el propósito de controlar y contrarrestar la contractibilidad.

El método de separación de fases y sus posibles aplicaciones a través de su control por medio de la formulación y las condiciones de reacción, sirvió de base para elaborar la hipótesis de que este método puede ser usado como un nuevo proceso de elaboración de mezclas poliméricas que parta del uso de mezclas monoméricas líquidas muy simples de manejar y en las que se puede tener un amplio control del tamaño promedio de partícula y de su distribución en una matriz continua. Simultáneamente, con este método se controla la contractibilidad en la polimerización, con lo que al final se obtendría una mezcla de polímeros con una alta estabilidad en su microestructura, con cero volumen de contracción y con propiedades mecánicas que pueden ser diseñadas con cierta libertad.

Para lograr el desarrollo de éste método, fue necesario primeramente determinar la miscibilidad entre los componentes de la mezcla de reacción y establecer su diagrama ternario de equilibrio, para después estudiar el mecanismo de separación de fases, los factores que lo afectan y la termodinámica involucrada. Posteriormente, se requiere de la preparación de mezclas de reacción conteniendo cantidad variables de polimetil metacrilato (PMMA), metil metacrilato (MMA) y trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA). Con las diferentes mezclas de reacción se sintetizaron dos tipos de polímeros: El primer tipo de polímero que fue obtenido por el método convencional de la iniciación por medio de la descomposición térmica del peróxido de benzoilo (PB), se denominó "*polímero convencional*". El otro tipo de polímero que se obtuvo fue utilizando la descomposición promovida del peróxido de benzoilo por medio de la N,N, dimetil p-toluidina, para iniciar la reacción. A este tipo de polímero se le denominó "*polímero con separación de fase*". Los polímeros convencionales se les sintetizó para servir como materiales de referencia, para el estudio de caracterización.

Se realizaron reacciones de polimerización para ambos tipos de polímero, dentro de un dilatómetro, para determinar las diferencias de las respectivas cinéticas de reacción, y para hacer un estudio de la variación que presenta el volumen específico en función de la composición de la mezcla que da origen al polímero.

Los dos tipos de polímeros se sometieron también a análisis de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman para determinar diferencias entre ellos a nivel de estructura molecular. Con la ayuda de la microscopía óptica se estudió el mecanismo de separación durante la reacción de polimerización y con la microscopía electrónica de barrido se analizó la evolución de la microestructura y morfología de los dominios de fase con la variación en la composición química de los polímeros.

Por medio de calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico, se determinó la presencia de una o más fases presentes en los polímeros y finalmente, se realizaron las pruebas mecánicas de tensión, compresión y dureza comparando los resultados para ambos tipos de polímeros.

Al término de este trabajo se obtuvieron varios resultados interesantes que fueron relevantes para comenzar a entender el comportamiento de nuestro sistema polimérico de estudio. Las observaciones hechas por medio de la microscopía electrónica junto los con los experimentos de dilatometría, permitieron determinar que hay una influencia que ejerce la concentración de PMMA y de TEGDMA en la mezcla de reacción sobre el fenómeno de separación de fases, la morfología de los dominios y las propiedades mecánicas de los polímeros.

Los análisis realizados por medio de DSC y TGA, dieron evidencia de que ambos tipos de polímero tienen un comportamiento térmico diferente, lo cual puede ser una consecuencia de sus respectivas estructuras moleculares. Estos resultados unidos a los de FTIR y Raman hacen suponer que las diferencias entre estas estructuras moleculares, son una consecuencia del método de síntesis empleado y que uno de los factores que más pueden estar contribuyendo a producir estas diferencias sea la velocidad a la que se lleva a cabo cada una de las reacciones.

Las propiedades mecánicas de los polímeros fueron adquirieron cada vez más importancia durante el desarrollo del trabajo. Desde el inicio, uno de los objetivos del presente trabajo fue el utilizar la separación de fases para ayudar a la obtención de polímeros más flexibles. Con el avance de la parte experimental de esta investigación, el estudio del comportamiento mecánico de los polímeros no sólo dio evidencia de que el método de separación de fases es útil para obtener polímeros con mayor plasticidad, sino que además contribuyó a dar sustento a hipótesis que involucran características de la estructura molecular debidas al método de síntesis empleado.

Este trabajo tiene varias aportaciones novedosas, una de las más relevantes es el diseño de un método de síntesis que permite la preparación de mezclas de polímeros que no presentan el fenómeno de la contractibilidad y cuyas propiedades mecánicas pueden ser controladas únicamente variando la composición de la mezcla de reacción, que es un parámetro muy sencillo de controlar. Una de las características de los polímeros que los ha transformado como materiales con múltiples aplicaciones es el hecho de ser muy ligeros y resistentes. Estos polímeros sintetizados por el método de separación de fases pueden ser en algunos casos, más ligeros que los polímeros convencionales y con mayor resistencia a la tensión y compresión.

Además, este trabajo es uno de los que han dado inicio al estudio del sistema PMMA-PTGDMA, un alto porcentaje de los resultados que presenta esta investigación son novedosos y permiten tener un primer acercamiento sobre el comportamiento de este sistema.

INTRODUCCION.

Desde su aparición los polímeros sintéticos han tenido un gran impacto y sus aplicaciones tecnológicas han tenido un gran incremento en los años recientes. A través de la historia de estos materiales, se han desarrollado diversas técnicas para su síntesis, que partieron de la polimerización en masa que es la más simple de ellas, en la cual sólo se involucra a los monómeros y al iniciador. Una propiedad intrínseca de las reacciones de polimerización fue en parte, la que impulsó el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis.

Durante una reacción típica de polimerización, se libera una gran cantidad de calor denominado "Calor de polimerización", producto de la transformación química de moléculas de monómero a cadenas de polímero. En el caso de las reacciones eténicas este calor de polimerización puede ser del orden de 10 a 20 Kcal/mol^{1,2}. Debido a la mala capacidad de conducción térmica que poseen la mayoría de los monómeros y los polímeros y a la creciente viscosidad durante la polimerización, este calor se acumula en el interior de la masa en reacción, lo que ocasiona ciertos problemas, sobre todo cuando los monómeros de los que se parte son líquidos. Este calentamiento localizado en el material de reacción, afecta el peso molecular final del polímero, ya que incrementos en la temperatura producen a menudo pesos moleculares más bajos y por otra parte, la acumulación de calor origina la formación de gases, que son el producto de la volatilización, y en algunos casos la degradación de los monómeros. La formación de gases produce burbujas en el interior del volumen del material, las cuales afectan al polímero en sus propiedades mecánicas y en su apariencia final. Para disipar esta cantidad de calor generado, fue necesario improvisar nuevas técnicas de polimerización que involucraron el uso de un medio de dispersión que fuese capaz de absorber una gran parte de toda esa cantidad de calor liberado. De este modo surgieron las polimerizaciones en solución, suspensión y en emulsión.

La síntesis de un polímero tiene dentro de sus objetivos principales su aplicación, y esta aplicación depende mucho de las propiedades que posea el polímero. Al inicio se obtenían homopolímeros, que son resultado de la polimerización de un solo monómero y cuyas propiedades eran empleadas para satisfacer ciertas aplicaciones industriales y comerciales que fueron simples en esos momentos. Con el correr del tiempo, estas aplicaciones se han hecho cada vez más especializadas y con ello, se ha presentado la necesidad de diseñar polímeros más complejos y avanzados. Los científicos en polímeros han dirigido muchos de sus esfuerzos para lograr la síntesis de polímeros con propiedades preestablecidas. Para ello se han combinado monómeros ó polímeros para generar materiales que posean las propiedades combinadas de los componentes que lo forman. De este modo se han sintetizado copolímeros, que son mezclas de dos o más monómeros que se combinan a un nivel de secuencias en la cadena polimérica. También se ha probado haciendo diferentes mezclas de homopolímeros o copolímeros por medio de diversos métodos, de los cuales se destacan por su mayor utilización: El mezclado mecánico, la disolución en un co-solvente, el mezclado de látex, el mezclado de polvos finos y el uso de un monómero o monómeros que sirve como solvente para otro polímero y la posterior reacción de polimerización da como resultado la obtención de una mezcla de polímeros.

Estas mezclas de polímeros producen en la mayoría de los casos la formación de estructuras con más de una fase presente, y el tamaño y forma de estas fases ó dominios, como se les llama, depende en gran medida del método de mezclado empleado, ya que cada uno de ellos permite diferentes grados de dispersión con tamaños de dominio que van desde milímetros hasta nanómetros.

Este tamaño de dominios permite hacer una clasificación en las mezclas de polímeros, denominando a los polímeros con los mayores tamaños de dominio como "mezclas físicas" y a aquellos polímeros que tienen dominios del orden de algunas unidades de micrómetros ó menos se les conoce como "mezclas poliméricas" (polymer blends). Un gran obstáculo que se tiene que vencer en la realización de estas mezclas de polímeros es la incompatibilidad que se presenta entre los constituyentes en la mayoría de los casos. Esta incompatibilidad causa inestabilidad en la estructura y morfología de la mezcla y con el tiempo los componentes de estas mezclas se segregan.

Otra propiedad inherente de las polimerizaciones, es la contractibilidad, que es la reducción de volumen que se experimenta durante una polimerización^{3,4}. La reducción de volumen o contractibilidad se origina durante la formación de las cadenas de polímero, ya que en ese instante, las uniones secundarias (interacciones de Van der Waal, puentes de hidrógeno, etc.) entre las moléculas de monómero se sustituyen por enlaces primarios (enlaces covalentes) con separaciones interatómicas más cortas. Un enlace secundario puede tener longitudes desde los 2 hasta los 4 Å, mientras que los enlaces covalentes pueden llegar a medir de 1 a 2 Å⁵.

La contractibilidad puede acarrear varios problemas a los polímeros⁶ como esfuerzos internos y producción de grietas y huecos que deterioran sus propiedades mecánicas, hundimiento en partes moldeadas y mala apariencia superficial, lo que afecta el aspecto final del polímero.

Existen en la literatura varios trabajos de diversos científicos que han propuesto métodos para el control de la contractibilidad, estos métodos pueden ser tan simples como la adición de limaduras de algunos metales o polvo cerámico a la mezcla antes de la reacción de polimerización^{7,8,9}. El volumen de estas partículas adicionadas contrarresta el volumen de contracción. Otros métodos consisten en adicionar un compuesto volátil o que se descompone por acción de la temperatura generando gases. Estos gases producen la formación de poros y huecos cuyo volumen también sirve para contrarrestar la contractibilidad.

La gran desventaja que se presenta con los métodos mencionados, es el decremento en las propiedades mecánicas de los polímeros. La presencia de un cuerpo extraño en el volumen del material, ya sea un sólido, un líquido o un gas disperso en la masa del material, causa la acumulación de esfuerzos en sitios localizados, la mayoría de las veces en las fronteras entre la matriz polimérica y el material disperso.

Un método más sofisticado para controlar la contractibilidad consiste en el uso de monómeros con estructuras complejas. La polimerización de apertura de anillo a volumen constante¹⁰ emplea monómeros con estructuras cíclicas o espirales. Las moléculas de estos monómeros se abren ó estiran durante la polimerización, lo que produce un incremento en el volumen de las cadenas poliméricas, este incremento de volumen contrarresta la contractibilidad. Las grandes desventajas de este método son el número tan limitado de sustancias que son útiles como monómeros y su alto costo.

Uno de los métodos más utilizados por la industria para controlar el volumen de contracción en resinas poliéster insaturadas es el denominado de "bajo perfil" (low-profile) ó de "baja contracción" (low-shrink)^{6,11-14}. En este método se hace la reacción de poliesterificación haciendo uso de diácidos y glicoles que tengan un doble enlace carbón carbón en su molécula; después, el producto de la reacción se mezcla con un monómero eténico que aporte parte de las propiedades finales deseadas y finalmente, se lleva a cabo la segunda reacción de polimerización, obteniéndose un polímero con estructura reticulada. Esta reticulación produce una estructura más rígida que no es tan factible de reducir su

volumen. Este método ha brindado muy buenos resultados, pero sólo es aplicable a las resinas poliéster y la formación de una red influye mucho en las propiedades mecánicas del material.

En 1990 se desarrolló otro método para contrarrestar la contractibilidad que fue propuesto por Liu y Armeniades¹⁵. El método se basa en iniciar la reacción de polimerización por medio de una descomposición promovida del peróxido de benzoilo que hace uso de una amina terciaria. Esta iniciación produce una alta velocidad de reacción y como consecuencia se presenta un fenómeno de separación de fases cuando se polimeriza una mezcla de monómeros acrílicos, la cual contiene en solución, uno de los homopolímeros de los monómeros presentes. La separación de fases origina la formación de microdominios de composición química y con ello, la aparición de interfaces. El volumen adicional generado por esas interfaces se contrapone con la contracción de volumen de la reacción y como consecuencia final, se tiene un sistema polimérico con un volumen igual al que ocupaba la mezcla del homopolímero y los monómeros que lo originaron, es decir, el volumen específico del polímero es igual al de la mezcla de reacción.

Se encontró en el trabajo de Armeniades, que el grado de separación de fases depende de factores como la composición de la mezcla monomérica y la velocidad de la reacción. Esta última a su vez depende de la concentración de iniciador y de amina. Otro argumento de interés encontrado en ese trabajo, es la afirmación de que las propiedades mecánicas de los polímeros que presentan separación de fases, son mejores que aquellas que se presentan en los polímeros que tienen la misma composición de monómeros pero que presentan una sola fase, pero no se reporta en ese documento evidencia experimental que lo sustente.

Este método de separación de fases y su posibilidad de controlarlo, sirvió de base para elaborar la siguiente hipótesis: Si es posible lograr un control de la separación de fases, se podrá tener en consecuencia, un control sobre la microestructura del material, la morfología y tamaño de los microdominios presentes y con ello, se puede llegar a tener un control sobre las propiedades del material y así poder diseñar polímeros con propiedades preconcebidas.

Con lo anterior se está proponiendo que este método desarrollado originalmente para controlar únicamente a la contractibilidad, también puede ser empleado para obtener mezclas de polímeros con un buen grado de dispersión de dominios. De esta manera se estarían resolviendo de manera simultánea, dos problemas de importancia en la síntesis de polímeros, que como lo indican los antecedentes históricos, se ha venido trabajado en ellos de manera muy aislada. La obtención de mezclas de polímeros emplea algunos recursos que también se pueden utilizar en el control de la contractibilidad y viceversa, pero hasta ahora no hay un método que de solución común a estos dos problemas, por lo que el desarrollo del método de separación de fases adquiere una mayor importancia.

Debido a la limitada cantidad de información que proporciona el trabajo de Liu y Armeniades sobre el método de separación de fases y del sistema acrílico en el que se emplea, fue necesario hacer una búsqueda en la literatura para reunir más información relacionada con lo anterior. La búsqueda fue exhaustiva, y se encontraron algunos trabajos que se relacionan con separación de fases en otros sistemas diferentes a los acrílicos¹⁶⁻¹⁹, pero no se encontró información específica sobre el método de separación de fases en sistemas acrílicos. En lo referente a información relacionada con el sistema acrílico empleado y a sus constituyentes, la mayor parte de la información encontrada se refiere a la caracterización y aplicaciones del PMMA²⁰⁻²² y sobre el PTEGDMA sólo se encontró que se utiliza para preparar muestras en microscopía electrónica²³ y como un componente esencial en la preparación de cementos dentales²⁴. Por lo anterior, se puede ver que el estudio del método de separación de fases en sistemas acrílicos es un tema abierto que está en espera de más contribuciones.

Referencias.

1. F. Rodríguez. "Principios de sistemas de polímeros", Editorial Manual Moderno, Cap. 5, México, (1984).
2. W.F. Billmeyer. "Ciencia de los polímeros", Editorial Reverte, México, (1978).
3. George Odian. "Principles of Polymerization", Editorial Wiley Interscience Pub. 2ª edición, (1981).
4. R. Velázquez Castillo. "Preparación y caracterización de polímeros no contráctiles vía separación de fases utilizando monómeros acrílicos", Tesis de Maestría en Ciencias, Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias, U.N.A.M. (1998).
5. G. W. Castellan. "Fisicoquímica", Fondo Educativo Interamericano, México, (1984).
6. D.R. Paul and S. Newman. "Polymer Blends", Vol. 2 Cap. 23. Editorial Academic Press, New York, (1978).
7. E. Haque and C.D. Armeniades. "Motmorillonite polymer concrete: zero-shrinkage and expanding polymer concrete with enhanced strength", Proc. 43rd Technical Conference, Society of Plastic Engineers, (1985) pp 1239-41.
8. E. Haque and C.D. Armeniades. "Interaction of Motmorillonite with resins to produce cure-expanding high-strength polymer concrete", Proc. 44th Technical Conference, Society of Plastic Engineers, (1986) pp 1296-1301.
9. C.F. Liu and C.D. Armeniades. "Cure shrinkage control of polymerization systems at ambient temperatures", Proc. 46th Technical Conference, Society of Plastic Engineers, (1989) pp 34-37.
10. W.J. Bailey. "Synthesis of monomers that expand on polymerization", J. of Elastoplastic, Vol. 5 No. 142, (1973).
11. K. E. Atkins. "Low-Profile Behavior", Polym. Blends Vol.2, pp 391-414. Academic Press, (1978).
12. C.P. Hsu and L.J. Lee. "Structure formation in the cure of low-shrinkage unsaturated polyesters", Plastic Engineering, November (1989), pp 45-49.
13. T. Okada and T. Konaka. "Low-shrinkage mechanisms in single-phase and two-phase unsaturated polyester resin mortar system", 3rd International congress on polymer in concrete (proc.), Nihon University, Japan (1982), Vol. 1, pp 447-61.
14. M. Ruffier, G. Merle and J.P. Pascault. "Influence of processing conditions on Shrinkage behavior of Low-profile unsaturated polyester resins I: Systems without fillers". Polymer Engineering and Science, april (1993), Vol. 33, No. 8, pp 466-473.

15. C. Liu and C.D. Armeniades. "Cure shrinkage control by phase separation in acrylic systems", Proc. 47th Technical Conference, Society of Plastic Engineers, (1990) pp 588-590.
16. J. Zhang, H. Zhang and Y. Yang. "Polymerization-induced bimodal phase separation in a rubber-modified epoxy system", J. of Applied polymer Science, Vol. 72, (1999), pp 59-67.
17. M. Wendlandt, T. Kerle, M. Heuberger and J. Klein. "Phase separation in thin films of polymer blends: The influence of symmetric boundary conditions", J. of Applied pol. Sci. Vol. 38, (2000), pp831-837.
18. D. Braun and M.I. Meyer. "Phase separation in random copolymers from high conversion free radical copolymerization 1", Macromol. Chem. Phys., No. 199, (1998), pp 735-744.
19. S. Zheng, J. Huang, Y. Li and Q. Guo. " A DSC study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly(ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide)" Macromol. Chem. Phys., No. 200 (1999), pp 1383-1392.
20. C. Gembinsky, A.E. Charola, B. Price and R. McGhie. "Application of TGA/DTA/MS to the historic preservation of stone", J. of Thermal analysis and calorimetry, Vol. 59, (2000), pp 601-609.
21. C.S. Pereira, A. M. Cunha and R.L. Reis. "New starch-based thermoplastic hydrogels for use as bone cements or drug-delivery carriers", J. of Material Science, Materials in Medicine, No. 9, (1998), pp 825-833.
22. G. Qipeng and Liu Zhenhai. "Phase behavior of polymer blends", J. of thermal analysis and calorimetry, Vol. 59, (2000), pp 101-120.
23. M.A. Hayat. "Principles and techniques of electron microscopy, biological applications", Vol.1, University park Press, (1981).
24. D. Bogdal, J. Pielichowski and A. Boron. "Application of diol dimethacrylates in dental composites and their influence on polymerization shrinkage", J. of Applied Pol. Sci., Vol. 66, (1997), pp 2333-2337.

Capítulo 1

Síntesis de los polímeros.

1.1 Métodos de preparación de mezclas de polímeros.

Actualmente existen varios métodos para elaborar mezclas de polímeros a escala industrial y de laboratorio que permiten obtener diferentes tamaños de dispersión de sus componentes dependiendo de la naturaleza de los mismos. En esta sección se presentan de manera muy breve los métodos más importantes y utilizados con el objeto de observar las diferencias entre ellos. Estos métodos son:

- a) Mezcla mecánica. Por razones económicas este método es el más utilizado a nivel industrial. En este método se parte de homopolímeros o copolímeros sintetizados previamente, que se mezclan utilizando un extrusor, tornillo de mezclado o algún otro aditamento mecánico. Los tamaños de dispersión por este método pueden ser pequeños hasta del orden de unidades de micras.
- b) Disolución en un co-solvente. En este método se utiliza un solvente común para todos los componentes de la mezcla. Se prepara la solución con los componentes deseados y en las proporciones requeridas. Posteriormente, se elimina el solvente por técnicas de formación de películas ó secado por aspersión. El método permite lograr dispersiones pequeñas hasta de décimas de micras, pero la evaporación del solvente es un factor crucial que afecta la microestructura.
- c) Mezcla de látex. Este método puede hacerse de dos formas. Una de ellas es mezclando látex de diferentes polímeros y posteriormente eliminar el medio de dispersión que frecuentemente es agua. En la segunda forma se puede partir de un látex de uno de los polímeros que constituirán la mezcla y sobre el hacer una segunda reacción de síntesis para incorporar los componentes restantes y finalmente, se elimina el medio de dispersión. Se pueden lograr tamaños de dispersión muy pequeños dependiendo del tamaño de las partículas de los látex de los que se parte.
- d) Mezcla de polvos finos. En este método se pulverizan los polímeros y se mezclan para posteriormente hacerlos pasar por un extrusor o una maquina de termo-moldeado para darle la forma final. Este método permite tener tamaños de dispersión muy pequeños hasta de escala de decenas de nanómetros, pero presenta la desventaja de que entre menor sea el tamaño deseado de los polvos, más deterioro mecánico se presentará en los polímeros como consecuencia de la molienda y su costo será más elevado.
- e) Uso de monómeros como solvente de uno de los componentes de la mezcla y posterior reacción de polimerización. Este método es de gran utilidad en la industria. Uno de los componentes es un polímero que se sintetizó previamente, el cual es disuelto en uno ó más monómeros. Se agita vigorosamente para lograr los tamaños de dispersión deseados y posteriormente, se lleva a cabo la reacción de polimerización. Al final de la síntesis, el componente polimérico existente desde el inicio queda disperso en una matriz continua del material que se formó en la segunda etapa. Este método se utiliza para la elaboración de polímeros de alto impacto (HIP's) y redes interpenetradas (IPN's). El grado de dispersión que se logra en este método depende mucho de la agitación durante la solvatación y la reacción final de síntesis.

En estos métodos es común el uso de alguna sustancia llamada "compatibilizante" que ayude a mantener estable a la mezcla. Las morfologías que se consiguen son difíciles de controlar en la mayoría de los casos.

En esta investigación se propone un nuevo método de elaboración de mezclas poliméricas que tiene varias diferencias con respecto a los métodos que se mencionaron anteriormente, algunas de estas diferencias representan las ventajas que el nuevo método ofrece. Este método novedoso tiene las siguientes características: Parte de mezclas de monómeros que son muy fáciles de manejar, estos monómeros son completamente miscibles lo que facilita el control de la morfología final. En la formulación se incluye un polímero sintetizado con anterioridad, pero este polímero no se adiciona con la simple función de formar parte de una fase dispersa en la estructura de la mezcla, sino que este componente es de importancia para generar un fenómeno de separación de fases que es el responsable directo de la microestructura y morfología final del polímero. Si no se genera esta separación de fases, no se obtiene la morfología de partículas dispersas y en su lugar se llegará a la obtención de un copolímero homogéneo

El método consiste de una sola etapa para lograr la síntesis final de la mezcla, y no requiere de la eliminación de un solvente o algún otro medio de dispersión. La agitación ayuda a lograr pequeños tamaños de partícula y a su dispersión en la estructura del material, pero no requiere de ser vigorosa, lo cual puede ser un ahorro considerable en energía. Los tamaños de partícula que se pueden lograr con este método llegan a ser de decenas de nanómetros.

Los tiempos de reacción son muy cortos y no involucran la inversión de energía para calentar un medio de reacción. Esto es un factor de ahorro de energía muy importante que repercute directamente en el costo del polímero.

Se logra un control sobre el tamaño de partícula, su dispersión y la morfología por medio de la variación de la composición química. La velocidad de la reacción de polimerización es un factor crucial para lograr el fenómeno de separación de fases, y se controla con la concentración de acelerador (N, N dimetil p-toluidina). Por este método se pretende también lograr que los materiales poliméricos tengan muy buenas propiedades mecánicas y estas no sufrirán ningún deterioro por manejos durante el proceso de síntesis. Por último, la densidad de los materiales puede ser controlada, lo que puede hacer que los polímeros obtenidos sean materiales más ligeros que los polímeros hasta ahora conocidos.

1.2 Preparación de las mezclas de reacción y de los polímeros.

Para dar inicio a este proyecto de investigación, se realizó la preparación de las mezclas que se llevarían a polimerizar y obtener los dos tipos de polímeros, convencionales y de separación de fases. Las mezclas de reacción están constituidas de dos componentes principales: Un jarabe de polimerización y monómero de trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA). El jarabe de polimerización se elaboró con una cierta cantidad de polimetil metacrilato (PMMA) (Aldrich 18, 223-0 Mw =120, 000), que se disolvió en monómero de metil metacrilato (MMA) (Sigma T-1283). Se prepararon tres concentraciones diferentes de jarabe: Al 10, 20 y 30% en peso de PMMA. No se emplearon concentraciones mayores del polímero ya que la viscosidad es un factor importante que vuelve a las mezclas muy difíciles de manipular. Se utilizó PMMA que poseía una masa molecular promedio controlada para así disminuir la influencia de la masa molecular en la energía libre de mezclado (ver capítulo 2).

La elaboración de los jarabes con concentraciones del 10 y 20% de PMMA, fueron muy fáciles de preparar. Se pesó en una balanza la cantidad necesaria de polímero y se agregó a un matraz que ya contenía la masa requerida de monómero de MMA. Se dió tiempo a que el polímero se hinchara y se continuó la disolución empleando agitación con una barra magnética. La agitación se realizó con el matraz cerrado por medio de un tapón, para evitar la evaporación del MMA. Para el caso de la concentración de jarabe al 30% la disolución requirió de un método de agitación más vigoroso debido a su alta viscosidad. Se utilizó 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 matraz en 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 su disolución.

Cada uno de los jarabes de polimerización arriba mencionados, sirvió de base para preparar las diferentes formulaciones de las mezclas de reacción. Las mezclas se elaboraron pesando primeramente un frasco vial vacío en una balanza analítica, después sobre la balanza se agregó la cantidad requerida de jarabe con alguna de las concentraciones mencionadas, y por último se adicionó la cantidad necesaria de monómero de trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA) (Sigma T-5537), de tal modo que el peso total de la mezcla fue de 40 g. Los contenidos de TEGDMA en las mezclas fueron desde 0% hasta 100% en peso. Las diferentes composiciones de estas mezclas de reacción se encuentran en la Tabla 1.

TABLA 1

Formulación de las diferentes mezclas de polimerización.

Jarabe de polimerización (g)	TEGDMA (g)
40	0
36	4
32	8
28	12
26	14
24	16
20	20
16	24
12	28
8	32
4	36
0	40

La combinación de las 3 concentraciones de jarabe de polimerización (10, 20 y 30% de PMMA) y los 12 diferentes contenidos de TEGDMA, dan como resultado 36 formulaciones diferentes de mezclas de polimerización que se emplearon en esta investigación.

Los frascos viales utilizados fueron de vidrio color ámbar con dimensiones de 30 mm de diámetro por 80 mm de alto. Los viales con las mezclas se mantuvieron en refrigeración hasta el momento de llevarse a cabo una reacción de síntesis. A estas mezclas de polimerización se les determinó su volumen específico por medio de un picnómetro Kimax de 10 ml de capacidad y se les hicieron pruebas utilizando un dispersor de luz, buscando en ellas la presencia de una o más fases, de esto último se discutirá a detalle en el capítulo 2.

Los componentes de estas mezclas de polimerización forman un sistema acrílico que posee varias características que son relevantes de mencionar: El par monomérico MMA-TEGDMA es completamente miscible en toda la variedad de composiciones y puede formar fácilmente copolímeros homogéneos. Los correspondientes homopolímeros de estos monómeros, PMMA y PTEGDMA son completamente inmiscibles entre ellos. El PMMA presente en la mezcla sólo es soluble en su monómero, por lo que el par monomérico actúa como una mezcla solvente no-solvente. El PTEGDMA es insoluble en ambos monómeros. Estas características del sistema son importantes para plantear un posible mecanismo que sigue la separación de fases durante la polimerización.

1.3 Reacciones de polimerización.

Todas las reacciones de síntesis de polímeros se realizaron por medio del método de polimerización en masa en recipientes cerrados. Se emplearon tubos de ensayo de 8 mm de diámetro por 60 mm de largo que se cerraban por medio de tapones de hule. Para iniciar la reacción, a cada tubo de ensayo se le adicionó 50 mg de peróxido de benzoilo (PB) (Sigma B-2030) seguido de 5 gramos de una de las mezclas. La cantidad de PB empleada en estas reacciones fue determinada tomando como base estudios previos de síntesis de estos polímeros^{2,3}. Se agitaron manualmente los tubos para lograr la dispersión de los cristales de PB en la mezcla y posteriormente se continuó la agitación por medio de un aparato de ultrasonido Branson con una frecuencia de 45 KHz hasta lograr la total disolución del PB. En este punto la mezcla de reacción contenida en el tubo ya estaba lista para llevar a cabo la reacción de polimerización por alguno de los dos métodos: Convencional o de separación de fases.

1.3.1 Reacciones de síntesis de los polímeros convencionales.

Se prepararon las 36 diferentes formulaciones, cada una en un tubo de ensayo, y se les dió el tratamiento arriba descrito previo a la reacción de polimerización. Se sintetizaron todas las formulaciones simultáneamente para tener en todas ellas las mismas condiciones. Para los polímeros convencionales, una vez que se logró la disolución del PB en la mezcla, se retiraron los tubos de ensayo de la tina del aparato de ultrasonido y se llevaron al interior de un baño térmico a una temperatura de 70°C, comenzando de esta manera la reacción de polimerización. Constantemente se hizo una inspección visual de la mezcla en los tubos, sacándolos del baño e inclinándolos un poco para evaluar si había cambios en su capacidad de fluir. Estos cambios en la fluidez del líquido son indicativos del grado de avance de la reacción, a su vez que la inspección visual a los tubos ayudó a prevenir que se generaran burbujas en el seno de la mezcla de reacción. Estas burbujas son principalmente el producto de la evaporación de los monómeros, en especial del MMA.

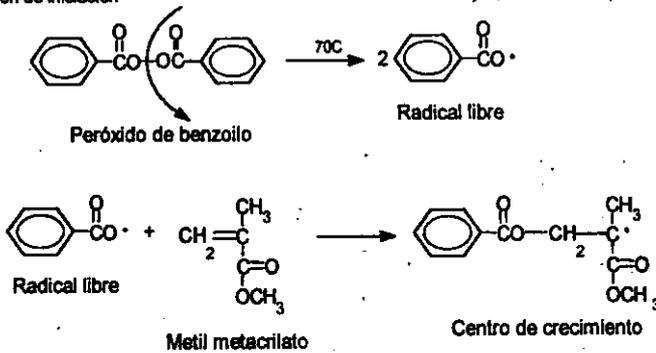
Para evitar la aparición de estas burbujas se retiraron los tubos de ensayo del interior del baño térmico (aproximadamente 160 minutos después de iniciada la reacción) y se dejó que la reacción terminara a temperatura ambiente, esto después de que se observó que la viscosidad de la mezcla de

reacción se había incrementado notoriamente. Cuando fue necesario, se sumergieron los tubos en agua a temperatura ambiente y se mantuvieron ahí hasta que terminó la reacción. Se observó que para llevarse a cabo este tipo de reacciones se requiere en promedio de 230 minutos. Al final de estas reacciones se obtuvieron polímeros homogéneos de alta transparencia.

La reacción de polimerización que se lleva a cabo en la síntesis de estos polímeros convencionales es la siguiente, en donde se indican las etapas de la misma:

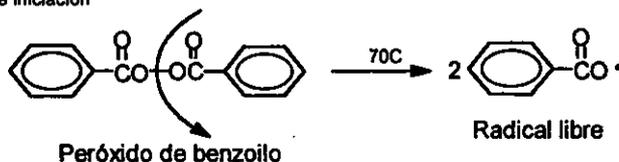
La reacción de iniciación tiene dos posibles vías para llevarse a cabo, la primera de ellas es cuando el radical libre generado por el PB reacciona con una molécula de MMA.

Reacción de iniciación

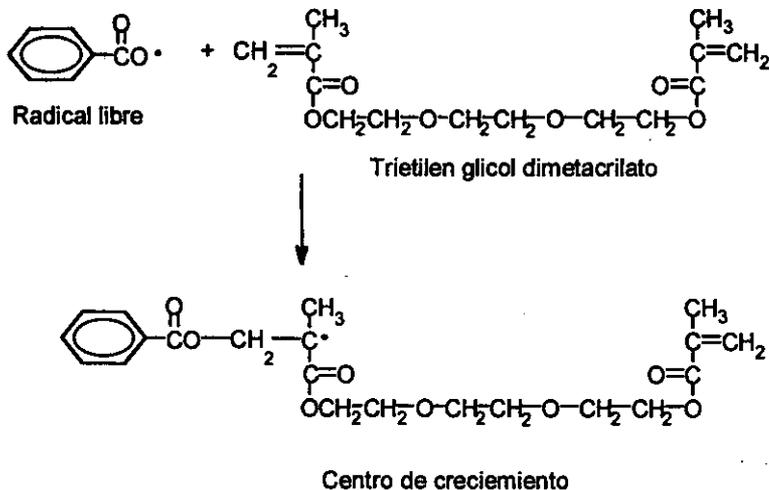


La otra posibilidad de que la reacción de iniciación tenga lugar, es cuando el radical libre se encuentra con una molécula de TEGDMA y sucede la reacción de adición sobre uno de sus enlaces C=C.

Reacción de iniciación



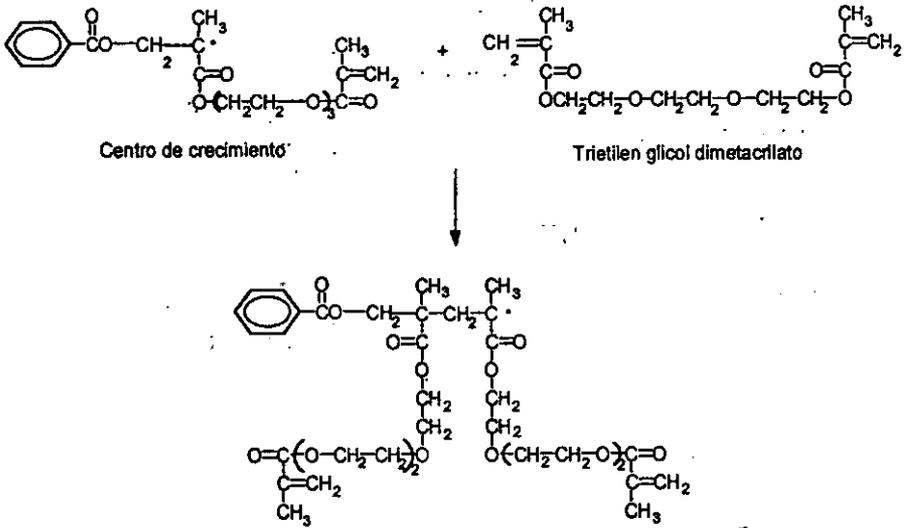
Reaccionando con el TEGDMA



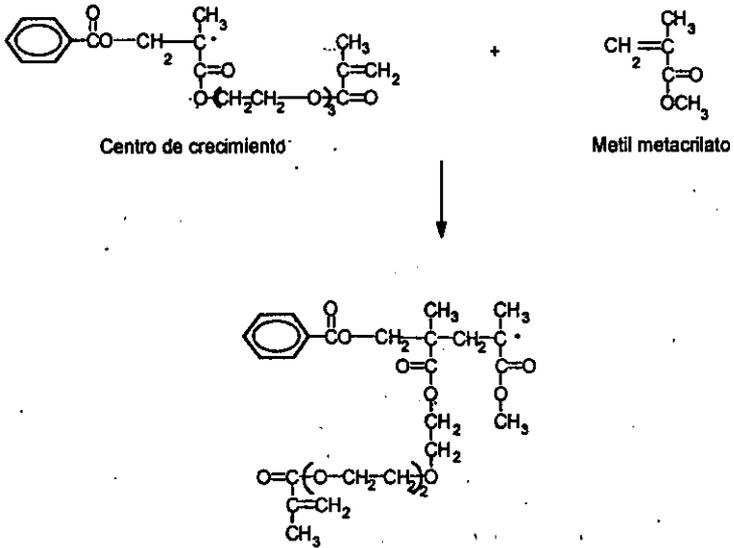
La cinética para la etapa de iniciación de la reacción de polimerización nos indica que la velocidad de iniciación esta compuesta de la velocidad a la que se disocia el PB y la velocidad con la que el radical libre reacciona con alguna molécula de monómero. Para el caso de las reacciones anteriores, donde el PB se disocia por efecto de la temperatura, su velocidad de disociación es muy lenta y es la que limita la velocidad de toda la etapa de iniciación. El MMA y el TEGDMA tienen diferentes velocidades de reacción con el radical libre, según nuestras observaciones experimentales, el TEGDMA es aproximadamente cuatro veces más rápido que el MMA.

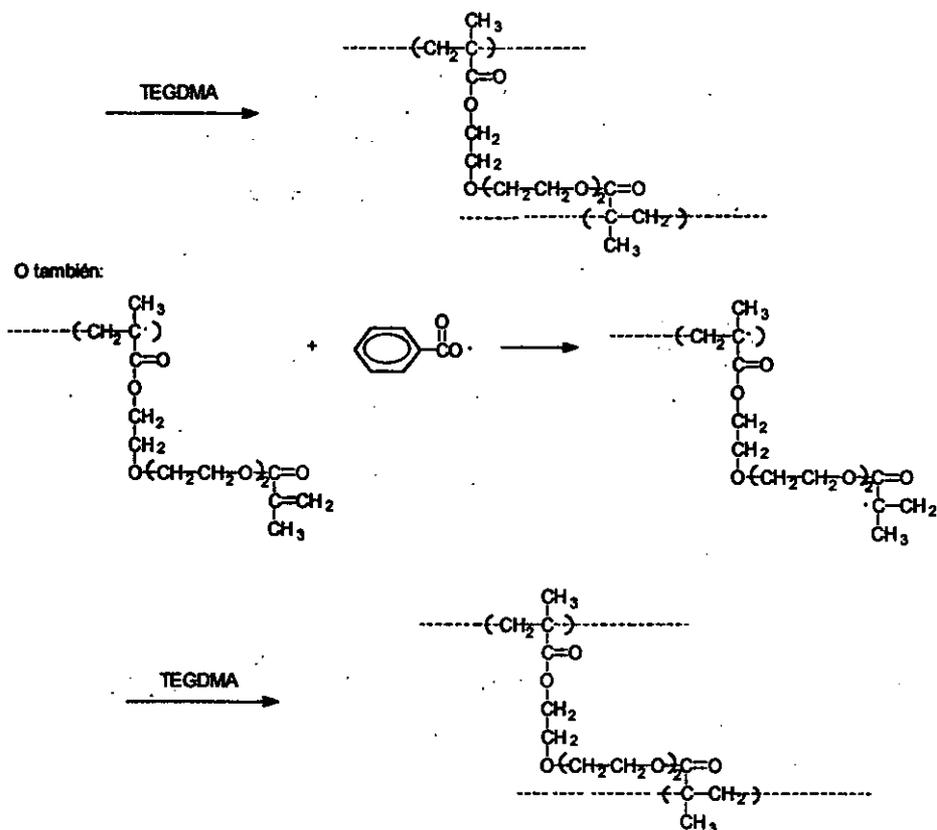
Una vez que se han generado los centros de crecimiento en la etapa de iniciación, la etapa de propagación tiene lugar y para nuestro sistema existen con cuatro tipos de reacciones por medio de las cuales la propagación se lleva a cabo. Dos de estas reacciones, la primera y la cuarta se tiene que los respectivos centros de 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 centros de crecimiento adicionaron el otro tipo de monómero, denominándose como reacciones de propagación cruzadas.

1era. reacción:



2da. reacción:



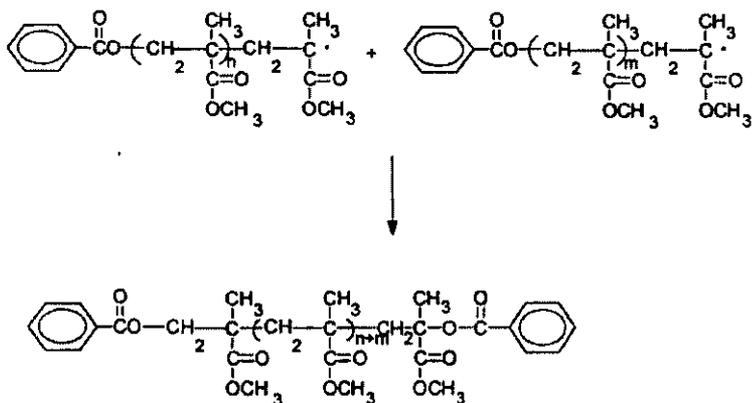


En esta segunda reacción de entrecruzamiento se puede ver que hay dos centros de crecimiento en la misma cadena polimérica. Para lo anterior y tomando en consideración la longitud y flexibilidad de la molécula del TEGDMA, existe la posibilidad de que se formen estructuras cíclicas.

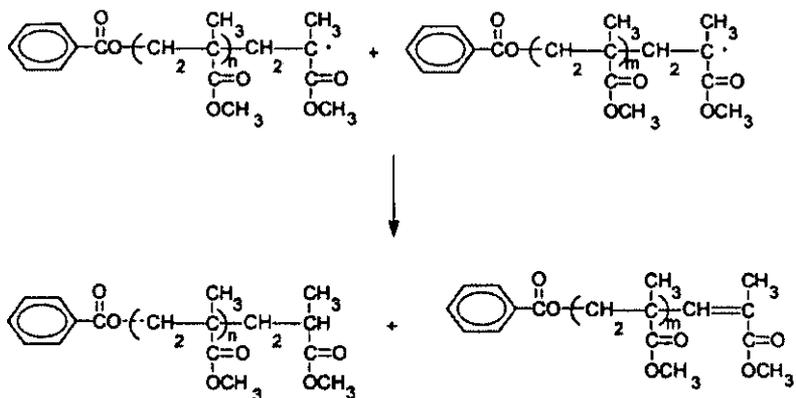
La reacción de polimerización concluye con la etapa de terminación, en donde los centros de crecimiento se aniquilan. Esta etapa también tiene dos posibles rutas, la recombinación en donde dos centros de crecimiento se encuentran y reaccionan entre ellos, y la desproporción en donde el centro de crecimiento reacciona con un hidrógeno de un carbono vecino para formar una cadena terminada con un doble enlace residual.

En nuestro sistema de estudio también existe la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones de transferencia.

Por recombinación:



Por desproporción:



En estas reacciones de terminación sólo se presentaron los casos en donde las cadenas tienen al final de su longitud una molécula de MMA, pero las reacciones son similares si el centro de crecimiento finaliza con una molécula de TEGDMA.

Esta reacción de síntesis para los polímeros convencionales da como resultado la obtención de un copolímero, que se mezcla con una pequeña fracción de PMMA, que ya estaba desde antes de la reacción. Todas las cadenas de copolímero tienen una estructura muy similar y por ello son muy afines entre ellas y por su constitución química también son muy afines con las cadenas de PMMA. Por ello, el material que se obtiene por este tipo de reacción es muy homogéneo y muy transparente como se observa en la fotografía de la figura 1.1.

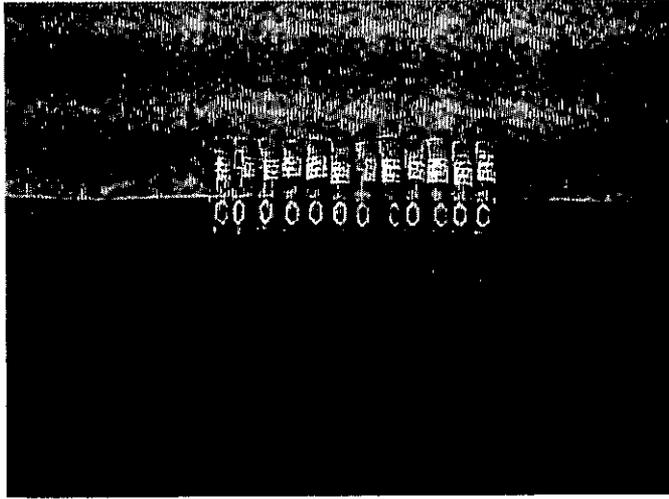


Fig. 1.1 Fotografía de tubos de ensaye conteniendo polímeros hechos a base de jarabe al 20% de PMMA con contenidos de TEGDMA desde 0 a 100% de izquierda a derecha. Estos polímeros se sintetizaron por el método convencional. Nótese la transparencia de los polímeros obtenidos.

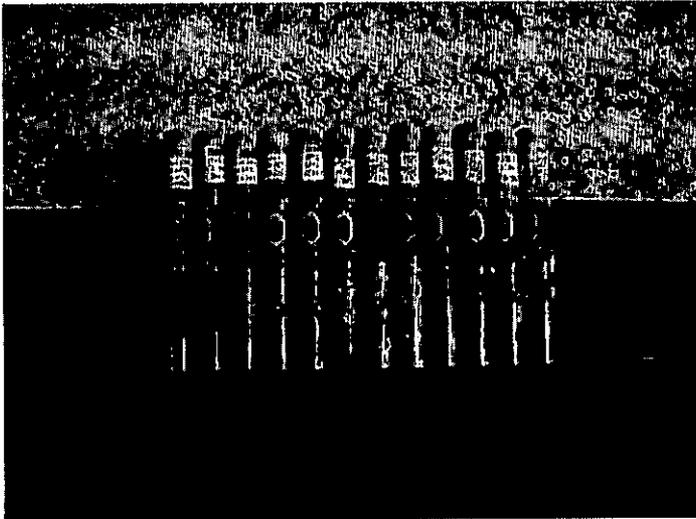


Fig. 1.2 Fotografía de tubos conteniendo polímeros con la misma formulación arriba descrita, pero en este caso se empleó el método de descomposición promovida para iniciar la reacción. Es notorio como la opacidad de los polímeros está influenciada por el contenido de TEGDMA. Al inicio al 0% de TEGDMA el polímero es transparente, se vuelve opaco hasta un 40% y finalmente vuelve a ser transparente al 100% de TEGDMA.

1.3.2 Reacciones de síntesis de los polímeros empleando el método de separación de fases.

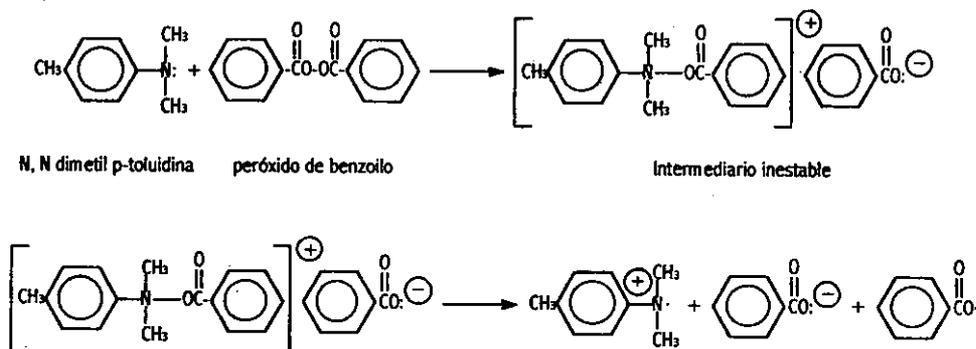
Para este tipo de reacciones, también se llevó a cabo de manera simultánea la polimerización de las 36 formulaciones de mezclas de reacción. Cada una de las mezclas se colocó en tubos de ensaye por separado, cada tubo contenía 5g de una de las mezclas. A cada tubo se le agregó 50 mg de peróxido de benzoilo y se llevaron al interior del tanque de un aparato de ultrasonido para su agitación, con el propósito de lograr la disolución de los cristales de PB. Teniendo ya disuelto el PB en las mezclas, se les adicionó 2 gotas (aproximadamente 0.05% en peso) de N,N dimetil p-toluidina (DMPT) (Merck 822040). La cantidad de amina que se utilizó en este estudio fue determinada tomando como base los estudios previos ya mencionados^{2,3}. Con la adición de esta amina se dio inicio a la polimerización. Esta reacción se inicia a temperatura ambiente y no requiere de calentamiento para llevarse a cabo.

La agitación con ultrasonido permaneció hasta el final de la reacción. Se ha observado en estudios paralelos a este^{4,5} que al continuar la reacción con este tipo de agitación trae dos beneficios al producto polimérico final; por una parte, el agua contenida en el tanque del equipo de ultrasonido absorbe gran parte del calor generado por la reacción, lo que evita la evaporación de monómero y en adición, la agitación por ultrasonido trae como consecuencia una notable mejoría en la morfología y microestructura de los microdominios que se generan producto de la separación de fases.

Después de un par de minutos de iniciada la reacción de síntesis, se puede observar a simple vista la aparición de una notoria turbidez dentro de los tubos, indicativo de que la separación de fases está llevándose al cabo. Al final de la reacción se puede apreciar en los tubos de ensaye, diferentes grados de turbidez, dependientes del contenido de TEGDMA en la mezcla, como se puede ver en la figura 1.2.

La reacción de síntesis que se lleva a cabo para este tipo de polimerización, presenta una diferencia importante en la etapa de iniciación, con respecto a la reacción convencional que se mostró en la sección anterior.

La etapa de iniciación comienza cuando se pone en contacto la amina terciaria y el PB. La amina es la que realiza la descomposición promovida o acelerada del PB por la reacción siguiente⁶:



Como se expuso en la sección anterior, la velocidad de la etapa de iniciación esta compuesta de la velocidad de generación de los radicales libres y de la velocidad de reacción del radical libre con alguna molécula de monómero. En la polimerización convencional la generación de radicales libres limita mucho a la velocidad de la etapa de iniciación, ya que la descomposición térmica del PB es muy lenta ($k_d \approx 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)⁷. Para la polimerización con separación de fases, que emplea la descomposición promovida del PB, la generación de radicales libres ocurre en un tiempo más corto ($k_d \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)⁶, con lo que se acelera la etapa de iniciación y al producirse un gran número de radicales libres que generarán un alto número de centros de crecimiento, la velocidad de toda la polimerización se incrementa.

