



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
Facultad de Ingeniería



Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales
UNMdP - CONICET

**“Modificación de Resinas Vinil-Ester con Polímeros
Termoplásticos: Separación de Fases, Morfologías,
y Propiedades Finales”**

Trabajo de Tesis presentado por

Walter Fabián Schroeder

Para optar al grado académico de

Doctor en Ciencia de Materiales

Director: Dr. Julio Borrajo

Co-Director: Dra. Mirta Inés Aranguren

Mar del Plata, octubre de 2006

A Laura y Jazmincita

Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores, Julio Borrajo y Mirta Aranguren, por guiarme, acompañarme y transmitirme parte de su vasta experiencia que constituye una fuente inagotable de ideas.

Mi agradecimiento al CONICET ya que nada hubiese sido posible sin el sostén económico.

A Guillermo Eliçabe por su invaluable ayuda en el desarrollo experimental y análisis de los resultados de dispersión de luz.

A Roberto Boeri, Patricia Frontini y Carmen Riccardi, quienes realizaron el seguimiento de este trabajo de Tesis. Por sus consejos, aportes y sugerencias.

A todos mis compañeros de la División Polímeros con quienes he compartido el trabajo cotidiano, sus experiencias también han contribuido en los resultados de este trabajo. A Ezequiel, Exequiel, Laura, Valeria, Viviana, y Liliana, por tenderme la mano en las dificultades cotidianas.

A Ricardo Albino por su valiosa ayuda en la búsqueda de material bibliográfico.

A Juan Asarou y Héctor Ascencio, a quienes he recurrido reiteradas veces para el maquinado de probetas y preparación de material de vidrio. Los resultados de sus trabajos facilitaron el logro de mis resultados.

Y especialmente a Laura y Jazmincita, por apoyarme siempre, comprenderme y soportarme tantos momentos de ausencia.

Resumen

*E*n este trabajo de Tesis se estudia el efecto del agregado de un polímero termoplástico sobre el proceso de separación de fases inducido por la polimerización, el tipo de morfologías desarrolladas, y las propiedades finales de los materiales basados en resinas vinil-éster. En primer lugar se sintetiza un oligómero vinil-éster de bajo peso molecular a partir de una resina epoxi del tipo diglicidil éter de bisfenol A. También se selecciona un producto vinil-éster comercial de mayor peso molecular e índice de polidispersidad. Ambos sistemas vinil-éster se caracterizan en función de los pesos moleculares promedio y de sus distribuciones de especies moleculares. También se seleccionan y caracterizan dos aditivos termoplásticos poli(metil metacrilato) (PMMA) comerciales de distinto peso molecular.

A continuación se estudia la reacción de copolimerización isotérmica entre vinil-éster y estireno, a partir de la evaluación de las conversiones individuales de dobles enlaces de cada comonomero durante el transcurso de la reacción. Los resultados obtenidos para diferentes formulaciones permiten determinar las relaciones de reactividad iniciales de los dobles enlaces de cada comonomero, y su evolución durante la reacción de curado.

Luego se estudia la miscibilidad de las mezclas físicas binarias y ternarias de los componentes que intervienen en la formulación de los materiales en estudio. A partir de los datos de punto de nube experimentales se evalúan los parámetros de interacción binarios, en el contexto de la teoría de Flory-Huggins para sistemas polidispersos. Estos parámetros caracterizan el comportamiento termodinámico de cada sistema en particular.

Se analiza la evolución de los perfiles de dispersión de luz láser a bajos ángulos durante la reacción de copolimerización, con el objetivo de obtener información de la evolución morfológica del sistema durante el proceso de separación de fases inducido por la polimerización. La condición de bajo contraste entre las fases presentes, permite utilizar la teoría de Rayleigh-Debye-Gans para analizar el comportamiento del sistema. La información obtenida se utiliza para interpretar las morfologías finales observadas mediante microscopías electrónicas. Como complemento para la explicación de las morfologías desarrolladas, se propone un modelo termodinámico que permite una descripción cualitativa de la evolución de las regiones de inmiscibilidad durante el transcurso de la reacción. Para este análisis se utilizan las relaciones de reactividad de las insaturaciones de ambos comonomeros y los parámetros de interacción binarios determinados anteriormente.

Por último se evalúan las propiedades finales físicas, mecánicas, y de fractura de los materiales obtenidos en distintas condiciones de formulación y procesamiento. El comportamiento observado se relaciona con la morfología polifásica analizada para cada sistema en particular.

Abstract

*I*n this Thesis work, vinyl-ester based materials are modified by addition of a thermoplastic polymer and its effect on the polymerization induced phase separation, developed morphologies, and final properties of the modified thermosets is studied. A vinyl-ester oligomer of low molecular weight is firstly synthesized from an epoxy resin, such as diglicidyl ether of bisphenol A. A commercial vinyl-ester product of higher molecular weight and polydispersity index is also considered. Both vinyl-ester systems are characterized by their average molecular weight and molecular species distributions. Two commercial poly(methyl methacrylate) (PMMA) thermoplastic additives are also selected and characterized.

Then, the isothermic copolymerization reaction between vinyl-ester and styrene is studied, from monitoring the double bond conversion of each comonomer during the reaction. The results obtained from different initial formulations allow determining the initial double bond reactivity ratio of each comonomer and their evolution during the curing reaction.

After that, the miscibility of binary and ternary physical mixtures of the components involved in the formulations of the different materials is studied. The experimental cloud point values allow obtaining the binary interaction parameters in the framework of the Flory-Huggins theory for polydisperse systems. These parameters characterize the thermodynamic behavior of each particular system.

The evolution of the low angle laser light scattering profiles that takes place during the copolymerization reaction is analyzed in order to obtain information about the morphological evolution of the systems during the polymerization induced phase separation process. The low contrast between phases allows using the Rayleigh-Debye-Gans theory in the analysis of the system behavior. The obtained information is used for interpreting the final morphologies observed through electron microscopies. To explain the developed morphologies a thermodynamic model is proposed, which allows a qualitative description of the evolution of the immiscibility region during the reaction. For this analysis the double bond reactivity ratio of each comonomer and the binary interaction parameter, previously determined, are used in the calculations.

Finally, the final physical, mechanic, and fracture properties of the materials obtained with different formulations and under different processing conditions are evaluated. The observed behavior is related with the heterogeneous morphology analyzed for each particular system.

Capítulo I - Introducción y Objetivos	I
I.1. Aspectos generales	1
I.2. Síntesis de oligómeros vinil-éster	5
I.3. Copolimerización de resinas vinil-éster	7
I.4. Separación de fases inducida por la polimerización (PIPS)	12
I.5. Propiedades finales	16
I.6. Objetivo general de la Tesis	18
I.7. Objetivos específicos	18
I.8. Referencias	20
Capítulo II - Síntesis y Caracterización	II
II.1. Reactivos utilizados	2
II.2. Caracterización de los reactivos utilizados en la síntesis del prepolímero vinil-éster	2
II.2.1. Resina epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)	2
II.2.2. Acido metacrílico	7
II.2.3. Hidroquinona	9
II.3. Caracterización de los modificadores termoplásticos	10
II.4. Síntesis del prepolímero vinil-éster	11
II.5. Caracterización del producto de la síntesis	13
II.6. Selección de una resina vinil-éster comercial	17
II.7. Conclusiones	19
II.8. Referencias	20
Capítulo III - Estudio de la Reacción de Copolimerización Estireno/Vinil-Ester	III
III.1. Cinética de la copolimerización	2
III.2. Desarrollo del método de cálculo	7
III.3. Parte experimental	11
III.3.1. Condiciones experimentales	11
III.3.2. Análisis espectral	12
III.4. Resultados y discusión	14
III.4.1. Determinación de las relaciones de reactividad iniciales	15
III.4.2. Evolución de las relaciones de reactividad	18
III.4.3. Comportamiento azeotrópico	21

III.4.4. Modelado de las curvas de conversión	23
III.4.5. Composición instantánea del copolímero	27
III.4.6. Longitud promedio de secuencias	29
III.5. Conclusiones	30
III.6. Referencias	32
Capítulo IV - Termodinámica de los Sistemas Cuasibinarios y Cuasiternarios	IV
IV.1. Desarrollo teórico	2
IV.1.1. Modelo de Flory-Huggins para sistemas quasibinarios	2
IV.1.2. Modelo de Flory-Huggins para sistemas cuasiternarios	11
IV.1.3. Extensión del modelo de Flory-Huggins a sistemas polidispersos con parámetros de interacción dependientes de la temperatura y la composición	15
IV.1.3.1. Sistemas quasibinarios	15
IV.1.3.2. Sistemas cuasiternarios	18
IV.2. Parte experimental	20
IV.2.1. Determinación de puntos de nube en sistemas quasibinarios	20
IV.2.2. Determinación de puntos de nube en sistemas cuasiternarios	21
IV.3. Resultados y discusión	21
IV.3.1. Sistemas quasibinarios	22
IV.3.1.1. St-PMMA(41k) y St-PMMA(239k)	22
IV.3.1.2. St-VEs y St-VEc	29
IV.3.1.3. VEs-PMMA(41k)	30
IV.3.1.4. VEc-PMMA(41k) y VEc-PMMA(239k)	32
IV.3.2. Análisis de los sistemas cuasiternarios	35
IV.3.2.1. St-VEs-PMMA(41k)	35
IV.3.2.2. St-VEc-PMMA(239k), St-VEs-PMMA(239k), y St-VEc-PMMA(41k)	38
IV.4. Conclusiones	39
IV.5. Referencias	41
Capítulo V - Evolución de la Morfología Durante la Separación de Fases	V
V.1. Marco teórico	2
V.2. Parte experimental	6

V.3. Resultados y discusión	8
V.3.1. Perfiles de dispersión de luz experimentales	8
V.3.2. Modelado de los perfiles de dispersión de luz	12
V.4. Conclusiones	19
V.5. Referencias	20
Capítulo VI - Morfologías Finales	VI
VI.1. Modelo termodinámico	2
VI.2. Desarrollo del método de cálculo	7
VI.3. Parte experimental	13
VI.4. Resultados y discusión	14
VI.4.1. Materiales no modificados: sistema ternario St-VEs-Copolímero	14
VI.4.2. Materiales modificados: sistema cuaternario St-VEs-PMMA-Copolímero	19
VI.4.2.1. Sistema St-VEs-PMMA(41k), curado a 80 °C	20
VI.4.2.2. Sistema St-VEs-PMMA(41k), curado a 40 °C	28
VI.4.2.3. Sistema St-VEc-PMMA(41k), curado a 80 °C	31
VI.4.2.4. Sistema St-VEc-PMMA(41k), curado a 40 °C	33
VI.4.2.5. Sistema St-VEc-PMMA(41k), curado a 25 °C	37
VI.4.2.6. Sistema St-VEs-PMMA(239k), curado a 25 °C	41
VI.4.2.7. Sistema St-VEc-PMMA(239k), curado a 25 °C	42
VI.5. Conclusiones	46
VI.6. Referencias	48
Capítulo VII - Propiedades de los Materiales	VII
VII.1. Introducción	2
VII.2. Parte experimental	3
VII.2.1. Medidas de densidad	3
VII.2.2. Transiciones térmicas	4
VII.2.3. Ensayos mecánicos y de fractura	4
VII.3. Resultados y discusión	5
VII.3.1. Medidas de densidad y evaluación de la contracción volumétrica	5
VII.3.2. Caracterización termo-mecánica	10
VII.3.3. Comportamiento mecánico y a la fractura	17

VII.4. Conclusiones	26
VII.5. Referencias	27
Capítulo VIII - Conclusiones Generales	VIII
Apéndice A1 – Métodos y Técnicas Empleadas	A1
A1.1. Volumetría ácido-base	1
A1.1.1. Determinación de pureza del ácido metacrílico	1
A1.1.2. Determinación de la conversión de ácido metacrílico	1
A1.2. Espectroscopia infrarroja (IR)	2
A1.3. Resonancia magnética nuclear (NMR)	2
A1.4. Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)	3
A1.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	3
A1.6. Ensayos mecánico-dinámicos (DMA)	3
A1.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	4
A1.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	4
A1.9. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	4
A1.10. Ensayos de compresión uniaxial	5
A1.11. Ensayos de flexión	6
A1.12. Ensayos de fractura	7
A1.13. Estimación de la desviación estándar de los parámetros de ajuste	8

Capítulo I

Introducción y Objetivos

I.1. Aspectos generales

Con el nombre de resinas vinil-éster (VE) se denomina a las soluciones constituidas por un prepolímero vinil-éster de bajo peso molecular y un diluyente reactivo, comúnmente estireno (St) (O’Hearn, 1988). Estas resinas fueron desarrolladas originalmente con el objetivo de combinar las muy buenas propiedades térmicas y mecánicas a las que conducen las resinas epoxi, con el rápido proceso de curado que presentan las resinas poliéster insaturadas. Esta combinación de propiedades hace que las resinas VE sean particularmente adecuadas para generar matrices termorrígidas de materiales compuestos de alto rendimiento (Aström, 1997).

Los prepolímeros vinil-éster se obtienen mediante reacciones de ataque nucleofílico de un ácido monocarboxílico α,β -insaturado, comúnmente ácido acrílico o metacrílico, a una resina epoxi (Patel et al, 1995; Young, 1976). Estos prepolímeros tienen en su estructura dobles enlaces reactivos terminales derivados del ácido carboxílico, por lo que pueden formar una red entrecruzada durante la reacción de curado, con o sin el agregado de un comonomero. En la mayor parte de las aplicaciones industriales las resinas vinil-éster se comercializan con 30-55% p/p de estireno como diluyente reactivo, el cual permite mantener una viscosidad lo suficientemente baja para asegurar el mojado rápido de las partículas o fibras de refuerzo y el escurrido de la resina durante la obtención de materiales compuestos con elevadas proporciones de refuerzo (Dua et al, 1999; Jones, 1994). En aplicaciones dentales se utiliza principalmente trietilenglicol dimetacrilato como comonomero diluyente biocompatible (Peutzfeldt, 1997).

Si bien las resinas vinil-éster fueron introducidas comercialmente en la década de 1960, hoy en día son uno de los precursores más importantes de materiales termorrígidos (Atta et al, 2005;

Guo et al, 2005; Karger-Kocsis et al, 2006; Ranade et al, 2006; Robinette et al, 2004). Estos materiales presentan excelente resistencia química y mecánica, y elevada estabilidad térmica. Estas propiedades pueden ser atribuidas a la estructura molecular vinil-éster que, como se mencionó anteriormente, es un híbrido de oligómeros epoxi y poliéster insaturados. Los anillos aromáticos en su estructura confieren elevadas propiedades mecánicas y resistencia al calor, mientras que las uniones éter contribuyen a la estabilidad química. Por su parte, los grupos éster y los dobles enlaces reactivos están localizados en los extremos de la cadena, lo que conduce a la elevada reactividad de las insaturaciones terminales de los prepolímeros vinil-éster (Li et al, 1999).

El curado de las resinas vinil-éster transcurre mediante una reacción de copolimerización vía radicales libres, de los comonómeros estireno y vinil-éster. Los oligómeros vinil-éster tienen dos insaturaciones reactivas localizadas en los extremos de la cadena, mientras que el monómero estireno sólo tiene un doble enlace reactivo en las condiciones de curado. Por lo tanto, durante la reacción de copolimerización la molécula vinil-éster provee capacidad de entrecruzamiento y puntos de ramificación para la formación de una estructura entrecruzada, mientras que el estireno actúa como un extendedor de las cadenas lineales entre puntos de entrecruzamiento. Debido a esto, la formulación inicial de la mezcla reactiva determina el tipo de estructura entrecruzada que se generará durante el proceso de curado. A medida que se incrementa el contenido de monómero estireno en la mezcla se da lugar a una red cada vez más abierta, con menor densidad de puntos de entrecruzamiento (Bellenger et al, 1994; Li H. et al, 2000b).

Las resinas vinil-éster son similares a las resinas poliéster insaturadas ya que en ambos sistemas se utiliza monómero estireno como diluyente reactivo y los oligómeros, poliéster insaturados y vinil-éster, proveen los sitios de entrecruzamiento. Sin embargo, mientras que los oligómeros poliéster insaturados tienen dobles enlaces reactivos distribuidos a lo largo de la cadena, los vinil-éster presentan las insaturaciones reactivas sólo en los extremos de la molécula. Esto confiere mejor control de la densidad de entrecruzamiento y, por lo tanto, mayor resistencia a la corrosión en las redes vinil-éster (Li, 1998). Además, debido a que los grupos éster son la parte más vulnerable de la estructura, ya que éstos son susceptibles a reacciones de hidrólisis, la localización terminal de estos grupos en los oligómeros vinil-éster conduce a una mayor resistencia química en estos materiales que en los poliéster insaturados estándar, ya que tienen menos disponibilidad de grupos éster para ser hidrolizados.

Debido a sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas, y bajo costo, los polímeros termorrígidos basados en las resinas vinil-éster se utilizan extensamente en una amplia gama de

aplicaciones que requieren materiales rígidos resistentes a las altas temperaturas y a los solventes. Son empleados en formulaciones para diferentes aplicaciones que van desde biomédicas en implantes dentales y cementos óseos, hasta industriales en la construcción de cascos de barcos, carrocerías de automóviles, equipos para la industria química, y aplicaciones militares y aeroespaciales (Li, 1998). Debido a sus altas temperaturas de transición vítrea, las resinas vinil-éster de tipo novolaca se utilizan en aplicaciones que requieren elevada resistencia térmica, tales como reactores químicos y unidades de incineración (Kelley et al, 1997). Además, el elevado contenido de anillos aromáticos en su estructura confiere a estos materiales propiedades ignífugas (Gardziella et al, 2000). Las resinas vinil-éster de tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) se utilizan principalmente en aplicaciones estructurales que requieren dureza, resistencia al desgaste y a los solventes, y buena adhesión (Gryshchuk et al, 2002).

Una de la principales desventajas que presentan las matrices obtenidas a partir de resinas vinil-éster, como las formuladas con otros polímeros termorrígidos, es su baja resistencia a la fractura (Auad et al, 2001; Karger-Kocsis et al, 2006; Robinette et al 2004). La necesidad de obtener materiales de alto rendimiento a bajo costo, ha motivado un gran interés por mejorar la tenacidad de estos sistemas, tanto a nivel científico básico como tecnológico, lo que condujo a nuevas estrategias y procesos de modificación. Un método simple para incrementar la tenacidad de estos sistemas es la disminución de la densidad de entrecruzamiento de la red mediante la utilización de comonómeros adecuados (Li H. et al, 2000a; Malik et al, 2001; Shan et al, 2001). La síntesis de oligómeros vinil-éster de mayor peso molecular y/o la selección de un comonómero con estructura química y reactividad adecuada, permiten disminuir la densidad de entrecruzamiento y conferir mayor flexibilidad a la red. Este aumento en la flexibilidad de la estructura se traduce en un incremento de la tenacidad del material. Sin embargo, esto se logra a expensas de un detrimento en las propiedades térmicas y mecánicas, tales como la temperatura de transición vítrea (T_g), y la tensión de fluencia (Robinette et al, 2004).

El método más utilizado para incrementar la tenacidad en sistemas termorrígidos consiste en la amplificación de los mecanismos de deformación vía la generación de una estructura heterogénea (Pascault et al, 2000, 2002). Este tipo de estructura se puede obtener mediante dos procedimientos principales: i) formulando la mezcla inicial de reacción como una dispersión de partículas preformadas (entrecruzadas o no) en los comonómeros precursores, con lo cual el sistema permanece en estado heterogéneo durante todo el proceso de curado; o ii) formulando una mezcla inicial homogénea de los comonómeros con un aditivo modificador, el cual induce un proceso de separación de fases durante el transcurso de la reacción. Esta segunda técnica se

denomina separación de fases inducida por la polimerización (PIPS) (Williams et al, 1997), y puede conducir a diversos tipos de morfologías finales, tales como: partículas ricas en el modificador dispersas en una matriz termorrígida, estructuras con fases co-continuas, o partículas ricas en el termorrígido dispersas en una matriz del modificador (morfología con inversión de fases). La morfología desarrollada influye sobre las propiedades térmicas, mecánicas y de fractura del material obtenido.

Una estrategia recientemente aplicada para incrementar la tenacidad de sistemas vinil-éster consiste en la utilización de polímeros hiper-ramificados y dendríticos como modificadores de tenacidad. La mejora producida es debido a las inhomogeneidades locales que se generan en la red entrecruzada por la incorporación covalente de estos polímeros (Karger-Kocsis et al, 2004, 2006).

Otro inconveniente importante que presentan las resinas vinil-éster (al igual que las poliéster insaturadas) es la elevada contracción volumétrica que experimentan durante la reacción de curado (Cao et al, 2003; Li, 1998). En el caso de las resinas poliéster insaturadas se han estudiado extensamente modificadores poliméricos específicos, conocidos como aditivos “low-profile”, los cuales reducen notablemente la contracción volumétrica que tiene lugar durante el proceso de curado y mejoran la calidad superficial de las piezas moldeadas (Bucknall et al, 1991; Huang et al, 2000a; Li W. et al, 2000a, 2000b, 2000c). Los aditivos “low-profile” más comunes son polímeros termoplásticos, tales como: poli(vinil acetato) (PVAc), poli(metil metacrilato) (PMMA), poli(estireno) (PS), y poli(uretanos) (PU). A diferencia de las resinas poliéster insaturadas, hay muy poca información reportada sobre el control de la contracción volumétrica en sistemas vinil-éster modificados.

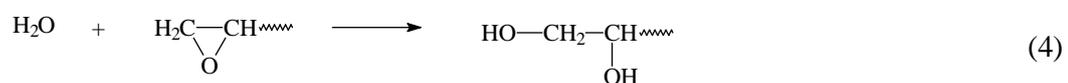
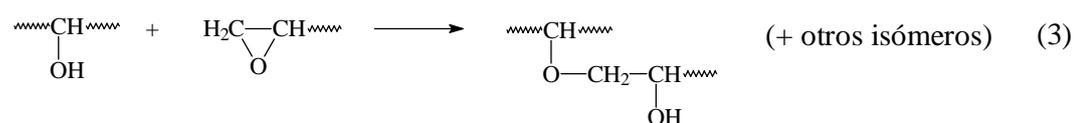
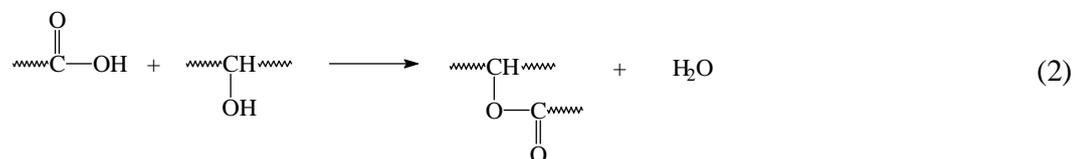
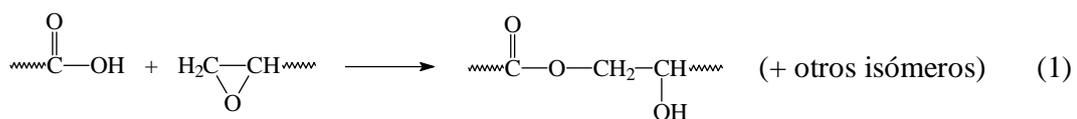
En la bibliografía se cita a los polímeros termoplásticos PMMA, PVAc, y PS, como aditivos modificadores de resinas poliéster insaturadas y epoxi, con diferentes efectos sobre los materiales finales. En las formulaciones con resinas poliéster insaturadas, como se mencionó anteriormente, provocan el efecto denominado “low-profile” responsable de la baja contracción volumétrica durante el moldeo de piezas, mientras que en las formulaciones con resinas epoxi conducen a materiales con mejoras en la tenacidad (Pascault et al, 2000, 2002). La característica común en estos materiales es que el efecto buscado sobre alguna de las propiedades de interés se debe a que el material final es heterogéneo y que la morfología polifásica desarrollada determina en gran medida la magnitud del resultado buscado.

En la bibliografía abierta se han reportado muy pocos estudios sobre la modificación de resinas vinil-éster, en comparación con las resinas epoxi y poliéster insaturadas. En los trabajos

publicados sobre el efecto de los aditivos elastoméricos del tipo poli(acrilonitrilo-co-butadieno) funcionalizados en sus extremos de cadena con los grupos carboxilo (CTBN), vinilo (VTBN) y epoxi (ETBN), se han obtenido mejoras en la tenacidad del material pero a expensas de una disminución indeseable de la rigidez y de la temperatura de transición vítrea (Aquad et al, 2001; Robinette et al 2004; Ullet et al, 1995). Hasta el momento, prácticamente no hay estudios publicados sobre la modificación de resinas vinil-éster con aditivos termoplásticos del tipo PMMA, PVAc, o PS, los cuales han dado excelentes resultados en el logro del efecto “low-profile” en resinas poliéster insaturadas, e incremento en la tenacidad de los materiales obtenidos a partir de resinas epoxi. Esto abre un campo de nuevas posibilidades en la modificación de sistemas vinil-éster, que se propone investigar en sus aspectos básicos en este trabajo de Tesis.

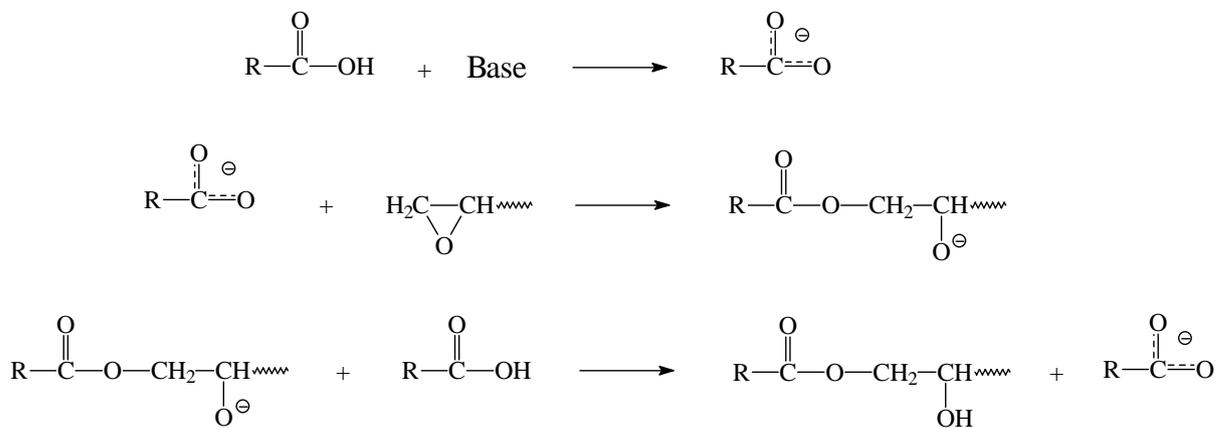
I.2. Síntesis de oligómeros vinil-éster

Los oligómeros vinil-éster se obtienen mediante la reacción de una resina epoxi con un ácido monocarboxílico α,β -insaturado (Patel et al, 1995; Young, 1976). Los primeros estudios publicados respecto de las condiciones de síntesis fueron realizados por Shechter y Wynstra (Shechter et al, 1956), quienes investigaron la importancia relativa de las diferentes reacciones competitivas entre un glicidil éter y un ácido carboxílico, en distintas condiciones de reacción. Ellos estudiaron cuatro reacciones posibles,

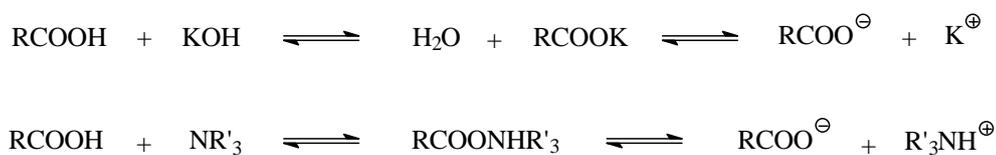


donde la reacción (1) conduce al producto vinil-éster, y las otras son reacciones competitivas que conducen a productos secundarios. Ellos observaron que cuando la reacción transcurre entre cantidades estequiométricas de los reactivos y sin el agregado de un agente catalizador, las tres primeras reacciones ((1), (2), y (3)) transcurren en una proporción aproximada 2:1:1 respectivamente. La reacción de hidratación (4) se puede ignorar si el agua producida en (2) se evacua durante el transcurso de la reacción.

Cuando se utiliza una base como catalizador, la reacción (1) transcurre con alto grado de selectividad respecto de las reacciones competitivas, hasta que todo el ácido carboxílico se consume. Para explicar el efecto de la catálisis básica propusieron el siguiente mecanismo de reacción;



donde la base promueve la existencia del anión carboxilato, el cual está favorecido para el ataque nucleofílico sobre el anillo epoxídico. Al estudiar el efecto catalítico de las distintas especies básicas, Shechter y Wynstra observaron que las velocidades de reacción obtenidas con aminas terciarias e hidróxidos de amonio cuaternarios eran marcadamente superiores a la obtenida con hidróxido de potasio; y en todos los casos la reacción (1) transcurría con elevada selectividad. La diferencia observada en la velocidad de reacción para los distintos catalizadores, está asociada a diferencias en el grado de disociación de la sal ácido-catalizador, para las distintas bases. La disociación se representa a través de los siguientes equilibrios:



Posteriormente, Sandner y col. (1992) demostraron que la trifenilfosfina puede catalizar la reacción (1) con mayor efectividad que otras sustancias, incluidas las aminas terciarias.

Las condiciones de reacción típicas para la preparación de estructuras vinil-éster son 100 °C durante aproximadamente 5 horas, en atmósfera de nitrógeno y utilizando hidroquinona como inhibidor de los procesos de polimerización durante el transcurso de la reacción. En estas condiciones se alcanza una conversión final de grupos epóxido de 90-95% (Auad et al, 1997; Li, 1998).

Los prepolímeros vinil-éster basados en resinas epoxi del tipo diglicil éter de bisfenol-A son los más ampliamente utilizados (Gryshchuk et al, 2002). Los grupos hidroxilo pendientes de la cadena principal proveen buenas propiedades de adhesión y constituyen sitios reactivos para la modificación química de la estructura. Por ejemplo, estos grupos pueden reaccionar con poli(isocianatos) para generar estructuras híbridas vinil éster-uretano que conducen a materiales con excelentes propiedades fisicoquímicas y térmicas (Gryshchuk et al, 2002; Jost et al, 2002). Los oligómeros vinil-éster basados en resinas epoxi cicloalifáticas dan lugar a materiales resistentes a la luz UV, y los basados en resinas epoxi novolaca tienen muy buenas propiedades térmicas.

Con respecto a la elección del ácido carboxílico, se sabe que los oligómeros vinil-éster basados en ácido metacrílico ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) dan lugar a materiales más resistentes al ataque químico que los obtenidos a partir de ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$). Esto es debido a que el grupo metilo del ácido metacrílico protege estéricamente al grupo éster de las reacciones de hidrólisis (Li, 1998).

I.3. Copolimerización de resinas vinil-éster

Como se mencionó anteriormente, con el término resina vinil-éster se hace referencia a una mezcla de un oligómero vinil-éster(VE) con monómero estireno(St). Estas resinas pueden variar tanto en el peso molecular del oligómero vinil-éster utilizado, como en el contenido de estireno en la mezcla. Las resinas más utilizadas comercialmente contienen 30-55% p/p de estireno como diluyente reactivo (Dua et al, 1999). La utilización del comonómero estireno tiene la ventaja de producir soluciones homogéneas con el prepolímero vinil-éster en las concentraciones usuales, y disminuir la viscosidad del sistema reactivo facilitando su procesamiento y el programa de curado (Zawke, 1986).

El curado de las resinas vinil-éster transcurre mediante una reacción de copolimerización vía radicales libres, de los comonómeros estireno y vinil-éster. Durante esta reacción la molécula vinil-éster provee capacidad de entrecruzamiento y puntos de ramificación, para la formación de una estructura entrecruzada; mientras que el estireno actúa como un extendedor de las cadenas lineales entre puntos de entrecruzamiento. En la Figura I.1 se muestra una representación esquemática de la reacción de curado en estos sistemas.

La reacción de copolimerización se inicia mediante la descomposición térmica o fotoquímica, de un iniciador adecuado. La selección del sistema iniciador depende del tipo de resina vinil-éster utilizada, del método de fabricación, y de los requerimientos de la aplicación. Los iniciadores más utilizados para el curado de resinas vinil-éster son: peróxido de benzoílo, peróxido de metil-etilcetona, e hidroperóxido de cumeno (Li et al, 1999). Si bien la descomposición térmica de estos iniciadores se produce a temperaturas elevadas, el uso de un catalizador permite incrementar la velocidad de descomposición a bajas temperaturas. Los catalizadores más empleados para estas resinas son aminas terciarias, tales como dimetil- o dietil-anilina, y sales metálicas como octoato de magnesio o cobalto.

La descomposición del iniciador genera radicales libres que se adicionan a las insaturaciones de los comonómeros St y VE, dando lugar al inicio de la etapa de propagación y formación del copolímero. Durante la etapa de propagación, los radicales formados aumentan muy rápidamente de tamaño mediante sucesivas reacciones elementales de adición sobre: 1- las insaturaciones de las moléculas VE no reaccionadas o pendientes de una cadena polimérica en formación (cuando uno de los extremos ha reaccionado y el otro no), o 2- las insaturaciones del monómero estireno. De este modo, las reacciones que contribuyen a la formación de la estructura del copolímero dan lugar a los enlaces VE-VE, St-St y a los enlaces cruzados VE-St y St-VE. Durante su corto tiempo de vida, un radical libre experimenta muchas etapas de propagación antes de alcanzar una reacción de terminación, dando lugar a cadenas con 10^2 - 10^6 unidades monoméricas adicionadas (Pascault et al, 2002).

Las reacciones de terminación conducen a la desactivación de los radicales libres mediante dos mecanismos diferentes: 1- por terminación bimolecular, donde dos centros activos reaccionan mutuamente y se anulan; o 2- mediante una reacción de transferencia de cadena con una especie molecular no activa, como una molécula de monómero, una cadena de copolímero, o cualquier molécula susceptible de una reacción de transferencia atómica.

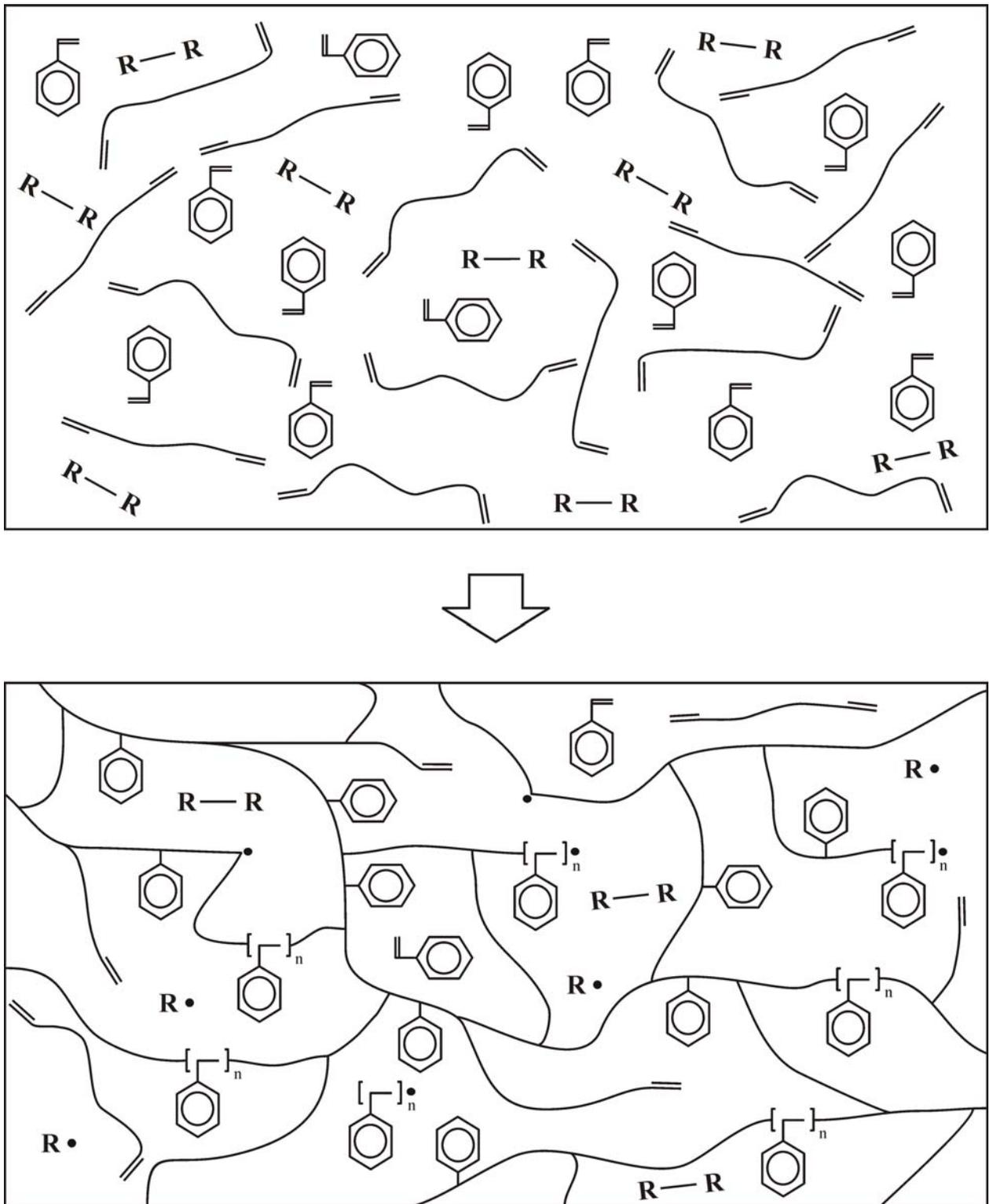


Figura I.1. Representación esquemática de la reacción de entrecruzamiento en resinas vinil-éster.

St , VE , R-R iniciador.

Desde el comienzo de la etapa de propagación se forman estructuras macromoleculares de alto peso molecular, constituidas por cadenas de copolímero densamente entrecruzadas y cicladas, en la región cercana al sitio de generación de un radical activo. Esto produce una heterogeneidad espacial en el medio de reacción, caracterizada por dominios altamente entrecruzados inmersos en el lecho de comonómeros. Muchos investigadores (Brill et al, 2000; Guo et al, 2005; Kannurpatti et al, 1997, 1998a, 1998b; Rey et al, 2000, 2002; Ziaee et al, 1999) han definido a estos dominios como microgeles. Estas estructuras se forman por reacciones de los grupos radicales ubicados en los extremos de las cadenas principales (o pendientes), con las insaturaciones localizadas en las cadenas pendientes, dando lugar a la formación de numerosos ciclos intramoleculares. Estas estructuras reticuladas poseen numerosas cadenas pendientes con insaturaciones de VE no reaccionadas y radicales reactivos provenientes de ambos comonómeros. En estudios recientes publicados por Guo y col. (2005), se ha demostrado mediante medidas dieléctricas dependientes de la frecuencia, que el sistema se comporta como un medio heterogéneo formado por dos fases con propiedades térmicas diferentes: la región microgel formada por dominios irregulares más o menos definidos, y la región fluida formada por la mezcla de monómeros y oligómeros.

A medida que progresa la reacción, se produce un incremento en el diámetro de los dominios reticulados, debido a que sus dobles enlaces pendientes periféricos participan en reacciones interpartículas para formar agregados o aglomerados (Dusek, 1996a, 1996b; Solomon et al, 1994). Cuando estos agregados crecen lo suficiente, se alcanza el punto de gelación macroscópico del sistema (transición sol-gel) y la viscosidad se incrementa a infinito, debido a la formación de una red entrecruzada que alcanza las dimensiones del recipiente de reacción. En las resinas vinil-éster el punto de gelación se alcanza a conversiones próximas al 10% (Jost, 2004; Rey et al, 2000). Durante el período postgel el sistema está formado por una fracción insoluble (fracción gel), hinchada por las moléculas de los comonómeros y las cadenas finitas del copolímero en formación (fracción sol).

A muy baja conversión, la reacción pasa de control químico a control difusional. Esto se debe a que las restricciones difusionales y topológicas disminuyen la movilidad de los centros reactivos, y reducen la probabilidad de un evento de encuentro y reacción. La etapa de terminación bimolecular es la más afectada en estas condiciones, debido a que requiere el encuentro de dos cadenas radicalarias de gran tamaño, lo cual es muy poco probable en un medio altamente entrecruzado (Pascault et al, 2000; Soulé et al, 2006). Esta disminución en la velocidad

de terminación produce un aumento en la concentración de radicales disponibles para adicionar comonómeros, por lo que la velocidad de propagación aumenta anormalmente respecto de lo esperado para el sistema controlado químicamente. Este efecto es conocido como autoaceleración, efecto Trommsdorff, o efecto gel. Cuando la reacción de copolimerización avanza, el medio se hace cada vez más restrictivo, por lo que la reacción de propagación también decae por control difusional y topológico, disminuyendo la velocidad de copolimerización.

Durante el transcurso de la reacción de entrecruzamiento, la temperatura de transición vítrea (T_g) del sistema, aumenta continuamente. Si la T_g se aproxima a la temperatura de curado isotérmico, la velocidad de la reacción disminuye y eventualmente se detiene, ya que los grupos reactivos quedan congelados en la matriz vitrificada. De este modo, si la temperatura de curado es suficientemente baja, a las restricciones ya señaladas se suma otra causada por la vitrificación del sistema reactivo. Esta se produce por la microvitrificación progresiva de los núcleos de los microgeles durante el transcurso de la polimerización (Lange et al, 1999), ya que en su interior la conversión es mayor que el promedio del sistema reactivo. Este efecto no ocurre si el sistema es curado por encima de la temperatura de transición vítrea última del material. De todos modos, aunque la temperatura de curado sea suficientemente alta, la conversión final de la reacción nunca será completa. Esto es debido a la existencia de dobles enlaces atrapados o pendientes en regiones alejadas de la estructura, que quedan impedidos para poder reaccionar debido a las restricciones difusionales y topológicos en el medio (Rey et al, 2000; Scott et al, 2002).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido una técnica muy utilizada para el estudio de la cinética de curado de resinas vinil-éster (Auad et al, 1999; Cook et al, 1997; Mousa et al, 2000; Palmese et al, 1999, Scott et al, 2002). Tiene la ventaja de ser un método simple, sensible, y con capacidad de dar información simultánea sobre aspectos cinéticos y energéticos. Sin embargo, la técnica de DSC sólo mide el calor total liberado durante el transcurso de la reacción, por lo que no provee información respecto de la velocidad de reacción o del grado de conversión de las especies individuales. Para un análisis adecuado de la reacción de copolimerización entre dos monómeros químicamente diferentes, es indispensable una técnica capaz de dar información detallada del consumo individual de cada especie reactiva durante el transcurso de la reacción. Los métodos espectroscópicos, como resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) (Aguilar et al, 2002; Larraz et al, 2005), resonancia de espín electrónico (ESR) (Scott et al, 2003), o absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Brill et al, 2000; Dua et al, 1999; Scott et al, 2003; Ziaee et al, 1999), permiten obtener información específica del consumo individual de cada especie reactiva durante el proceso de curado. Si bien la espectroscopia FTIR

no es una técnica tan sensible como la de DSC, permite obtener en forma sencilla, información detallada de las conversiones fraccionales de los dobles enlaces de vinil-éster y de estireno, en forma independiente, durante el transcurso de la copolimerización. La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho que cada enlace químico presente en una estructura, absorbe radiación infrarroja a una longitud de onda característica. Durante el transcurso de la reacción, las señales de absorción correspondientes a los enlaces que se rompen o que se forman, cambiarán su intensidad en forma proporcional a su concentración en la muestra. Dado que las señales características de los dobles enlaces de ambos comonómeros se encuentran bien resueltas en el espectro infrarrojo medio, éste es un método adecuado para el estudio de la reacción de copolimerización estireno/vinil-éster.

I.4. Separación de fases inducida por la polimerización (PIPS)

Los polímeros termorrígidos son extensamente utilizados como adhesivos, recubrimientos, y matrices de materiales compuestos, debido a sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas, y su elevada resistencia a los solventes. Sin embargo, estos polímeros presentan baja resistencia a la fractura debido a su estructura altamente entrecruzada. A partir de la década de 1970 se ha realizado un gran esfuerzo para mejorar la tenacidad de los materiales basados en polímeros termorrígidos, tanto a nivel científico básico como tecnológico. Esto condujo a nuevos procesos de modificación, mediante el agregado de aditivos poliméricos, con el objetivo de incrementar su tenacidad. Uno de los métodos más satisfactorios ha sido la generación de un material final heterogéneo vía un proceso de separación de fases inducido por la polimerización (PIPS “polymerization induced phase separation”) (Pascault et al, 2000, 2002). Este consiste en la preparación de una mezcla homogénea reactiva de los monómeros con un aditivo modificador, el cual induce una separación de fases durante la reacción de curado. La morfología desarrollada, determinada por el tamaño, forma, y proporciones relativas de los dominios de las fases presentes en el sistema heterogéneo, influye sobre las propiedades térmicas, mecánicas, y de fractura del material obtenido.

Los aditivos poliméricos termoplásticos también son usados para impartir estabilidad dimensional a los materiales termorrígidos durante el proceso de curado. El caso típico es la utilización de aditivos “low-profile” en formulaciones con resinas poliéster insaturadas, los cuales reducen notablemente la contracción volumétrica que tiene lugar durante la reacción de

entrecruzamiento, mejorando la calidad superficial de las piezas moldeadas. Se ha demostrado que para que el mecanismo opere efectivamente, es necesario que durante la reacción de curado se desarrolle un proceso PIPS, que conduzca a una estructura con fases co-continuas (Bucknall et al, 1991; Pascault et al, 2000, 2002).

El estudio de la separación de fases inducida por la polimerización requiere el análisis termodinámico del equilibrio de fases. La comprensión del comportamiento termodinámico del sistema es muy importante porque la miscibilidad de la mezcla reactiva y su evolución durante la reacción de curado, es uno de los factores principales en el control de la morfología final del material (Williams et al, 1997).

En resinas vinil-éster el método de modificación consiste en la preparación de una mezcla inicial homogénea de los co-monómeros St y VE, y el aditivo modificador. Durante la reacción de copolimerización, el sistema está constituido por cuatro componentes: St, VE, copolímero St-co-VE, y modificador. El diagrama de transformación de fases de la mezcla durante la reacción, se representa mediante un tetraedro con un componente en cada vértice. La cara triangular St-VE-modificador del tetraedro representa el comportamiento fásico del sistema reactivo a conversión cero, y constituye el diagrama de fases ternario para la mezcla física inicial de los tres componentes. A una conversión fija, por debajo del punto de gelación, la formación del copolímero disminuye la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs de mezcla del sistema. Este efecto es debido a la disminución de los grados de libertad que experimenta cada molécula de comonómero cuando se incorpora al copolímero. A este efecto se suma el incremento de la contribución entálpica a la energía libre de Gibbs de mezcla, debido a la incompatibilidad del copolímero en formación con los monómeros St y VE, y con el modificador. Este efecto se origina en los diferentes valores de energía de interacción para los contactos de los segmentos St y VE en el copolímero, respecto de los contactos entre los otros tres componentes del sistema: St, VE, y modificador. El resultado neto es el incremento del volumen de inmiscibilidad dentro del diagrama de transformación de fases cuaternario, durante el transcurso de la copolimerización. A una conversión fija, por encima del punto de gelación del sistema, la contribución elástica a la energía libre de Gibbs incrementa aun más la región de inmiscibilidad. Este efecto es debido a la contribución a la energía libre de Gibbs de la mezcla reactiva originada por la tensión de las cadenas del gel hinchado por los monómeros, oligómeros, y el aditivo modificador.

El estado termodinámico del sistema en reacción se puede representar mediante un triángulo con los componentes St, VE, y copolímero, en cada vértice. Este triángulo corresponde a un corte

del tetraedro a través del plano de composición del modificador constante. Sobre este plano se encuentra la trayectoria de la reacción hasta que se alcanza la conversión de separación de fases. Es importante aclarar que este no es un diagrama de equilibrio de fases convencional, donde las transformaciones se pueden invertir cambiando en el sentido opuesto la variable responsable del cambio producido. Las transformaciones de fases representadas no son reversibles, ya que la reacción de polimerización transcurre en forma espontánea en el tiempo. Además, la composición del copolímero varía permanentemente durante el transcurso de la reacción, lo que hace que deba considerárselo como un componente diferente para cada conversión particular del sistema reactivo. Es por esto que el término más correcto para calificarlo es “diagrama de transformación de fases”.

En la bibliografía se han reportado modelos que permiten una muy buena descripción del proceso PIPS, para sistemas que polimerizan en etapas (Galante et al, 2001; Ho et al, 1994; Riccardi et al, 2004a, 2004b ; Williams et al, 1997). Para este tipo de polimerización, existen modelos estadísticos que describen satisfactoriamente la evolución de la distribución de especies moleculares del polímero en formación, como una función de la conversión. Si la presencia del aditivo modificador no afecta significativamente la reacción de polimerización, es posible combinar el modelo estadístico de la polimerización con un modelo termodinámico, como el de Flory-Huggins (Kamide, 1990), para realizar una descripción adecuada del proceso de separación de fases inducido por la polimerización.

A diferencia del comportamiento anterior, para las reacciones de copolimerización por radicales libres que conducen a una red entrecruzada existe una gran complejidad en la implementación de un modelo estadístico, que permita describir cuantitativamente la evolución del peso molecular del copolímero en el período pregel, y el grado de entrecruzamiento en los períodos pregel y postgel. Esto es debido a la formación de dominios altamente entrecruzados (microgeles) conteniendo numerosos ciclos intramoleculares que no contribuyen a las propiedades elásticas de la red. Debido a esto, es necesario introducir hipótesis sobre estos aspectos que hacen que las predicciones que se obtienen, en los escasos modelos desarrollados, sean de carácter cualitativo (Boots et al, 1996).

Si bien la miscibilidad inicial de la mezcla reactiva y su evolución durante la reacción de curado es un factor importante, la morfología final de un material heterogéneo obtenido mediante PIPS no sólo depende de las propiedades del equilibrio de fases del sistema, ya que la evolución de la morfología es determinada por una combinación compleja de muchos factores; tales como la relación entre las velocidades de separación de fases y de reacción, la temperatura de curado, y

las restricciones difusionales en el medio de reacción, las cuales son muy importantes en sistema que polimerizan mediante radicales libres (Williams et al, 1997). Las restricciones difusionales en el sistema pueden fijar morfologías en estados alejados del equilibrio termodinámico.

El proceso de separación de fases a partir de una mezcla homogénea puede proceder mediante dos mecanismos principales: descomposición espinodal, o nucleación y crecimiento. En el mecanismo de descomposición espinodal el desarrollo de la morfología se origina a partir de pequeñas fluctuaciones periódicas en la composición, dando lugar a zonas con composición diferente pero sin discontinuidad espacial de la composición (Hashimoto, 1987). Este mecanismo tiene lugar si el sistema se encuentra dentro de la curva espinodal, donde la solución homogénea es termodinámicamente inestable. El mecanismo de nucleación y crecimiento conduce a una morfología muy diferente. Esta se origina a partir de la formación de núcleos con un tamaño crítico, tal que su crecimiento posterior produce una disminución de la energía libre del sistema. Finalmente se obtienen regiones esféricas de una fase, dentro de una matriz continua de la otra fase (Pascault et al, 2000). Este mecanismo tiene lugar si la separación de fases se produce dentro de la región metaestable del diagrama de fases (entre la curva espinodal y la curva de nube). Generalmente, cuando la composición del sistema en el momento de la separación de fases es cercana a la composición crítica, la morfología se desarrolla mediante el mecanismo de descomposición espinodal; ya que el sistema rápidamente ingresa en la zona de inestabilidad del diagrama de fases. Mientras que para composiciones alejadas de la crítica la separación de fases ocurre mediante nucleación y crecimiento.

La técnica de dispersión de luz a bajos ángulos (SALS “small angle light scattering”) es una técnica muy utilizada para el estudio de la evolución morfológica durante la separación de fases inducida por la polimerización (Boyard et al, 2005; Eliçabe et al, 1997, 1998; Liu et al, 2002; Maugey et al, 2001). La luz dispersada a bajos ángulos está determinada por dos factores: uno resulta de la dispersión producida por los dominios de la fase dispersa (factor de forma), y el otro resulta de la correlación espacial entre estos dominios (factor de estructura). En muchos casos prácticos los factores de forma y estructura pueden ser calculados explícitamente. Entonces, si se conoce la naturaleza de los dominios de la fase dispersa, y la correlación espacial entre ellos, es posible predecir unívocamente el patrón de dispersión de luz a bajos ángulos que resultará. La limitación que tiene la técnica, es que el caso inverso no es posible: es decir, a partir del patrón de dispersión de luz no se puede determinar unívocamente la morfología del sistema, ya que diferentes morfologías pueden conducir al mismo patrón (Maugey et al, 2001). Esto ha dado lugar a un extenso debate en la bibliografía, que persiste actualmente, respecto de la posibilidad

de predecir a partir del patrón de dispersión de luz, el mecanismo de separación de fases activo (espinodal o nucleación y crecimiento). En muchos casos, los patrones de dispersión de luz presentan un anillo de dispersión, el cual cambia en intensidad y posición angular durante el avance de la separación de fases. Muchos autores asocian inequívocamente este anillo de dispersión a un mecanismo de descomposición espinodal (Boyard et al, 2005; Chen et al, 1994; Hsieh et al, 1999). Sin embargo, Elicabe y col. (1997, 1998) han demostrado que la separación de fases inducida por la polimerización vía un mecanismo de nucleación y crecimiento, también puede producir un patrón con anillo de dispersión.

Es por esto que para obtener información morfológica del sistema, a partir de los espectros de dispersión de luz adquiridos durante el proceso de separación de fases, es necesario proponer un modelo teórico y aceptar sus hipótesis implícitas, las cuales pueden ser corroboradas mediante otra técnica. En este contexto, la información morfológica se obtiene a partir del ajuste de los parámetros del modelo a los datos experimentales. Estos parámetros pueden representar el radio de los dominios, la fracción en volumen de la fase dispersa, la diferencia de índices de refracción entre ambas fases, o la distancia periódica entre ellas en el mecanismo de descomposición espinodal.

I. 5. Propiedades finales

La morfología desarrollada durante el proceso de separación de fases inducido por la polimerización, influye sobre las propiedades finales, térmicas, mecánicas y de fractura del material obtenido (Arias et al, 2003; Auad et al, 2001; Pascault et al, 2000, 2002; Robinette et al, 2004). Los materiales modificados resultantes presentan características propias que los hacen atractivos en sus aplicaciones industriales ya que mantienen, en gran medida, la rigidez propia de la matriz entrecruzada, en tanto que la fase minoritaria que contiene el aditivo modificador le confiere una notable mejora en la tenacidad.

Mucha de la información disponible en la bibliografía respecto de materiales termorrígidos modificados se refiere a los mecanismos que gobiernan el incremento de tenacidad en resinas epoxi, ya sea modificadas con elastómeros líquidos (Arias et al, 2003; Huang et al, 1992; Yee et al, 2000), o con polímeros termoplásticos (Giannotti, 2004; Pascault et al, 2000, 2002).

En resinas epoxi modificadas con elastómeros la separación de fases genera una morfología con partículas ricas en el modificador dispersas en la fase continua formada por el termorrígido.

Se ha reportado que la resistencia a la fractura crece con el contenido de modificador hasta una concentración de 10-15% p/p, y depende fuertemente del tamaño de las partículas de elastómero. El mecanismo más importante que opera en el incremento de la tenacidad de estos materiales es la cavitación de las partículas de goma y el subsiguiente crecimiento de la cavidad por deformación de corte de la matriz (Huang et al, 1992). Asociado al incremento de tenacidad se ha observado una pérdida en las propiedades mecánicas, como el módulo elástico y la tensión de fluencia, y una disminución en la Tg. Esto es consecuencia de la fracción remanente de goma disuelta en la matriz (Arias et al, 2003; Pascault et al, 2002).

En resinas epoxi modificadas con polímeros termoplásticos la separación de fases puede dar lugar a morfologías particuladas, o co-continuas. La adhesión interfacial, ya sea por enlaces químicos o físicos, es un requisito fundamental para lograr incremento en la tenacidad del material. Se ha reportado que la resistencia a la fractura crece con el contenido de modificador, y que las morfologías co-continuas dan mejores resultados que las estructuras particuladas. El mecanismo más importante que opera en el incremento de la tenacidad de estos materiales es el denominado “crack-bridging”, en el cual durante la propagación de la fisura las partículas de termoplástico que se encuentran ancladas entre sus bordes se estiran y rompen incrementando la energía de fractura. De todos modos, los mejores resultados se logran cuando se activan simultáneamente varios mecanismo diferentes (Pascault et al, 2002; Yee et al, 2000). La incorporación de aditivos termoplásticos a resinas epoxi no ha producido cambios significativos en el módulo elástico, ni en la Tg de la fase entrecruzada (Giannotti, 2004)

A diferencia de las resinas epoxi, las cuales han sido extensamente estudiadas como sistema termorrígido modelo, hay mucha menos información reportada en la bibliografía respecto de resinas poliéster insaturadas y vinil-éster, modificadas. Como se mencionó anteriormente, los modificadores termoplásticos han sido ampliamente utilizados en formulaciones con resinas poliéster insaturadas, para reducir la contracción volumétrica durante el curado e impartir estabilidad dimensional a las piezas moldeadas (efecto “low-profile”). La acción “low-profile” del aditivo requiere la formación de una fase continua rica en el termoplástico, que promueva cavitación en respuesta a los esfuerzos de tensión que se generan en el material, por efecto de la contracción interna en presencia de una restricción mecánica (Bucknall et al, 1991; Pascault et al, 2000, 2002). Por lo tanto, para que el mecanismo opere efectivamente es necesario curar el material en condiciones que favorezcan el desarrollo de una morfología con fases co-continuas.

Los estudios efectuados utilizando aditivos elastoméricos del tipo acrilonitrilo-co-butadieno CTBN, VTBN, o ETBN, como modificadores de resinas vinil-éster (Aquad et al, 2001; Robinette

et al, 2004) han mostrado una mejora importante en la tenacidad, asociada a una morfología con partículas ricas en el modificador dispersas en la fase continua formada por el termorrígido. Para los materiales obtenidos con esta morfología, el aumento en la concentración del aditivo produce una disminución casi lineal en el módulo elástico. Concentraciones entre 5-10% p/p de CTBN producen una drástica caída en el módulo y en la resistencia a la flexión, causada por la generación de una estructura co-continua con microhuecos generalizados en toda la estructura.

Hasta el momento, prácticamente no hay estudios publicados sobre la modificación de resinas vinil-éster con aditivos termoplásticos del tipo poli(metil metacrilato) (PMMA), poli(vinil acetato) (PVAc), o poli(estireno) (PS), los cuales permitirían mejorar la tenacidad en forma menos significativa que los elastómeros, pero sin pérdida en las propiedades térmicas y mecánicas, lo cual es inevitable cuando se utilizan modificadores elastoméricos.

I.6. Objetivo general de la Tesis

Comprender como influye el agregado de un polímero termoplástico al sistema reactivo St-VE sobre el proceso de separación de fases inducido por la polimerización, el tipo de morfología desarrollada, y las propiedades finales, térmicas, mecánicas, y de fractura de los materiales modificados.

I.7. Objetivos específicos

Para el cumplimiento del objetivo general de esta Tesis, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener prepolímeros vinil-éster de distinto peso molecular y caracterizarlos en función del grado de conversión de la reacción de preparación, pureza del producto, y distribución de especies moleculares contenida en cada caso.

2. i. Determinar la evolución temporal de la concentración de insaturaciones de St y VE en condiciones de curado isotérmico, para diferentes formulaciones iniciales.

ii. Evaluar la reactividad inicial de los dobles enlaces de cada comonomeros, y su variación durante la reacción de curado por efecto de las restricciones difusionales y topológicas en el medio de reacción.

- iii. Conocer la influencia de la concentración de insaturaciones de cada comonomero en la mezcla reactiva, sobre la composición instantánea del copolímero en formación.
3. i. Medir experimentalmente la miscibilidad de las mezclas físicas binarias y ternarias, de todos los componentes que intervienen en la formulación de los materiales en estudio.
 - ii. Obtener los parámetros de interacción binarios que caracterizan, en el contexto de la teoría de Flory-Huggins, el comportamiento termodinámico de cada sistema en particular.
 4. Obtener información de la evolución morfológica del sistema durante el proceso de separación de fases inducido por la polimerización, mediante la técnica de dispersión de luz láser a bajos ángulos.
 5. i. Analizar las morfologías finales de los materiales obtenidos en distintas condiciones de formulación y procesamiento.
 - ii. Determinar el efecto de las distintas variables que intervienen en la formulación de los materiales y en el proceso de curado, sobre las morfologías finales desarrolladas.
 6. Evaluar el efecto del modificador termoplástico sobre la contracción volumétrica y las propiedades finales, térmicas, mecánicas, y de fractura, de los materiales obtenidos.

I.8. Referencias

- Aguilar, M.R.; Gallardo, A.; Fernández, M.M.; San Román, J. *Macromolecules* 2002, 35, 2036.
- Arias, M.L.; Frontini, P.M.; Williams, R.J.J. *Polymer* 2003, 44, 1537.
- Aström, B.T. En: *Manufacturing of Polymer Composites*. Chapman and Hill: London, 1997.
- Atta, A.M.; Elnagdy, S.I.; Raouuf, M.E.A.; Elsaed, S.M.; Azim, A.A. *J Polym Res* 2005, 12, 373.
- Auad, M.L.; Aranguren, M.I; Borrajo, J. *J Appl Polym Sci* 1997, 66, 1059.
- Auad, M.L.; Aranguren, M.I.; Eliçabe, G.; Borrajo, J. *J Appl Polym Sci* 1999, 74, 1044.
- Auad, M.L.; Frontini, P.M.; Borrajo, J.; Aranguren, M.I. *Polymer* 2001, 42, 3723.
- Bellenger, V.; Verdu, J.; Ganem, M.; Mortaigne, B. *Polym Polym Compos* 1994, 2, 9.
- Boots, H.M.J.; Kloosterboer, J.G.; Serbutoviez, C.; Touwslager, F.J. *Macromolecules* 1996, 29, 7683.
- Boyard, N.; Vayer, M.; Sinturel, C.; Seifert, S.; Erre, R. *Eur Polym J* 2005, 41, 1333.
- Brill, R.P.; Palmese, G.R. *J Appl Polym Sci* 2000, 76, 1572.
- Bucknall, C.B.; Partridge, I.K.; Phillips, M.J. *Polymer* 1991, 32, 636.
- Chen, W.; Kobayashi, S.; Inoue, T.; Ohnaga, T.; Ougizawa, T. *Polymer* 1994, 35, 4015.
- Cook, W.D.; Simon, J.P.; Burchill, P.J.; Lau, M.; Fitch, T.J. *J Appl Polym Sci* 1997, 64, 769.
- Dong, J.P.; Huang, J.G.; Lee, F.H.; Roan, J.W.; Huang, Y.J. *J Appl Polym Sci* 2004, 91, 3369.
- Dua, S.; McCullough, R.L.; Palmese, G.R. *Polym Compos* 1999, 20, 379.
- Dusek, K. *Polym Gels Networks* 1996(a), 4, 383.
- Dusek, K. *Ang Makromol Chem* 1996(b), 240, 1.
- Eliçabe, G.E.; Larrondo, H.A.; Williams, R.J.J. *Macromolecules* 1997, 30, 6550.
- Eliçabe, G.E.; Larrondo, H.A.; Williams, R.J.J. *Macromolecules* 1998, 31, 8173.
- Galante, M.J.; Borrajo, J.; Williams, R.J.J.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J.P. *Macromolecules* 2001, 34, 2686.
- Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A. *Phenolic Resins*; Springer-Verlag: Berlín-Heidelberg, 2000.
- Giannotti, M.I. Tesis Doctoral: *Relación Estructura-Propiedades de una Red Epoxi-Amina Aromática Modificada con Polisulfona y Poli(eterimida)*. Universidad Nacional de Mar del Plata, 2004.
- Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J. *J Appl Polym Sci* 2002, 84, 672.

- Guo, Z.; Sautereau, H.; Kranbuehl, D.E. *Macromolecules* 2005, 38, 7992.
- Hashimoto, T. En *Current Topics in Polymer Science, Volume II, Rheology and Polymer Processing/Multiphase Systems*; Ottenbrite, R.M.; Utracki, L.A.; Inoue, S.; Eds.; Hanser Publishers: Munich, 1987.
- Hsieh, Y.N.; Yu, T.L. *J Appl Polym Sci* 1999, 73, 2413.
- Ho, W.H.; Ko, M.B. *Macromolecules* 1994, 27, 7815.
- Huang, Y.J.; Kinloch, A.J. *Polymer* 1992, 33, 1330.
- Huang, Y.J.; Horng, J.C. *Polymer* 1998, 39, 3683.
- Huang, Y.J.; Chu, C.J.; Dong, J.P. *J Appl Polym Sci* 2000(a), 78, 543.
- Huang, Y.J.; Lee, S.C.; Dong, J.P. *J Appl Polym Sci* 2000(b), 78, 558.
- Jones, F.R. *Handbook of Polymer-Fiber Composite; Polymer Science and Technology Series* 1994, 129.
- Jost, N. Tesis Doctoral: *Vernetzung und Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur; Band 43, Technische Universität Kaiserslautern*, 2004.
- Jost, N.; Karger-Kocsis, J. *Polymer* 2002, 43, 1383.
- Kamide, K. *Thermodynamics of Polymr Solutions: Phase Equilibria and Critical Phenomena*; Jenkis, A.D. Ed.; *Polymer Science Library* 9; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- Kannurpatti, A.R.; Anderson, K.J.; Anseth, J.W.; Bowman, C.N. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1997, 35, 2297.
- Kannurpatti, A.R.; Anseth, J.W.; Bowman, C.N. *Polymer* 1998(a), 39, 2507.
- Kannurpatti, A.R.; Bowman, C.N. *Macromolecules* 1998(b), 31, 3311.
- Karger-Kocsis, J.; Fröhlich, J.; Gryshchuk, O.; Kautz, H.; Frey, H.; Mülhaupt, R. *Polymer* 2004, 45, 1185.
- Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O. *J Appl Polym Sci* 2006, 100, 4012.
- Kelley, D.H.; Perey, J.F. *Polym Compos* 1997, 18, 34.
- Lange, J.; Ekelöf, R.; George, G.A. *Polym Commun* 1999, 40, 3595.
- Larraz, E.; Elvira, C.; Gallardo, A.; San Román, J. *Polymer* 2005, 46, 2040.
- Li, H. Tesis Doctoral: *Synthesis, Characterization and Properties of Vinyl Ester Matrix Resins*; Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998.
- Li, H.; Burts, E.; Bears, K. *J Compos Mater* 2000(a), 34, 1521.
- Li, H.; Burts, E.; Bears, K.; Ji, Q.; Lesko, J.J.; Dillard, D.A.; Riffle, J.S.; Puckett, P.M. *J Compos Mater* 2000(b), 34, 1512.
- Li, L.; Sun, X.; Lee, L.J. *Polym Eng Sci* 1999, 39, 646.

- Li, W.; Lee, L.J. *Polymer* 2000(a), 41, 685.
- Li, W.; Lee, L.J. *Polymer* 2000(b), 41, 697.
- Li, W.; Lee, L.J. *Polymer* 2000(c), 41, 711.
- Liu, C.H.; Yu, T.L.; Chen, C.C. *Polym Eng Sci* 2002, 42, 567.
- Malik, M.; Choughary, V.; Varma, L.K. *J Appl Polym Sci* 2001, 82, 416.
- Maugey, J.; Van Nuland, T.; Navard, P. *Polymer* 2001, 42, 4353.
- Mousa, A.; Karger-Kocsis, J. *Polym Polym Compos* 2000, 8(7), 455.
- O'Hearn, T.P. *Vinyl Esters in Engineered Materials Handbook*, Vol. 2, Engineering Plastics. ASM International: USA, 1988.
- Palmese, G.R.; Andersen, O.A.; Karbhari, V.M. *Composites: Part A* 1999, 30, 11.
- Pascault, J.P.; Williams, R.J.J. *En Polymer Blens*, Volume 1: Formulation; Paul, D.R.; Bucknall, C.B., Eds; Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000; Chapter 13.
- Pascault, J.P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R.J.J. *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002.
- Patel, B.A.; Pachha, R.R.; Thakkar, J.R.; Patel, R.D. *Macromolecular Reports* 1995, A31, 145.
- Peutzfeldt, A. *Eur J of Oral Sci* 1997, 105, 97.
- Ranade, R.A.; Wunder, S.L.; Baran, G.R. *Polymer* 2006, 47, 4318.
- Rey, L.; Galy, J.; Sautereau, H. *Macromolecules* 2000, 33, 6780.
- Rey, L.; Duchet, J.; Galy, J.; Sautereau, H.; Vouagner, D.; Carrion, L. *Polymer* 2002, 43, 4375.
- Riccardi, C.C.; Borrajo, J.; Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J.P. *J Polym Sci: Part B* 2004a, 42, 1351.
- Riccardi, C.C.; Borrajo, J.; Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J.P. *J Polym Sci: Part B* 2004b, 42, 1361.
- Robinette, E.J.; Ziaee, S.; Palmese, G.R. *Polymer* 2004, 45, 6143.
- Sandner, B.; Schreiber, R. *Makromol Chem* 1992, 193, 2763.
- Scott, T.F.; Cook, W.D.; Forsythe, J.S. *Eur Polym J* 2002, 38, 705.
- Scott, T.F.; Cook, W.D.; Forsythe, J.S.; Bowman, C.N.; Berchtold, K.A. *Macromolecules* 2003, 36, 6066.
- Shan, L.; Robertson, C.G.; Verghese, K.N.E. *J Appl Polym Sci* 2001, 80, 917.
- Shechter, L.; Wynstra, J. *Ind Eng Chem* 1956, 48, 1.
- Solomon, D.H.; Pille, L. *Macromol Chem Phys* 1994, 195, 2477.
- Soulé, E.R.; Borrajo, J.; Williams, R.J.J. *Polym Eng Sci* 2006, en prensa.
- Ullet, J.S.; Chartoff, J.P. *Polym Eng Sci* 1995, 35, 1086.

Williams, R.J.J.; Rozenberg, B.A.; Pascault, J.P. *Adv Polym Sci* 1997, 128, 97.

Yee, A.F.; Du, J.; Thouless, M.D. En *Polymer Blends; Vol. 2, Performance*; Paul, D.R.; Bucknall, C.B., Eds.; Wiley: New York, 2000.

Young, R.E. En *Unsaturated Polyester Technology*; Bruins, P.E. Ed.; Gordon and Breach: New York, 1976.

Zawke, S.H. *Handbook of Thermosetting Resins*; Goodman, S.H. Ed.; Noyes Publications: New Jersey, 1986.

Ziaee, S.; Palmese, G.R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1999, 37, 725.

Capítulo II

Síntesis y Caracterización

*E*n la primera parte de este capítulo se realiza una caracterización detallada de los reactivos que intervienen en el desarrollo de este trabajo de Tesis, mediante diferentes técnicas físicoquímicas. El objetivo de esta parte es determinar el grado de pureza de los distintos reactivos que serán utilizados, como así también localizar sus señales características, espectroscópicas, cromatográficas y calorimétricas, que puedan servir como criterios de interpretación de las transformaciones que estos reactivos experimenten.

En la segunda parte del capítulo se describen las condiciones de síntesis de un oligómero vinil-éster de bajo peso molecular, a partir de una resina epoxi del tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), con ácido metacrílico. A continuación se realiza la caracterización de los productos vinil-éster que serán utilizados durante el transcurso de este trabajo. El objetivo es obtener prepolímeros vinil-éster de distinto peso molecular y caracterizarlos en función del grado de conversión de la reacción, pureza del producto y distribución de especies moleculares correspondientes a cada caso.

II.1. Reactivos utilizados

Reactivos utilizados en la síntesis de la resina vinil-éster

- * Resina epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DER 332, Dow Chemical Company; USA)
- * Ácido metacrílico (Norent Plast S.A., grado técnico; Argentina)
- * Trifenilfosfina (Fluka A.G., grado analítico; Switzerland)
- * Hidroquinona (Fluka A.G., grado analítico; Germany)

Reactivos utilizados en la reacción de copolimerización estireno/vinil-éster

- * Estireno (Poliresinas San Luis S.A., grado técnico; Argentina)
- * Peróxido de benzoílo (Akzo Nobel Química S.A., Lucidol 75%; Argentina)
- * N,N-dimetilanilina (Resin Glass PRF, grado técnico; Argentina)

Reactivos utilizados en la etapa de modificación

- * Poli(metil metacrilato) (Subiton S.R.L., $M_n = 239.000$ g/mol; Argentina)
- * Poli(metil metacrilato) (Aldrich Chemical Company, $M_n = 41.500$ g/mol; Germany)

II.2. Caracterización de los reactivos utilizados en la síntesis del prepolímero vinil-éster

Los reactivos utilizados en la síntesis de la resina vinil-éster fueron caracterizados mediante técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear de protones (^1H) y de carbono 13 (^{13}C), y cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). Las técnicas analíticas utilizadas se describen en el Apéndice 1.

II.2.1. Resina epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

En la Figura II.1 se representa la estructura molecular de la resina epoxi del tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

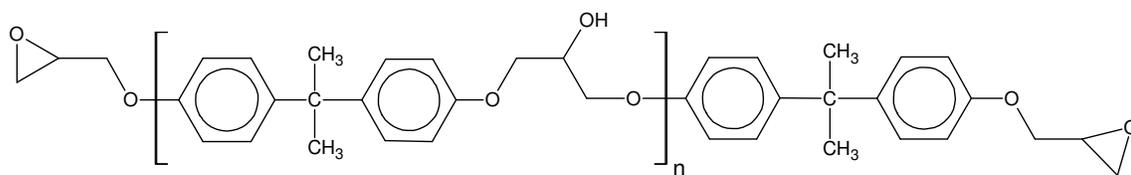


Figura II.1. Estructura molecular de la resina epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

En la Figura II.2 se muestra el espectro de absorción infrarroja obtenido para la resina epoxi. En el mismo no se detecta señal a 3440 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-H, la cual se intensifica con el contenido de unidades repetitivas en la estructura molecular. Esto indica que la resina epoxi está conformada principalmente por unidades monoméricas ($n=0$). En la Tabla II.1 se presenta una asignación detallada de las bandas de absorción IR observadas en resinas epoxi del tipo DGEBA (Bellamy, 1980; Metzler et al, 1986), las cuales han sido identificadas en el espectro obtenido.

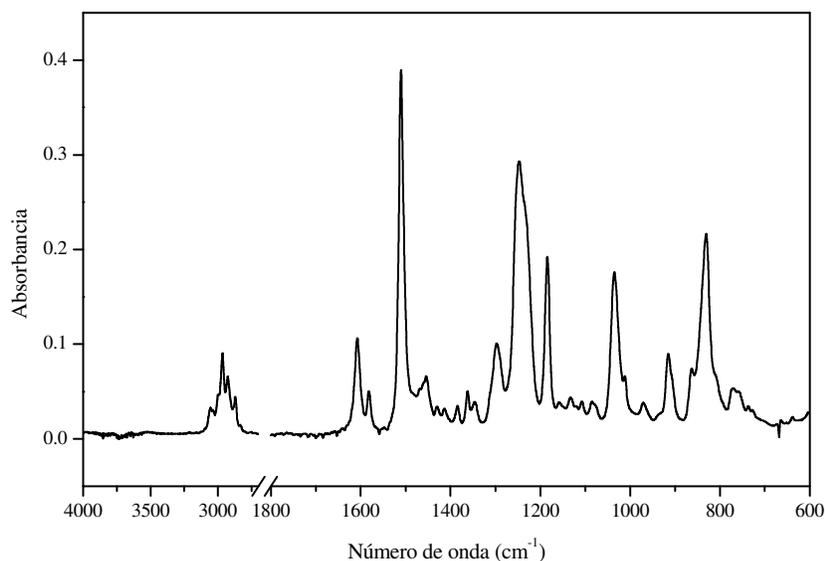


Figura II.2. Espectro de absorción infrarroja de la resina epoxi, DGEBA.

Tabla II.1. Asignación de las bandas de absorción infrarroja para resinas epoxi del tipo DGEBA.

Número de onda, (cm^{-1})	Asignación	Número de onda, (cm^{-1})	Asignación
3442	ν (OH)	1385	δ_s (CH_3) <i>gem</i> -dimetil
3037	ν (ϕ -H)	1362	δ_s (CH_3) <i>gem</i> -dimetil
3000	ν_s (CH_2) epóxido	1346	δ (CH) epóxido

2967	$\nu_{as}(\text{CH}_3) + \nu_{as}(\text{OCH}_2)?$	1297	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})?$
2927	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	1247	$\nu_{as}(\varphi\text{-O})$
2872	$\nu_s(\text{CH}_3)$	1184	$\delta(\varphi\text{-H})$ en el plano
1607	$\nu(\text{C=C}) \varphi$	1085	$\delta(\varphi\text{-H})$ en el plano
1581	$\nu(\text{C=C}) \varphi$	1036	$\nu_s(\varphi\text{-O-C})$
1510	$\nu(\text{C=C}) \varphi$	1012	$\delta(\varphi\text{-H})$ en el plano
1454	$\nu(\text{C=C}) \varphi + \delta_{as}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$	915	anillo epóxido
1430	$\delta(\text{OCH}_2)?$	863	anillo epóxido
1414	$\delta(\text{CH})$ epóxido?	830	$\delta(\varphi\text{-H})$ fuera del plano

ν = estiramiento; δ = deformación; s = simétrico; as = asimétrico; φ = anillo aromático; gem = geminal.

En la Figura II.3 se muestra el espectro de ^1H RMN obtenido para la resina epoxi. En el mismo se asignaron las señales de resonancia a los distintos tipos de hidrógenos presentes en la estructura molecular (Dua et al, 1999; Garcia et al, 2003; Ziaee et al, 1999). Como se puede observar, no se detectan señales correspondientes al grupo de hidrógenos i , típicamente desplazados a 4.3-4.5ppm; los cuales están presentes en resinas epoxi que contienen oligómeros con $n > 0$.

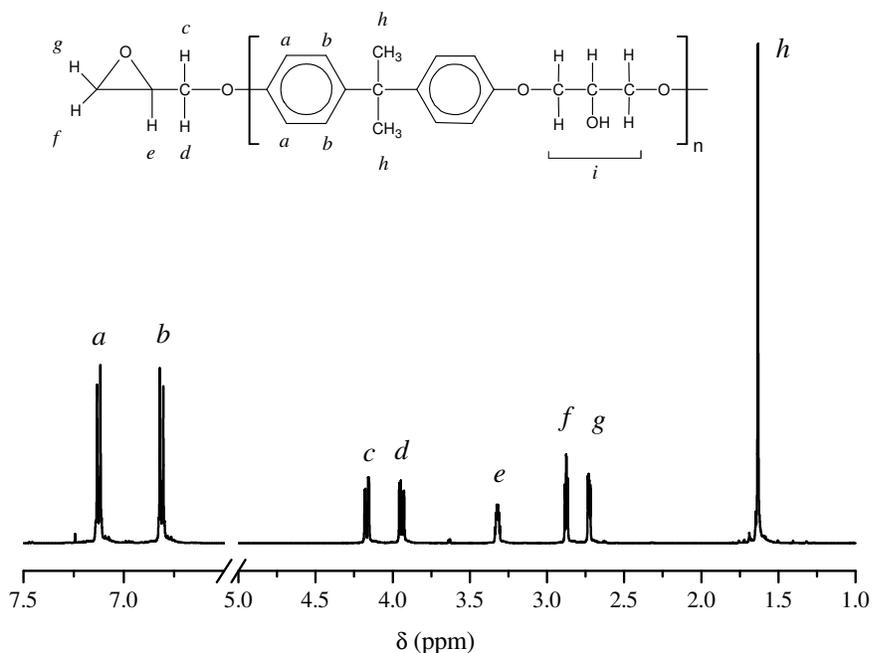


Figura II.3. Espectro de ^1H RMN de la resina epoxi DGEBA.

En la Tabla II.2 se comparan las constantes de acoplamiento de espines protónicos (J), calculadas a partir del espectro obtenido para la resina epoxi, con los valores publicados en la bibliografía para entornos químicos similares (Willard et al, 1994). Como se puede observar, los resultados obtenidos son consistentes con los rangos de valores típicos.

Tabla II.2. Comparación entre las constantes de acoplamiento de espines protónicos (J), obtenidas para la resina epoxi, y los valores típicos publicados.

Acoplamiento espín-espín	J obtenido, (Hz)	J típico, (Hz)
<i>cd</i>	12,5	12 - 15
<i>ce</i>	4,2	2 - 6
<i>de</i>	5,8	6 - 8
<i>fg</i>	4,2	5
<i>fe</i>	4,2	2 - 5
<i>ge</i>	2,1	3 - 5
<i>ab</i>	8,8	9

En la Figura II.4.a se muestra el perfil de elución obtenido por cromatografía de exclusión por tamaños, para la resina epoxi DGEBA. Se observa un pico intenso correspondiente a los monómeros ($n=0$), y una señal muy poco intensa, a menor tiempo de elución, atribuida a los oligómeros con $n=1$ (García et al, 2003).

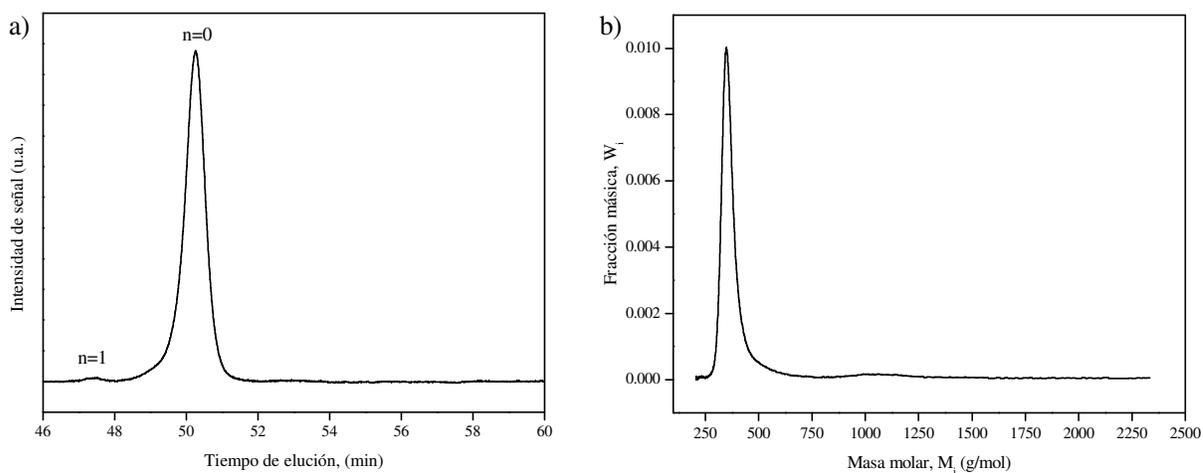


Figura II.4. Cromatograma SEC obtenido para la resina epoxi DGEBA: a) perfil de elución; b) distribución de especies moleculares obtenida por calibración con patrones angostos de poli(estireno).

A partir de los datos de elución obtenidos en el cromatograma SEC se calculó la distribución de masas molares contenida en la resina epoxi, utilizando una curva de calibración de patrones angostos de poli(estireno). En la Figura II.4.b se muestra la distribución de especies moleculares obtenida.

Con los datos obtenidos del cromatograma, se calcularon las masas molares promedio en número (M_n), en peso (M_w), y z (M_z) haciendo uso de las ecuaciones (II.1), (II.2), y (II.3), respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.3.

$$M_n = \frac{\sum Q_i}{\sum \frac{Q_i}{M_i}} \quad (\text{II.1})$$

donde Q_i es la señal del detector para la especie i ;

$$M_w = \frac{\sum Q_i M_i}{\sum Q_i} \quad (\text{II.2})$$

$$M_z = \frac{\sum Q_i M_i^2}{\sum Q_i M_i} \quad (\text{II.3})$$

La ecuación (II.4) describe la relación teórica entre la masa molar promedio en número y el grado de polimerización (n), en resinas epoxi DGEBA

$$Mn = 284n + 340 \quad (\text{II.4})$$

donde 340 corresponde a la masa molar del monómero ($n=0$), y 284 es la masa molar de la unidad repetitiva. A partir de la ecuación (II.4) se puede relacionar el peso equivalente de la resina epoxi DGEBA, con el grado de polimerización (ecuación (II.5)). En la Tabla II.3 se incluye el peso equivalente (Peq) y el grado de polimerización (n) de la resina epoxi, calculados a partir de las ecuaciones (II.4) y (II.5).

$$Peq = 142n + 170 \quad (\text{II.5})$$

Tabla II.3. Masas molares promedio, índice de polidispersidad, peso equivalente, y grado de polimerización obtenidos para la resina epoxi DGEBA.