Las etapas de propagación y terminación para esta reacción de polimerización con separación de fases, son similares a las que se llevan a cabo para la reacción convencional, excepto tal vez por las reacciones de entrecruzamiento que sufre el TEGDMA y de lo cual se hablará a detalle a lo largo de este trabajo.

1.4 Observación de una reacción de separación de fases por medio del microscopio óptico.

Con la finalidad de obtener más información que ayude a entender el mecanismo por el cual se lleva a cabo la separación de fases en este tipo de reacciones promovidas, se realizaron reacciones de polimerización bajo el microscopio óptico a temperatura ambiente. Para ello se seleccionó la formulación de mezcla que contiene jarabe al 20% de PMMA con las proporciones de 65% de jarabe más 35% de TEGDMA. Se seleccionó esta composición ya que es una de las que presentan la separación de fases más evidente.

Para esta experimentación se preparó la mezcla de reacción como se describe en la sección 1.3.2 agitando con el ultrasonido para disolver el PB. Posteriormente a esta mezcla se le agregó las 2 gotas de DMPT y se continuó la agitación por espacio de 20 segundos. Después, se vertieron unas gotas de la mezcla reaccionante sobre un portamuestras de vidrio y finalmente, se extendían las gotas con un cubre-objetos para homogeneizar la película. La mezcla contenida sobre el portamuestras se colocó sobre la platina del microscopio y se observó la reacción de separación de fases.

Dada la velocidad en que se lleva a cabo la reacción, se decidió grabar la reacción empleando una cámara de vídeo de alta velocidad para posteriormente observar con más facilidad los detalles del mecanismo de separación de fases.

Durante la observación en el microscopio, se apreció un incremento en la turbidez de la mezcla de reacción conforme el tiempo transcurría y poco después se comenzó a visualizar la formación de pequeños agregados opacos similares a nubes dentro del líquido, sobre todo hacia el centro del volumen de la mezcla. Inmediatamente después, se observó la aparición de pequeños dominios que tenían la apariencia de un algodón suspendido en el líquido. La reacción continuó su marcha y al final se observó que la formación de la matriz continua transparente llegaba a su fin. La morfología de los dominios se ve en la fotografía de la figura 1.3.

Con la ayuda de la espectroscopia de micro-Raman, se pudo determinar que las regiones blancas en el polímero están compuestas de politrieten glicol dimetacrilato y la matriz continua transparente se compone de polimetil metacrilato. Los detalles de este análisis por micro-Raman se presentan en el capítulo 5. El hecho de que se formen primeramente los dominios ricos en PTEGDMA, confirma lo establecido por Liu y Armeniades² de que el monómero más reactivo en el sistema acrílico es el TEGDMA.



Fig. 1.3 Etapas de la reacción de polimerización empleando el método de separación observadas por medio del microscopio óptico. De izquierda a derecha, los tiempos de reacción para cada imagen son: 0, 100, 200 y 300 segundos. La composición de la mezcla para esta reacción fue 65% jarabe al 20% y 35% TEGDMA.

Esta reacción bajo el microscopio óptico generó dominios de mayor tamaño (10^{-3} m) a los que se encontraron en la caracterización por microscopía electrónica de barrido de los polímeros con separación de fases. Esta diferencia en tamaño se debe a que esta reacción en el microscopio óptico careció de agitación y con esto se favoreció a la formación de un menor número de dominios, pero con mayor tamaño.

1.5 Propuesta de un mecanismo para el fenómeno de separación de fases.

Como se puede observar en la fotografía de la figura 1.2, los polímeros con separación de fases tienen una turbidez muy notoria, que es una de las evidencias de que dicha separación de fases se está llevando a cabo. Un mecanismo que se sugiere para esta separación de fases involucra las características que ofrece el sistema acrílico y la reactividad de ambos monómeros. El mecanismo es el siguiente:

Al inicio se tiene en la mezcla de reacción cadenas de PMMA y moléculas de monómero de MMA y TEGDMA. Las cadenas de PMMA están rodeadas por microdominios ricos en moléculas de MMA, ya que es el monómero que las solubiliza. Más allá de las cadenas de polímero se encuentran microdominios ricos en moléculas de TEGDMA, que interactúan preferentemente con las moléculas de MMA y se mantienen lejos de las cadenas de PMMA. La abundancia relativa de las cadenas de PMMA, de las moléculas de MMA y de TEGDMA depende de la composición específica que se tenga en la mezcla de reacción.

Cuando se añade el PB y la amina terciaria, se da inicio a la reacción de polimerización a través de la descomposición promovida del PB. La velocidad de iniciación es muy alta y produce varios radicales libres por todo el volumen de la mezcla de reacción. El monómero más reactivo del par es el TEGDMA, según la literatura² y los experimentos de polimerización realizados bajo el microscopio óptico. Por lo anterior se comienza la reacción en los microdominios ricos en TEGDMA, los cuales pueden alcanzar una gran longitud de cadena en un tiempo corto.

Después de un tiempo, se inicia la reacción en los microdominios ricos en MMA, pero su velocidad de crecimiento de cadena es mucho menor que la presente en los dominios de TEGDMA. La velocidad de propagación de toda la reacción es tan alta que no da tiempo a la difusión de las moléculas de monómero, por lo que difícilmente una molécula de MMA se adiciona a una cadena creciente rica en PTEGDMA y viceversa.

Después de cierto tiempo, las cadenas crecientes de PTEGDMA se encuentran con las cadenas de PMMA y como ambos polímeros no son compatibles, se comienza a presentar el fenómeno de la segregación de fases. Los microdominios ya han alcanzado un tamaño considerable y en sus fronteras se encuentran moléculas de MMA y de TEGDMA en proporciones muy semejantes. En esta etapa de la reacción se puede llegar a tener la formación de un copolímero en la parte exterior de los microdominios, aunque también es posible que existan microdominios formados por cadenas

de copolímero, ya que un radical libre pudo haber originado un centro de crecimiento en una región en donde se tenía abundancia de ambas moléculas de monómero.

Como las cadenas de PMMA no crecen a la misma velocidad a la que crecen las cadenas de PTEGDMA, se hace necesaria la cantidad de PMMA que se pone previamente en la mezcla de reacción. Si no está presente esa cantidad inicial de PMMA, la separación de fases no se lleva a cabo y esto se confirmó mediante la experimentación. Al hacer la reacción sin PMMA en el jarabe se obtuvo un polímero transparente.

Lo que puede estar ocurriendo en este caso, es que una vez más la reacción de polimerización se inicia en los microdominios ricos en TEGDMA, la reacción en los microdominios ricos en MMA se inicia tiempo después, por lo que no hay suficiente número de cadenas de PMMA para presentarse la separación de fases. Los microdominios de TEGDMA con el paso del tiempo comienzan a consumir moléculas de MMA, ya que las moléculas de TEGDMA se vuelven escasas. Esto produce que al final de la reacción se tengan cadenas ricas en unidades de ambos monómeros, o bien, ricas en unidades de MMA y esto hace que la interacción entre todas las cadenas presentes sea favorable para que se tenga un material homogéneo y transparente.

La importancia de la cantidad de PMMA que se incluye en la formulación de la mezcla de reacción, se hizo patente durante todo el desarrollo de esta investigación, e incluso se determinó que el fenómeno de la separación de fases se ve influenciado por dicha concentración de PMMA.

1.6 Preparación de mezclas físicas de homopolímeros.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, surgieron dos hipótesis de importancia. La primera de ellas es la de que posiblemente se formen cadenas de copolímero situado en las interfases de los microdominios, que actúa como un compatibilizante dándole estabilidad y resistencia mecánica a los polímeros. La segunda hipótesis es que debido a la alta velocidad de la reacción por el método de separación de fases, algunos de los dobles enlaces en las moléculas de TEGDMA no reaccionan, y esto produce que los polímeros sintetizados por este método tengan un menor grado de entrecruzamiento, y por ello sean menos rígidos y más suaves.

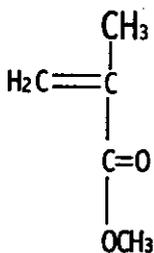
Para reunir información que apoye a la primera de estas hipótesis, se decidió hacer la preparación de una serie de mezclas físicas de homopolímeros de PTEGDMA y PMMA con diferentes composiciones que fueron desde 0% hasta 100% en peso de PTEGDMA. Con la síntesis de las mezclas físicas de homopolímeros se intentó obtener un material que careciera totalmente de cualquier región ó dominio rico en copolímero, sobre todo en la frontera entre los dominios de PMMA y PTEGDMA.

Para la síntesis de estas mezclas físicas se disolvió en un matraz la cantidad requerida de PMMA en tolueno guardando siempre la proporción de 1:5 de polímero y solvente respectivamente. El matraz se mantuvo cerrado con un tapón de hule para evitar la evaporación del solvente. Después se agregó la cantidad correspondiente de monómero de TEGDMA que generaría la proporción deseada de PTEGDMA en la mezcla física. La solución no es miscible con el TEGDMA debido a la presencia del PMMA por lo que fue necesario mantener una agitación vigorosa durante todo el proceso de síntesis empleando un agitador magnético y de este modo evitar que se formaran dos fases. Se adicionó a la mezcla la cantidad necesaria de PB y se calentó utilizando un baño térmico a 70° C. Al final de la reacción se tiene un líquido opaco y el solvente se elimina por evaporación, calentando el polímero en una estufa a 60° C por 3 horas.

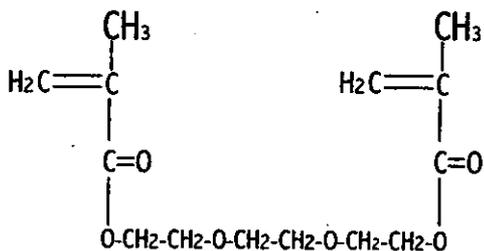
Estas mezclas de polímero se analizaron por las mismas técnicas de caracterización que se emplearon para los polímeros convencionales y de separación de fases y sus resultados se compararon con los obtenidos para estos últimos polímeros.

1.6 Sustancias utilizadas para la síntesis de los polímeros.

Monómeros :

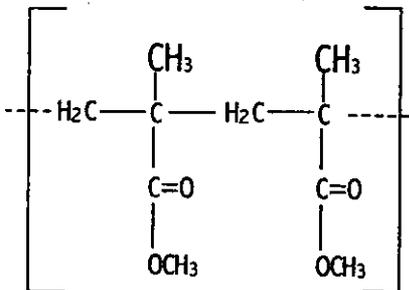


Metil Metacrilato



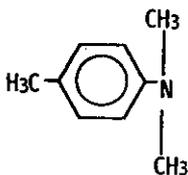
Trietilenglicol dimetacrilato

Polímero :

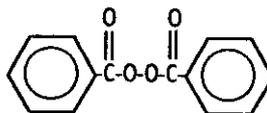


Polimetil metacrilato

Para iniciar la reacción:



N,N Dimetil p-Toluidina



Peróxido de benzoilo

Referencias.

1. "Polymer blends and alloys", parte 1 capítulo 2 pp 16-20.
2. 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.
3. R. Velázquez C., "Preparación y caracterización de polímeros no contráctiles vía separación controlada de fases utilizando monómeros acrílicos", Tesis de Maestría en Ciencias (Ciencia de Materiales), Fac. de Ciencias, U.N.A.M 1998, pp 62-75.
4. R. Velázquez, F. Sánchez, E. Méndez and V. Castaño, "Electron microscopy studies of the influence of the chemical composition on the morphology of PMMA-Tegdma copolymers", Proc. Of ICEM 14 Symposium AA, Vol.II 1998, pp 831-2.
5. F. Sánchez, "Síntesis de polímeros no contráctiles vía separación controlada de fases, sistema PMMA-TEGDMA utilizando técnicas de agitación con ultrasonido", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad de Guadalajara, 1999, pp 35-42.
6. Robert W. Lenz. "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", Ed. Wiley Interscience Pub., sección III, Cap. 10, (1978).
7. George Odian, "Principles of polymerization", Ed. John Wiley and Sons, Cap. 3, (1984).

Capítulo 2

Mezclas poliméricas y equilibrio de fases.

Como ya se ha expuesto anteriormente, una de las características más relevantes de nuestro sistema de estudio es que se presenta un fenómeno de separación de fases. Esta separación es inducida por la alta velocidad de la reacción de polimerización, debida al empleo de una iniciación por medio de una descomposición promovida del PB. Las diferencias de reactividad que hay entre los monómeros presentes MMA y TEGDMA provocan que al inicio de la reacción se generen centros de crecimiento de cadena del monómero más reactivo TEGDMA y que la cadena en crecimiento adicione principalmente, moléculas de dicho monómero. Debido a las características de este sistema en el que ambos monómeros son completamente miscibles pero, sus respectivos polímeros son completamente inmiscibles y aunado al hecho de que el MMA no es capaz de disolver al PTEGDMA, provoca que al crecer la cadena de PTEGDMA se comience a desestabilizar el sistema. Posteriormente con el avance de la reacción se generarán centros de crecimiento y cadenas poliméricas ricas en monómero de MMA que junto con las cadenas de PMMA que existían previamente, generarán una mayor inestabilidad del sistema y comenzará a ser evidente la separación de fases. Esta separación de fases es la que nos brinda la oportunidad de crear un método novedoso para preparar mezclas poliméricas en las que el tamaño de dominio de dispersión puede ser relativamente fácil de controlar.

Pero uno de los factores que no hay que perder de vista en esta investigación es que, aunque se está intentando establecer un nuevo método para preparar mezclas poliméricas partiendo de mezclas monoméricas y utilizando una reacción de síntesis de alta velocidad, no es nuestro objetivo llegar hasta la miscibilidad total de los componentes, sino tener una fase dispersa en otra con un control en el tamaño y forma de los dominios de composición. Asimismo, es otra de nuestras metas el lograr diferentes propiedades mecánicas con únicamente hacer variaciones en la composición de la mezcla de reacción.

2.1 Equilibrio de fases. La teoría de Flory-Huggins¹⁻².

Una mezcla de dos polímeros amorfos puede existir en el equilibrio mostrando una sola fase homogénea, con segmentos íntimamente mezclados de los componentes macromoleculares; o bien, puede exhibir dos fases distintas constituidas cada una de ellas principalmente de alguno de los dos componentes de la mezcla. Los principios termodinámicos que rigen la estabilidad en una mezcla de líquidos de bajo peso molecular, son los mismos que se aplican para una mezcla de polímeros, con algunas diferencias cuantitativas que se basan en que los polímeros poseen altas masas molares.

La termodinámica básica nos indica que el equilibrio de fases en una mezcla está gobernado por la energía libre de mezclado

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

Para que exista una mezcla miscible de dos polímeros deben cumplirse dos requisitos esenciales: Que la energía libre de mezclado sea negativa y que se satisfaga la condición

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_{mix}}{\delta \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$$

Donde ϕ_i es la fracción de volumen de uno de los componentes.

La entropía de mezclado ΔS_{mix} generalmente es de signo positivo lo que favorece que el valor de ΔG_{mix} sea negativo, pero debido a su alto peso molecular, un polímero en una mezcla estará presente con un bajo número de moles, por lo que la entropía de mezclado ΔS_{mix} tendrá un valor muy pequeño. Por otra parte el valor de la entalpía de mezclado ΔH_{mix} es usualmente positivo para la mayoría de los casos, lo que hace que una mezcla miscible de polímeros sea un suceso que muy raramente ocurra.

La energía libre de mezclado es dependiente de la composición de la mezcla, esta dependencia a su vez se ve influenciada por la temperatura. La figura 2.1 muestra esta dependencia de la ΔG_{mix} y nos plantea varios diagramas de mezclado que se pueden encontrar para diferentes casos de mezclas poliméricas¹.

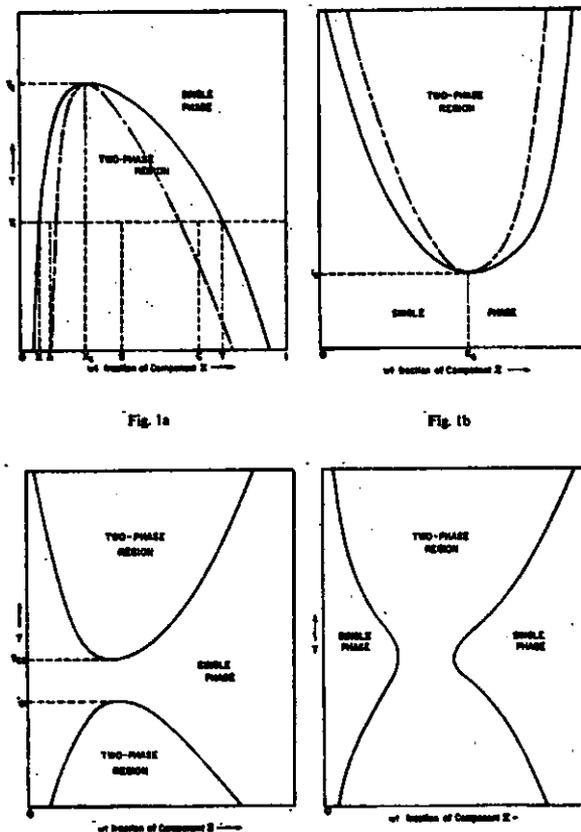


Figura 2.1. Diagramas de fase para mezclas de polímeros donde se muestra (a) una temperatura crítica máxima de solución (TCMS), (b) una temperatura crítica mínima de solución (TCmS), (c) una mezcla que exhibe ambas temperaturas críticas donde TCMS es mayor que TCMS (d) una mezcla que tiene ambas temperaturas críticas y TCMS es mayor que TCmS.

La teoría de Flory-Huggins aunque es inadecuada para algunos propósitos, provee una útil aproximación para el tratamiento termodinámico del comportamiento de fases de sistemas poliméricos. Esta teoría introduce modelos específicos para los términos entálpicos y entrópicos de la energía libre de mezclado. Estos modelos emplean importantes parámetros necesarios para predecir el comportamiento de mezclas poliméricas. Con base en este modelo tenemos que para la entropía de mezclado la única contribución es meramente combinatoria y se puede aproximar por

$$\Delta S_{mix} = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B} \ln \phi_B \right]$$

Donde la mezcla contiene un volumen V_A del polímero A y un volumen V_B del polímero B. ϕ_i es la fracción de volumen del polímero i en la mezcla y \bar{V}_i es el volumen molar de los componentes de la mezcla, el cual se relaciona con la masa molecular y la densidad como

$$\bar{V}_i = \frac{M_i}{\rho_i}$$

Para simplificar este planteamiento, se asume que los componentes son monodispersos y también se puede suponer que ambos componentes tienen la misma masa molecular y densidad.

La teoría de Flory-Huggins establece que el calor de mezclado sigue una relación de tipo van Laar

$$\Delta H = (V_A + V_B) B \phi_A \phi_B$$

Donde B es una energía de mezclado de los dos componentes, la cual es positiva en la mayoría de los casos y está relacionada con el parámetro de interacción χ como

$$\frac{B}{RT} = \frac{\chi_A}{V_A} = \frac{\chi_B}{V_B} = \chi_{AB} = \frac{2\rho}{M_{cr}}$$

Aquí R es la constante de los gases y M_{cr} es la masa molecular crítica, que es el valor máximo de masa molecular que puede tener un cierto polímero para que su valor de ΔS_{mix} siga siendo lo suficientemente alto y se mantenga un valor de ΔG_{mix} negativo. En las expresiones anteriores es fácil ver que la ΔS_{mix} depende fuertemente del peso molecular a diferencia de la ΔH_{mix} que no se ve afectada por este factor.

Combinando estas ecuaciones podemos finalmente obtener una expresión para la energía libre de mezclado con base en los argumentos de la teoría de Flory-Huggins, que es como sigue

$$\Delta G_{mix} = (V_A + V_B) \left[RT \left(\frac{\phi_A}{V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B} \ln \phi_B \right) + B \phi_A \phi_B \right]$$

Si sustituimos valores como el del parámetro de interacción χ_{AB} y el valor de $V_A + V_B = V$ como el volumen total, se llega a la siguiente expresión

$$\Delta G_{\text{mix}} = \frac{\rho RVT}{M_{cr}} \left\{ \frac{M_{cr}}{M} [\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B] + 2\phi_A \phi_B \right\}$$

Para esta expresión final se puede ver como la ΔG_{mix} se ve ahora influenciada por la masa molecular de los polímeros de la mezcla, ya que la ΔS_{mix} es quien aporta esta dependencia. Podemos ver esta dependencia en la gráfica de la figura 2.2¹.

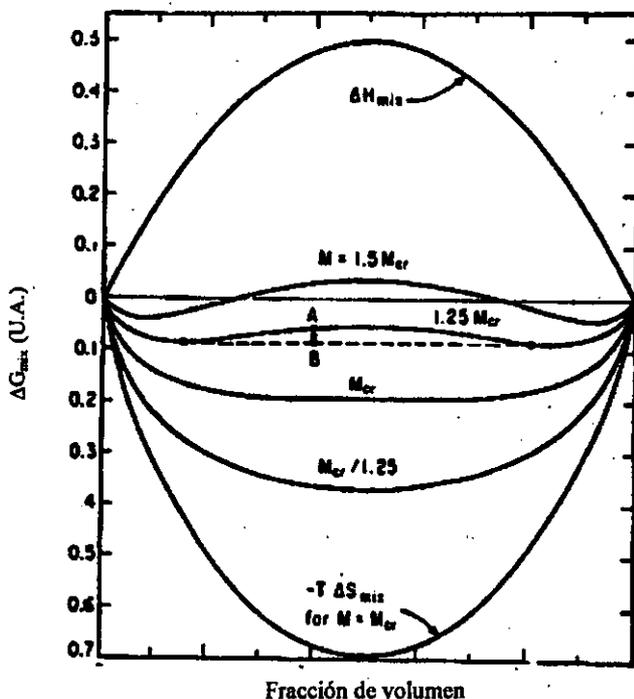


Fig. 2.2 Energía libre de mezclado en función de la fracción de volumen para una mezcla binaria de polímeros con la misma masa molecular.

De la gráfica anterior se puede notar como al incrementar la masa molecular la energía libre aumenta ya que el valor de la entropía disminuye. Para la curva más baja, la masa molecular tiene un valor igual a la masa crítica y la ΔG_{mix} tiene un valor negativo, al ir incrementando la masa, la ΔG se vuelve más positiva hasta tener el caso extremo de la curva más alta donde se supone un valor de masa molecular tendiente a infinito, para este caso el valor de $\Delta H_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}}$.

Para los casos en donde los componentes no tienen la misma masa molecular y densidad las expresiones matemáticas para la energía libre se vuelven más complejas y las curvas de la figura 2.2 se hacen asimétricas.

sea, la medida de la función de correlación de la intensidad lumínica como función del tiempo en una cierta dirección, lo que proporcionará información de carácter dinámico sobre el sistema.

Partiendo de las ecuaciones de Maxwell estocásticas se obtiene la expresión del campo eléctrico dispersado. En esta expresión se ve que el medio dispersor genera esencialmente una onda dispersada igual a la onda incidente en el medio material, pero atenuada por un factor $1/r^2$ y modulada por la transformada de Fourier de la fluctuación de la susceptibilidad dieléctrica del fluido.

La intensidad de la luz dispersada en la dirección elegida, se puede obtener calculando el vector de Pointing, aunque es más común en este caso expresar la intensidad de la luz dispersada utilizando lo que se conoce como la razón de Rayleigh, cantidad que es medida en los experimentos de dispersión de tipo estático. Para obtener información de carácter dinámico, es necesario obtener el espectro de la luz dispersada, que en principio podría ser calculado a partir de la ecuación del campo eléctrico dispersado, sin embargo los detectores miden E^2 y no E. La cantidad importante es la función de correlación temporal de la intensidad de la luz dispersada. La intensidad de la luz dispersada se mide experimentalmente con un fotomultiplicador, que a través del correlador proporciona la función de correlación de la intensidad de la luz que llega al detector. Para obtener la función de correlación del campo en soluciones diluidas de partículas independientes, se utiliza la relación de Siegert

$$g_2 = 1 + b|g_1|^2$$

Donde g_1 es la correlación de E y g_2 es la correlación de I.

Que relaciona la función de correlación de la intensidad de la luz g_2 y la del campo eléctrico g_1 . La constante geométrica b esta determinada por la geometría del experimento. La función de correlación de la intensidad de la luz dispersada por una muestra que tiene partículas suspendidas, es una función exponencial, en cuyos parámetros se encuentra el coeficiente de difusión de las partículas suspendidas en el fluido y el parámetro q que determina el cambio en el vector de onda en el proceso de dispersión de luz. Por medio de la ecuación de Stokes-Einstein para la difusión de partículas esféricas en movimiento Browniano se puede relacionar el coeficiente de difusión con el tamaño de las partículas suspendidas.

2.2.1.2 Generalidades sobre el diseño del instrumento.

El equipo diseñado para las medidas de dispersión de luz consta de tres partes esenciales: 1) Luz láser, 2) baño térmico con temperatura controlada y 3) sistema óptico giratorio, sistema de detección y de adquisición de datos.

En la figura 2.3 se observa la organización de la geometría del equipo de dispersión de luz que se ha diseñado. Se empleó un láser de ion Argón de 4 wats 633 nm, cuyo haz es separado para generar dos haces luminosos con un ángulo a 90° entre ellos empleando un separador de haz. Uno de los haces pasa directamente por una lente convergente que enfoca el haz en el centro de la muestra, mientras que el otro haz que sigue un circuito externo, entra a la muestra enfocado del mismo modo por otra lente pero del lado contrario a la entrada del primer haz. Este arreglo permite que los dos haces interfieran; esto se puede monitorear con los haces parcialmente transmitidos en el separador de haz hacia fuera del instrumento, lo que permite determinar cualquier desalineación y obtener en el centro de la muestra los haces perfectamente alineados. De igual forma un láser de He-Ne

perpendicular a la muestra y en la dirección de 90° justo a la altura de los detectores permite la calibración de los ángulos y el centrado geométrico de la muestra en la dirección de detector.

El baño térmico fue dispuesto en una base x-y que a su vez se encuentra sobre una regla óptica sujeta perpendicularmente a un goniómetro computarizado con precisión de 0.001° . La regla óptica

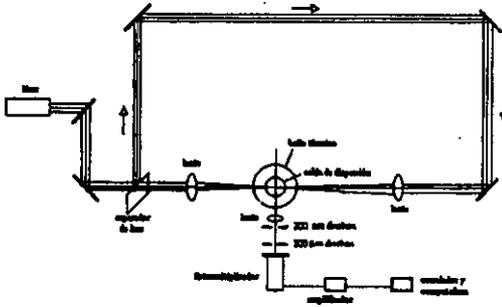


Figura 2.3 Diagrama esquemático del equipo de dispersión de luz que se construyó para las medidas de miscibilidad.

soporta también al detector y a la óptica para enfocar y recibir la señal de la luz dispersada por la muestra, de tal forma que al girar el goniómetro gira el baño térmico con la muestra y el sistema de detección al mismo tiempo. Para que todo el sistema gire y no este soportando el peso en canterliver, en el extremo del detector debajo de la regla, se acopló un cojinete tipo balero de bolas. De igual forma en la regla debajo del baño térmico se usó un cojinete circular, el cual esta sobre otra base x-y para hacer coincidir exactamente el centro de giro y el centro óptico.

El baño térmico que se muestra en la figura 2.4 se construyó en acero inoxidable y consta de un tambor de doble cámara, con vacío en la primera cámara y en la segunda se permite que un refrigerante a temperatura controlada circule para mantener estable la temperatura de la muestra. También es posible aumentar controladamente la temperatura para determinar el comportamiento del sistema a varias temperaturas. Además, el tambor tiene entradas para termómetro y para la muestra. La temperatura del baño se mide con termopares y se mantiene constante empleando un recirculador y un controlador. El baño se apoya en un sistema de tornillos milimétricos colocados en su base para la alineación de la muestra en la dirección z, que descansan sobre la base óptica x-y antes descrita que permite el desplazamiento del baño en esas direcciones.

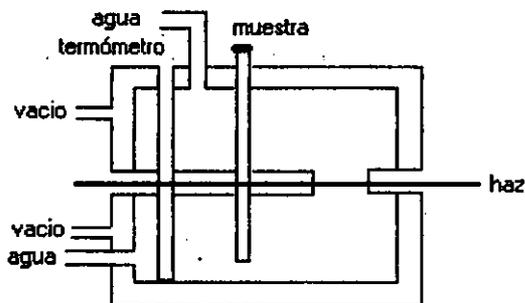


Figura 2.4 Diagrama de construcción del baño térmico para control de la temperatura de las mediciones.

El sistema de detección consta de un detector de conteo rápido de fotones con dimensiones de 52 mm de diámetro con 14 dínodos y área sensible de 2.5 mm aislado del exterior, acoplado a una fuente de poder de alto voltaje y alta sensibilidad. Los pulsos obtenidos del detector son rearrreglados para tomar la forma TTL por un amplificador ALV, estos pulsos son enviados a un correlador multi-tau que adquiere, procesa los datos y calcula la función de correlación de la intensidad de la luz dispersada.

La calibración general del equipo antes de las determinaciones, se llevó a cabo utilizando partículas de oro de 100 nm de diámetro, mismas que se utilizan en la calibración de microscopios electrónicos de transmisión. Se prepararon dispersiones diluidas de estas partículas. En adición, se emplearon nanoesferas de poliestireno de 96 y 50 nm.

2.2.1.3 Desarrollo Experimental.

Se comenzó con el análisis de las mezclas binarias de MMA + TEGDMA. Se prepararon 11 diferentes concentraciones desde 0% en volumen de TEGDMA (100% en volumen de MMA) hasta 100% en volumen de TEGDMA (0% en volumen de MMA) con variaciones de 10%. Cada una de las mezclas se filtro cuidadosamente para evitar la presencia de partículas en suspensión y se analizó en el dispersor de luz para determinar la existencia de pequeñas gotas de un líquido dispersas en el otro. Se llenó la cubeta del dispersor con la solución y se colocó dentro del baño térmico a 25° C y se esperó hasta tener el equilibrio térmico, se llevó a cabo la medición de las posibles partículas. Las determinaciones de estabilidad se realizaron utilizando el mismo método propuesto por Walsh². Este emplea un láser con una longitud de onda de 632.8 nm. Se realiza un barrido en búsqueda de una o más fases dispersas con tamaños desde 500 μm hasta 10 nm. Cualquier fase con tamaño superior a los 500 μm es apreciable a simple vista y por otra parte, cualquier fase dispersa con tamaño menor a 10 nm se le considera una misma fase con su medio de dispersión. Una vez hecha la determinación de partículas a 25° C, se eleva la temperatura del baño

un grado y se vuelve a hacer la determinación. Se continuó incrementando la temperatura de grado en grado hasta llegar a los 70° C que es una temperatura a la cual la evaporación del MMA es bastante apreciable, y se llevaba a cabo una determinación en cada incremento de temperatura.

Para el estudio de estabilidad del sistema ternario se partió de mezclas de MMA + TEGDMA como las antes descritas, pero ahora los porcentajes serían en peso y no en volumen. Se prepararon mezclas de ambos componentes desde 0% hasta 100% en peso tomando como base cualquiera de los dos monómeros. A estas mezclas se les fue adicionando una cantidad determinada de PMMA y se ajustaban los porcentajes en peso correspondientes para cada componente. Las diferentes mezclas resultantes se iban analizando en el equipo de dispersión de luz conforme se terminaban de preparar, pero en esta ocasión, sólo se hicieron las determinaciones a 25° C. Para una mejor determinación de la línea que separa al sistema homogéneo del sistema con más de una fase, se prepararon mezclas con concentraciones muy cercanas a esta frontera. Al final de la determinación de todas las mezclas se pudo construir el diagrama ternario de equilibrio que se muestra en la figura 2. 6.

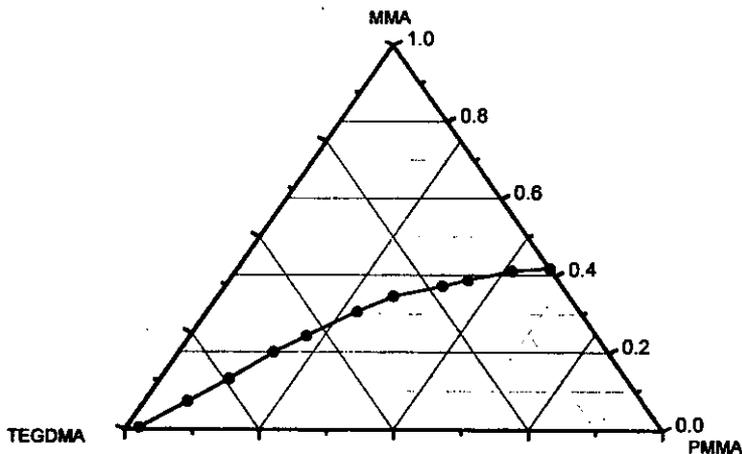


Figura 2. 6 Diagrama ternario de equilibrio para el sistema MMA-TEGDMA-PMMA a 25° C.

Del diagrama de la figura anterior, se puede ver que la mezcla líquida binaria MMA-TEGDMA efectivamente es miscible a cualquier concentración a 25°C. El PMMA satura al MMA y comienza a precipitarse presentando dos fases. Por arriba de la línea de equilibrio marcada en el diagrama se tiene una sola fase, por debajo de la misma coexisten la fase líquida que contiene a los dos monómeros, más una fase "sólida" de PMMA. Se puede decir que la línea de equilibrio en el diagrama no es más que una línea de saturación.

En las determinaciones hechas en las mezclas binarias no se pudo determinar la existencia de más de una fase en el intervalo de temperaturas en el que se realizaron las pruebas, por lo que no fue posible construir un diagrama de mezcla en función de la temperatura para el par monomérico. Con este resultado podemos afirmar que el par MMA-TEGDMA es miscible en todo el intervalo de composiciones y de la temperatura que se utilizó en la preparación de este sistema.

Referencias.

1. D.R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends" Vol. 1 Cap. 1 and 2, Academic Press Inc. New York, New York 1980.
2. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd edition Vol. 12, Wiley Interscience 1990, pp 399-425.
3. C. Garza, M. Veytia, F. Mercado y R. Castillo, "Diseño y construcción de un equipo para desarrollar medidas de dispersión de luz en líquidos", Memorias Congreso Nacional de Instrumentación SOMI XIV, pp 522-525.
4. W. Brown "Light Scattering" Carendon Press, Oxford, 1996.
5. W. Brown "Dynamic light scattering", Carendon Press, Oxford, 1993.
6. B.J. Berne and R. Pecora "Dynamic light scattering, with applications to chemistry, biology and physics" Wiley-Interscience, 1990, caps 2-5.
7. "Encyclopedia of polymer Science", 2^a edición, Editorial Wiley Interscience, Vol. 12, (1990), pp 399-425.

Capítulo 3

Estudio cinético y de variación volumétrica.

Una de las etapas de mayor importancia dentro de esta investigación, fue el estudio de las cinéticas de las reacciones de polimerización. Dicho estudio se realizó tanto a la reacción de descomposición promovida del peróxido de benzoilo ó método de separación de fases, como a la reacción convencional, que emplea la descomposición térmica del PB. Los resultados del estudio de ambas cinéticas de reacción fueron comparados.

El primer problema que se encontró para la realización del estudio cinético fue el hecho de que la reacción que emplea la descomposición promovida es sustancialmente más rápida que la reacción convencional, lo que haría más complicado un estudio cinético con buena precisión y reproducibilidad de los datos. Después de un análisis de las técnicas que existen para llevar a cabo estudios de cinéticas de polimerización, de las características de nuestra reacción y de la disponibilidad de estos aparatos, se llegó a la conclusión de que lo más adecuado, además de interesante, era diseñar y construir un equipo especialmente para los fines de esta investigación y se decidió que la técnica más indicada era la dilatometría, ya que esta técnica nos permitiría también realizar estudios de variación de volumen específico ó densidad en función de la composición química del polímero, estudios que son de mucho interés en este tipo de polímeros, ya que hay que recordar que el método de separación de fases que aquí se estudia fue propuesto en su inicio como un método para controlar la contracción de volumen posterior a la polimerización.

3.1 Diseño y construcción de un dilatómetro.

Desde el inicio de este diseño se encontró un número de requisitos previos que debían de tenerse en cuenta como:

- Que el equipo fuese capaz de realizar las mediciones empleando poca cantidad de material a polimerizar, ya que se iba a llevar a cabo un número considerable de reacciones debido a las varias formulaciones que se emplearon para esta investigación.
- Que el equipo ofreciera una alta precisión en las determinaciones y que éstas fueran de buena reproducibilidad.
- Debido a la velocidad de la reacción era indispensable que el equipo tuviese la capacidad de adquirir y procesar datos rápidamente.

Se encontró en la literatura el diseño de un dilatómetro de realizado por Snow y Armistead¹, el cual se muestra en la figura 3.1. El dilatómetro se hizo especialmente para llevar a cabo determinaciones de la variación de volumen en un polímero debidas al desarrollo de su reacción de síntesis y por efecto de la temperatura. Por estas características en el diseño de éste dilatómetro, se seleccionó para ser construido y adecuarlo a nuestros objetivos. El diseño original de Snow consta de tres partes principales, todas ellas construidas en vidrio pyrex y las cuales son: Un bulbo de aproximadamente 2 ml de capacidad en donde se coloca la mezcla para la reacción de síntesis, un capilar de precisión con diámetro interno aproximado de 1.02 mm y 50 cm de largo y por último, un sistema de llenado, que es un recipiente esférico de 35 ml de capacidad que contiene mercurio, este líquido se emplea como fluido confinante y se encarga de transmitir los cambios de volumen que sufre la mezcla de reacción en el bulbo y los manifiesta en cambios de altura en la columna de este metal en el capilar para ser registrados. El diseño también consta de una válvula de

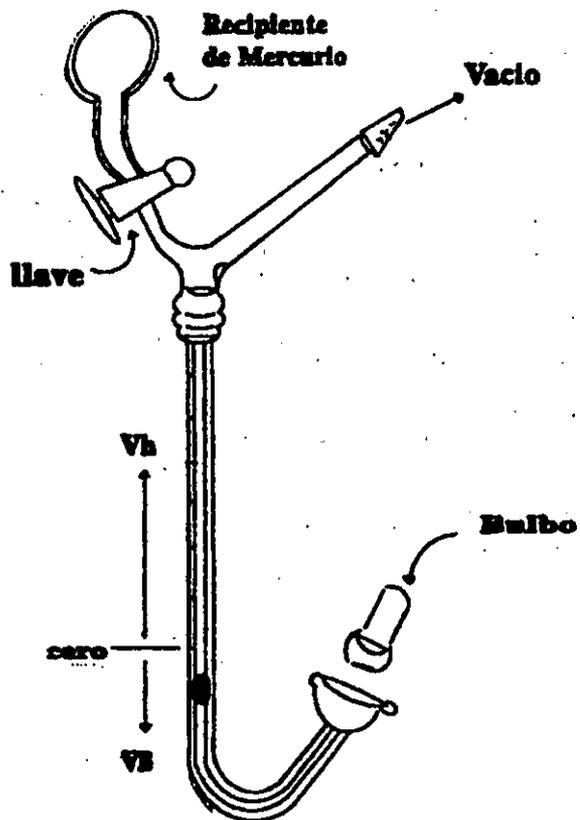


Fig. 3.1 Dibujo del dilatómetro construido con base en el diseño de Snow y Armistead. V_b y V_h son el volumen del bulbo y el capilar respectivamente. En el dibujo se muestra el diseño con el cambio de la llave de teflón en sustitución de la válvula de paso.

paso que regula el flujo de mercurio desde el sistema de llenado hasta la columna y bulbo del aparato. Las uniones entre las diferentes partes del equipo, son uniones con medidas estándares comerciales. A este diseño únicamente se le hizo la modificación de cambiar la válvula de paso por una llave de teflón de las que se utilizan en las buretas. Dicho cambio se hizo con el fin de tener un flujo de mercurio más rápido para llenar la columna del tubo capilar, ya que con la válvula el llenado era más lento y debido a la velocidad de nuestra reacción en estudio, se hacía complicado el inicio de las determinaciones y esto comprometía la precisión y reproducibilidad de las medidas.

El dilatómetro funcionó bien para realizar estudios cinéticos en las reacciones convencionales y permitió hacer determinaciones de la variación del volumen específico en función de la composición química de la mezcla para ambos tipos de reacciones, pero este equipo tiene una gran desventaja para nuestros fines y es que las variaciones de la altura de la columna de mercurio dentro del capilar se registran a simple vista, lo que introduce un error bastante considerable, ya que el ojo humano no es capaz de apreciar pequeñas diferencias en la altura de la columna y tampoco puede tomar lecturas precisas rápidas en un cierto instante estando la columna en constante cambio.

Debido a esta desventaja, se decidió que la lectura de las medidas fuese hecha por un sistema automatizado, pero nos encontramos que sólo había dos opciones factibles y una disyuntiva. Por una parte se tenía la opción de adicionar un equipo óptico a base de un láser que realizara las lecturas de la altura de la columna, lo cual acarrea varios problemas en la parte de la alineación, la cual se tenía que hacer cada que se armaba el dilatómetro para hacer una determinación y por otra parte, se podía optar por un sistema que empleara un transductor o transformador diferencial de variación lineal ó LVDT (por sus siglas en inglés de linear variable differential transducers), para hacer mediciones del desplazamiento de un pistón que fuese movido debido a los cambios de volumen que sufre la mezcla de reacción. Después de varios cuestionamientos y algunos intentos, se decidió que la mejor opción era la de utilizar el sistema con el LVDT, pero este no funcionaba con el dilatómetro de vidrio que ya se había construido, por lo que fue necesario realizar un nuevo diseño que tuviera como base el dilatómetro que ya teníamos y al que fuera posible acoplarle un LVDT. Después de tomar en cuenta varios diseños se seleccionó uno en particular que consta de las siguientes partes:

- Una cámara que se muestra en la figura 3.2. Esta cámara está compuesta de una camisa elaborada con aluminio y un recipiente cilíndrico de vidrio pyrex que desempeña la misma función del bulbo de vidrio del primer dilatómetro. La camisa tiene dimensiones de 19 mm de diámetro interno y 18 mm de altura, por el exterior tiene un diámetro de 25 mm y en su parte superior tiene un collarín con cuerda de 30mm de diámetro. El recipiente de vidrio tiene dimensiones de 18 mm de diámetro interno, 18 mm de altura con paredes delgadas de 1mm de espesor, y su fondo tiene bordes ligeramente redondeados para evitar la adhesión entre el vidrio y el polímero que se forma durante la reacción. La cámara se cierra herméticamente por medio de una tapa que se atornilla en el collarín de la camisa de aluminio.

Con este diseño de cámara se logró, por una parte, que se tenga un recipiente de vidrio con un coeficiente de expansión térmico pequeño ($0.000010^{\circ} \text{C}^{-1}$ a 25°C) lo que es muy favorable para la precisión del aparato y por otra parte, las paredes de metal de la camisa de aluminio absorben muy bien el calor liberado por la mezcla durante la reacción, disminuyendo la probabilidad de que se generen burbujas en el interior del líquido. Asimismo, sobre un costado y en la parte inferior de la camisa de aluminio se colocaron los termopares con los que se hicieron las mediciones de temperatura durante toda la reacción.

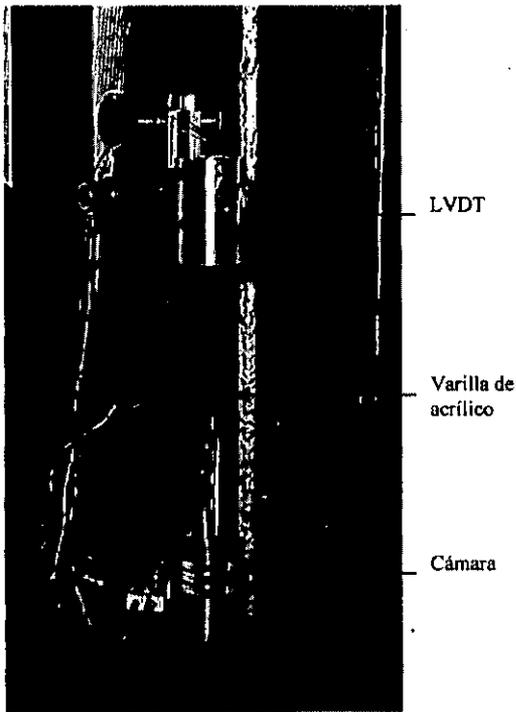


Fig. 3.2 Fotografías del dilatómetro de volumen utilizado en esta investigación, a) Cámara mostrando sus componentes: la camisa, el recipiente de vidrio y la tapa, b) el equipo completo: LVDT, varilla de acrílico y cámara.

- Un pistón de aluminio unido a una varilla de acrílico que se encargaron de intercambiar cualquier variación de volumen en la mezcla de reacción en variaciones de posición de la varilla, ya que este pistón está siempre en contacto con los fluidos en la cámara, mediante una pequeña masa.

El pistón está construido con un tubo delgado de aluminio de diámetro exterior e interior de 7 mm y 5 mm respectivamente, en su extremo inferior está unido a un disco de aluminio de 18mm de diámetro y 2 mm de espesor. En la unión entre el tubo y el disco se colocó la pequeña masa que mantiene el contacto entre pistón y mezcla.

A su vez, el disco de aluminio está unido a un disco de vidrio de 18 mm de diámetro y 1 mm de espesor. El disco de vidrio tiene la finalidad de evitar la adhesión entre el polímero y el aluminio. El área transversal de estos discos se ajusta bien a las paredes cilíndricas del interior del recipiente de vidrio, de tal modo que no hay fugas de material pero se conserva el libre movimiento del pistón. De este modo se logra la transformación más fiel de cualquier cambio de volumen en el interior del recipiente a desplazamientos lineales y así, tener el mínimo de errores en las determinaciones de la variación de volumen en función del desarrollo de la reacción de polimerización.

La varilla de acrílico tiene 20 cm de longitud y 3mm de diámetro y tiene una doble función; por una parte conecta al pistón con el vástago del LVDT, y por otra parte mantiene alejado al transductor de la cámara del dilatómetro y evita que el calor generado por la reacción interfiera con la sensibilidad del LVDT.

- El transformador diferencial de variación lineal (LVDT) (ver figura 3.2), el cual consiste de un núcleo magnético o vástago ensamblado en el interior de una bobina. Los desplazamientos del pistón y la varilla provocarán un movimiento del núcleo magnético en la bobina lo que producirá un cambio en la inductancia, el cual genera un cambio en el voltaje y éste último es el que se mide experimentalmente. Este cambio en el voltaje es proporcional al desplazamiento provocado por la expansión o compresión de los fluidos en la cámara.

El LVDT se aísla térmicamente aunque está alejado de la cámara del dilatómetro por medio de la varilla de acrílico. Este aislamiento se realiza con fibra de vidrio de la marca comercial "Fiberfrax", la cual es muy utilizada para el aislamiento térmico de hornos y muflas.

Con la utilización de este sistema adecuadamente calibrado, es posible medir cambios de voltaje del orden de 10 mV que corresponden a cambios de longitud del orden de 1 μ m de longitud.

Para evitar la adhesión del polímero en formación a las paredes internas del recipiente de vidrio de la cámara, se decidió darle un tratamiento poniéndolo en contacto con diferentes soluciones. Inicialmente se llena el recipiente con una solución de ácido fluorhídrico al 50% por 15 segundos, se vacía el recipiente y se enjuaga con agua destilada, después se llena con una solución de hidróxido de sodio al 3% por 60 segundos, se vacía, se enjuaga y se seca a 110° C por una hora. Se deja enfriar el recipiente y se llena con una solución al 5% en peso de Glassclad 6C (polidimetil siloxano clorinado) en cloruro de metilo por 2 minutos, se vacía y se seca a 110° C por 20 minutos. Todas las concentraciones de las sustancias arriba mencionadas están en por ciento en peso, las soluciones se adicionaron y retiraron por medio de una jeringa con aguja, evitando el contacto con la superficie interna del recipiente de vidrio.

Este tratamiento evita al máximo la adhesión del polímero y resiste varias determinaciones. Si se apreciaba un ligero deterioro en el recubrimiento, se puede renovar comenzando con la solución de hidróxido de sodio y no es necesaria la recalibración del recipiente. Si el deterioro es mayor, el recipiente se lava con ácido nítrico concentrado y posteriormente se reinicia todo el proceso del tratamiento y se calibra de nuevo el recipiente.

Para nuestro instrumento se seleccionó la utilización de un transformador diferencial de variación lineal LVDT ya que este ofrecía las ventajas de tener una mejor resolución que algunos otros dispositivos, ser más sencillo de calibrar y de operar y además, hay más variedad de ellos disponible en el mercado.

El LVDT es en esencia un transformador con un primario y dos secundarios, cuyo acoplamiento es función de la posición del vástago. En la figura 3.3 se observa un diagrama esquemático de un LVDT. En éste sensor, el acoplamiento entre el primario y cada uno de los secundarios depende de la posición del vástago, de modo que cuando éste se haya en el centro del sensor la tensión inducida en ambos secundarios es cero. Si ambos devanados secundarios están arrollados en sentido contrario y se conectan en serie, la salida del conjunto es nula cuando el vástago se encuentra centrado. Este sensor proporciona una señal de salida muy lineal en un amplio margen de posiciones del vástago, con una sensibilidad bastante alta. Esta característica es la que finalmente nos hizo inclinarnos por este dispositivo. Para la construcción de nuestro instrumento se seleccionó el dispositivo AD598 de "Analog Devices" que consta de un LVDT acoplado a un subsistema para acondicionar la señal eléctrica. El dispositivo en su conjunto convierte desplazamientos mecánicos a voltajes unipolares o bipolares de corriente directa con un alto grado de precisión y reproducibilidad.

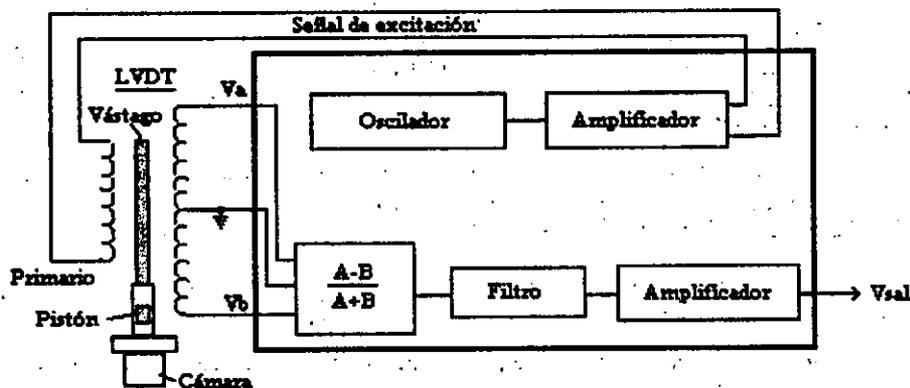


Figura 3.3 Diagrama esquemático de un LVDT de alta sensibilidad.

La señal de voltaje unipolar proveniente de la salida del LVDT se conecta a una interface y posteriormente a una computadora personal la cual ya está equipada con un programa que adquiere y procesa los datos de variación de volumen en función del tiempo, para ello se utiliza el reloj interno de la computadora. Los datos recopilados pueden ser tratados de diferentes maneras, haciendo con ellos cálculos para su transformación en las variables físicas que más nos interesan. Para tener un control de la temperatura durante las determinaciones se empleó un baño térmico.