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	$I (M_w/M_n)$	Peq (g/eq)	n
DGEBA	348	372	439	1,07	174	0,03

Los resultados obtenidos coinciden con los reportados en la bibliografía para el mismo producto comercial (Girard-Reydet et al, 1995).

II.2.2. Acido metacrílico

El ácido metacrílico fue caracterizado mediante técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y resonancia magnética nuclear de protones. También se realizó la determinación de pureza por volumetría ácido-base, y se midió su densidad con una balanza de precisión. Las técnicas analíticas utilizadas se describen en el Apéndice 1.

En la Figura II.5 se muestra el espectro de absorción infrarroja obtenido para el ácido metacrílico. La comparación de este espectro con el publicado en la bibliografía (Hummel et al, 1969), confirma la identidad y avala la calidad del reactivo.

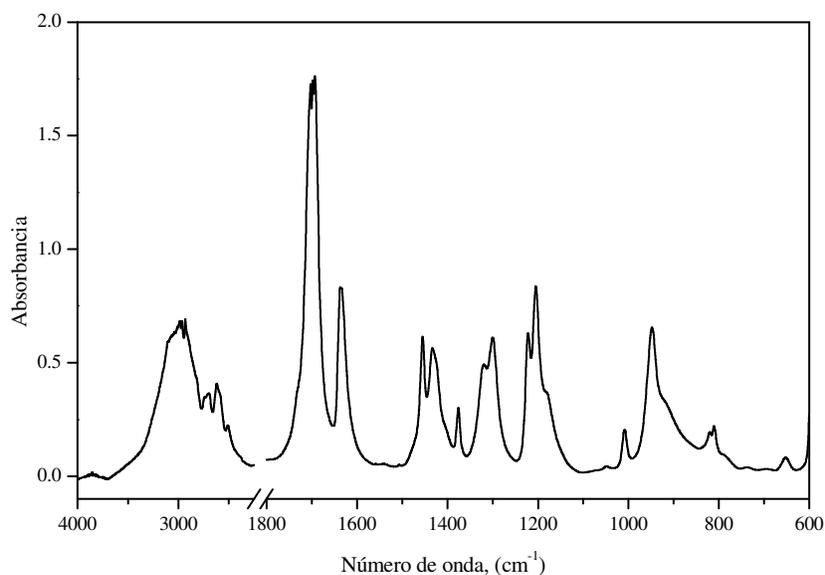


Figura II.5. Espectro de absorción infrarroja del ácido metacrílico.

En la Figura II.6 se muestra el espectro de ^1H RMN obtenido para el ácido metacrílico. Se incluye la asignación tentativa de las señales de resonancia a los distintos tipos de hidrógenos presentes en la estructura, de acuerdo a los desplazamientos químicos (δ) publicados en la literatura para entornos químicos similares (Bisso, 1986; Willard et al, 1994).

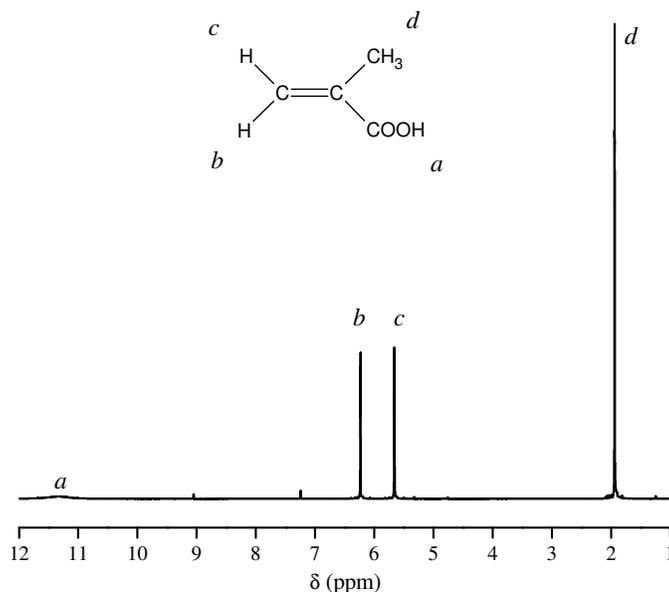


Figura II.6. Espectro de ^1H RMN del ácido metacrílico.

Se determinó la concentración del ácido metacrílico mediante análisis volumétrico ácido-base. En la Tabla II.4 se muestra el valor de pureza obtenido.

Finalmente se midió la densidad del ácido mediante una balanza de precisión para medidas de densidad. En la Tabla II.4 se incluye el valor de densidad (d) obtenido a 20 °C, y se lo compara con el valor tabulado en la bibliografía (CRC Handbook, 1992-1993). Los resultados obtenidos demuestran que el reactivo cumple con las exigencias de calidad de una droga de grado técnico.

Tabla II.4. Valores de pureza y densidad medidos para el ácido metacrílico.

	% p/p medido	$d_{20^\circ\text{C}}$ medida, (g/cm^3)	$d_{20^\circ\text{C}}$ bibliografía, (g/cm^3)
Acido metacrílico	99,41	1,018	1,015

II.2.3. Hidroquinona

La hidroquinona fue caracterizada mediante resonancia magnética nuclear, de protones y de carbono 13. En la Figura II.7.a se muestra el espectro de ^1H RMN, con la asignación tentativa de las señales de resonancia a los distintos tipos de hidrógenos presentes en la estructura molecular. En la Tabla II.5 se comparan los desplazamientos químicos (δ) obtenidos, con los valores tabulados en la bibliografía para entornos químicos similares (Willard et al, 1994).

En la Figura II.7.b se muestra el espectro de ^{13}C RMN para la hidroquinona. Se observan sus señales de resonancia en el campo bajo, característica de los carbonos con hibridación sp^2 ; mientras que los grupos hidroxilo ejercen un desplazamiento de los carbonos *a* de 34,4 ppm hacia el campo bajo (efecto α), respecto de los carbonos *b*. La señal localizada a 49,2 ppm corresponde al disolvente (metanol deuterado). La ausencia de señales espurias en el espectro, permite inferir un grado adecuado de pureza del reactivo. En la Tabla II.5 se muestran los desplazamientos químicos obtenidos para los distintos tipos de carbonos, y se comparan con los valores de bibliografía (Bovey et al, 1996).

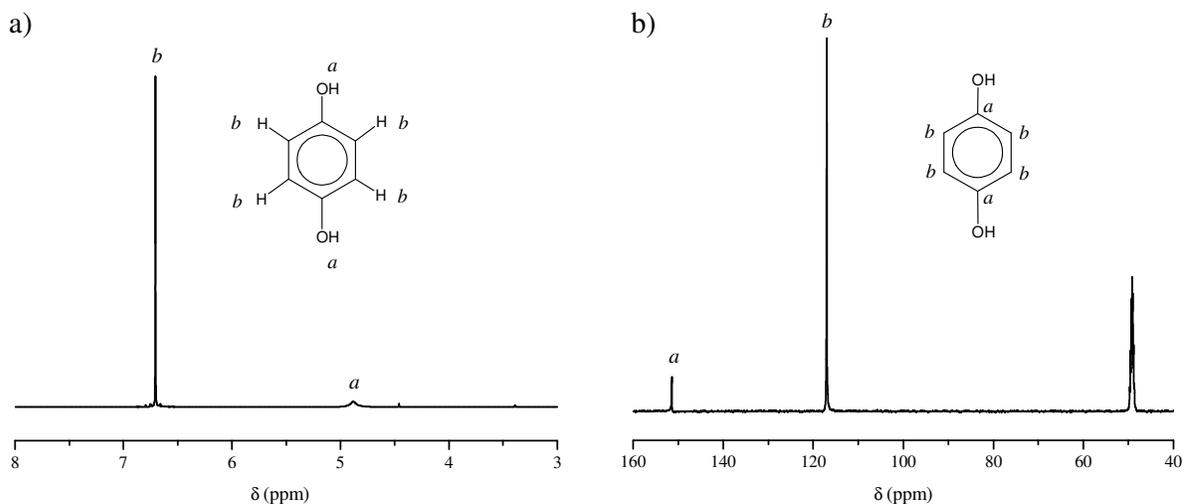


Figura II.7. Espectros de resonancia magnética nuclear de la hidroquinona: a) protónico, b) carbono 13.

Tabla II.5. Desplazamientos químicos (δ) de protones y de carbono 13, obtenidos para la hidroquinona; y comparados con los valores de bibliografía.

Señal	^1H RMN		^{13}C RMN	
	δ medido, (ppm)	δ bibliografía, (ppm)	δ medido, (ppm)	δ bibliografía, (ppm)
<i>a</i>	4,9	1 - 5,5	151,4	148,1
<i>b</i>	6,7	6,8	117,0	117,2

II.3. Caracterización de los modificadores termoplásticos

Durante el transcurso del trabajo de Tesis se utilizó poli(metil metacrilato) (PMMA) como modificador termoplástico de los materiales obtenidos a partir de resinas vinil-éster. Para analizar el efecto de la masa molar y la polidispersidad del termoplástico sobre las propiedades finales de los materiales modificados, se utilizaron dos PMMA de diferente peso molecular. Las masas molares promedio de ambos PMMA fueron caracterizadas por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC), utilizando una curva de calibración de patrones angostos de poli(estireno). Las condiciones experimentales se describen en el Apéndice 1.

En la Tabla II.6 se muestran los pesos moleculares promedio y el índice de polidispersidad, obtenidos para cada uno de los modificadores PMMA. En la misma se incluyen las temperaturas de transición vítrea (T_g) determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Tabla II.6. Masas molares promedio, índices de polidispersidad, y temperaturas de transición vítrea de los modificadores PMMA.

PMMA	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	$I (M_w/M_n)$	T_g^a ($^{\circ}\text{C}$)	Nomenclatura
Aldrich	41.450	80.050	1,93	107	PMMA(41k)
Subiton	239.000	641.000	2,68	104	PMMA(239k)

^a Determinada en el centro de la transición.

II.4. Síntesis del prepolímero vinil-éster

Se sintetizó un prepolímero vinil-éster de bajo peso molecular, mediante la reacción de una resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A (DER 332, Dow Chemical Company), con ácido metacrílico. Se utilizó una proporción estequiométrica de 1,25 equivalentes de ácido, por cada equivalente de epoxi (Auaud et al, 1997). En la Figura II.8 se muestra un esquema de la reacción de obtención del prepolímero vinil-éster.

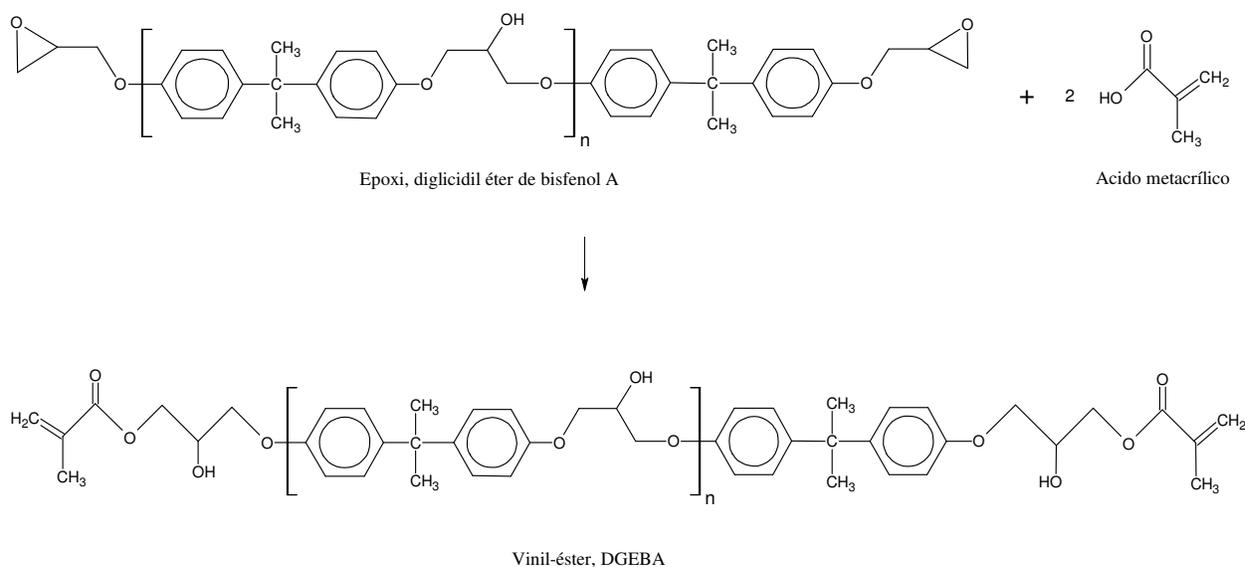


Figura II.8. Esquema de la reacción de síntesis del prepolímero vinil-éster.

La síntesis se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable, con agitación mecánica permanente, y en atmósfera de nitrógeno. Se utilizó trifenilfosfina como catalizador (Robinette et al, 2004; Sandner et al, 1992) en una concentración de 0,3% p/p. Al inicio de la reacción se agregaron 1000 ppm de hidroquinona para inhibir los procesos de polimerización durante el transcurso de la síntesis. La temperatura se ajustó a 70 °C durante la primera hora de reacción, y luego se elevó hasta 100 °C para completar el proceso. De este modo se evitó que la elevada exotermia inicial de la reacción produzca incrementos bruscos en la temperatura del medio.

Se utilizaron métodos diferentes para determinar la conversión de grupos ácidos y epóxidos, en forma independiente, durante el transcurso de la reacción. La conversión del ácido metacrílico fue seguida por titulación química con solución alcohólica de hidróxido de potasio, y

fenolftaleína como indicador (Urbanski et al, 1977). Paralelamente, se siguió la conversión de grupos epóxido mediante espectroscopia IR, midiendo la desaparición de la banda de absorción a 915 cm^{-1} asignada a dichos grupos (Poisson et al, 1996).

En la Figura II.9 se muestran las regiones de interés de los espectros IR obtenidos durante el transcurso de la reacción. Se puede observar la desaparición de las señales a 915 y 863 cm^{-1} , asignadas al anillo epóxido; y la aparición de las señal a 3442 y 945 cm^{-1} , correspondientes a los grupos hidroxilo y vinilo, respectivamente.

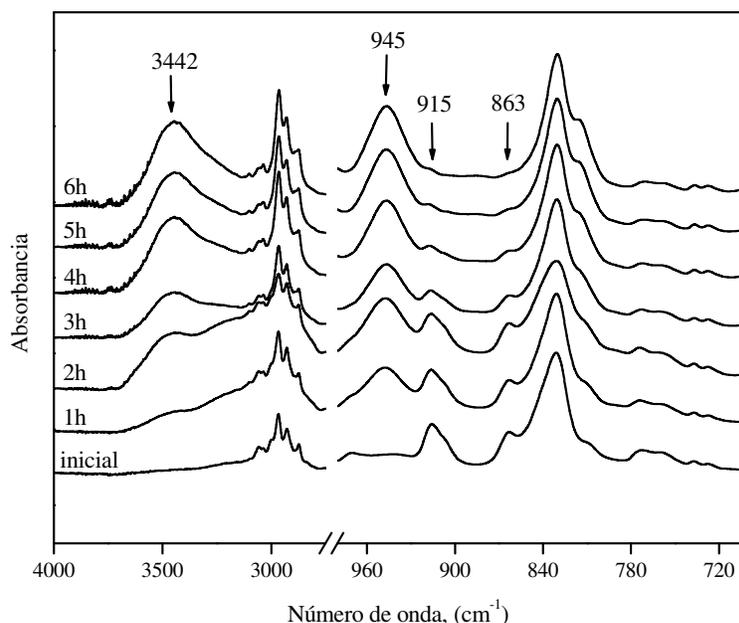


Figura II.9. Espectros de absorción IR obtenidos a distintos tiempos de la reacción de síntesis.

En la Figura II.10 se comparan las conversiones de grupos ácidos y epóxidos, durante el transcurso de la reacción de síntesis. La conversión final alcanzada por la resina epoxi fue 99%; mientras que la del ácido metacrílico fue 79%, debido al exceso estequiométrico utilizado. Comparando las curvas de conversión de ambos grupos reactivos, se demuestra la selectividad del proceso de esterificación respecto de las reacciones competitivas (ver sección I.2).

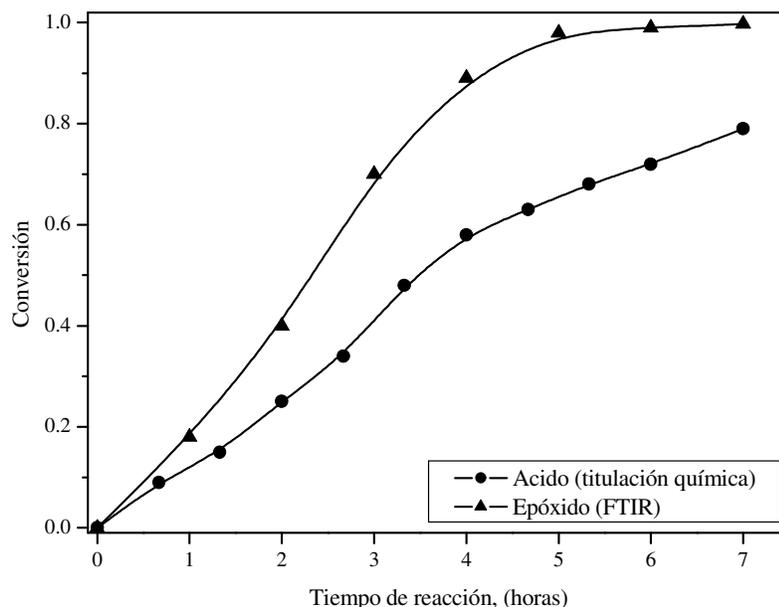


Figura II.10. Conversión de grupos ácidos y epóxidos durante el transcurso de la reacción de síntesis.

Una vez finalizada la reacción, el ácido metacrílico en exceso fue extraído mediante sucesivos lavados con agua destilada (Patel et al, 1995). Finalmente, las trazas de agua fueron removidas por destilación en vacío mecánico, a 60 °C. Para prevenir las reacciones de polimerización del producto durante el tiempo de almacenamiento, se incorporaron 500 ppm de hidroquinona antes del envasado.

II.5. Caracterización del producto de la síntesis

El producto obtenido fue caracterizado mediante espectroscopia de absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear de protones, y cromatografía de exclusión por tamaños. Las técnicas analíticas utilizadas se describen en el Apéndice 1.

En la Figura II.11 se muestra el espectro FTIR obtenido para el producto de la síntesis, y se lo compara con el obtenido para la resina epoxi original. Sobre el mismo se indican algunas bandas características que permiten diferenciar ambas estructuras moleculares. Como se puede observar, el producto presenta señales asociadas al estiramiento de los grupos carbonilo (C=O) (1718 cm^{-1}) y de los grupos C-O-C vinílicos (1118 cm^{-1}), que no aparecen en la epoxi original, ya que éstos

son incorporados mediante las reacciones de esterificación. A diferencia de la epoxi, el producto presenta señales asociadas al estiramiento (1637 cm^{-1}) y a la flexión (947 cm^{-1}) de los dobles enlaces terminales; y a 3442 cm^{-1} la señal asociada al estiramiento de los grupos hidroxilo (O-H) generados por la apertura de los anillos epóxido. En consistencia con esto último, el producto no presenta las señales asociadas a los anillos epóxido localizadas a 915 y 863 cm^{-1} .

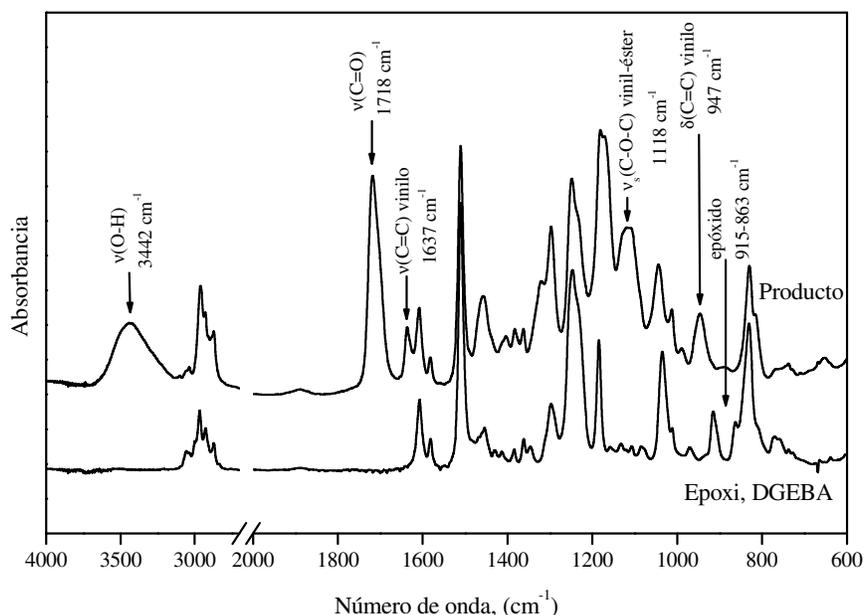


Figura II.11. Comparación de los espectros de absorción IR del producto de la síntesis y de la epoxi original. Se indican algunas señales que permiten diferenciar ambas estructuras moleculares.

En la Tabla II.7 se presenta la asignación detallada de las bandas de absorción IR observadas en prepolímeros vinil-éster del tipo diglicidil éter de bisfenol A (Bellamy, 1980; Metzel et al, 1986). Todas estas señales han sido identificadas en el espectro del producto obtenido, lo cual contribuye para confirmar la estructura vinil-éster buscada.

Tabla II.7. Asignación de las bandas de absorción IR para prepolímeros vinil-éster del tipo DGEBA.

Número de onda, (cm^{-1})	Asignación	Número de onda, (cm^{-1})	Asignación
3442	ν (OH)	1383	δ_s (CH_3) <i>gem</i> -dimetil
3037	ν (φ -H)	1362	δ_s (CH_3) <i>gem</i> -dimetil
2963	ν_{as} (CH_3) + ν_{as} (OCH_2)?	1297	ν (C-O) + ν (C-C)?

2930	ν_{as} (CH ₂)	1249	ν_{as} (φ-O)
2872	ν_s (CH ₃)	1181	δ (φ-H) en el plano
1718	ν (C=O)	1118	ν_s (C-O-C) vinil-éster
1637	ν (C=C) vinilo	1044	ν_s (φ-O-C)
1608	ν (C=C) φ	1012	δ (φ-H) en el plano
1582	ν (C=C) φ	945	δ (C=C) vinilo
1510	ν (C=C) φ	830	δ (φ-H) fuera del plano
1457	ν (C=C) φ + δ_{as} (CH ₃ , CH ₂)		

ν = estiramiento; δ = deformación; s = simétrico; as = asimétrico; φ = anillo aromático; gem = geminal.

En la Figura II.12 se muestra el espectro de ¹H RMN obtenido para el producto de la síntesis. En el mismo se asignaron las señales de resonancia a los distintos tipos de hidrógenos presentes en la estructura molecular (Dua et al, 1999; Garcia et al, 2003; Ziaee et al, 1999). La similitud del espectro obtenido con los publicados en la bibliografía para prepolímeros vinil-éster del tipo DGEBA, permite inferir la naturaleza vinil-éster de la estructura obtenida, y la ausencia de impurezas o productos secundarios.

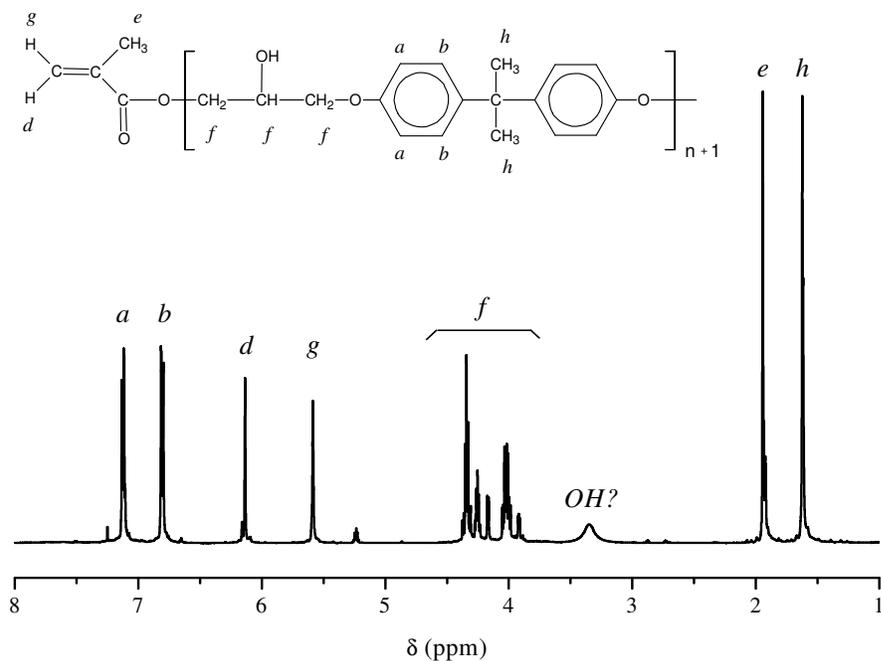


Figura II.12. Espectro de ¹H RMN obtenido para el producto de la síntesis.

En la Tabla II.8 se compara el número de hidrógenos asociado a cada señal de resonancia del espectro de ^1H RMN obtenido, con el número teórico de hidrógenos en la estructura molecular, considerando que todas las especies corresponden a unidades monoméricas ($n=0$). El cálculo se efectuó a partir de las señales de integración de las bandas de resonancia, adoptando como referencia que la señal *e* corresponde a 6 hidrógenos teóricos. Se puede observar la consistencia en los resultados, lo cual demuestra que durante el proceso de síntesis no se produjeron procesos significativos de oligomerización o polimerización. Por lo tanto, el prepolímero vinil-éster sintetizado mantiene una distribución angosta de especies moleculares, similar a la distribución de la epoxi de partida (Figura II.4).

Tabla II.8. Comparación entre el número de hidrógenos teóricos y los hidrógenos calculados a partir del espectro de ^1H RMN obtenido para el producto de la síntesis.

Señal	Área	Número de hidrógenos	
		calculados	teóricos
<i>e</i>	20,4	6	6
<i>h</i>	21,6	6	6
<i>b</i>	13,4	4	4
<i>a</i>	14,3	4	4
<i>g</i>	6,7	2	2
<i>d</i>	6,6	2	2
<i>f</i>	37,8	11	12
Total	120,8	35	36

En la Figura II.13 se muestra la distribución de especies moleculares del prepolímero vinil-éster sintetizado, obtenida por cromatografía de exclusión por tamaños, utilizando una curva de calibración de patrones angostos de poli(estireno). Se puede observar, que al igual que la epoxi de partida, la distribución de especies moleculares presenta un pico intenso correspondiente a los monómeros ($n=0$), y una banda muy poco intensa asociada a los oligómeros con $n=1$ (dímeros).

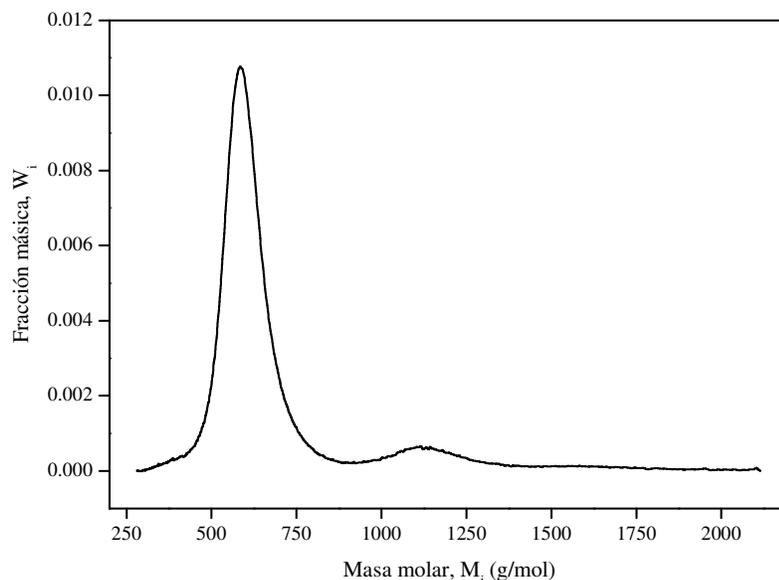


Figura II.13. Distribución de especies moleculares del prepolímero vinil-éster sintetizado, obtenida por SEC, mediante calibración con patrones angostos de poli(estireno).

En la Tabla II.9 se muestran las masas molares promedio y el índice de polidispersidad del prepolímero vinil-éster sintetizado, calculados a partir de la distribución de especies moleculares obtenida por SEC, usando las ecuaciones (II.1)-(II.3).

Tabla II.9. Masas molares promedio e índice de polidispersidad del prepolímero vinil-éster sintetizado.

Nomenclatura	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	$I (M_w/M_n)$
VEs	600	640	690	1,06

II.6. Selección de una resina vinil-éster comercial

Como complemento para este trabajo de Tesis, se seleccionó una resina vinil-éster comercial de mayor peso molecular e índice de polidispersidad, que el prepolímero sintetizado. El objetivo de esta estrategia es estudiar el efecto del peso molecular y de la distribución de especies moleculares vinil-éster sobre la miscibilidad inicial de los sistemas reactivos, las morfologías generadas durante las reacciones de polimerización a distintas temperaturas, y las propiedades finales, térmicas, mecánicas y de fractura, de los materiales desarrollados.

Se utilizó la resina vinil-éster *Derakane Momentum* 411-350 (Dow Chemical Company; USA), la cual consiste en un prepolímero vinil-éster del tipo diglicidil éter de bisfenol A, disuelto en monómero estireno. En la Tabla II.10 se presentan las propiedades de la resina, informadas por el fabricante.

Tabla II.10. Propiedades de la resina vinil-éster comercial, informadas por el fabricante.

Propiedad	Valor
Contenido de estireno, (% p/p)	45
Densidad a 25 °C, (g/cm ³)	1,045
Viscosidad a 25 °C, (cps)	350
Estabilidad sin agregado de aditivos a 25 °C, (meses)	12

Se caracterizó la distribución de especies moleculares del prepolímero vinil-éster comercial, mediante cromatografía de exclusión por tamaños. Previamente al ensayo, se eliminó la totalidad del monómero estireno contenido en la resina mediante destilación a presión reducida. En la Figura II.14 se muestra la distribución obtenida, utilizando una curva de calibración de patrones angostos de poli(estireno).

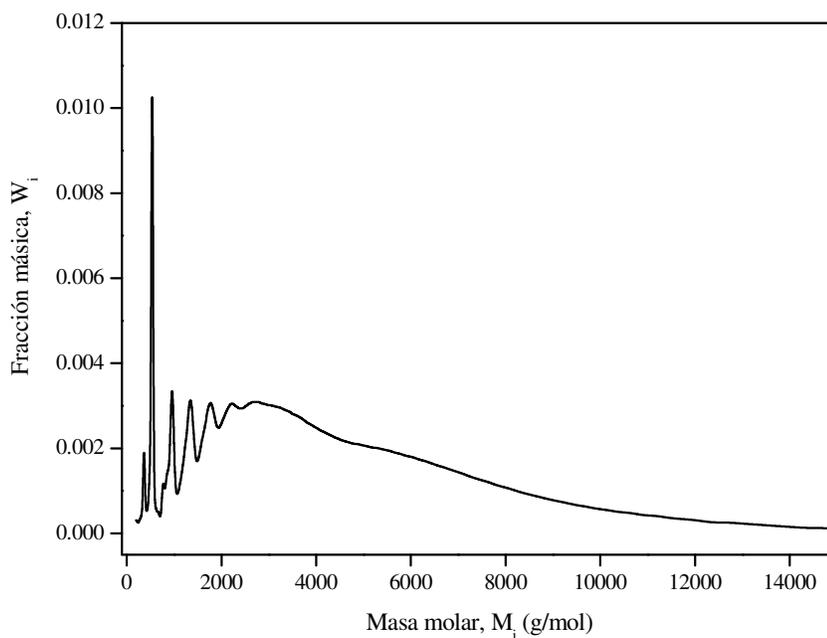


Figura II.14. Distribución de especies moleculares del prepolímero vinil-éster comercial, obtenida por SEC, mediante calibración con patrones angostos de poli(estireno).

En la Figura II.14 se puede observar que si bien el pico más intenso corresponde a los monómeros ($n=0$), existe una gran abundancia de oligómeros y especies superiores, que definen una distribución molecular mucho más ancha y de mayores masas molares, que la obtenida para el prepolímero vinil-éster sintetizado (Figura II.13).

En la Tabla II.11 se muestran las masas molares promedio y el índice de polidispersidad del prepolímero vinil-éster comercial, calculados a partir de las ecuaciones (II.1)-(II.3).

Tabla II.11. Masas molares promedio e índice de polidispersidad, del prepolímero vinil-éster comercial.

Nomenclatura	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	$I (M_w/M_n)$
VEc	950	1950	4250	2,05

II.7. Conclusiones

Las técnicas de espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , y cromatografía de exclusión por tamaños, resultaron adecuadas para realizar una caracterización detallada de los reactivos que intervienen en el desarrollo de este trabajo de Tesis. Estas técnicas no sólo permitieron inferir la identidad y el grado de pureza de los reactivos caracterizados, sino también permitieron interpretar los cambios moleculares experimentados durante los procesos de reacción, mediante el seguimiento de determinadas señales características.

Las condiciones de reacción descritas en la segunda parte de este capítulo, permitieron obtener un prepolímero vinil-éster de bajo peso molecular, con una distribución angosta de especies moleculares similar a la distribución de la epoxi de partida. En las condiciones de síntesis utilizadas, no se producen procesos significativos de oligomerización o polimerización, y tampoco se obtienen cantidades apreciables de productos de reacciones secundarias.

Mediante cromatografía de exclusión por tamaños, se determinó que el prepolímero vinil-éster comercial seleccionado presenta una distribución molecular mucho más ancha y de mayores masas molares, que la obtenida para el prepolímero sintetizado. Esta diferencia permitirá estudiar el efecto del peso molecular y la distribución de especies moleculares vinil-éster, sobre las propiedades finales de los materiales desarrollados.

II.8. Referencias

- Auad, M.L.; Aranguren, M.I.; Borrajo, J. *J Appl Polym Sci* 1997, 66, 1059.
- Bellamy, L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed.; Chapman and Hall: New York, 1980.
- Bisso, M.C. *Análisis de Resinas Poliéster Insaturadas por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de Protón*; Dpto. de Química, INTI, 1986.
- Bovey, F.A.; Mirau, P.A. *NMR of Polymers*; Academic Press, Inc.: San Diego, 1996.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed.; Lide, D.R. Ed.; CRC Press: London, 1992-1993.
- Dua, S.; McCullough, R.L.; Palmese, G.R. *Polym Compos* 1999, 20, 379.
- Garcia, F.G.; Soares, B.G. *Polym Test* 2003, 22, 51.
- Girard-Reydet, E.; Riccardi, C.C.; Sautereau, H.; Pascault, J.P. *Macromolecules* 1995, 28, 7599.
- Hummel, D.O.; Scholl, F.K. *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives*; Wiley-Interscience: New York, 1969.
- Metzel, E.; Koenig, J.L. *Application of FTIR and NMR to Epoxy Resins*; *Adv Polym Sci* 1986, Vol. 75, Epoxy Resins and Composite II.
- Patel, B.A.; Pachha, R.R.; Thakkar, J.R.; Patel, R.D. *Macromolecular Reports* 1995, A31, 145.
- Poisson, N.; Lachenal, G.; Sautereau, H. *Vib Spectrosc* 1996, 12, 237.
- Robinette, E.J.; Ziaee, S.; Palmese, G.R. *Polymer* 2004, 45, 6143.
- Sandner, B.; Schreiber, R. *Makromol Chem* 1992, 193, 2763.
- Urbanski, J.; Czerwinski, W.; Janicka, K.; Majewska, F.; Zowall, H. *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*; John Wiley & Sons Inc: New York, 1977.
- Willard, H.H.; Merritt, L.L.; Dean, J.A.; Settle, F.A. *Métodos Instrumentales de Análisis*, 7ma ed; G. Ed. Iberoamericana: México DF, 1994.
- Ziaee, S.; Palmese, G.R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1999, 37, 725.

Capítulo III

Estudio de la Reacción de Copolimerización Estireno/Vinil-Ester

*E*n este capítulo se realiza un estudio detallado de la reacción de copolimerización vía radicales libres, de los comonómeros estireno y vinil-éster. En primer lugar se midió la evolución temporal de la concentración de insaturaciones de cada especie durante el transcurso de la reacción. El análisis de los resultados, para distintas formulaciones iniciales, permitió determinar la reactividad inicial de los dobles enlaces de cada comonómero y su variación durante la reacción de curado. Los parámetros obtenidos permitieron inferir, en el contexto del modelo terminal de Lewis-Mayo, la evolución de la composición del copolímero en los distintos estadios de la reacción.

El objetivo de este capítulo es conocer la influencia de la concentración de insaturaciones de cada comonómero en la mezcla reactiva, sobre la composición instantánea del copolímero en formación. Los resultados obtenidos para la reactividad de cada especie, serán utilizados en el capítulo VI para calcular la evolución del diagrama de transformación de fases del sistema modificado, durante el transcurso de la reacción de copolimerización. Esto permitirá explicar adecuadamente, las morfologías finales desarrolladas en las distintas condiciones de formulación y procesamiento.

III.1. Cinética de la copolimerización

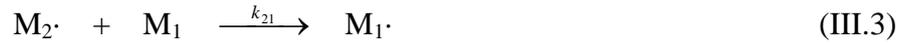
La composición instantánea de un copolímero en formación, es generalmente diferente de la composición de la mezcla de comonómeros a partir de la cual se forma. Desde los primeros estudios sobre la copolimerización, se ha observado que la tendencia relativa de los monómeros a copolimerizar mantiene poca relación con sus velocidades relativas de homopolimerización. Algunos monómeros son más reactivos durante un proceso de copolimerización que en sus reacciones de homopolimerización, mientras que otros monómeros presentan un comportamiento inverso (Odián, 1991). Por lo tanto, la composición de un copolímero no puede ser determinada a partir del conocimiento de las velocidades relativas de homopolimerización de los monómeros respectivos.

La cinética de la reacción de copolimerización, y los factores que determinan la composición de un copolímero en formación mediante un mecanismo vía radicales libres, fue desarrollada por Mayo y Lewis (Mayo et al, 1944), considerando que la velocidad de adición de un monómero a un macroradical en crecimiento depende únicamente de la naturaleza química del grupo terminal en la cadena radical, y aplicando la condición de estado estacionario a cada tipo de radical por separado. Mediante su desarrollo obtuvieron una ecuación simple llamada “ecuación del copolímero”, que relaciona la concentración instantánea del copolímero, con la concentración de los comonómeros en la alimentación y sus reactividades relativas (Eliás, 1984; Odián, 1991).

Si bien la derivación de Mayo y Lewis implica la hipótesis de estado estacionario, la misma ecuación del copolímero se puede deducir mediante un tratamiento estadístico, sin necesidad de imponer esta condición (Dayantis, 2000; Odián, 1991).

La copolimerización de los monómeros M_1 y M_2 , conduce a dos tipos de especies radicalarias diferentes: una con el comonómero M_1 en el extremo de la cadena radical y la otra con el comonómero M_2 . Estas especies las representaremos $M_1\cdot$ y $M_2\cdot$, respectivamente. Si se asume que la velocidad de adición de un monómero a un radical libre creciente depende únicamente de la naturaleza del grupo terminal en la cadena radical, se pueden plantear cuatro reacciones de propagación,





donde k_{11} es la constante de velocidad para la reacción de una cadena radical terminada en M_1 con el monómero M_1 , k_{12} para la reacción de una cadena radical terminada en M_1 con el monómero M_2 , y así sucesivamente.

La probabilidad p_{11} de formar una diada M_1M_1 en la cadena del copolímero está dada por el cociente entre la velocidad a la cual $M_1\cdot$ reacciona con M_1 , respecto a la suma de las velocidades a las cuales $M_1\cdot$ reacciona con M_1 y con M_2 ,

$$p_{11} = \frac{R_{11}}{R_{11} + R_{12}} \quad (III.5)$$

donde R_{11} y R_{12} son las velocidades de las reacciones (III.1) y (III.2), respectivamente. Las ecuaciones de velocidad para estas etapas elementales son,

$$R_{11} = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] \quad (III.6)$$

$$R_{12} = k_{12} [M_1\cdot] [M_2] \quad (III.7)$$

Las relaciones de reactividad de los monómeros, r_1 y r_2 , están definidas por los siguientes cocientes,

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad y \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}. \quad (III.8)$$

Los parámetros r evalúan la relación entre la constante de velocidad de una cadena radical para la adición de su propio monómero, respecto a la adición del otro monómero. De este modo, la tendencia de dos monómeros a copolimerizar está determinada por los valores que adopta r . Un r_1 más grande que 1 significa que $M_1\cdot$ adiciona preferentemente a M_1 en lugar de M_2 ,

mientras que r_1 menor que 1 significa que $M_1\cdot$ adiciona preferentemente a M_2 . Un valor de r_1 igual a 0 significa que M_1 es incapaz de experimentar homopolimerización.

Remplazando las expresiones para R_{11} y R_{12} (ecuaciones (III.6) y (III.7)), en la ecuación (III.5), y utilizando la ecuación (III.8), se obtiene

$$p_{11} = \frac{r_1}{r_1 + ([M_2]/[M_1])} \quad (\text{III.9})$$

De forma similar se pueden obtener las probabilidades p_{12} , p_{21} , y p_{22} , para formar las diadas M_1M_2 , M_2M_1 , y M_2M_2 , respectivamente. Los resultados son,

$$p_{12} = \frac{R_{12}}{R_{11} + R_{12}} = \frac{[M_2]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad (\text{III.10})$$

$$p_{21} = \frac{R_{21}}{R_{21} + R_{22}} = \frac{[M_1]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (\text{III.11})$$

$$p_{22} = \frac{R_{22}}{R_{21} + R_{22}} = \frac{r_2[M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (\text{III.12})$$

donde R_{21} y R_{22} son las velocidades de las reacciones (III.3) y (III.4), respectivamente.