3.1.1 Calibración del dilatómetro.

Para calibrar el equipo primeramente se calibró la capacidad volumétrica del recipiente de vidrio de la cámara, para ello se pesó el recipiente estando seco y previamente tratado para evitar la adhesión con el polímero. Se registró este peso y se llenó el recipiente por completo con agua bidestilada a 26° C. Se determinó la masa de agua contenida y por lo tanto, el volumen de capacidad del recipiente, que resultó ser de 4.5703 ml.

Una vez calibrado el recipiente se procedió a la calibración del LVDT. Se montó el dispositivo de manera vertical en un soporte y se sujetó firmemente por medio de abrazaderas metálicas que se ajustaron por medio de tornillos. Se conectó el dispositivo a una fuente de 10 V de corriente directa para su alimentación y para hacer la medición del voltaje de salida se utilizó un multímetro digital. Se centró el vástago en el sensor y se comprobó que no hubiera registro de voltaje de salida, en ese momento se puso un micrómetro en contacto con el vástago, dejando que la parte inferior del vástago descansara sobre la parte móvil del micrómetro. La calibración consistió en aplicar determinados desplazamientos en el micrómetro, los cuales se transmitían de manera directa al vástago del LVDT, registrando para cada desplazamiento el valor de voltaje que se medía en el multímetro. Se realizaron desplazamiento en el micrómetro desde 1 hasta 12 mm, primero hacia arriba (desplazamientos positivos) y después hacia abajo (desplazamientos negativos). El desplazamiento total del LVDT es de 25.4 mm (una pulgada). El intervalo de temperatura de operación del LVDT es de 0 hasta 85° C.

En la gráfica de la figura 3.4 se presenta la curva de calibración para el LVDT. Por regresión lineal se determinó que tiene una pendiente de -0.38375 y un coeficiente de correlación de -0.999960 .

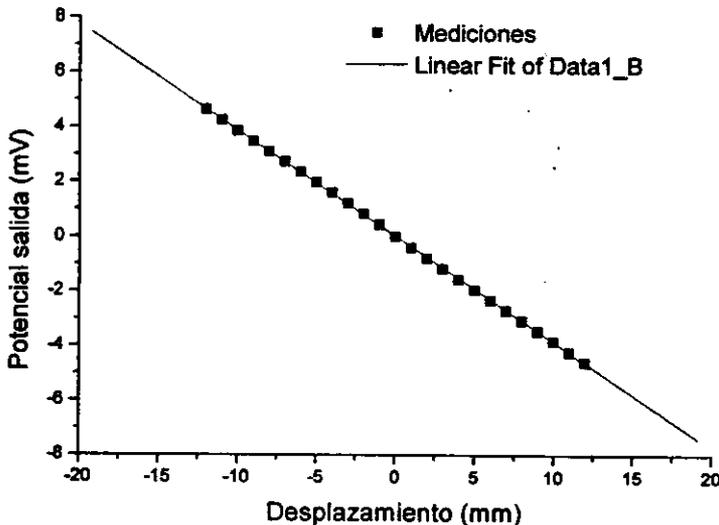


Fig. 3.4 Curva de calibración para el LVDT. Se incluye el ajuste por regresión lineal.

Ya finalizada la calibración del recipiente de vidrio de la cámara y del LVDT, se armó todo el dilatómetro para su calibración. Se pesó el recipiente de vidrio de la cámara estando vacío y seco y sobre la balanza analítica, se llenó con mercurio previamente degasificado. Se montó el recipiente en la camisa de aluminio y se cerró la cámara con la tapa metálica. Se conectó el AD 598 a la tarjeta electrónica para su control y se colocaron los termopares en la camisa de la cámara para hacer lecturas de la temperatura en el recipiente de vidrio. Estos termopares estaban en contacto directo con la superficie exterior del recipiente.

Se ajustó el cero del LVDT y se adaptó un baño térmico automatizado para calentar la cámara: La calibración se inició a una temperatura ambiente de 26° C. Posteriormente se comenzó a calentar la cámara del dilatómetro por medio del baño térmico. El termopar conectado al recipiente nos indicaba la temperatura del interior y un termopar más nos daba lecturas de la temperatura del baño. Conforme la masa de mercurio se fue calentando a razón de 1° C por minuto, se fue registrando en la computadora los incrementos de temperatura en el recipiente y los desplazamientos lineales en el LVDT y se relacionan ambos. Estos datos junto con las dimensiones del recipiente de vidrio son utilizados para relacionar los desplazamientos registrados en el LVDT con cambios de volumen ocurridos en la cámara del equipo.

Otra técnica empleada para la calibración fue la de mantener constante la temperatura e ir adicionando mercurio al bulbo del dilatómetro. Cada vez que se adiciona el metal se registra el incremento de peso en la cámara y el desplazamiento en el LVDT y se hacían las correspondientes relaciones con el cambio de volumen. Los volúmenes de calibración para ambas técnicas y los volúmenes en las determinaciones se obtuvieron utilizando la siguiente ecuación:

$$V = \left\{ \pi (d/2)^2 h + V_b \right\} (1 + \beta_{vp} (T - 25)) - \left[W_{Hg} (V_{EsHg} (1 + \beta_{Hg} T)) \right]$$

Donde: d = diámetro interno del recipiente = 18 mm

h = altura de la masa de mercurio o de mezcla dentro del recipiente.

V_b = capacidad volumétrica del recipiente = 4.5703 cm³

β_{vp} = coeficiente de expansión térmico volumétrico del vidrio pyrex = 0.000010° C⁻¹

W_{Hg} = masa de mercurio en el interior del recipiente

V_{esHg} = volumen específico del mercurio a 0° C = 0.073554 cm³/g

β_{Hg} = coeficiente de expansión térmico volumétrico del mercurio a 0° C = 0.000182° C⁻¹

Los volúmenes específicos se calcularon utilizando la misma ecuación dividiendo el resultado con el valor del peso de la mezcla contenida en el recipiente W_m .

3.2 Determinaciones utilizando el dilatómetro.

Para comenzar las reacciones de polimerización dentro de la cámara del dilatómetro fue necesario hacer previamente, la degasificación de las mezclas de reacción para eliminar aire disuelto o atrapado y cualquier otro contaminante volátil. De este modo se reducen las posibles fuentes de error en las determinaciones.

Debido a que el MMA es un componente volátil de la mezcla, la degasificación se realizó con condiciones de presión y temperatura controlados y en el tiempo más corto posible. Se colocó una de las mezclas en un matraz de fondo redondo y se introdujo en un baño térmico a 60°C. Se agitó magnéticamente y se redujo la presión gradualmente hasta 350 mTorr. Se empleó un refrigerante con el fin de controlar cualquier posible volatilización del MMA. La degasificación se llevó a cabo por 15 minutos. Posterior al proceso de degasificación, la mezcla se llevó al interior del recipiente de vidrio de la cámara y ahí se pesó y se le adicionó el PB, para el caso de las reacciones convencionales, ó el PB más la DMPT para las reacciones con separación de fases, y de este modo se comenzaban la determinación. Este proceso se realizó con cada una de las mezclas de reacción. Primeramente se llevaron a cabo determinaciones para las mezclas polimerizándolas por el método convencional y después, se realizaron determinaciones similares para las mezclas polimerizadas por el método de separación de fases.

Una vez colocada la mezcla en el interior de la cámara y estando presentes los reactivos para iniciar la reacción, la cámara se ajustó rápidamente al resto del equipo, se puso en contacto la varilla de acrílico con el vástago y se ajustó el cero del LVDT y se dio inicio a la determinación. En el caso de las reacciones convencionales, se empleó el baño térmico usado en la calibración del LVDT para calentar la mezcla e iniciar la reacción. Las reacciones con separación de fases no requieren de calentamiento externo.

Los datos se comienzan a recolectar a diferentes tiempos, cada 2 minutos para el caso de las reacciones convencionales, y cada décima de segundo para el caso de las reacciones con separación de fase. Los datos son almacenados en código ASCII y se pueden obtener gráficos de los resultados utilizando varios de los programas comerciales que existen actualmente.

Con los datos obtenidos por medio de este equipo se pudieron hacer varias valoraciones. Se logró obtener los volúmenes específicos para cada una de las mezclas antes y después de las reacciones de polimerización, se pudo seguir la cinética de la reacción y se estudio las variaciones del volumen específico de las muestras en función del tiempo de reacción y de la composición química.

3.2.1 Variación del volumen durante la reacción de síntesis.

Las primeras determinaciones que se realizaron con la ayuda del dilatómetro fueron las observaciones de la variación del volumen de la mezcla en función del tiempo de la reacción de polimerización. Debido a que es muy complicado tener exactamente el mismo volumen de muestra para las diferentes concentraciones de mezcla, se prefirió hacer en estas determinaciones, una relación del volumen que se mide en cierto instante menos el volumen inicial (ΔV), entre el volumen inicial. Este número multiplicado cien veces nos da el porciento de cambio de volumen que esta teniendo la mezcla de reacción. En la figura 3.5 se muestra esta variación de volumen para el caso de la mezcla que contiene 65% en peso de jarabé al 20%, más 35% de TEGDMA y que fue polimerizada por el método convencional.

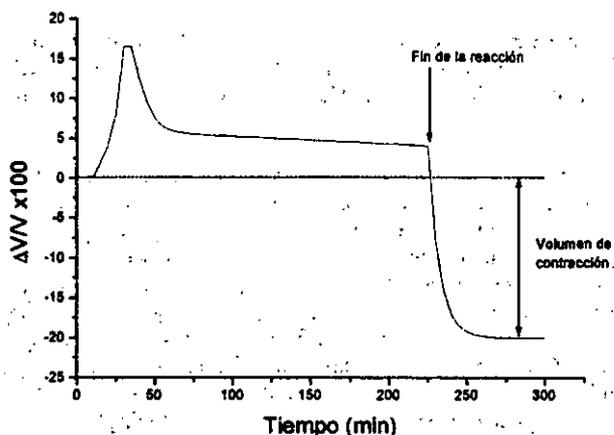


Fig. 3.5 Variación de volumen en función del tiempo para la mezcla con 65% de jarabe y 35% de TEGDMA polymerizada por el método convencional.

En esta gráfica se puede observar que al inicio la mezcla aumenta su volumen como consecuencia del calentamiento inducido por el baño térmico (70° C) y posteriormente por el calor que comienza a liberar la reacción por sí misma. Cuando la temperatura alcanza un máximo y se estabiliza, el volumen de la mezcla en reacción comienza a disminuir gradualmente; aquí se tiene la contribución de dos efectos, por una parte se tiene la reducción de volumen por efecto del fenómeno de contractibilidad durante la etapa de propagación de la polimerización, y por otro lado se tiene la dilatación del material de reacción por efecto del calor generado por la reacción. De la gráfica se deduce que la contribución más fuerte es la de la contractibilidad, la cual es muy notoria inicialmente, pero conforme la conversión aumenta la contracción es menos evidente ya que cada vez hay menos cantidad de monómero que se une a las cadenas de polímero. El baño térmico se remueve después de un tiempo (200 min. apróx.) y la reacción prosigue a temperatura ambiente. Casi al final de la reacción, el polímero formado está a la temperatura a la que se mantuvo durante la última etapa de la reacción y por ello se encuentra expandido. Al término de la reacción, el polímero se comienza a enfriar y su volumen se va reduciendo hasta llegar a la temperatura ambiente, en la cual se puede apreciar su volumen de contracción final. Todas las mezclas que se polimerizaron por el método convencional presentaron un volumen de contracción.

Se realizó una determinación similar para las mezclas polymerizadas por el método de separación de fases y se observaron resultados diferentes. En la figura 3.6 se presenta el caso de la reacción de la mezcla con la misma formulación del caso anterior, pero esta vez se sintetizó utilizando el método de separación de fases. Para esta reacción, el volumen de la mezcla aumenta al inicio por efecto únicamente de la liberación de calor, consecuencia de la reacción. Esta reacción no requiere de ser calentada por medio del baño térmico, éste solo se utiliza como un medio para absorber el calor de reacción. De la misma manera, la temperatura alcanza un máximo y posteriormente la mezcla comienza a sufrir una reducción de volumen como consecuencia de la contractibilidad y la disipación de calor. Más avanzada la polimerización, se comienza a presentar el fenómeno de separación de fases y éste a su vez empieza a provocar un aumento de volumen en la mezcla, debido a la formación de microdominios. Poco a poco, este incremento de volumen comienza a hacerse más patente y a contrarrestar al volumen de contracción, lo neutraliza cuando ambos fenómenos se equilibran y posteriormente, éste aumento de volumen debido a la separación de fases llega a ser mayor que el volumen de contracción y como consecuencia macroscópica, el volumen de la mezcla de reacción comienza a incrementarse hasta el final de la reacción.

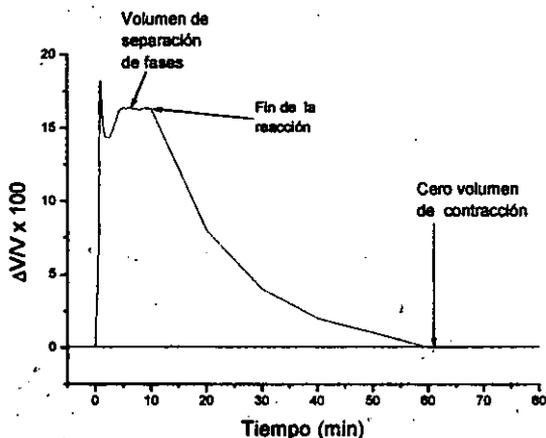


Fig. 3.6 Variación de volumen en función del tiempo para la mezcla con 65% de jarabe y 35% de TEGDMA polimerizada por el método de separación de fases.

Por último, se tiene que el polímero recién obtenido está a la temperatura del final de la reacción y gradualmente comienza a enfriarse. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, el volumen final del polímero es igual al volumen que tenía la mezcla antes de la polimerización, lo que indica que no hay un volumen neto de contracción. Con el objeto de observar con más detalle los cambios de volumen que sucedieron durante la reacción, la figura 3.7 muestra una amplificación de esta región, eliminando la parte de variación de volumen debida al enfriamiento del polímero posterior al término de la reacción.

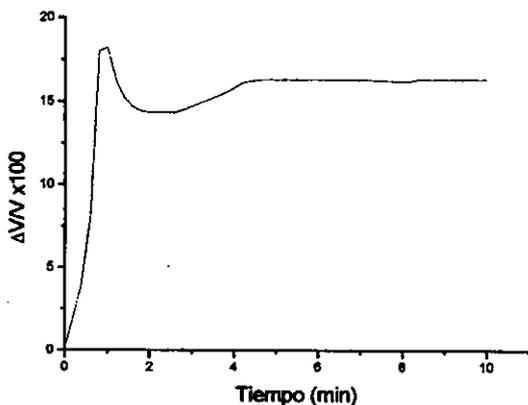


Fig. 3.7 detalle de la gráfica de la figura 3.6 presentando las variaciones de volumen previas al final de la reacción.

Para este análisis se presentan los resultados obtenidos para la mezcla con formulación de jarabe al 20% de PMMA en concentración del 65% y 35% de TEGDMA, ya que esta formulación presentó una separación de fases de las más evidentes. Las determinaciones para las mezclas restantes presentan resultados similares a estos, claro está, correspondientes al método empleado para su síntesis.

3.2.2 Variación del tiempo de reacción en función de la composición.

Tomando como base los experimentos anteriores de la variación del volumen durante la reacción, fue posible determinar con buena precisión el final de la reacción de polimerización para cada mezcla en ambos métodos de síntesis. Se tomó como el final de la reacción el momento en que se comienza a presentar la curva de enfriamiento del polímero recién obtenido, como está indicado en las figuras 3.5 y 3.6. Con los tiempos de reacción resultantes se construyeron las gráficas que se presentan a continuación. La gráfica de la figura 3.8 muestra la variación del tiempo de reacción en función del contenido de TEGDMA para las mezclas que contienen jarabe al 20 % en peso de PMMA y que fueron polimerizadas empleando el método convencional. Se presenta sólo el caso de las mezclas con jarabe al 20% por ser las que presentan los casos de separación de fases de mayor interés. Además, las mezclas que contienen las concentraciones restantes de jarabe de polimerización presentan comportamientos muy similares a los que aquí se muestran.

En esta gráfica podemos ver la influencia que tiene el contenido de TEGDMA en el tiempo que demora la polimerización. La curva muestra una variación simple, cuando el contenido de TEGDMA comienza a incrementarse el tiempo de reacción comienza a disminuir. Al inicio esta disminución de tiempo es menos apreciable debido al bajo contenido del mencionado monómero, pero conforme su contenido aumenta la influencia en el tiempo de reacción es más notoria y al final, a alto contenidos de TEGDMA, el tiempo de reacción tiende al valor que demora la reacción de polimerización del TEGDMA puro.

Esta disminución del tiempo de reacción conforme aumenta el contenido de TEGDMA es consistente en todo el intervalo de concentraciones. Este resultado confirma que éste monómero es más reactivo que el MMA, que es el segundo monómero que compone la mezcla de reacción.

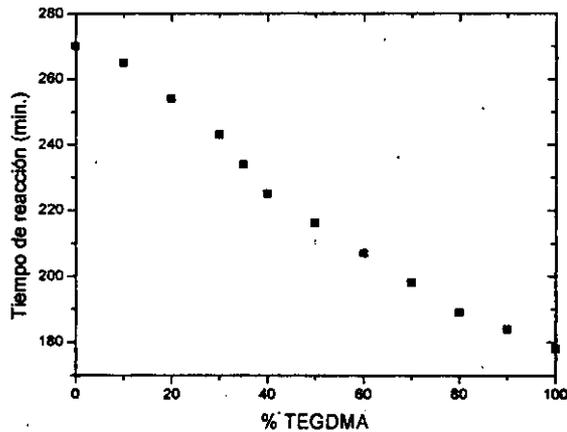


Fig. 3.8 Variación del tiempo de reacción en función del contenido de TEGDMA para las mezclas conteniendo jarabe al 20% en peso de PMMA y polimerizadas por el método convencional.

Para el caso de las reacciones por el método de separación de fases los resultados permiten ver un comportamiento más interesante. La influencia que tiene aquí el contenido de TEGDMA sobre el tiempo de reacción tiene una variación más compleja que la presentada en el caso anterior. La figura 3.9 muestra tres curvas de esta variación para todas las mezclas con las diferentes composiciones químicas que se emplearon en esta investigación.

Las curvas de la gráfica anterior muestran que al inicio a bajas concentraciones, el tiempo de reacción comienza a descender conforme el contenido de TEGDMA aumenta hasta llegar al valor de 30% en peso; posteriormente, el tiempo de reacción se incrementa fuertemente en el valor de 35% y subsecuentemente, el tiempo de reacción vuelve a reducirse al aumentar el contenido de éste monómero. Este comportamiento se debe a la separación de fases que sufren los polímeros y a la formación de microdominios, estos dos fenómenos requieren de cierto tiempo para llevarse a cabo y por ello se alarga el tiempo de reacción. El anterior argumento se apoya en los resultados de la observación de la reacción de separación de fases por medio del microscopio óptico. En las otras concentraciones de TEGDMA no se presenta la separación de fases, o bien, ésta es muy poco evidente y los microdominios que hay son más escasos y pequeños y se forman más rápidamente. Los resultados obtenidos por medio del microscopio electrónico de barrido, también dan apoyo a estas observaciones de la variación del tiempo de reacción para los polímeros con fases.

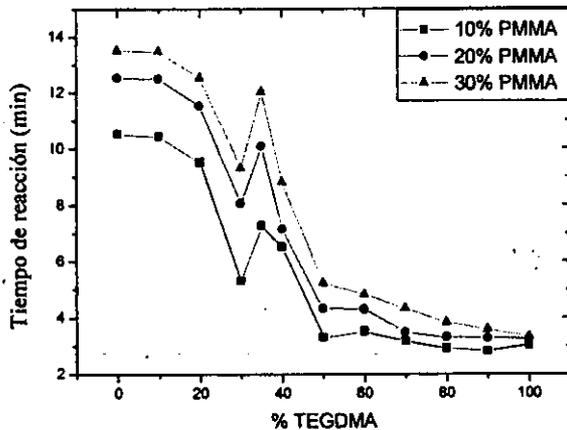


Fig. 3.9 Variación del tiempo de reacción en función del contenido de TEGDMA para todas las composiciones de mezclas polimerizadas por el método de separación de fases.

3.2.3 Variación del volumen específico en función de la composición química.

Estas determinaciones se pudieron llevar a cabo empleando tanto el dilatómetro automatizado como el dilatómetro de vidrio que inicialmente se construyó para todo el estudio. Como ya se mencionó anteriormente, la mezcla a reaccionar después de ser degasificada, era introducida en el recipiente de vidrio de la cámara y pesada en una balanza analítica para conocer con la mayor precisión posible la cantidad de masa que se está empleando de ella. Ya conociendo la masa era posible determinar la densidad o el volumen específico de la mezcla antes, durante y al final de la reacción de polimerización. Los resultados de volumen específico que se obtuvieron con el dilatómetro de vidrio, se compararon con los resultados logrados con el dilatómetro automatizado y se observó que eran muy similares. Los resultados que se presentan a continuación son los valores de volumen específico que presentaron las diferentes mezclas antes y al final de la reacción de síntesis. Estos datos fueron también apoyados por otras mediciones hechas en una balanza de gravedad específica ó picnómetro de vidrio marca Kimax de 10 ml de capacidad aproximada.

En la figura 3.10 se presenta la variación de volumen específico en función del contenido de TEGDMA para todas las mezclas antes de la reacción de polimerización.

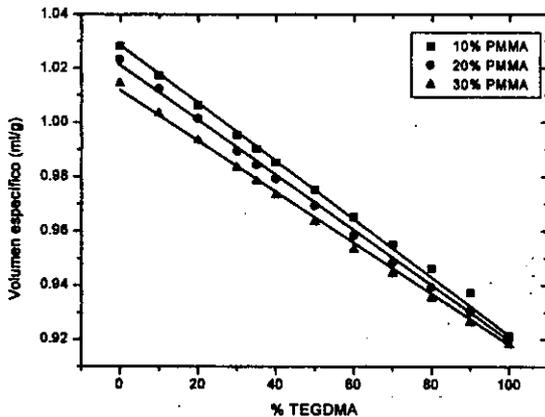


Fig. 3.10 variación del volumen específico en función del contenido de TEGDMA para todas las mezclas antes de la polimerización.

La dependencia del volumen específico con el contenido de TEGDMA se aprecia claramente en esta gráfica. En las mezclas en volumen específico decrece linealmente con el aumento en la concentración de TEGDMA y este decremento es consistente en todas las concentraciones de jarabe de polimerización, lo anterior obedece a que el TEGDMA es un monómero de mayor densidad que el MMA. La dependencia lineal del volumen específico con la concentración muestra que no hay un exceso de volumen de alguno de los componentes durante el proceso de mezclado. Es posible también ver la influencia de la concentración de PMMA en los volúmenes específicos. Al aumentar la concentración de PMMA en el jarabe el volumen específico decrece. Puede verse como este efecto disminuye con el aumento en el contenido de TEGDMA.

Para las líneas correspondientes a los contenidos de PMMA del 10 y del 30%, sus pendientes son muy similares, una ligeramente debajo de la otra; sin embargo, para las mezclas con jarabe al 20% la línea tiene una pendiente ligeramente más pequeña que las otras dos, lo que indica que para este contenido de PMMA, la densidad de las mezclas es menos dependiente del contenido de TEGDMA. A pesar de la pequeña diferencia entre las pendientes de estas líneas, este efecto es significativo porque revela que la variación en el volumen específico no es responsable del fenómeno de separación de fases.

Después de polimerizadas las mezclas por el método convencional, mostraron cambios en su volumen específico, estos cambios se muestran en la figura 3.11. Aquí se observa que nuevamente la dependencia del volumen específico con el contenido de TEGDMA es una línea recta, indicando como se mencionó anteriormente el efecto de la composición química en los volúmenes específicos de las mezclas. Es posible observar en las curvas de esta figura, que el ajuste es no lineal. Se puede ver como el contenido de PMMA contribuye a lograr una menor reducción de volumen en los polímeros.

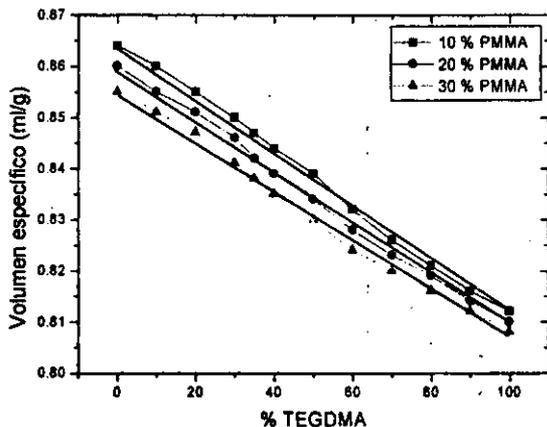


Fig. 3.11 Variación del volumen específico en función del contenido de TEGDMA para todos los polímeros sintetizados por el método convencional.

Para propósitos de comparación, los datos experimentales se unieron por una curva y se ajustaron por medio de una línea recta.

Las variaciones en el volumen específico que mostraron los polímeros obtenidos por medio del método de separación de fases son bastante más complejas que las mostradas por los polímeros convencionales. A bajos contenidos de TEGDMA, los volúmenes específicos son similares a los mostrados en el caso anterior, pero a partir de la composición del 10% del monómero, los volúmenes específicos comienzan a incrementarse conforme aumenta el contenido de TEGDMA hasta alcanzar un volumen máximo en la concentración del 35%. Es alrededor de este valor, si se comparan los valores obtenidos para las mezclas antes de polymerizar y los polímeros producto del método de separación de fases, donde los polímeros tienen el mismo volumen específico (≈ 1.0) que las mezclas de reacción que los originaron, es decir, no hay volumen de contracción y para el caso de las mezclas que contienen jarabe de polymerización al 30% de PMMA, los polímeros tienen un volumen específico más alto que sus mezclas antes de la reacción. Después de esta concentración los volúmenes específicos comienzan a decrecer conforme aumenta el contenido de TEGDMA y al llegar a un valor cercano a un 70%, los valores de volumen específico para estos polímeros se vuelven semejantes a los valores de volumen específico que poseen los polímeros convencionales. Es en este intervalo de concentración del 20 al 70% de TEGDMA que la separación de fases está presente en el material. El incremento en la concentración de TEGDMA produce una separación cada vez más apreciable, llegando a ser dicha separación lo más evidente cuando los dos componentes, TEGDMA y jarabe, están presentes en la proporción adecuada. Posteriormente, aunque el contenido de TEGDMA siga aumentando, se tiene por la otra parte que el contenido de jarabe está disminuyendo en la misma proporción, lo que hace que la separación de fases vaya haciéndose cada vez menos apreciable.

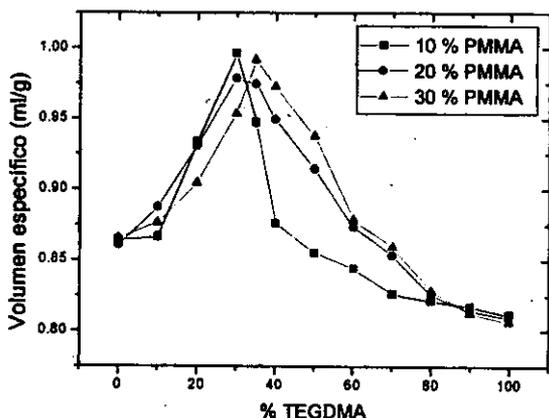


Fig. 3.12 Variación del volumen específico en función del contenido de TEGDMA para todos los polímeros sintetizados por el método de separación de fases.

Un aspecto más que es posible observar de esta gráfica es la influencia que tiene la concentración de PMMA del jarabe en el tamaño del intervalo de concentraciones donde la separación de fases está presente. Entre más concentrado este el jarabe más amplio es el intervalo.

De lo anterior se puede deducir, que por este método de separación de fases es posible sintetizar polímeros que son menos densos que los polímeros convencionales. La figura 3.12 muestra la variación del volumen específico para estos polímeros.

3.2.4 Determinación de la conversión en función del tiempo de reacción.

Otro de los estudios que se derivó de la utilización de nuestro dilatómetro automatizado fue el de seguir la transformación de los monómeros en polímero en función del tiempo. Para hacer estas determinaciones paralelamente se llevó a cabo un seguimiento de la cinética de conversión por medio de cromatografía de gases, analizando el monómero residual en muestras obtenidas del seno de la reacción que eran rápidamente puestas en contacto con una solución de hidroquinona para detener la reacción. Por este método se logró hacer una calibración para poder relacionar los cambios de volumen que sufre la mezcla de reacción con el grado de conversión presente^{2,3}. Se obtuvieron las gráficas de conversión en función del tiempo. Una vez más sólo se muestran los resultados para la mezcla de jarabe al 20% de PMMA en concentración de 65% en peso con 35% en peso de TEGDMA por ser la composición que presenta una de las separaciones de fase de mayor interés. La figura 3.13 muestra la conversión para ambos métodos de polimerización de la mezcla con la formulación arriba mencionada.

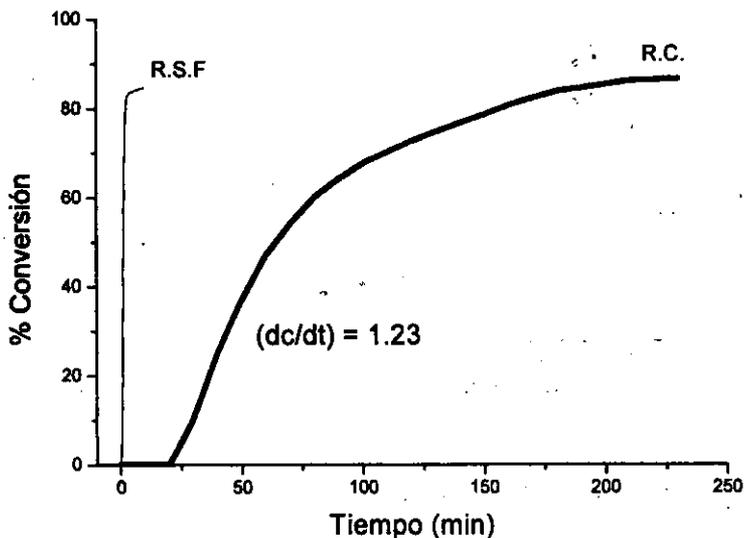


Fig. 3.13 Conversión en función del tiempo para la polimerización de la mezcla de Jarabe al 20% en peso de PMMA en concentración de 65% en peso más 35% en peso de TEGDMA sintetizada por ambos métodos, convencional (R.C.) y de separación de fases (R.S.F.)

De la figura anterior se puede ver primeramente la gran diferencia que hay en velocidad de reacción entre los dos métodos de síntesis. Es fácil ver como la reacción por el método de separación de fases sólo requiere de una pequeña fracción del tiempo de reacción que emplea el método convencional. También es posible observar que con el método de separación de fases se tiene un menor porcentaje de conversión, esta desventaja se debe a que la viscosidad en el material se incrementa tan rápido que no permite la difusión del monómero restante para adicionarse a las cadenas en crecimiento, a la vez que es posible que cadenas en crecimiento se encuentren más fácilmente y se recombinen aniquilando sus centros de crecimiento.

Para el caso de la reacción con el método convencional se observa que la reacción demora cierto tiempo en iniciarse debido a que toma su tiempo la descomposición térmica del peróxido de benzoilo. Ya iniciada la reacción, la conversión se incrementa rápidamente hasta llegar a un valor arriba del 60%, después de este valor, la conversión aumenta cada vez más lentamente, esto puede deberse al aumento de viscosidad en la mezcla de reacción. Al final se tiene para este método una conversión mayor de un 88%.

Para analizar con mayor detalle la forma de la curva de la cinética de la reacción por el método de separación de fases, se presenta una ampliación del intervalo de tiempo para esa reacción en la figura 3.14. Cabe mencionar que existe un margen de error de hasta un 2% en los primeros datos de la curva. Este margen de error disminuye conforme avanza el tiempo de reacción. Esto se debe a que al inicio de esta reacción el consumo de monómero es muy rápido y libera mucho calor de reacción lo que provoca mucha variación del volumen debido a expansión térmica del material.

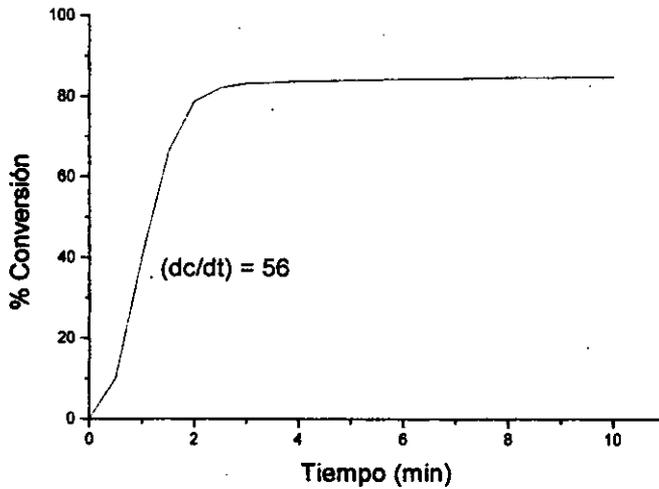


Fig. 3.14 Gráfica de conversión en función del tiempo para la reacción que emplea el método de separación de fases (detalle de la gráfica anterior).

En este caso se observa como la reacción se inicia de inmediato, ya que el uso de la N, N dimetil p-toluidina mezclada con el peróxido de benzoilo producen radicales libres muy rápidamente. La conversión comienza a aumentar velozmente y consume la mayor cantidad de monómero que esta cercana a los sitios de crecimiento; posteriormente, cuando la cantidad de monómero a decrecido considerablemente, la conversión se frena drásticamente y sólo aumenta ligeramente hasta el final de la reacción. Lo anterior se debe al gran aumento de viscosidad en un lapso muy corto, lo que se llama "gelado". Al término de la reacción se alcanza una conversión de un 83%.

3.2.5 Variación del volumen específico en función de la conversión.

Para tener una mayor información sobre el fenómeno de separación de fases que sufre nuestro sistema de estudio, se combinaron resultados de la variación del volumen específico y de la determinación de la conversión para tener una gráfica de cómo va cambiando el volumen específico conforme se van transformando los monómeros en la mezcla. Se presenta únicamente el caso de la mezcla que está compuesta de jarabe al 20% de PMMA con 35% de TEGDMA y que fue polimerizada por ambos métodos. La figura 3.15 permite observar esta combinación de datos experimentales. Para el caso de la polimerización por el método convencional, es muy notorio como el volumen específico disminuye conforme avanza la conversión. Al inicio esta disminución es muy acelerada y prácticamente lineal, después la disminución se hace menos rápida y posteriormente alrededor del valor de un 50% de conversión, el cambio en volumen específico tiende a un cierto valor. Al final se puede apreciar nuevamente el cambio neto en el volumen específico que sufrió la mezcla debido al fenómeno de contracción.

Para la reacción por el método de separación de fases el comportamiento es diferente. Inicialmente se puede ver como el volumen específico disminuye como en el caso anterior, hasta podemos decir que prácticamente sigue el mismo proceso de cambio que la reacción convencional, pero después se observa como se separa de este comportamiento y el volumen específico comienza a disminuir en

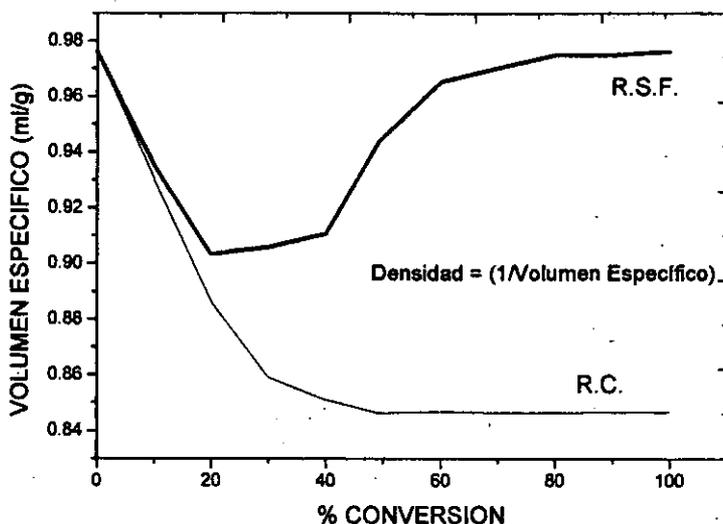


Fig. 3.15 Variación del volumen específico en función de la conversión para la mezcla que contiene jarabe al 20% en peso de PMMA con 35% en peso de TEGDMA polimerizada por ambos métodos: convencional (R.C.) y de separación de fases (R.S.F.).

menor proporción y llega a un valor mínimo. Es posible suponer que en el punto donde comienzan a dividirse los comportamientos de ambos tipos de reacción, sea el instante cuando se esté dando inicio al fenómeno de separación de fases. Posterior a este valor mínimo, el volumen específico comienza a aumentar debido a la separación de fases y a la formación de microdominios. Este aumento es marcado en su inicio y después se va haciendo menos notorio y tiende al valor de volumen específico que tenía la mezcla antes de la reacción de síntesis. Al final se observa que no hay cambio neto de volumen específico, ya que el fenómeno de la contractibilidad fue contrarrestado por el fenómeno de separación de fases.

Si la hipótesis del punto de inicio de la separación de fases es correcta, podemos deducir que este fenómeno se presenta muy temprano en la reacción de polimerización, lo cual indicaría que es necesario que se forme una cantidad muy pequeña de PTEGDMA para que comience a interaccionar con el PMMA presente en la mezcla.

Referencias.

1. A. Snow and J. Armistead "A simple dilatometer for thermoset cure shrinkage and thermal expansion measurements", *J. Of Applied Polymer Sci.*, Vol. 52 (1994) pp 401-411.
2. Javier A. Díaz Ponce "Síntesis y caracterización de terpolímeros a base de estireno (S) metacrilato de metilo (MMA) acrilato de butilo (ABu) obtenidos en emulsión". Tesis de Maestría en Ciencias Químicas (Fisicoquímica), Fac. de Química, U.N.A.M. (1990) Caps 2 y 3.
3. E. Mendizabal, R. Rodríguez-Ruvalcaba, V. Rabelero, J.E. Puig, R. Velázquez and V Castaño "A comparison of emulsion and microemulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile" *Int. J. Polymeric. Mater.* Vol 30 (1995) pp 167-179.
4. D. Braun and M. Iris Meyer, "Phase separation in random copolymers from high conversion free radical copolymerization, I", *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 199 (1998) pp 735-744.

Capítulo 4

Estudio morfológico y microestructural.

La caracterización de materiales poliméricos siempre trata, o al menos en la mayoría de los casos, de encontrar una íntima relación entre el método de síntesis empleado, la morfología y microestructura presentes y las propiedades finales^{1,2}. En nuestra investigación se llevó a cabo un estudio morfológico y microestructural no sólo para encontrar esta relación, sino también porque la esencia de este proyecto fue la comprensión del fenómeno de separación de fases que aquí se presenta, el cual produce la formación de microdominios de composición química, y a su vez se pretendió controlar y utilizar ésta formación de microdominios para establecer un nuevo método de preparación de mezclas poliméricas. Por lo anterior resulta básica una caracterización de este tipo y de hecho es una de las técnicas de análisis que más información aportó para determinar la presencia de diferentes fases en los materiales y es la única que nos dio una información sobre el tamaño, forma y distribución de los microdominios. De este estudio morfológico se lograron los resultados más contundentes que nos dan apoyo para interpretar de mejor manera los datos experimentales obtenidos por otras técnicas de caracterización y nos condujo a un mejor entendimiento del fenómeno de separación de fases.

4.1 Preparación de muestras.

Es bien conocido por los especialistas de esta área, que la utilización de la microscopía electrónica tiene tres requisitos básicos para llevar a cabo un trabajo de alta calidad³: Un buen microscopio, conocimientos teóricos básicos sobre la técnica y la preparación de buenas muestras.

La etapa de preparación es de hecho la que más esfuerzo y tiempo consume cuando se intenta observar una muestra por medio del microscopio electrónico y además, sus efectos se aprecian de inmediato bajo el microscopio y pueden llegar a ser el obstáculo más importante a vencer para lograr la obtención de buenas imágenes.

En nuestro estudio nos encontramos con un caso como el planteado anteriormente. Era de suma importancia para nuestros fines el lograr las mejores imágenes de los microdominios y para conseguirlo, fue necesario desarrollar un método nuevo de preparación de muestras, ya que lo utilizado convencionalmente para preparar muestras poliméricas no permitía una buena observación de nuestros materiales por el microscopio. Este nuevo método de preparación adoptó una técnica empleada para la preparación de muestras metálicas, para la observación de la morfología de granos y sus fronteras.

La preparación de muestras se inició con la síntesis de pequeñas placas poliméricas obtenidas con las diferentes formulaciones de mezclas descritas en el capítulo 1. Las placas se obtuvieron iniciando la polimerización en tubos de ensaye, como se menciona en la parte de síntesis y posteriormente, la mezcla de reacción se vertió en un molde y ahí se terminó la polimerización. Al final se obtuvieron las placas con dimensiones de 8 mm de ancho 20 mm de largo y 5 mm de espesor. Estas placas se sumergieron en nitrógeno líquido hasta lograr el equilibrio térmico con el fluido, de esta manera se garantizó que el material se comportará como un vidrio, haciéndose más frágil. Posteriormente, se retiró la placa del nitrógeno y de inmediato se fracturó la placa en su parte central utilizando una cuña y por medio de un impacto lo suficientemente alto. Estando rígido y frágil el material tiende a romperse a través de las interfases entre microdominios, de este modo se tuvo más expuesta la estructura de las fases, lo que facilitó su observación. También debe tratarse de obtener una

2.2 Diagrama ternario de equilibrio.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, el sistema acrílico compuesto de PMMA + MMA + TEGDMA tiene varias características que lo hacen de interés para su estudio termodinámico. La estabilidad de las mezclas de este sistema es un aspecto de mayor importancia y por ello, se decidió determinar su diagrama ternario de equilibrio. El sistema acrílico es una mezcla de dos monómeros líquidos más un polímero "sólido". Inicialmente se estudio la estabilidad de la mezcla de ambos monómeros para determinar su miscibilidad, para ello se prepararon mezclas de MMA+TEGDMA en proporciones desde 0 a 1 en fracción de volumen para el TEGDMA. Las mezclas se analizaron en un intervalo de temperaturas de 25 a 70°C.

Para establecer la miscibilidad entre estos líquidos o la mezcla de tres componentes fue necesario hacer determinaciones de la presencia de una ó más fases mediante un equipo para llevar a cabo medidas de dispersión de luz que se construyó en el Instituto de Física con anterioridad al desarrollo de este proyecto. El diseño fue elaborado por C. Garza, M. Veytia, F. Mercado y R. Castillo³.

2.2.1 Mediciones de dispersión de luz en líquidos.

2.2.1.1 Fundamentos teóricos⁴⁴.

Un líquido o una mezcla de líquidos en equilibrio termodinámico continuamente presenta fluctuaciones microscópicas que se pueden describir utilizando las ecuaciones que describen los procesos irreversibles macroscópicos. Las fluctuaciones de estas variables termodinámicas producen fluctuaciones de la constante dieléctrica de los líquidos. De esta forma, cuando la luz pasa a través de un fluido, parte de la luz se dispersa en todas direcciones debido a éstas fluctuaciones de la constante dieléctrica. El espectro de la luz dispersada por los líquidos tiene tres señales: Una señal central llamada pico de Rayleigh y dos señales simétricas de menor intensidad y más anchas situados a los lados del pico de Rayleigh, llamadas picos de Brillouin. Los picos de Brillouin son el resultado de la dispersión inelástica debida a fonones acústicos que se propagan en el fluido debido a fluctuaciones adiabáticas de la presión en el seno del fluido, mientras que el pico de Rayleigh es el resultado de la dispersión inelástica debido a fluctuaciones en la entropía en un líquido puro y a fluctuaciones en la concentración en una mezcla.

La espectroscopia de correlación de fotones o espectroscopia de dispersión de luz dinámica, es una técnica de alta resolución que mide el ancho del pico de Rayleigh, vía la función de correlación de la intensidad de la luz dispersada por la muestra, lo que hace posible la determinación de propiedades de transporte tales como el coeficiente de difusión de partículas dispersas en el líquido a una temperatura definida. Esto permite, vía la ecuación de Stokes-Einstein, obtener el tamaño de las partículas dispersas en el líquido. Estas determinaciones son de gran utilidad para nuestro caso ya que es posible observar si un líquido es o no miscible en otro. Si se comienza a presentar la inmiscibilidad, el líquido que esté disperso en el otro producirá gotas microscópicas que podrán ser detectadas y para el caso de la presencia de un polímero en solución, éste comenzará a formar pequeñas partículas debido a la saturación del líquido que lo disuelve, o bien, a la presencia de un par solvente no solvente.

En un experimento convencional de dispersión de luz, se envía un haz de luz a una muestra líquida y en un cierto ángulo θ se coloca un detector que recibe y codifica la luz dispersada en esa dirección. Existen varios tipos de experimentos con los cuales es posible obtener información sobre el sistema bajo estudio, en este caso sólo se tratará de experimentos de dispersión de luz dinámica, o

superficie de fractura lo más plana posible para tener la misma profundidad de campo en la muestra en el momento de la observación, esto ayudó a lograr imágenes más claras con un contraste producido gracias a las características propias de los microdominios y no a las irregularidades topológicas de la superficie de corte.

A través de la experimentación pudimos encontrar que al atacar la muestra químicamente utilizando una mezcla de acetona cloroformo en proporción de 2:1 respectivamente, se pudo conseguir una mejor definición de la estructura de los microdominios. Una vez hecha la crío-fractura, la placa de polímero se colocó en el interior de un frasco vial y se le adiciona la mezcla de solventes hasta cubrir la pieza por completo. Posteriormente, el vial se colocó en el interior de un equipo de ultrasonido de 45 KHz y se dejó agitando por espacio de una hora. Este tratamiento químico disuelve selectivamente el material que se encuentra en las interfases, ya que éste es el más deficientemente empacado. Al final del tratamiento la muestra se retira de la mezcla de solventes y se deja secar a temperatura ambiente.

A continuación la placa polimérica se redujo de longitud retirándole el fragmento opuesto a la superficie producida por la crío-fractura realizando un corte empleando un disco cortador. Este corte se realizó con mucho cuidado evitando causar daño a la superficie de la crío-fractura. De este modo la muestra quedó con una altura de aproximadamente 4 mm y una superficie de observación de 8mm de largo y 5 mm de ancho. Ya con estas dimensiones, la muestra se adhirió a un cilindro de aluminio de 10 mm de diámetro y 10 mm de alto, por medio de pintura de plata colocando la superficie de la crío-fractura hacia arriba. Este cilindro de aluminio es el portamuestras del microscopio electrónico de barrido.

La preparación arriba descrita se llevó a cabo con todas las muestras de las diferentes mezclas de reacción, y una vez que se tuvieron todas ellas listas a este punto del proceso de preparación, se les reunió para realizar de manera simultánea la última etapa del proceso.

Los materiales poliméricos que se sintetizaron durante este estudio presentaron una gran desventaja para ser observados en el microscopio electrónico de barrido, y es que eran materiales no conductores, lo que provocó que se acumulará en ellos cargas electrostáticas ante la incidencia de haz de electrones. Para evitar este acumulamiento de cargas se les depositó una capa muy delgada de algún material conductor por medio de un aparato de "sputtering" como el que se muestra en la figura 4.1. Todas las muestras se llevan al interior de la cámara de este instrumento y ahí se les depositó una capa delgada de oro en la parte superior de la muestra, que es la superficie creada por la crío-fractura. Este depósito se hizo en condiciones de baja presión de 240 mTorr empleando una corriente de 20 mA y una separación entre las muestras y el blanco de oro de aproximadamente 50 mm, dando un tiempo de exposición al depósito de 2 minutos. Con lo anterior se terminó con el proceso de preparación de muestras, las cuales ya estaban listas para su observación en el MEB. En la figura 4.2 se muestra un diagrama de bloques que resume todo el método de preparación de muestras.

4.2 Identificación de fases en polímeros sintetizados por ambos métodos.

La primera etapa del estudio morfológico consistió en observar muestras poliméricas sintetizadas por el método convencional y por el método de separación de fases que utilizó la reacción de iniciación promovida de peróxidos. Esta observación se hizo con el objeto de comparar directamente el aspecto que presenta la morfología de las muestras obtenidas por estos dos métodos, haciendo una búsqueda de estructuras que pudieran revelar la existencia de microdominios generados por la separación de fases.

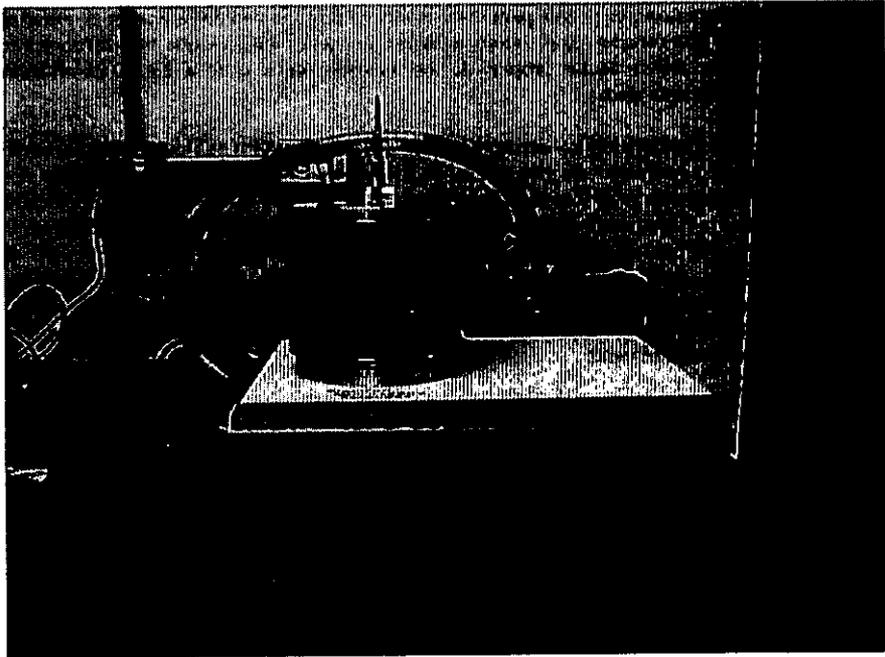
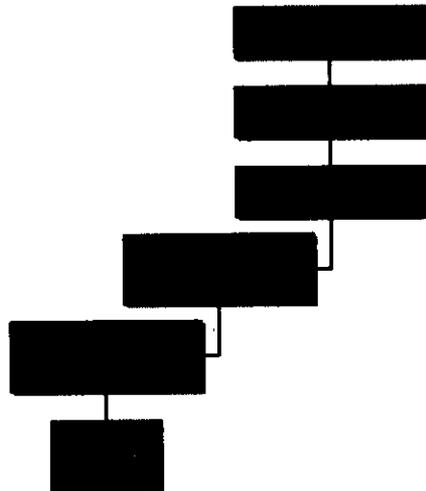


Figura 4.1 Fotografía de un equipo de "Sputtering" utilizado para hacer recubrimientos superficiales de oro en las muestras a observar en el microscopio electrónico de barrido.

Fig. 4.2 Diagrama de bloques del método de preparación de muestras desarrollado en esta investigación.



Todas las observaciones hechas en esta investigación se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo 5400 LV empleando contraste por electrones secundarios para formar las imágenes con voltaje de aceleración de 15 o 20 kV. Se emplearon estos voltajes para minimizar posibles daños en los materiales causados por la incidencia del haz de electrones.

En las primeras imágenes que se presentan se observa como en la superficie de las muestras sintetizadas por el método convencional no se encontró la presencia de grietas, huecos, poros o alguna estructura que pudiésemos relacionar con la posible existencia de microdominios, se ve una superficie plana muy lisa y homogénea con algunas pequeñas imperfecciones creadas por el esfuerzo de corte. En contraste, las muestras obtenidas por el método de separación de fases presentan en su superficie pequeñas partículas semiesféricas contenidas dentro de una matriz continua, la morfología de estas partículas es similar a la observada en otros trabajos de estudio de separación de fases en polímeros^{4,5}. Estas partículas son los microdominios de composición química. Los tamaños promedio de estos microdominios se presentan en la figura 4.5. Las imágenes que se presentan en la figura 4.3 son de polímeros que tienen la misma formulación en la mezcla de reacción, pero están sintetizados por los dos diferentes métodos.

4.3 Estudio de la influencia de la concentración de PMMA.

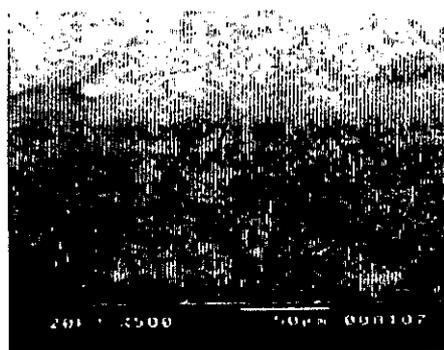
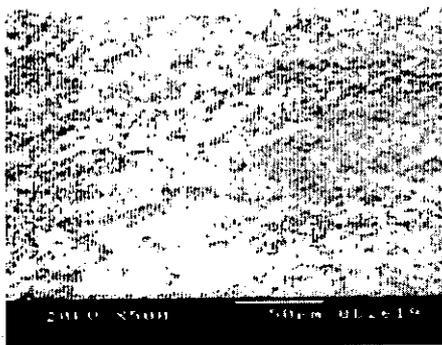
Uno de los factores que se observaron en las fotografías del análisis anterior fue la influencia que tiene la concentración de PMMA del jarabe en la morfología de los microdominios presentes en los polímeros. Se observó que las partículas contenidas en la matriz continua aumentan de tamaño al aumentar la concentración de PMMA en el jarabe, también la forma de las partículas tiende a ser más esférica y las interfases entre ellas son más definidas al aumentar esta concentración. En la figura 4.4 se observan fotografías que presentan con más detalle esta influencia de la concentración de PMMA. Los polímeros en estas imágenes fueron sintetizados por el método de separación de fases y contienen jarabe de polimerización al 10, 20 y 30% en peso respectivamente y todos ellos contienen TEGDMA al 30% en peso.

En la composición del 10% es más apreciable la existencia de una matriz continua con pequeñas partículas contenidas en ella. Para este caso las partículas son microdominios pequeños ricos en TEGDMA según los resultados de un análisis por micro-Raman sobre el polímero (ver sección 5.3) y de FTIR al material insoluble en acetona; y por su parte, la matriz es rica en PMMA. Para las concentraciones de 20 y 30% ya no es tan apreciable la existencia de la matriz continua, se observa principalmente que el volumen del material está constituido de diversas partículas y debido a esto, no fue posible hacer una diferenciación de composiciones en la estructura del material como en el caso del polímero con el jarabe al 10%. Para estos últimos casos se presentó una variedad de microdominios, cada uno de ellos con una composición rica en alguno de los dos homopolímeros, y estos microdominios se encuentran distribuidos de manera aleatoria en el volumen del material. También es notorio observar que los microdominios son más esféricos y con una marcada interfase.

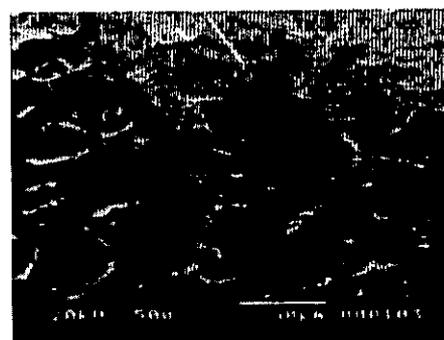
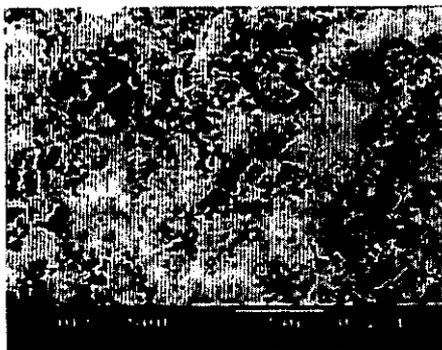
La figura 4.5 presenta los histogramas de distribución de tamaño de partícula para los diferentes polímeros que se presentaron en las imágenes anteriores. Aquí es más fácil apreciar el aumento de tamaño promedio de partícula en función de la concentración de PMMA. También se debe hacer notar lo estrecho del intervalo de tamaños que presentan los microdominios, sobre todo en las concentraciones de jarabe del 10 y 20%, lo que hace patente lo efectivo del método de agitación por medio del equipo de ultrasonido.



(a)



(b)



(c)

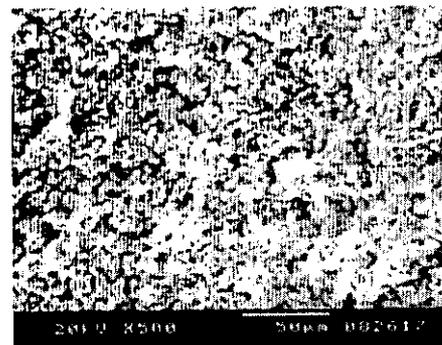
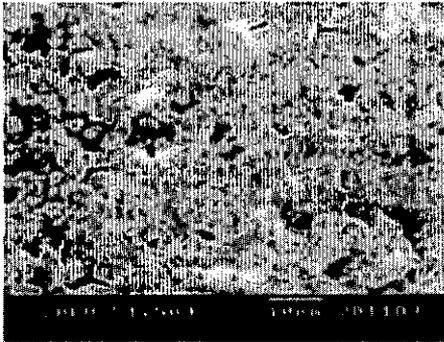
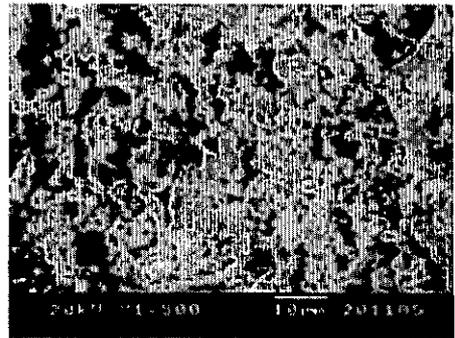


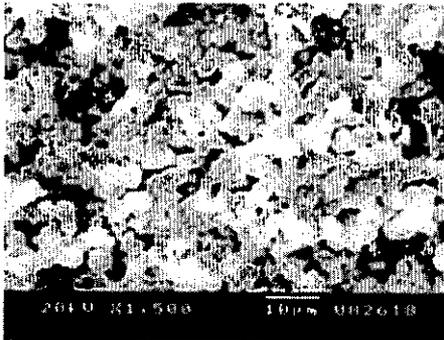
Fig. 4.3 Microfotografías que comparan las superficies de muestras de polímeros obtenidas por ambos métodos. Del lado izquierdo se tienen los polímeros obtenidos por el método convencional, del lado derecho están los polímeros sintetizados por el método de separación de fases. Las composiciones son las mismas para cada par de fotos en el mismo renglón con concentraciones de jarabe de (a) 10%, (b) 20% y (c) 30%, todas con contenido de TEGDMA del 30%.



(A)



(B)



(C)

Fig. 4.4 Microfotografías de los polímeros sintetizados por el método de separación de fases con formulaciones conteniendo jarabe al (A) 10%, (B) 20% y (C) 30% y todos ellos con contenido de TEGDMA al 30% en peso.

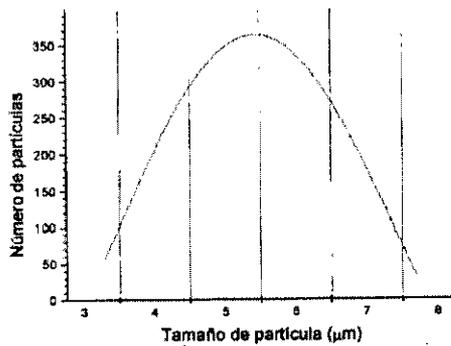
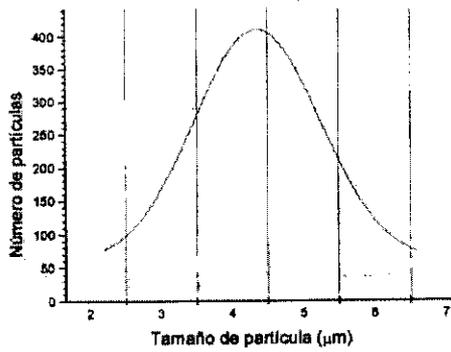
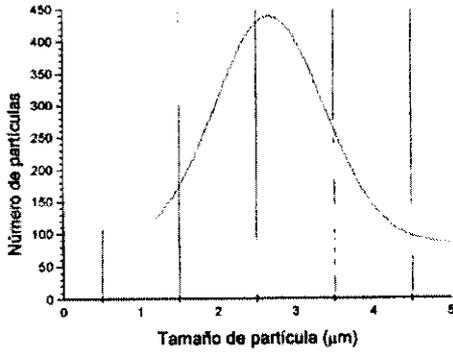


Fig. 4.5 Histogramas de distribución de tamaño de partícula presentes en los polímeros que contienen las tres diferentes concentraciones de jarabe de polimerización.

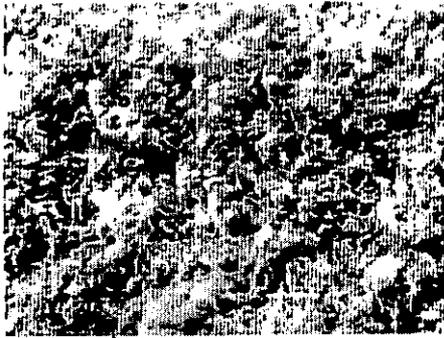
4.4 Estudio de la influencia de la formulación química.

La siguiente etapa del estudio morfológico fue la de determinar la influencia que tiene la formulación de las diferentes mezclas de reacción en la forma y tamaño de los microdominios. Esta etapa del estudio nos dio las bases para llegar a controlar el fenómeno de separación de fases e incluso como lograr la morfología deseada con tan sólo variar la composición química. Las imágenes que se presentan en esta sección sólo son de polímeros que se sintetizaron por el método de separación de fases.

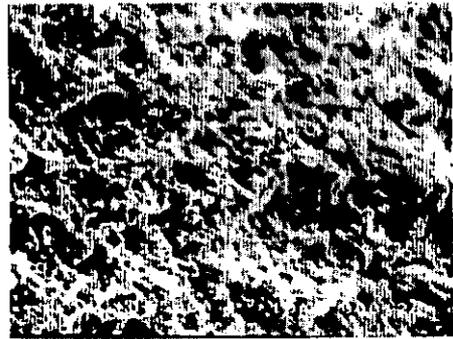
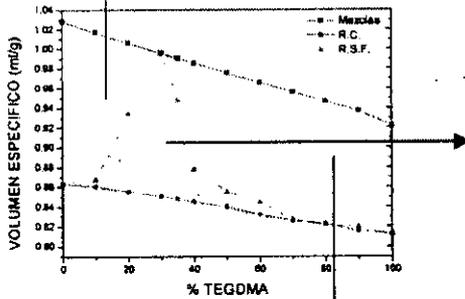
Para iniciar este estudio se tomó la concentración más baja de jarabe al 10 % en peso de PMMA y sus correspondientes mezclas con TEGDMA, se realizaron las polimerizaciones y se prepararon las muestras de manera simultánea y posteriormente, se observaron en el microscopio electrónico de barrido empleando las condiciones ya mencionadas en el equipo. Las imágenes de la figura 4.6 muestran como la morfología del material se modifica con la variación del contenido de TEGDMA. En la figura también se incluye una gráfica de la variación del volumen específico de las mezclas antes de la polimerización y de los polímeros sintetizados por ambos métodos para su comparación. Esta gráfica se construyó reuniendo los resultados ya expuestos de la dilatometría de volumen. La idea de incluir esta gráfica es la de relacionar de manera más directa los resultados de dilatometría con las imágenes de microscopía de barrido y tratar de definir regiones donde hay predominio de alguna morfología en particular, haciendo cierta similitud con un diagrama de fases.

A bajas concentraciones de TEGDMA está presente una morfología de pequeñas partículas contenidas en una matriz continua, estas partículas son microdominios ricos en PTEGDMA, según resultados de análisis de micro-Raman. Estas partículas son de formas irregulares y sus interfases son poco definidas, como se puede observar en la imagen 4.6(a). Conforme aumenta el contenido de TEGDMA, las partículas se hacen más numerosas y su tamaño también comienza a incrementarse ligeramente. Es más apreciable en la imagen la irregularidad de la topografía de la superficie y la porosidad presente en el polímero, pero ambas características son producto del fenómeno de la separación de fases, que en este intervalo de concentraciones apenas comienza a manifestarse.

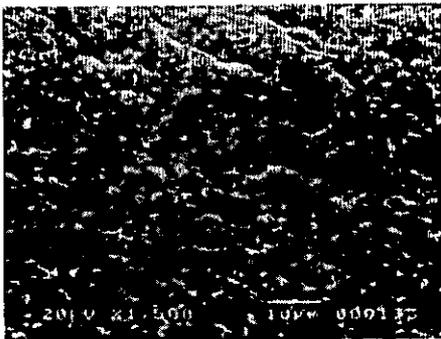
Al aumenta más el contenido de TEGDMA, las partículas se hacen notoriamente más numerosas y su tamaño también tiende a incrementarse marcadamente, como se observa en la imagen 4.6(b). Más allá de la concentración de un 20% del monómero, la morfología del polímero esta constituida por un conjunto dominante de partículas, aunque aun es distinguible la presencia de una matriz continua rica en PMMA. En estas composiciones las partículas ya no son dominios de PTEGDMA exclusivamente, ahora hay presentes algunas partículas constituidas por éste polímero y otras partículas formadas por PMMA, e incluso puede haber microdominios constituidos por un copolímero de ambos monómeros, pero esto no se pudo comprobar experimentalmente y se mantiene sólo como una hipótesis. La aparición de una variedad más amplia de composiciones químicas en las partículas es consecuencia de una separación de fases más evidente. La formación de esta variedad de partículas y sus correspondientes interfases, es lo que provoca que se dé un incremento en el volumen específico de los polímeros conforme aumenta la cantidad de TEGDMA, hasta lograr que los polímeros tengan un valor de volumen específico prácticamente igual al que tienen las mezclas que los originaron, como se puede ver en la gráfica de la figura. En este intervalo de concentraciones, la separación de fases llega a su máximo y posteriormente comienza a disminuir a pesar de que el contenido de TEGDMA siga aumentando.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.6 Microfotografías de los polímeros sintetizados por el método de separación de fases, conteniendo jarabe al 10% en peso de PMMA con contenidos de TEGDMA (a) 10%, (b) 30% y (c) 70%. Se incluye una gráfica de variación de volumen específico en función del contenido de TEGDMA de mezclas y polímeros para hacer mención de la región donde predomina la morfología presentada en las imágenes.

A concentraciones altas de TEGDMA la tendencia de las partículas es lo contrario a lo observado a bajas concentraciones de este monómero; es decir, conforme aumenta la concentración de monómero el tamaño y número de las partículas disminuye, esto se debe a que el contenido de jarabe disminuye en la misma proporción en que aumenta el TEGDMA y con ello el fenómeno de separación de fases se hace menos evidente. La morfología predominante es nuevamente la de una matriz continua con partículas contenidas en ella, pero esta vez las partículas son microdominios ricos en PMMA y la matriz es rica en PTEGDMA. Nuevamente las partículas son de forma irregular y con interfase poco definida como se ve en la imagen 4.6(c). Para este intervalo de composiciones se presenta la inversión de fases que originalmente se tenía para contenidos bajos y medios de TEGDMA cuyas imágenes se muestran en las figuras 4.6 (a) y 4.6 (b).

Para observar con más detalle como varía el tamaño promedio de partícula en función del incremento de TEGDMA en la composición, se realizaron medidas de tamaño de partícula en todo el intervalo de composiciones y se construyó la gráfica que se muestra en la figura 4.7. En la gráfica es fácil apreciar lo establecido anteriormente, al inicio el tamaño de partícula se incrementa con el aumento en la concentración de TEGDMA en la composición, este incremento es muy marcado hasta llegar a un tamaño máximo y por último, el tamaño de partícula comienza a decrecer conforme la cantidad de TEGDMA aumenta. Nótese en la gráfica que no hay partículas presentes para los valores de 0y 100% de TEGDMA, ya que obviamente en esas composiciones no se presenta en fenómeno de separación de fases.

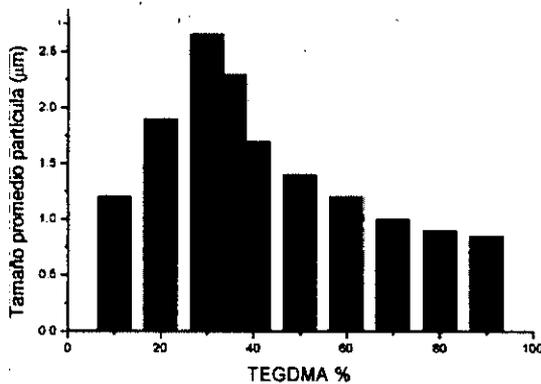


Fig. 4.7 Variación del tamaño promedio de partícula en función de la composición de TEGDMA para los polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 10% de PMMA.

Para el caso de los polímeros conteniendo jarabe al 20% en peso de PMMA la influencia del contenido de TEGDMA es algo similar a lo observado en el caso de los polímeros con jarabe al 10%. A bajos contenidos del monómero se presenta una morfología de partículas contenidas en una matriz continua, pero en esta ocasión las partículas son más grandes, ligeramente más esféricas y de interfases un poco más definidas. De igual forma, las partículas que se observan en este intervalo de composiciones son microdominios ricos en PTEGDMA y la matriz es de PMMA.

Para las concentraciones intermedias de TEGDMA se observa una mayor riqueza de partículas. Estas son de mayor tamaño y casi ocupan todo el volumen del material, la matriz continua es poco apreciable. La composición de las partículas es tan variada que hace difícil su análisis de identificación, ya que están muy cercanas entre sí y muy dispersas de manera aleatoria. En este intervalo de composiciones es fácil apreciar una separación de fases más evidente que en el caso del jarabe al 10% por lo que también se observa en la gráfica de variación de volumen específico dos composiciones en las que los polímeros tienen el mismo valor de volumen específico que sus correspondientes mezclas.

En contenidos altos de TEGDMA nuevamente se presenta la inversión de fases, en la que se tiene una morfología compuesta de una matriz rica en PTEGDMA y partículas dispersas compuestas principalmente de PMMA. En todos los polímeros con jarabe al 20% se observó una topología más irregular y una mayor porosidad que en el caso de los polímeros con jarabe al 10%, lo cual indica la presencia de una separación de fases más intensa. De hecho, en estos polímeros con jarabe al 20% se encontraron dos de los mejores casos con las separaciones de fases más notorias de toda esta investigación, y fueron aquellos polímeros con contenidos de TEGDMA de 30 y 35% en peso.

Las imágenes de estos polímeros con jarabe al 20% se presentan en la figura 4.8. De manera similar que en el caso anterior del jarabe al 10%, se incluye una gráfica de variación de volumen específico en función del contenido de TEGDMA para hacer una relación más directa de estos resultados con las imágenes. También para este caso se hicieron las mediciones de tamaño de partícula para todo el intervalo de composiciones y se construyó la gráfica de tamaño promedio de partícula en función de la concentración de TEGDMA, la cual es expuesta en la figura 4.9. Los tamaños promedio de partícula para estos polímeros, resultaron ser más grandes en todo el intervalo de composiciones que los mostrados primeramente.

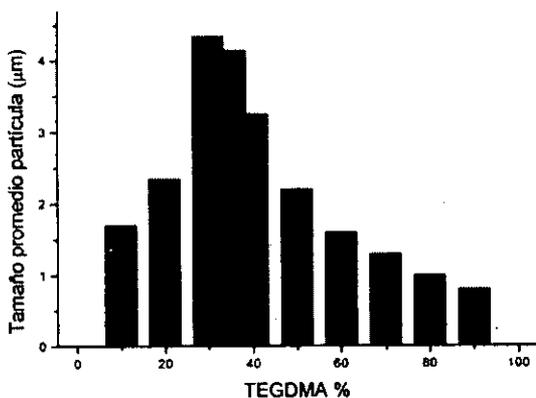
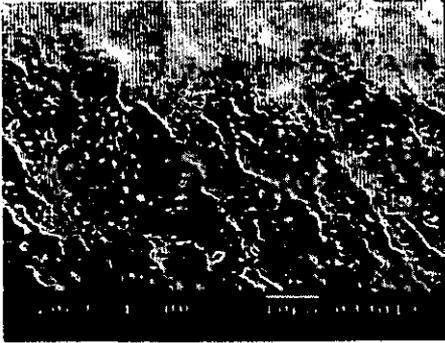
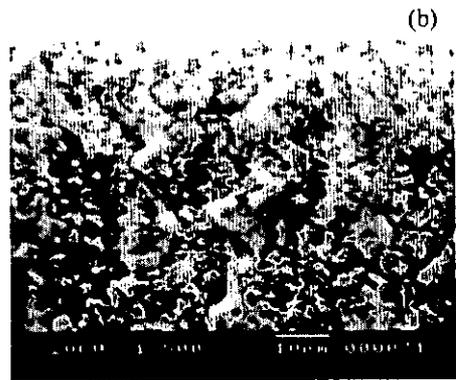
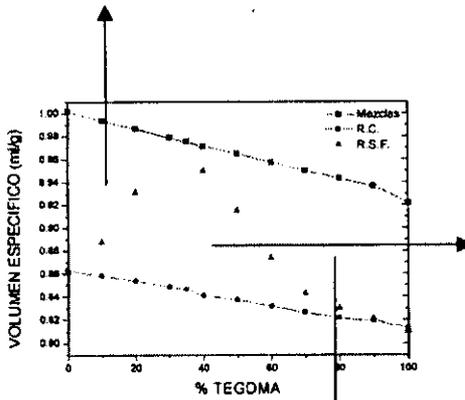


Fig. 4.9 Variación del tamaño promedio de partícula en función de la composición de TEGDMA para los polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 20% de PMMA.



(a)



(b)



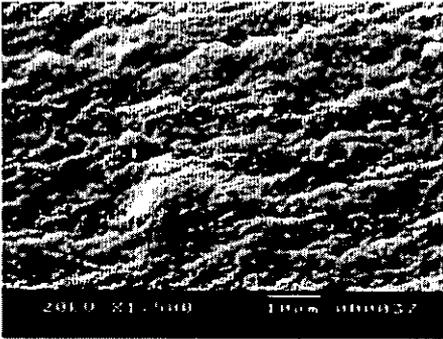
(c)

Fig. 4.8 Microfotografías de los polímeros sintetizados por el método de separación de fases, conteniendo jarabe al 20% en peso de PMMA con contenidos de TEGDMA (a) 10%, (b) 30% y (c) 70%. Se incluye también la gráfica de variación de volumen específico en función del contenido de TEGDMA.

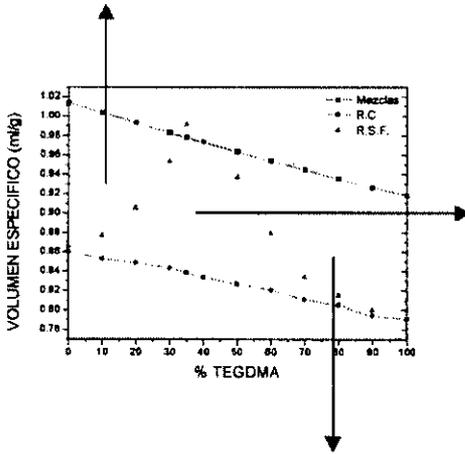
Por último, se analizaron los polímeros que contienen jarabe de polimerización al 30% en peso de PMMA. Para estos polímeros desde el inicio a bajas concentraciones de TEGDMA se observa que existe evidencia de una separación de fases más notoria que en los casos anteriores. Se pueden ver partículas muy definidas contenidas en la matriz continua. Estas partículas son más grandes y numerosas que las presentes en los polímeros con jarabe al 10 y 20%, a estas mismas concentraciones del monómero. Se puede ver en la imagen 4.10(a) que la topología es más irregular que los casos anteriores, aunque no presenta una mayor porosidad que la vista en los polímeros con jarabe al 20%.

Al aumentar la cantidad de TEGDMA y llegar a las concentraciones intermedias se observa un cambio muy notorio en la morfología. La matriz continua ya no existe, el volumen del material es llenado por un conglomerado de partículas muy grandes, muy esféricas y con interfases bien definidas. La composición química de estos microdominios es muy variada, se pueden tener dominios ricos en PTEGDMA, PMMA, copolímero de ambos e incluso, dominios formados por mezclas de todo lo anterior. La topología de las muestras es muy irregular como se ve en la figura 4.10(b), lo cual es consecuencia de tener un material que está formado por partículas y debido al tamaño de las mismas, la porosidad presente es muy grande y se puede suponer que esta interconectada. En estas composiciones se encontraron las separaciones de fase más evidentes para los contenidos de 30 y 35% de TEGDMA. A pesar de que estos polímeros mostraron esta morfología y una alta porosidad, no son débiles mecánicamente como se pudiese suponer, por el contrario, estos polímeros exhibieron muy buenas propiedades como se muestra en el capítulo 6, lo que es indicativo de que las partículas tienen una gran adhesión entre ellas. Esta adhesión puede ser una propiedad causada por el material en las interfases que se supone está formado por copolímero de ambos monómeros.

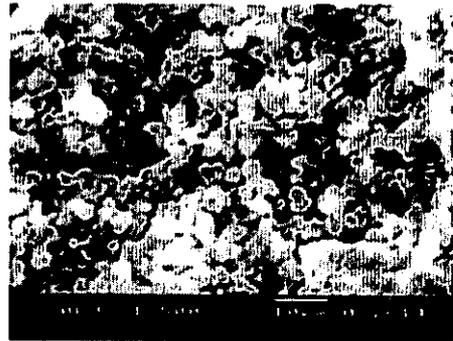
En contenidos altos de TEGDMA, estos polímeros que contienen jarabe al 30% presentan también la inversión de fases que se mostró en los casos anteriores de jarabe al 10 y 20%. En esta ocasión la inversión de fases se presentó a más altos contenidos de TEGDMA, ya que la zona de franca separación de fases tuvo un intervalo de composiciones más amplio que los casos al 10 y 20%, como se puede concluir de observar las gráficas de volumen específico. Además, se presentan para estos polímeros tamaños de partículas más grandes y una topología más irregular que los casos anteriores. La figura 4.11 muestra la variación de los tamaños promedio de partícula en función del aumento en el contenido de TEGDMA. Nuevamente estos tamaños promedio resultaron ser mayores que los observados en los casos anteriores, pero en esta ocasión se observó en los histogramas de distribución de tamaño de partícula para cada composición, que sus respectivos intervalos de tamaños son más amplios que en los casos de polímeros con jarabe al 10 y 20%, lo que representa que la agitación por medio de ultrasonido pierde efectividad conforme la concentración del jarabe aumenta debido al correspondiente aumento en viscosidad.



(a)



(b)



(c)

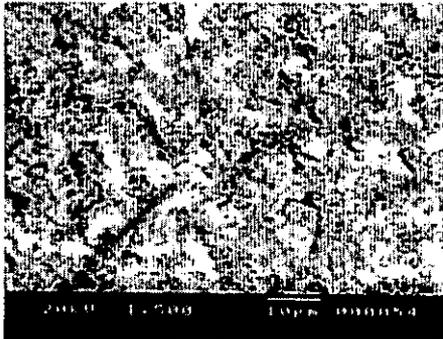


Fig. 4.10 Microfotografías de los polímeros sintetizados por el método de separación de fusos, conteniendo jarabe al 30% en peso de PMMA con contenidos de TEGDMA (a) 10%, (b) 30% y (c) 70%. Se incluye la gráfica de variación de volumen específico en función del contenido de TEGDMA.

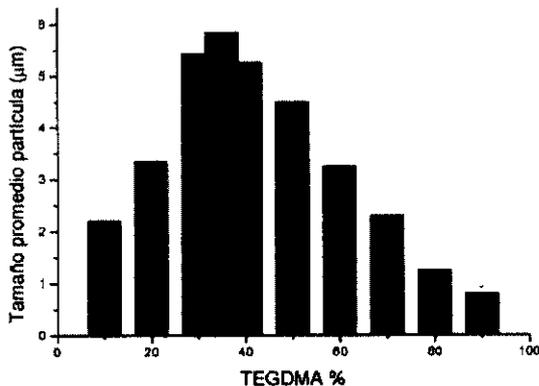


Fig. 4.11 Variación del tamaño promedio de partícula en función de la composición de TEGDMA para los polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 30% de PMMA.

4.5 Variaciones en la morfología debidas a cambios en las condiciones de reacción.

Una desventaja que presentaron los polímeros obtenidos por el método de separación de fases con respecto a sus similares sintetizados por el método convencional es su pobre transparencia como se puede constatar volviendo a observar la imagen de la figura 1.2. En ella se aprecia el grado de opacidad que tienen los polímeros producida por la formación y separación de los microdominios. También es posible ver que esta opacidad no está distribuida de forma homogénea en todo el volumen del material, concentrándose ligeramente más hacia el centro de éste volumen. De lo anterior se concluyó que para mejorar la transparencia de los polímeros era necesario establecer un control en la síntesis para lograr un menor tamaño promedio de partícula y una dispersión más homogénea de los mismos en todo el volumen del material.

En el estudio anterior de la influencia de la formulación química sobre la morfología se pudo encontrar que los polímeros conteniendo jarabe con concentración al 30% de PMMA presentaron los mayores tamaños promedio de partícula. A esto se unió el hecho de que esa concentración de jarabe fue muy viscosa, lo que hizo difícil su manipulación sobre todo para lograr buenas dispersiones. Lo anterior nos hizo decidir que se excluyera esta concentración de jarabe para tratar de mejorar la transparencia de los polímeros, por lo que se trabajó únicamente con las concentraciones de jarabe al 10 y 20% en peso.

Se hicieron varios intentos para tratar de mejorar la transparencia del material, todos ellos modificando variables en el proceso de síntesis, hasta que se encontró que sí se utiliza el siguiente método se logran los mejores resultados. Se preparó el jarabe de polimerización con agitación mecánica continua, desde que se puso en contacto el PMMA y el monómero, hasta la total disolución del polímero. Se conservó esta agitación y se comenzó a mezclar el jarabe con las

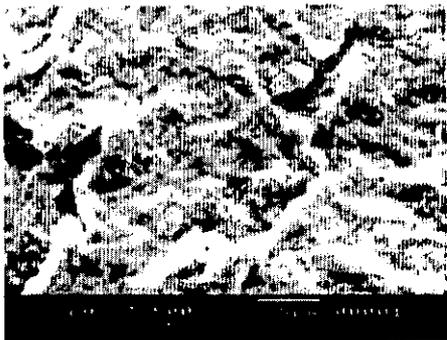
respectivas cantidades de TEGDMA, se prosiguió la agitación por una hora más después de terminar de hacer la mezcla. De inmediato se pusieron las mezclas en un equipo de ultrasonido y se agitaron ahí por una hora más y finalmente se adicionó el PB y la DMPT. La reacción de síntesis se llevó a cabo empleando el método de separación de fases sin suspender la agitación. A esta forma de realizar la síntesis de los polímeros se le denominó "el método de preparación inmediata" ya que todo el proceso es continuo y parte desde la preparación del jarabe hasta la obtención del polímero.

Al observar la morfología resultante de seguir este proceso de preparación inmediata, se encontraron resultados interesantes. Desde el inicio se pudo observar a simple vista una franca mejoría en la transparencia de los polímeros, teniéndose una transparencia similar a la que presentan los polímeros obtenidos por el método convencional. Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia con luz blanca en un espectrofotocolorímetro convencional. Las mediciones se hicieron en polímeros conteniendo jarabe al 20% de PMMA con contenido de TEGDMA al 30% y que fueron sintetizados por los tres métodos: convencional, de separación de fases y de preparación inmediata. Se seleccionó esta composición por ser la que presenta la mayor separación de fases. Las transmitancias resultantes fueron de: 90.1% para el polímero convencional, 65.6% para el polímero de separación de fases y de 86.2% para el polímero de preparación inmediata.

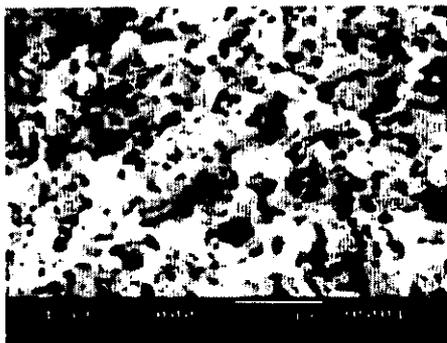
En lo que respecta a su morfología, también se apreciaron cambios interesantes. En la figura 4.12 se observan las imágenes de la morfología encontrada para los polímeros que contienen jarabe al 10%, en ellas se ve como la superficie tiene una topología un poco más regular y la porosidad se ve más uniformemente distribuida en el volumen del material y con la apariencia de estar más interconectada. Incluso, para el caso de la imagen con el contenido de TEGDMA al 30%, la morfología da la impresión de que el volumen del material está compuesto de una matriz de partículas con varios poros entre ellas.

Los cambios más evidentes se lograron para el caso de los polímeros con jarabe al 20%, ellos mostraron la morfología más interesante. Para los contenidos bajos y altos de TEGDMA la topología es semejante a la que está presente en los polímeros al 10% con la diferencia de tener más poros y canales que incluso dan la apariencia de que el material es similar a una cerámica. Pero la morfología de mayor interés es la de los contenidos medios de TEGDMA. En estos polímeros se observa que la distribución de las partículas en el volumen del material tiene una mayor organización, la porosidad es muy abundante y esta visiblemente interconectada e incluso ésta morfología tiene una gran semejanza con una estructura ósea o la estructura presente en un panal de abejas. Esta morfología ha dado lugar a la posible aplicación de este material como un biomaterial, ya que esta estructura permitiría la regeneración natural del tejido óseo, el cual sustituiría gradualmente a la estructura polimérica. Las imágenes de la figura 4.13 permiten ver esta morfología en la que se destaca el material con el contenido de TEGDMA al 30%.

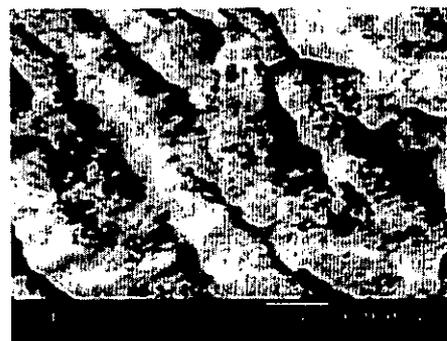
Asimismo, es posible ver en las imágenes de la figura 4.13 como el tamaño de las partículas se logró reducir considerablemente con la aplicación de este método de síntesis inmediata. Las partículas no sólo son más pequeñas, sino su intervalo de tamaños es más estrecho, como se puede constatar al observar el histograma de distribución de tamaños para el polímero con jarabe al 20% con contenido de TEGDMA al 30% que aparece en la figura 4.14.



**TEGDMA
al 10%**

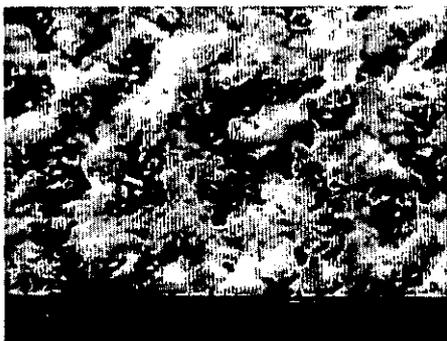


**TEGDMA
Al 30%**

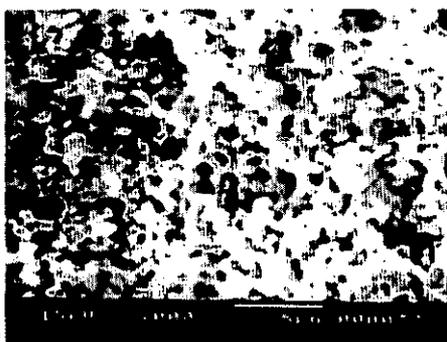


**TEGDMA
Al 70%**

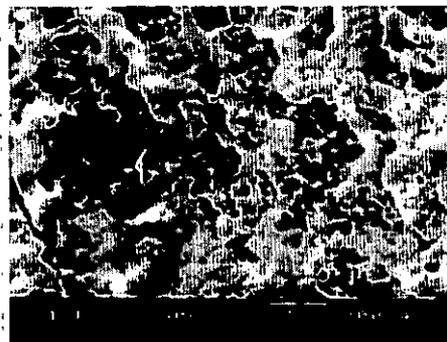
Fig. 4.12 Microfotografías de los polímeros conteniendo jarabe al 10% y con diferentes contenidos de TEGDMA sintetizados por el método de preparación inmediata empleando agitación continua tanto mecánica como de ultrasonido.



**TEGDMA
Al 10%**



**TEGDMA
Al 30%**



**TEGDMA
Al 70%**

Fig. 4.13 Microfotografías de los polímeros conteniendo jarabe al 20% y con diferentes contenidos de TEGDMA sintetizados por el método de preparación inmediata empleando agitación continua tanto mecánica como de ultrasonido.

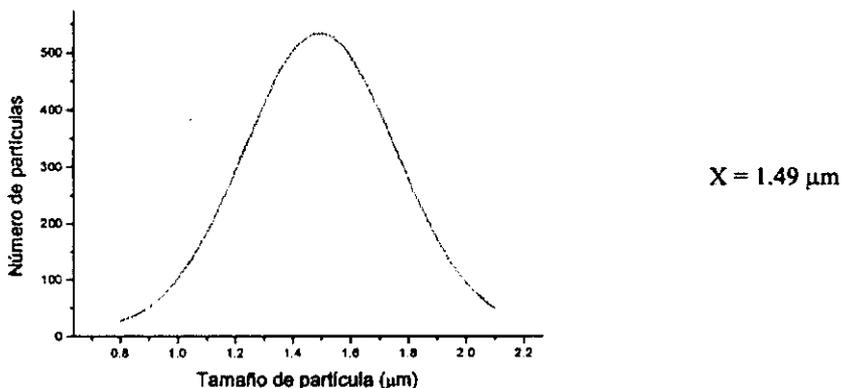


Fig. 4.14 Histograma de distribución de tamaño de partícula para el polímero con jarabe al 20% con contenido de TEGDMA al 30% sintetizado por el método de preparación inmediata.

4.6 Estudio de la morfología de las mezclas físicas.

Como se mencionó en el capítulo 1, se sintetizaron mezclas físicas con los homopolímeros de PMMA y PTEGDMA con la intención de tratar de encontrar evidencia experimental que nos ayudará a sostener la hipótesis de que existe un copolímero situado en las interfaces de los microdominios. El estudio de la morfología de estas mezclas contribuyó en buena medida a continuar con el planteamiento de dicha hipótesis. Para el estudio morfológico de estas mezclas se emplearon las mismas condiciones de operación en el microscopio y el mismo método de preparación de muestras. Se observaron en el microscopio muestras correspondientes a todo el intervalo de composiciones de las mezclas, pero se muestra únicamente las imágenes de la composición de 65% de PMMA y 35% de TEGDMA por razones ya antes expuestas.

La morfología encontrada fue la de partículas contenidas en una matriz continua, pero en esta ocasión, las partículas son de tamaño mucho mayor a pesar de la agitación empleada durante toda la reacción de polimerización. Además, se vio claramente en las imágenes que las partículas no tienen una adhesión con la matriz continua y este hecho tiene una marcada influencia en las propiedades mecánicas de las mezclas, lo cual se expone en el capítulo 7.

Se puede observar en la figura 4.15 que las partículas se han separado de la matriz dejando una huella muy clara del espacio que ocupaban, e incluso se puede ver partículas sueltas sobre la superficie de la muestra. Este desprendimiento de las partículas se produjo durante la crio-fractura en el proceso de preparación de muestras y es una evidencia clara de la poca afinidad que existe entre ambos tipos de polímeros. En la imagen de la figura 4.15 se tiene que las partículas están compuestas de PTEGDMA y la matriz lo está de PMMA.

La muestras del resto de las composiciones de mezcla presentaron la misma morfología, la única variable es el tamaño de partícula que se incrementa al inicio con el aumento de PTEGDMA, después hay una inversión de fases y para altos contenidos de PTEGDMA, las partículas se componían de PMMA y la matriz continua de PTEGDMA. La inversión de fases se observó en el contenido de 60% de PTEGDMA.

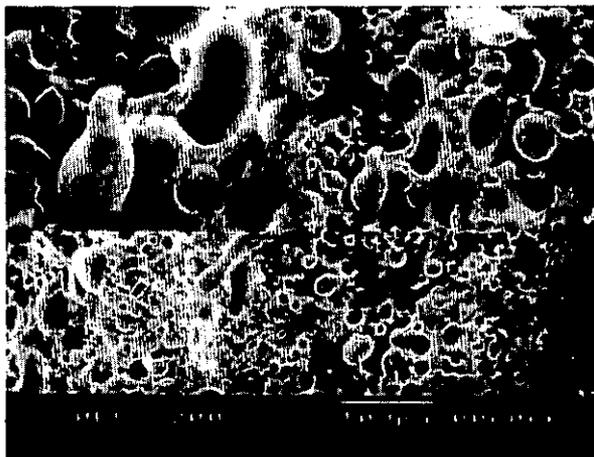


Fig. 4.15 Microfotografía de la morfología de una mezcla polimérica de composición de 30% en peso de PMMA y 70% en peso de TEGDMA sintetizada por un método tradicional. Obsérvese en los recuadros superiores la evidencia de que las partículas se han separado de la matriz y han quedado libres sobre la superficie. Estos recuadros están a una ampliificación de x500.

El resultado anterior apoya un poco más la idea de que los polímeros obtenidos por el método de separación de fases contienen un copolímero de ambos monómeros en las interfases, el cual puede estar actuando como adhesivo y compatibilizante que beneficia no sólo a la estabilidad de la mezcla, sino también a sus propiedades. Resultados mostrados en los capítulos 5, 6 y 7 permiten dar más apoyo a esta hipótesis.

Referencias.

1. Odian, George, "Principles of polymerization". Editorial Wiley Interscience Pub., Nueva York, (1984).
2. W. Brostow, V.M. Castaño, M. Deng et al, "Performance of plastics". Edited by Witold Brostow, Ed. Hanser Publishers, Munich, (2000), Cap. 6.
3. Saul Wischnitzer, "Introduction to Electron Microscopy" Ed. Maxwell Macmillan Int., 2ª edición, (1989), 2ª sección.
4. M. Ruffier, G. Merle and J.P. Pascault, "Influence of procesing conditions on shrinkage behavior of low profile unsaturated polyester resins I: Sytems without filler". Polymer Eng. And Science, Vol. 33 No. 8, (1993).
5. D.R. Paul and Seymour Newman, "Polymer Blends", Vol. 2, Academic Press, New York, (1988), Cap. 2.
6. R. Velázquez, F. Sánchez, E. Méndez and V. Castaño "Electron Microscopy Studies of the influence of the chemical composition on the morphology of PMMA-PTEGDMA polymer blends". Paper presented at 14th International Congress on Electron Microscopy, Symposium AA Volume II, (1998), pp 831-833.
7. Sarah T. Eckerley and Bradley J. Helmer, " Mechanistic Considerations of particle size effects on film properties of hard/soft latex blends". J. of Coating Technology Vol. 69 No. 864 (1997), pp 97-107.
8. R. Velázquez, J. Reyes, A. Cabrera and V.M. Castaño, "Polymer blends Synthesis by phase separation method in an acrylic system". Paper presented at 99 MRS Fall Meeting, Symposium CC: Complex fluids and polymer, and extended paper sent to J. of Applied polymer Science, (1999).
9. L. Sawyer and D. Grubb, "Polymer Microscopy", Ed. Chapman and Hall, New York, (1987).

Capítulo 5

Estudio de la estructura molecular de los polímeros.

Con el objetivo de tener una información más detallada de cómo están formadas las cadenas macromoleculares en los polímeros sintetizados por los dos métodos y con el propósito adicional de encontrar diferencias entre ambas estructuras moleculares en función del método de síntesis, se llevaron a cabo análisis utilizando espectroscopías de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y Raman, también con Transformada de Fourier (FT-Raman). Estos análisis fueron solo a nivel cualitativo. Los equipos utilizados en estas determinaciones fueron: Un espectrómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier Nicolet 510 y un equipo de Raman Nicolet 910, ambos equipados con una fuente de láser de HeNe de 1mW y longitud de onda de 633 nm.

5.1 Técnica empleada y método de preparación de muestras para FTIR.

Debido a las características de los polímeros, se decidió que la técnica de análisis por FTIR más conveniente para nuestros fines era la llamada "Reflectancia Difusa"¹. Cuando la radiación infrarroja es dirigida hacia la superficie de una muestra sólida, puede tenerse dos tipos de energía reflectada. Una de ellas es la reflectancia especular y la otra es la reflectancia difusa. La componente especular es la radiación que se refleja directamente hacia fuera de la superficie de la muestra, es decir, es la energía que no es absorbida por la muestra. La reflectancia difusa es la radiación que penetra hacia el interior de la muestra y que posteriormente emerge de ella. Un accesorio especialmente diseñado que se emplea en el equipo de FTIR, optimiza la componente de reflectancia difusa y se minimiza la componente de reflectancia especular. El sistema óptico recoge la radiación dispersada y la dirige hacia el detector de la radiación infrarroja. La muestra frecuentemente es un polvo fino que se mezcla con una sustancia que no presenta absorción en el infrarrojo, como por ejemplo bromuro de potasio (KBr). Esta sustancia es un blanco y también está finamente molida y se adiciona con el objeto de diluir la muestra, y de este modo, se incrementa la proporción de radiación infrarroja que es reflectada de manera difusa por la muestra.

La teoría de Kubelka-Munk revelada en 1931, establece un modelo para la reflectancia difusa en muestras con superficies dispersoras. Este modelo relaciona la concentración de la muestra con la intensidad medida en el espectro de infrarrojo. La ecuación de Kubelka-Munk se expresa como:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

Donde R es la reflectancia absoluta de la capa de interacción, k es el coeficiente de absorción molar y s es el coeficiente de dispersión.

Esta teoría predice una relación lineal entre la intensidad de la señal en el espectro y la concentración de la muestra bajo las condiciones de un coeficiente de dispersión constante y una concentración a dilución infinita de la muestra en un blanco. Asimismo, el coeficiente de dispersión en una función del tamaño de las partículas en la muestra. La muestra se debe moler hasta obtener un polvo fino con tamaño de partícula uniforme si se desea realizar medidas cuantitativas. Por último, la ecuación de Kubelka-Munk sólo se aplica a muestras con una capa de interacción "infinitamente delgada", la cual se presenta en espectroscopia infrarroja en un espesor de muestra

de aproximadamente 3mm. Estas restricciones reducen el número de espectros que se pueden presentar en unidades Kubelka-Munk, pero no restringe los análisis cuantitativos con reflectancia difusa para los casos de muestras no ideales. Típicamente, las medidas de reflectancia difusa se presentan en unidades de $\log I/R$, análogas con las unidades de absorbancia $\log 1/T$ para medidas hechas por transmisión.

Uno de los factores más importantes por el cual se adoptó la técnica de reflectancia difusa para el análisis de las muestras fue el hecho de que con las otras técnicas de análisis por infrarrojo era necesaria la elaboración de películas finas muy regulares en su espesor, o bien, la preparación de tabletas utilizando una prensa y un molde. La obtención de un polvo fino fue de mayor facilidad en su elaboración que las alternativas mencionadas anteriormente y de igual manera, también esta opción permitió tener el mejor control en la concentración de las muestras, parámetro de gran importancia para este estudio estructural.

Para elaborar el polvo se tomó un fragmento de alguno de los polímeros obtenidos en los tubos de ensayo y se congeló, empleando para ello nitrógeno líquido. El material congelado es muy frágil y de éste modo se facilita mucho el proceso de molienda. Una vez congelado el trozo de polímero se rompe en fragmentos pequeños utilizando un martillo, se seleccionaron los trozos más pequeños y se continuaron moliendo en un mortero de ágata hasta la obtención del polvo fino. Durante el proceso de molienda en el mortero se continuó agregando gotas de nitrógeno líquido, para que el material permaneciera congelado y fácil de romper. El polvo se tamizó usando una malla con 240 hilos por pulgada cuadrada.

Para finalizar la preparación de la muestra, se pesaba en una balanza analítica una porción de 10 mg del polvo polimérico y otra porción de 100 mg de bromuro de potasio (KBr) y se hacía una mezcla con ambos componentes. Esta mezcla es la que se analiza en el equipo de FTIR. Es necesaria esta dilución para que el detector del equipo no se sature y fue esta concentración la que ofreció los mejores resultados para todas las muestras.

El método de preparación de muestras descrito anteriormente se aplicó para el análisis de todos los polímeros obtenidos en este proyecto de investigación.

5.1.1 Estudio de los homopolímeros.

Para iniciar este estudio estructural, se analizaron los homopolímeros de los monómeros que componen el sistema acrílico que se estudia en esta investigación. Estos homopolímeros fueron sintetizados por separado paralelamente a las otras reacciones de síntesis. Los espectros de estos homopolímeros también sirvieron de referencia para el análisis de los polímeros convencionales y con separación de fases.