Durante la etapa de propagación, el radical $M_1\cdot$ sólo puede sufrir dos tipo de eventos, reaccionar con M_1 o reaccionar con M_2 . Por lo tanto, la suma de las probabilidades de que $M_1\cdot$ reaccione con M_1 o con M_2 , debe ser igual a 1. Lo mismo ocurre para $M_2\cdot$,

$$p_{11} + p_{12} = 1 \quad (\text{III.13})$$

$$p_{21} + p_{22} = 1 \quad (\text{III.14})$$

La longitud de secuencias promedio en número \bar{n}_1 de monómeros M_1 , se define como el número promedio de unidades monoméricas M_1 que se han enlazado una a otra en forma

consecutiva, para definir una secuencia no interrumpida por unidades M_2 . Esta longitud está dada por la siguiente expresión,

$$\bar{n}_1 = \sum_{x=1}^{x=\infty} x(\underline{N}_1)_x = (\underline{N}_1)_1 + 2(\underline{N}_1)_2 + 3(\underline{N}_1)_3 + 4(\underline{N}_1)_4 + \dots \quad (\text{III.15})$$

donde $(\underline{N}_1)_x$ es la fracción molar de una secuencia de unidades M_1 de longitud x . A su vez, $(\underline{N}_1)_x$ es la probabilidad estadística de formar tal secuencia, y está dada por

$$(\underline{N}_1)_x = (p_{11})^{(x-1)} p_{12} \quad (\text{III.16})$$

El significado de la ecuación (III.16) se puede comprender, por ejemplo, considerando la formación una secuencia $M_1M_1M_1M_1$. La probabilidad de formar tal secuencia está dada por la probabilidad p_{11} de que M_1 adicione a M_1 , multiplicada por la probabilidad p_{11} de una segunda adición de M_1 , multiplicada por la probabilidad p_{11} de una tercera adición de M_1 , por la probabilidad p_{12} de adición de M_2 (para finalizar la secuencia); y esto es $p_{11}^3 p_{12}$.

Combinando las ecuaciones (III.15) y (III.16), se obtiene

$$\bar{n}_1 = p_{12}(1 + 2p_{11} + 3p_{11}^2 + 4p_{11}^3 + \dots) \quad (\text{III.17})$$

Para valores de $p_{11} < 1$, que es lo que ocurre en una copolimerización, los términos entre paréntesis de la ecuación (III.17) corresponden a la expansión en series de $1/(1-p_{11})^2$; por lo tanto, esta ecuación se transforma en

$$\bar{n}_1 = \frac{p_{12}}{(1-p_{11})^2} = \frac{1}{p_{12}} = \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2]} \quad (\text{III.18})$$

De forma similar se puede obtener,

$$\bar{n}_2 = \frac{p_{21}}{(1-p_{22})^2} = \frac{1}{p_{21}} = \frac{r_2[M_2] + [M_1]}{[M_1]} \quad (\text{III.19})$$

En un incremento diferencial de tiempo, dt , se incorporan al copolímero ($d[M_1]+d[M_2]$) moles de comonómeros por unidad de volumen, con una relación molar instantánea $d[M_1]/d[M_2]$. Los monómeros incorporados forman parte de secuencias cuyas longitudes promedio en número son \bar{n}_1 y \bar{n}_2 . Por lo tanto, en el incremento de tiempo considerado se debe cumplir que la relación molar instantánea de ambos monómeros en el copolímero, $d[M_1]/d[M_2]$, debe ser igual al cociente de las longitudes de las secuencias promedio incorporadas, \bar{n}_1/\bar{n}_2 . De este modo se obtiene la siguiente expresión,

$$\frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])} \quad (\text{III.20})$$

que es exactamente el mismo resultado que se obtiene a partir de las expresiones cinéticas del mecanismo de la copolimerización, imponiendo la condición de estado estacionario para las especies reactivas $M_1\cdot$ y $M_2\cdot$ (Elias, 1984; Odian, 1991). Esta ecuación, conocida como la “ecuación del copolímero”, relaciona la concentración molar instantánea de ambas unidades monoméricas en el copolímero, $d[M_1]/d[M_2]$, con las concentraciones molares instantáneas de ambos monómeros en la alimentación, $[M_1]$ y $[M_2]$, y las relaciones de reactividad, r_1 y r_2 .

Las probabilidades p_{12} y p_{21} , son proporcionales (con la misma constante de proporcionalidad) al número de transiciones en el copolímero de especies M_1 a especies M_2 , y viceversa. A partir de un tratamiento estadístico detallado, Dayantis (2000) demostró que p_{12} debe ser igual a p_{21} , y por lo tanto

$$k_{12} [M_1\cdot] [M_2] = k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (\text{III.21})$$

Esta ecuación es igual a la relación de Mayo y Lewis (M-L) (Mayo et al, 1944; Odian, 1991) que establece la condición de estado estacionario para las especies reactivas $M_1\cdot$ y $M_2\cdot$. De este modo, la relación de M-L equivale a decir que en una cadena de copolímero hay tantas transiciones de especies M_1 a especies M_2 , como transiciones de especies M_2 a especies M_1 . Por lo tanto, la relación de M-L no es de naturaleza esencialmente cinética como se asume sino de naturaleza “geométrica” o “espacial”, impuesta por el hecho que a lo largo de una cadena de copolímero una secuencia de especies M_1 debe ser seguida necesariamente por una secuencia de especies M_2 , y viceversa. De este modo, la validez de las ecuaciones (III.20) y (III.21) es general,

independientemente de la existencia o no, de condiciones estacionarias para las especies reactivas $M_1\cdot$ y $M_2\cdot$ (Dayantis, 2000).

La ecuación del copolímero (III.20) también se puede expresar en términos de fracciones molares, en lugar de concentraciones. Si f_1 y f_2 son las fracciones molares de los monómeros M_1 y M_2 en la alimentación, y F_1 y F_2 son las fracciones molares de M_1 y M_2 en el copolímero; entonces

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (\text{III.22})$$

y

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (\text{III.23})$$

Combinando las ecuaciones (III.22) y (III.23), con la ecuación (III.20) se obtiene

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (\text{III.24})$$

Esta ecuación relaciona la fracción molar instantánea del monómero M_1 en el copolímero, con la fracción molar de los comonómeros en la alimentación y sus reactividades relativas. Es aplicable a las reacciones de copolimerización que transcurren tanto en estado estacionario como en estado no-estacionario. Las relaciones de reactividad pueden variar en cada instante debido al efecto de las restricciones difusionales y topológicas en el medio de reacción. Aun así, la ecuación (III.24) (y también la (III.20)) mantiene su aplicabilidad, siempre que sean válidas las condiciones que se plantean durante su deducción, estas son: que la reactividad de la cadena radical que propaga sólo dependa de la naturaleza de la última unidad adicionada, que no ocurran reacciones de despropagación, y que se forme un polímero de alto peso molecular.

III.2. Desarrollo del método de cálculo

Se puede simular la reacción de copolimerización de los monómeros St y VEs, utilizando las ecuaciones desarrolladas en la sección anterior y teniendo en cuenta las siguientes hipótesis: 1- se puede considerar el efecto de las restricciones difusionales y topológicas presentes en el medio de

reacción entrecruzado, expresando las relaciones de reactividad, r_1 y r_2 , como funciones de la conversión global de insaturaciones; 2- las dos insaturaciones presentes en cada molécula de VEs reaccionan en forma independiente; 3- no existen gradientes de concentración debido a procesos de separación de fases. Con respecto a esta última consideración, si bien no contempla la heterogeneidad espacial producida por la formación de microgeles en el medio de reacción, este efecto se puede despreciar debido a que desde muy bajas conversiones (<10%) la reacción procede en un régimen concentrado, debido a los efectos de aglomeración y solapamiento de los mismos (Brill et al, 2000; Guo et al, 2005; Rey et al, 2000).

Para simular la reacción de copolimerización de St(M_1) y VEs(M_2), se expresaron las concentraciones iniciales de las insaturaciones de M_1 y M_2 como fracciones molares, $f_{1,0}$ y $f_{2,0}$, y se consideró un número inicial de moles totales de dobles enlaces de St+VEs, n_{0T} . La reacción se desarrolló en sucesivas etapas hasta alcanzar la conversión global última, P_u . En cada etapa k , se consumen Δn moles de insaturaciones de M_1 y M_2 , y el copolímero formado tiene una fracción molar instantánea $F_{1,k}$ de monómeros M_1 .

La fracción molar de unidades M_1 incorporadas al copolímero en la etapa k , está dada por la ecuación (III.24),

$$F_{1,k} = \frac{r_{1,k} f_{1,k}^2 + f_{1,k} f_{2,k}}{r_{1,k} f_{1,k}^2 + 2f_{1,k} f_{2,k} + r_{2,k} f_{2,k}^2} \quad (\text{III.25})$$

donde $f_{1,k}$ y $f_{2,k}$ son las fracciones molares de insaturaciones de St y VEs en la alimentación durante la etapa k , y $r_{1,k}$ y $r_{2,k}$ sus relaciones de reactividad en la misma etapa. Dado que el número de moles reaccionados hasta el paso k es conocido, se puede calcular la conversión global alcanzada en esta etapa mediante la siguiente expresión,

$$P_k = \frac{k\Delta n}{n_{0T}} \quad (\text{III.26})$$

Mediante un balance de masas para las insaturaciones de M_1 entre las etapas $(k - 1)$ y k , se puede obtener la fracción molar de insaturaciones de M_1 en la alimentación, en la etapa k ($f_{1,k}$);

$$(n_{0T} - k\Delta n)f_{1,k} + F_{1,k} \Delta n = [n_{0T} - (k - 1)\Delta n]f_{1,(k-1)} \quad (\text{III.27})$$

El incremento en las conversiones de insaturaciones de los monómeros M_1 y M_2 en la etapa k , se puede calcular a partir del número de moles de dobles enlaces de M_1 y M_2 incorporados al copolímero en esta etapa,

$$\Delta P_{1,k} = \frac{F_{1,k} \Delta n}{n_{0T} f_{1,0}} \qquad \Delta P_{2,k} = \frac{(1 - F_{1,k}) \Delta n}{n_{0T} (1 - f_{1,0})} \qquad \text{(III.28)}$$

Las conversiones de insaturaciones de M_1 y M_2 luego de k etapas de la reacción, se calculan mediante la suma de los incrementos acumulados durante todas las etapas anteriores;

$$P_{1,k} = \sum_{i=1}^k \Delta P_{1,i} \qquad P_{2,k} = \sum_{i=1}^k \Delta P_{2,i} \qquad \text{(III.29)}$$

Las conversiones de insaturaciones de los monómeros, $P_{1,k}$ y $P_{2,k}$, y la conversión global de dobles enlaces hasta la etapa k de la reacción, P_k , se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$P_k = P_{1,k} f_{1,0} + P_{2,k} (1 - f_{1,0}) \qquad \text{(III.30)}$$

Las relaciones de reactividad, r_1 y r_2 , definidas en la ecuación (III.8), miden la relación entre las constantes de velocidad de una cadena radical para la adición de un doble enlace de su propio monómero, respecto a la adición de un doble enlace del otro monómero. Estas reactividades son valores promedio, ya que las constantes de velocidad surgen del promedio de las diferentes reacciones de propagación que pueden ocurrir a una determinada conversión. Las reacciones entre cadenas radicales y dobles enlaces, que ocurren en cada paso elemental de propagación, están afectadas por una amplia distribución de restricciones difusionales y topológicas. A medida que progresa la reacción y como producto del incremento en el grado de entrecruzamiento del sistema, las cadenas de VEs van perdiendo movilidad con la consecuente disminución en la reactividad de sus dobles enlaces, mientras que las pequeñas moléculas de St conservan mayor capacidad de difusión y reacción, en el medio restringido (Brill et al, 2000). Debido a esto, se espera que la relación de reactividad del St, $r_1 = k_{11}/k_{12}$, aumente continuamente con la conversión, debido a que disminuye drásticamente la probabilidad de que un radical $M_1\cdot$ reaccione con un doble enlace de M_2 , respecto de un doble enlace M_1 . Por la misma razón, la relación de

reactividad $r_2=k_{22}/k_{21}$ debe disminuir continuamente durante el transcurso de la reacción (Aquad et al, 2000; Dua et al, 1999; Ganem et al, 1993; Scott et al 2003). Para tener en cuenta estas variaciones, se propusieron funciones empíricas para expresar las relaciones de reactividad en la etapa k , en función de la conversión global de dobles enlaces hasta esta etapa, P_k , y de la conversión global última de la reacción, P_u :

$$r_{1,k} = \frac{k_{11,k}}{k_{12,k}} = \frac{k_{11,0}}{k_{12,0}} f(P_k) = \frac{r_{1,0}}{\left(1 - \frac{P_k}{P_u}\right)^R} \quad (\text{III.31})$$

$$r_{2,k} = \frac{k_{22,k}}{k_{21,k}} = \frac{k_{22,0}}{k_{21,0}} g(P_k) = r_{2,0} \left(1 - \frac{P_k}{P_u}\right)^S \quad (\text{III.32})$$

donde $k_{11,k}$, $k_{12,k}$, $k_{22,k}$, y $k_{21,k}$ son las constantes de velocidad para las reacciones de propagación en la etapa k ; $k_{11,0}$, $k_{12,0}$, $k_{22,0}$, y $k_{21,0}$ son las constantes de velocidad para las reacciones de propagación a conversión cero; $r_{1,0}$ y $r_{2,0}$ son las relaciones de reactividad de las insaturaciones de St y de VEs a conversión cero; y R y S son constantes de ajuste empíricas.

Las longitudes promedio en número de secuencias de insaturaciones de M_1 y M_2 incorporadas al copolímero durante la etapa k , $\bar{n}_{1,k}$ y $\bar{n}_{2,k}$, se obtienen a partir de las ecuaciones (III.18) y (III.19),

$$\bar{n}_{1,k} = 1 + r_{1,k} \frac{f_{1,k}}{f_{2,k}} \qquad \bar{n}_{2,k} = 1 + r_{2,k} \frac{f_{2,k}}{f_{1,k}} \quad (\text{III.33})$$

Para el desarrollo de las simulaciones se fijaron los parámetros n_{0T} y Δn , en 10000 moles y 1 mol, respectivamente. Las relaciones de reactividad iniciales, $r_{1,0}$ y $r_{2,0}$, se calcularon a partir de los datos experimentales adquiridos al inicio de las reacciones. La conversión global última, P_u , se determinó a partir de las conversiones particulares de los dobles enlaces al final de cada reacción. Los parámetros R y S , en las ecuaciones de reactividad (III.31) y (III.32), también se estimaron a partir de los datos experimentales.

III.3. Parte experimental

Se realizó el estudio de la reacción de copolimerización de St y VEs, mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Para ello se investigaron mezclas de distinta concentración inicial de los comonómeros, con peróxido de benzoílo como iniciador de la reacción. Se utilizó un equipo FTIR-*Mattson Genesis II* en modo de transmisión, para monitorear la disminución temporal de las señales individuales correspondientes a los dobles enlaces de estireno y vinil-éster, durante el transcurso de cada reacción.

III.3.1. Condiciones experimentales

Se prepararon mezclas de St y VEs, de distinta concentración inicial, de modo de abarcar el rango de concentraciones utilizadas en las formulaciones comerciales. Se estudiaron mezclas con: 15, 25, 35, 45, y 55% p/p de estireno; utilizando 2% p/p de peróxido de benzoílo como iniciador de la reacción de curado. Luego de disolver el iniciador en la mezcla reactiva, se colocó una pequeña cantidad de la muestra entre dos ventanas circulares de KBr de 32 mm de diámetro y 3 mm de espesor, con un espaciador de aluminio de 50 μm para regular el espesor de la muestra y prevenir la evaporación de estireno. El espesor de la muestra, controlado por el espaciador, fue suficiente para obtener información espectral adecuada, la cual fue cuantificada mediante la ley de Beer.

Las ventanas de KBr con la muestra, se colocaron dentro de una celda calefactora HT-32 *Spectra-Tech*, en el camino óptico del haz infrarrojo. La calefacción de la muestra se realizó a través de una resistencia en forma de camisa, conectada a un controlador que monitorea la temperatura del bloque a través una termocupla tipo-K (cromo-aluminio). Este dispositivo permitió un control de la temperatura dentro de ± 1 °C. Todos los ensayos se realizaron en forma isotérmica a 80 °C.

Cada espectro fue adquirido promediando ocho barridos en el rango de frecuencias de 600 a 2000 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} . La reacción fue seguida registrando un espectro cada 3 minutos de reacción, hasta no observar cambios significativos en las señales de absorción al cabo de varios espectros sucesivos. A partir de los espectros obtenidos, se calculó el consumo individual de cada especie reactiva durante el transcurso de la reacción de copolimerización.

III.3.2. Análisis espectral

En la espectroscopia infrarroja, cada modo vibracional contenido en una estructura molecular absorbe energía a una longitud de onda característica. Durante el transcurso de la reacción, el cambio en la absorbancia está relacionado con la concentración del grupo funcional mediante la ley de Beer. Para valores de absorbancia menores de 2,0 la respuesta del detector infrarrojo es lineal, y por lo tanto, existe una relación directa entre la concentración y la absorbancia. Para sistemas estireno/vinil-éster, las señales características de los dobles enlaces reactivos de ambos comonómeros están bien resueltas respecto de las bandas asociadas al producto y a otras especies no reactivas. Por lo tanto, este método permite monitorear en forma directa el consumo individual de las insaturaciones de cada comonómero durante el transcurso de la reacción.

En la Figura III.1 se muestran espectros obtenidos a distintos tiempos durante la reacción de copolimerización de la mezcla formulada con 25% p/p de estireno.

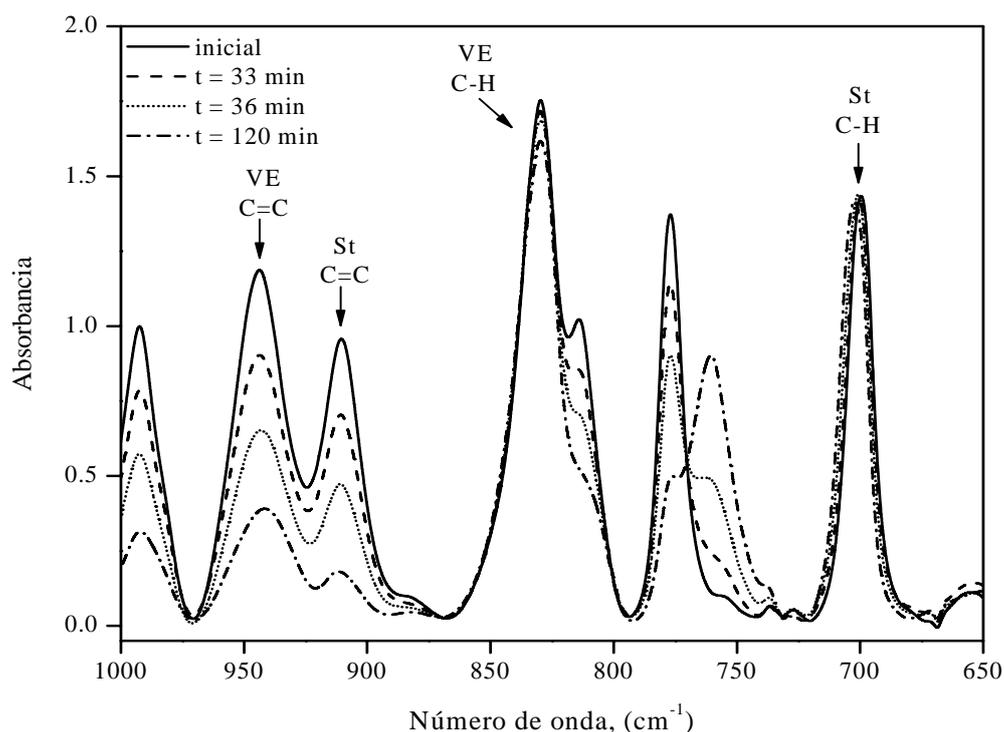


Figura III.1. Espectros FTIR a distintos tiempos durante la reacción de copolimerización St-VEs de la mezcla con 25% p/p de St, curada a 80 °C.

La señal de absorción a 945 cm^{-1} corresponde al modo de flexión fuera del plano del enlace carbono-hidrógeno de los grupos vinilo del monómero vinil-éster, mientras que el pico a

910 cm⁻¹ corresponde a la flexión del CH₂ en el grupo vinilo del monómero estireno (Brill et al, 2000; Dua et al, 1999). La disminución en la intensidad de absorción puede estar asociada no sólo al proceso de polimerización, sino también a cambios físicos en el sistema tales como variaciones en el espesor de la muestra. Para corregir estos errores, se utilizaron como referencia interna las señales correspondientes a la flexión del enlace carbono aromático-hidrógeno a 830 cm⁻¹ en la VEs, y a 700 cm⁻¹ en el St. En la Figura III.1 se observa la disminución en la absorbancia, durante la reacción, de las señales asociadas a los grupos vinilo de St (910 cm⁻¹) y VEs (945 cm⁻¹), con respecto a los picos de referencia.

A partir de los datos de absorción registrados, se utilizaron las ecuaciones (III.34) y (III.35) para calcular las conversiones fraccionales normalizadas de los dobles enlaces de VEs y St, respectivamente;

$$\alpha_{VE}(t) = 1 - \left(\frac{ABS(t)_{945\text{cm}^{-1}}}{ABS(t=0)_{945\text{cm}^{-1}}} \right) \left(\frac{ABS(t=0)_{830\text{cm}^{-1}}}{ABS(t)_{830\text{cm}^{-1}}} \right) \quad \text{(III.34)}$$

$$\alpha_{St}(t) = 1 - \left(\frac{ABS(t)_{910\text{cm}^{-1}}}{ABS(t=0)_{910\text{cm}^{-1}}} \right) \left(\frac{ABS(t=0)_{700\text{cm}^{-1}}}{ABS(t)_{700\text{cm}^{-1}}} \right) \quad \text{(III.35)}$$

donde α es la conversión fraccional de dobles enlaces asociados a cada comonómero en el tiempo t , y ABS es la intensidad de absorción de las señales en el tiempo t .

En las ecuaciones (III.34) y (III.35), se considera que en la absorbancia de cada señal no hay contribuciones de picos vecinos superpuestos, asociados a otros modos vibracionales. Brill y Palmese (Brill et al, 1999) demostraron mediante deconvolución de señales y medidas de calores de reacción, que el pico a 945 cm⁻¹ asociado a la flexión fuera del plano del enlace C-H del grupo vinilo del vinil-éster, incluye la contribución de dos señales muy poco intensas a 931 y 955 cm⁻¹, asociadas a modos vibracionales de la cadena molecular. Estas contribuciones conducen a una pequeña subestimación de la conversión final de dobles enlaces de vinil-éster, cuya magnitud se encuentran dentro de la incertidumbre propia de la técnica.

III.4. Resultados y discusión

Los espectros FTIR adquiridos durante la reacción de copolimerización de cada una de las mezclas ensayadas, fueron analizados con las ecuaciones (III.34) y (III.35), para calcular la conversión de insaturaciones de cada comonómero durante el progreso de la reacción. En la Figura III.2 se muestra la conversión fraccional de dobles enlaces de VEs y St, en función del tiempo de reacción, para la mezcla preparada con 45% p/p de estireno. Como se puede observar, durante el progreso de la reacción los dobles enlaces de VEs se convierten a mayor velocidad que los de St. Cuando la conversión de VEs se detiene, debido a la pérdida de movilidad de sus cadenas en el medio entrecruzado, las pequeñas moléculas de St, con mayor capacidad de difusión, continúan reaccionando hasta alcanzar finalmente una conversión fraccional mayor.

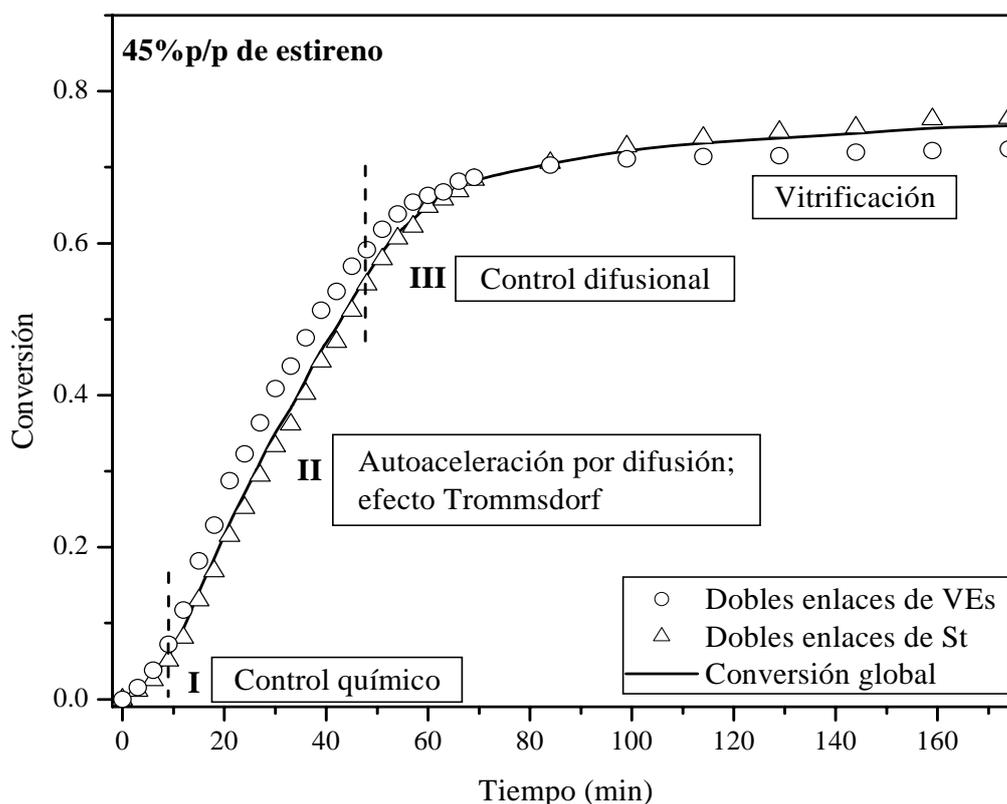


Figura III.2. Conversión fraccional de dobles enlaces de VEs y St, y conversión global de dobles enlaces, en función del tiempo de reacción, para la mezcla formulada con 45% p/p de estireno, curada a 80 °C.

Como se explicó en la sección I.3, las limitaciones difusionales en el medio de reacción afectan fuertemente la cinética de polimerización de sistemas que entrecruzan. En la Figura III.2

se ilustra el efecto de la difusión sobre la cinética de curado de resinas vinil-éster. El gráfico está dividido en tres regiones. En la región I, la cinética de copolimerización está controlada por la reactividad intrínseca de los dobles enlaces de ambos comonómeros (control químico), y no por la difusión de éstos en el medio de reacción. Cuando progresa la reacción, el estado físico de la resina pasa de líquido a gel. Luego de la gelación, la velocidad de terminación bimolecular disminuye marcadamente por efecto difusional, debido a que se reduce la movilidad de las cadenas radicalarias en crecimiento, generando un incremento en la concentración de radicales libres disponibles y la aceleración de las reacciones de propagación. La región II ilustra este régimen de autoaceleración por difusión o efecto Trommsdorf. En la región III, las reacciones de propagación decaen por control difusional disminuyendo la velocidad de polimerización. Finalmente, cuando la Tg del sistema se aproxima a la temperatura de curado isotérmico, la velocidad de la reacción disminuye y eventualmente se detiene, debido a que los grupos reactivos quedan congelados en la matriz vitrificada. Es importante aclarar que la localización de las tres regiones está hecha en forma aproximada, y sólo con fines ilustrativos.

III.4.1. Determinación de las relaciones de reactividad iniciales

La integración de la “ecuación del copolímero” permite determinar la relación de reactividad inicial de los dobles enlaces de cada comonómero, a partir de los datos experimentales de varias mezclas con distinta concentración inicial (Aguilar et al, 2002; Larraz et al, 2005).

Integrando la ecuación (III.20) se obtiene la siguiente expresión (O’Driscoll et al, 1987);

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \left(\frac{[M_1][M]_0}{[M_1]_0[M]} \right)^\alpha \left(\frac{[M_2][M]_0}{[M_2]_0[M]} \right)^\beta \left(\frac{\frac{[M_1]_0}{[M]_0} - \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}}{\frac{[M_1]}{[M]} - \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}} \right)^\gamma \quad \text{(III.36)}$$

donde; $[M] = [M_1] + [M_2]$, $[M]_0 = [M_1]_0 + [M_2]_0$,

$$\alpha = \frac{r_2}{(1-r_2)}, \quad \beta = \frac{r_1}{(1-r_1)}, \quad \gamma = \frac{(1-r_1r_2)}{(1-r_1)(1-r_2)}.$$

$[M_1]$ y $[M_2]$ representan las concentraciones molares instantáneas de los dobles enlaces de St y VEs en la alimentación, mientras que $[M_1]_0$ y $[M_2]_0$ representan las concentraciones iniciales.

La ecuación (III.36) fue utilizada para calcular las relaciones de reactividad iniciales, $r_{1,0}$ y $r_{2,0}$. En primer lugar, se trazaron polinomios para ajustar las curvas de conversión de dobles enlaces obtenidas en cada uno de los ensayos realizados. El objetivo fue generar, por interpolación, un conjunto de diez puntos $[M_1], [M_2]$ en el rango de conversión global de 0-0,08; para cada una de las mezclas ensayadas. Esto permitió trabajar con un número suficiente de puntos “experimentales” correspondientes al estadio inicial de cada reacción, donde la cinética de la copolimerización no presenta restricciones difusionales (región I). A continuación se utilizó un método de estimación de parámetros por mínimos cuadrados no lineal, mediante el ajuste simultáneo a la ecuación (III.36) de todos los puntos generados para todas las mezclas ensayadas. Durante el desarrollo del método se utilizaron las relaciones de reactividad, r_1 y r_2 , como únicos parámetros de ajuste, de modo de satisfacer la siguiente condición de minimización;

$$\min_{r_1, r_2} \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{[M]}{[M]_0} \right)_i^m - \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right)_i^c \right]^2, \quad (\text{III.37})$$

donde $i = 1, \dots, n$ representan cada uno de los puntos generados para todas las mezclas ensayadas, el superíndice m indica valores medidos (en este caso generados), y c indica valores calculados.

Se evaluó la desviación estándar de cada uno de los parámetros estimados, a partir de la teoría de propagación de errores (Draper et al, 1981; Maiztegui et al, 1980; Taylor, 1982); la cual se describe en el Apéndice 1.

Los valores obtenidos mediante la optimización de los parámetros r_1 y r_2 , corresponden a las relaciones de reactividad iniciales de los dobles enlaces de ambos comonómeros. Los resultados obtenidos fueron;

$$r_{1,0} = 0,43 \pm 0,03$$

$$r_{2,0} = 0,41 \pm 0,05$$

Estos valores están muy próximos a los reportados por Ivin (1975) para un sistema químicamente similar, estireno/2-metilmacrilato-2-hidroxi-3-fenoxipropano: 0,39/0,40.

En la Figura III.3 se muestran los datos generados para las distintas mezclas ensayadas, y los valores calculados mediante la ecuación (III.36) utilizando los parámetros r_0 estimados.

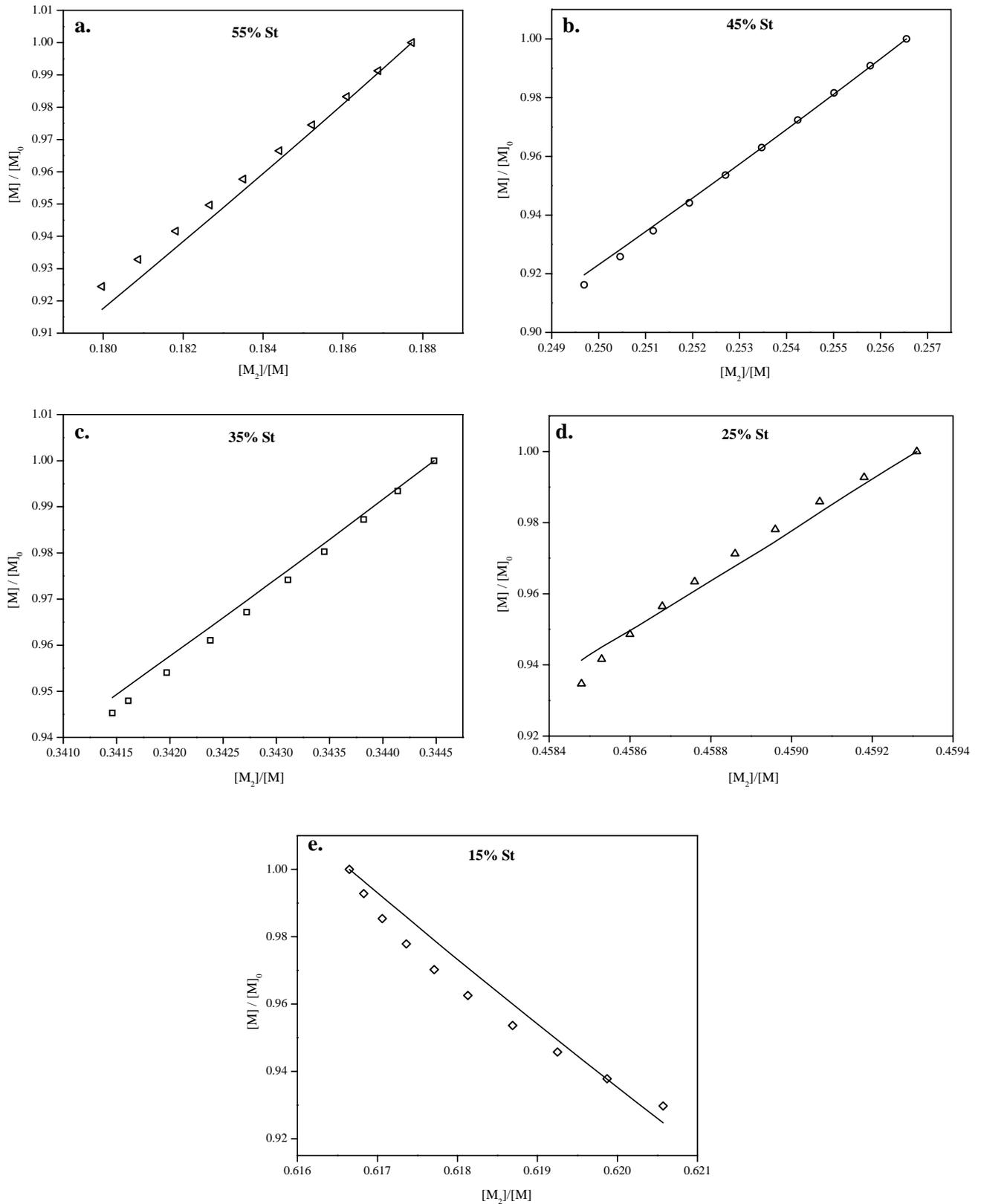


Figura III.3. Relación $[M]/[M]_0$ en función de $[M_2]/[M]$, para los datos generados (puntos); y para los valores calculados mediante la ecuación (III.36) (línea llena), utilizando los parámetros r_0 estimados sobre todas las mezclas simultáneamente: a) 55%, b) 45%, c) 35%, d) 25%, y e) 15% p/p de estireno.

Como se puede observar en la figura anterior, los valores estimados para las relaciones de reactividad permiten ajustar muy bien el comportamiento inicial observado en cada una de las mezclas ensayadas, mediante la ecuación (III.36).

III.4.2. Evolución de las relaciones de reactividad

Como se mencionó en la sección III.2, a medida que progresa la reacción de copolimerización y como producto del incremento en el grado de entrecruzamiento del sistema, las cadenas de VEs van perdiendo movilidad respecto de las pequeñas moléculas de St, que conservan mayor capacidad de difusión y reacción, en el medio restringido. Debido a esto, se espera que la relación de reactividad del St aumente continuamente con la conversión, debido a que disminuye marcadamente la probabilidad de que un radical St· reaccione con un doble enlace de VEs, respecto de un doble enlace de St. Por la misma razón, la reactividad de los dobles enlaces de VEs deben disminuir continuamente durante el transcurso de la reacción.

Para estudiar la evolución de las relaciones de reactividad durante el transcurso de la copolimerización, se utilizó un método de estimación de parámetros por mínimos cuadrados no lineal, similar al utilizado para el cálculo de las reactividades iniciales. A partir de los datos de conversión obtenidos para cada una de las mezclas ensayadas, se trazó un polinomio de ajuste que permitió generar por interpolación conjuntos con 40 puntos $[M_1], [M_2]$ correspondientes a un pequeño avance de la reacción (1%). De este modo se obtuvo un conjunto de puntos cada 5% de conversión global, a lo largo de la curva de conversión registrada.

A cada conjunto de puntos generado se le aplicó el método de estimación de parámetros descrito en la sección anterior (III.4.1). Nuevamente, se utilizaron las relaciones de reactividad r_1 y r_2 , como únicos parámetros de ajuste en la ecuación (III.36) de modo de satisfacer la condición de minimización (III.37). Los parámetros estimados a partir de cada conjunto de datos se asignaron a la conversión global promedio del conjunto. En la Figura III.4 se muestran los resultados obtenidos para la mezcla formulada con 45% de St. Como se esperaba, la relación de reactividad del St aumenta continuamente durante el transcurso de la reacción, mientras que la de los dobles enlaces de VEs disminuye. Se puede observar también, que r_1 aumenta con una velocidad creciente durante el avance de la reacción, mientras que r_2 disminuye a velocidad constante. Para las otras mezclas ensayadas se obtuvieron resultados similares.

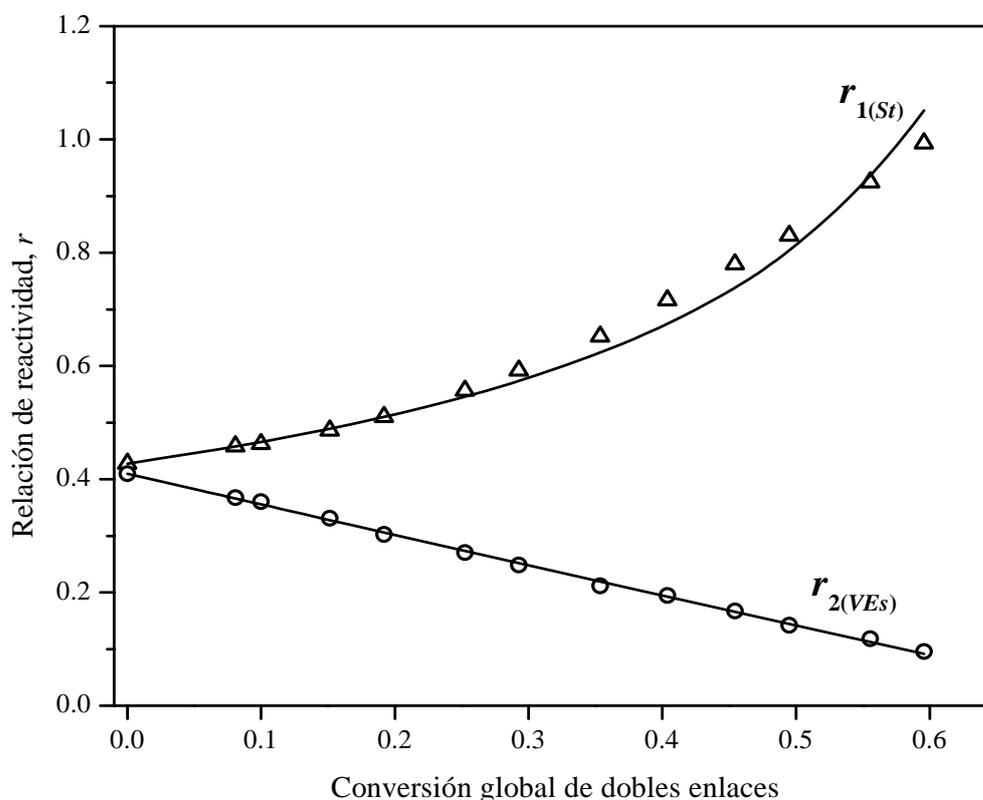


Figura III.4. Evolución de las relaciones de reactividad de los dobles enlaces de ambos comonómeros durante el transcurso de la copolimerización, para la mezcla formulada con 45% de estireno. (Puntos) valores obtenidos del análisis a partir de los puntos experimentales; (línea llena) valores calculados mediante las ecuaciones (III.31) y (III.32), utilizando los parámetros R y S , estimados.

A partir de los valores obtenidos para las relaciones de reactividad en función de la conversión global de dobles enlaces, se estimó el valor de los parámetros R y S de las expresiones fenomenológicas (III.31) y (III.32), respectivamente. Se utilizó nuevamente un método de estimación de parámetros por mínimos cuadrados, mediante el ajuste de los puntos obtenidos para el St a la ecuación (III.31), utilizando a R como único parámetro de ajuste; y de los puntos obtenidos para los dobles enlaces de VEs a la ecuación (III.32), utilizando a S como parámetro de ajuste. Para los cálculos se utilizaron las relaciones de reactividad iniciales estimadas en la sección anterior, y la conversión global de dobles enlaces última registrada en cada ensayo experimental. Los parámetros fueron estimados de modo de satisfacer las siguientes condiciones de minimización;

$$\min_R \sum_i [(r_{1,p})_i^m - (r_{1,p})_i^c]^2, \quad (III.38)$$

$$\min_S \sum_j [(r_{2,p})_j^m - (r_{2,p})_j^c]^2; \quad (III.39)$$

donde i y j representan cada uno de los puntos obtenidos para el St y el VEs, respectivamente; $r_{1,p}$ y $r_{2,p}$ representan las relaciones de reactividad de los dobles enlaces de St y VEs, a la conversión global p ; m representa los valores obtenidos del análisis a partir de los datos experimentales; y c los valores calculados a partir de la ecuación (III.31) para el estireno, y de la ecuación (III.32) para los dobles enlaces de VEs. En la Tabla III.1 se muestran los valores obtenidos para los parámetros R y S , en las distintas formulaciones ensayadas. Como se puede observar, estos parámetros no varían significativamente en el rango de composiciones estudiado.