El PMMA es uno de los polímeros más estudiados y de los que se puede encontrar más información en la literatura. Con éste polímero se comenzó el estudio estructural y su espectro resultante que se muestra en la figura 5.1 tiene una gran similitud con los espectros encontrados en la literatura²⁴.

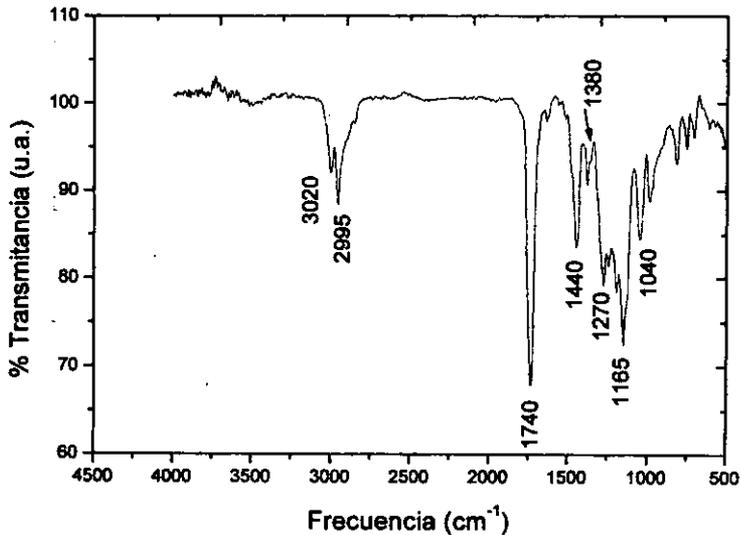


Fig. 5.1 Espectro de infrarrojo del PMMA donde se muestran sus absorciones principales.

En el espectro de la figura 5.1 podemos encontrar las principales señales de este polímero, en donde se presentan sus absorciones de la radiación infrarroja. Las señales a 3020 y 2995 corresponden a la vibración de los enlaces C-H, la señal a 1380 se debe a la vibración simétrica del enlace C-H de los grupos CH₂ y la señal a 1440 se produce por la vibración entre los enlaces C-C. El pico en los 1740 cm⁻¹ es la señal de mayor intensidad en el espectro y corresponde a la vibración del enlace carbonilo C=O del grupo éster, y a su vez la señal en 1270 cm⁻¹ aparece por la vibración del enlace C-O del mismo grupo éster. Esta vibración del grupo C-O también produce una señal a 1165 y por último, la señal a 1040 también es debida a una vibración de éste mismo grupo.

Para el polietilenglicol dimetacrilato (PTEGDMA), no se encontró en la literatura un espectro de FTIR para tener una referencia y de hecho, la información sobre este polímero es prácticamente nula. El espectro de la figura 5.2 corresponde a este polímero y en él se presentan sus principales señales.

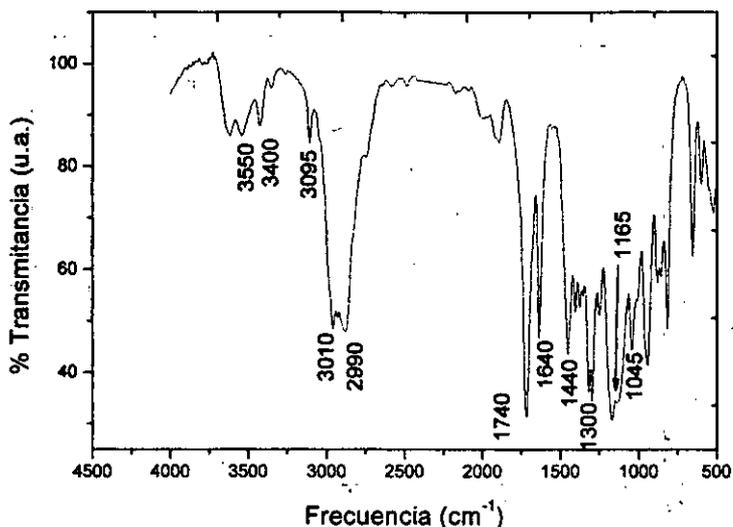


Fig. 5.2 Espectro de FTIR del PTEGDMA donde se presentan sus principales señales de absorción.

Las principales señales del espectro de la figura 5.2 son: En 3010 y 2995 cm^{-1} que corresponden a la vibración del enlace C-H. Para este enlace aparece una señal más a 3095 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del C-H de una olefina. La señal en 1440 que se debe a la vibración del enlace C-C es ligeramente más intensa que la presente en el espectro del PMMA y una señal nueva aparece en 1640 cm^{-1} que se debe a la vibración del enlace C=C. Esta señal se debe a que el monómero de TEGDMA tiene dos grupos vinilos u olefinicos a diferencia del MMA que sólo tiene uno. No hay evidencia de esta señal para el caso del PMMA lo que indica que hay pocas moléculas de monómero residual. Por su parte, el PTEGDMA presenta esta señal, pero más que ser el producto de monómero residual, la señal se debe en su mayor proporción a que el segundo grupo vinilo reduce su reactividad, una vez que ha reaccionado el primero de ellos, y por esto queda este segundo doble enlace remanente, el cual puede polimerizar posteriormente. Este homopolímero se sintetizó empleando el método de separación de fases.

Nuevamente el pico más intenso del espectro vuelve a ser el de 1740 cm^{-1} de la vibración del grupo C=O, y se observan sobretonos de este enlace a 3550 y 3400 cm^{-1} . Las señales en 1300, 1165 y 1045 cm^{-1} se deben a la vibración del enlace C-O y nuevamente estas señales son más intensas que sus equivalentes presentes en el espectro del PMMA, esto se debe a que en el PTEGDMA se tienen enlaces C-O en la parte de la cadena del trietilenglicol en la molécula.

Después de analizar los espectros de los homopolímeros de PTEGDMA y PMMA podemos ver que existen pocas diferencias entre ambos, sus espectros son muy similares. Las diferencias más notorias son: La banda ancha que contiene las señales a 3550 y 3400 cm^{-1} , que aparece sólo para el

PTEGDMA; la banda alrededor de los 3000 cm^{-1} , que es de mayor intensidad para el caso del PTEGDMA. El pico intenso a 1640 cm^{-1} , que es muy visible para el PTEGDMA y que prácticamente es nulo para el PMMA. La señal a 1740 cm^{-1} que es la de mayor tamaño para ambos espectros, es más intensa para el caso del PTEGDMA y por último, la región en los espectros que va desde los 500 hasta los 1500 cm^{-1} , ofrece una mayor riqueza de señales en el espectro del PTEGDMA que la que se puede observar en el espectro del PMMA. Utilizando estas diferencias encontradas en los espectros de los homopolímeros, se trabajó con los correspondientes espectros de los polímeros sintetizados tanto por el método convencional como por el de separación de fases con el propósito de detectar diferencias en su estructura molecular que se puedan relacionar con el método de síntesis.

5.1.2 Estudio de los polímeros sintetizados por el método convencional.

Después de analizar las 36 diferentes composiciones químicas de los polímeros convencionales, se encontró que no hay variaciones muy marcadas en sus espectros, y esto se atribuye a la mencionada similitud entre los espectros de los homopolímeros por separado. No fue posible apreciar una influencia de la concentración del PMMA en el jarabe en la forma y tamaño de las señales de los espectros de Infrarrojo de estos polímeros. Las variaciones más notables se presentan con el aumento en el contenido de TEGDMA en las mezclas. Por esta razón, se presenta a continuación los espectros de los polímeros convencionales conteniendo jarabe al 20% de PMMA, que han sido a lo largo de esta investigación, los materiales con los resultados más interesantes y representativos.

La figura 5.3 muestra los espectros de FTIR para estos polímeros convencionales, en ellos se observa como varían las señales en función de la concentración de TEGDMA. Los cambios más notables que se pueden encontrar son: La banda ancha alrededor de los 3550 cm^{-1} correspondiente a la vibración del C=O, no presenta los picos a 3550 y 3400 que aparecen con claridad en el espectro del PTEGDMA puro. Esta banda ancha se hace más intensa conforme aumenta el contenido de TEGDMA en los polímeros. Por su parte, la señal a 1740 cm^{-1} que también es del grupo C=O y que es el pico más intenso en todos los espectros de los polímeros convencionales, también aumenta su intensidad con el aumento en la concentración de TEGDMA. Esto nos indica claramente que las cadenas de polímero están incorporando cada vez más moléculas de TEGDMA, de manera consistente.

Asimismo, la banda ancha cercana a los 3000 cm^{-1} , que presenta sobre sí los picos a 3020 y 2995 cm^{-1} , también se ve incrementada en intensidad al aumentar la cantidad de TEGDMA en la formulación. Esta banda y sus picos se deben a la vibración de los enlaces C-H y es notoriamente más intensa en el espectro del PTEGDMA puro que la que se observa en el espectro para el PMMA. En adición, el pico a 1440 cm^{-1} también se intensifica con el incremento del TEGDMA y este pico de manera similar, es más intenso en el espectro del PTEGDMA que en el del PMMA. Los anteriores resultados confirman lo mencionado con anterioridad, de que cada vez más unidades de TEGDMA se están adicionando a las cadenas poliméricas.

Estos resultados aunque predecibles, son útiles para suponer que hay una incorporación consistente de moléculas de ambos tipos de monómeros a las cadenas de copolímero.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

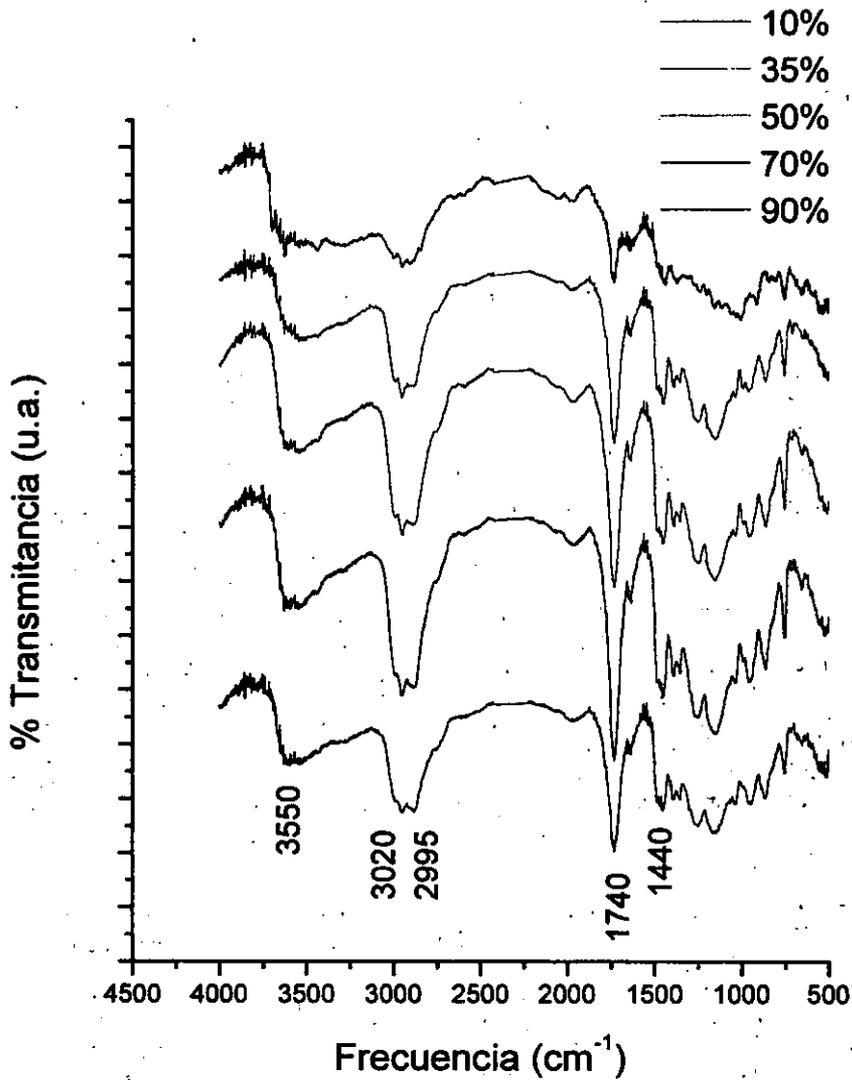


Fig. 5.3 Espectros de FTIR para los polímeros sintetizados por el método convencional que contienen jarabe al 20% de PMMA y con contenidos de TEGDMA que se especifican en la figura. El contenido de TEGDMA va aumentando conforme los espectros se sitúan hacia la parte inferior de la gráfica.

5.1.3 Estudio de los polímeros sintetizados por el método de separación de fases.

De manera semejante a lo que se observó en el caso de los polímeros convencionales, los polímeros con separación de fase no mostraron variaciones muy marcadas en sus espectros de FTIR y tampoco se pudo detectar una influencia de la concentración de PMMA en el jarabe en la forma de las señales de los espectros. En la figura 5.4 se presentan los correspondientes espectros de FTIR de estos polímeros con separación de fases que contienen jarabe al 20% de PMMA. En estos espectros se observan algunas diferencias con respecto a lo encontrado en los espectros de los polímeros convencionales.

Los picos a 3550 y 3400 cm^{-1} si son distinguibles y la forma de la banda ancha es muy similar a la que se observó en el espectro del PTEGDMA. Esta banda aumenta de intensidad conforme aumenta el contenido de TEGDMA en la formulación del polímero, pero este aumento en intensidad no es tan simple como el observado para los polímeros convencionales, cuyo aumento es más sostenido a lo largo del intervalo de concentraciones del monómero. Para estos polímeros con separación de fase, a bajas concentraciones de TEGDMA, esta banda alrededor de los 3550 cm^{-1} se incrementa al aumentar la cantidad del monómero, este aumento es consistente hasta la concentración del 35%. Después de este valor, la intensidad de la banda disminuye un poco al incrementarse el contenido del monómero. Este ligero descenso termina en el valor del 50% de contenido de TEGDMA y posteriormente, la intensidad de la banda vuelve a crecer con el aumento de la cantidad de dicho monómero. El incremento de la banda se frena en el valor del 70% de TEGDMA, pero no se ve una disminución al elevar la concentración del monómero. Finalmente, la banda continua creciendo conforme aumenta el contenido del monómero, hasta el final del intervalo de concentraciones que es al 100% de TEGDMA. Esta variación en la intensidad de la banda a 3550 cm^{-1} se observa de igual manera para la banda ancha cercana a los 3000 cm^{-1} , y los picos a 1740 , 1640 , 1440 y 1380 cm^{-1} . Lo anterior se explica por la formación de microdominios, producto del fenómeno de separación de fases, que alcanza su máximo nivel de separación a la concentración del 35% de TEGDMA. Después de experimentar esta máxima separación de fases, los polímeros comienzan a sufrir una inversión de fases, la cual comienza aproximadamente a la concentración del 50% y termina en el valor del 70% de contenido del monómero. Estos argumentos se apoyan en los resultados ya expuestos de dilatometría de volumen y de microscopía electrónica de barrido.

La diferencia más notable e interesante que presentan los espectros de los polímeros con separación de fases con respecto a los espectros de los polímeros convencionales, es la presencia del pico a 1640 cm^{-1} que es la vibración del enlace $C=C$. En algunos espectros de los polímeros convencionales es posible observar esta señal, pero no es muy intensa y su aparición se debe a la cantidad de monómero residual que contienen los polímeros. Para el caso de los polímeros con separación de fase, esta señal a 1640 cm^{-1} es de mayor intensidad y se debe a los segundos dobles enlaces del TEGDMA que no reaccionaron debido a la alta velocidad de la síntesis. Una hipótesis que puede explicar esto es que cuando se lleva a cabo una polimerización por medio de una reacción convencional, la cinética permite que reaccionen la mayor parte de los enlaces $C=C$ que existen, tanto en el MMA como en el TEGDMA generándose de éste modo un material entrecruzado o reticulado. Cuando se realiza la reacción de síntesis empleando el método de separación de fases, la cinética es tan rápida que sólo logran reaccionar los enlaces $C=C$ del MMA y uno de ellos de la molécula del TEGDMA, quedando sin reaccionar una gran parte de los segundos enlaces $C=C$. Como consecuencia de esto se obtiene un polímero con menor grado de reticulación y con dobles enlaces remanentes que pueden reaccionar posteriormente. Otros resultados experimentales que dan apoyo a esta hipótesis, son los encontrados en la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y en las pruebas mecánicas que se discutirán en los siguientes capítulos. En estos resultados se detectó nuevamente la presencia de un enlace $C=C$.

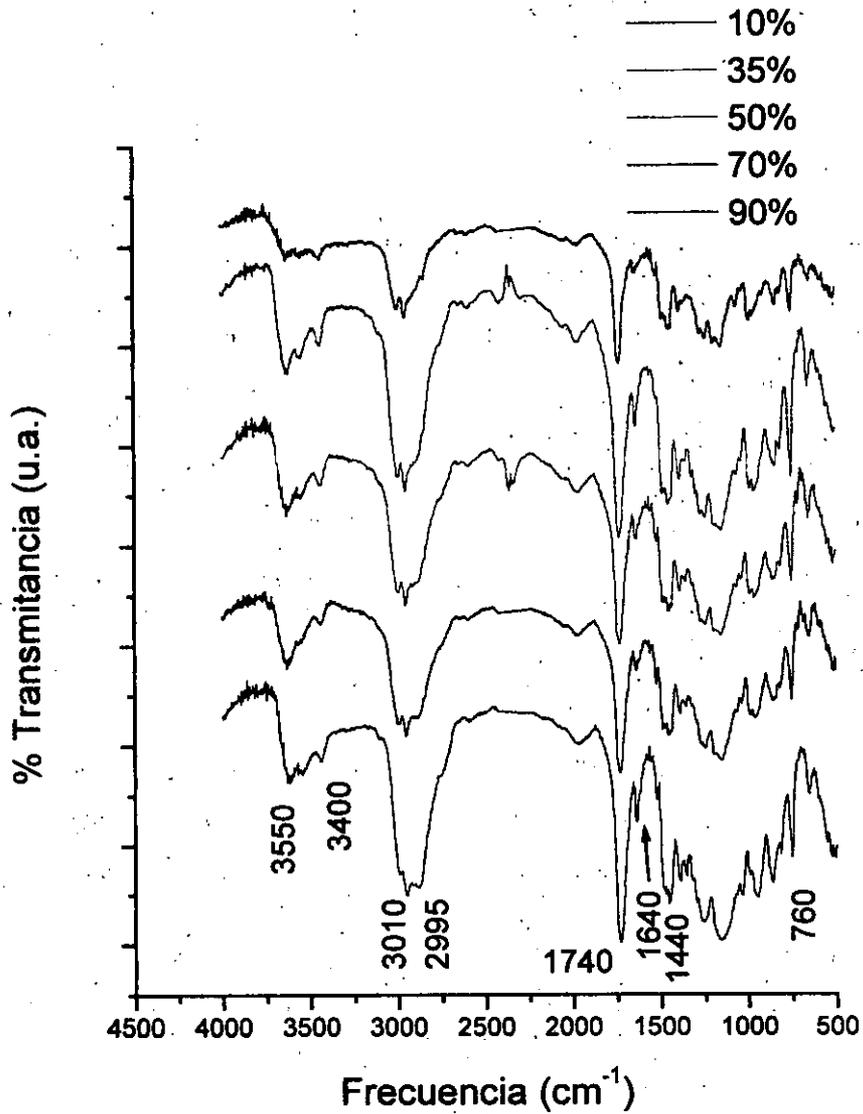


Fig. 5.4 Espectros de FTIR de los polímeros con separación de fases conteniendo jarabe al 20% de PMMA y con contenidos de TEGDMA que se especifican en la figura. El contenido de TEGDMA va aumentando conforme los espectros se sitúan hacia la parte inferior de la gráfica.

Una diferencia más que se detectó en estos espectros de polímeros con separación de fases, es la aparición de un pico fino a los 760 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C-O. Esta señal, nuevamente es de muy poca intensidad para el caso de los polímeros convencionales y en los espectros de los polímeros con separación de fases, el pico es de mayor intensidad y no sólo eso su intensidad se incrementa con el contenido de TEGDMA.

Los resultados encontrados permiten suponer que para el caso de los polímeros convencionales se tienen cadenas poliméricas con una composición muy similar entre ellas, es decir, se tiene un copolímero que cuenta con unidades moleculares de ambos monómeros a lo largo de su longitud de cadena, aunque estos resultados no permiten dar mayores detalles de la estructura de la cadena, si el copolímero es de bloques alternado o al azar.

En el caso de los polímeros con separación de fases se tienen cadenas con diferente composición química, algunas de ellas son ricas en uno de los monómeros, llegando a tener una estructura molecular tal que se puede decir que son prácticamente homopoliméricas. Son estas cadenas poliméricas las que componen los microdominios o la matriz continua en el material, dependiendo de su concentración. Es posible que estas cadenas casi homopoliméricas, contengan una región, o regiones, de copolímero. Hay la hipótesis de que existen otras cadenas poliméricas que están compuestas por unidades moleculares de ambos monómeros, esta fracción copolimérica se encuentra principalmente en las interfaces de los microdominios y actúan como un compatibilizante para la estructura de los polímeros. Esta última suposición se basa en los resultados encontrados de DSC y pruebas mecánicas al comparar los polímeros con separación de fases y las mezclas físicas de cuya preparación se habló en el capítulo 1.

5.1.4 Estudio de las mezclas físicas.

De estas mezclas físicas también se obtuvo sus espectros de FTIR encontrándose que difieren de los espectros de los polímeros convencionales y se asemeja un poco a los espectros de los polímeros con separación de fases, sobre todo en la región entre los 1000 y 1500 cm^{-1} . El espectro que aparece en la figura 5.5 es de una mezcla física de PMMA y PTEGDMA con composición de 65 y 35 % en peso respectivamente. Al comparar el espectro de esta mezcla con los espectros de los homopolímeros se puede ver que presenta similitudes con ambos y que presenta señales propias características de cada homopolímero guardando una relación de sus intensidades con sus respectivas proporciones dentro de la mezcla; es decir, el espectro de esta mezcla es como si fuera la adición de los espectros de ambos polímeros con sus respectivas concentraciones. Nótese en la banda ancha alrededor de los 3550 cm^{-1} , que es observada en el espectro del PTEGDMA y no así en el espectro del PMMA, que tiene casi la misma intensidad que posee la banda ancha alrededor de los 3000 cm^{-1} . Este hecho difiere con lo encontrado en los espectros para ambos tipos de polímeros.

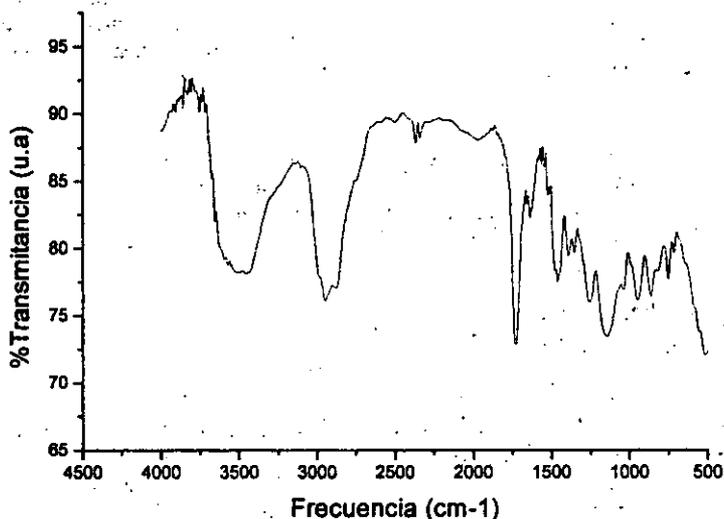


Fig. 5.5 Espectro de FTIR de la mezcla física de polímeros PMMA- PTEGDMA en proporciones de 65 y 35 % en peso respectivamente.

5.2 Análisis de los polímeros a través de FT-Raman.

Para estudiar todos los polímeros que se sintetizaron en esta investigación utilizando el equipo de Raman con transformada de Fourier, se emplearon los mismos polvos finos obtenidos para el análisis de FTIR. El polímero pulverizado se coloca en el portamuestras del equipo, que es un tubo capilar de vidrio con dimensiones de 3 mm de diámetro y 80 mm de largo. El polvo se empaca lo mejor posible dentro del tubo y se comienza el análisis. Las condiciones empleadas en el equipo fueron: Una potencia de 1.2 wats en el láser y se barrió la muestra 100 veces para obtener el espectro con una ganancia de 32.

5.2.1 Estudio de los homopolímeros.

Siguiendo el mismo mecanismo que en el estudio hecho por FTIR para todos los polímeros, se iniciaron las pruebas empleando Raman, analizando los respectivos homopolímeros de los monómeros que componen el sistema acrílico. Nuevamente, el propósito de analizar estos homopolímeros es para tener una referencia que se pueda utilizar al momento de interpretar los espectros de los polímeros convencionales y de separación de fases.

El espectro de Raman para PMMA se muestra en la figura 5.6. Este espectro es muy similar al encontrado para este polímero en la literatura²⁻⁴. En el espectro se destacan los picos a 3050, 2950 y 2850 cm^{-1} que corresponden a la unión C-H, a 1440 cm^{-1} que se debe a la vibración de los grupos CH_3 - y CH_2 -. A 1740 cm^{-1} que es la señal del C=O. A 1150 y 810 cm^{-1} que se deben a la vibración del C-O-C.

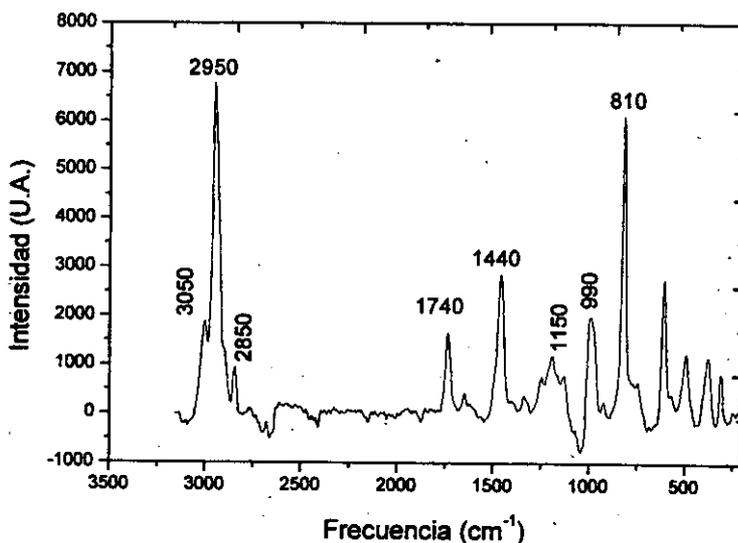


Fig. 5.6 Espectro de FT-Raman del PMMA en donde se muestran sus principales señales.

El espectro de Raman para el PTEGDMA que se obtuvo en esta investigación aparece en la figura 5.7 y en él se destacan las señales a 2950 cm^{-1} del enlace C-H, a 1440 cm^{-1} de los grupos CH_2 - y CH_3 -. Los picos a 1640 cm^{-1} correspondiente al doble enlace C=C y los picos a 1150 y 810 cm^{-1} del enlace C-O-C. Es de notarse las diferencias entre los espectros de ambos homopolímeros. Una de ellas es la presencia del pico a 1640 cm^{-1} , nuevamente vemos que esta señal es muy notoria en el espectro del PTEGDMA y es casi nula para el espectro del PMMA. Esta diferencia es muy congruente con lo observado en FTIR, pero se tienen otras diferencias que aparentemente contrastan con estos mismos resultados. El pico alrededor de los 2950 cm^{-1} , para el caso del PMMA es más esbelto e intenso y ofrece dos pequeñas señales más a 3050 y 2850 cm^{-1} . En el espectro del PTEGDMA, éste pico a 2950 cm^{-1} es más ancho y presenta una señal más sobre su lado izquierdo a 2850 cm^{-1} . Estas señales a 3050 y 2850 cm^{-1} son debidas a enlaces C-H y CH_2 -, respectivamente. La señal a 2850 cm^{-1} es de mayor tamaño en el PTEGDMA, ya que este polímero contiene más grupos metileno que el PMMA. La señal a 3050 cm^{-1} sólo es visible en el espectro del PMMA y esto se debe a que en el caso del PTEGDMA el pico alrededor de los 2950 cm^{-1} es más ancho y llega a contener a esta primera señal. El pico de PTEGDMA es más ancho y contiene mayor área de integración lo cual es congruente con la estructura del polímero, ya que tiene un mayor número de enlaces C-H y grupos CH_2 -, la anchura del pico también puede ser la consecuencia de una mayor interacción de tipo Van der Waals entre estos grupos, similar al ensanchamiento de bandas que se presenta en los grupos -OH de alcoholes en FTIR, claro está, con sus debidas proporciones y con la diferencia de que la interacción en este último grupo es de formación de puentes de hidrógeno.

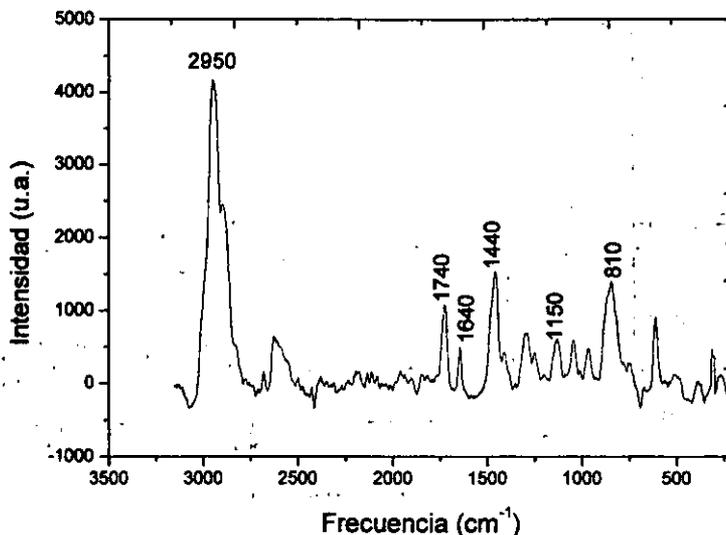


Fig. 5.7 Espectro de FT-Raman del PTEGDMA en donde se muestran sus principales señales.

Otra diferencia de las más contrastantes, es el pico a 810 cm^{-1} , que para el caso del espectro del PMMA es muy delgado y de mucha altura y para el caso del espectro del PTEGDMA, este pico es más corto pero de mayor anchura. Los grupos C-O-C por los que aparece esta señal; son más abundantes en el caso del PTEGDMA, y la facilidad de interacción es diferente de polímero a polímero. Siguiendo con un argumento similar al establecido para el pico a 2950 cm^{-1} , la señal a 810 cm^{-1} en el espectro del PTEGDMA tiene mayor área de integración y los grupos C-O-C en este polímero forman parte de una cadena, lo cual les permite tener una mayor interacción que la que se puede presentar para el caso del PMMA, donde estos mismos grupos además de ser menores en número, están más aislados, ya que se sitúan lateralmente en la cadena. Lo anterior se vuelve a presentar para el pico a 1150 cm^{-1} , el cual es más ancho en el espectro del PTEGDMA y más esbelto y alto para el espectro del PMMA. Esta señal a 1150 cm^{-1} que también se debe a los enlaces C-O-C.

Estas diferencias entre los espectros de Raman para los polímeros PMMA y PTEGDMA, relacionadas con diferencias en sus respectivas estructuras moleculares, sirvieron de base para el análisis de los espectros de los polímeros convencionales y de separación de fases.

5.2.2 Estudio de los polímeros sintetizados por el método convencional.

En el análisis de los polímeros convencionales se continuaron obteniendo resultados congruentes con los registrados por infrarrojo. Nuevamente no fue posible detectar alguna influencia de la concentración de PMMA en el jarabe sobre la forma de los espectros de Raman. Las señales más importantes que se encontraron en estos polímeros convencionales fueron las mismas que se han venido mencionando. El pico más intenso del espectro es el que está alrededor de los 2950 cm^{-1} , y presenta las señales pequeñas a 3050 y 2850 cm^{-1} a bajos contenidos de TEGDMA. Al ir incrementándose la concentración de este monómero, estas señales se van modificando hasta quedar contenidas en una banda más ancha a altos contenidos de TEGDMA. Este hecho era de esperarse después de analizar los espectros de los homopolímeros por separado, pero al analizar la secuencia de aumento en la concentración de TEGDMA en la mezcla de polimerización, queda más claro aún el ensanchamiento de este pico, reforzando lo establecido anteriormente. Asimismo, es posible observar un incremento en la intensidad del pico conforme aumenta la concentración de TEGDMA. Este hecho también nos permite suponer que hay un aumento consistente en la adición de unidades moleculares de éste monómero a las cadenas de copolímero. Esta misma tendencia de incremento en la intensidad también se aprecia en la señal a 1440 cm^{-1} , reforzando aún más esta idea.

Uno de los cambios más drásticos que se puede apreciar en los espectros de Raman para estos polímeros convencionales, está en las señales a 1150 y 810 cm^{-1} . Estas señales modifican su forma e intensidad conforme aumenta el contenido de TEGDMA. Para el caso de la señal a 1150 cm^{-1} , su intensidad crece consistentemente con dicho aumento y para el caso de la señal a 810 cm^{-1} , su forma pasa a ser de un pico intenso y delgado a bajos contenidos de TEGDMA, hasta ser un pico muy ancho y de menos intensidad a altos contenidos del monómero. Otro hecho interesante que salta a la vista de inmediato, es ver que esta señal se ensancha únicamente hacia su lado izquierdo, hacia frecuencias mayores, y que en realidad se está formando una señal con dos picos bien definidos, lo cual puede ser el indicio de un cambio en número entre dos diferentes tipos de grupos C-O-C. En el MMA los grupos C-O-C están presentes sólo en el grupo funcional del éster (ver capítulo 1), mientras que en el TEGDMA, se presentan estos grupos tanto en los grupos funcionales éster, como en las cadenas del trietilenglicol que contienen grupos éteres. Estos grupos C-O-C de los éteres absorben a frecuencias ligeramente mayores ocasionando el ensanchamiento de la banda. En el espectro del PTEGDMA puro no se aprecia una banda con dos picos y esto se debe a que hay el mismo número de grupos C-O-C de éster que de éter, lo que produce una señal homogénea. Para el caso del copolímero, ya no se tiene un equilibrio en el número de grupos debidos a éster y a éter, ya que por cada molécula de MMA que ingrese a la cadena copolimérica habrá un grupo C-O-C de éster más y la relación de abundancia entre unidades de MMA y TEGDMA provoca que el pico a 810 cm^{-1} se divida. Además, el factor de interacción de cada tipo de grupo puede estar contribuyendo a la división del pico, y como ya se ha mencionado, la interacción de cada uno de estos grupos es diferente debido a su naturaleza química y a su estereoquímica.

En la figura 5.8 se muestran los espectros de Raman correspondientes a estos polímeros convencionales. Al no haber un efecto de la concentración del jarabe sobre la forma de los espectros, se seleccionó una vez más los espectros de los polímeros con jarabe al 20%, por las razones ya mencionadas.

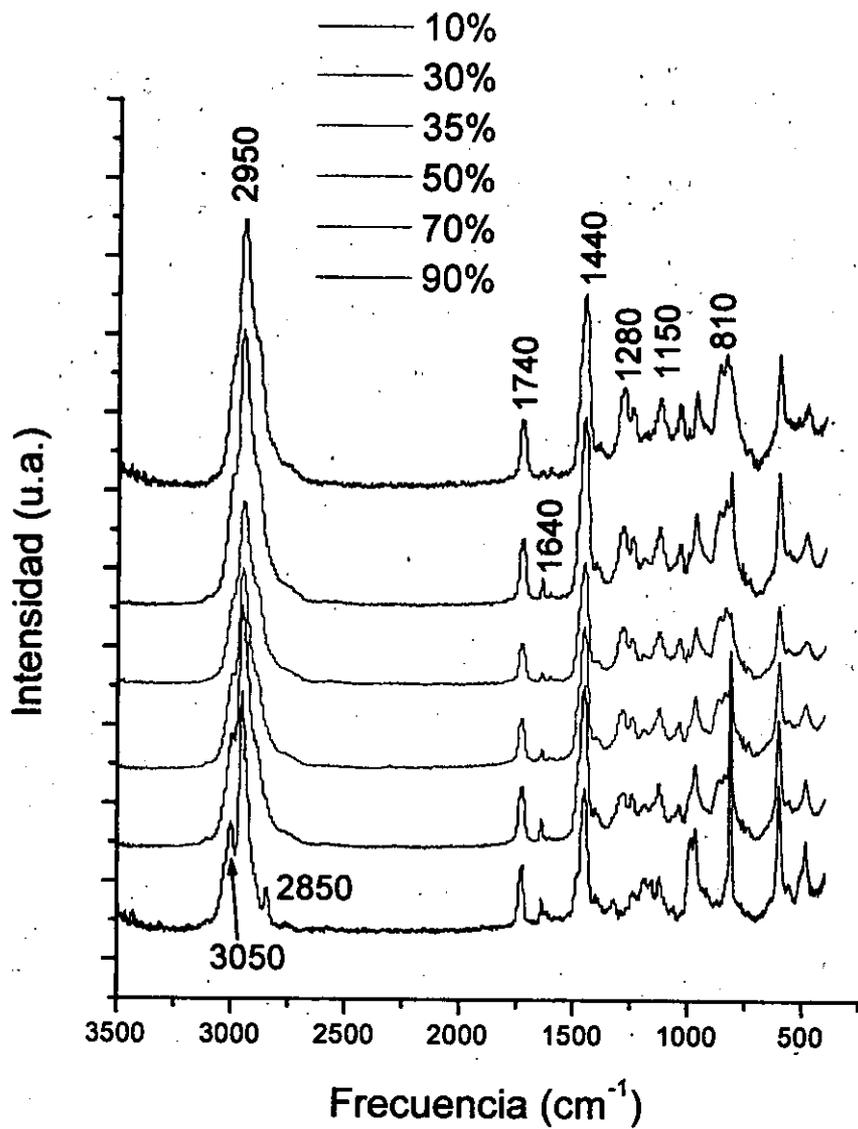


Fig. 5.8 Espectros de Raman para los polímeros convencionales conteniendo jarabe al 20% de PMMA y con diferentes concentraciones de TEGDMA, la cual va aumentando conforme los espectros se sitúan más arriba en la gráfica.

5.2.3 Estudio de los polímeros sintetizados por el método de separación de fases.

Los espectros de FT-Raman para los polímeros con separación de fases, mostraron diferencias más notorias al compararlos con los espectros de los polímeros convencionales, que las encontradas en los resultados de FTIR, y estas diferencias se pueden relacionar más con su estructura molecular.

Para los polímeros con separación de fases, se encontró que el pico a los 2950 cm^{-1} es también el más intenso de todo el espectro. Las señales pequeñas a 3050 y 2850 cm^{-1} nuevamente aparecen con claridad a bajos contenidos de TEGDMA y al ir aumentando el contenido de éste monómero, estas señales se van adicionando al pico de 2950 cm^{-1} para producir una banda más ancha. La intensidad de esta banda aumenta al aumentar el contenido de TEGDMA, pero no lo hace tan consistentemente como se observó para el caso de los polímeros convencionales. A bajos contenidos de TEGDMA, ésta banda se incrementa al aumentar la cantidad de TEGDMA, el aumento continúa hasta el contenido del 35%. Después, la intensidad de la banda se mantiene a pesar del incremento del contenido del monómero, hasta el valor del 50% y posteriormente, la intensidad de la banda vuelve a crecer con el aumento de la cantidad del monómero. Este resultado es similar a lo observado en FTIR para estos polímeros.

Otra diferencia notoria es el pico a 1740 cm^{-1} , que es más intenso para los polímeros con separación de fase que para los polímeros convencionales. La intensidad de este pico también cambia en función de la concentración de TEGDMA de manera similar a lo antes descrito para el pico a 2950 cm^{-1} .

Los picos a 1150 y 810 cm^{-1} también muestran variaciones. La señal a 1150 al inicio a bajos contenidos de TEGDMA es una señal pequeña y poco definida, al incrementarse la concentración del monómero esta señal crece y se hace más definida. Por su parte, la señal a 810 cm^{-1} , nuevamente es muy fina y de mucha intensidad a bajos valores de contenido de TEGDMA. Al incrementarse la cantidad de monómero en la mezcla, el pico se hace más ancho, y una vez más, éste ensanchamiento sólo ocurre hacia valores mayores de frecuencia, como ya se había expuesto para los polímeros convencionales, pero la diferencia es que ahora en los polímeros con separación de fase no se presenta una división del pico, y su forma es muy similar a la observada para esta misma banda, en el espectro del PTEGDMA puro. Este hecho se debe a que ya no hay un predominio de las cadenas de copolímero, sino en esta ocasión existe la presencia de microdominios ricos en PMMA o PTEGDMA y cuya abundancia depende de la región de composición en la que se encuentre el polímero.

La diferencia más notable que se encontró entre los espectros de los polímeros convencionales y los espectros de los polímeros con separación de fases, fue la señal encontrada a 1640 cm^{-1} , que corresponde a la unión $\text{C}=\text{C}$. Para el caso de los polímeros convencionales esta señal es prácticamente nula, pero para los polímeros con fases la señal es muy clara y aumenta su intensidad conforme aumenta el contenido de TEGDMA en la mezcla. Este resultado corrobora lo registrado por FTIR para este mismo enlace y apoya al argumento de que en este tipo de reacción rápida, los segundos dobles enlaces del TEGDMA no logran reaccionar por completo.

Todas estas diferencias encontradas entre los espectros de ambos tipos de polímeros permiten sustentar la hipótesis de que en los polímeros con separación de fases, realmente existen microdominios de composición química. La figura 5.9 presenta los espectros de los polímeros con separación de fases que contienen jarabe al 20% de PMMA. En esta figura se pueden encontrar las diferencias ya señaladas.

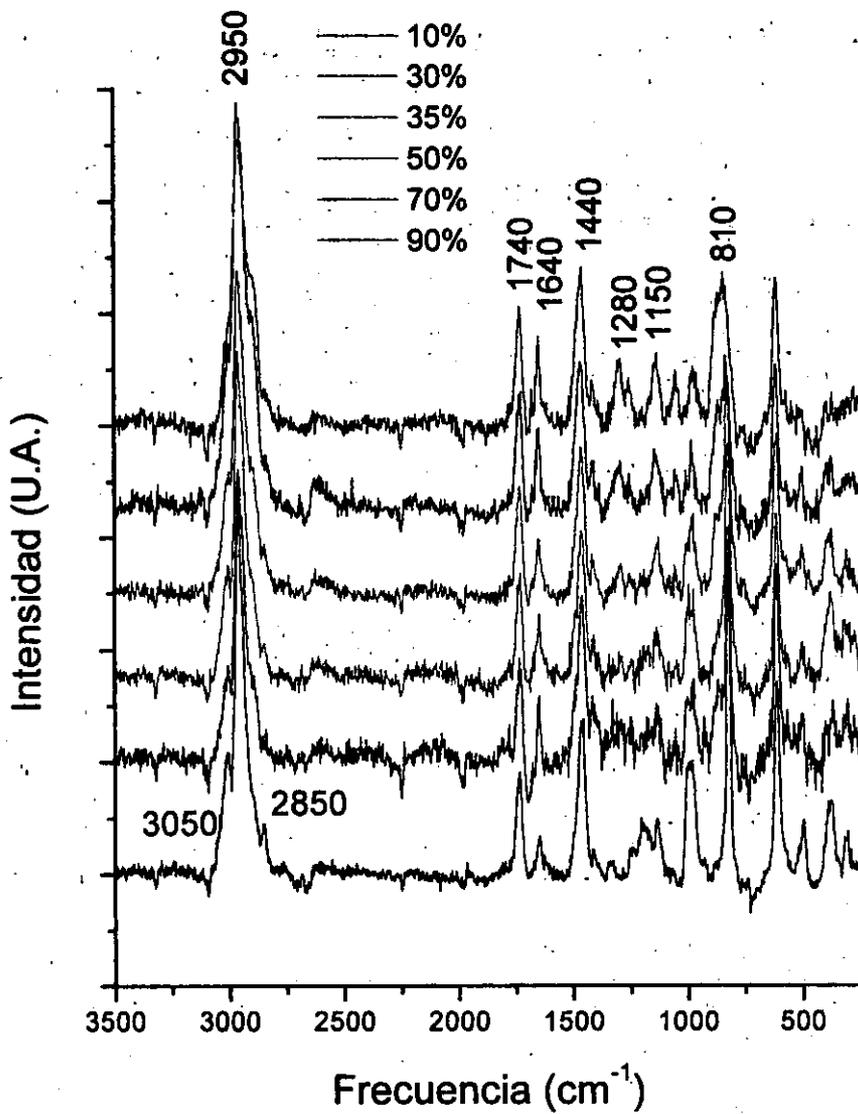


Fig. 5.9 Espectros de Raman para los polímeros con separación de fases conteniendo jarabe al 20% de PMMA y con diferentes concentraciones de TEGDMA, la cual va aumentando conforme los espectros se sitúan más arriba en la gráfica.

5.2.4 Estudio de las mezclas físicas.

En adición al análisis de los polímeros convencionales y con separación de fases. Se analizaron muestras de mezclas físicas de polímeros PMMA-PTEGDMA para comparar sus resultados con los obtenidos para ambos tipos de polímeros. En la figura 5.10 se muestra un espectro de FT-Raman para una mezcla de composición de 65% en peso de PMMA y 35% en peso de PTEGDMA.

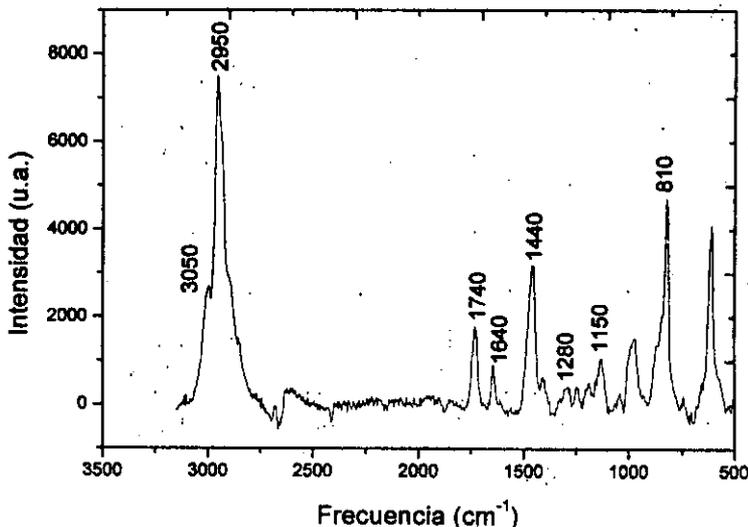


Fig. 5.10 Espectro de FT-Raman de la mezcla física de polímeros PMMA- PTEGDMA en proporciones de 65 y 35 % en peso respectivamente.

El espectro de la figura 5.10 tiene mayor similitud con los espectros de los polímeros con separación de fases que con los polímeros convencionales, aunque hay algunas diferencias en algunas señales. La señal a 1640 cm^{-1} es más pequeña en el espectro de la muestra que la observada en los polímeros con separación de fases, debido tal vez a que es mucho menor el número de dobles enlaces en el PTEGDMA que están sin reaccionar y la señal se produzca más por la presencia de monómero residual, sobre todo de MMA, ya que esta señal disminuye al aumentar la cantidad de PTEGDMA en la mezcla. Este resultado también fue observado en los espectros de FTIR. Las señales a 1280 cm^{-1} fueron más notorias en los polímeros convencionales a altos contenidos de TEGDMA y en la mezcla aparece visiblemente aún a bajos porcentajes de PTEGDMA y por su parte, la señal a 810 cm^{-1} es muy delgada e intensa como se observó en el espectro de Raman del PMMA puro, pero presenta un ensanchamiento como el que se observa en los espectros de los polímeros con separación de fases. Estas diferencias en las señales son más argumentos que nos hacen suponer que en los polímeros con separación de fases realmente existen microdominios de PMMA y PTEGDMA coexistiendo tal vez con una fracción de copolímero que sirve como un compatibilizador.

5.3 Caracterización de los polímeros con fases empleando micro-Raman.

Debido a que la técnica convencional de Raman analiza un volumen de muestra relativamente grande, con lo que se logra tener la composición global de una muestra de material y no es posible hacer un análisis de una región más localizada en el volumen de la muestra, se decidió probar con una técnica que realiza un análisis más puntual en el material. En la técnica de micro-Raman se puede condensar el haz del láser hasta llegar a tener una micra de diámetro como mínimo, lo que permite hacer el análisis más local de la muestra y con ello, observar gradientes de composición ó microdominios en el interior de una muestra.

El equipo de micro-Raman es un sistema LabRam Dilor de procedencia francesa y cuenta con un láser de He-Ne de 1 mW con longitud de onda de 632.8 nm. El micro-Raman tiene adaptado un microscopio óptico marca Olimpus BX40. En los análisis de las muestras de polímeros con fases se empleo la rejilla de 1800 r/nm, un tiempo de análisis de 60 s con una ganancia de 32. En el microscopio óptico se empleo el objetivo de X100 para tener un diámetro en el láser de 1 μ m.

Con base en lo anterior, se analizaron muestras de polímeros con separación de fases para determinar si existen diferencias en la composición química entre las partículas y la matriz continua que se observaron por medio de las microscopías óptica y electrónica de barrido.

Para esto, se llevaron a cabo reacciones de polimerización bajo el microscopio óptico con que cuenta el equipo de micro-Raman, empleando las mismas condiciones descritas en el capítulo I de las reacciones hechas bajo el microscopio óptico. La polimerización se llevó a cabo empleando una capa muy delgada de mezcla de reacción. Para este análisis, se utilizaron dos composiciones, ambas con jarabe al 20%; una de las composiciones fue de 65% de jarabe y 35% de TEGDMA y la segunda, fue de 30% jarabe y 70% de TEGDMA.

Se observó nuevamente que la mezcla de reacción que originalmente era transparente, comienza a tener un grado de turbidez que se incrementa conforme avanza la reacción, después se forman las regiones blancas en el interior de una matriz continua transparente. Se analizaron los polímeros con el micro-Raman al final de la reacción y se observó que, para la muestra con 35% de TEGDMA, las regiones blancas corresponden a dominios de PTEGDMA y la matriz continua transparente está compuesta de PMMA. Los resultados de este análisis se pueden ver en la figura 5.11.

Por su parte, en la muestra con 70% de TEGDMA, los análisis mostraron que las partículas blancas dispersas son dominios de PMMA y la matriz transparente está formada por PTEGDMA.

Asimismo, se realizaron análisis con el micro-Raman a muestra de los polímeros con fases que fueron observadas por medio del microscopio electrónico de barrido y se encontraron resultados similares a los arriba descritos.

Con la ayuda de esta técnica de análisis se pudo demostrar que efectivamente existen dominios de diferente composición química dentro del volumen de los polímeros con fases y se pudo verificar que el monómero más reactivo es el TEGDMA.