Tabla III.1. Valores obtenidos para los parámetros R y S , de las ecuaciones (III.31) y (III.32), en las distintas formulaciones ensayadas.

Formulación inicial (% p/p de St)	R	S
15	0,60	1,17
25	0,63	1,06
35	0,62	1,03
45	0,62	1,03
55	0,58	1,01

En la Figura III.4 se muestran las relaciones de reactividad calculadas mediante las ecuaciones (III.31) y (III.32), utilizando los valores optimizados para los parámetros R y S , para la mezcla con 45% de St. Como se puede observar, las funciones empíricas propuestas para representar la reactividad de los dobles enlaces de cada comonomero durante el progreso de la polimerización, permiten reproducir muy bien el comportamiento observado a partir del análisis de los puntos experimentales. En las otras mezclas ensayadas también se obtuvo un muy buen ajuste del comportamiento observado, mediante los parámetros mostrados en la Tabla III.1.

III.4.3. Comportamiento azeotrópico

Durante las condiciones de copolimerización azeotrópica, la concentración instantánea del copolímero en formación es igual a la concentración instantánea de la mezcla de alimentación (lecho de comonómeros). Remplazando la condición $F_1=f_1=(f_1)_{az}$ en la ecuación (III.24), se obtiene la siguiente expresión que determina las condiciones de copolimerización azeotrópica para el sistema reactivo St-VEs;

$$(f_1)_{az} = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} \quad (III.40)$$

Utilizando los valores obtenidos para las relaciones de reactividad iniciales ($r_{1,0}=0,43$ y $r_{2,0}=0,41$) en la ecuación (III.40), se obtiene la composición de la mezcla azeotrópica para este sistema: $(f_1)_{az}=0,51$ (equivalente a 23% p/p de St).

A partir de la ecuación (III.40) se puede obtener la relación entre los valores de r_1 y r_2 , que mantiene la composición del copolímero y de la mezcla de alimentación, constante e igual al valor inicial $(f_1)_{az}=0,51$. La relación obtenida es la siguiente,

$$r_1 = 0,04 + 0,96r_2 \quad (III.41)$$

Para que el sistema presente comportamiento azeotrópico durante todo el transcurso de la reacción, es necesario que r_1 y r_2 aumenten o disminuyan simultáneamente, de modo de satisfacer la ecuación (III.41) en todo el rango de conversiones. Pero este requisito está contra de las variaciones observadas en las relaciones de reactividad durante la copolimerización del sistema St-VEs, ya que como se observa en la Figura III.4, r_1 aumenta continuamente durante el transcurso de la reacción, mientras que r_2 disminuye.

Debido a las variaciones obtenidas en las relaciones de reactividad, por efecto de las restricciones difusionales y topológicas (RDT) en el medio de reacción, la composición que satisface la condición del comportamiento azeotrópico, $F_1=f_1$, debe ir aumentando durante todo el transcurso de la reacción. En la Figura III.5 se representa la variación obtenida en la composición azeotrópica para las distintas mezclas ensayadas, en comparación con el comportamiento clásico (no afectado por RDT) de la mezcla de composición azeotrópica inicial (23% p/p de St). Como se

puede observar, a conversión nula todas las mezclas coinciden en la misma composición, debido a que en todas ellas los dobles enlaces de ambos comonómeros presentan el mismo valor de reactividad inicial. Para la mezcla azeotrópica inicial no afectada por RDT (línea de trazos), la composición es constante durante todo el transcurso de la reacción, ya que la reactividad inicial de los dobles enlaces permanece constante durante todo el rango de conversiones. Para las formulaciones ensayadas (líneas continuas), las restricciones en el medio hacen que la reactividad de las insaturaciones de cada comonómero varíe, y por lo tanto, que la composición azeotrópica se aleje del comportamiento azeotrópico clásico. Se puede observar, que a medida que disminuye el contenido de estireno en la formulación inicial el alejamiento es más pronunciado, ya que se incrementa la densidad de entrecruzamiento en el sistema y en consecuencia el efecto de las RDT durante la reacción.

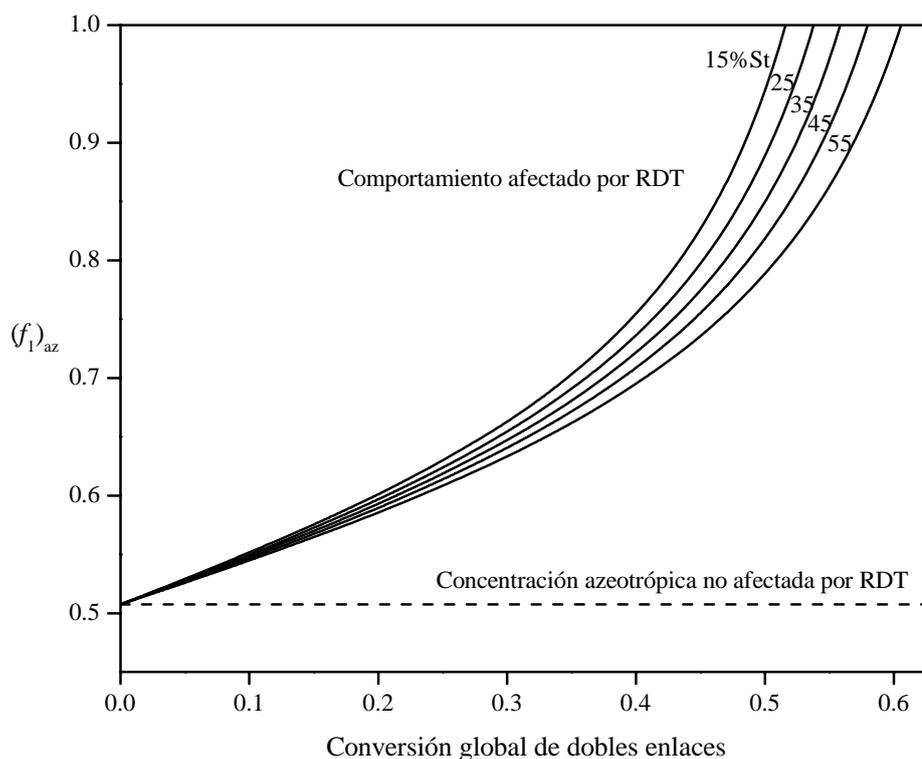


Figura III.5. Variación calculada en la composición azeotrópica para las distintas mezclas ensayadas (líneas llenas), en comparación con el comportamiento clásico (no afectado por RDT) de la mezcla de composición azeotrópica inicial (23% p/p de St) (línea de trazos).

Esta discusión permite ilustrar que es imposible encontrar un comportamiento azeotrópico clásico durante el curado de mezclas St-VEs. Incluso la formulación inicial con 25% p/p de

estireno, la cual se encuentra muy próxima a la composición azeotrópica inicial, presenta un alejamiento de este comportamiento por efecto de las RDT en el medio de reacción.

III.4.4. Modelado de las curvas de conversión

Se simuló la reacción de copolimerización de los monómeros St y VEs para las distintas mezclas ensayadas, mediante el esquema de cálculos desarrollado en la sección III.2. Se consideró el efecto de las restricciones difusionales y topológicas en el medio de reacción entrecruzado, expresando las relaciones de reactividad como funciones de la conversión global mediante las expresiones empíricas (III.31) y (III.32), utilizando los parámetros R y S calculados para cada reacción (Tabla III.1). Para obtener predicciones válidas durante el modelado, se tuvo en cuenta que a la temperatura de curado isotérmico utilizada las reacciones se detienen por vitrificación. Para este motivo se incluyó en el esquema de cálculo la conversión global última alcanzada por cada mezcla. Se consideró que las dos insaturaciones presentes en cada molécula de VEs reaccionan en forma independiente durante todo el transcurso de la reacción. Por lo tanto, se consideró el peso equivalente del oligómero VEs como $Peq = Mn/2$.

En la Figura III.6 se muestran los resultados experimentales y las predicciones del modelo, para la evolución de la concentración molar de insaturaciones de ambos comonómeros en la mezcla de alimentación, durante la reacción de cada una de las mezclas ensayadas. Como se puede observar, el modelo reproduce muy bien los resultados experimentales. Las líneas punteadas representan el comportamiento azeotrópico esperado para cada mezcla sin considerar las RDT en el medio de reacción. Es decir, representan como debería ir variando la composición molar de dobles enlaces de cada comonómero en la alimentación, si éstos se fueran incorporando al copolímero en la misma proporción en la cual se encuentran en la mezcla reactiva inicial. Se observa claramente que la mezcla formulada con 25% p/p de St presenta un comportamiento inicial muy próximo al azeotrópico, lo cual está de acuerdo con la composición calculada en la sección anterior para la mezcla azeotrópica (23% p/p de St). A medida que transcurre la reacción, el comportamiento se desvía debido a que las RDT hacen que se convierta mayor proporción de dobles enlaces de estireno que de VEs. En las últimas etapas de la reacción, reacciona casi exclusivamente estireno. En las mezclas formuladas con 35, 45, y 55% p/p de St, inicialmente se convierte mayor proporción de insaturaciones de VEs que de estireno, pero a medida que progresa la reacción, el efecto de las restricciones en el medio hace que reaccione mayor

proporción de estireno y que las curvas corten el comportamiento azeotrópico. Nuevamente, hacia el final reacciona casi exclusivamente estireno. Para la mezcla con 15% p/p de St, los dobles enlaces de estireno se convierten en mayor proporción que los de VEs durante todo el transcurso de la reacción. Estos resultados permiten inferir que la composición inicial de la mezcla reactiva influye de manera significativa sobre la estructura de la red obtenida.

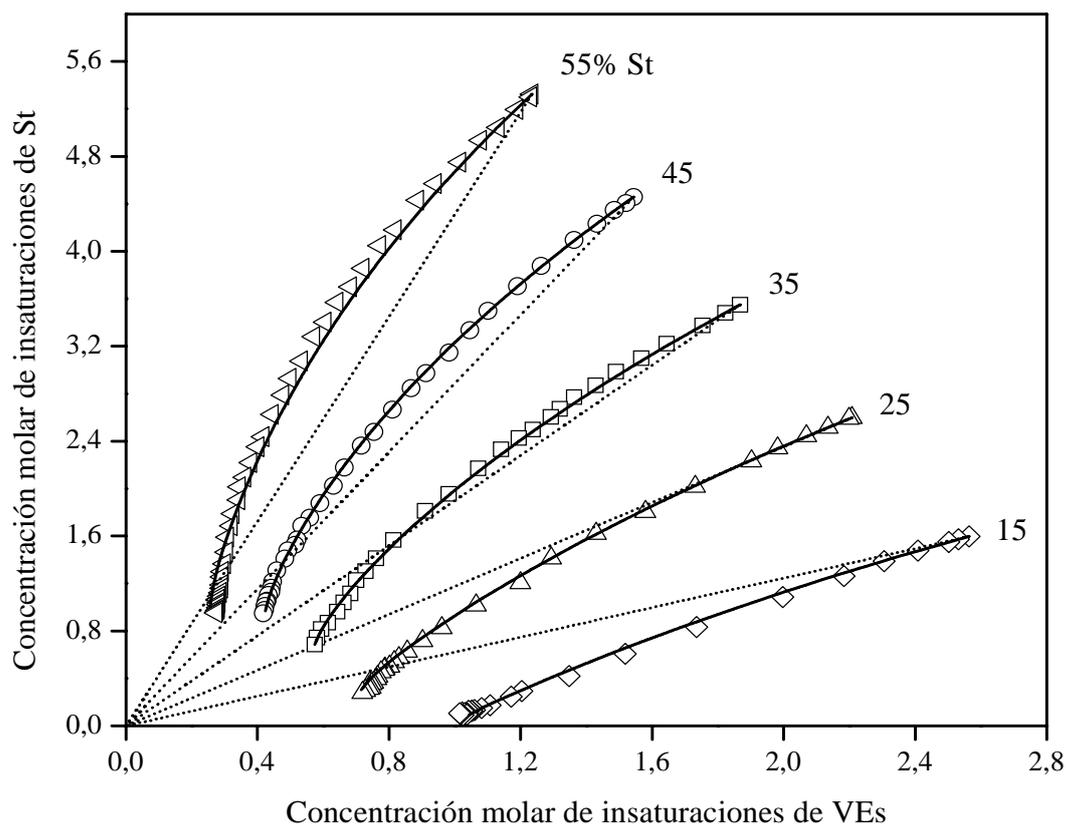


Figura III.6. Evolución de la concentración molar de insaturaciones de ambos comonómeros en la alimentación durante el transcurso de la copolimerización, en las distintas mezclas ensayadas: (puntos) resultados experimentales; (líneas llenas) predicciones del modelo. Las líneas de puntos representan el comportamiento azeotrópico no afectado por restricciones difusionales y topológicas.

Como se mostró anteriormente (Tabla III.1), los valores obtenidos para los parámetros R y S de las ecuaciones (III.31) y (III.32), no varían significativamente en el rango de composiciones estudiado. Por lo tanto, sería posible utilizar los promedios de los valores obtenidos para modelar todas las mezclas ensayadas. En la Figura III.7 se muestran los resultados obtenidos al recalculer la evolución de la mezcla de alimentación en las distintas reacciones, utilizando los parámetros R y S promedios: $R=0,61$ y $S=1,06$.

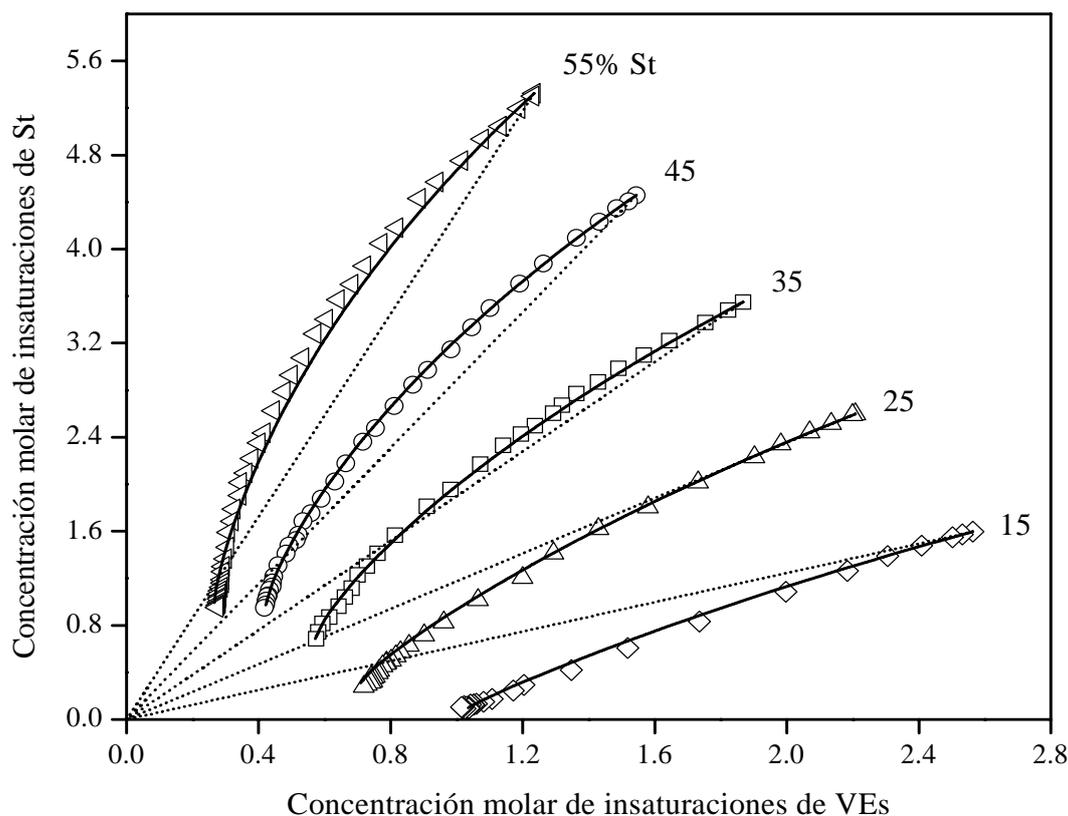


Figura III.7. Resultados obtenidos recalculando la evolución de la mezcla de alimentación en las distintas reacciones, con los parámetros R y S promedios ($R=0,61$; $S=1,06$): (puntos) resultados experimentales; (líneas llenas) predicciones del modelo. Las líneas de puntos representan el comportamiento azeotrópico, no afectado por restricciones difusionales y topológicas.

Como se puede observar, los resultados obtenidos utilizando los parámetros R y S promedios, prácticamente no varían respecto de los mostrados en la Figura III.6, donde cada mezcla fue modelada con sus propios parámetros (Tabla III.1). Esta es una característica interesante del sistema, ya que permite analizar el comportamiento de cualquier mezcla comprendida en el rango de composiciones estudiado, mediante un único juego de valores para los parámetros R y S , en las ecuaciones (III.31) y (III.32). Para todos los cálculos posteriores se utilizarán los valores de R y S promedios.

En la Figura III.8 se representan los datos obtenidos en forma de conversión de insaturaciones de estireno en función de la conversión de insaturaciones de vinil-éster. Este tipo de diagramas ha sido muy común en el estudio de sistemas estireno/poliéster insaturado (Dell'Erba et al, 1997; Huang et al, 1993; Marroyo et al, 2003; Yang et al, 1988), y se presenta para enfatizar la

similitud en el comportamiento de los sistemas estireno/poliéster insaturado y estireno/vinil-éster. La línea de trazos diagonal representa el comportamiento azeotrópico no afectado por RDT, ($\alpha_1=\alpha_2$). Como se puede observar, todas las mezclas con concentración inicial de estireno mayor que 23% p/p (composición azeotrópica) comienzan por debajo de la diagonal, ya que inicialmente la conversión de insaturaciones de VEs es mayor que la de estireno. A medida que progresa la reacción, y por efecto de las RDT, la conversión de estireno se hace mayor y el sistema cruza la línea de trazos diagonal. De este modo se demuestra el comportamiento “up-bending” característico, causado por el efecto de las restricciones del medio sobre la reactividad de los dobles enlaces de cada comonomero. La mezcla con 15% de estireno comienza sobre la línea de trazos y se desvía gradualmente hacia mayores conversiones de estireno.

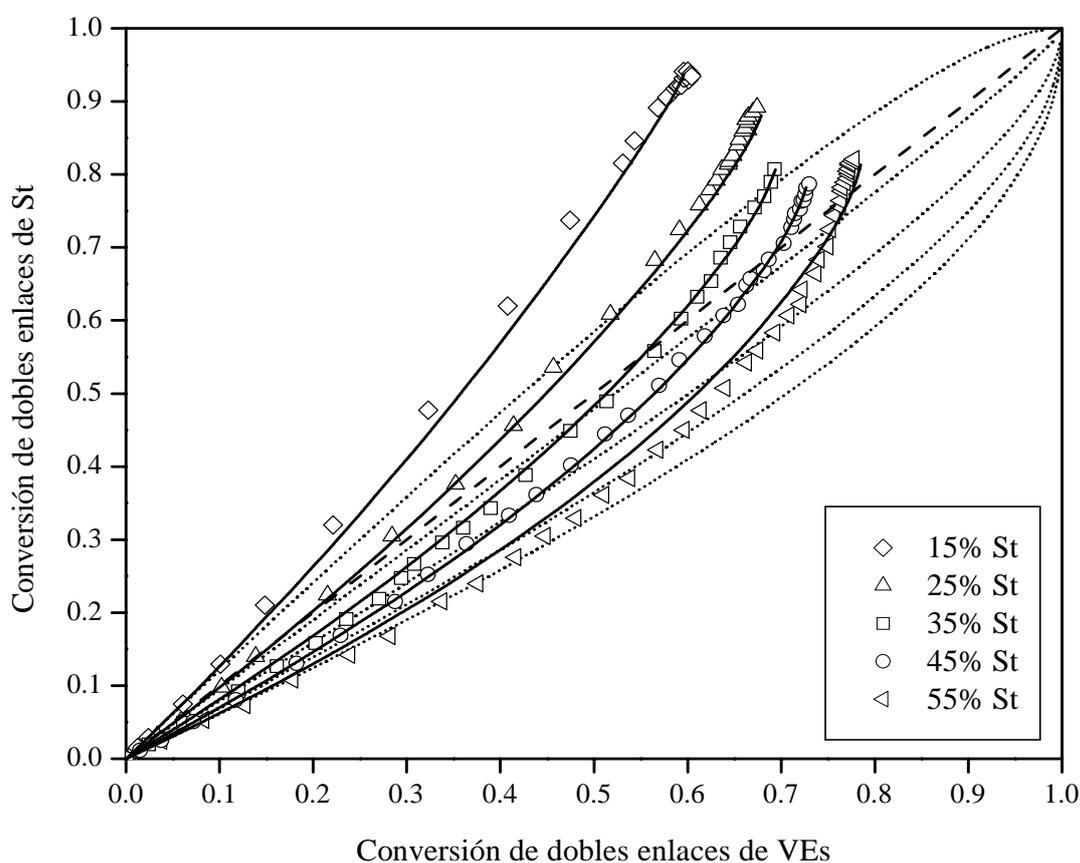


Figura III.8. Conversión de dobles enlaces de estireno en función de la conversión de dobles enlaces de VEs, para las diferentes mezclas ensayadas. (Puntos) datos experimentales; (líneas llenas) resultados del modelo; (líneas de puntos) comportamiento esperado sin RDT en el medio de reacción; (línea de trazos) comportamiento azeotrópico clásico obtenido para la mezcla con 23% de St, no afectada por RDT.

En la Figura III.8 se incluye en líneas de puntos el comportamiento esperado para cada mezcla, si la reactividad de los dobles enlaces no fuera afectada por restricciones difusionales y topológicas durante la reacción. Estos cálculos se realizaron considerando los parámetros $R=S=0$, en las ecuaciones (III.31) y (III.32). Como se puede observar, a bajas conversiones el comportamiento de las mezclas coincide con las predicciones del modelo que no tiene en cuenta las RDT en el medio de reacción. Esto es debido a que en la primer etapa de cada una de las reacciones de copolimerización, con concentraciones iniciales diferentes de los comonómeros, no hay restricciones importantes que produzcan efectos significativos sobre la reactividad de los dobles enlaces. A medida que progresa cada reacción, todos los sistemas se apartan hacia conversiones gradualmente mayores en estireno que las predichas para el comportamiento no afectado por RDT. Esto es debido a que la relación de reactividad del estireno aumenta continuamente durante el transcurso de la reacción, mientras que la de los dobles enlaces de VEs disminuye.

III.4.5. Composición instantánea del copolímero

Durante la simulación de la reacción de copolimerización, se calculó la fracción molar instantánea de insaturaciones de St y VEs incorporadas al copolímero durante el transcurso de cada reacción. En la Figura III.9 se muestran los resultados obtenidos para las distintas mezclas ensayadas. Como se puede observar, en todas las mezclas la concentración instantánea de dobles enlaces de St incorporados al copolímero aumenta continuamente durante el transcurso de la reacción. Este comportamiento se debe a que la relación de reactividad de los dobles enlaces de St aumenta progresivamente con la conversión, mientras que la de los dobles enlaces de VEs disminuye. Hacia el final de cada reacción, la concentración de dobles enlaces de St incorporados al copolímero crece notablemente, lo que está de acuerdo con las Figuras (III.6) y (III.8) analizadas anteriormente. Este efecto es más importante para las mezclas con mayor contenido inicial de St, debido a que existe mayor cantidad de insaturaciones de este monómero disponibles en la mezcla de alimentación.

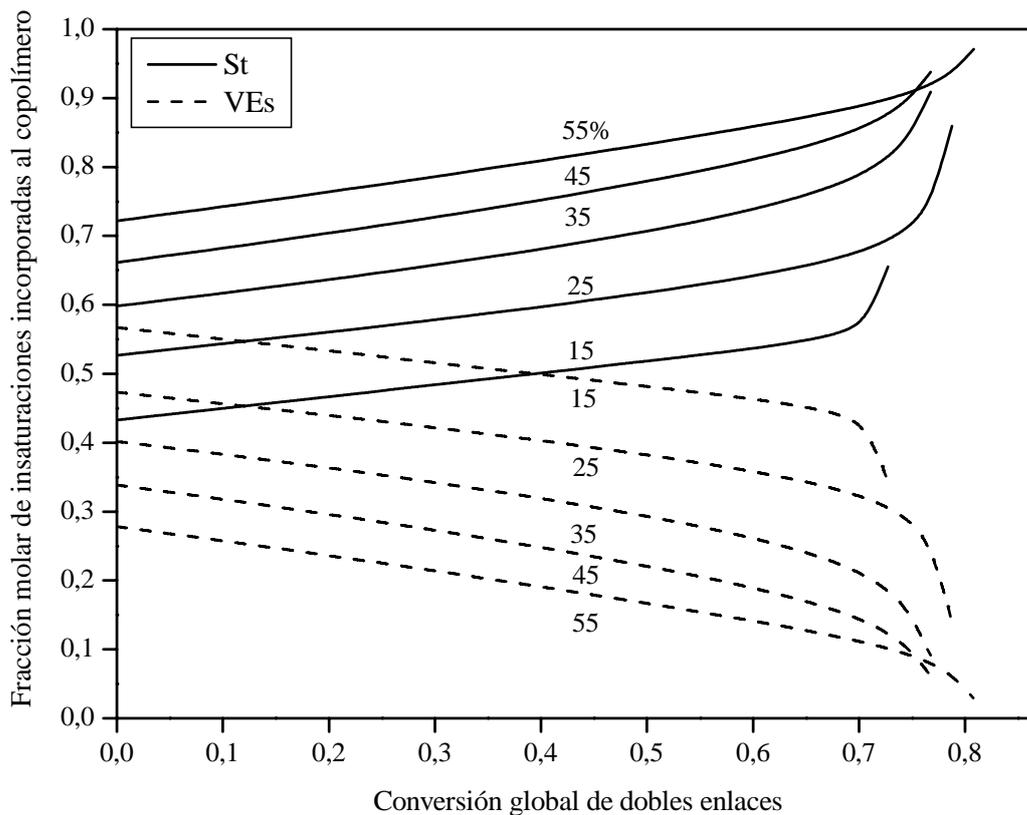


Figura III.9. Fracción molar instantánea de insaturaciones de St y VEs, incorporadas al copolímero, en función de la conversión global de dobles enlaces; para las distintas mezclas ensayadas.

Si bien en la Figura III.8 se observa que para la mezcla con 15% p/p de St la conversión de St es mayor que la de dobles enlaces de VEs durante toda la reacción, en la Figura III.9 se observa, para la misma mezcla, que hasta un valor de conversión global de 0,4 la fracción molar de insaturaciones de VEs incorporadas al copolímero es mayor que la de St. Esto es debido a que en este rango de conversiones, el incremento en la relación de reactividad del St es contrarrestado por el mayor contenido de insaturaciones de VEs en la mezcla de alimentación. Es necesario tener en cuenta, que las conversiones fraccionales de dobles enlaces de VEs y St, están basadas en el número inicial de dobles enlaces de VEs y St, respectivamente. Por lo tanto, una mayor conversión de dobles enlaces de St no significa necesariamente que se hayan incorporado al copolímero mayor número de dobles enlaces de St que de VEs. El comportamiento opuesto se observa para las mezclas formuladas con 25, 35, 45, y 55% p/p de St, donde la conversión inicial de insaturaciones de VEs es mayor que la de St, y sin embargo, la fracción molar de

insaturaciones de St incorporadas al copolímero es mayor durante todo el transcurso de la reacción.

III.4.6. Longitud promedio de secuencias

En la Figura III.10 se muestran las predicciones del modelo para las longitudes instantáneas promedio en número de secuencias de insaturaciones de St(1-1) y de VEs(2-2), incorporadas al copolímero durante el transcurso de cada reacción.

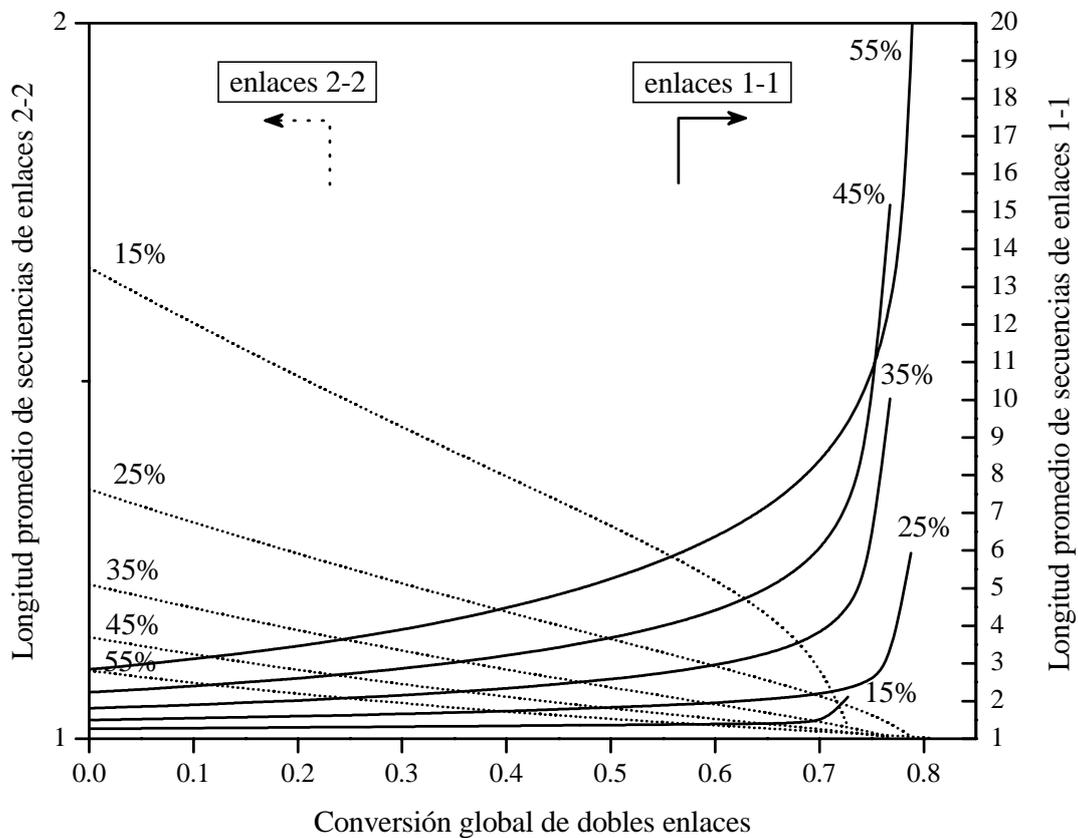


Figura III.10. Longitudes instantáneas promedio en número de secuencias de insaturaciones de St(1-1) y de VEs(2-2) incorporadas al copolímero durante el transcurso de cada reacción.

Como se puede observar, la longitud promedio de secuencias de estireno (1-1) es inicialmente mayor para las formulaciones con mayor contenido de este monómero. Para todas las mezclas, la longitud promedio de secuencias 1-1 crece durante el transcurso de cada reacción, debido a que la relación de reactividad de los dobles enlaces de St aumenta progresivamente con la conversión.

El aumento en la longitud de secuencias 1-1 es más pronunciado para las formulaciones con mayor contenido inicial de St, debido a la mayor disponibilidad de dobles enlaces de St en la mezcla de alimentación. Como se puede observar, la longitud promedio de secuencias 2-2 a conversión cero, aumenta a medida que se incrementa el contenido de VEs en la formulación inicial. De todos modos, la mezcla con mayor contenido inicial de VEs (15% de St) presenta una longitud promedio inicial de secuencias 2-2 inferior a 2 unidades, y decae hacia 1 unidad durante el progreso de la reacción. Todas las mezclas, presentan una disminución en la longitud promedio de secuencias 2-2 durante el avance de cada reacción. Esto es debido a que la relación de reactividad de las insaturaciones de VEs disminuye con la conversión. Es interesante observar, que para las formulaciones con mayor contenido inicial de estireno, la estructura que se obtiene en los últimos estadios de la reacción consiste en largas cadenas de secuencias de estireno que son interrumpidas por la incorporación un doble enlace de VEs.

III.5. Conclusiones

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier resultó una técnica adecuada para el análisis de la reacción de copolimerización de estireno y VEs, debido a que permitió monitorear en forma directa el consumo individual de las insaturaciones de cada comonomero durante el transcurso de la reacción.

La ecuación del copolímero integrada permitió calcular las relaciones de reactividad iniciales, mediante un método de estimación de parámetros por mínimos cuadrados, sobre todos los puntos correspondientes al estadio inicial de cada reacción. Los valores obtenidos son similares a los reportados para un sistema químicamente similar. La relación de reactividad de los dobles enlaces de estireno aumenta durante todo el transcurso de la reacción, mientras que la de los dobles enlaces de VEs disminuye. Este efecto es debido a que las RDT en el medio de reacción, afectan principalmente a la movilidad de las cadenas de VEs, en comparación con las pequeñas moléculas de estireno que conservan mayor capacidad de difusión y reacción.

Es imposible encontrar experimentalmente un comportamiento azeotrópico clásico durante el curado de mezclas St-VEs. Esto es debido a que las RDT en el medio de reacción, hacen que las relaciones de reactividad de los dobles enlaces de ambos comonomeros varíen en forma divergente durante el transcurso de la reacción.

El modelo de copolimerización terminal modificado para representar los cambios en las relaciones de reactividad con la conversión global de insaturaciones, permitió reproducir muy bien el comportamiento “up-bending” observado experimentalmente para este sistema.

En todas las mezclas analizadas, la concentración instantánea de estireno en el copolímero aumenta continuamente durante el transcurso de la reacción. Este comportamiento se debe a que la relación de reactividad de los dobles enlaces de St aumenta progresivamente con la conversión, mientras que la de los dobles enlaces de VEs disminuye. En las formulaciones con mayor contenido inicial de estireno, la estructura formada al final de la reacción consiste en largas cadenas de secuencias de estireno que son interrumpidas por la incorporación un doble enlace de VEs.

III.6. Referencias

- Aguilar, M.R.; Gallardo, A.; Fernández, M.M.; San Román, J. *Macromolecules* 2002, 35, 2036.
- Auad, M.L.; Aranguren, M.I.; Borrajo, J. *Polymer* 2000, 41, 3317.
- Brill, R.P.; Palmese, G.R. *J Appl Polym Sci* 2000, 76, 1572.
- Dayantis, J. *Comput Theor Polym S* 2000, 10, 507.
- Dell'Erba, R.; Martuscelli, E.; Musto, P.; Ragosta, G. *Polym Networks Blends* 1997, 7(1), 1.
- Draper, N.R.; Smith, H. *Applied Regression Analysis*, 2nd ed.; Shewhart, W.A.; Wilks, S.S. Eds. Wiley: New York, 1981.
- Dua, S; McCullough, R.L.; Palmese, G.R. *Polym Compos* 1999, 20, 379.
- Elias, H.G. *Macromolecules*, 2nd ed., Vol. 2; Plenum Press: New York, 1984.
- Ganem, M.; Mortaigne, B.; Bellenger, V.; Verdu, J. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem* 1993, A30, 829.
- Guo, Z.; Sautereau, H.; Kranbuehl, D.E. *Macromolecules* 2005, 38, 7992.
- Huang, Y.J.; Leu, J.S. *Polymer* 1993, 34, 295.
- Ivin, K.J. En *Polymer Handbook*, II; Brandrup, J., Immergut, E.H., Eds.; Wiley: New York, 1975. p. 319.
- Larraz, E.; Elvira, C.; Gallardo, A.; San Román, J. *Polymer* 2005, 46, 2040.
- Maiztegui, A.P.; Gleiser, R.J. *Introducción a las Mediciones de Laboratorio*. Kapelus: Buenos Aires, 1980.
- Marroyo, L.M.; Ramis, X.; Salla, J.M. *J Appl Polym Sci* 2003, 89, 3618.
- Mayo, F.R.; Lewis, F.M. *J Am Chem Soc* 1944, 66, 1594.
- Odian, G.G. *Principles of Polymerization*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1991.
- O'Driscoll, K.F.; Reilly, P.M. *Makromol Chem, Macromol Symp* 1987, 10/11, 355.
- Rey, L.; Galy, J.; Sautereau, H. *Macromolecules* 2000, 33, 6780.
- Scott, T.F.; Cook, W.D.; Forsythe, J.S.; Bowman, C.N.; Berchtold, K.A. *Macromolecules* 2003, 36, 6066.
- Taylor, J.R. *An Introduction to Error Analysis*, 2nd ed.; University Science Books: Sausalito (CA, USA), 1982.
- Yang, Y.S.; Lee, L.J. *Polymer* 1988, 29, 1793.

Capítulo IV

Termodinámica de los Sistemas Cuasibinarios y Cuasiternarios

*E*n este capítulo se realiza el estudio termodinámico de las mezclas físicas binarias y ternarias, de los componentes que intervienen en la formulación de los materiales en estudio. En primer lugar se realiza la determinación experimental de los diagramas de fases cuasibinarios y cuasiternarios en las condiciones del punto de nube. Posteriormente, se efectúa el modelado termodinámico de los resultados experimentales, mediante la teoría de celdas de Flory-Huggins para sistemas polidispersos.

El objetivo de este capítulo es correlacionar los diagramas de fases medidos con el modelo de Flory-Huggins, a fin de obtener los parámetros de interacción binarios que caracterizan el comportamiento termodinámico de cada sistema en particular. Los parámetros obtenidos serán utilizados en el capítulo VI, para estudiar la evolución de las regiones de inmiscibilidad del sistema durante la reacción de polimerización. Esto permitirá explicar adecuadamente las morfologías desarrolladas en las distintas condiciones de formulación y procesamiento.

IV.1. Desarrollo teórico

Utilizando el concepto de red cuasicristalina como modelo para un líquido, Flory (1941, 1942) y Huggins (1942) dedujeron independientemente una expresión para la entropía combinatorial de mezcla aplicable a moléculas que difieren apreciablemente en tamaño. La deducción se basa en argumentos estadísticos y algunas suposiciones bien definidas. Indudablemente, este ha sido el modelo termodinámico más utilizado en el estudio de la separación de fases en sistemas poliméricos. El modelo original fue modificado y ampliado por diferentes autores, entre los que se destacan, Stockmayer (1945), Koningsveld y col. (1968, 1970), Sölc (1970, 1977), Kamide y col. (1981, 1982, 1984, 1990), Rätzsch y col. (1987, 1989a, 1989b, 1990, 1991), y Geveke y col. (1993). Estas contribuciones le aportaron al modelo la capacidad de reproducir en forma cuantitativa, los diferentes diagramas de fases que describen el comportamiento de sistemas poliméricos, aun en los sistemas más complejos con más de un componente polidisperso.

IV.1.1. Modelo de Flory-Huggins para sistemas cuasibinarios

En un sistema cuasibinario, uno o ambos componentes poliméricos está constituido por moléculas de diferentes tamaños. Este no es un sistema estrictamente binario, ya que las distintas especies moleculares del componente polidisperso presentan un comportamiento termodinámico diferente, dependiendo de su longitud de cadena. Se ha demostrado, que las masas molares promedio y la distribución de especies moleculares, tienen un efecto significativo sobre la ubicación y la forma del diagrama de fases (Koningsveld et al, 1968; Sölc, 1970). Por este motivo, el modelo original de Flory-Huggins, desarrollado para sistemas con polímeros monodispersos, debió ser modificado para contemplar el efecto de los tamaños de las especies moleculares de cada componente sobre el comportamiento termodinámico de la mezcla.

La expresión derivada de la teoría de Flory-Huggins para la energía libre de Gibbs de mezcla, por mol de celdas, para un sistema cuasibinario formado por dos polímeros polidispersos, está dada por la siguiente ecuación (Kamide, 1990; Koningsveld et al, 2001)

$$\frac{\Delta G^m}{MRT} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\phi_i}{z_i} \ln \phi_i + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{\phi_j}{z_j} \ln \phi_j + \chi_{FH} \phi_1 \phi_2 \quad (IV.1)$$

donde N_1 y N_2 son los números máximos de moléculas consideradas en las funciones de distribución de especies moleculares de cada componentes; ϕ_i y ϕ_j son las fracciones volumétricas de las especies genéricas i y j , de los componentes 1 y 2, respectivamente; ϕ_1 y ϕ_2 las fracciones volumétricas totales de los componentes; y χ_{FH} es el parámetro de interacción binario de Flory-Huggins. El factor M representa el número de moles totales de sitios de red en el sistema, y está dado por

$$M = \sum_{i=1}^{N_1} n_i z_i + \sum_{j=1}^{N_2} n_j z_j, \quad (IV.2)$$

donde n_i y n_j son los números de moles de las especies genéricas i y j ; y z_i , z_j sus volúmenes molares relativos al de la celda unidad, definidos como

$$z_i = \frac{V_i}{V_r} \quad \text{y} \quad z_j = \frac{V_j}{V_r}. \quad (IV.3)$$

En estas ecuaciones, V_i y V_j son los volúmenes molares de la especies moleculares i y j ; y V_r es el volumen de la celda unidad, generalmente considerado como el volumen molar de la unidad monomérica más pequeña.

Parámetro de interacción

En el modelo simple de Flory-Huggins, el parámetro de interacción binario (χ_{FH}) se considera inversamente proporcional a la temperatura e independiente de la composición (Flory, 1953). En este contexto, se puede adoptar la siguiente forma para el parámetro de interacción (Eichinger, 1970; Koningsveld et al, 1970);

$$\chi_{FH} = d_0 + \frac{d_1}{T}, \quad (IV.4)$$

donde d_0 y d_1 son parámetros empíricos que caracterizan el comportamiento termodinámico del sistema. Sin embargo, actualmente se sabe que ésta es una sobresimplificación y que los diagramas de fases de muchos sistemas poliméricos, sólo pueden ser reproducidos mediante la teoría de Flory-Huggins utilizando parámetros de interacción dependientes de la temperatura y la composición (Barton, 1983, 1990; Kamide, 1990; Koningsveld et al, 2001). (En la primera parte de esta sección se introduce el modelo simple de Flory-Huggins, con parámetros de interacción sólo dependientes de la temperatura, para sistemas cuasibinarios y cuasiternarios. A continuación se presenta el modelo de Flory-Huggins modificado, introduciendo la dependencia con la composición en los parámetros de interacción).