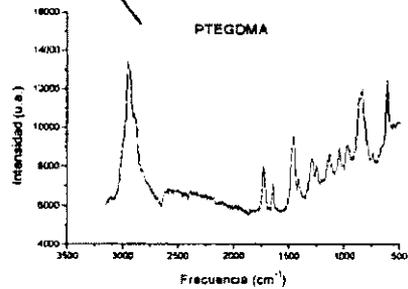
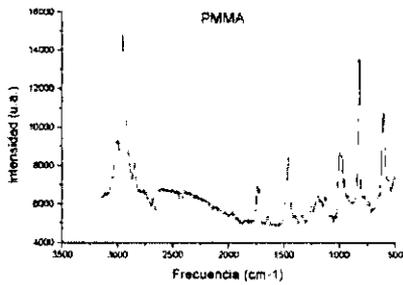


Fig. 5.11 Fotografía de un polímero con fases con composición de 65% de jarabe al 20% de PMMA y 35% de TEGDMA. En la fotografía se puede ver una región de color blanco que está inmersa en una matriz continua transparente. Los resultados de micro-Raman se muestran en la figura y se indican los sitios en la muestra que fueron seleccionados para llevar a cabo los análisis.

Referencias.

1. "The complete guide to FT-IR Accesories and software", Documento editado por Nicolet Spectra-Tech, (1990), pp 13-2 a 13-8.
2. R.A. Nyquist and Ronald Kagel, "The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Organic Compounds", Vol. 1 a 3, Ed. Academic Press, Inc. (1997).
3. Frank S. Parker. "Applications of Infrared, Raman and Resonance Raman Spectroscopy in Biochemistry", Ed. Plenum Press, New York College, (1981).
4. B. Schrader, Angew. Chem. Vol. 12, No. 882, (1973).
5. S. Jiménez Sandoval. "Micro-Raman spectroscopy: A powerful technique for material research", Microelectronics Journal, No. 31, (2000), pp 419-427.

Capítulo 6

Estudio del comportamiento térmico de los polímeros.

Con el objeto de identificar con más profundidad las fases presentes y de conocer la historia térmica de los polímeros sintetizados por ambos métodos, se realizó un estudio que involucró análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétricos (TGA)^{1,3}. Con estos análisis se pretendió detectar variaciones en la temperatura de transición vítrea (Tg) en función de la composición química, observar e identificar las transiciones presentes en los homopolímeros de los correspondientes monómeros que componen el sistema acrílico por separado para posteriormente, compararlos y relacionarlos con las transiciones presentes en los polímeros obtenidos tanto por el método convencional como por el método de separación de fases. Este estudio del comportamiento térmico de los polímeros permitió además detectar algunos fenómenos térmicos no esperados que brindan información adicional sobre la estructura molecular y la química de síntesis. Esta información nos ayuda a entender más a fondo las propiedades mecánicas finales de ambos tipos de polímeros.

El estudio por DSC y TGA se realizó empleando un calorímetro Du Pont modelo 1600 con atmósfera de aire y utilizando portamuestras de aluminio. Todas las muestras fueron analizadas en un intervalo de temperaturas de 25 a 550° C, con una velocidad de calentamiento de 3° C por minuto y utilizando alúmina (Al₂O₃) como material de referencia. En todos los análisis de cada una de las muestras se empleó una cantidad de 30 mg, y en todos los espectros obtenidos fue normalizado el flujo de calor con esa cantidad de muestra. Cada muestra se analizó tres veces para ver si los resultados eran reproducibles.

6.1 Preparación de muestras.

Para llevar a cabo estos análisis térmicos, en la preparación de las muestras de estos polímeros se utilizó el mismo procedimiento de molienda empleado para la preparación de muestras de FTIR. Se tomó un fragmento de alguno de los polímeros sintetizado en un tubo de ensaye y se sumergió en nitrógeno líquido por un minuto para volver frágil el material y de este modo se pudo moler con facilidad en un mortero de ágata. En ocasiones fue necesario agregar unas cuantas gotas más de nitrógeno durante el proceso de molienda para evitar que el polímero se calentara y se volviera más viscoso. La molienda se finalizó cuando se obtuvo un polvo fino del polímero. Este polvo fue tamizado con una malla de 240 hilos por pulgada cuadrada y fue pesado en un portamuestras de aluminio para contener los 30 mg de muestra. Se tuvo un especial cuidado en el empaquetado del polvo en el interior del portamuestras, tratando siempre de que estuviese lo mejor compactado posible. Esta operación se realizó con todos los polímeros obtenidos.

Las muestras pulverizadas finamente permiten un mejor empaquetado del material y con ello, una mejor transmisión de calor desde el calorímetro a la muestra, lo que producirá señales más definidas de las transiciones térmicas que sufran los polímeros.

6.2 Estudio de los homopolímeros.

En la primera etapa de este estudio se analizaron los homopolímeros que componen a nuestro sistema polimérico, el polimetil metacrilato (PMMA) y el politrietilenglicol dimetacrilato (PTEGDMA). La figura 6.1 muestra los termogramas de DSC y TGA para el PMMA, en él se observan las transiciones más importantes para este polímero como son: La temperatura de transición vítrea (T_g) a 110°C . Algunas referencias^{4,5} establecen este valor de la T_g a 105°C y algunas otras lo reportan dentro de un intervalo de temperaturas desde 85 a 110°C .

La temperatura de cristalización que inicia a los 221°C y que termina a los 275°C . Esta temperatura de cristalización se reporta en la literatura con un valor de inicio desde los 200 a los 215°C .

La temperatura de inicio de la degradación del polímero alrededor de los 315°C , que coincide con los valores reportados en las referencias⁶ que citan un intervalo de inicio desde los 313 a los 320°C . En esta temperatura se inicia la degradación con la producción de CO_2 que finaliza a los 360°C . Un análisis realizado por cromatografía de gases a los productos generados por este calentamiento del PMMA, reveló la presencia de este gas. La degradación del PMMA continua con la fragmentación secuencial de las cadenas hasta su finalización a una temperatura cercana a los 390°C que corresponde a la destrucción total de las cadenas de PMMA.

El termograma del polimetil metacrilato, al igual que todos los demás obtenidos de estos materiales, mostró una banda ancha producto de una transición endotérmica a 70°C debida a la evaporación del monómero residual. La intensidad de esta banda hace que el resto de las transiciones se vean pequeñas y más difíciles de analizar. Por ello es que se decidió eliminar esta banda de poca importancia y de este modo tener un termograma más claro y amplificado para el resto de las señales.

El termograma del análisis termogravimétrico para el PMMA es muy simple y confirma las transiciones observadas por DSC. Se observan dos grandes pérdidas de masa una alrededor de los 70°C debida a la evaporación del monómero residual y otro más a los 315°C que es la temperatura de inicio de la degradación térmica del PMMA. Un esquema de la degradación de este polímero¹ nos muestra el mecanismo de fragmentación de las cadenas y posible eliminación de productos como CO_2 . Se puede observar en este termograma que no queda ninguna masa residual al final de la prueba, lo que es indicativo de que el polímero de PMMA se degrada por completo sin dejar residuos.

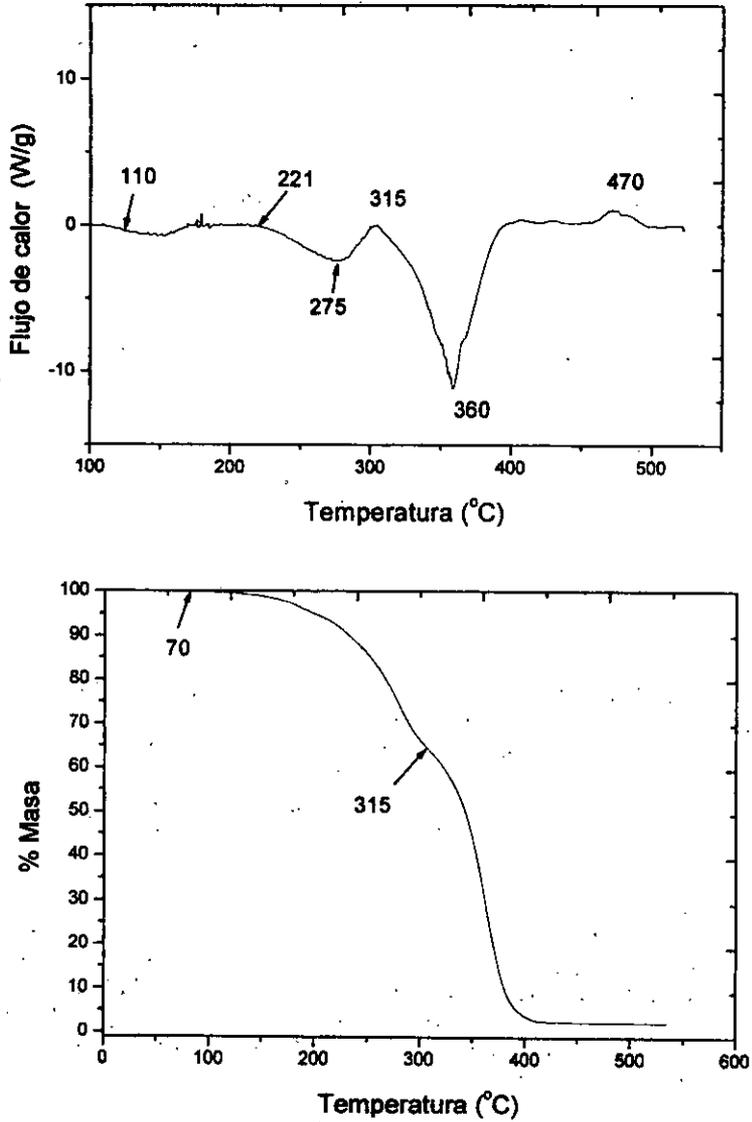
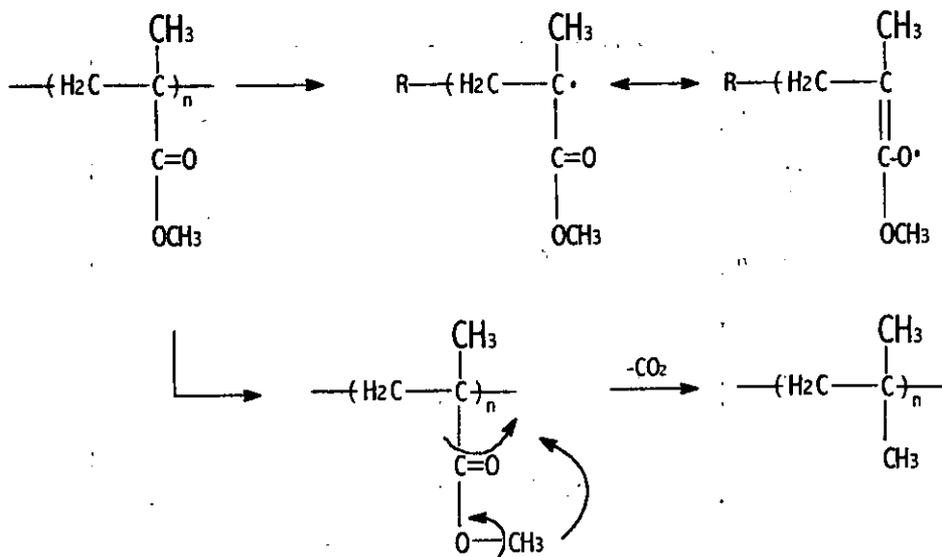


Fig. 6.1 Termogramas de DSC (arriba) y TGA (abajo) para el PMMA mostrando sus principales temperaturas de transición.



Para el caso del PTEGDMA se encontraron las siguientes transiciones que se muestran en los termogramas de la figura 6.2: La temperatura de transición vítrea a 176° C es visible pero esta muy cercana a otra transición que inicia a los 190° C. Se hicieron varios análisis para determinar con mayor precisión esta temperatura de transición vítrea, y se encontraron valores que van desde los 175 hasta los 178° C. Esta variedad de valores de la Tg es una consecuencia de los diferentes grados de reticulación que alcanzan los polímeros, hay que mencionar que la polimerización en masa no permite tener un control sobre esta variable.

La siguiente transición que se registra inicia a los 190° C y finaliza a los 245° C, que según el termograma de TGA hay una pérdida de masa que se debe a degradaciones de los enlaces C-O en la región de las cadenas de etilen glicol de la molécula. Esta transición esta compuesta por la mencionada degradación y una reacción más importante, que es la reacción de reticulación que se presenta alrededor de los 245° C, donde los segundos dobles enlaces remanentes de las moléculas de TEGDMA reaccionan para formar una red⁷. Este polímero de PTEGDMA se obtuvo mediante el método de separación de fases.

A los 320° C la degradación continua con la pérdida de CO₂ de los grupos C=O, según análisis de cromatografía de gases y posteriormente, la descomposición total de la molécula alcanza su máximo a los 390° C, terminando a los 420° C.

Al igual que la temperatura de transición vítrea puede variar dependiendo del grado de entrecruzamiento que tienen las cadenas del polímero, la degradación final también puede incrementarse a valores de temperatura mayores al aumentar este grado de reticulación.

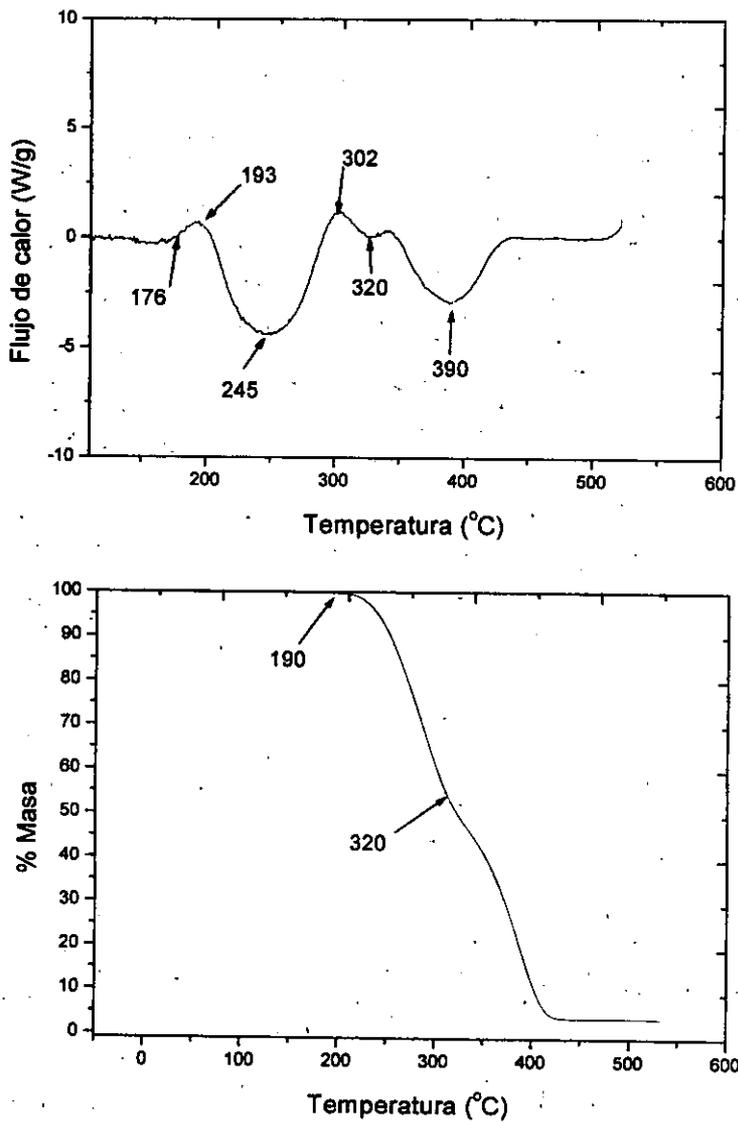


Fig. 6.2 Termogramas de DSC (arriba) y TGA (abajo) para el PTEGDMA mostrando sus principales temperaturas de transición.

Sobre este polímero de PTEGDMA no se encontró nada en la literatura sobre su comportamiento térmico que nos fuera útil para compararlo con los resultados aquí obtenidos. Por lo anterior, tampoco se tiene un esquema de la degradación de este polímero.

6.3 Estudio de los polímeros convencionales y de separación de fases.

Los resultados de los análisis térmicos, aportaron información sobre la estructura de los polímeros que complementa a la obtenida por las espectroscopías Infrarroja y Raman, estos análisis permitieron también, hacer una diferenciación más clara entre los polímeros sintetizados por ambos métodos. Los polímeros obtenidos por el método convencional muestran ciertas transiciones térmicas que son muy diferentes a las observadas en los polímeros sintetizados por el método de separación de fases. En los polímeros convencionales conteniendo jarabe al 10% de PMMA se encontró una banda exotérmica alrededor de los 230° C. Esta señal puede estar compuesta por dos transiciones térmicas, una de ellas la cristalización del PMMA, tanto de la cantidad puesta desde antes de la reacción de polimerización, como de las regiones de las cadenas de copolímero ricas en MMA. Esta fracción cristalina presente en los polímeros esta principalmente compuesta por la primera opción, es decir el PMMA puesto con anterioridad, ya que el copolímero tiende a reticularse, lo que hace difícil su cristalización. Un análisis con difracción de rayos X por polvos apoyó la teoría de la cristalización del PMMA y los resultados se presentan más adelante.

La otra de las transiciones que puede estar contribuyendo para esta banda es la descomposición parcial de las cadenas poliméricas, ya que se tiene los resultados de TGA para estos polímeros y estos muestran una pérdida de masa alrededor de los 230° C. Posterior a esta banda de los 230° C, se observa en los termogramas de estos polímeros convencionales con jarabe al 10%, una transición pequeña a los 370° C y otra más notoria a los 390° C que pueden ser el final de la degradación del copolímero. Si se observan dos transiciones por separado bien puede deberse a que el copolímero puede estar formado por bloques, uno de ellos muy pequeño o de poca abundancia y otro más de mayores proporciones o de mayor concentración; o bien, la transición pequeña puede deberse a la degradación de la fracción de PMMA puesta desde la formulación del polímero y la transición mayor se debe a la degradación final del copolímero. Existe una mayor inclinación por la segunda hipótesis, por la manera en que se prepararon los polímeros, pero la teoría de una cadena polimérica en bloques no puede ser descartada. En estos polímeros solamente se logró determinar una temperatura de transición vítrea para el copolímero y este resultado no da mucho soporte para ninguna de las dos hipótesis.

La figura 6.3 presenta algunos termogramas de DSC de los polímeros convencionales con jarabe al 10% de PMMA, donde se observan las mencionadas transiciones. La figura 6.4 muestra un termograma de TGA para un polímero convencional con composición de jarabe al 10% de PMMA y 35% de TEGDMA. Se seleccionó este termograma por que es uno de las que presentan con mayor claridad la pérdida de masa que sufre este tipo de polímeros.

Se puede observar en la figura 6.3 que la transición alrededor de los 390° C varía un poco, al principio el valor de la temperatura se incrementa conforme el contenido de TEGDMA aumenta hasta el contenido de 35% del monómero, después de esta concentración la temperatura de la transición decrece conforme el contenido de TEGDMA aumenta. Sin embargo la transición a los 370° C, se mantiene aparentemente a la misma temperatura en todo el intervalo de concentraciones, pero su altura relativa se modifica, aumentando conforme el contenido de TEGDMA aumenta hasta el valor del 50%. Después de esta composición, la transición decrece en altura conforme el contenido de TEGDMA sigue incrementándose.

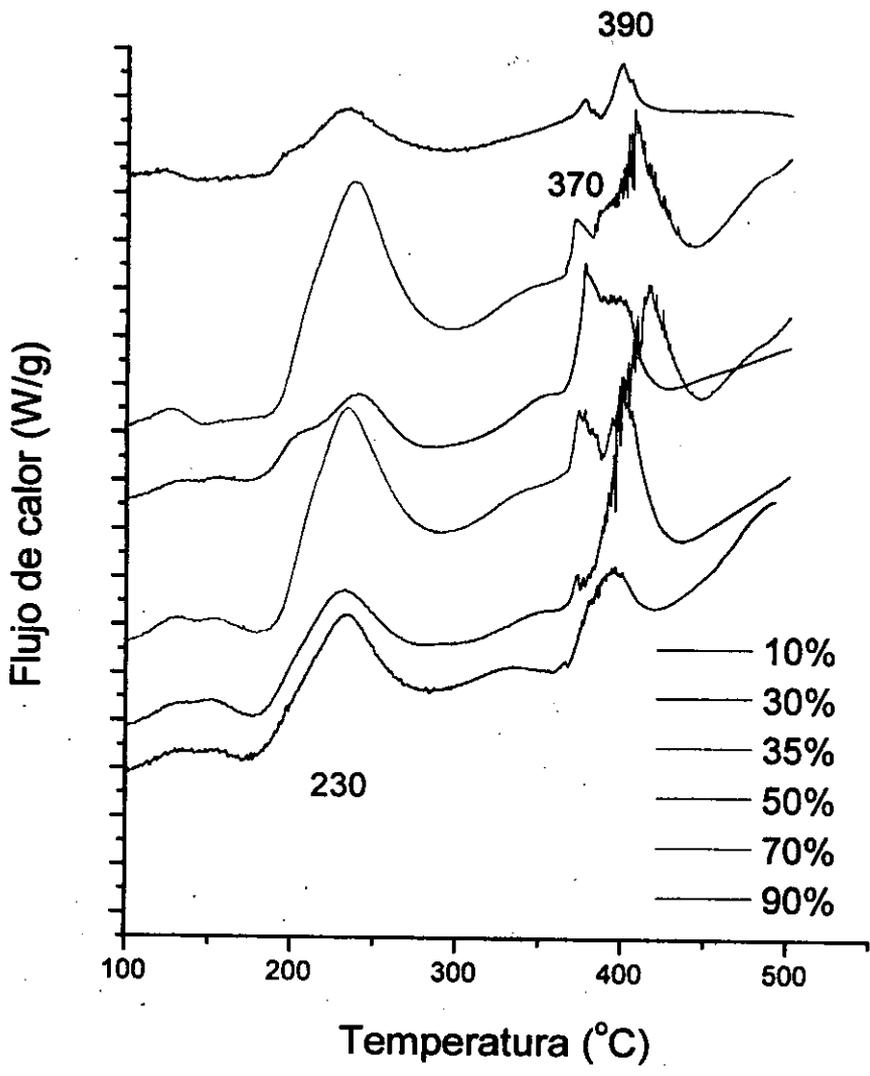


Fig. 6.3 Termogramas de DSC para los polímeros obtenidos por el método convencional con contenido de jarabe al 10% de PMMA y diferentes cantidades de TEGDMA. El contenido de éste monómero va aumentando en las cantidades indicadas de termograma a termograma cada vez que las líneas se sitúan más arriba de la página.

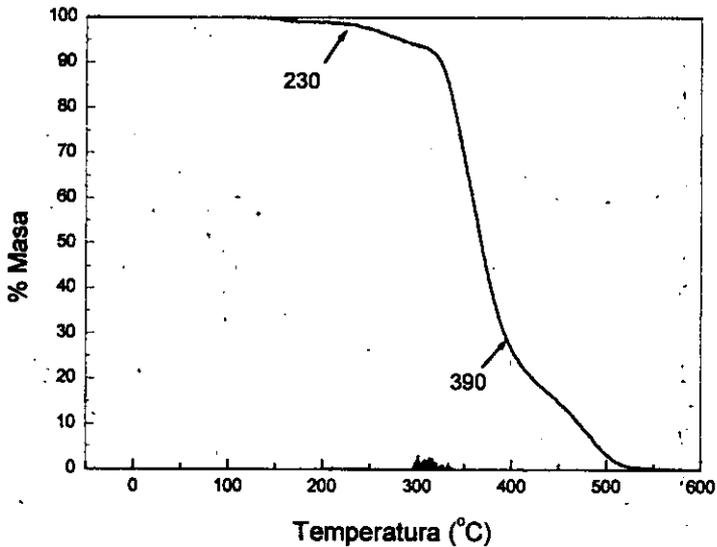


Fig. 6.4 Termograma de TGA para el polímero convencional con composición de jarabe al 10% de PMMA con contenido de TEGDMA al 35%.

La variación de la señal a los 390° C puede deberse a diferencias en la composición química de las cadenas ó a la distribución de las unidades monoméricas en su longitud, o bien, la variación puede deberse a diferencias en el grado de reticulación que hay en los polímeros. La señal a los 370° C no varía en su posición, ya que se debe a la degradación del PMMA puesto con anterioridad, su altura cambia porque su concentración relativa con respecto a la del copolímero cambia en la misma proporción.

Por su parte, la transición alrededor de los 230° C en la figura 6.3, no varía de posición en la escala de temperatura, pero su tamaño y anchura se modifica con la variación de composición química. Al aumentar el contenido de TEGDMA la altura de la banda se incrementa hasta el valor de 35%; posteriormente a esta concentración, la altura decae al continuar el incremento del monómero, pero después súbitamente se incrementa en el contenido al 70%. También se puede ver en algunos termogramas, que hay evidencia de que esta banda se compone de dos transiciones, como ya se ha mencionado.

Las anteriores variaciones se pueden explicar por el hecho de que esta banda está compuesta por dos transiciones cercanas. La degradación puede ser muy semejante, tanto para el PMMA como para el copolímero, esto hace que la banda no cambie de posición pero sí en altura conforme la composición de la mezcla de reacción cambia. Por otra parte, la transición debida a la cristalización si se modifica de composición en composición y esto hace que se separen ambas transiciones térmicas, lo que produce que la banda se haga más ancha, de hecho se ve en los termogramas de la

figura 6.3 que las bandas más anchas también son las que permiten ver con más claridad que la banda está compuesta por dos transiciones.

Con respecto a la temperatura de transición vítrea, se encontró que ésta varía en función de la composición química aunque no lo hace de una manera muy consistente. La teoría nos indica que si un copolímero exhibe más de una Tg su estructura molecular está compuesta por bloques⁸. Asimismo, una mezcla incompatible de homopolímeros presentará los valores de Tg por separado correspondientes a cada uno de sus componentes. Para este caso de polímeros convencionales con jarabe al 10%, se detectó un solo valor de Tg para cada copolímero y sus diferentes valores de Tg para esta serie de formulaciones, se acercan mucho a los valores calculados a través de la ecuación de Fox⁵:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_A}{Tg_A} + \frac{W_B}{Tg_B}$$

Donde W_A y W_B se refieren a las fracciones en peso de los componentes de la mezcla y se dividen entre sus respectivos valores de Tg cuando están puros.

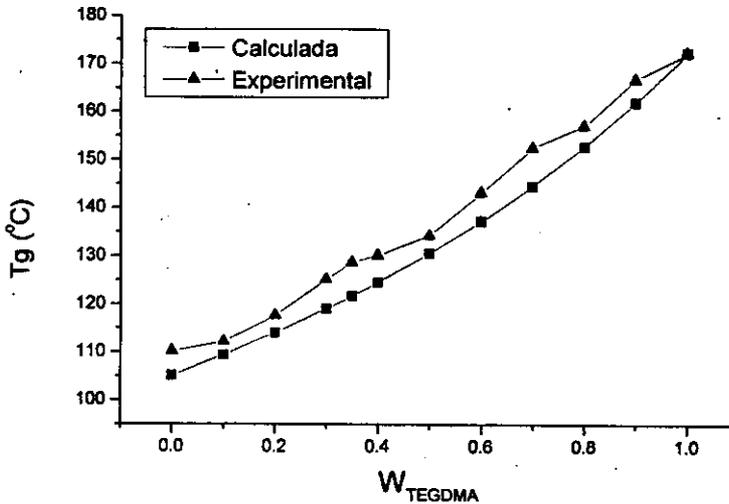


Fig. 6.5 Variación de la temperatura de transición vítrea en función de la fracción de TEGDMA en la composición.

La figura 6.5 muestra esta variación de la Tg en función de la composición del copolímero. Observando las curvas de la figura anterior, se puede ver claramente que todos los valores de Tg experimentales están por arriba de los valores que predice la ecuación de Fox; además, es muy notoria la variación muy irregular que sufre la Tg conforme el contenido de TEGDMA aumenta. Lo

anterior lo podemos atribuir a que de inicio el valor de T_g experimental para el PMMA es mayor que el encontrado en la literatura (105°C). Para el cálculo de la curva de la figura 6.5 se utilizó el valor de T_g para el PTEGDMA que se determinó experimentalmente, ya que no se encontró un valor reportado en la literatura, y esto se debe a que este polímero tiende a reticularse. Esta tendencia a la reticulación es la que puede explicar la variación irregular de la T_g que se observa en la curva experimental. No hay un control sobre el grado de reticulación en los copolímeros y esto afecta claramente su T_g . Aunque la variación de la T_g con el contenido de TEGDMA es irregular, es posible observar una tendencia cercana a la que predice la ecuación de Fox.

Para corroborar que la transición térmica observada alrededor de los 230°C , para los polímeros convencionales conteniendo jarabe al 10%, en parte se debe a una cristalización, se decidió hacer un análisis empleando difracción de rayos X por polvos. Para esto se pulverizaron finamente muestras de cada uno de los polímeros y se llevaron a un difractómetro Rigaku y se analizaron en un intervalo de 10° a 70° . Posteriormente, a las muestras se les dio un tratamiento térmico a 230°C por una hora y se volvieron a analizar en el difractómetro, encontrándose los resultados siguientes que se muestran en la figura 6.6.

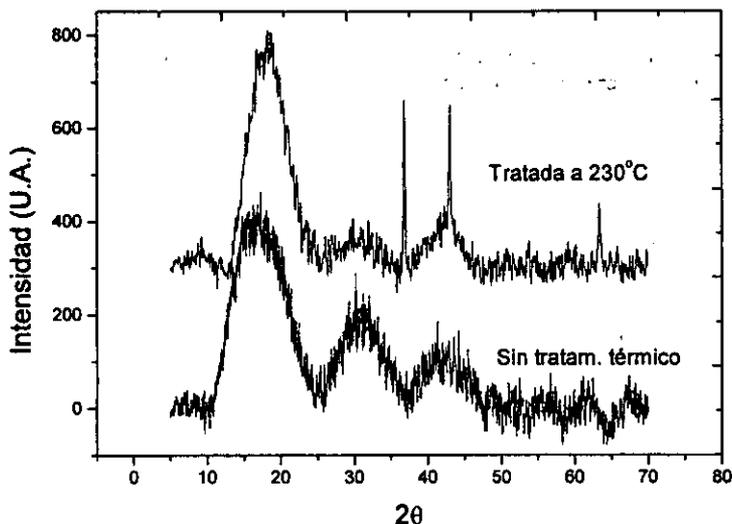


Fig. 6.6 Diffractogramas de la muestra de polímero convencional conteniendo jarabe al 10% de PMMA con contenido de TEGDMA al 35%. Antes y después del tratamiento térmico

El diffractograma inferior de la figura 6.6 correspondiente a la muestra antes del tratamiento térmico, presenta un grado muy pobre de cristalinidad. Las reflexiones son bandas anchas que se deben a que los cristales poliméricos son muy pequeños y a que la mayor parte del material es amorfo. Posterior al tratamiento térmico, se observa en el diffractograma superior que los cristales aumentaron un poco su tamaño lo que produce reflexiones más definidas, sobre todo aquellas alrededor de los 35° y 45° . Este ligero aumento en la cristalinidad de los polímeros que se observa en los diffractogramas confirma lo observado en los análisis por DSC.

Por su parte, también se analizó este material pulverizado por FTIR para apoyar los resultados de DSC y TGA sobre la pérdida de masa de los polímeros en una degradación parcial. De la misma forma, se analizó los polímeros antes y después del tratamiento térmico utilizando la misma técnica de reflectancia difusa descrita en el capítulo anterior. La figura 6.7 presenta los resultados de éste análisis. Se observa que el pico a la frecuencia de 1740 cm^{-1} se reduce de intensidad considerablemente para el caso de la muestra analizada después del tratamiento térmico. Este pico corresponde a la vibración del enlace C=O del éster. El pico a 3550 que es un sobretono de la vibración del carbonilo, también sufre una reducción en intensidad, llegando casi a su desaparición. Es posible ver en el espectro de la muestra después del tratamiento, que todas las señales se han atenuado, pero las más evidentes son las señaladas anteriormente por lo que suponemos que principalmente hay pérdida de grupos carbonilos a la temperatura de 230° C .

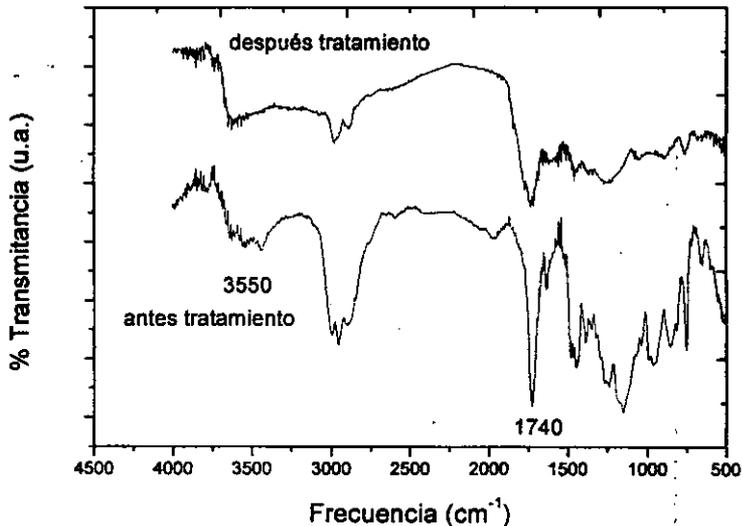


Fig. 6.7 Espectros de FTIR de la muestra de polímero convencional conteniendo jarabe al 10% de PMMA con contenido de TEGDMA al 35% antes y después del tratamiento. Nótese los picos a las frecuencias de 3550 y 1740 cm^{-1} .

En el caso de los polímeros conteniendo jarabe al 10% de PMMA y que fueron sintetizados por el método de separación de fase, los termógramas obtenidos muestran transiciones muy diferentes a las vistas en los análisis de los polímeros convencionales. La figura 6.8 contiene una serie de termógramas de estos polímeros con separación de fase con diferentes contenidos de TEGDMA en su formulación. La primera transición que es muy notoria en estos polímeros y que contrasta con lo observado en los polímeros convencionales, es la banda ancha endotérmica que se observa alrededor de los 245° C . Esta banda se debe a la reacción de reticulación de los dominios ricos en PTEGDMA⁷, se puede ver muy claramente que esta banda es muy similar a la observada para este homopolímero, tiene el mismo valor de temperatura y crece al aumentar el contenido de TEGDMA en la formulación de los polímeros de separación de fase.

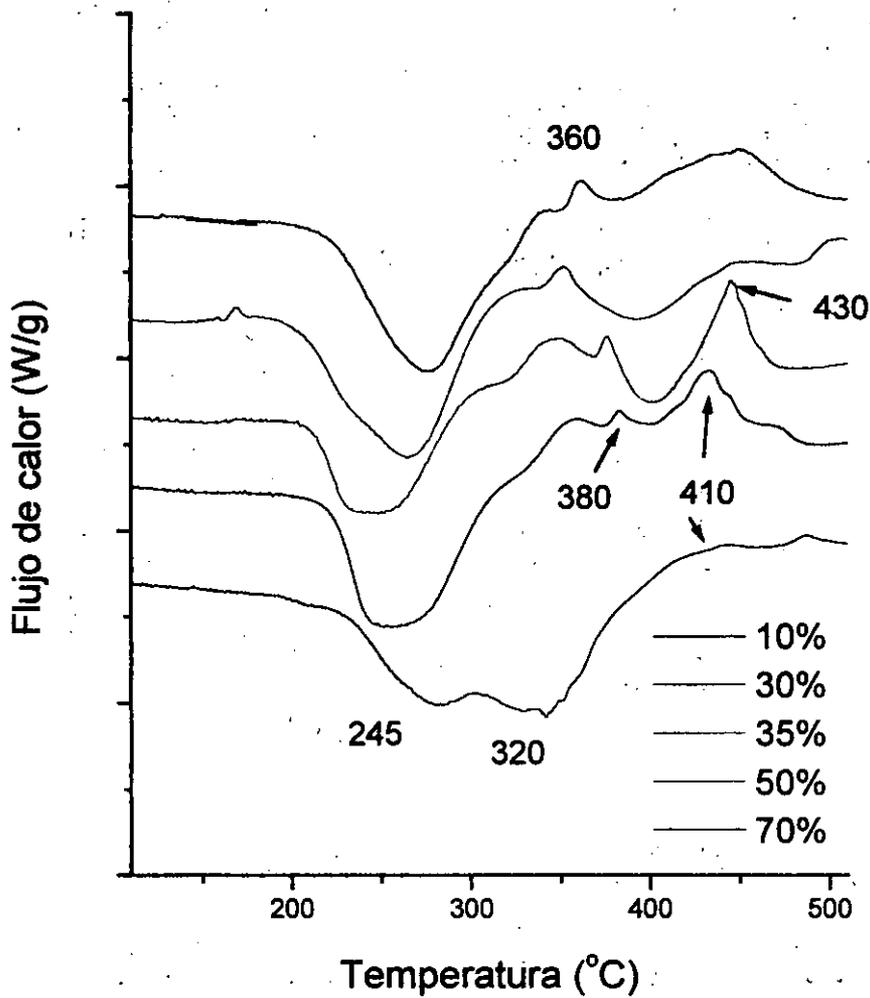


Fig. 6.8 Termogramas de DSC para los polímeros obtenidos por el método de separación de fases con contenido de jarabe al 10% de PMMA y diferentes cantidades de TEGDMA. El contenido de éste monómero va aumentando en las cantidades indicadas de termograma a termograma cada vez que las líneas se sitúan más arriba de la página, similar al caso de la figura 6.3.

Otra transición que se observa en los termogramas de estos polímeros con separación de fases, está alrededor de los 320° C. Esta transición es muy visible a bajos contenidos de TEGDMA y conforme esta concentración aumenta, la transición se hace cada vez más pequeña e incluso parece ser absorbida por la banda a los 245° C. No hay una certeza de cual sea la transformación que esta sufriendo el material a esa temperatura, pero gracias al termograma de TGA de la figura 6.9 podemos saber que hay una pérdida de masa y que probablemente se deba al inicio de la degradación de los microdominios de PMMA, ya que el PMMA puro comenzaba a degradarse a los 315° C.

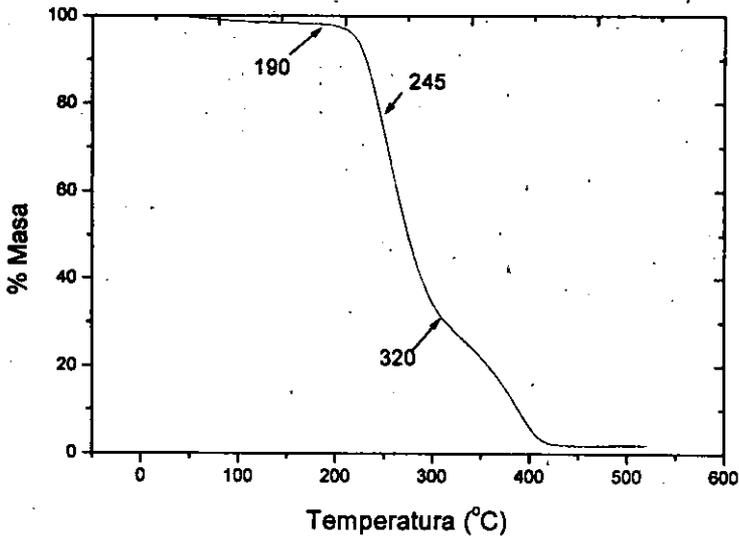


Fig. 6.9 Termograma de TGA para el polímero con separación de fases con composición de jarabe al 10% de PMMA con contenido de TEGDMA al 35%.

Las siguientes transiciones térmicas que se pueden observar en los termogramas de los polímeros con separación de fase conteniendo jarabe al 10% de PMMA, son: La primera de ellas comienza a parecer a los 380° C y se mueve hasta los 360° C, disminuyendo de valor de temperatura conforme el contenido de TEGDMA aumenta y la segunda transición, que inicia apareciendo a los 400° C y que sufre un corrimiento hasta los 430° C conforme aumenta el contenido de TEGDMA. La primera transición es la degradación final de los microdominios ricos en PMMA y la segunda se debe a la degradación final de los microdominios ricos en PTEGDMA. El corrimiento que experimentan estas transiciones se puede deber a la diferencia en número que hay entre los microdominios ricos en cada uno de los correspondientes homopolímeros; o bien, se puede deber a los diferentes grados de entrecruzamiento que tienen las cadenas conforme varía la composición del material.

Es posible ver de los termogramas de la figura 6.8, que las transiciones presentes se parecen mucho a transiciones que presentaron los homopolímeros por separado, lo que hace suponer fuertemente que los polímeros ahí analizados están compuestos por al menos dos fases, una de ellas rica en

PMMA y la otra rica en PTEGDMA. Un factor que confirmaría más esta suposición sería la presencia de dos temperaturas de transición vítrea, cada una de ellas la correspondiente a uno de los homopolímeros que componen la mezcla, pero al menos para esta serie de polímeros con jarabe al 10% no se pudo detectar con claridad ninguna T_g . Se hicieron varios análisis de DSC en el intervalo de los 25° C a los 250° C para intentar detectar las T_g 's, pero no se obtuvieron resultados favorables.

Para corroborar lo establecido para la transición térmica ocurrida alrededor de los 245° C, se tomaron muestras de los diferentes polímeros con separación de fase conteniendo jarabe al 10% y se les dio un tratamiento térmico calentándolos a 3° C por minuto hasta 250° C y posteriormente, se analizaron a través de FTIR y se encontraron resultados interesantes que apoyan lo establecido de que en esta transición ocurre un entrecruzamiento de los microdominios ricos en PTEGDMA. Es posible ver en los espectros de la figura 6.10 que el pico a 1640 cm^{-1} ha sufrido una notoria transformación. Este pico corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=C. El pico se redujo casi hasta su desaparición lo que confirma que los segundos dobles enlaces del TEGDMA reaccionan a esta temperatura. Asimismo, se encontró que la solubilidad de los polímeros cambia después del tratamiento térmico, haciéndose éstos completamente insolubles, lo que también confirma los resultados de FTIR. En adición, es posible ver una reducción de los picos a 1045, 1165, 1300 y 1740 cm^{-1} de los enlaces C-O y C=O respectivamente, lo que indica que se está produciendo CO_2 , de lo cual también hay evidencia en el termograma de TGA de la figura 6.9. Esta degradación se debe a los microdominios de PTEGDMA.

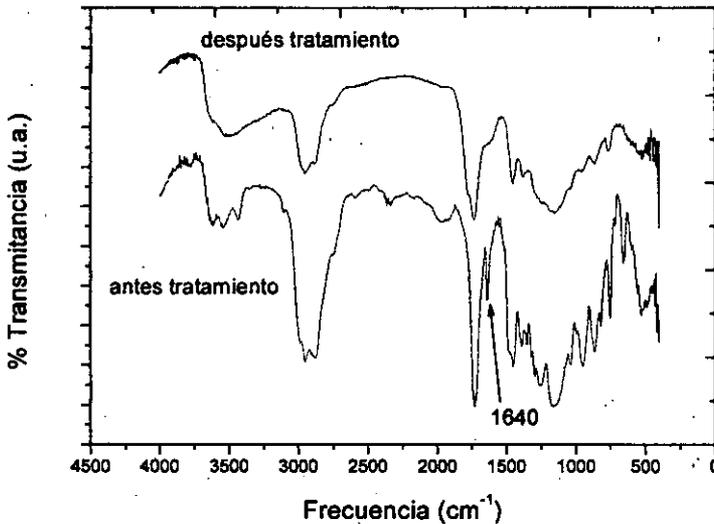


Fig. 6.10 Espectros de FTIR del polímero con separación de fase conteniendo 10% de PMMA y 35% de TEGDMA antes y después de un tratamiento térmico a 245° C. Nótese la banda a 1640 cm^{-1} .

Debido a la importancia que estaba adquiriendo en nuestra investigación la presencia de esta señal a 245° C, era necesario hacer un experimento más para corroborar si efectivamente esta señal se producía por la reacción de reticulación. Para ello, se llevaron a cabo nuevos análisis por DSC a más muestras de estos polímeros con fases conteniendo jarabe al 10% de PMMA⁹. En estos análisis se calentaron las muestras con la misma velocidad de calentamiento de 3° C por minuto, pero en esta ocasión, el intervalo de temperatura de análisis fue de 25 a 300° C empleando la misma cantidad de muestra de 30 mg. Las muestras inicialmente fueron calentadas hasta la temperatura de 300° C después, se dejaron enfriar libremente y una vez que alcanzaron la temperatura ambiente, se calentaron nuevamente hasta la los 300° C. Con este proceso se tuvo el propósito de determinar si la transición térmica que da origen a esa señal a 245° C es reversible o no y además, ver si la supuesta reacción de reticulación se lleva a cabo en su totalidad o requiere de más calentamientos para ello. La figura 6.11 muestra el termograma de un polímero con fases con composición de jarabe al 10%, de PMMA y 35% de TEGDMA que fue sometido al proceso de análisis descrito anteriormente.

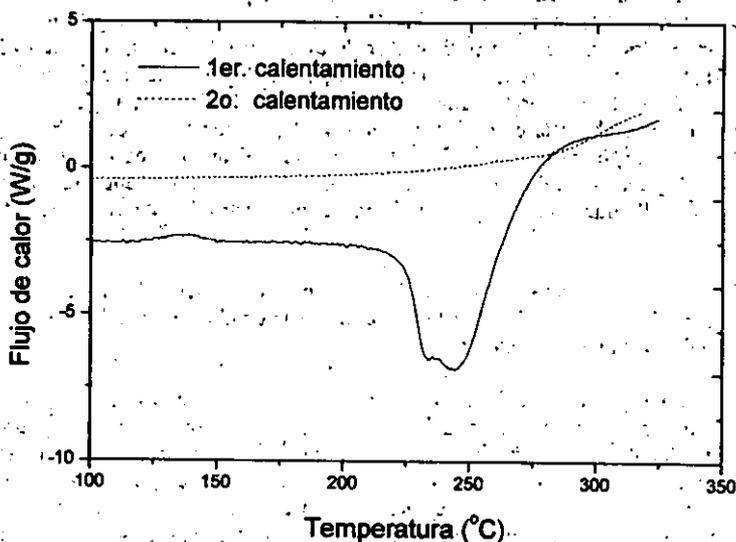


Fig. 6.11 Termograma de una muestra de polímero de separación de fases con jarabe al 10% y 35% de TEGDMA en donde se muestra el proceso de calentamiento para el análisis de la reacción de reticulación.

En la gráfica de la figura anterior, se ve como durante el primer calentamiento aparece la señal a 245° C, indicando que se lleva a cabo la transición térmica de igual manera como se observó en los termogramas de la figura 6.8. Posteriormente, durante el segundo calentamiento esta señal ya no es visible, revelando que dicha transición no es reversible y que cualquier cambio físico ó químico que sufra el polímero, ya se ha llevado a cabo por completo. Este resultado unido con el experimento anterior de FTIR, dan apoyo a la hipótesis de que una de las transiciones que se llevan a cabo es la reacción de los segundos dobles enlaces del TEGDMA, en el primer calentamiento se produce la reacción de estos enlaces C=C obteniéndose un polímero reticulado. Este resultado también da lugar a una degradación en los polímeros: Esta forma de las líneas en el termograma fue muy semejante para todos los polímeros analizados.

Al aumentar el contenido de PMMA en el jarabe que compone a la mezcla de los polímeros, se observa una fuerte influencia sobre la forma y tamaño de las transiciones en los termogramas para ambos tipos de polímeros. En los polímeros convencionales con jarabe al 20% de PMMA se observan cambios debidos a esta influencia. De estos cambios destacan el de la banda a los 230° C, que muestra más evidencia de estar compuesta por dos transiciones, ya que esta banda presenta un ligero hombro sobre su costado izquierdo a una temperatura aproximada de 218° C. También es posible ver que para estos polímeros convencionales al 20%, la señal a los 370° C que se presentaba para los polímeros convencionales al 10% de PMMA, sólo se observa a bajos contenidos de TEGDMA y desaparece por completo con el aumento de éste monómero. Asimismo, la señal alrededor de los 390° C es más prominente para estos polímeros al 20% y su corrimiento es más simple, comienza a aparecer la señal a bajas concentraciones de TEGDMA a una temperatura de 390° C y conforme aumenta la cantidad del monómero en la mezcla la señal se desplaza ligeramente hacia mayores temperaturas, llegando hasta un valor de 408° C.

La aparición de la señal a los 370° C sólo a bajos contenidos de TEGDMA indica que en esa región de composiciones se tiene una cantidad semejante de PMMA y de copolímero, los cuales también se pueden estar mezclando muy bien entre sí, de tal manera que se puede lograr una degradación similar para ambos tipos de cadenas macromoleculares y con ello presentarse una sola señal de degradación. Se puede ver en los termogramas de la figura 6.12 que el pico alrededor de los 390° C se va haciendo más ancho conforme aumenta la cantidad de TEGDMA, llegando a su máxima dimensión en altura y ancho a la composición del 35% del monómero. Posteriormente, conforme sigue aumentando la concentración de TEGDMA, y con ello, disminuyendo el contenido de jarabe en la mezcla, la degradación del PMMA se hace menos evidente, dominando la degradación del copolímero y es por ello que se tiene al final únicamente el registro de su correspondiente señal en el termograma.

La figura 6.12 presenta los termogramas para los polímeros convencionales conteniendo jarabe al 20% de PMMA. En él se pueden observar los cambios mencionados provocados por el aumento en la concentración del polímero en el jarabe.

En los polímeros con separación de fases conteniendo jarabe al 20% de PMMA, también mostraron cambios debido al aumento en la concentración de polímero en el jarabe. Los termogramas de estos polímeros con jarabe al 20% confirman lo establecido para los polímeros con separación de fases con jarabe al 10%. Se observa para ambas concentraciones de jarabe que a bajos contenidos de TEGDMA los termogramas son muy semejantes, se ven dos transiciones muy evidentes a 245 y 320° C. Una pequeña diferencia observada es el pequeño pico que aparece sobre la banda a 320° C a la temperatura de 360° C, que corresponde a la parte inferior del pico de degradación del PMMA (ver figura 6.1), es de mayor tamaño para los polímeros con jarabe al 20%, lo cual es un indicativo de un aumento en el número de dominios ricos en PMMA. Otras diferencias apreciables que también confirman lo anterior son las observadas a medianos contenidos de TEGDMA, donde este mismo pico a 360° C es de una altura mucho mayor para los polímeros al 20 que para los polímeros al 10% de PMMA y también es más claro el hecho de que conforme aumenta el contenido de TEGDMA en la mezcla, esta señal se va reduciendo hasta llegar a su desaparición casi total a altos contenidos del monómero. Este pico a 360° C se recorre un poco hacia mayores temperaturas de hasta 370° C al aumentar la concentración de monómero en el intervalo de concentraciones de los 35 al 50%, pero después vuelve a su valor original. Este corrimiento en la temperatura del pico bien puede deberse a la variación en el número de microdominios de PMMA, o bien, otro factor que puede estar afectando, es la cantidad de material copolimérico interfacial que se está generando.

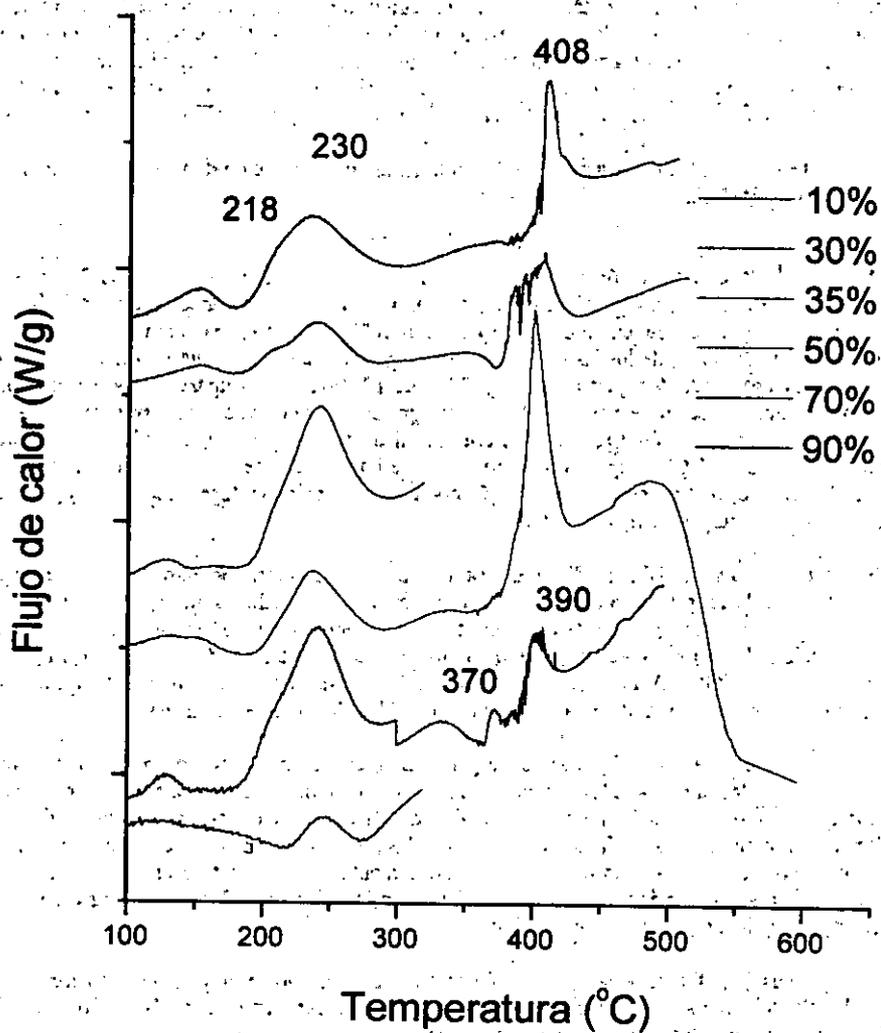


Fig. 6.12 Termogramas de DSC para los polímeros obtenidos por el método convencional con contenido de jarabe al 20% de PMMA y diferentes cantidades de TEGDMA. El contenido de este monómero va aumentando en las cantidades indicadas de termograma a termograma cada vez que las líneas se sitúan más arriba de la página.

Por otra parte, la banda que aparece alrededor de los 430° C que pertenece a la degradación de los microdominios de PTEGDMA, también es de mayor altura que la banda presente para los polímeros al 10%. Esta banda es más visible en la región donde se hace evidente la separación de fases, que es en los contenidos de TEGDMA de los 30 a los 50%. Después de este intervalo de composiciones, la banda se reduce de tamaño al seguir aumentando el contenido del monómero, pero se debe mencionar que para altos contenidos de TEGDMA, los termogramas de los polímeros con separación de fases cada vez se asemejan más al termograma del PTEGDMA puro.

La figura 6.13 presenta los termogramas de los polímeros con separación de fases con contenido de jarabe al 20% de PMMA.

La influencia de la concentración de PMMA en el jarabe sobre la forma de las señales en los termogramas de los polímeros, se continuó observando al aumentar la concentración del jarabe al 30%. Para los polímeros convencionales con jarabe al 30%, se observaron cambios notables sobre todo en la región alrededor de los 230° C. En los termogramas se observa que lo que era una banda ancha para los polímeros con jarabe al 10 y 20% de PMMA, ahora aparece como dos señales claramente definidas y separadas entre sí, lo cual confirma lo mencionado anteriormente de que esta señal se debe a la contribución de dos transiciones térmicas muy cercanas. Una de las señales que se observan aparece a los 218° C, que es un pico esbelto e intenso que se debe a la cristalización del PMMA, y la otra señal se presenta a los 230° C, que es una etapa de la degradación del copolímero, la cual se confirmó por los análisis de TGA.

Es interesante ver que la señal a 218°C no se desplaza por efecto del incremento de la concentración del TEGDMA en la mezcla. Lo anterior apoya aún más lo que se ha estado hablando sobre esta señal, es propia de la fracción de PMMA, sobre todo de aquella que ya estaba presente desde antes de la reacción de polimerización. Este pico disminuye de intensidad con el aumento de la concentración de TEGDMA de manera muy marcada, lo cual es lógico ya que al aumentar el monómero disminuye la en la misma proporción la cantidad de jarabe en la mezcla.

Por su parte, la señal a los 230° C si se desplaza un poco hacia valores de mayor temperatura conforme la cantidad de TEGDMA aumenta en la formulación de la mezcla, esto nos permite asegurar que esta señal se debe en mayor medida a una degradación que sufren las cadenas de copolímero, o bien a ambos tipos de cadenas, PMMA y copolímero, pero con una mayor contribución por este último tipo de cadenas. Este aumento de temperatura en la señal se puede deber a que cada vez hay más unidades de TEGDMA en la cadena copolimérica y estas tienen una temperatura más alta de inicio de degradación.

Los termogramas de la figura de la figura 6.14 correspondientes a los polímeros convencionales con jarabe al 30% de PMMA, sólo muestran un intervalo de temperaturas de los 100 a los 400°C en donde aparecen las señales arriba analizadas, ya que estas fueron las que presentaron una influencia más apreciable por efecto del aumento de la concentración de PMMA en el jarabe. Las señales a 370 y 390° C no se vieron claramente afectadas por este incremento de concentración del polímero, su forma es muy similar a la vista y analizada para el caso de los polímeros convencionales con jarabe al 20%. Por esta razón no se presentan estas señales en los termogramas de los polímeros al 30% y de este modo darle más énfasis a las transiciones que si se vieron afectadas.

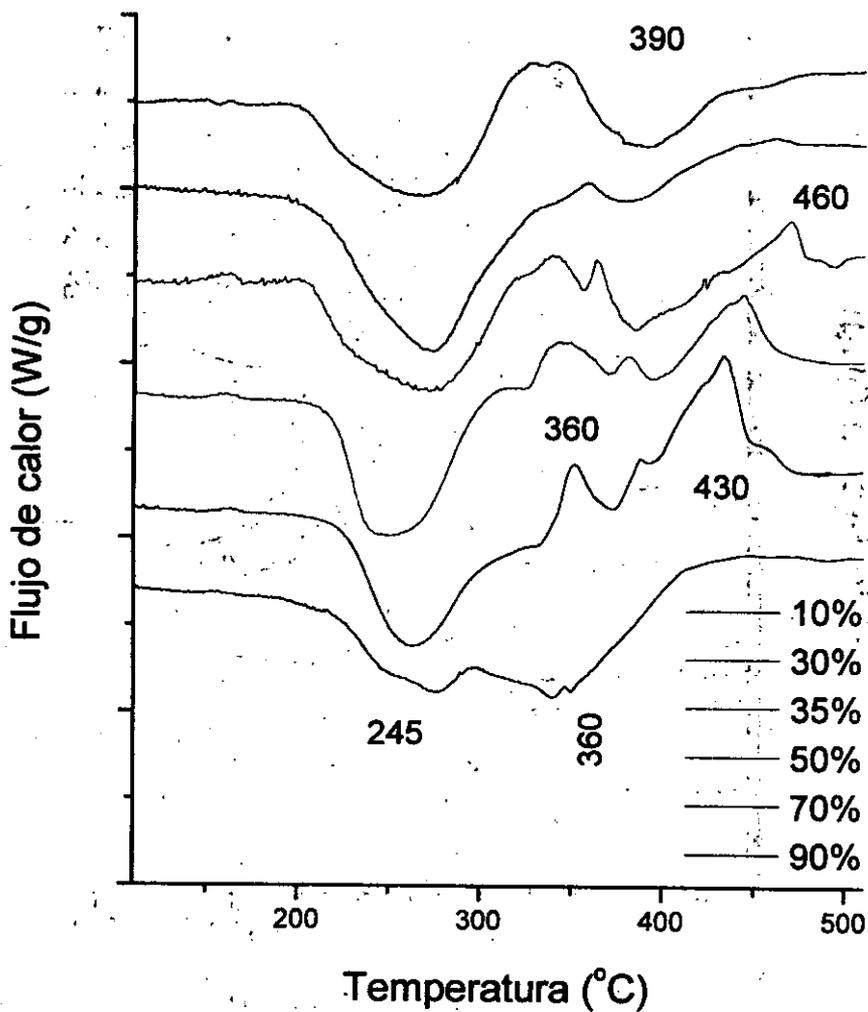


Fig. 6.13 Termogramas de DSC para los polímeros obtenidos por el método de separación de fases con contenido de jarabe al 20% de PMMA y diferentes cantidades de TEGDMA. El contenido del monómero va aumentando en las cantidades indicadas de termograma a termograma cada vez que las líneas se sitúan más arriba de la página, similar al caso de la figura 6.3.

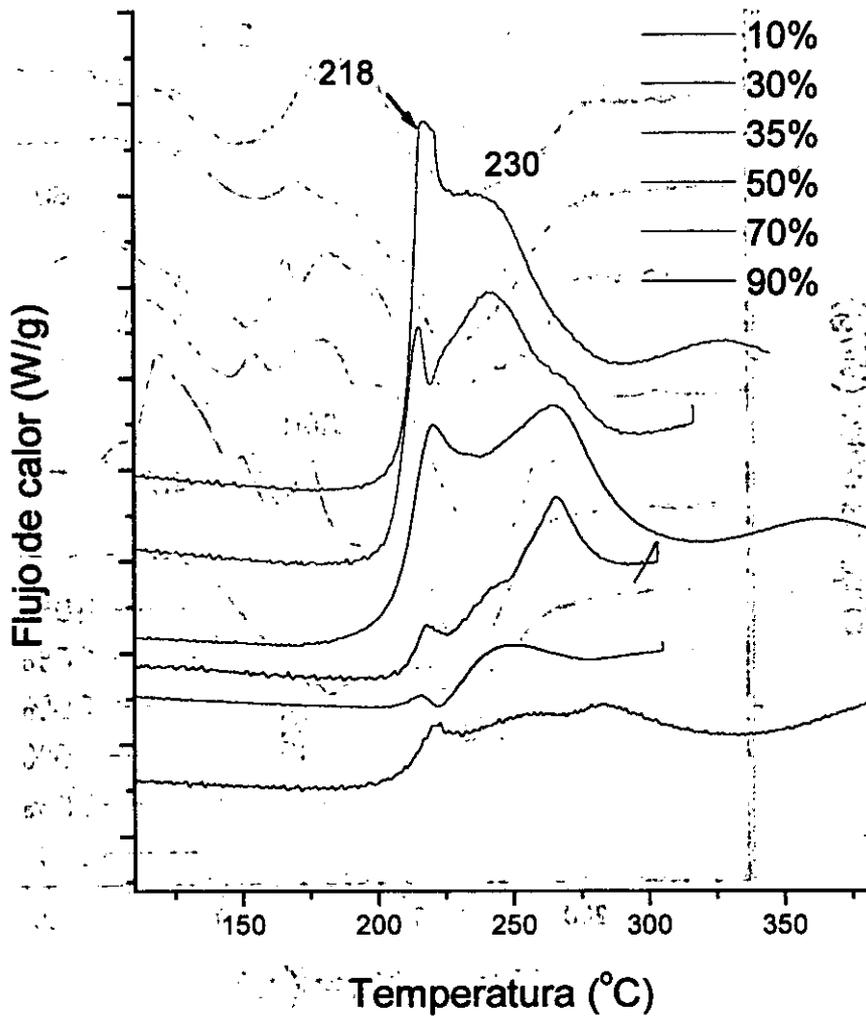


Fig. 6.14 Termogramas de DSC para los polímeros obtenidos por el método convencional con contenido de jarabe al 30% de PMMA y diferentes cantidades de TEGDMA. La cantidad de monómero va en aumento de termograma en termograma conforme estos se sitúan más hacia la parte inferior de la figura.

Para los polímeros con separación de fases con contenido de jarabe al 30%, también se manifestó una influencia similar del aumento de la concentración del polímero en el jarabe. La señal más afectada fue la que aparece alrededor de los 245° C. Nuevamente se confirmó lo mencionado anteriormente de que esta señal se debe a la presencia de dos transiciones térmicas cercanas. También para este caso se observó que, lo que antes era una banda ancha, ahora se presenta como dos señales bien definidas y separadas. La primera de ellas aparece a los 245° C que se debe como ya se ha mencionado, a la reacción de los segundos dobles enlaces del TEGDMA. Esta señal no se desplaza en un intervalo de temperaturas al aumentar la cantidad de TEGDMA, pero si aumenta de intensidad con el aumento inicial del monómero, lo cual nos permite afirmar que esta señal es propia de los microdominios de PTEGDMA.

La segunda señal que se presenta en los termogramas aparece a los 280° C y se debe a una etapa de degradación del material, según datos de TGA y FTIR, dicha degradación es propia de los microdominios de PTEGDMA. Para esta señal tampoco se observa un desplazamiento en la temperatura de inicio de la señal que es de 260° C, pero conforme aumenta la concentración de TEGDMA en la mezcla, se ve que la señal se hace más ancha e intensa, motivo por el cual hace suponer que esta transición sea propia de los microdominios de PTEGDMA, que cada vez hay en mayor proporción.

Otro efecto que es muy notorio en los termogramas de estos polímeros con separación de fases con jarabe al 30%, es que se observa que las señales a 245 y 280° C, al inicio a bajos contenidos de TEGDMA, van aumentando de intensidad conforme aumenta la concentración del monómero. Este aumento es consistente hasta valores intermedios de concentración del monómero, pero posteriormente, esta tendencia se revierte y la intensidad de estas señales decrece conforme se incrementa el contenido de TEGDMA a valores altos de concentración de dicho monómero. El intervalo de concentraciones donde se hacen más evidentes estas señales está entre el 30 y el 50% de TEGDMA lo cual coincide con los resultados de dilatometría y microscopía electrónica. Esto último nos sirve de base para afirmar que este cambio en la intensidad de las señales dependiente del contenido de TEGDMA se debe al fenómeno de separación de fases, y que es consecuencia de este fenómeno todas las diferencias que existen entre los termogramas de los polímeros con separación de fases y los termogramas de los polímeros convencionales. Si no se presentase este fenómeno de separación de fases, los termogramas de ambos tipos de polímeros serían completamente iguales, o al menos muy similares.

La figura 6.15 presenta los termogramas de DSC que se obtuvieron para los polímeros sintetizados por el método de separación de fases que contienen jarabe de polimerización al 30% de PMMA.

De manera similar que para el caso de los polímeros convencionales con jarabe al 30%, sólo aparece en los termogramas el intervalo de temperatura de los 100 a los 400° C, donde se presentan las señales que más se vieron influenciadas por el incremento en la concentración de PMMA en el jarabe.

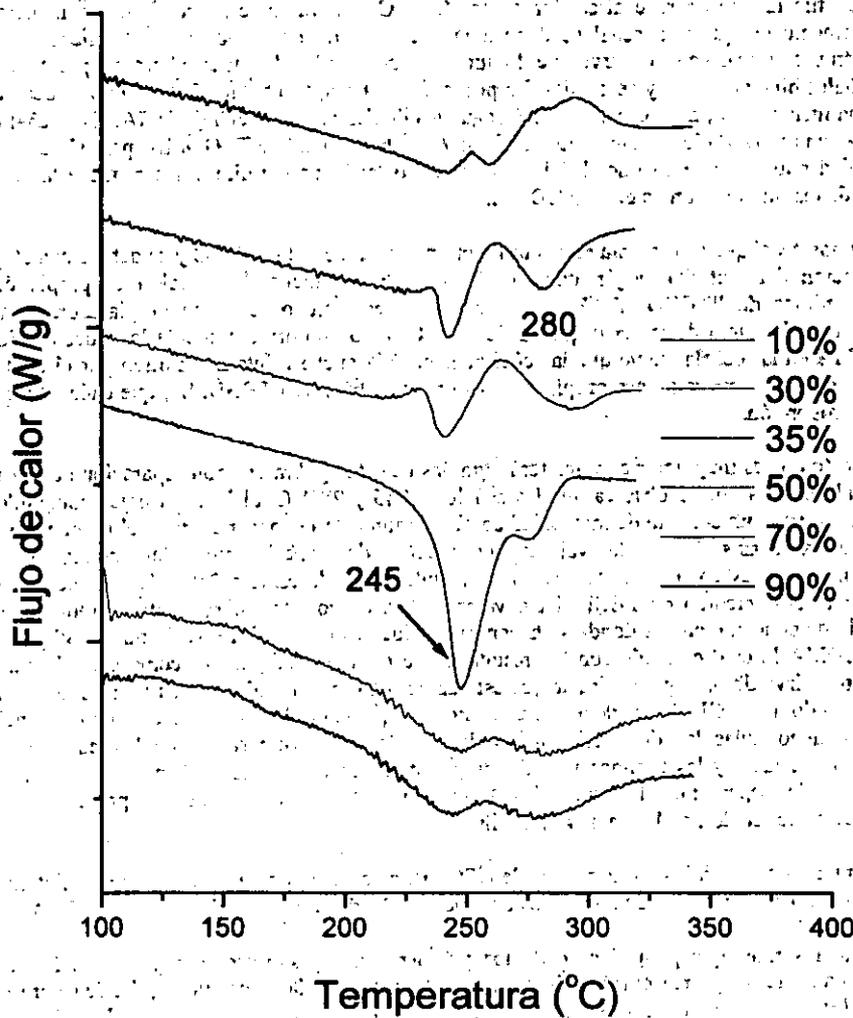


Fig. 6.15 Termogramas de DSC de los polímeros obtenidos por el método de separación de fases con contenido de jarabe al 30% de PMMA. Nótese como la intensidad de las señales se ve fuertemente influida por el contenido de TEGDMA en la mezcla.

6.4 Estudio de la mezcla física de polímeros PMMA-PTEGDMA.

Cómo se ha venido haciendo con las anteriores técnicas de caracterización, se analizó por DSC una serie de mezclas de homopolímeros de PMMA y PTEGDMA con diferentes proporciones de cada uno de ellos. Se emplearon las mismas condiciones de velocidad de calentamiento e intervalo de temperatura de análisis, que se aplicaron en los análisis de los polímeros convencionales y con separación de fases. Después de llevar a cabo estos análisis térmicos a estas mezclas físicas, se encontraron resultados muy interesantes. En todo el intervalo de composiciones de las mezclas, no se pudo detectar la presencia de ninguna T_g , algo similar a lo ocurrido para el análisis de los polímeros con separación de fases. El análisis de los componentes de la mezcla por separado sí registró su respectiva temperatura de transición vítrea, pero ya estando mezclados no fue posible determinar ninguna de las dos T_g 's esperadas. Esta carencia de T_g 's en los termogramas se atribuyó inicialmente a una deficiencia en el equipo, en el método del análisis o en la cantidad de muestra. Se realizaron las mismas determinaciones en dos equipos más empleando una menor velocidad de calentamiento de hasta 1°C por minuto y una mayor cantidad de muestra de hasta 200 mg, pero los resultados fueron muy similares a los inicialmente obtenidos, sin lograrse obtener algún valor de T_g .

Las señales que más atraen la atención son las que se registraron en el intervalo de temperaturas de los 100 a los 300°C . A estas temperaturas los termogramas muestran dos transiciones exotérmicas muy cercanas entre sí, una a los 208°C y otra a los 212°C . Con apoyo de análisis de difracción de rayos X por polvos se encontró que el pico a 208°C se debe a la cristalización del PMMA y la señal a 212°C corresponde al inicio de la degradación del material, según análisis de TGA. No se encontró para ningún valor de concentración de PTEGDMA una señal a 245°C que indicará la reacción de los segundos dobles enlaces. Esto sólo es explicable por el hecho de que para la síntesis de estas mezclas se empleó una reacción de polimerización convencional, debido a su velocidad, la reacción permitió que reaccionaran la mayor parte de los enlaces $\text{C}=\text{C}$, y la señal que se registra tanto en FTIR y FT-Raman para los enlaces $\text{C}=\text{C}$ se debe en mayor proporción al monómero residual que en su mayoría es MMA que es el menos reactivo del par monomérico. Lo anterior también es muy congruente con los resultados obtenidos para los polímeros convencionales.

El intervalo de temperaturas restante en los termogramas para estas mezclas de homopolímeros muestran dos transiciones exotérmicas a 370 y 410°C , similares a las observadas en los polímeros con separación de fases. Lo anterior es un resultado esperado, ya que la degradación de las fases que componen las mezclas es muy independiente entre ellas y esto apoya a lo ya establecido para el análisis de los polímeros con separación de fases, existen microdominios de ambos homopolímeros PMMA y PTEGDMA que se comportan no de manera tan independiente como las fases en una mezcla física, pero tienen su propia identidad influenciada un poco tal vez por la presencia de un tercer componente, que es un copolímero situado en las interfaces de los microdominios. En la figura 6.16 se presenta el termograma de una de las mezclas físicas con composición de 65% en peso de PMMA y 35% en peso de PTEGDMA, en él se pueden observar con claridad las transiciones arriba mencionadas.

Las señales a 370 y 410°C varían en su intensidad de manera congruente con los cambios en composición de la mezcla. Como se puede ver en la figura 6.16, el pico a 370°C , correspondiente a la degradación del PMMA, es de mayor intensidad que el pico a 410°C , que se debe a la degradación final del PTEGDMA. Al aumentar la cantidad de PTEGDMA en la mezcla la intensidad de los picos se va igualando, y posteriormente, termina siendo de mayor tamaño la señal a 410°C a altos contenidos de PTEGDMA.

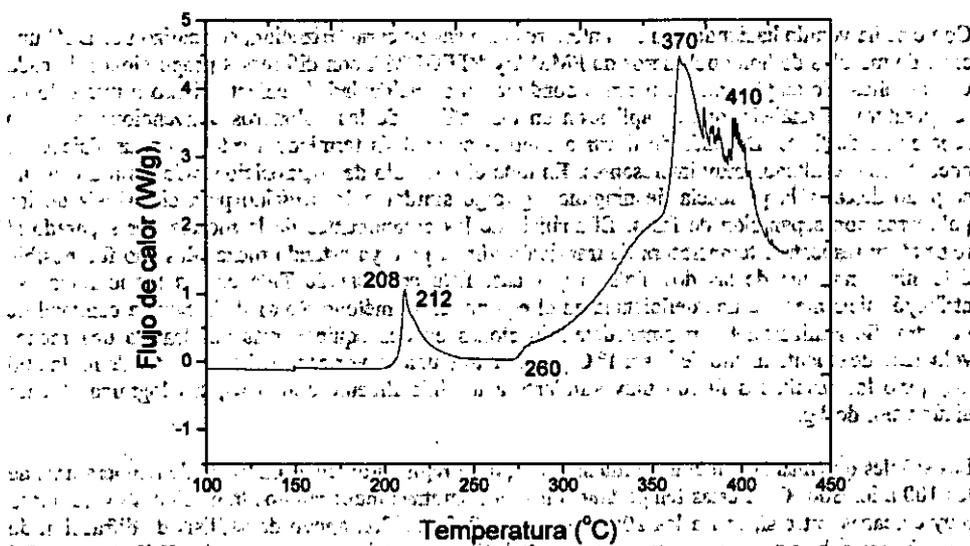


Fig. 6.16 Termograma de DSC para la mezcla física de polímeros con composición de 65% en peso de PMMA y 35% de PTEGDMA, en donde se muestran sus principales transiciones térmicas.

Para tener una vista más detallada de las transiciones más interesantes a 208 y 212° C, se presenta a continuación en la figura 6.17 dos termogramas comparativamente, de las mezclas físicas de los homopolímeros uno de ellos con composición de PMMA al 70% en peso con PTEGDMA al 30%, y el otro con PMMA al 30% en peso con PTEGDMA al 70%.

En estos termogramas se puede ver claramente que las señales a 208 y 212° C son muy semejantes en forma a las señales a 218 y 230° C presentes en los termogramas de los polímeros convencionales con jarabe al 30% en la figura 6.14. La señal a 208° C que es la cristalización del PMMA es mucho más aguda que la señal a 218° C de la figura 6.14, esto se debe a que la fracción cristalina en la mezcla física de polímeros es mayor, puesto que la cantidad presente de PMMA también es mayor. Como ya se había comentado anteriormente, la fracción cristalina del PMMA en los polímeros convencionales se debe principalmente al PMMA colocado desde la elaboración del jarabe de polimerización, y esta porción de PMMA se ve afectada por la presencia del copolímero que se forma después de la reacción de síntesis. Por su parte, la cantidad de PMMA en la mezcla física de polímeros es el porcentaje que se menciona en la formulación y debido a la pobre interacción que tiene el PMMA con el PTEGDMA, no se ve influenciado su comportamiento térmico. En la mezcla física no está presente una fracción de copolímero que este actuando como un compatibilizador de la mezcla, algo de lo que ya se ha discutido anteriormente.

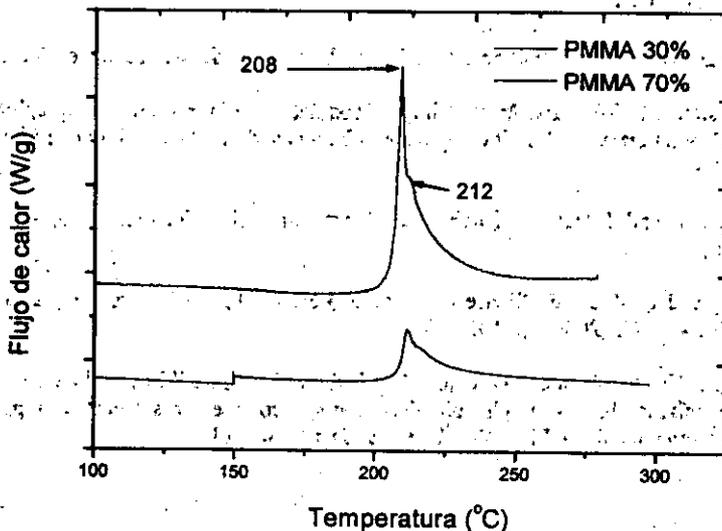


Fig. 6.17 Termogramas de DSC para las mezclas físicas de homopolímeros con composiciones de PMMA 70% y PTEGDMA 30% en peso (arriba) y PMMA 30% y PTEGDMA 70% en peso (abajo). Nótese la similitud de las señales con los picos observados para los polímeros convencionales.

Referencias.

1. S. R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel and E.M. Pearce. "Polymer Synthesis and Characterization", Ed. Academic Press, Cap. 15 y 16, (1998), pp 108-130.
2. E. A. Turi. "Thermal Characterization of Polymeric materials", 2ª edición, Ed. Academic Press, New York, (1997).
3. R.B. Seymour and C.E. Carraher. "Polymer Chemistry. An Introduction", 3ª edición, Marcel Decker Inc., Cap 5, (1994), pp120-172.
4. J. Brandrup and H. Immergut. "Polymer Handbook", J. Wiley and Sons, 1ª edition, (1975).
5. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd edition, Ed. Wiley Interscience, Vol. 12, (1990).
6. C. Gembinski, A.E. Charola, B. Price and A.R. McGhie. "Application of TGA/DTA/MS to the historic preservation stone", J. of Thermal analysis and calorimetry, Vol. 59, (2000), pp 601-609.

Capítulo 7

Determinación de las propiedades mecánicas de los polímeros.

La determinación de las propiedades mecánicas para ambos tipos de polímeros adquirió una doble importancia con el desarrollo de la investigación. Desde el inicio, uno de los principales objetivos de este trabajo fue la mejoría de las propiedades mecánicas de los polímeros produciendo un cambio en su microestructura a través del fenómeno de separación de fases. Posteriormente, al irse llevando a cabo la etapa de caracterización de los polímeros se fueron encontrando varios resultados de interés que sirvieron de base para formular algunas hipótesis sobre la influencia que tiene el método de síntesis en las propiedades físicas y químicas de cada uno de los tipos de polímeros y que el estudio de sus propiedades mecánicas vino a confirmar. Las pruebas mecánicas que se realizaron a los materiales fueron de tensión, compresión y dureza.

7.1 Pruebas de Tensión.

Para realizar las pruebas mecánicas de tensión se prepararon probetas por vaciado en un molde con las dimensiones que establece la ASTM en la designación D 638 y que se muestran en la figura 7.1. Para preparar el molde de vaciado, primeramente se cortaron cuatro probetas de aluminio con las dimensiones necesarias. Las probetas de aluminio se colocaron en la parte inferior de un recipiente de aluminio con dimensiones en el interior de 10 cm de ancho por 13 cm de largo y 1 cm de profundidad. El recipiente de aluminio fue llenado con una mezcla homogénea de sílicon, ácido poliacrílico y yeso en proporciones de 50, 40 y 10% en peso respectivamente. Se dejó secar la mezcla en el interior de una estufa a 50° C y posteriormente, el molde ya formado se retira del recipiente de aluminio y las probetas de metal también son removidas del molde. Con el molde ya listo se comienzan a formar las probetas de polímero por vaciado.

Se inició la reacción de polimerización en tubos de ensaye, empleando la reacción convencional ó la del método de separación de fases, según el tipo de polímero del que se prepararían las probetas, siguiendo las mismas indicaciones para la síntesis que se establecieron en el capítulo uno. Una vez que la reacción alcanzaba un notable incremento en la viscosidad, el polímero se vertió en el molde llenándolo por completo y de inmediato se cubrió con una placa de acero inoxidable para evitar la evaporación del monómero. La superficie de la placa de acero que estuvo en contacto con el polímero, previamente se cubrió con una capa fina de desmoldante para evitar la adhesión entre ambos materiales y así prevenir la ruptura de las probetas al retirarse del molde. De manera similar, todo el molde fue cubierto con una capa fina de éste desmoldante. La tapa de metal también tuvo la finalidad de absorber el calor generado por la reacción de polimerización, el cual producía la formación de burbujas dentro de la probeta si no era controlado. La placa metálica podía ser enfriada si era necesario, por medio de una corriente de agua dentro de una manguera colocada en espiral sobre la parte superior de la placa.

Se prepararon probetas de ambos tipos de polímeros con todas las formulaciones mencionadas en el capítulo uno y se practicaron las pruebas de tensión empleando siempre las mismas condiciones de operación. Las pruebas se llevaron a cabo empleando una máquina de pruebas universal Shimadzu, con una velocidad de deformación de 0.02 pulgadas por minuto, a una temperatura ambiente de 26° C y una humedad relativa promedio del 60%. Se realizó la prueba de tensión a 4 probetas de cada una de las formulaciones para cada tipo de polímero, lo que hizo un total de 288 probetas analizadas. Los parámetros más importantes que se obtuvieron de cada una de las gráficas de esfuerzo contra deformación obtenidas fueron, el módulo elástico, el esfuerzo a la ruptura y el porcentaje de elongación. Se promediaron los valores obtenidos de las cuatro probetas y con el promedio se construyeron las gráficas de módulo elástico, esfuerzo a la ruptura y porcentaje de elongación todas en función del contenido de TEGDMA en los polímeros.

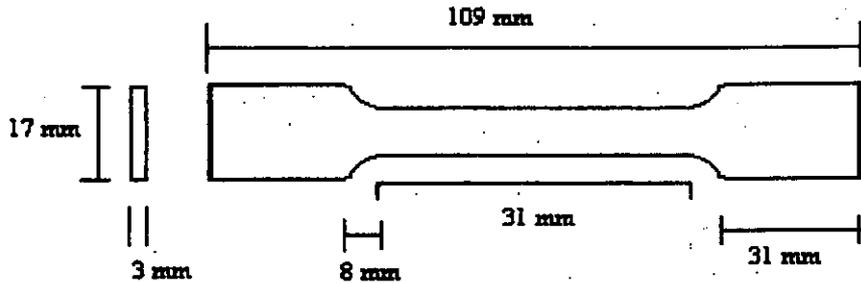


Fig. 7.1 Dibujo de una probeta para pruebas de tensión mostrando las medidas que se especifican según la norma de ASTM D 638.

Los resultados dieron evidencia de una influencia que ejerce la concentración de PMMA en el jarabe sobre las propiedades de los polímeros con separación de fases. Primeramente se compararon los resultados de módulo elástico para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 10% en peso de PMMA. La figura 7.2 muestra la variación del módulo elástico en función del contenido de TEGDMA para los polímeros convencionales y con separación de fases.

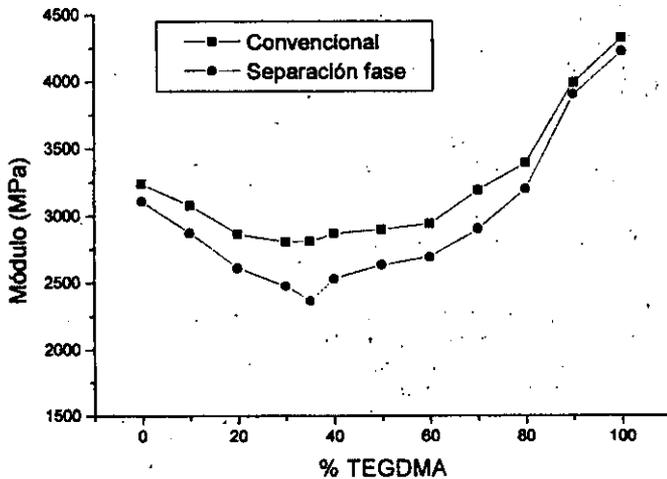


Fig. 7.2 Variación del módulo elástico en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 10% de PMMA. Los valores del módulo en la gráfica son los promedios de los obtenidos de las cuatro probetas de cada composición.

En la gráfica anterior se observa para los polímeros convencionales, que el valor del módulo elástico inicialmente decae un poco al aumentar la cantidad de TEGDMA a bajos contenidos de éste monómero, pero posteriormente se observa una tendencia muy clara de un aumento en el valor del módulo conforme la cantidad de TEGDMA se incrementa. Este aumento en el valor del módulo es un indicio claro de que los polímeros convencionales se hacen cada vez más rígidos al ir incorporando unidades monoméricas de TEGDMA en las cadenas copoliméricas, dicha rigidez se debe a la formación de una red que se hace cada vez más reticulada al aumentar la concentración de TEGDMA.

Esta tendencia se observa de manera semejante para los polímeros con separación de fases, pero es notable que los valores del módulo elástico son menores en comparación con los polímeros convencionales en todo el intervalo de composiciones. Pero lo que marca la gran diferencia en el comportamiento entre estos dos tipos de polímeros se observa en los contenidos de TEGDMA del 20 al 40% en peso, en donde el valor del módulo elástico disminuye con el aumento de TEGDMA. Esta región es donde se presenta la separación de fases más evidente para polímeros conteniendo jarabe al 10% de PMMA, como se mostró en las gráficas de volumen específico en función del contenido de TEGDMA y las fotografías de SEM en la figura 4.6.

Como ya se ha mencionado, los polímeros con separación de fases debido a la rapidez de su reacción de síntesis, conservan algunos dobles enlaces sin reaccionar de unidades monoméricas de TEGDMA, esto produce que el polímero sea menos rígido ya que está presente una red menos entrecruzada, como la que hay en el caso de los polímeros convencionales.

Otros resultados experimentales de pruebas de tensión permiten continuar sustentando esta hipótesis. Al construir una gráfica con los promedios del esfuerzo a la ruptura contra la concentración de TEGDMA, dejaron ver resultados congruentes con lo anterior.

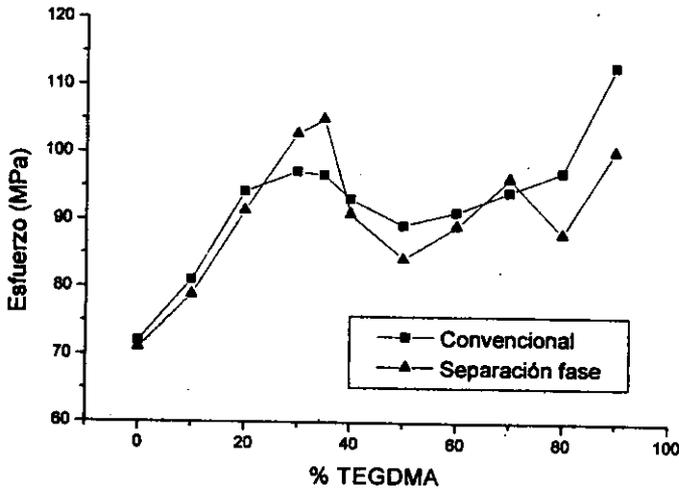


Fig. 7.3 Esfuerzo a la ruptura en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros con jarabe al 10%. Nótese los máximos alcanzados para los polímeros con separación de fases.

La figura 7.3 presenta las gráficas de variación del esfuerzo de ruptura en función del contenido de TEGDMA tanto para los polímeros convencionales, como los de separación de fases. En estas gráficas se ve la tendencia de un aumento en los valores de esfuerzo con el incremento del monómero para ambos tipos de polímeros. En el caso de los polímeros convencionales, a bajos contenidos de TEGDMA, el esfuerzo de ruptura aumenta notoriamente al incrementarse la cantidad del monómero, hasta alcanzar un valor máximo en el contenido del 30% de TEGDMA. Posteriormente el valor del esfuerzo decae ligeramente al continuar incrementándose la concentración de TEGDMA, hasta un valor del 50% del monómero y finalmente, la tendencia de aumento en el esfuerzo se vuelve a presentar hasta el final del intervalo de concentraciones. La tendencia generalizada del aumento del esfuerzo de ruptura con el incremento del monómero, nuevamente se debe a que se tiene un polímero cada vez más rígido y más difícil de romper. Las variaciones cercanas al 50% de TEGDMA se pueden deber a un cambio en las proporciones de las dos unidades monoméricas en la longitud de cadena.

Para los polímeros con separación de fases, se tiene la misma tendencia de aumento del esfuerzo de ruptura con el incremento en la cantidad de TEGDMA y una vez más se observa que los valores de esfuerzo están ligeramente por debajo de los valores de esfuerzo de los polímeros convencionales, con las notables excepciones de los contenidos entre 20 al 40% y al 70% de TEGDMA. En esas composiciones los polímeros convencionales son más resistentes que sus similares convencionales y esto también es una consecuencia del fenómeno de separación de fases. Al formarse una estructura de microdominios con una mezcla de homopolímeros que son poco compatibles entre ellos, es fácil suponer que su resistencia al rompimiento será menor; sin embargo, al producirse la separación de fases, el material se hace más resistente y esto se debe a que conforme la separación de fases aumenta también se incrementa la cantidad de copolímero en las interfases entre microdominios. Este copolímero actúa como un compatibilizante que no sólo estabiliza la estructura, sino que además le confiere una consolidación tal que tiene como consecuencia una mayor resistencia a la ruptura. Esta idea se apoya en los resultados de pruebas de tensión que se hicieron para una mezcla física de homopolímeros PMMA y PTEGDMA que se discutirá más adelante.

El segundo máximo de resistencia que se encontró a los 70% de TEGDMA es una consecuencia de la inversión de fases que sufre el material, la cual también alcanza su separación de fases más evidente en este valor de concentración del monómero.

Los resultados del porcentaje de elongación en función del contenido de TEGDMA también apoyan lo supuesto hasta ahora sobre la estructura de los polímeros. La figura 7.4 presenta estos resultados para ambos tipos de polímeros y en las gráficas se observa una tendencia importante e interesante. Para los polímeros convencionales se observa una tendencia a disminuir su capacidad de elongación conforme la cantidad de TEGDMA se incrementa, lo cual es de esperar si se está obteniendo un material polimérico cada vez más reticulado y por lo tanto, cada vez más rígido. Los polímeros con separación de fases, por su parte también muestran ésta misma tendencia, pero es posible observar ciertas diferencias. En general los valores de porcentaje de elongación para los polímeros con separación de fases son más altos que los encontrados para los polímeros convencionales. Asimismo, es posible ver para los polímeros con fases, que en el intervalo de concentraciones entre 20 y 40% de TEGDMA, sus valores de elongación no decaen tan notoriamente como se encontró en el caso de los polímeros convencionales. Lo que indica nuevamente que este es el intervalo de composiciones en donde se presenta la separación de fases. También es perceptible este aumento en la elongación para el contenido al 70% de TEGDMA, composición en donde se hace presente la inversión de fases.

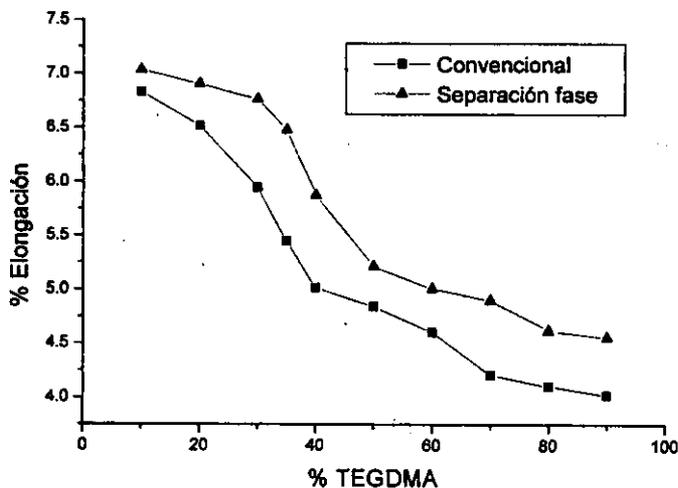


Fig. 7.4 Variación del porcentaje de elongación en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 10% de PMMA. Es notoria el incremento en rigidez en los polímeros con el aumento en la concentración de monómero.

Cuando se incrementa la concentración de PMMA en el jarabe y se tienen los polímeros que contienen jarabe de polimerización al 20% se encontraron resultados más evidentes y congruentes a lo antes observado. La figura 7.5 presenta la variación en los valores de módulo elástico en función del contenido de TEGDMA. En la figura se aprecia más claramente, para los polímeros convencionales, la tendencia del incremento en el módulo elástico conforme aumenta la cantidad de TEGDMA en la mezcla de polimerización. Este aumento es más sostenido que el observado para el caso de los polímeros convencionales con jarabe al 10%.

En la gráfica correspondiente a los módulos elásticos para los polímeros con separación de fases, se observa nuevamente que los valores de los módulos son más pequeños que los valores de módulo de los polímeros convencionales, pero ahora, esta diferencia en valores es más grande que la presente en los polímeros con jarabe al 10%. También, se observa con claridad que ahora hay dos regiones donde el valor del módulo elástico disminuye con el aumento de TEGDMA, dichas regiones están entre 10 y 40% para un caso y los 60 y 80% para el otro. Ambas regiones son el producto de la separación e inversión de fases respectivamente.

La presencia de una mayor cantidad de PMMA en el jarabe favorece a una mayor separación de fases, como se apuntó en los resultados de dilatometría. Esta separación de fases más pronunciada hace que los polímeros tengan estructuras cada vez menos reticuladas, lo que hace que los hace menos rígidos. Con una mayor capacidad de elongación.

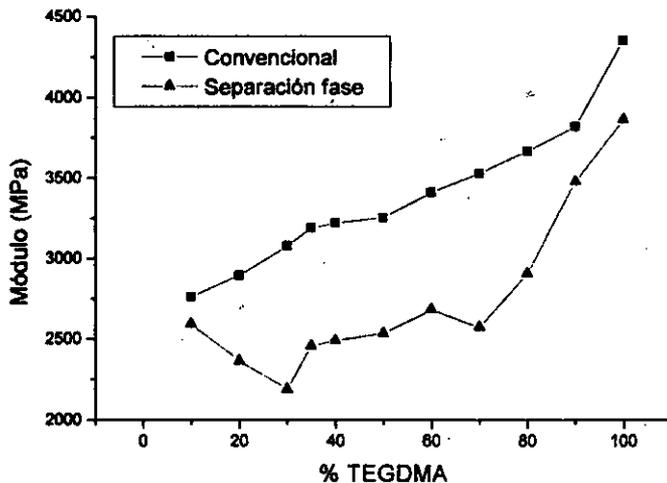


Fig. 7.5 Variación de los valores de módulo elástico en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 20% de PMMA.

Al haber una mayor separación de fases, es posible suponer que existe una mayor cantidad de copolímero entre las interfaces de los microdominios y con él la resistencia a la ruptura puede verse incrementada en los polímeros con separación de fases. Esta suposición se ve apoyada con los resultados de esfuerzo a la ruptura en función del contenido de TEGDMA para los polímeros con jarabe al 20%. La figura 7.6 presenta estos resultados y en las gráficas se puede ver que para los polímeros convencionales se mantiene la tendencia a aumentar el esfuerzo conforme se incrementa el contenido de TEGDMA. Esta tendencia es más clara que la observada para los polímeros con jarabe al 10%. En esta ocasión no se observa la disminución en esfuerzo que se dio en el caso anterior.

Lo relevante en la gráfica correspondiente para los polímeros con separación de fases, es que los valores de esfuerzo a la ruptura ahora son ligeramente mayores en las regiones del 20 y 40% de TEGDMA y nuevamente a la concentración del 70%. Para el resto del intervalo de composiciones, los valores de esfuerzo para los polímeros con separación de fases son ligeramente menores que los observados para los polímeros convencionales. En estos valores de concentración de TEGDMA se ha visto que es donde se está presentando el fenómeno de separación de fases y también es donde se encontraron los valores de mayor resistencia a la ruptura. En adición, se observó que al incrementar la cantidad de PMMA en el jarabe de polimerización se produjo una mayor separación de fases según los resultados de dilatometría, y a su vez se encontró un incremento en la resistencia de los polímeros. Todo esto nos permite establecer una relación entre la separación de fases y la resistencia a la ruptura de los polímeros, y en general sobre las propiedades mecánicas de éstos.

Los resultados de la elongación de los polímeros con jarabe al 20%, siguen aportando resultados que apoyan a esta relación. La figura 7.7 presenta la modificación en la capacidad de elongación que sufren los polímeros al variar la cantidad de TEGDMA en la formulación.

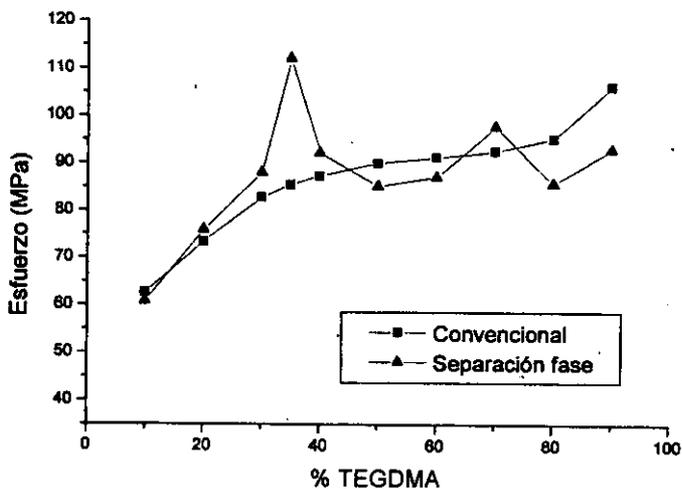


Fig. 7.6 variación de los valores de esfuerzo de ruptura en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 20%.

Estas gráficas presentan nuevamente la tendencia encontrada para los polímeros con jarabe al 10%, pero en esta ocasión, dicha tendencia se ve aún más definida. Los polímeros convencionales siguen mostrando un decaimiento en su capacidad de estirarse al aumentar la concentración de TEGDMA, y su curva de decaimiento es similar a la registrada para el caso de los polímeros con la concentración de jarabe al 10%. Por su parte, los polímeros con separación de fases, presentan para este caso un incremento en su capacidad de elongarse. Los valores de porcentaje de elongación para estos polímeros con fases son mayores en todo el intervalo de composiciones, que los obtenidos para los polímeros convencionales; además, la diferencia entre estos valores se incrementó ligeramente con respecto a la diferencia observada entre ambos tipos de polímeros con jarabe al 10%, es decir, la curva de porcentaje de elongación de los polímeros con fases, se despega cada vez más de la curva de porcentaje de elongación de los polímeros convencionales, y todo esto es atribuible a una mayor separación de fases.

La diferencia en los valores de porcentaje de elongación entre ambos tipos de polímeros, se ve incrementada notablemente hacia altas concentraciones de TEGDMA. Esto indica que los polímeros con fases son más deformables que los polímeros convencionales aún a altos contenidos del monómero que produce las reticulaciones. Esto tiene su explicación nuevamente en la hipótesis de que la rapidez de la reacción de síntesis de los polímeros con fases, ocasiona que varios de los segundos dobles enlaces $C=C$ del TEGDMA no reaccionen y con ello se obtenga un material menos reticulado y por ello, más deformable.

También es posible ver en la figura 7.7 en la curva correspondiente para los polímeros con separación de fases, que hay regiones en donde se está teniendo una capacidad de elongación mayor entre los 20 y 40% y a los 70% de TEGDMA y estas regiones se han incrementado con respecto a las regiones vistas en los polímeros con jarabe al 10%.

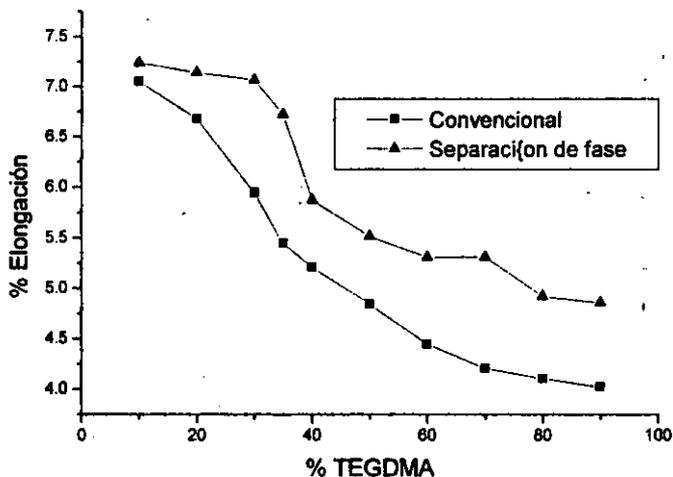


Fig. 7.7 Variación del porcentaje de elongación en función de la concentración de TEGDMA para los dos tipos de polímeros con jarabe al 20% de PMMA.