El último término en la expresión para el ΔG^m (ecuación IV.1) representa la contribución residual a la energía libre de Gibbs de mezcla, determinada por las diferencias en las fuerzas intermoleculares y en los volúmenes libres de los componentes (Prausnitz et al, 2000). De este modo podemos escribir

$$\Delta G^R = MRT\chi_{FH}\phi_1\phi_2; \quad (IV.5)$$

donde el superíndice R se refiere a la contribución residual. De los cursos básicos de termodinámica sabemos que

$$d(\Delta G^R) = -\Delta S^R dT + \Delta V^R dP. \quad (IV.6)$$

Por lo tanto,

$$\Delta S^R = -\left(\frac{\partial \Delta G^R}{\partial T}\right)_P = -MR\phi_1\phi_2\left(\frac{\partial(T\chi_{FH})}{\partial T}\right)_P \quad (IV.7)$$

$$\Delta H^R = -T^2\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G^R}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -MR\phi_1\phi_2T^2\left(\frac{\partial(\chi_{FH})}{\partial T}\right)_P \quad (IV.8)$$

Reemplazando la ecuación (IV.4) en las ecuaciones (IV.7) y (IV.8), y derivando se obtiene;

$$\Delta S^R = -MR\phi_1\phi_2d_0, \quad (IV.9)$$

$$\Delta H^R = MR\phi_1\phi_2d_1. \quad (IV.10)$$

Por este motivo, el término d_0 del parámetro de interacción considera la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs residual de la mezcla, mientras que el término d_1 considera la contribución puramente entálpica. El signo de d_1 en el parámetro de interacción determina el tipo de diagrama de fases que presenta el sistema, siempre que sea aplicable la ecuación (IV.4). Un valor de $d_1 > 0$ representa el comportamiento de una mezcla endotérmica ($\Delta H^m > 0$) con diagramas de fases $T-\phi$ del tipo UCST (upper critical solution temperature), ya que χ_{FH} disminuye cuando aumenta la temperatura. Mientras que un valor de $d_1 < 0$ representa el comportamiento de una mezcla exotérmica y conduce a diagramas de fases $T-\phi$ del tipo LCST (lower critical solution temperature), ya que en este caso χ_{FH} aumenta con la temperatura. El término d_0 del parámetro de interacción hace que las curvas de separación de fases $T-\phi$ sean más agudas (d_0 grande, respecto de d_1/T), o más anchas (d_0 chico, respecto de d_1/T).

El modelo de Flory-Huggins es de carácter semiempírico, ya que es incapaz de predecir el valor del parámetro de interacción; y por lo tanto, χ_{FH} debe ser determinado a partir de los datos experimentales. Una vez conocido este parámetro, se construye la expresión para el ΔG^m (ecuación IV.1) y de ella se pueden obtener todas las propiedades termodinámicas del sistema.

Potenciales químicos

A partir de su definición, se puede obtener la diferencia entre el potencial químico de la solución y del estado puro, $\Delta\mu_i$, para cada una de las especies moleculares i del polímero 1

$$\Delta\mu_i = \left(\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{k \neq i}} ; \quad (IV.11)$$

donde k representa una especie genérica de la mezcla. Del mismo modo, se tiene una expresión similar para $\Delta\mu_j$ (especie j del polímero 2). Reemplazando la ecuación (IV.1) en la (IV.11) y derivando, se obtienen las diferencias de potenciales químicos de las especies genéricas i y j ;

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = 1 + \ln\phi_i - z_i \left(\frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right) + z_i \chi_{FH} \phi_2^2, \quad (i = 1, \dots, N_1) \quad (\text{IV.12})$$

$$\frac{\Delta\mu_j}{RT} = 1 + \ln\phi_j - z_j \left(\frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right) + z_j \chi_{FH} \phi_1^2, \quad (j = 1, \dots, N_2) \quad (\text{IV.13})$$

donde z_{n1} y z_{n2} son los volúmenes molares relativos promedio en número de los componentes de la mezcla cuasibinaria. Para poder aplicar estas ecuaciones e interpretar los equilibrios de fases en sistemas formados por polímeros polidispersos, es necesario conocer la distribución de tamaños o pesos moleculares de los componentes polidispersos de la mezcla. Esta distribución puede ser representada a través del cromatograma SEC de la muestra, o mediante una función de distribución de tamaños moleculares ajustada mediante los valores promedio de los pesos moleculares determinados experimentalmente. A partir de la definición de distribución de especies moleculares,

$$W_i = \frac{\text{masa de las } i\text{-ésimas especies}}{\text{masa total del polímero}} = \frac{n_i z_i M_0}{\sum_{i=1}^{N_1} n_i z_i M_0} = \frac{\phi_i}{\phi_1} \quad (\text{IV.14})$$

donde M_0 representa la masa molar asociada a la unidad de referencia; se puede relacionar la fracción volumétrica de las especies genéricas i del componente polidisperso con su fracción volumétrica global en la mezcla,

$$\phi_i = W_i \phi_1, \quad (i = 1, \dots, N_1). \quad (\text{IV.15})$$

Las expresiones obtenidas para las diferencias de los potenciales químicos, permiten el análisis de los diagramas de fases a partir de las condiciones termodinámicas de equilibrio de fases.

Condiciones de equilibrio

En condiciones de temperatura y presión constante, el análisis termodinámico del equilibrio líquido-líquido en una mezcla cuasibinaria de dos polímeros polidispersos, requiere la igualdad de los potenciales químicos de cada una de las especies moleculares en ambas fases líquidas,

$$\Delta\mu_i^\alpha = \Delta\mu_i^\beta \quad (i = 1, \dots, N_1) \quad (\text{IV.16})$$

$$\Delta\mu_j^\alpha = \Delta\mu_j^\beta \quad (j = 1, \dots, N_2),$$

donde α representa la fase madre y β la fase emergente.

En las condiciones del punto de nube, el volumen de la fase emergente es despreciable respecto al volumen de la fase madre. Por lo tanto, en este punto las distribuciones moleculares y la composición de la fase madre no se modifican. Sin embargo, las distribuciones de especies moleculares que se segregan hacia la fase emergente son diferentes a las distribuciones originales, debido a la distinta capacidad de las especies de pasar a la nueva fase. Esto determina que las composiciones que se obtienen a partir de la igualación de los potenciales químicos, dan como resultado dos curvas no coincidentes: la curva de puntos de nube (fase madre) y la curva de puntos de sombra (fase emergente). La curva de puntos de nube representa, para una determinada composición, la temperatura a la cual el sistema comienza a separarse en fases; mientras que la curva de sombra determina la composición de la fase emergente, para la misma temperatura.

Remplazando las expresiones para los potenciales químicos de las especies genéricas i y j , ecuaciones (IV.12) y (IV.13), en las condiciones de equilibrio de fases (ecuación (IV.16)), se obtiene

$$\sigma_1 - \left(\frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right)^\beta + \left(\frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right)^\alpha + \chi_{FH} (\phi_2^{\beta^2} - \phi_2^{\alpha^2}) = 0, \quad (\text{IV.17})$$

$$\sigma_2 - \left(\frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right)^\beta + \left(\frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right)^\alpha + \chi_{FH} (\phi_1^{\beta^2} - \phi_1^{\alpha^2}) = 0; \quad (\text{IV.18})$$

donde σ_1 y σ_2 son los factores de separación de los componentes, y sus valores determinan la extensión del fraccionamiento de cada especie molecular del componente polidiserso entre las

dos fases en equilibrio. Despejando el factor de separación de la ecuación (IV.17), o (IV.18), se observa que σ sólo depende de los volúmenes molares relativos promedio en número, z_n , y de las composiciones volumétricas de los componentes en ambas fases, $\phi^{\alpha,\beta}$. Por lo tanto, a una temperatura y presión dadas, σ adopta el mismo valor para cada una de las n -especies incluidas en la distribución molecular de cada componente polidisperso. El factor de separación de cada uno de los componentes de la mezcla, se define de la siguiente manera

$$\sigma_1 = \frac{1}{z_i} \ln \frac{\phi_i^\beta}{\phi_i^\alpha}, \quad \text{y} \quad \sigma_2 = \frac{1}{z_j} \ln \frac{\phi_j^\beta}{\phi_j^\alpha}. \quad (\text{IV.19})$$

Las ecuaciones anteriores permiten expresar la composición global de cada componente en la fase β , en función del factor de separación, la composición global del componente en la fase madre, y la distribución original de especies moleculares. Remplazando la ecuación (IV.15) en la ecuación (IV.19) para el componente 1, y despejando se obtiene

$$\phi_1^\beta = \sum_{i=1}^{N_1} \phi_i^\beta = \phi_1^\alpha \sum_{i=1}^{N_1} W_i^\alpha \exp(\sigma_1 z_i); \quad (\text{IV.20})$$

y del mismo modo, una ecuación análoga para el componente 2.

Para poder resolver las ecuaciones de equilibrio de fases, es necesario plantear una expresión para el balance de masas en la fase β . Este balance esta dado por,

$$\phi_1^\beta + \phi_2^\beta = \phi_1^\alpha \sum_{i=1}^{N_1} W_i^\alpha \exp(z_i \sigma_1) + \phi_2^\alpha \sum_{j=1}^{N_2} W_j^\alpha \exp(z_j \sigma_2) = 1 \quad (\text{IV.21})$$

También se pueden demostrar fácilmente las siguientes igualdades,

$$\frac{\phi_1^\alpha}{z_{n1}^\alpha} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\phi_i^\alpha}{z_i} = \phi_1^\alpha \sum_{i=1}^{N_1} \frac{W_i^\alpha}{z_i}, \quad (\text{IV.22})$$

$$\frac{\phi_1^\beta}{z_{n1}^\beta} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\phi_i^\beta}{z_i} = \phi_1^\alpha \sum_{i=1}^{N_1} \frac{W_i^\alpha \exp(\sigma_1 z_i)}{z_i}. \quad (\text{IV.23})$$

Del mismo modo se pueden plantear igualdades análogas para el componente 2.

Las ecuaciones anteriores permiten resolver el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases (IV.17), (IV.18) y (IV.21) en las condiciones del punto de nube. Los datos del modelo son: los puntos de nube medidos experimentalmente, que fijan las condiciones de temperatura y composición (ϕ_2^α) de equilibrio; y las distribuciones de especies moleculares de los componentes (medidas por SEC, o representadas mediante una función estadística adecuada). Las incógnitas del sistema son: σ_1 , σ_2 , y χ_{FH} . El primer paso del cálculo es la obtención del parámetro de interacción, χ_{FH} , para cada uno de los datos experimentales. Luego, la representación de χ_{FH} en función de $1/T$ permite obtener los parámetros d_0 y d_1 de la ecuación (IV.4). Finalmente, se reemplaza la expresión obtenida para χ_{FH} en las ecuaciones (IV.17) y (IV.18), y se procede al cálculo de ϕ_2^α (curva de puntos de nube) y ϕ_2^β (curva de puntos de sombra) en función de la temperatura.

La expresión de $\chi_{FH}(T)$ obtenida, también permite calcular la curva espinodal del sistema; la cual marca el límite de estabilidad termodinámica de la solución homogénea.

Curva espinodal

La condición termodinámica para la curva espinodal está dada por el determinante de la matriz que contiene los elementos de derivada segunda del ΔG^m con respecto a las fracciones volumétricas de las especies independientes que componen el sistema, igualado a cero (Kamide, 1990; Koningsveld et al, 2001),

$$Y = \left| \frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right|_{T,P,k \neq i,j} = 0, \quad (IV.24)$$

y la forma explícita que se obtiene para la curva espinodal de una mezcla formada por dos polímeros polidispersos, con un parámetro de interacción sólo dependiente de la temperatura, es la siguiente

$$\frac{1}{z_{w1}(1-\phi_2)} + \frac{1}{z_{w2}\phi_2} - 2\chi_{FH} = 0. \quad (IV.25)$$

La influencia de la polidispersidad determina que la curva espinodal quede expresada en función de los volúmenes molares relativos promedios en peso, z_w . La ecuación cuadrática (IV.25) da los valores de temperatura y composición correspondientes a cada una de las ramas de la curva espinodal del diagrama de fases cuasibinario. El punto de tangencia entre la curva espinodal y la curva de puntos de nube, corresponde al punto crítico del sistema; en él las dos fases líquidas en equilibrio se hacen idénticas y forman una única fase.

Punto crítico

Termodinámicamente, el punto crítico está determinado por la resolución simultánea de la ecuación (IV.24) y de la siguiente expresión (Kamide, 1990; Koningsveld et al, 2001);

$$Y' = 0 \tag{IV.25}$$

donde Y' es el determinante que deriva de la ecuación (IV.24), remplazando los elementos de cualquier línea horizontal por $\partial Y/\partial \phi_k$, donde k representa cada una de las especies de los componentes polidispersos. Explícitamente, la ecuación (IV.25) para un sistema cuasibinario formado por dos polímeros polidispersos, con un parámetro de interacción sólo dependiente de la temperatura, está dada por la siguiente expresión

$$\frac{z_{z2}}{(z_{w2}\phi_2)^2} - \frac{z_{z1}}{(z_{w1}\phi_1)^2} = 0, \tag{IV.26}$$

donde z_{z1} y z_{z2} son los volúmenes molares relativos promedio Z de los componentes 1 y 2, respectivamente. Debido a que el punto crítico depende de los promedios en peso y de los promedios Z , es muy sensible a una distribución de pesos moleculares ancha. En orden decreciente de sensibilidad le sigue la curva espinodal, que sólo depende de los promedios en peso; y por último la curva de puntos de nube, que sólo depende de los promedios en número.

Es importante destacar que por efecto de la polidispersidad, el punto crítico no corresponde necesariamente a la máxima temperatura de equilibrio entre las dos fases en un diagrama UCST, ni a la mínima temperatura de equilibrio en un diagrama LCST, como sucede con polímeros monodispersos.

IV.1.2. Modelo de Flory-Huggins para sistemas cuasiternarios

Las ecuaciones desarrolladas en el tratamiento termodinámico para sistemas cuasibinarios, formados por dos polímeros polidispersos, pueden ser generalizadas a un sistema cuasiternario constituido por un solvente monomérico (0), un polímero polidisperso (1), y otro polímero polidisperso (2). Los tres parámetros de interacción binarios (χ_{01} , χ_{02} , y χ_{12}) serán considerados por ahora independientes de la composición y sólo dependientes de la temperatura, mediante la ecuación (IV.4).

La expresión derivada de la teoría de celdas de Flory-Huggins, para la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional, por mol de sitios de red, está dada por la siguiente ecuación (Kamide, 1990)

$$\frac{\Delta G^m}{MRT} = \frac{\phi_0}{z_0} \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\phi_i}{z_i} \ln \phi_i + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{\phi_j}{z_j} \ln \phi_j + \chi_{01} \phi_0 \phi_1 + \chi_{02} \phi_0 \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2, \quad (\text{IV.27})$$

donde ahora, el número de moles totales de sitios de red en el sistema está dado por

$$M = n_0 z_0 + \sum_{i=1}^{N_1} n_i z_i + \sum_{j=1}^{N_2} n_j z_j. \quad (\text{IV.28})$$

La ecuación (IV.27) se propone asumiendo que la contribución ternaria residual a la energía libre de Gibbs de mezcla, está dada por la suma de las tres contribuciones residuales binarias. Esta consideración constituye una aproximación de primer orden, y en general permite una buena descripción de los diagramas de fases cuasiternarios.

Potenciales químicos y condiciones de equilibrio

A partir de la expresión para el ΔG^m se obtienen por definición (ecuación (IV.11)) las expresiones para los potenciales químicos del solvente (0), del i -mero del polímero 1, y del j -mero del polímero 2;

$$\frac{\Delta \mu_0}{RT} = 1 + \ln \phi_0 - z_0 F(\phi, z) + z_0 [\chi_{01} \phi_1 (1 - \phi_0) + \chi_{02} \phi_2 (1 - \phi_0) - \chi_{12} \phi_1 \phi_2], \quad (\text{IV.29})$$

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = 1 + \ln\phi_i - z_i F(\phi, z) + z_i [\chi_{12}\phi_2(1-\phi_1) + \chi_{01}\phi_0(1-\phi_1) - \chi_{02}\phi_0\phi_2], \quad (i = 1, \dots, N_1) \quad (\text{IV.30})$$

$$\frac{\Delta\mu_j}{RT} = 1 + \ln\phi_j - z_j F(\phi, z) + z_j [\chi_{12}\phi_1(1-\phi_2) + \chi_{02}\phi_0(1-\phi_2) - \chi_{01}\phi_0\phi_1], \quad (j = 1, \dots, N_2) \quad (\text{IV.31})$$

donde, $F(\phi, z) = \left(\frac{\phi_0}{z_0} + \frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right)$.

A partir de las expresiones para los potenciales químicos de cada una de las especies del sistema, se pueden plantear las condiciones termodinámicas de equilibrio de fases; esto es la igualación de los potenciales químicos de cada una de las especies moleculares en ambas fases, a temperatura y presión constantes

$$\Delta\mu_0^\alpha = \Delta\mu_0^\beta \quad (\text{IV.32})$$

$$\Delta\mu_i^\alpha = \Delta\mu_i^\beta \quad (i = 1, \dots, N_1)$$

$$\Delta\mu_j^\alpha = \Delta\mu_j^\beta \quad (j = 1, \dots, N_2).$$

Remplazando las ecuaciones para los potenciales químicos (IV.29), (IV.30), y (IV.31) en las condiciones de equilibrio de fases (ecuación (IV.32)), se obtiene

$$\begin{aligned} \sigma_0 - G(\phi, z) + \chi_{01} [\phi_1^\beta(1-\phi_0^\beta) - \phi_1^\alpha(1-\phi_0^\alpha)] + \chi_{02} [\phi_2^\beta(1-\phi_0^\beta) - \phi_2^\alpha(1-\phi_0^\alpha)] \\ - \chi_{12} (\phi_1^\beta\phi_2^\beta - \phi_1^\alpha\phi_2^\alpha) = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.33})$$

$$\begin{aligned} \sigma_1 - G(\phi, z) + \chi_{01} [\phi_0^\beta(1-\phi_1^\beta) - \phi_0^\alpha(1-\phi_1^\alpha)] + \chi_{12} [\phi_2^\beta(1-\phi_1^\beta) - \phi_2^\alpha(1-\phi_1^\alpha)] \\ - \chi_{02} (\phi_0^\beta\phi_2^\beta - \phi_0^\alpha\phi_2^\alpha) = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

$$\begin{aligned} \sigma_2 - G(\phi, z) + \chi_{12} [\phi_1^\beta(1-\phi_2^\beta) - \phi_1^\alpha(1-\phi_2^\alpha)] + \chi_{02} [\phi_0^\beta(1-\phi_2^\beta) - \phi_0^\alpha(1-\phi_2^\alpha)] \\ - \chi_{01} (\phi_0^\beta\phi_1^\beta - \phi_0^\alpha\phi_1^\alpha) = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.35})$$

donde

$$G(\phi, z) = \left(\frac{\phi_0}{z_0} + \frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right)^\beta - \left(\frac{\phi_0}{z_0} + \frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right)^\alpha,$$

$$\sigma_0 = \frac{1}{z_0} \ln \frac{\phi_0^\beta}{\phi_0^\alpha}, \quad \sigma_1 = \frac{1}{z_i} \ln \frac{\phi_i^\beta}{\phi_i^\alpha}, \quad \sigma_2 = \frac{1}{z_j} \ln \frac{\phi_j^\beta}{\phi_j^\alpha}.$$

En las ecuaciones anteriores σ_0 , σ_1 , y σ_2 representan los factores de separación de los componentes del sistema, y como se dijo anteriormente, estos determinan la extensión del fraccionamiento de las especies moleculares de cada componente entre las dos fases en equilibrio.

La expresión del balance de masas en la fase emergente β , ahora está dada por

$$\phi_0^\beta + \phi_1^\beta + \phi_2^\beta = \phi_0^\alpha \exp(z_0 \sigma_0) + \phi_1^\alpha \sum_{i=1}^{N_1} W_i^\alpha \exp(z_i \sigma_1) + \phi_2^\alpha \sum_{j=1}^{N_2} W_j^\alpha \exp(z_j \sigma_2) = 1; \quad (\text{IV.36})$$

y por supuesto, las igualdades (IV.22) y (IV.23) también son válidas para los componentes polidispersos de un sistema cuasiternario.

La resolución del sistema de ecuaciones (IV.33), (IV.34), (IV.35), y (IV.36) permite calcular el diagrama de fases cuasiternario del sistema propuesto, si se conocen las expresiones para los parámetros de interacción binarios (χ_{01} , χ_{02} , y χ_{12}) determinadas a partir del análisis de los sistemas cuasibinarios respectivos. El cálculo permite obtener los valores de ϕ_2^α , σ_1 , y σ_2 para una composición ϕ_1^α fijada. Finalmente, estos resultados permiten construir la curva de puntos de nube (ϕ_1^α y ϕ_2^α) y la curva de puntos de sombra (ϕ_1^β y ϕ_2^β), a temperatura y presión constantes.

Curva espinodal

La condición termodinámica para la curva espinodal está dada por la ecuación (IV.24). La forma explícita que se obtiene para una mezcla formada por un solvente monomérico y dos polímeros polidispersos, cuyos parámetros de interacción binarios sólo dependen de la temperatura, es la siguiente (Kamide, 1990);

$$\left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w1}\phi_1} - 2\chi_{01} \right) \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w2}\phi_2} - 2\chi_{02} \right) - \left(\frac{1}{z_0\phi_0} - \chi_{01} - \chi_{02} + \chi_{12} \right)^2 = 0 \quad (\text{IV.37})$$

Si se conocen los parámetros de interacción binarios, se puede resolver la ecuación cuadrática anterior para obtener las composiciones de las dos ramas de la curva espinodal, a temperatura y presión constantes.

Punto crítico

Para un sistema cusiternario, el punto crítico también queda definido termodinámicamente por la resolución simultánea de las ecuaciones (IV.24) y (IV.25). Explícitamente, la ecuación (IV.25) para una mezcla formada por un monómero y dos polímeros polidispersos, con parámetros de interacción binarios sólo dependientes de la temperatura, está dado por la siguiente expresión (Kamide, 1990)

$$\begin{aligned} & \left[\frac{z_0}{(z_0\phi_0)^2} - \frac{z_{z1}}{(z_{w1}\phi_1)^2} \right] \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w2}\phi_2} - 2\chi_{02} \right) + \frac{z_0}{(z_0\phi_0)^2} \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w1}\phi_1} - 2\chi_{01} \right) \\ & - \frac{2z_0}{(z_0\phi_0)^2} \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \chi_{12} - \chi_{01} - \chi_{02} \right) \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w2}\phi_2} - 2\chi_{02} \right) + \left[\frac{z_0}{(z_0\phi_0)^2} - \frac{z_{z2}}{(z_{w2}\phi_2)^2} \right] \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w1}\phi_1} - 2\chi_{01} \right) \\ & + \frac{z_0}{(z_0\phi_0)^2} \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w2}\phi_2} - 2\chi_{02} \right) - \frac{2z_0}{(z_0\phi_0)^2} \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \chi_{12} - \chi_{01} - \chi_{02} \right) \left(\frac{1}{z_0\phi_0} + \chi_{12} - \chi_{01} - \chi_{02} \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.38})$$

Al igual que para los sistemas quasibinarios, el punto crítico en un sistema cusiternario queda definido en función de los volúmenes molares relativos promedio en peso y promedio Z de los componentes polidispersos del sistema.

Hasta aquí se han presentado las ecuaciones que se deducen en el contexto de la teoría de Flory-Huggins, para el análisis termodinámico del equilibrio de fases de sistemas quasibinarios y quasiternarios. El desarrollo contempla el efecto de los tamaños de las especies moleculares de

cada componente polidisperso sobre el comportamiento termodinámico de la mezcla. En el modelo simple planteado hasta este momento, se consideran parámetros de interacción binarios sólo dependientes de la temperatura. Como se ha mencionado anteriormente, para muchos sistemas poliméricos ésta es una sobresimplificación, y un análisis termodinámico adecuado requiere de un desarrollo más complejo, introduciendo la dependencia con la composición en los parámetros de interacción.

IV.1.3. Extensión del modelo de Flory-Huggins a sistemas polidispersos con parámetros de interacción dependientes de la temperatura y la composición

Para superar las limitaciones que presenta el modelo simple de Flory-Huggins, diversos autores (Barton, 1983; Barton, 1990; Eichinger, 1970; Kamide et al, 1982; Kamide et al, 1984; Kamide et al, 1985; Koningsveld et al, 1970; Matsuda, 1986) propusieron la utilización de un parámetro de interacción χ , consistente en el producto de un término dependiente de la temperatura, por otro dependiente de la composición. La dependencia con la temperatura determina el tipo de diagrama de fases que presenta el sistema (UCST, LCST, etc.), en tanto que la dependencia con la composición permite desplazar las curvas de equilibrio según los ejes de composición. La principal ventaja de esta modificación consiste en la habilidad para reproducir prácticamente todos los diagramas de fases observados experimentalmente en sistemas poliméricos, conservando la simplicidad del modelo original.

IV.1.3.1. Sistemas cuasibinarios

Una expresión general para la energía libre de Gibbs de mezcla en un sistema formado por dos polímeros polidispersos, se puede obtener reemplazando el parámetro χ_{FH} en la ecuación (IV.1) por un parámetro de interacción generalizado $g(T, \phi_2)$, dependiente de la temperatura y la composición,

$$\frac{\Delta G^m}{MRT} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\phi_i}{z_i} \ln \phi_i + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{\phi_j}{z_j} \ln \phi_j + g(T, \phi_2) \phi_1 \phi_2. \quad (IV.39)$$

Sin embargo, el parámetro g no puede ser determinado directamente en forma experimental, por lo que es conveniente relacionar a g con un parámetro de interacción χ , definido en términos de los potenciales químicos, y que sí puede ser evaluado experimentalmente. La relación entre $g(T, \phi_2)$ y $\chi(T, \phi_2)$ está dada por la siguiente expresión (Mumby et al, 1994; Qian et al, 1991)

$$\chi(T, \phi_2) = g(T, \phi_2) - \phi_1 g'(T, \phi_2) \quad (\text{IV.40})$$

donde $g'(T, \phi_2) = (\partial g(T, \phi_2) / \partial \phi_2)_T$. Como se puede observar, $g(T, \phi_2)$ en general no es igual a $\chi(T, \phi_2)$. Solamente en el caso que g sea independiente de la concentración g y χ serán iguales.

Integrando la ecuación (IV.40) a temperatura constante, se obtiene

$$\int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi = \int_{\phi_2}^1 (g(T, \phi) - \phi_1 g'(T, \phi)) d\phi = (1 - \phi_2) g(T, \phi_2). \quad (\text{IV.41})$$

Introduciendo la ecuación anterior en la (IV.39), se obtiene la expresión para el ΔG^m en función del parámetro de interacción $\chi(T, \phi_2)$;

$$\frac{\Delta G^m}{MRT} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\phi_i}{z_i} \ln \phi_i + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{\phi_j}{z_j} \ln \phi_j + \phi_2 \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi \quad (\text{IV.42})$$

Los potenciales químicos de las especies genéricas i y j , pueden ser derivados de las ecuaciones (IV.42) y (IV.11);

$$\frac{\Delta \mu_i}{RT} = 1 + \ln \phi_i - z_i \left(\frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right) + z_i \chi(T, \phi_2) \phi_2^2; \quad (i = 1, \dots, N_1) \quad (\text{IV.43})$$

$$\frac{\Delta \mu_j}{RT} = 1 + \ln \phi_j - z_j \left(\frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right) + z_j \chi(T, \phi_2) \phi_1 \phi_2 + z_j \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi; \quad (j = 1, \dots, N_2) \quad (\text{IV.44})$$

Como se mencionó anteriormente, el parámetro de interacción $\chi(T, \phi_2)$ puede ser expresado como el producto de un término dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición,

$$\chi(T, \phi_2) = D(T)B(\phi_2). \quad (\text{IV.45})$$

Para el término dependiente de la temperatura se puede definir la misma forma funcional utilizada anteriormente (Qian et al, 1991a, 1991b)

$$D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T}, \quad (\text{IV.46})$$

donde d_0 y d_1 son constantes para un dado sistema binario. Para el término dependiente de la composición se puede utilizar una función simple, con un sólo parámetro de ajuste (Bae et al, 1993)

$$B(\phi_2) = \frac{1}{1 - b\phi_2}, \quad (\text{IV.47})$$

donde b es una constante binaria. Se puede observar que si $b = 0$ se obtiene el modelo más simple con $\chi_{FH} = D(T)$.

Con las expresiones obtenidas para los potenciales químicos de las especies genéricas i y j (ecuaciones (IV.43) y (IV.44)), se puede resolver simultáneamente el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases (IV.16) y la ecuación de balance de masas en la fase emergente (IV.21), para obtener las curvas de puntos de nube y de puntos de sombra, en función de la temperatura.

La condición termodinámica para la curva espinodal está dada por la ecuación (IV.24). La forma explícita que se obtiene para una mezcla formada por dos polímeros polidispersos, con un parámetro de interacción dependiente de la temperatura y la composición, es la siguiente (Mumby et al, 1994)

$$\frac{1}{z_{w1}(1 - \phi_2)} + \frac{1}{z_{w2}\phi_2} - D(T)[2B(\phi_2) + \phi_2 B'(\phi_2)] = 0. \quad (\text{IV.48})$$

Se puede observar que si $b = 0$ la expresión anterior se reduce a la ecuación (IV.25).

IV.1.3.2. Sistemas cuasiternarios

Las ecuaciones desarrolladas en el tratamiento anterior para sistemas cuasibinarios, pueden ser generalizadas a un sistema cuasiternario constituido por un solvente monomérico (0), un polímero polidisperso (1), y otro polímero polidisperso (2); donde solamente el parámetro de interacción entre 1 y 2 se considera dependiente de la temperatura y la composición.

La expresión derivada de la teoría de celdas de Flory-Huggins para la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional, por mol de sitios de red, está dada por la siguiente ecuación (Schroeder et al, 2005),

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^m}{MRT} = & \frac{\phi_0}{z_0} \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\phi_i}{z_i} \ln \phi_i + \sum_{j=1}^{N_2} \frac{\phi_j}{z_j} \ln \phi_j + \chi_{01} \phi_0 \phi_1 + \chi_{02} \phi_0 \phi_2 \\ & + \phi_1 \phi_2 \frac{1}{(1-\phi_2)} \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi \end{aligned} \quad (IV.49)$$

donde nuevamente se propone que la contribución ternaria residual a la energía libre de Gibbs de mezcla está dada por la suma de las tres contribuciones residuales binarias.

A partir de la ecuación (IV.49) se derivan directamente los potenciales químicos del solvente 0, del i -mero del polímero 1, y del j -mero del polímero 2. Los resultados son (Schroeder et al, 2005);

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_0}{RT} = & 1 + \ln \phi_0 - z_0 F(\phi, z) + z_0 \left[\chi_{01} \phi_1 (1 - \phi_0) + \chi_{02} \phi_2 (1 - \phi_0) + \frac{\chi(T, \phi_2) \phi_1 \phi_2^2}{(1 - \phi_2)} \right. \\ & \left. - \frac{\phi_1 \phi_2^2}{(1 - \phi_2)^2} \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi - \frac{\phi_1 \phi_2}{(1 - \phi_2)} \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi \right] \end{aligned} \quad (IV.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_i}{RT} = 1 + \ln\phi_i - z_i F(\phi, z) + z_i \left[\frac{\phi_2(1-\phi_1)}{(1-\phi_2)} \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi + \frac{\chi(T, \phi_2)\phi_1\phi_2^2}{(1-\phi_2)} \right. \\ \left. - \frac{\phi_1\phi_2^2}{(1-\phi_2)^2} \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi + \chi_{01}\phi_0(1-\phi_1) - \chi_{02}\phi_0\phi_2 \right] \end{aligned} \quad (IV.51)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_j}{RT} = 1 + \ln\phi_j - z_j F(\phi, z) + z_j \left[\frac{\phi_1\phi_2}{(1-\phi_2)} \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi - \chi(T, \phi_2)\phi_1\phi_2 \right. \\ \left. + \phi_1 \int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi) d\phi + \chi_{02}\phi_0(1-\phi_2) - \chi_{01}\phi_0\phi_1 \right] \end{aligned} \quad (IV.52)$$

donde $F(\phi, z) = \left(\frac{\phi_0}{z_0} + \frac{\phi_1}{z_{n1}} + \frac{\phi_2}{z_{n2}} \right); \quad i = 1, \dots, N_1 \quad \text{y} \quad j = 1, \dots, N_2.$

A partir de las ecuaciones para los potenciales químicos, y las expresiones para los parámetros de interacción binarios ($\chi_{01}(T)$, $\chi_{02}(T)$, y $\chi_{12}(T, \phi_2)$) obtenidas del análisis de los respectivos sistemas quasibinarios, se pueden resolver simultáneamente el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases (IV.32) y la ecuación de balance de masas en la fase emergente (IV.36). Los resultados permiten construir las curvas de puntos de nube y de puntos de sombra de la mezcla cuasiternaria, a temperatura y presión constantes.

La condición termodinámica para la curva espinodal está dada por la ecuación (IV.24). La forma explícita que se obtiene para este sistema cuasiternario propuesto, es la siguiente (Schroeder et al, 2005);

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w1}\phi_1} - 2\chi_{01} \right] \left[\frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_{w2}\phi_2} - 2\chi_{02} + 2g'(T, \phi_2)\phi_1 + g''(T, \phi_2)\phi_1\phi_2 \right] \\ - \left[\frac{1}{z_0\phi_0} - \chi_{01} - \chi_{02} + g(T, \phi_2) + g'(T, \phi_2)\phi_2 \right]^2 = 0 \end{aligned} \quad (IV.53)$$

Nuevamente, se puede observar que si el parámetro $b = 0$, la expresión anterior se reduce a la ecuación (IV.37) correspondiente a la curva espinodal del sistema cuasiternario en el contexto del modelo más simple, con $g = \chi_{12}(T)$.

IV.2. Parte experimental

Se midieron las temperaturas de separación de fases en las condiciones del punto de nube, de las mezclas físicas binarias y ternarias en estudio. En todos los ensayos, se determinó visualmente el punto de cambio de transparencia a opalescencia, o viceversa, que caracteriza las condiciones del punto de nube del sistema. En las mezclas binarias, la temperatura de separación de fases fue registrada mediante un termómetro de alcohol con una precisión de 1 °C. En las mezclas ternarias, la temperatura del sistema se mantuvo controlada durante todo el ensayo mediante un baño criostático con circulación externa.

Debido a que todos los sistemas en estudio presentan condiciones de inmiscibilidad a bajas temperaturas (<25 °C), los procesos de evaporación o reacción de los componentes de la mezcla se consideraron despreciables durante los tiempos de ensayo.

IV.2.1. Determinación de puntos de nube en sistemas cuasibinarios

Se construyeron las curvas experimentales de puntos de nube de los sistemas cuasibinarios, a partir de la determinación de las temperaturas de separación de fases en mezclas de composición conocida. Las soluciones primeramente se enfriaron hasta obtener sistemas turbios claramente separados en fases, y luego se permitió el incremento lento de la temperatura hasta alcanzar el punto de transparencia que caracteriza las condiciones del punto de nube. Durante los ensayos, las mezclas fueron agitadas suavemente para asegurar que la temperatura sea homogénea a lo largo de todo el sistema. Cada medida fue repetida al menos cinco veces para verificar la repetibilidad de los resultados.

Los puntos de nube obtenidos en las mezclas de distinta composición, representan los puntos experimentales no isotérmicos en el diagrama de fases cuasibinario del sistema.

IV.2.2. Determinación de puntos de nube en sistemas cuasiternarios

La determinación experimental de los puntos de nube en los sistemas cuasiternarios se realizó mediante un método de titulación. Se prepararon mezclas de St-VE-PMMA de composición conocida, y se introdujo un volumen medido de cada solución en un vaso Dewar, el cual se termostató a la temperatura de trabajo mediante la circulación externa de etilenglicol desde un baño criostático. Debido a que las medidas fueron realizadas a temperaturas inferiores a 0 °C, se aisló el sistema con un envoltorio de polietileno y se expulsó el vapor de agua ambiente mediante una corriente de nitrógeno, para evitar su condensación dentro de la mezcla. Luego, desde una bureta con precisión 0,1 ml, se agregó gota a gota una solución conocida de St-VE hasta alcanzar el punto de cambio de transparencia a opalescencia, o viceversa, que caracteriza las condiciones del punto de nube. El volumen de solución requerido para alcanzar el punto de cambio, permite calcular la concentración del punto de nube en cada ensayo. Finalmente, todos los puntos medidos permiten construir la curva de puntos de nube experimental en el diagrama de fases cuasiternario, a temperatura y presión constantes.

IV.3. Resultados y discusión

Las curvas de puntos de nube medidas experimentalmente para los sistemas cuasibinarios y cuasiternarios, fueron analizadas con el modelo de celdas de Flory-Huggins. La estrategia de análisis utilizada fue la siguiente; en primer lugar los datos experimentales fueron analizados con el modelo más simple, utilizando parámetros de interacción χ sólo dependientes de la temperatura. Sólo en aquellos sistemas en los cuales este esquema no permitía una reproducción adecuada de los datos, se utilizó el modelo modificado introduciendo la dependencia con la composición en los parámetros de interacción.

En todos los cálculos se adoptó como volumen de referencia para la celda unidad (V_r) el valor de 116,8 cm³/mol, correspondiente al volumen molar del monómero estireno.

En la Tabla IV.1 se muestran los volúmenes molares relativos promedios y la densidad de cada uno de los componentes utilizados en el estudio.

Tabla IV.I. Volúmenes molares relativos promedios y densidad de los componentes utilizados.

	St(0)	VEs(1)	VEc(1)	PMMA(41k)(2)	PMMA(239k)(2)
z_n	1,0	4,8	8,1	317,0	1828
z_w	1,0	5,1	14,2	612,2	4902
z_z	1,0	5,5	28,8	898,8	7930
Densidad ^{25°C} (g/cm ³)	0,91 ^a	1,16 ^a	1,16 ^a	1,19 ^b	1,19 ^b

^a Medida con balanza de precisión para densidades.

^b Valor tomado del catálogo del fabricante.

A fin de mantener una correlación entre la nomenclatura utilizada en la introducción teórica de este capítulo y los componentes de los distintos sistemas estudiados, se considerará al monómero estireno como componente 0, al prepolímero vinil-éster componente polidisperso 1, y al PMMA componente polidisperso 2.

IV.3.1. Sistemas cuasibinarios

IV.3.1.1. St-PMMA(41k) y St-PMMA(239k)

Las Figuras IV.1 y IV.2 muestran las curvas de puntos de nube obtenidas experimentalmente para los sistemas cuasibinarios St-PMMA(41k) y St-PMMA(239k), respectivamente. Como se puede observar, ambos sistemas presentan diagramas de fases del tipo UCST (upper critical solution temperature). Comparando los diagramas de fases medidos, se observa que las regiones de inmiscibilidad localizadas dentro de las envolventes de los puntos de nube experimentales, son muy similares en ambos sistemas. Esto indica que la miscibilidad del sistema St-PMMA es poco afectada por el peso molecular y la polidispersidad del PMMA, en el rango estudiado.

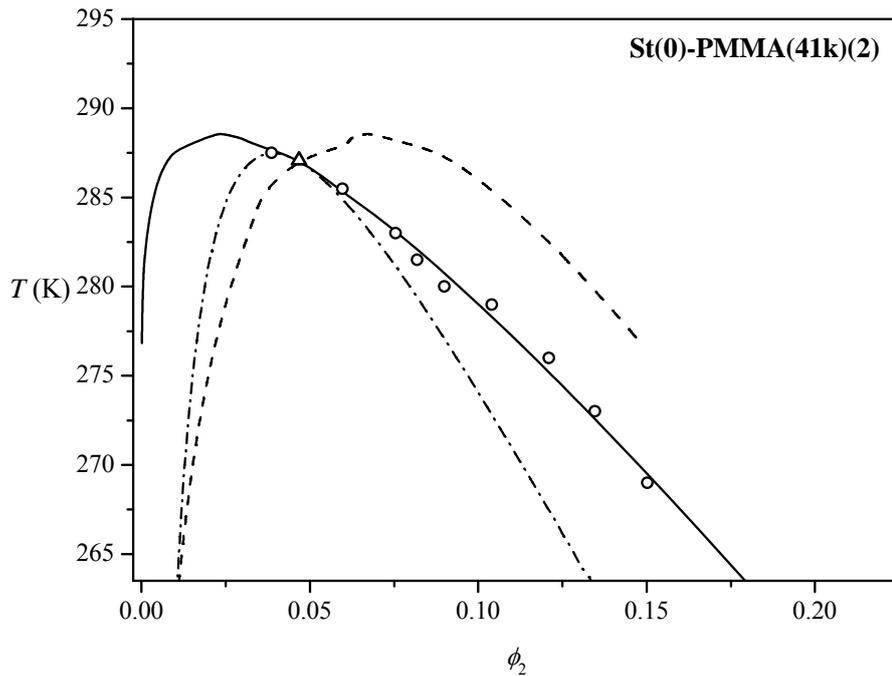


Figura IV.1. Diagrama de fases del sistema cuasibinario St-PMMA(41k): (o) puntos de nube experimentales; (—) curva de puntos de nube calculada; (---) curva de sombra calculada; (-.-) curva espinodal calculada; (Δ) punto crítico calculado.

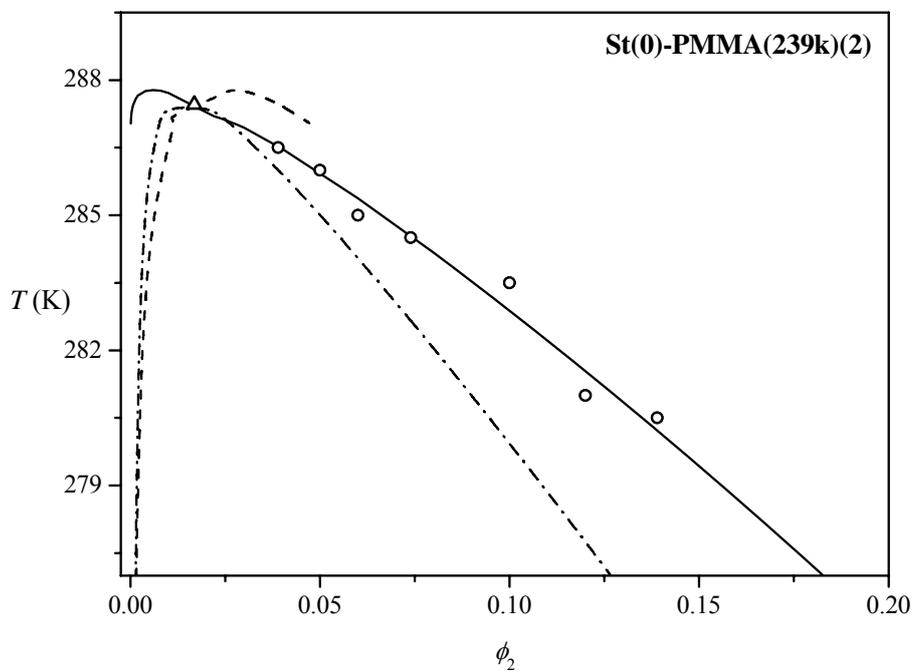


Figura IV.2. Diagrama de fases del sistema cuasibinario St-PMMA(239k): (o) puntos de nube experimentales; (—) curva de puntos de nube calculada; (---) curva de sombra calculada; (-.-) curva espinodal calculada; (Δ) punto crítico calculado.