Estos resultados permiten suponer más firmemente que la separación de fases le brinda mayor resistencia mecánica al polímero a la vez que tienen una menor rigidez y mayor capacidad de elongación que la observada en los polímeros convencionales, con lo que se puede decir que con la estructura de microdominios se está logrando la plastificación del material.

Al incrementar nuevamente la concentración de PMMA en el jarabe de polimerización se puede ver que el comportamiento bajo tensión de los polímeros se mantiene como lo hasta ahora observado, pero las tendencias de las variaciones del módulo, esfuerzo a la ruptura y porcentaje de elongación en función del contenido de TEGDMA se hicieron más definidos.

En las gráficas de variación del módulo elástico en función de la concentración de TEGDMA para los polímeros conteniendo jarabe al 30% en peso de PMMA, muestran que para los polímeros convencionales, la tendencia de aumentar el valor del módulo con el incremento en la concentración del monómero es muy similar a lo ya visto para el caso de los polímeros convencionales que contienen jarabe al 20%, la forma de la curva es muy parecida para ambos casos y sólo es apreciable un ligero aumento en los valores del módulo para los polímeros con jarabe al 30%. Lo anterior refleja que la influencia que tiene la concentración de PMMA en el jarabe en los valores del módulo se hace menos importante, pero la cantidad de TEGDMA en el polímero sigue siendo la que juega el papel más importante en el comportamiento del material, y su incremento produce un aumento en la rigidez de los polímeros.

Para el caso de los polímeros con separación de fases se encontró que nuevamente hay dos regiones en donde el valor del módulo elástico disminuye con el incremento en la cantidad de TEGDMA. Estas dos regiones se han ensanchado con respecto a lo registrado para el caso de los polímeros con separación de fases con jarabe al 20%. Este ensanchamiento provoca que casi se traslapen ambas regiones. El ensanchamiento de estas regiones corresponde a que el intervalo de concentraciones donde se está produciendo la separación de fases también se hace mayor, como se puede ver en la gráfica de dilatometría y las fotografías de microscopía de barrido de la figura 4.9. La figura 7.8 muestra las gráficas de la variación de los módulos para los polímeros con jarabe al 30% de PMMA.

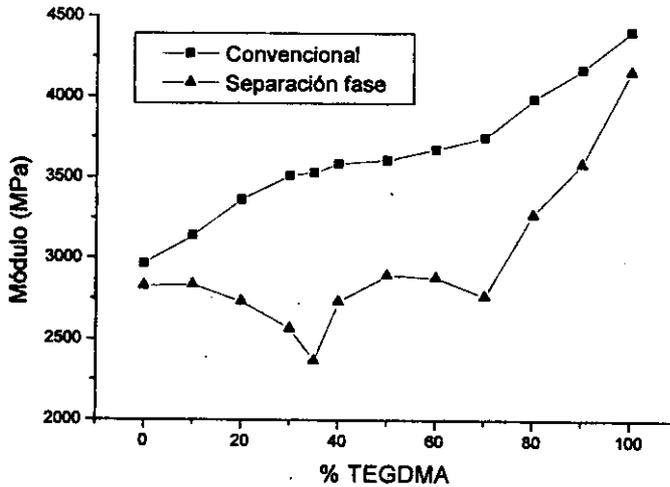


Fig. 7.8 Variación del módulo elástico en función de la concentración de TEGDMA para los polímeros convencionales y de separación de fases conteniendo jarabe de polimerización al 30%. Nótese como las dos regiones donde se minimiza el valor del módulo casi se traslapan.

De manera similar, al observar las gráficas de la variación del esfuerzo a la ruptura en función del contenido de TEGDMA, para los polímeros con jarabe al 30%, continuaron con las mismas tendencias ya analizadas de los casos anteriores de jarabe al 10 y 20%. Al ser más grande la región de concentraciones en donde se está produciendo la separación de fases, también es mayor la región en donde se está produciendo material en las interfaces, y con ello se ensancha la región en donde se incrementa la resistencia a la ruptura de los polímeros con separación de fases. También es posible que exista una mayor cantidad de material interfacial, debido a una separación de fases más energética, y esto hace que los polímeros tengan una resistencia mayor en las citadas regiones, que la observada en los casos anteriores. La figura 7.9 presenta estas gráficas de la variación del esfuerzo de ruptura para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 30%. Para el caso de los polímeros convencionales el comportamiento es casi igual al observado en sus similares polímeros con jarabe al 20%. En cambio, para los polímeros con separación de fases es notorio el ensanchamiento de la región de mayor resistencia a la ruptura en el intervalo de concentraciones entre los 10 y 50% de TEGDMA. Sin embargo, todavía es posible observar para el resto del intervalo de concentraciones, que los valores de esfuerzo de ruptura para los polímeros convencionales son mayores que los valores de los esfuerzos de los polímeros con fases.

En lo que corresponde a los resultados de los porcentos de elongación para los polímeros con jarabe al 30%, se determinó que las tendencias ya mencionadas se hacen presentes ahora un poco más acentuadas. Los polímeros convencionales mostraron una curva de decaimiento en su capacidad de estiramiento con el incremento de TEGDMA, muy semejante a la ya vista para los polímeros con jarabe al 20%, lo que permite analizar que el aumento en concentración en el jarabe, no tiene una influencia apreciable en la forma de la curva. Pero, por otra parte, si se observan las tres curvas del porciento de elongación para los polímeros convencionales con jarabe de polimerización al 10, 20 y 30%, se puede ver un ligero incremento en los valores de porciento de elongación que está en función del incremento en la cantidad de PMMA en el jarabe. Este resultado nos habla de que la cantidad de PMMA en el jarabe está ayudando a obtener un copolímero más plástico, o al menos más deformable.

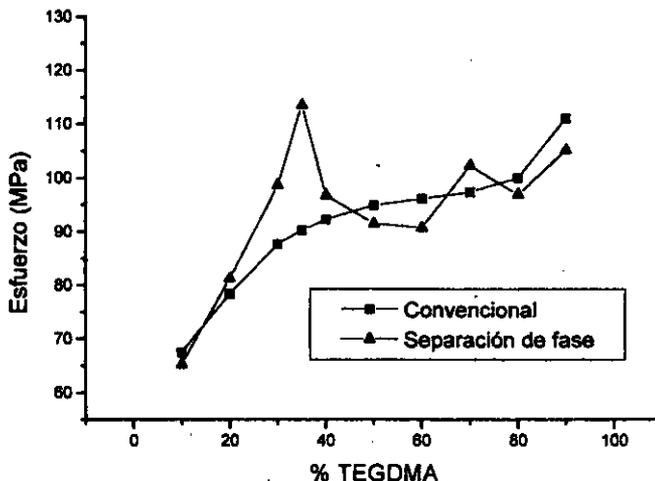


Fig. 7.9 Variación del esfuerzo de ruptura en función de la concentración de TEGDMA en la formulación para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 30% de PMMA.

La curva del porcentaje de elongación para los polímeros con fases, también es muy semejante en su forma a las obtenidas para este tipo de polímeros con jarabe al 10 y 20% en peso de PMMA. La diferencia vuelve a ser las regiones en donde se presenta la separación de fases, entre los 20 y 40% de TEGDMA y también a los 70%. Nuevamente se ve que las regiones para estos polímeros con fases al 30% son más anchas que las vistas para los polímeros con jarabe al 10 y 20%, lo que contribuye a la hipótesis de la separación de fases tiene una relación estrecha con este ensanchamiento.

También es posible observar, que la curva de porcentaje de elongación en función del contenido de TEGDMA para los polímeros con fases, se separa más de la curva de los polímeros convencionales, conforme ésta se desplaza hacia las concentraciones más altas de TEGDMA. Además, la separación entre estas curvas se acentúa con el aumento en la concentración de PMMA en el jarabe de polimerización, si se observan las tres curvas correspondientes a las concentraciones de jarabe al 10, 20 y 30%. Este resultado también se puede relacionar con la influencia que ejerce la concentración de PMMA sobre la separación de fases, como ya se había determinado por las pruebas de dilatometría. Si se incrementa la concentración en el jarabe se producirá una separación de fases más evidente y con ello, se obtendrá un polímero menos reticulado y por lo tanto, menos rígido y más deformable.

La figura 7.10 presenta las curvas de la variación del porcentaje de elongación en función del contenido de TEGDMA para los polímeros convencionales y de separación de fases que contienen jarabe de polimerización al 30% de PMMA.

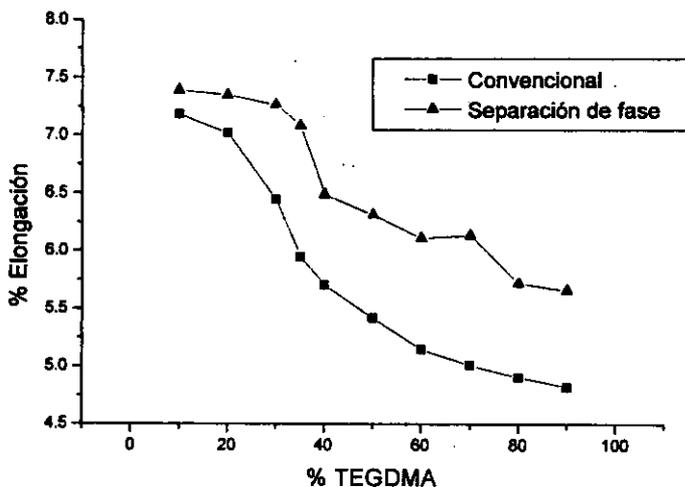


Fig. 7.10 Variación del porcentaje de elongación en función de la concentración de TEGDMA para los dos tipos de polímeros con jarabe al 30% de PMMA. Obsérvese los valores de porcentaje de elongación y compárese con los valores obtenidos para los polímeros con jarabe de menores concentraciones.

7.2 Pruebas de Compresión.

Para llevar a cabo las pruebas de compresión, se llevaron a cabo reacciones de polimerización con las 36 diferentes formulaciones, utilizando ambos métodos de síntesis, el convencional y el de separación de fases, en tubos de ensaye de 10 mm de diámetro y 100 mm de largo. Se rompieron los tubos para extraer el material, y se procedió a cortar las varillas de polímero para obtener probetas de 10 mm de diámetro por 10 mm de alto. Estas medidas están de acuerdo con las especificadas por la norma ASTM D695 M. Las probetas se cortaron por medio de un torno para asegurar que las caras fueran totalmente paralelas, y de esta forma evitar errores en las pruebas. Se obtuvieron cuatro probetas de cada una de las formulaciones, para cada tipo de polímero. Todas las probetas que presentaban burbujas de aire fueron desechadas, ya que es sabido que los huecos generados por las burbujas son sitios en donde se concentran los esfuerzos.

Para realizar la prueba, se utilizó una máquina Instron de pruebas universal. Las pruebas se realizaron con una velocidad inicial de deformación de 1.3mm/min, aumentando esta velocidad después del punto de cedencia a 5mm/min, toda la prueba se llevó a cabo a temperatura de 23° C y una humedad relativa del 50%.

Se obtuvieron las curvas de esfuerzo deformación para las cuatro probetas de cada una de las diferentes formulaciones y se promedió sus resultados de los valores obtenidos de módulo elástico y esfuerzo en el punto de cedencia ó esfuerzo máximo. Con estos promedios se construyeron las gráficas que se presentan en esta sección.

Los polímeros de ambos tipos conteniendo jarabe de polimerización al 10% en peso de PMMA, mostraron resultados con tendencias similares a las observadas para las pruebas de tensión. La variación del módulo elástico para estos polímeros presentó un incremento con el aumento en la concentración de TEGDMA. Para los polímeros convencionales la variación del módulo fue simple, mostrando siempre un aumento conforme se incrementaba la cantidad de monómero y la curva que describe es muy parecida a la observada en la variación del módulo elástico en las pruebas de tensión. En los polímeros con separación de fases se encontró que los valores del módulo también se incrementan con el aumento de TEGDMA, pero nuevamente se presentan regiones en donde los valores del módulo disminuyen con dicho aumento de monómero y estas regiones están en el intervalo entre las concentraciones del 20 al 40% de TEGDMA y al 70%, aunque ésta última es poco perceptible. Estas regiones de caída de los valores del módulo elástico se relacionan directamente con el fenómeno de separación de fases, el cual produce polímeros con menor grado de reticulación. La figura 7.11 presenta los resultados de esta variación del módulo para ambos tipos de polímeros.

También es posible observar en la gráfica de la figura 7.11, que los valores de módulo para ambos tipos de polímeros son un poco mayores a los registrados en la prueba de tensión para estos mismos polímeros que contienen jarabe al 10%.

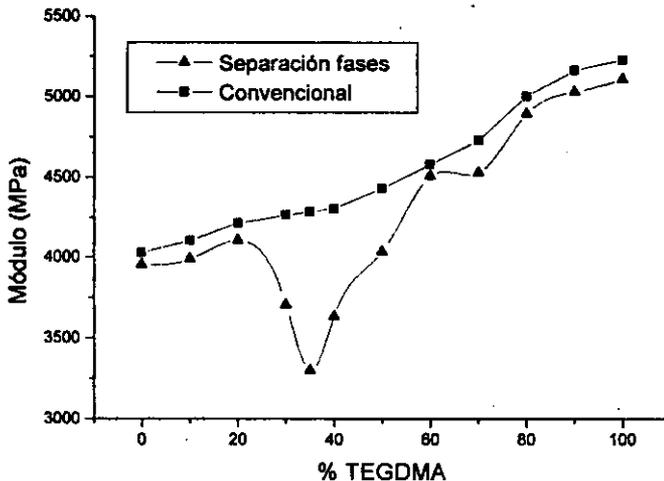


Fig. 7.11 Variación del módulo elástico en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 10% de PMMA.

El esfuerzo de cedencia ó esfuerzo máximo, mostró una tenencia a incrementarse al aumentar el contenido de TEGDMA. Para los polímeros convencionales esta variación también es muy simple, hay un incremento sostenido y casi lineal de los valores de esfuerzo. Por su parte, los polímeros convencionales muestran una tendencia similar a la presente en los polímeros convencionales, pero hay grandes saltos en los valores de esfuerzo en ciertas regiones, en donde se aprecian una mayor resistencia de los polímeros, una vez más dichas regiones están entre 20 y 40% y al 70% de TEGDMA. Los valores de esfuerzo correspondientes para los polímeros convencionales son más altos que los valores registrados para los polímeros con fases para la mayor parte del intervalo total de concentraciones, con excepción de las regiones ya mencionadas, en estas regiones los valores de esfuerzo para los polímeros con fases son más altos que los obtenidos para los polímeros convencionales.

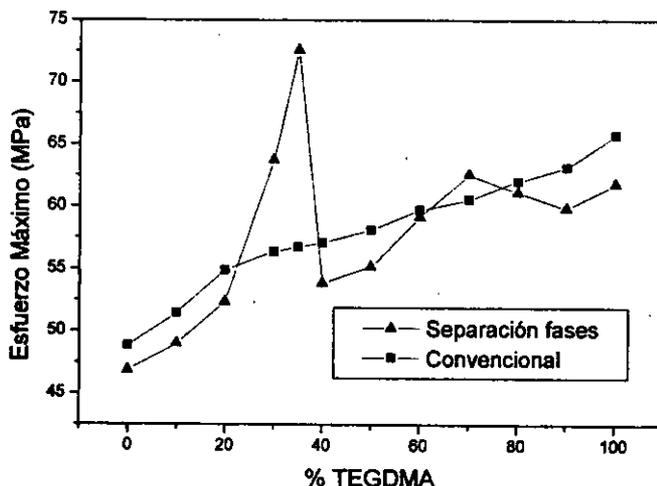


Fig. 7.12 variación del esfuerzo máximo en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 10%.

Al incrementarse la concentración de PMMA en el jarabe, se observaron ligeros cambios en las curvas de la variación del módulo elástico en función de la concentración de TEGDMA, sobre todo para la correspondiente a los polímeros con fases. Los polímeros convencionales presentaron la misma tendencia en el comportamiento, la curva de variación del módulo elástico es muy similar a la obtenida para los polímeros convencionales que contienen jarabe al 10 %, sólo se observan pequeñas variaciones, pero la forma es prácticamente la misma.

Para los polímeros con separación de fases, se observan cambios más notorios en su curva de variación del módulo con respecto a lo observado para los polímeros con fases que contienen jarabe al 10%. Se encontró que las regiones en donde los valores de los módulos decrecen con el aumento de TEGDMA se hicieron más amplias y el decaimiento que sufren dichos valores es mayor. La región alrededor del contenido de TEGDMA del 70% es la que presenta los cambios más marcadamente, lo cual es un indicio de que se presenta una inversión de fases más intensa al aumentar la concentración del jarabe, y en esta inversión de fases también se produce una segregación más notable.

Otro hecho que se debe hacer notar, es que todos los valores del módulo elástico para estos polímeros, convencionales y de fases con jarabe al 20%, son más altos que los registrados para ambos tipos de polímeros que contienen jarabe al 10%.

Estos cambios que se produjeron al aumentar la concentración de PMMA en el jarabe de polimerización, son indicativos de la influencia que ejerce este componente sobre el fenómeno de separación de fases y del papel relevante que tiene sobre su estructura y propiedades mecánicas. La figura 7.13 muestra la variación del módulo elástico para estos polímeros con jarabe al 20% de PMMA.

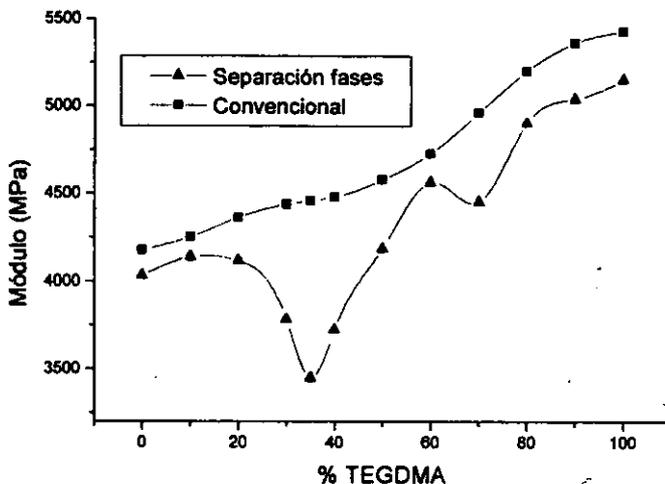


Fig. 7.13 Variación del módulo elástico en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 20% de PMMA.

En los resultados de los valores de esfuerzo máximo, se apreciaron cambios congruentes a los vistos para el caso de los módulos elásticos. En las curvas de la variación del esfuerzo de cedencia en función del contenido de TEGDMA se observó, para los polímeros convencionales, una forma en su curva que ya es familiar. Esta curva tiene un comportamiento un poco más lineal al observado para los polímeros con jarabe al 10%, sobre todo para el intervalo de altos contenidos de TEGDMA. Por su parte, los polímeros con fases también presentan una curva de variación que ya es conocida. Una vez más se vio que las regiones, en donde los valores de esfuerzo para los polímeros con fases son mayores que los valores de esfuerzo de los polímeros convencionales, tienden a incrementarse con el aumento en la concentración del jarabe. Este incremento ó ensanchamiento en el intervalo de concentraciones, coincide con el ensanchamiento registrado para las regiones de la variación del módulo elástico, y además se aprecia un incremento en los valores de resistencia en estas regiones con respecto a lo observado para los polímeros con jarabe al 10%, siendo la más evidente la región alrededor del contenido del 70% de TEGDMA.

Las curvas de variación del esfuerzo máximo para estos polímeros con y sin fases conteniendo jarabe al 20% se presentan en la figura 7.14. Estos resultados ratifican la importancia que tiene la concentración de PMMA en la separación de fases y por ello, la influencia que tienen en la estructura molecular y las propiedades de los polímeros.

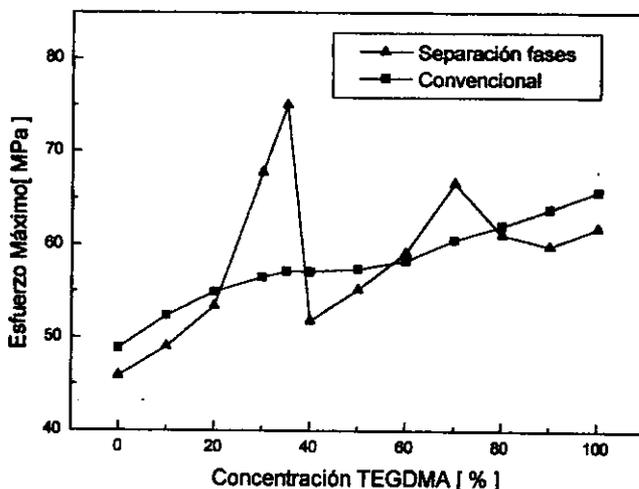


Fig. 7.14 Variación del esfuerzo máximo en función de la concentración de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 20% de PMMA.

Al incrementar una vez más la concentración de PMMA en el jarabe y llevarla hasta un 30% en peso, se encontró con resultados que siguen con las mismas tendencias. La variación del módulo elástico dependiente de la concentración de TEGDMA, mostró para los polímeros convencionales una curva casi idéntica a la obtenida para los polímeros con jarabe al 20%. La diferencia más notable que se puede apreciar al comparar estas dos gráficas y la correspondiente para los polímeros con jarabe al 10%, está alrededor del contenido de TEGDMA del 30%. En esta región se puede ver para las tres gráficas un pequeño escalón, en donde el incremento en el valor del módulo no es tan grande. Este escalón se hace menos notorio conforme se aumenta la concentración del jarabe. De este modo, se tiene un incremento cada vez más acentuado en los valores del módulo en dicha región, lo cual puede ser una consecuencia del aumento en la viscosidad de las mezclas de reacción, producto de una concentración mayor de PMMA. Este aumento en la viscosidad afecta la difusión de las moléculas de monómero sobre todo a las de TEGDMA por su mayor tamaño.

La curva de variación del módulo elástico para los polímeros con fases adquirió nuevamente su forma ya habitual. Las regiones en donde los valores del módulo decaen fuertemente se incrementaron nuevamente, la más grande de estas regiones ahora tiene un intervalo de composiciones que va desde el 10% hasta el 50% de contenido de TEGDMA y casi se une con la segunda región, que está alrededor del 70%. También se puede observar que los valores del módulo en estas regiones, son más bajos que los registrados en estos mismos intervalos de concentración para los polímeros con fases conteniendo jarabe al 20%, lo que indica que hay una mayor separación de fases que está produciendo un polímero menos frágil y más suave. Esta separación de fases que se hace más evidente conforme aumenta la concentración del jarabe, está produciendo en adición, que exista una separación cada vez mayor entre las curvas de variación del módulo de ambos tipos de polímeros, sobre todo hacia los valores más altos de contenido de TEGDMA. Este último hecho apoya la hipótesis de que el método de síntesis con separación de fases, debido a su rapidez, produce polímeros con menor grado de reticulación del que se obtiene si se utiliza la síntesis convencional.

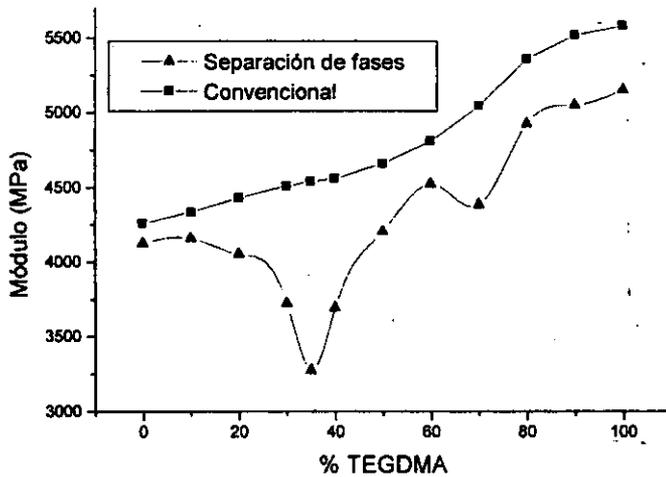


Fig. 7.15 Variación del módulo elástico en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 30% de PMMA.

Por último, se debe notar que en general los valores de módulo elástico para ambos tipos de polímeros con jarabe al 30% de PMMA, son ligeramente más altos que los valores obtenidos para ambos tipos de polímeros con jarabe al 20%. Esto también es una consecuencia del aumento de la concentración de PMMA en el jarabe. La figura 7.15 presenta las curvas de variación del módulo elástico en función del contenido de TEGDMA para los polímeros convencionales y con fases que contienen jarabe al 30%.

Las curvas de variación de los esfuerzos máximos para estos polímeros con jarabe al 30%, también dejaron ver resultados ya esperados y que son muy congruentes con lo registrado hasta ahora. Para los polímeros convencionales se encontró una curva muy similar a las obtenidas para los polímeros convencionales con jarabe al 10 y 20%. Se había observado anteriormente, que esta curva de variación del esfuerzo se volvía casi lineal para el caso de los polímeros con jarabe al 20% hacia los contenidos más altos de TEGDMA, pero para el caso de la curva correspondiente de los polímeros con jarabe al 30%, se observó que este comportamiento lineal desaparece y la forma de la curva vuelve a ser más semejante a la observada para los polímeros con jarabe al 10%. Esta forma no lineal es la más común y hace suponer que la forma lineal de los polímeros al 20% fue un caso particular.

Los polímeros con separación de fases mostraron nuevamente que son menos resistentes que los polímeros convencionales, excepto en aquellas regiones de composición en donde se presenta la separación de fases. Estas regiones se ampliaron con el incremento en la concentración del jarabe, en la misma proporción que se vio que crecieron las regiones en las curvas de variación del módulo elástico. También, estas regiones casi se unen debido al aumento de sus dimensiones y los valores de esfuerzo dentro de ellas, son más altos que los registrados para los polímeros con fases que contienen jarabe al 20%. Es muy notorio el aumento en resistencia que se logró para el polímero con composición de 35% de TEGDMA, que es el polímero con la mayor resistencia que se encontró en toda la investigación.

La figura 7.16 muestra las curvas de variación del esfuerzo máximo para los polímeros que contienen jarabe al 30% de PMMA.

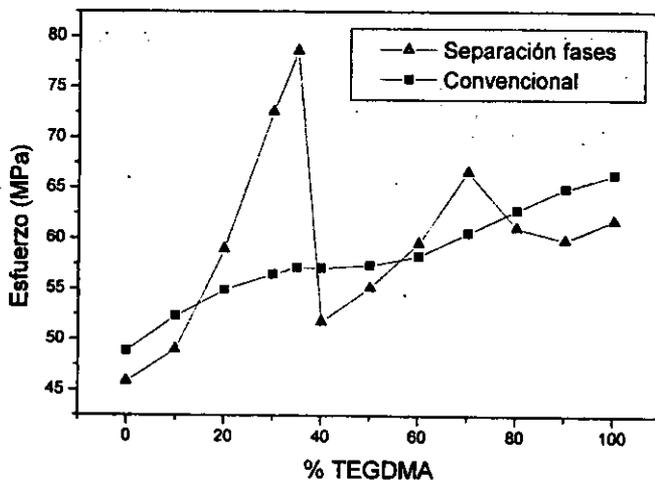


Fig. 7.16 Variación del esfuerzo máximo en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 30% de PMMA.

7.3 Pruebas de Dureza.

Las pruebas de dureza se realizaron con el propósito de reunir más información que pudiera apoyar a la hipótesis de que el fenómeno de separación de fases produce un material polimérico con menor grado de reticulación y por ello, de menor dureza y fragilidad. Esta hipótesis también se sostiene con el apoyo de otros resultados experimentales, como el de espectroscopia infrarroja, Raman, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y los experimentos de tensión y compresión que se describieron en esta sección.

Para llevar a cabo estas pruebas de dureza, nuevamente se realizaron reacciones de polimerización, con todas las formulaciones de mezcla y utilizando ambos métodos de síntesis, en tubos de ensaye de 10 mm de diámetro y 100 mm de largo. Se cortaron probetas para las pruebas con dimensiones de 5 mm de alto y 10 mm de diámetro y las pruebas se llevaron a cabo con las condiciones que indica la norma ASTM D785-89. Se obtuvieron cuatro probetas para cada una de las formulaciones. La prueba se ejecutó empleando un indentador tipo L en el durómetro, que es un balín de 0.25 pulgada de diámetro (6.35 mm) con una carga de 60 kg, y un tiempo de carga de 10 s. El equipo que se utilizó fue un Macromet II Rockwell/Superficial-Type Hardness Testers marca Buehler.

En una misma sesión de trabajo, se realizaron las pruebas para una concentración de PMMA en el jarabe, con todos los contenidos de TEGDMA y para ambos tipos de método de síntesis, esto con el objeto de tener resultados más comparativos. Los primeros polímeros que se probaron fueron aquellos que contienen jarabe de polimerización al 10% en peso de PMMA. Los polímeros convencionales mostraron un franco incremento de la dureza con el aumento en el contenido de TEGDMA, indicativo de que se obtiene un material cada vez más

reticulado. Este incremento en la dureza se acentúa hacia los valores más altos de TEGDMA, lo cual es de esperar ya que este monómero es el que actúa como agente reticulante. Por su parte, los polímeros con separación de fases también presentan una tendencia a incrementar su dureza con el aumento en la concentración de TEGDMA, sin embargo, existen regiones en donde la dureza decrece con dicho aumento de concentración, estas regiones están entre el 20 y el 40% y después del 70% de contenido del monómero. Nuevamente estas regiones coinciden con los intervalos de composición en donde se presenta el fenómeno de separación de fases.

Otro resultado que salta a la vista al observar la curva de la variación de la dureza para los polímeros con fases, es que los valores de dureza después del contenido del 70% continúan disminuyendo aunque se aumente la cantidad de TEGDMA. Esto se puede atribuir a la rapidez de la reacción cuando se emplea la amina terciaria para promover la descomposición del peróxido de benzoilo. La reacción es tan veloz que no se consumen todos los dobles enlaces presentes en las moléculas de TEGDMA, quedando algunos dobles enlaces sin reaccionar y con ello, se obtiene un polímero con menor grado de reticulación.

La figura 7.17 presenta la variación de la dureza para ambos tipos de polímeros, en función del contenido de TEGDMA.

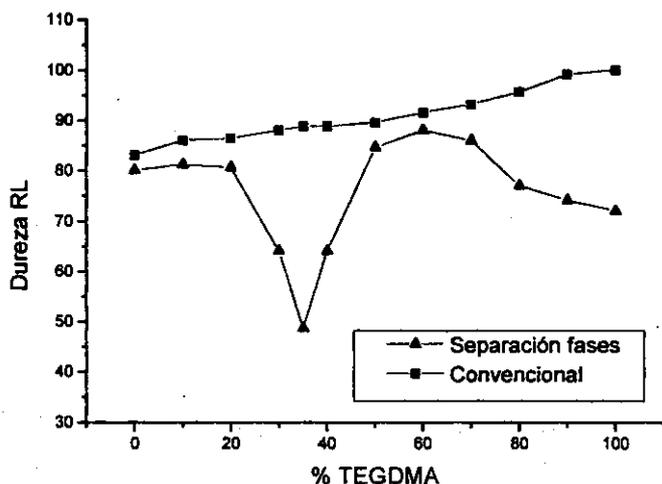


Fig. 7.17 Variación de la dureza en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 10% de PMMA.

Al incrementarse la concentración de PMMA en el jarabe, se encontró que los polímeros convencionales continúan presentando la misma tendencia a incrementar su dureza con el aumento en la cantidad del monómero reticulante. La curva de la variación de la dureza para los polímeros con jarabe al 20% es similar a la registrada para los polímeros con jarabe al 10% y su forma se asemeja más a la forma que presentaron las curvas de variación del módulo elástico en función del contenido de TEGDMA. Esto es un indicio de que los módulos y la dureza varían en la misma proporción y que son dos parámetros que se relacionan estrechamente para este sistema acrílico.

Los polímeros con fases que contienen jarabe al 20%, también siguieron la misma tendencia de variación observada para el caso anterior de polímeros con jarabe al 10%, pero se observan algunos cambios en la forma de la curva. Hay un crecimiento en el intervalo de composiciones en donde la dureza decae visiblemente y para

la composición alrededor del 70%, se observa un notable descenso en el valor de la dureza. En la parte final de la curva, a altos contenidos de TEGDMA ya no se observa la tendencia de disminución de la dureza, y los valores finales son más similares entre sí. Pero lo que sí es muy notorio, es la separación que existe entre las dos curvas de los polímeros convencionales y de separación de fases, dicha separación es mayor que la que está presente para los polímeros que contienen jarabe al 10% y esto es atribuible al aumento en la concentración del jarabe.

La figura 7.18 muestra las curvas de la variación de la dureza para los polímeros de ambos tipos que contienen jarabe de polimerización al 20% de PMMA.

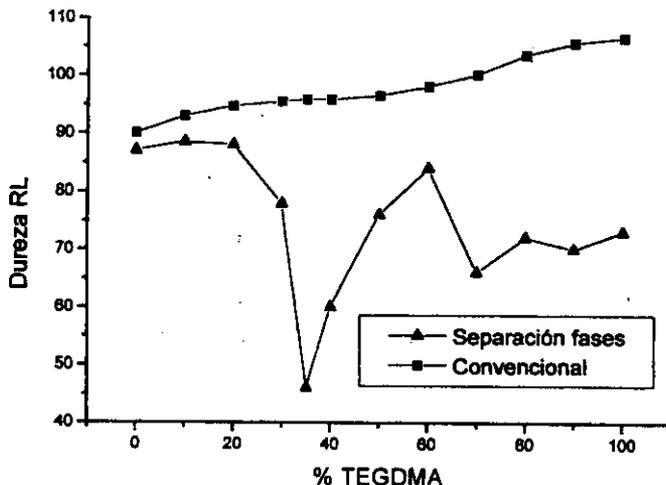


Fig. 7.18 Variación de la dureza en función del contenido de TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe al 20% de PMMA.

Al realizar el último incremento en la concentración del jarabe y llegar a la concentración del 30%, las tendencias de cambio en la dureza de los polímeros se continuaron manifestando del mismo modo a lo ya antes observado. La curva de variación de la dureza para los polímeros convencionales es casi idéntica a la obtenida para los polímeros convencionales con jarabe al 20%. Sólo se registró un pequeño cambio en la parte final de la curva, en la región de altos contenidos de TEGDMA más allá del 70%, en donde la dureza se incrementa ligeramente más que lo que se observó para las curvas de los polímeros con las concentraciones del 10 y 20%. Esta incremento mayor se atribuye al grado de entrecruzamiento que se alcanza con estas formulaciones en particular, y este entrecruzamiento puede estar influido por la viscosidad de las mezclas de reacción. Esta viscosidad ocasiona que exista un copolímero de bloques con regiones más grandes compuestas de unidades moleculares de TEGDMA.

La curva de variación de la dureza para los polímeros con fases, también es muy parecida a la curva obtenida para los polímeros con jarabe al 20%. Se observa que hay un nuevo crecimiento de las regiones en donde los valores de dureza decaen fuertemente debido al fenómeno de separación de fases, y las regiones se acercan tanto entre ellas que casi se unen. Los valores de dureza dentro de estas regiones son más bajos para los polímeros con jarabe al 30%, que los observados para los polímeros al 20%, y uno de los valores que más disminuyó fue en el contenido de TEGDMA al 70%. Nuevamente se observa al final de la curva de los polímeros con fases, en la región de altos contenidos de TEGDMA, que la dureza ya no tiende a decaer, sino más bien se mantiene.

La separación entre las curvas de los polímeros convencionales y de fases se incremento una vez más con el aumento de la concentración del jarabe, y esta separación se acentúa hacia el final de la curva. Este resultado nos inclina a pensar una vez más que los polímeros con fases tienen menor grado de reticulación que los polímeros convencionales.

La figura 7.19 presenta las curvas de variación de la dureza para los polímeros convencionales y con separación de fases, que contienen jarabe de polimerización al 30% de PMMA.

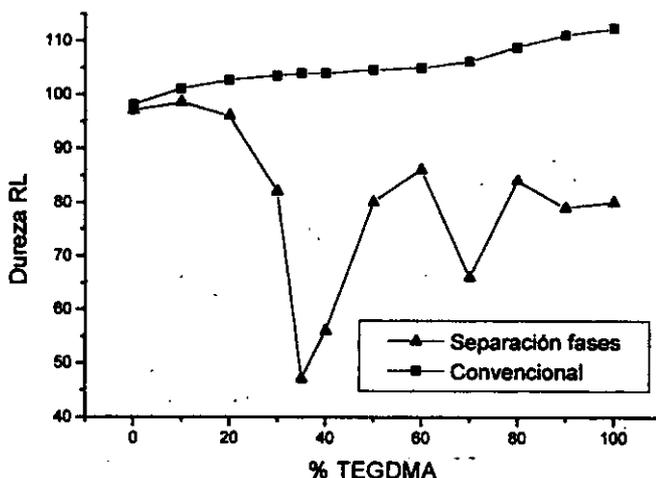


Fig. 7.19 Variación de la dureza en función del contenido e TEGDMA para ambos tipos de polímeros conteniendo jarabe de polimerización al 30% de PMMA.

Una última influencia que se puede observar que tiene la concentración del jarabe de polimerización sobre la dureza, es que al aumentar la concentración del jarabe, se incrementan los valores de dureza para ambos tipos de polímeros. Este efecto se puede apreciar si se observan las tres gráficas de dureza conjuntamente. Este efecto aparentemente es contradictorio a lo que se pudiera esperar, ya que si hay una cantidad cada vez mayor de PMMA puesta en la formulación desde antes de la reacción de síntesis, la dureza tendería a tener valores más bajos, pero resultó lo contrario. Lo anterior se podría explicar con un argumento que ya se ha empleado anteriormente. Al existir una separación de fases cada vez más evidente conforme se aumenta la cantidad de PMMA en el jarabe, también se produce una mayor cantidad de material interfacial, que como ya se ha comentado, puede estar constituido por un copolímero de ambos monómeros, y este copolímero puede ser el que contribuye a una mayor dureza, ya que sus propiedades mecánicas son similares a los polímeros que se obtienen por el método convencional.

Los resultados de las propiedades mecánicas de estos polímeros permitieron ver con más claridad, que el fenómeno de separación de fases produce materiales poliméricos con menor número de reticulaciones, y esto tiene como consecuencia, que los polímeros sean más suaves y más resistentes, con lo que podemos afirmar que este fenómeno de separación de fases favorece a la obtención de materiales más plastificados que los que se obtienen por el método convencional.

7.4 Pruebas de tensión para mezclas físicas.

En esta última sección se analizan los resultados de las pruebas de tensión que se realizaron a las mezclas físicas de homopolímeros PMMA y PTEGDMA. Las pruebas se realizaron para varias muestras con diferentes proporciones de los homopolímeros. Estas pruebas se llevaron a cabo con el propósito de comparar el comportamiento mecánico de estas mezclas, con el comportamiento ya observado en los polímeros convencionales y de separación de fases. Se ha venido sosteniendo la hipótesis de que en los polímeros con fases existe un material copolimérico que se sitúa en las interfases entre microdominios, y que este copolímero actúa como un compatibilizante dándole estabilidad y resistencia a la estructura de los polímeros.

Las probetas de las mezclas físicas se obtuvieron preparando la mezcla de homopolímeros como se describe en el capítulo uno, y una vez que se alcanzó una viscosidad semejante a la de la miel, se vertió la mezcla en los moldes que se emplearon para preparar las probetas de los polímeros convencionales y con fases que se describe en la sección 7.1

Se presenta una gráfica comparativa con los polímeros convencionales y de separación de fases, que contienen jarabe al 20% y un contenido de TEGDMA al 35% y una mezcla física con 65% en peso de PMMA y 35% de PTEGDMA. Como ya se ha mencionado, se seleccionó esta composición por que, para el caso del polímero con fases, es una de las que han ofrecido las mejores propiedades mecánicas y en general los resultados experimentales de caracterización más interesantes, y se hace su comparación con los otros tipos de polímeros que tienen una composición química semejante. La figura 7.20 presenta las curvas de esfuerzo deformación para los tres tipos de polímeros.

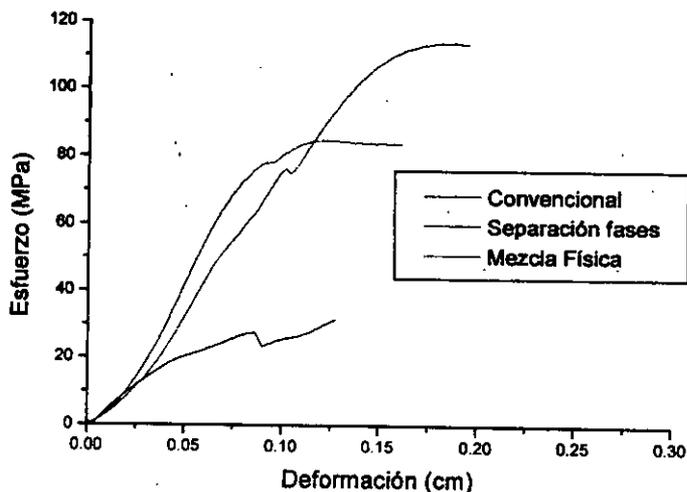


Fig. 7.20 Curvas de esfuerzo-deformación para muestras de polímeros convencionales y de separación de fases que contienen jarabe al 20% y TEGDMA al 35%, y una mezcla física con composición de 65% de PMMA y 35% de TEGDMA.

Se puede ver en las curvas de la figura anterior, las diferencias que existen entre los valores del módulo elástico, esfuerzo de cedencia y ruptura para los tres tipos de polímeros. El polímero convencional es el más rígido de los tres, el polímero con fases alcanza una mayor elongación y un valor de esfuerzo de cedencia más alto que el polímero convencional, como ya se había visto anteriormente. La mezcla física de homopolímeros es la que presenta las propiedades mecánicas más pobres, tiene muy poca resistencia a la tensión y presenta la capacidad

de elongación más baja. Un detalle que llama la atención en la curva de esfuerzo-deformación de la mezcla de homopolímeros, es la caída que se registra en los valores de esfuerzo cerca de la deformación de 0.1 cm. Esta caída se presenta cuando las regiones ricas en PTEGMA, se separan de las regiones ricas en PMMA. Para la composición de mezcla que se está analizando, los dominios ricos en PTEGDMA tienen la forma de pequeñas partículas que están dispersas dentro de una matriz continua de PMMA. La interacción química entre las partículas y la matriz es muy pobre, debido a que ambos tipos de homopolímeros son inmiscibles. Esto conduce que al someter el material a la tensión, se produzca la separación brusca entre ambas regiones (ver fotografías de microscopía de barrido de esta mezcla, en el capítulo 4). Si existiera una buena interacción entre los dominios de ambos homopolímeros, esta caída no se registraría, o bien, sería menos visible.

Este es el caso del polímero con separación de fases, en el cual también se registra una pequeña caída en el valor de esfuerzo alrededor de la deformación de 0.1 cm. Se puede ver que para este caso, la caída es mucho menos notoria, lo cual indica que existe una mayor interacción entre los microdominios de PTEGDMA y PMMA, y esta interacción genera una mejor adherencia entre los microdominios. La inmiscibilidad entre el PMMA y el PTEGDMA no ha cambiado, por lo que una mayor interacción entre los microdominios sólo se puede explicar por la presencia de una sustancia que esté actuando como un compatibilizante, y este puede ser un copolímero que se sitúa entre las interfaces.

Todas las mezclas físicas analizadas, al igual que todos los polímeros con fases, presentaron esa caída debida a la separación entre dominios.

Referencias.

1. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer. "Materials Science and Technology", Vol. 13 Structure and Properties of composites. Ed. Weinheim, New York, (1999).
2. A.G. Gilicinski and C.R. Hegedus. "Mechanical Studies of film formation in waterborne coating by atomic force microscopy", American Chemical Society, (1996), Cap. 19.
3. "Modern Plastic Encyclopedia", Vol. 66, No. 11, Mc Graw Hill Inc., New York, (1989).
4. J. Brandrup and E.H. Immergut. "Polymer Handbook", 2ª edición, John Wiley and Sons, New York, (1975).
5. G. Hernández, R. Rodríguez, R. Blanco and V.M. Castaño. "Mechanical properties of the composite Asphalt-Styrene-Butadiene copolymer at a High Degree of Modification", Int. J. of polymer Mat., Vol. 35, (1997), pp 129-144.
6. G.W.C. Kaye et al. "Tables of physical Chemical Constants", 14th Edition, Ed. Longman Group Ltd, (1973).
7. Milton Ohring. "Engineering materials science", Cap. 7, Academic Press, (1998).
8. V. Vianck and H. Lawrence. "Materiales para Ingeniería: Propiedades de materiales selectos". 9ª edición, Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., México, (1980).

Capítulo 8

Conclusiones Generales.

Después de realizar varias reacciones de síntesis empleando el PB y la DMPT para iniciar la reacción de síntesis, se encontró que siempre se presenta el fenómeno de separación de fases y éste se ve influenciado por la concentración de ambos componentes de la mezcla, del PMMA en el jarabe y del TEGDMA en la mezcla de reacción. Al aumentar el contenido de estos componentes en la formulación de la mezcla, se incrementa la separación de fases y con ella, el tamaño y número de los microdominio también crece.

Pero se pudo observar que la separación de fases requiere de una composición óptima en la mezcla para que se lleve a cabo, si se pone un exceso de alguno de los componentes, la separación de fases disminuye con el incremento de ese exceso. De acuerdo con lo anterior se determinó que las composiciones que presentan las separaciones de fases más evidentes son:

70% jarabe (al 20% de PMMA) con 30% de TEGDMA.

65% jarabe (al 20% de PMMA) con 35% de TEGDMA.

70% jarabe (al 30% de PMMA) con 30% de TEGDMA.

65% jarabe (al 30% de PMMA) con 35% de TEGDMA.

Con la ayuda de los experimentos de microscopía óptica y micro-Raman, se confirmó que el monómero más reactivo es el TEGDMA y con base en este resultado, en los resultados arriba expuestos de la influencia que tienen los componentes en la separación de fases y en las características de miscibilidad de nuestro sistema de estudio, se propuso un mecanismo por el cual puede estarse llevando a cabo la separación de fases en el sistema formado por PMMA/MMA + TEGDMA.

El fenómeno de la contractibilidad se controló totalmente. Se pueden obtener polímeros con diferente grado de contractibilidad. Se determinó que el fenómeno de la separación de fases se relaciona de manera directa con la compensación de la contracción de volumen y se encontró que las formulaciones arriba señaladas tienen cero volumen de contracción para el caso de las tres primeras, y un pequeño volumen de expansión para el caso de la última. Esto último también es un resultado muy relevante, porque es indicativo de que por medio del método de separación de fases es posible sintetizar polímeros que son aún más ligeros que los polímeros convencionales y más resistentes mecánicamente.

Debido al control que se logró en el tamaño y forma de los microdominios utilizando variaciones en la composición química de las mezclas de reacción y las condiciones de la polimerización, se puede decir que por medio del método de separación de fases es posible obtener una mezcla de polímeros de PMMA y PTEGDMA con una posible fracción de copolímero MMA/TEGDMA que existe principalmente en las interfaces de los microdominios.

Con los argumentos hasta ahora expuestos se puede concluir que al menos para el sistema estudiado, el método de separación de fases sirvió como un nuevo proceso de elaboración

de mezclas de polímeros (polymer blends), que parte del uso de mezclas monoméricas líquidas muy simples de manipular y que los polímeros que se obtienen de este método de síntesis tienen una contractibilidad controlada.

Por otra parte, gracias a la caracterización que se realizó a todos los polímeros, se pudo determinar que el método de síntesis tiene una influencia en la estructura de los polímeros. Si se obtienen los polímeros vía la reacción convencional del PB, se obtiene una red con un alto grado de entrecruzamiento, y a consecuencia de esto, los polímeros son duros y frágiles. En contraste, si se sintetizan los polímeros utilizando el método de separación de fases, se obtiene una estructura aparentemente con menor grado de entrecruzamiento, haciendo que los polímeros que se obtienen sean más suaves y resistentes a la tensión. Esta diferencia en la estructura de las cadenas poliméricas se puede deber a la velocidad de la reacción del método de separación de fases.

Los polímeros que presentaron la separación de fases más evidente y cuyas formulaciones se indicaron anteriormente, mostraron mejores propiedades mecánicas que sus similares polímeros convencionales y esta mejoría se atribuye al fenómeno de separación de fases.

Tomando en cuenta estos últimos argumentos, se concluye que por medio de un manejo del fenómeno de la separación de fases, y utilizando la posible influencia que tiene este fenómeno sobre la estructura de los polímeros, fue posible lograr un control de la dureza y la resistencia mecánica de los polímeros que se obtuvieron, lográndose de este modo, la plastificación de los polímeros utilizando la separación de fases.

Como conclusión general es posible decir que se cumplió con los dos principales objetivos de esta investigación:

Se logró establecer el método de separación de fases como una vía para la síntesis de una mezcla de polímeros con buena dispersión de dominios y estabilidad en la microestructura y con contractibilidad controlada.

Se logró la plastificación de las mezclas de los polímeros utilizando la microsegregación controlada de fases en el sistema acrílico estudiado.

En adición, se logró la construcción de un nuevo equipo de dilatometría que fue de gran utilidad para el estudio cinético de las reacciones de polimerización en nuestra investigación. Este equipo ofrece la ventaja de ser muy rápido y confiable en las determinaciones, tiene buena precisión y los resultados son muy reproducibles. Se contempla la posibilidad de patentar este aparato.

Perspectivas y comentarios.

La anterior investigación servirá como punto de partida para continuar con el estudio del sistema PMMA-PTEGDMA y los puntos más relevantes con los que se planea proseguir las investigaciones son:

Se continuará estudiando el comportamiento térmico de los polímeros convencionales y de separación de fases, para tener más información sobre las transiciones térmicas observadas en sus termogramas.

Se llevarán a cabo experimentos de dilatometría lineal a los polímeros con fases con el propósito de determinar las temperaturas de transición vítrea (T_g 's) que no fue posible observar en los termogramas de DSC. También se obtendrán sus coeficientes de expansión térmico volumétrico y se buscará una posible influencia de la composición química sobre el valor de estos coeficientes, esto con el objetivo de aplicar este material como un sensor mecánico, aprovechando los diferentes esfuerzos internos que se pueden estar produciendo en el interior de los materiales.

Se seguirán haciendo reacciones de síntesis empleando el método de separación de fases variando algunas condiciones de reacción que nos permitan llegar a estructuras y morfologías más complejas pensando en una aplicación como biomaterial ó cemento dental para estos polímeros, tratando de superar a los productos que actualmente están en el mercado.

También se trabajará en lograr una estructura y morfología en los polímeros que den como resultado una alta resistencia al impacto, para aplicar este polímero como material de alto impacto.

Se trabajará en la aplicación del método de separación de fases en otros sistemas acrílicos y sus resultados se compararán con los obtenidos en esta investigación.

Se harán mejoras en el diseño del dilatómetro, tanto en su parte mecánica como en la parte electrónica de la automatización, esto con el objetivo de tener un equipo más versátil, aplicable al estudio de un número más amplio de casos y que por ello sea más atractivo comercialmente.