A partir de los puntos de nube experimentales, se resolvió el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases (IV.17), (IV.18), y (IV.21) para obtener el valor del parámetro de interacción χ_{02} a cada temperatura medida. En ambos sistemas se consideró que el parámetro de interacción es independiente de la composición y sólo dependiente de la temperatura, mediante la forma funcional dada por la ecuación (IV.4).

Las distribuciones de especies moleculares de ambos PMMA fueron representadas mediante la función de distribución de Schulz-Zimm, la cual fue ajustada con los pesos moleculares promedios en número y en peso obtenidos por SEC (Tabla II.6). La función de Schulz-Zimm se expresa mediante la siguiente ecuación

$$W(z) = \frac{y^{h+1}}{\Gamma(h+1)} z^h \exp(-yz); \quad y = \frac{h}{z_n}, \quad h = \left(\frac{z_w}{z_n} - 1 \right)^{-1}, \quad (\text{IV.54})$$

donde z_n y z_w son los volúmenes molares relativos promedio en número y en peso del polímero polidisperso. En la Figura IV.3 se muestran las distribuciones de especies moleculares de ambos PMMA representadas mediante funciones de Schulz-Zimm.

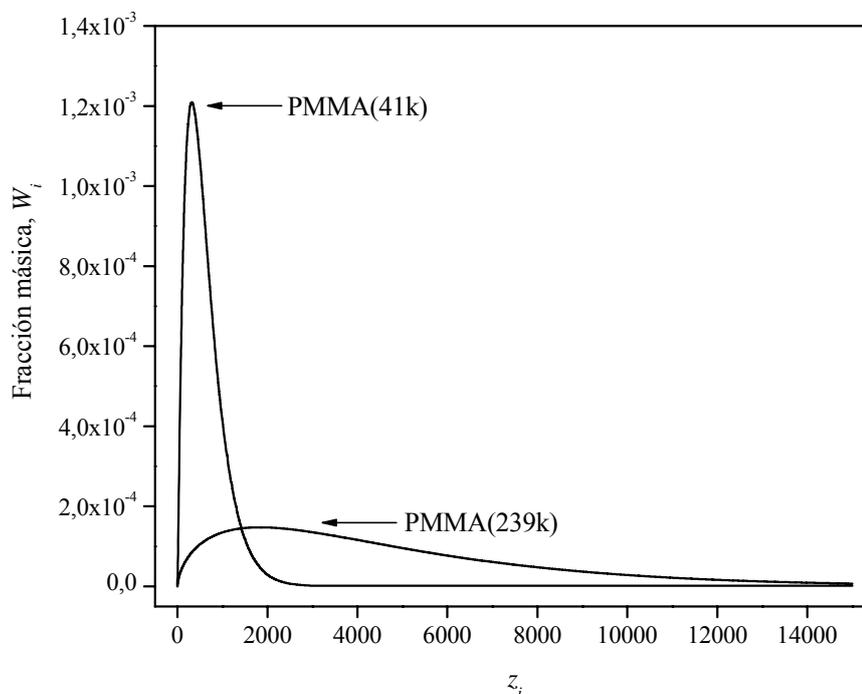


Figura IV.3. Distribuciones de especies moleculares de ambos PMMA representadas mediante funciones de Schulz-Zimm.

Para que las funciones de distribución cumplan con los requisitos del balance de masas de cada uno de los polímeros, fue necesario considerar 3000 términos (esto es, desde $z = 1$ hasta $z = 3000$) para el PMMA(41k), y 20000 términos para el PMMA(239k).

Para acelerar los procesos de cálculo, las distribuciones continuas de especies moleculares fueron remplazadas por distribuciones discretas de pseudo-componentes, sin producir una pérdida significativa de precisión en los resultados. Para cada uno de los PMMA se utilizaron 40 pseudo-especies adecuadamente definidas. La definición de pseudo-componente consiste en remplazar m especies moleculares consecutivas de la función de distribución, por una pseudo-especie que posee una fracción másica igual a la suma de las fracciones másicas de las especies que remplaza, y un tamaño relativo igual al valor promedio de los tamaños de esas mismas especies. Entonces, la pseudo-especie j de la distribución discreta tendrá una fracción másica dada por

$$W(z_j) = \sum_i^{i+m} W(z_i); \quad (IV.55)$$

y un tamaño relativo dado por la siguiente expresión,

$$z_j = \frac{W(z_j)}{\sum_i^{i+m} \left(\frac{W(z_i)}{z_i} \right)}. \quad (IV.56)$$

En la Tabla IV.2 se comparan los parámetros críticos calculados utilizando las distribuciones continuas para los PMMA, frente a los valores obtenidos utilizando el método de discretización, para ambos sistemas St-PMMA. Dado que los parámetros críticos de un sistema polidisperso son fuertemente dependientes de la distribución de especies moleculares (Kamide, 1990), la concordancia de los valores demuestra que las distribuciones de pseudo-componentes pueden remplazar a las distribuciones originales sin producir un efecto significativo sobre los resultados de los cálculos.

Tabla IV.2. Comparación de los parámetros críticos calculados para los sistemas St-PMMA utilizando las distribuciones continuas y el método de discretización.

	PMMA(41k)		PMMA(239k)	
	Schulz-Zimm	Discretización	Schulz-Zimm	Discretización
ϕ_{2c}	0,0467	0,0469	0,0178	0,0179
χ_c	0,5420	0,5422	0,5148	0,5149

En las Figuras IV.4 y IV.5 se representan los valores calculados para el parámetro de interacción χ_{02} frente a la inversa de las temperaturas de puntos de nube medidas, para los sistemas cuasibinarios St-PMMA(41k) y St-PMMA(239k), respectivamente. Como se puede observar, los resultados obtenidos en ambos sistemas presentan una muy buena correlación lineal, de acuerdo a la funcionalidad dada por la ecuación (IV.4). En las figuras se incluyen los resultados del ajuste lineal de los puntos.

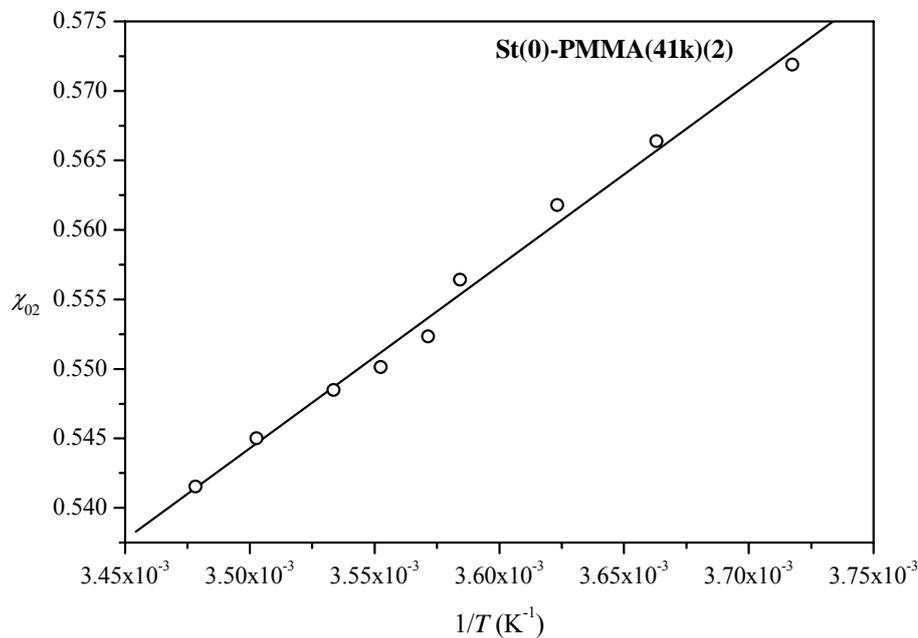


Figura IV.4. Dependencia del parámetro de interacción χ con la temperatura, para el sistema St-PMMA(41k): (o) valores calculados a partir de los puntos de nube medidos; (—) resultado del ajuste lineal.

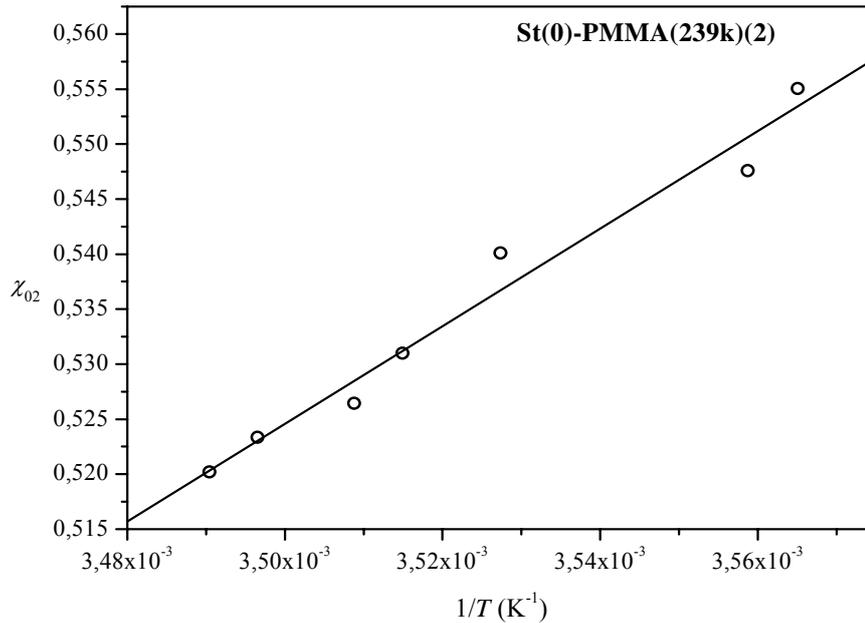


Figura IV.5. Dependencia del parámetro de interacción χ con la temperatura, para el sistema St-PMMA(239k): (o) valores calculados a partir de los puntos de nube medidos; (—) resultado del ajuste lineal.

En la Tabla IV.3 se muestran los valores obtenidos para las constantes d_0 y d_1 de la ecuación (IV.4), la cual describe el parámetro de interacción χ binario de cada uno de los sistemas St-PMMA.

Tabla IV.3. Constantes d_0 , d_1 , y b de los parámetros de interacción binarios.

Sistema binario	d_0	d_1 (K)	b
St-PMMA(41k)	0,085	131,3	--
St-PMMA(239k)	-1,028	443,4	--
St-VEs, St-VEc ^a	-0,330	325,1	--
VEs-PMMA(41k)	-2,498	705,1	--
VEc-PMMA(41k), VEc-PMMA(239k)	-0,252	93,7	-2,815

^a (Aquad et al, 2001).

Las ecuaciones obtenidas para los parámetros de interacción χ_{02} fueron utilizadas para resolver el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases (IV.17), (IV.18), y (IV.21), y calcular las curvas de puntos de nube y de puntos de sombra de cada sistema. Los diagramas de fases

cuasibinarios se completaron con el cálculo de la curva espinodal (ecuación (IV.25)) y del punto crítico (ecuación (IV.26)). En las Figuras IV.1 y IV.2 se muestran los diagramas de fases obtenidos para los sistemas St-PMMA(41k) y St-PMMA(239k), respectivamente. Se puede observar que a pesar de su simplicidad, el modelo de Flory-Huggins con parámetros de interacción χ sólo dependientes de la temperatura, describe muy bien las curvas de puntos de nube experimentales en ambos sistemas.

En la Figura IV.6 se muestran las distribuciones de especies moleculares del PMMA en la fase emergente (β), calculadas en distintas condiciones de punto de nube para el sistema St-PMMA(41k).

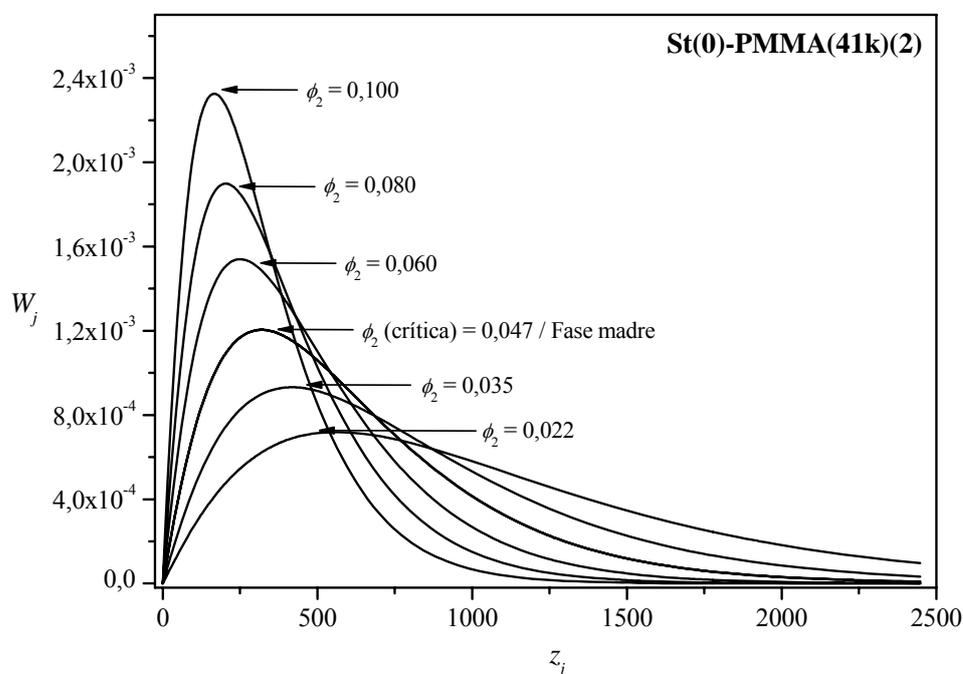


Figura IV.6. Distribuciones de especies moleculares del PMMA en la fase emergente, calculadas en distintas condiciones de punto de nube para el sistema St-PMMA(41k).

Como se puede observar en la figura, a composiciones (ϕ_2) menores que la crítica, la fase emergente presenta una distribución de moléculas de PMMA enriquecida en las especies de mayor tamaño respecto de la distribución original en la fase madre. Esto es debido a que en las soluciones diluidas (respecto de la composición crítica) las especies de mayor peso molecular son las más incompatibles termodinámicamente, y por lo tanto las que se segregan en mayor medida hacia la fase emergente cuando se alcanza el punto de nube. En la composición crítica, la distribución de especies en la fase emergente es igual a la distribución original en la fase madre,

ya que ambas fases son idénticas. Y a composiciones mayores que la crítica, la distribución en la fase emergente se encuentra enriquecida en las especies de menor tamaño molecular; ya que en este caso se separa una fase diluida, rica en monómero estireno, que arrastra principalmente las moléculas de PMMA más pequeñas, que son las más compatibles.

IV.3.1.2. St-VEs y St-VEc

Los puntos de nube correspondientes al sistema cuasibinario St-VEs no pudieron ser medidos experimentalmente, debido a que el bajo peso molecular que presenta el prepolímero vinil-éster sintetizado incrementa notablemente la miscibilidad de este sistema. Todas las soluciones preparadas, en un amplio rango de composiciones estudiadas, permanecieron en estado homogéneo hasta -31 °C donde se observó en todos los casos la cristalización del monómero estireno.

Si el modelo simple de Flory-Huggins permite describir adecuadamente el comportamiento termodinámico del sistema mediante un parámetro de interacción χ sólo dependiente de la temperatura, es posible suponer que las interacciones energéticas entre los segmentos de VE y St, dependen exclusivamente de la estructura química de los segmentos y no del peso molecular del prepolímero VE. En función de esto, se adoptó la expresión de χ obtenida por Auad y col. (2001), utilizando soluciones de St y un prepolímero VE de alto peso molecular; para representar la contribución residual en ambos sistemas cuasibinarios, St-VEs y St-VEc. Cabe aclarar que esto es una aproximación, ya que se ha demostrado que el parámetro de interacción depende del peso molecular debido al efecto de los extremos de cadena, el cual es más importantes a medida que disminuye la longitud de la misma. Esto implica que, cuando es posible, se debe determinar el parámetro χ para cada sistema en particular.

Auad y col. aplicaron el modelo más simple de Flory-Huggins, teniendo en cuenta la polidispersidad del prepolímero VE ($M_n = 1015$ g/mol; $M_w/M_n = 1,74$) mediante la discretización en 40 pseudo-componentes de la distribución de especies moleculares medida por SEC.

En la Tabla IV.3 se muestran los valores asumidos para las constantes d_0 y d_1 del parámetro de interacción. La capacidad de estos valores para representar adecuadamente el parámetro de interacción de los sistemas St-VEs y St-VEc, será confirmada mediante su utilización en el análisis de los diagramas de fases cuasiternarios respectivos.

IV.3.1.3. VEs-PMMA(41k)

Los puntos de nube experimentales correspondientes al sistema VEs-PMMA(41k) no pudieron ser medidos con precisión, debido a que la elevada viscosidad que presenta el sistema a bajas temperaturas, hace muy lenta la expulsión de las microburbujas que se generan durante la agitación, y las cuales interfieren en la determinación visual del punto de nube. Por esta razón, la expresión del parámetro de interacción χ_{12} para este sistema cuasibinario, fue obtenida del análisis termodinámico de los puntos de nube medidos experimentalmente para el sistema cuasiternario St-VEs-PMMA(41k) a diferentes temperaturas.

En la Figura IV.7 se muestran los puntos de nube obtenidos para el sistema St-VEs-PMMA(41k), medidos a -20, -13, y -8 °C.

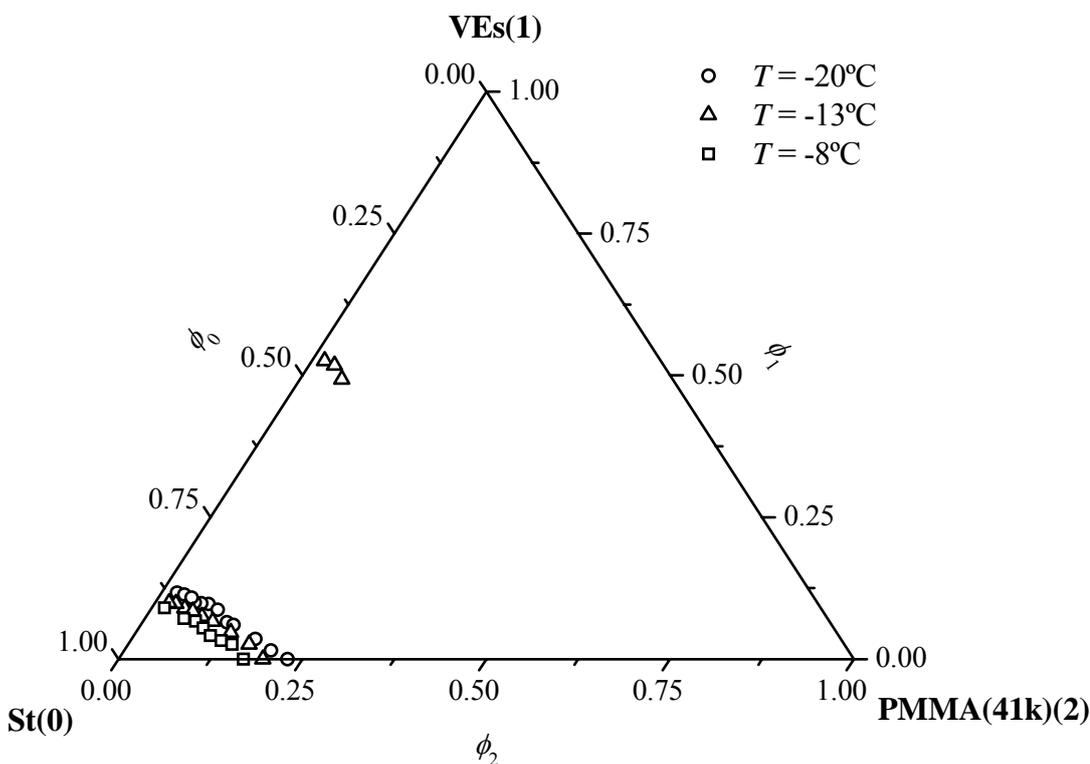


Figura IV.7. Puntos de nube experimentales del sistema cuasiternario St-VEs-PMMA(41k), medidos a diferentes temperaturas.

La combinación de las ecuaciones para el equilibrio de fases en sistemas cuasiternarios (IV.33), (IV.34), (IV.35) y la ecuación para el balance de masas en la fase emergente (IV.36), permite escribir un sistema de tres ecuaciones con cinco variables incógnitas: χ_{12} , ϕ_0^α , ϕ_1^α , ϕ_0^β , y ϕ_1^β . A una determinada temperatura, el parámetro χ_{12} adopta un valor constante (en el modelo

más simple), que puede ser obtenido mediante la resolución de este sistema de ecuaciones para cada punto de nube ternario (ϕ_0^α , ϕ_1^α) medido a esa temperatura. De este modo, se obtuvo un conjunto de valores de χ_{12} para cada temperatura de ensayo (uno por cada punto de nube medido a esa temperatura), los cuales fueron luego promediados. Mediante este procedimiento se calcularon los valores del parámetro de interacción binario VEs-PMMA(41k), a cada una de las temperaturas de medida del sistema cuasiternario.

Para acelerar el proceso de cálculos, la distribución de especies moleculares obtenida por SEC para el prepolímero VEs, fue discretizada en 40 pseudo-componentes adecuadamente definidos. Los volúmenes molares relativos promedio calculados con la distribución discreta ($z_n = 4,8$; $z_w = 5,1$; y $z_z = 5,5$) coinciden satisfactoriamente con los valores obtenidos a partir de la distribución SEC original (ver Tabla IV.1). La polidispersidad del PMMA(41k) fue representada mediante la misma distribución discreta definida en el análisis cuasibinario del sistema St-PMMA(41k).

En la Figura IV.8 se representan los valores obtenidos para el parámetro de interacción binario VEs-PMMA(41k) (χ_{12}), frente a la inversa de las temperaturas de ensayo del sistema cuasiternario. El ajuste lineal de los puntos obtenidos permitió obtener las constantes d_0 y d_1 del parámetro de interacción; cuyos valores se presentan en la Tabla IV.3.

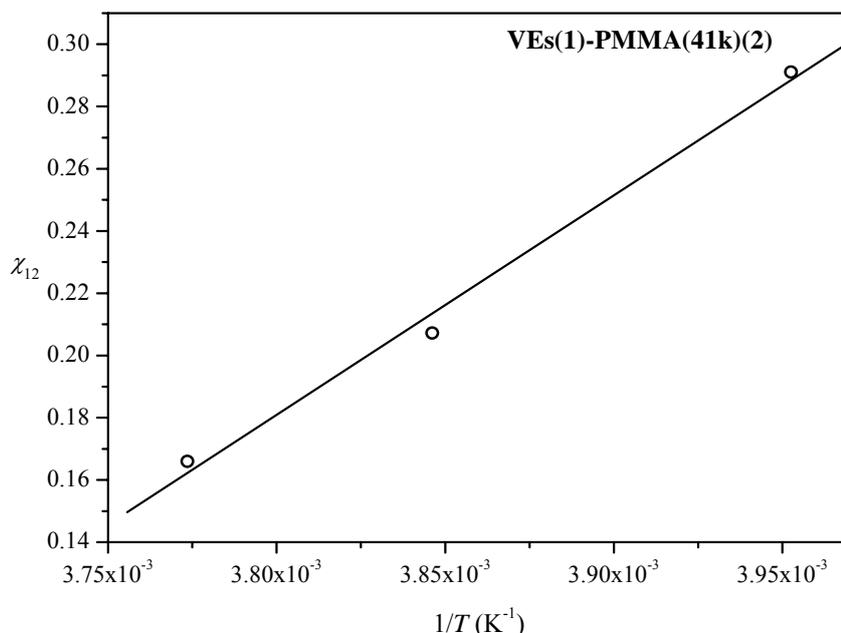


Figura IV.8. Dependencia del parámetro de interacción χ con la temperatura, para el sistema VEs-PMMA(41k): (o) valores calculados a partir de los puntos de nube ternarios medidos; (—) resultado del ajuste lineal.

La expresión obtenida para el parámetro de interacción binario χ_{12} fue utilizada para calcular el diagrama de fases del sistema cuasibinario VEs-PMMA(41k), cuya curva de puntos de nube no pudo ser medida experimentalmente. En la Figura IV.9 se muestra el diagrama de fases obtenido.

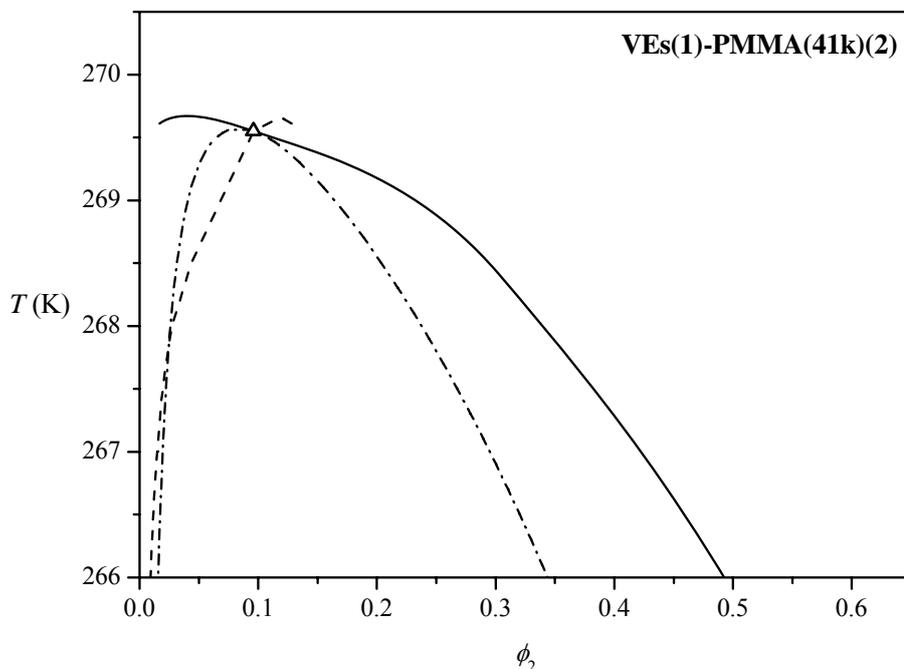


Figura IV.9. Diagrama de fases calculado para el sistema cuasibinario VEs-PMMA(41k): (—) curva de puntos de nube; (==) curva de sombra; (-.-) curva espinodal; (Δ) punto crítico.

Como se puede observar, el sistema VEs-PMMA(41k) presenta un diagrama de fases del tipo UCST, en el cual, como era esperado, la región de inmiscibilidad está localizada a muy bajas temperaturas. Estas condiciones no permitieron la determinación experimental de los puntos de nube del sistema.

IV.3.1.4. VEc-PMMA(41k) y VEc-PMMA(239k)

En la Figura IV.10 se muestran los puntos de nube experimentales para el sistema cuasibinario VEc-PMMA(41k). Como se puede observar, el diagrama de fases obtenido es del tipo UCST. Comparando la región de inmiscibilidad medida para este sistema con la calculada para el sistema VEs-PMMA(41k) (Figura IV.9), se puede observar que al aumentar el peso molecular del prepolímero VE se produce un desplazamiento de la curva de puntos de nube hacia

temperaturas mayores, incrementando de esta forma el área de inmiscibilidad en el diagrama de fases. Este efecto es originado por la reducción de la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs de mezcla, causada por el incremento en el tamaño molecular del prepolímero VEc.

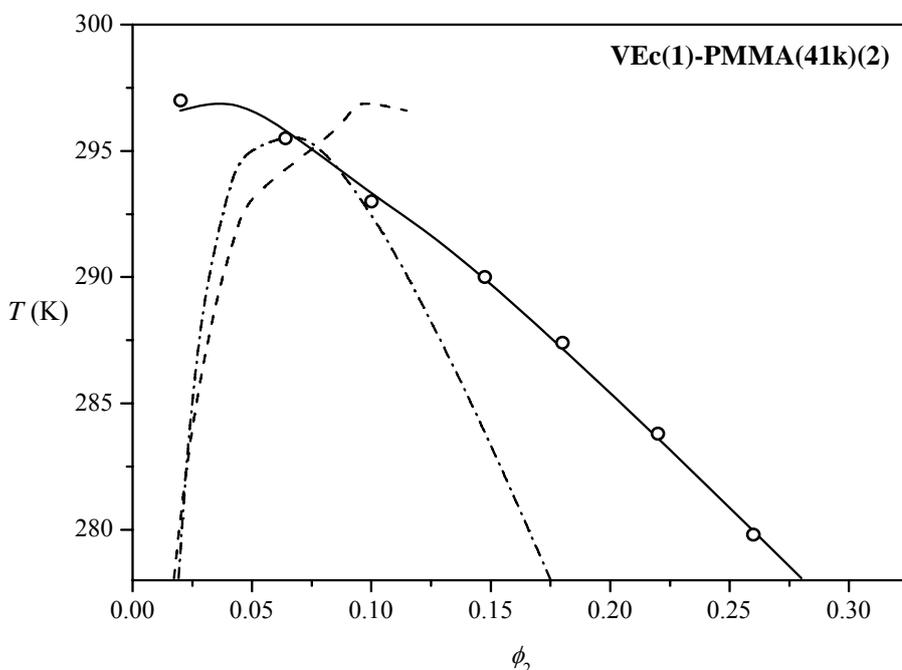


Figura IV.10. Diagrama de fases del sistema cuasibinario VEc-PMMA(41k): (o) puntos de nube experimentales; (—) curva de puntos de nube calculada; (---) curva de sombra calculada; (-.-.) curva espinodal calculada.

La distribución de especies moleculares obtenida por SEC para el prepolímero VEc, fue discretizada en 40 pseudo-componentes, sin producir un efecto significativo sobre la distribución original. Los volúmenes molares relativos promedio calculados con el método de discretización ($z_n = 8,1$; y $z_w = 14,1$) reproducen adecuadamente los valores obtenidos mediante la distribución SEC original (ver Tabla IV.1). Por su parte, la polidispersidad del PMMA(41k) fue representada por la misma distribución de pseudo-componentes utilizada en los casos anteriores.

Cuando los puntos de nube experimentales se analizaron con el sistema de ecuaciones (IV.17), (IV.18), y (IV.21) para obtener el parámetro de interacción independiente de la composición, χ_{FH} , se encontró que éste aumentaba con la temperatura; como se muestra en la Figura IV.11. Este comportamiento calculado es característico de sistemas que presentan diagramas de fases del tipo LCST (lower critical solution temperature) donde χ aumenta con la temperatura, pero está en contra de la evidencia experimental para este sistema; el cual se mantiene en estado homogéneo a

temperaturas elevadas y se separa en fases a temperaturas bajas. Esta falla del modelo termodinámico más simple en sus predicciones, debió ser corregida incluyendo la dependencia con la composición en el parámetro de interacción del sistema.

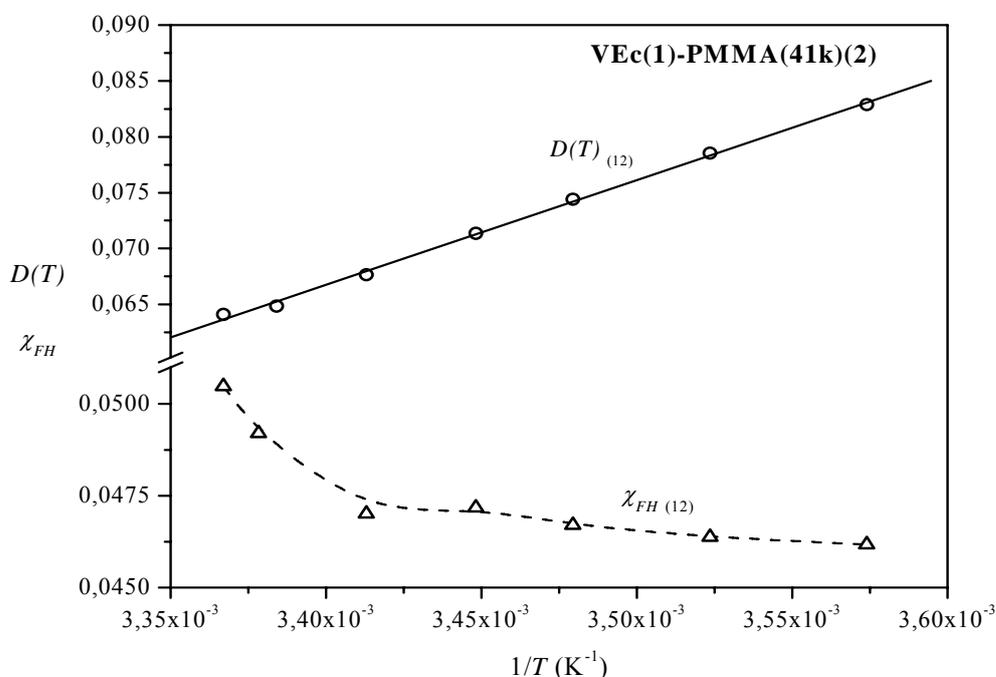


Figura IV.11. Término dependiente de la temperatura, $D(T)$, y parámetro de interacción de Flory-Huggins, χ_{FH} , frente a la inversa de la temperatura, para el sistema cuasibinario VEc-PMMA(41k): (Δ) y (—) son los valores de χ_{FH} calculados a partir de los puntos de nube medidos y la curva de ajuste de éstos puntos; (o) y (—) son los valores de $D(T)$ calculados a partir de los puntos de nube medidos y la ecuación de regresión lineal.

Para el análisis de los datos experimentales utilizando las expresiones (IV.43), (IV.44), y (IV.45), que incluyen la dependencia con la composición en el parámetro de interacción χ , se utilizó un proceso de cálculo de prueba y error. En primer lugar se fijó una composición crítica, a partir de la cual se resolvió la ecuación para el punto crítico y se obtuvo el valor de la constante b del término $B(\phi_2)$. Luego se resolvió el sistema de ecuaciones de equilibrio de fases para obtener el término $D(T)$ para cada punto de nube experimental. Este procedimiento se repitió eligiendo distintas composiciones para el punto crítico del sistema, hasta obtener una correlación lineal entre $D(T)$ y la inversa de la temperatura. El método permitió obtener un término dependiente de la temperatura, que describe muy bien el comportamiento de los puntos de nube correspondientes a un diagrama de fases del tipo UCST (De Sousa et al, 2000; Qian et al, 1991). En la

Figura IV.11 se muestra el término dependiente de la temperatura $D(T)$ calculado para cada punto de nube experimental, frente a la inversa de la temperatura, y el excelente ajuste lineal de los resultados. En la Tabla IV.3 se presentan los valores obtenidos para las constantes d_0 , d_1 , y b del parámetro de interacción del sistema.

La ecuación obtenida para el parámetro de interacción $\chi(T, \phi_2)$ fue utilizada para calcular las curvas de punto de nube, de puntos de sombra y espinodal del sistema. En la Figura IV.10 se muestra el diagrama de fases obtenido. Como se puede observar, la inclusión de la dependencia con la composición en el parámetro χ , permite corregir la falla del modelo termodinámico más simple, y reproducir en forma excelente los puntos de nube medidos para este sistema.

Los puntos de nube del sistema VEc-PMMA(239k) no pudieron ser medidos experimentalmente, debido a la elevada viscosidad que presenta el sistema en las condiciones del punto de nube. Para representar el parámetro de interacción de este sistema, se utilizó la expresión obtenida para el binario VEc-PMMA(41k), con la suposición de que el parámetro χ es independiente del peso molecular del PMMA.

IV.3.2. Análisis de los sistemas cuasiternarios

IV.3.2.1. St-VEs-PMMA(41k)

Con la información disponible en la Tabla IV.3 para los parámetros de interacción binarios χ , se combinaron las ecuaciones de equilibrio de fases (IV.33)-(IV.35) con la de balance de masas en la fase β (IV.36), para obtener un sistema de tres ecuaciones con cuatro variables incógnitas, que se resolvió fijando una de las composiciones globales independientes (ϕ_0^α , ϕ_1^α , ϕ_0^β , o ϕ_1^β). De esta forma se calcularon las composiciones de las dos fases en equilibrio, a las distintas temperaturas de medida de los puntos experimentales. Para completar los diagramas de fases del sistema, se calcularon las curvas espinodales y los puntos críticos correspondientes. Se consideró la polidispersidad de los distintos componentes de la mezcla, mediante las distribuciones discretas definidas en el análisis de los sistemas cuasibinarios respectivos.

En las Figuras IV.12, IV.13, y IV.14 se muestran los diagramas de fases calculados para el sistema cuasiternario St-VEs-PMMA(41k) a -20, -13, y -8 °C, respectivamente.

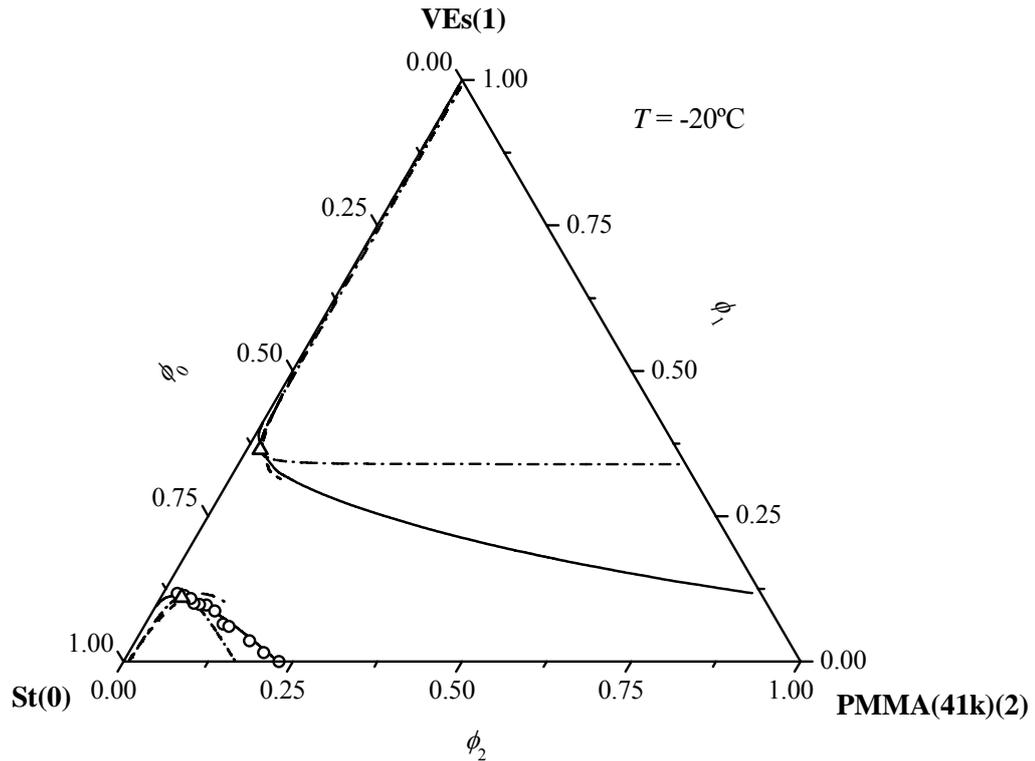


Figura IV.12. Diagrama de fases del sistema cuasiternario St-VEs-PMMA(41k) a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$: (o) puntos de nube experimentales; (—) curva de puntos de nube calculada; (---) curva de sombra calculada; (-·-) curva espinodal calculada; (Δ) punto crítico calculado.

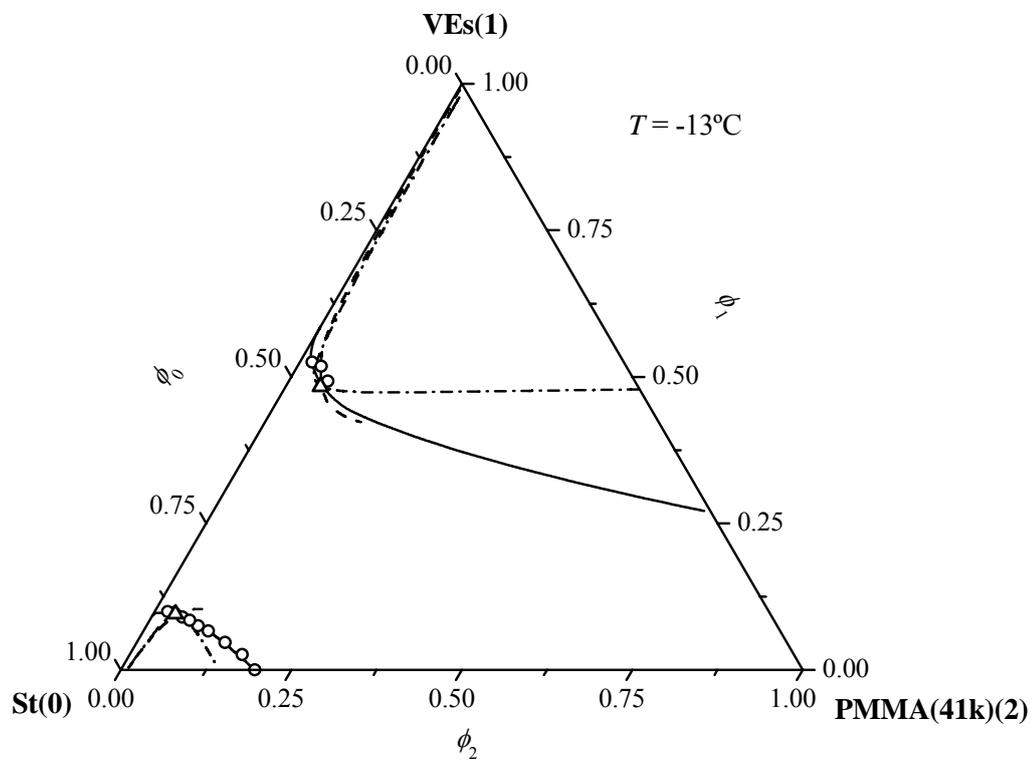


Figura IV.13. Diagrama de fases del sistema cuasiternario St-VEs-PMMA(41k) a $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$; las referencias son iguales a las de la Figura IV.12.

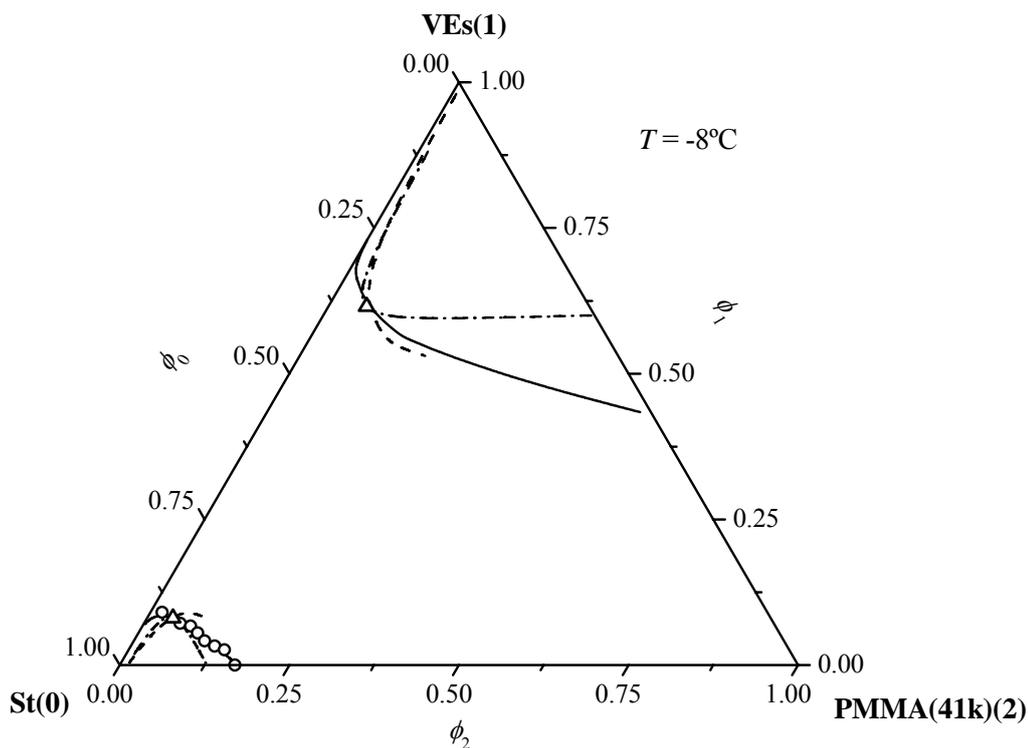


Figura IV.14. Diagrama de fases del sistema cuasiternario St-VEs-PMMA(41k) a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$: (o) puntos de nube experimentales; (—) curva de puntos de nube calculada; (---) curva de sombra calculada; (-·-) curva espinodal calculada; (Δ) punto crítico calculado.

Como se puede observar en las figuras anteriores, las predicciones del modelo termodinámico más simple, con parámetros de interacción binarios sólo dependientes de la temperatura, coinciden muy satisfactoriamente con los puntos de nube medidos experimentalmente para este sistema cuasiternario. Es interesante notar que la región de inmiscibilidad originada en el eje binario VEs-PMMA(41k) varía más sensiblemente con la temperatura que la originada en el eje St-PMMA(41k). Esta diferencia es causada principalmente por el valor más alto de la constante d_1 del parámetro de interacción, la cual representa una contribución entálpica endotérmica mayor en el binario VEs-PMMA(41k) respecto del par St-PMMA(41k).

A $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a temperaturas superiores, el modelo termodinámico predice miscibilidad completa en todo el rango de composiciones de este sistema.

IV.3.2.2. St-VEc-PMMA(239k), St-VEs-PMMA(239k), y St-VEc-PMMA(41k)

A partir de los valores obtenidos para los parámetros de interacción binarios, se calculó el diagrama de fases del sistema cuasiternario St-VEc-PMMA(239k) a 25 °C. Para el planteo se utilizaron las ecuaciones (IV.50)-(IV.53), en las cuales se incluyó la dependencia con la composición en el parámetro $\chi(\text{VEc-PMMA}(239\text{k}))$. Durante el cálculo se representó la polidispersidad de cada componente de la mezcla, mediante la misma distribución de pseudo-especies utilizada en el análisis de los sistemas cuasibinarios respectivos. En la Figura IV.15 se muestra el diagrama de fases obtenido.

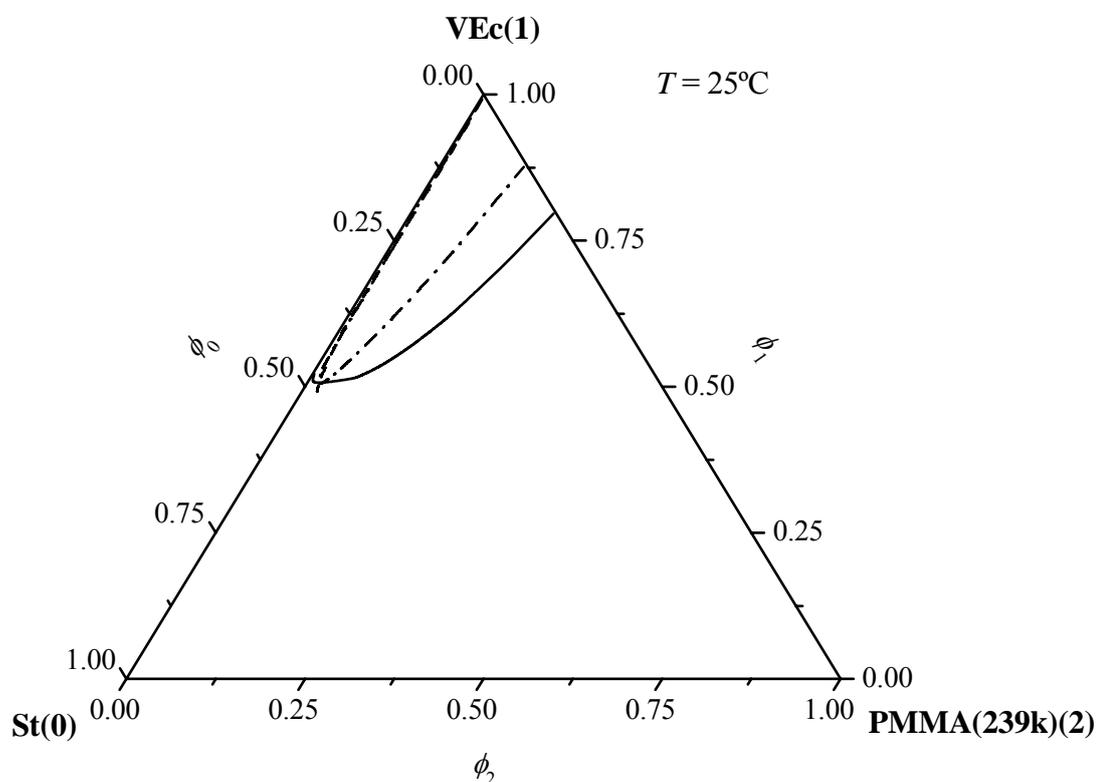


Figura IV.15. Diagrama de fases calculado para el sistema cuasiternario St-VEc-PMMA(239k) a 25 °C: (—) curva de puntos de nube; (--) curva de sombra; (-.-) curva espínodal.

Comparando estos resultados con los obtenidos para el sistema St-VEs-PMMA(41k), se observa que al remplazar los componentes VE y PMMA por los de mayor peso molecular, aparece una región de inmiscibilidad en el diagrama de fases ternario a 25 °C, que no presenta el sistema de bajo peso molecular a la misma temperatura. Este aumento en la incompatibilidad del

sistema, está asociado principalmente a la reducción en la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs de mezcla, causada por el incremento en el tamaño molecular de los componentes del sistema.

Para los sistemas cuasiternarios St-VEs-PMMA(239k) y St-VEc-PMMA(41k) a 25 °C, el modelo termodinámico predice miscibilidad completa en todo el rango de composiciones. Estos resultados son consistentes con el hecho de que los respectivos sistemas cuasibinarios analizados, a 25 °C también presentan miscibilidad completa en todo el rango de composiciones.

IV.4. Conclusiones

Los puntos de nube medidos experimentalmente para los sistemas cuasibinarios y cuasiternarios, permitieron obtener los parámetros de interacción binarios del modelo de Flory-Huggins. Los sistemas cuasibinarios St-PMMA(41k), St-PMMA(239k), St-VEs, St-VEc, y VEs-PMMA(41k) fueron analizados satisfactoriamente con parámetros de interacción sólo dependientes de la temperatura. El sistema VEc-PMMA(41k) no pudo ser analizado con el modelo termodinámico más simple, por lo que fue necesario utilizar un modelo modificado incluyendo la dependencia con la composición en el parámetro de interacción.

Para el análisis de los sistemas ternarios se consideró que la contribución residual a la energía libre de Gibbs de mezcla, está dada por la suma de las tres contribuciones residuales binarias. Esta aproximación permitió una descripción adecuada de los diagramas de fases cuasiternarios, evitando la complejidad de introducir parámetros de interacción de orden superior.

El método de discretización mediante pseudo-componentes resultó un método efectivo para representar las distribuciones de especies moleculares de los componentes polidispersos, permitiendo simplificar los procesos de cálculo, sin producir un efecto significativo sobre la precisión de los resultados.

La miscibilidad del sistema St-PMMA es muy poco afectada por el aumento del peso molecular y la polidispersidad del PMMA.

Al aumentar el peso molecular del prepolímero VE, se produce un desplazamiento significativo de la curva de puntos de nube binaria VE-PMMA(41k) hacia temperaturas mayores, incrementando de esta forma el área de inmiscibilidad en el diagrama de fases.

A bajas temperaturas el sistema cuasiternario St-VEs-PMMA(41k) presenta miscibilidad parcial líquido-líquido sobre los ejes binarios St-PMMA(41k) y VEs-PMMA(41k); mientras que

a 25 °C y temperaturas superiores, el sistema es completamente miscible en todo el rango de composiciones. La región de inmiscibilidad originada en el eje binario VEs-PMMA(41k), varía más sensiblemente con la temperatura que la originada en el eje St-PMMA(41k). Esta diferencia es causada principalmente por una contribución entálpica endotérmica mayor en el binario VEs-PMMA(41k) respecto del par St-PMMA(41k). Cuando se remplazan los componentes VE y PMMA, por los de mayor peso molecular, aparece una región de inmiscibilidad en el diagrama de fases ternario a temperatura ambiente. Este aumento en la incompatibilidad del sistema, está asociado principalmente a la reducción de la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs de mezcla, causada por el incremento en el tamaño molecular de los componentes del sistema.

IV.5. Referencias

- Auad, M.L.; Aranguren, M.I.; Borrajo, J. *Polymer* 2001, 42, 6503.
- Bae, Y.C.; Shim, J.J.; Soane, D.S.; Prausnitz, J.M. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47, 1193.
- Barton, A.F.M. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1983.
- Barton, A.F.M. *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1990.
- De Sousa, H.C.; Rebelo, L.P.N. *J Polym Sci: Part B* 2000, 38, 632.
- Eichinger, B.E. *J Chem. Phys* 1970, 53, 561.
- Flory, P.J. *J Chem Phys* 1941, 9, 660.
- Flory, P.J. *J Chem Phys* 1942, 10, 51.
- Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- Geveke, D.J.; Danner, R.P. *J Appl Polym Sci* 1993, 47, 565.
- Huggins, M.L. *J Chem Phys* 1941, 9, 440.
- Huggins, M.L. *J Phys Chem* 1942, 46, 151.
- Kamide, K.; Miyazaki, Y. *Polym J* 1981, 13, 325.
- Kamide K.; Abe, T.; Miyazaki, Y. *Polym J* 1982, 14, 355.
- Kamide, K.; Matsuda, S.; Dobashi, T.; Kaneko, M. *Polym J* 1984, 18, 981.
- Kamide, K.; Matsuda, S.; Saito, M. *Polym J* 1985, 17, 1013.
- Kamide, K.; Matsuda, S.; Shirataki, H. *Eur Polym J* 1990, 26, 379.
- Kamide, K. *Thermodynamics of Polymer Solutions: Phase Equilibria and Critical Phenomena*; Jenkis, A.D. Ed.; *Polymer Science Library* 9; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- Koningsveld, R.; Staverman, A. *J Polym Sci: Part A.2* 1968, 6, 349.
- Koningsveld, R.; Kleintjens, L.A.; Schultz, A.R. *J Polym Sci: Part A.2* 1970, 8, 1262.
- Koningsveld, R.; Stockmayer, W.H.; Nies, E. *Polymer Phase Diagrams*; Oxford Univ. Press., 2001.
- Matsuda, S. *Polym J* 1986, 18, 993.
- Mumby, S.J.; Sher, P. *Macromolecules* 1994, 27, 689.
- Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo, E.G. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*, 3a Edición; Prentice Hall Iberia: Madrid, 2000.
- Qian, C.; Mumby, S.J.; Eichinger, B.E. *Macromolecules* 1991, 24, 1655.

- Qian, C.; Mumby, S.J.; Eichinger, B.E. *J Polym Sci: Part B* 1991, 29, 635.
- Rätzsch, M.T. *Makromol Chem Macromol Symp* 1987, 12, 101.
- Rätzsch, M.T.; Kehlen, H. *Prog Polym Sci* 1989, 14, 1.
- Rätzsch, M.T.; Browarzik, D.; Kehlen, H. *J Macromol Sci –Chem* 1989, A26, 903.
- Rätzsch, M.T.; Tschersich, L.; Kehlen, H. *J Macromol Sci –Chem* 1990, A27, 999.
- Rätzsch, M.T.; Enders, S.; Tschersich, L.; Kehlen, H. *J Macromol Sci –Chem* 1991, A28, 31.
- Schroeder, W.F.; Auad, M.L.; Barcia Vico, M.A.; Borrajo, J. Aranguren, M.I. *Polymer* 2005, 46, 2306.
- Sölc, K. *Macromolecules* 1970, 3, 665.
- Sölc, K. *Macromolecules* 1977, 10, 1101.
- Stockmayer, W.H. *J Chem Phys* 1945, 13, 199.

Capítulo V

Evolución de la Morfología

Durante la Separación de Fases

***E**n este capítulo se investiga la evolución de los espectros de dispersión de luz, a bajos ángulos, durante la reacción de copolimerización de St y VEs, con PMMA como modificador. Para el estudio se utiliza un equipo de dispersión de luz láser con configuración de Fraunhofer. Los espectros adquiridos contienen información respecto de las características cinéticas y morfológicas del sistema. La condición de bajo contraste entre las fases presentes, permite utilizar la teoría de Rayleigh-Debye-Gans para analizar el comportamiento del sistema durante el proceso de separación de fases. El objetivo de este capítulo es utilizar la información brindada por los perfiles de dispersión de luz láser para evaluar la evolución temporal de la morfología durante el proceso de separación de fases inducido por la copolimerización de St y VEs. Esta información se evalúa en el contexto del modelo aceptado actualmente para el desarrollo de la separación de fases en sistemas similares al que aquí se estudia.*

V.1. Marco teórico

Cuando un haz de luz atraviesa un medio heterogéneo con índice de refracción no uniforme, la luz es dispersada en diferentes ángulos. Este fenómeno depende de las características propias del sistema; por ejemplo, para una suspensión de partículas dependerá del tamaño de las partículas, de su concentración, y de la diferencia de índices de refracción entre las partículas y el medio en el cual están suspendidas.

Existen diferentes condiciones de dispersión de luz. En suspensiones muy diluidas la luz dispersada por cada partícula no interfiere con la luz dispersada por las otras partículas del sistema. En estas condiciones, el patrón de dispersión de luz en el detector es el característico de una partícula individual, multiplicado en intensidad por el número total de partículas que componen el sistema. Esta condición se denomina dispersión simple e independiente, y para un sistema de partículas esféricas se puede describir analíticamente mediante la teoría de Mie (Glatter et al, 1988; van de Hulst, 1981; Kerker, 1969).

Cuando la concentración de partículas es más elevada, las condiciones de dispersión simple e independiente pueden dejar de ser válidas, debido a efectos de interacción entre las partículas que afectan el patrón de dispersión de luz. Cuando la luz dispersada por una partícula incide y a su vez es redispersada por otras partículas del sistema se da la condición de dispersión múltiple. Si bien existen modelos matemáticos complejos que permiten interpretar el comportamiento de sistemas de partículas en condiciones de dispersión múltiple (Bertram, 1996; Hobbie et al, 1996; Schnablegger et al, 1995) este régimen produce el aplanamiento del patrón de dispersión en el detector y en general limita la información que se puede obtener del espectro. Cuando la luz dispersada por diferentes partículas del sistema interfiere en el detector, se produce un patrón de dispersión que es característico de la correlación espacial de las partículas en el medio. Esta condición se denomina dispersión dependiente.

Si las partículas son pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente, la dispersión múltiple se puede despreciar hasta concentraciones relativamente altas y se puede utilizar la teoría de Rayleigh-Debye-Gans (RDG), la cual incluye la dispersión dependiente, para el análisis del sistema. Los sistemas de partículas con tamaños del orden del micrón no pueden ser analizados mediante el modelo de RDG, a menos que el índice de refracción de las partículas sea muy cercano al del medio en el cual están suspendidas. Esta condición se denomina “bajo contraste”. Si esto ocurre, la dispersión múltiple se hace importante sólo a concentraciones más

altas que la necesaria para la condición de dispersión dependiente. De este modo, la dispersión a concentraciones moderadas también puede ser analizada mediante la teoría de RDG (Hobbie et al, 1996). En general, esta teoría se puede utilizar cuando $2\alpha(m-1) \ll 1$. Donde el parámetro de tamaño α está definido como $\frac{\pi D n_m}{\lambda_0}$; λ_0 es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío; D es el diámetro de las partículas; y $m = \frac{n_p}{n_m}$ es la relación entre el índice de refracción de las partículas, n_p , y el índice de refracción del medio donde están suspendidas, n_m .

Si bien muchos de los procesos de separación de fases que ocurren en sistemas poliméricos tienen lugar a elevada concentración de partículas, generalmente las fases que se separan en estos sistemas tienen bajo contraste, y la dispersión múltiple sólo juega un rol importante a concentraciones muy elevadas. Por lo tanto, el modelo de RDG resulta apropiado para el análisis de la dispersión producida durante la separación de fases en sistemas macromoleculares.

En el contexto de la teoría de RDG, la luz dispersada por una colección de N partículas esféricas, luego de realizar la corrección por la polarización de la luz incidente, se expresa mediante la siguiente ecuación

$$I_d(\theta, \phi) \sim \left| \sum_{i=1}^N F_i(q) e^{-j\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (\text{V.1})$$

donde $F_i(q)$ es el factor de forma de la esfera i de radio R_i , y se expresa como;

$$F_i(q) = \frac{1}{q} [n_p - n_m] \int_0^{R_i} r \text{sen}(qr) dr = \frac{[n_p - n_m]}{q^3} (\text{sen}qR_i - qR_i \text{cos}qR_i) \quad (\text{V.2})$$

En las ecuaciones anteriores $\mathbf{q} = \mathbf{q}_f - \mathbf{q}_0$, donde \mathbf{q}_f y \mathbf{q}_0 son vectores de magnitud $2\pi n_m/\lambda_0$, en las siguientes direcciones: desde el centro de cada partícula al detector, el primero; y en la dirección de la luz incidente, el segundo. q es la magnitud de \mathbf{q} :

$$\left(|\mathbf{q}| = \frac{4\pi n_m}{\lambda_0} \text{sen} \frac{\theta}{2} \right), \quad (\text{V.3})$$

ϕ es el ángulo azimutal, y \mathbf{r}_i es el vector posición del centro de la partícula i .

Si las partículas son todas del mismo tamaño, $R_i = R$ para $i = 1, \dots, N$; y entonces la luz dispersada está dada por

$$I_d(\theta, \phi) \sim P(q)S(q) \quad (\text{V.4})$$

donde $P(q) = [F(q)]^2$ es el llamado factor de forma. El factor de estructura, $S(q)$, está dado por la siguiente expresión,

$$S(q) \sim \left| \sum_{i=1}^N e^{-j\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (\text{V.5})$$

El factor de estructura se puede evaluar utilizando la forma cerrada de la solución de la ecuación de Percus-Yevick (Tsang et al, 2001),

$$S(q) = \frac{1}{1 - N_p (2\pi)^3 C(q)} \quad (\text{V.6})$$

El denominador se calcula a partir de la siguiente expresión,

$$N_p (2\pi)^3 C(q) = 24p \left\{ \frac{(\alpha + \beta + \delta)}{u^2} \cos u - \frac{(\alpha + 2\beta + 4\delta)}{u^3} \text{sen } u \right. \\ \left. - \frac{2(\beta + 6\delta)}{u^4} \cos u + \frac{2\beta}{u^4} + \frac{24\delta}{u^5} \text{sen } u + \frac{24\delta}{u^6} (\cos u - 1) \right\} \quad (\text{V.7})$$

donde,

$$u = 2qR \quad \alpha = \frac{(1+2p)^2}{(1-p)^4} \quad \beta = -6p \frac{\left(1 + \frac{p}{2}\right)^2}{(1-p)^4} \quad \delta = \frac{p(1+2p)^2}{2(1-p)^4}$$

N_p es el número de partículas por unidad de volumen, y $p = N_p \frac{4}{3} \pi R^3$ es la fracción en volumen de partículas en el sistema.

Cuando el sistema de partículas es polidisperso se debe trabajar con factores de estructura parciales. Sin embargo la utilización de estos factores hace al problema demasiado complejo computacionalmente como para ser analizado mediante la aplicación del criterio de mínimos cuadrados. Por esta razón, se han propuesto diversas aproximaciones para evitar el uso de factores de estructura parciales. Una de ellas, llamada aproximación monodispersa local (Bertram, 1994; Pedersen, 1994), considera que las partículas de diferente tamaño no interactúan mutuamente, por lo que la intensidad total dispersada por el sistema es la suma de las intensidades dispersadas por cada grupo de igual tamaño. Entonces, dada una distribución de tamaños de partículas en número $f(R)$,

$$I_d(q) \sim \int_0^{\infty} f(R) S(q, R) F^2(q, R) dR \quad (V.8)$$

Pedersen (1996) demostró que esta aproximación conduce a muy buenos resultados en la estimación del radio medio de las partículas y de la distribución de tamaños, mientras que los valores obtenidos para el parámetro p (fracción en volumen de las partículas en el sistema) pueden presentar una desviación significativa.

Para estimar los parámetros de la ecuación (V.8) se debe incluir un factor de proporcionalidad, el cual depende de los parámetros a ser estimados, y por lo tanto varía con el tiempo. Este factor está dado por la siguiente expresión,

$$K = K_C \frac{\Delta n^2 p}{\int_0^{\infty} \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) dR} \quad (V.9)$$

donde Δn es la diferencia entre los índices de refracción de las partículas y del medio donde están suspendidas; y K_C es un parámetro instrumental invariante en el tiempo, generalmente desconocido. En la ecuación (V.8) $F^2(q, R)$ ahora debe ser remplazado por $F^2(q, R)/\Delta n^2$.

Durante el desarrollo del cálculo, K se considera un parámetro fijo para cada espectro adquirido. Para poder aplicar las ecuaciones (V.8) y (V.9), se propuso una distribución de

tamaños log-normal para las partículas, la cual se expresa en función de dos parámetros, R_0 y s , de la siguiente manera:

$$f(R) = \frac{(s/\pi)^{1/2}}{R} \exp\left\{-s[\log(R/R_0)]^2\right\} \quad (\text{V.10})$$

Es necesario aclarar que la distribución en la ecuación (V.10) no está en la forma normalizada.

El valor medio y la desviación estándar de la distribución están dados por $\bar{R} = R_0 \exp\left(\frac{1}{4s}\right)$ y

$\sigma = R_0^2 \exp\left(\frac{3}{4s}\right) \sinh\left(\frac{1}{4s}\right)$, respectivamente.

A partir de las ecuaciones (V.8) y (V.9) se aplica el criterio de mínimos cuadrados a cada espectro de dispersión de luz registrado y se estima el valor de los parámetros K , p , R_0 , y s ; donde p define la fracción en volumen de partículas en el sistema, y R_0 y s su distribución de tamaños, el radio medio y la desviación estándar.

V.2. Parte experimental

Se utilizó un equipo de dispersión de luz con configuración de Fraunhofer, construido en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata. En la Figura V.1 se muestra una representación esquemática del equipo.

La técnica básicamente consiste en hacer pasar un haz de luz láser sobre la muestra y coleccionar la luz dispersada mediante un arreglo lineal de fotodiodos. La señal de respuesta de cada fotodiodo en el detector, que es directamente proporcional a la intensidad de luz que recibe, es enviada a una computadora personal. De este modo se registra la luz dispersada por la muestra a distintos ángulos (espectros de dispersión), a distintos tiempos durante el transcurso de la reacción de copolimerización.

La fuente de luz consiste en un láser HeNe de 17 mW con polarización aleatoria, que emite luz de longitud de onda $\lambda=633$ nm. La muestra se coloca entre dos ventanas de vidrio separadas por un anillo espaciador de espesor calibrado. Este ensamble se ubica dentro un bloque calefactor de aluminio, con un sistema de calentamiento eléctrico controlado. La luz dispersada por la muestra es coleccionada por 14 arreglos lineales de fotodiodos de silicio monolítico catódicos, con 16 elementos cada uno; fabricados por Photonics Detectors Inc. Los elementos, de 25,20 mm de

longitud cada uno, están localizados uno seguido al otro con un pequeño espaciado entre ellos de 0,25 mm. El área activa de cada elemento es 2,31 mm². Cada fotodiodo opera con una fuente de corriente controlada linealmente por la intensidad de la luz. El flujo de corriente de cada fotodiodo circula a través de una resistencia generando un voltaje proporcional a la luz incidente. Las señales son enviadas a un microprocesador que conecta al equipo con una computadora personal. Esta conexión impone un tiempo de muestreo mínimo de 1 segundo, aunque el tiempo necesario para coleccionar todo el espectro es mucho menor.

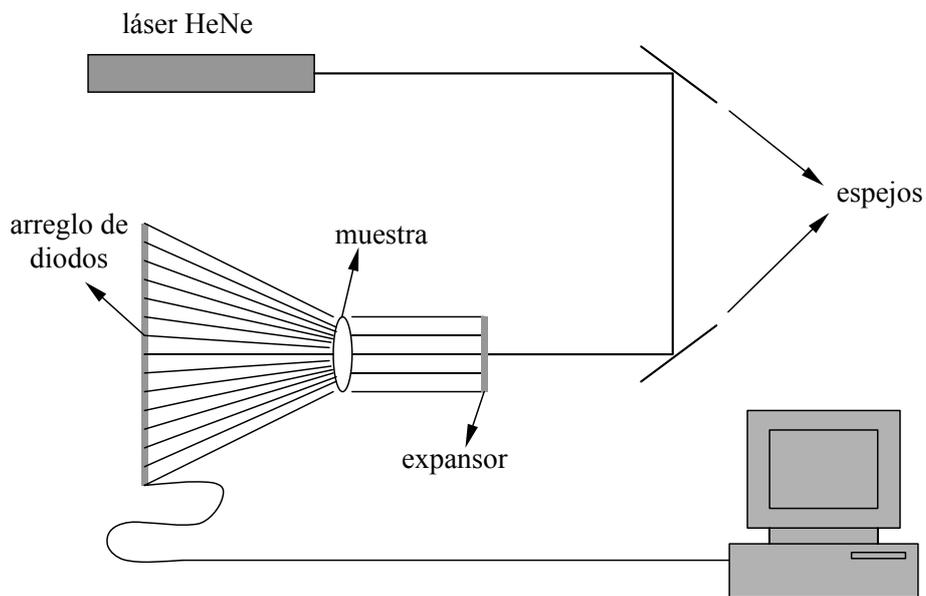


Figura V.1. Representación esquemática del equipo de dispersión de luz.

Con este equipo se investigó la evolución de los patrones de dispersión de luz producidos durante la copolimerización de los monómeros VEs y St, con PMMA(41k) como modificador. Se utilizó la concentración típica que industrialmente se utiliza con estos comonómeros, St:VEs = 45:55% p/p, con distintos agregados de PMMA. El espesor de muestra utilizado fue 2,4 mm. En todos los casos, la temperatura de curado seleccionada fue 80 °C, y se utilizó 2% p/p de peróxido de benzoílo como iniciador de la reacción.

V.3. Resultados y discusión

V.3.1. Perfiles de dispersión de luz experimentales

Se estudió la evolución del perfil de dispersión de luz durante la reacción de copolimerización de St y VEs, con PMMA(41k) como modificador. La evolución morfológica de cada uno de los sistemas fue investigada mediante la adquisición de un espectro de dispersión por segundo. La mezcla St:VEs sin agregado de PMMA no produjo dispersión de luz apreciable durante todo el transcurso de la reacción de curado. Sin embargo, las mezclas conteniendo PMMA presentaron cambios en el patrón de dispersión durante el transcurso de la reacción de copolimerización.

En la Figura V.2 se representa la intensidad de luz dispersada a distintos valores de q (magnitud del vector de onda) en función del tiempo de reacción, para el sistema modificado con 5% de PMMA. Los valores de q se calcularon a partir de la ecuación (V.3), utilizando para el índice de refracción del medio un valor estimado (a partir de una regla de mezclas) en 1,54 y la longitud de onda del láser HeNe ($0,633 \mu\text{m}$). En cada uno de los registros se pueden distinguir dos regiones diferentes; la primera abarca desde el comienzo de la reacción hasta aproximadamente 1500 segundos, e indica poco cambio de la morfología de la muestra en términos de la longitud de onda de la luz utilizada. En la segunda región, que cubre hasta el final del ensayo, la luz dispersada aumenta a velocidad decreciente sugiriendo cambios en la morfología de la muestra.

En la Figura V.3 se muestran los espectros de dispersión de luz obtenidos en 5 instantes diferentes de la reacción anterior (5% de PMMA). Estos tiempos están comprendidos en el intervalo entre 17 y 60 minutos de reacción. Como se puede observar, los espectros de dispersión de luz crecen en intensidad durante el tiempo, y desarrollan un máximo aproximadamente a $q = 4 \mu\text{m}^{-1}$ el cual se hace más definido a tiempos mayores. Diferentes autores (Eliçabe et al, 1997, 1998; Kyu, 1996) publicaron resultados similares para sistemas epoxi-amina modificados con elastómeros, que experimentan separación de fases inducida por la polimerización del sistema epoxi-amina.

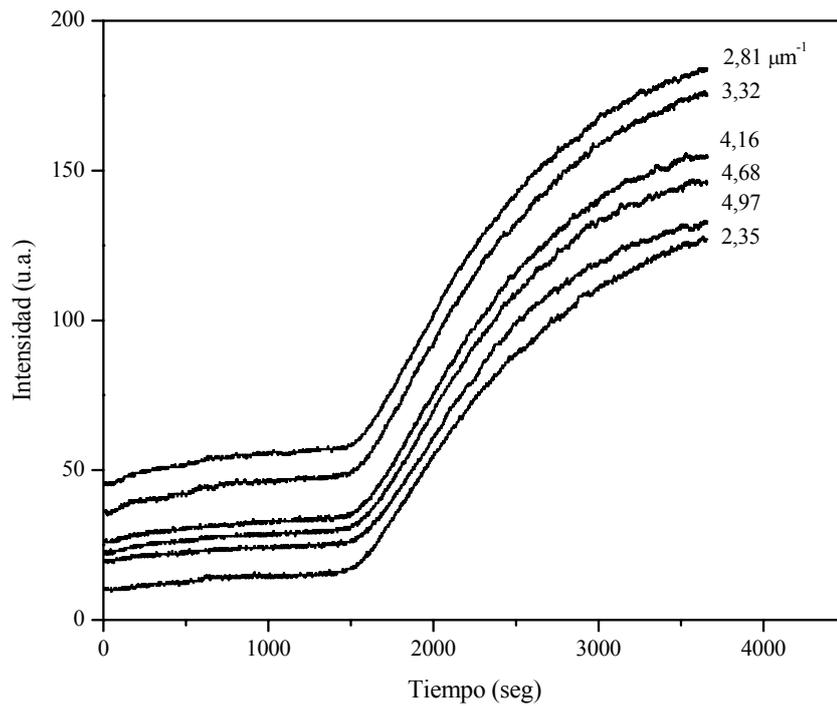


Figura V.2. Evolución de la luz dispersada durante la reacción de copolimerización de St:VEs=45:55, con 5% de PMMA(41k) como modificador, a diferentes valores de q (indicados para cada curva).

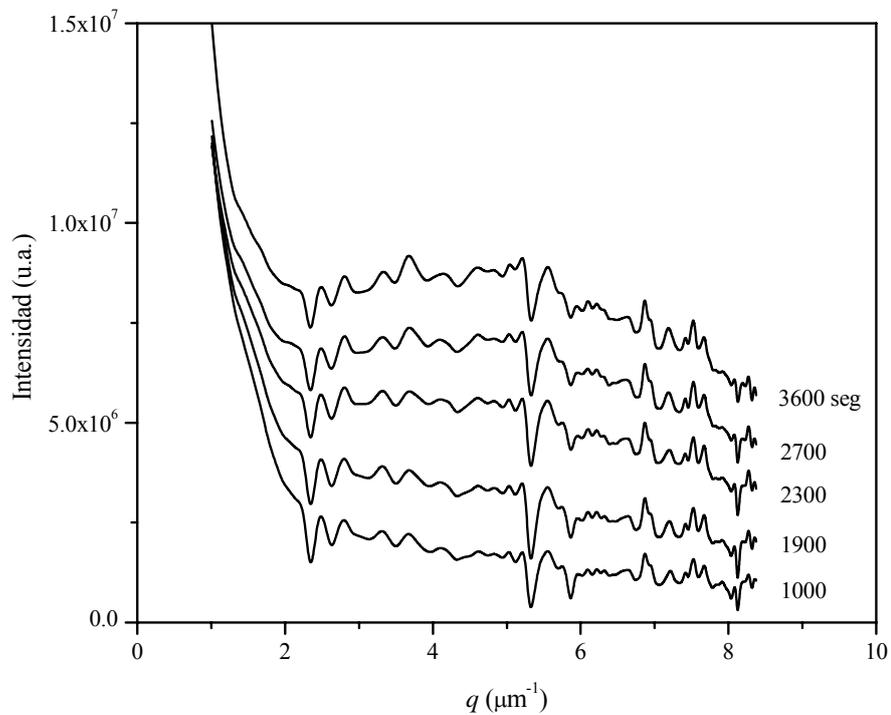


Figura V.3. Espectros de dispersión de luz obtenidos durante la copolimerización de St:VEs=45:55, con 5% de PMMA(41k), en 5 instantes diferentes de la reacción de curado

Los espectros adquiridos presentan un comportamiento ruidoso que no se atribuye a ruido aleatorio, sino a un fenómeno denominado “speckle” que está asociado a las dimensiones finitas de la muestra, a la poca movilidad de los dominios, y a las características del arreglo de fotodiodos. Si bien con la configuración experimental utilizada este fenómeno no se puede eliminar completamente, se puede reducir incluyendo un expansor de haz que permite aumentar el área de la luz incidente, y utilizando muestras relativamente gruesas de modo de abarcar un gran número de dominios. Esto permite reducir los efectos de borde responsables del “speckle”.

En la Figura V.4 se muestra la intensidad de luz dispersada a distintos valores de q en función del tiempo de reacción, para el sistema modificado con 10% de PMMA. Se puede observar, al igual que para el sistema con 5% de modificador (Figura V.2), un primer período que comprende desde el comienzo de la reacción hasta aproximadamente 1400 segundos, e indica poco cambio de la morfología de la muestra en términos de la longitud de onda de la luz utilizada. A partir de este tiempo, se observa que la luz dispersada aumenta a mayor velocidad y hasta mayores valores de intensidad que en la muestra con 5% de PMMA. Estas diferencias pueden ser interpretadas en función de dos efectos; por un lado, el agregado de mayor cantidad de modificador debe favorecer el proceso de separación de fases, ya que se incorpora en el sistema justamente para inducir este proceso durante la reacción; y por otro lado, la incorporación de PMMA aumenta el contraste óptico entre las fases cuando éstas se segregan, lo cual justifica los mayores valores de intensidad alcanzados.

En la Figura V.5 se muestran los espectros de dispersión de luz obtenidos en 7 instantes diferentes de la reacción de curado, para el sistema con 10% de PMMA. Estos tiempos están comprendidos en el intervalo entre 17 y 35 minutos de reacción. Como se puede observar, los espectros de dispersión de luz crecen en intensidad durante el tiempo y desarrollan un máximo de interferencia a aproximadamente $q = 3,5 \mu\text{m}^{-1}$, el cual se hace más definido a tiempos mayores.

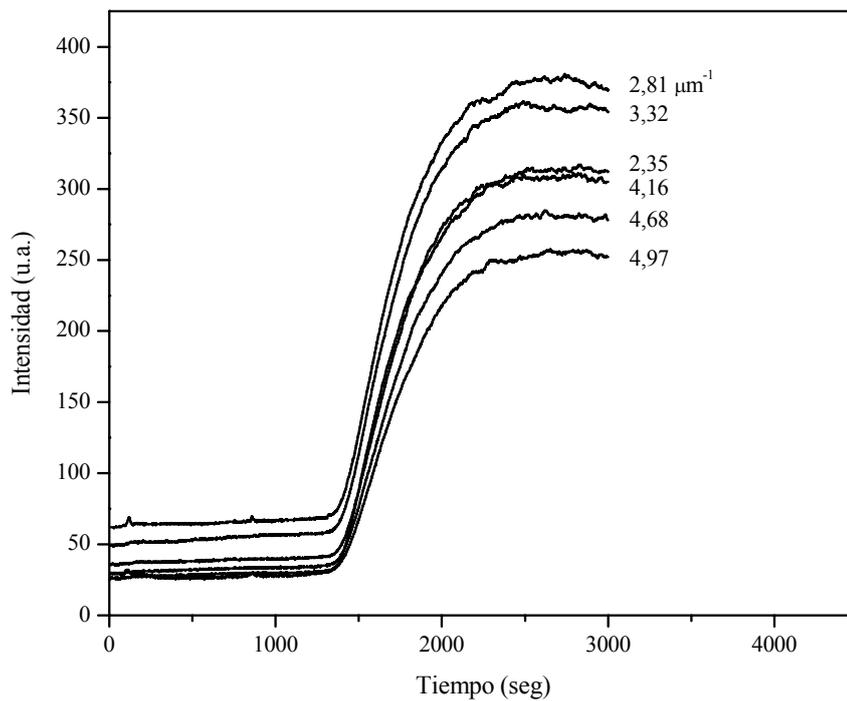


Figura V.4. Evolución de la luz dispersada durante la reacción de copolimerización de St:VEs=45:55, con 10% de PMMA(41k) como modificador, a diferentes valores de q (indicados para cada curva).

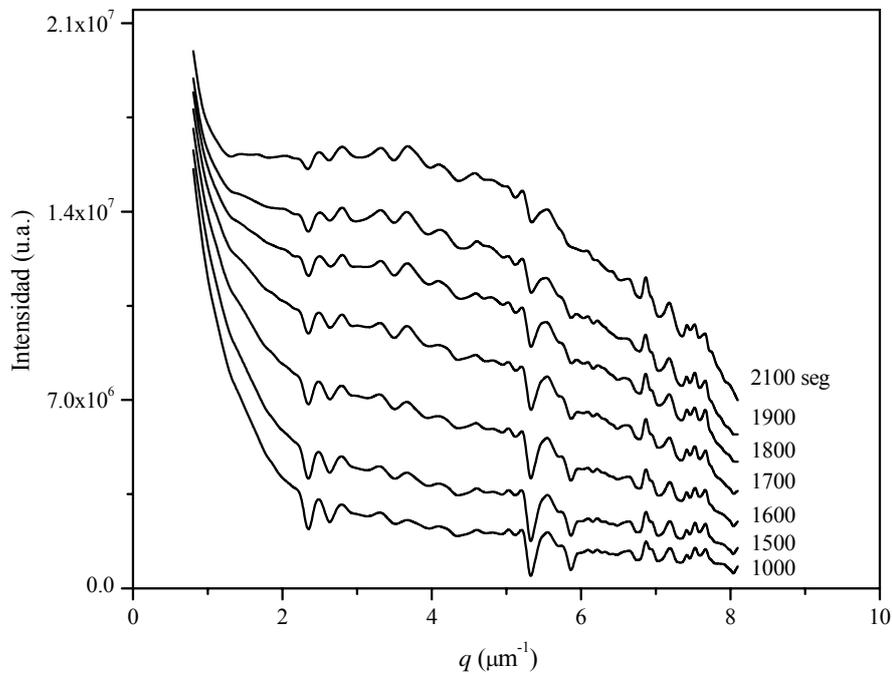


Figura V.5. Espectros de dispersión de luz obtenidos durante la copolimerización de St:VEs=45:55, con 10% de PMMA(41k), en 7 instantes diferentes de la reacción de curado.

Los espectros de dispersión de luz mostrados en las Figuras V.2-V.5 contienen información respecto de la evolución morfológica del sistema, en términos del contraste óptico entre las fases. Para obtener esta información es necesario proponer un modelo teórico y aceptar sus hipótesis implícitas, las cuales pueden ser argumentadas mediante el conocimiento previo del sistema. En este contexto, la información morfológica se obtiene a partir del ajuste de los parámetros del modelo a los patrones de dispersión de luz experimentales.

V.3.2. Modelado de los perfiles de dispersión de luz

A partir de estudios previos publicados en la bibliografía sobre sistemas similares (Brill et al, 2000; Guo et al, 2005; Hsieh et al, 1999; Hsu et al, 1993; Liu et al, 2002; Rey et al, 2000, 2002) se acepta que: i) inicialmente el sistema está formado por una mezcla homogénea de los comonomeros (St y VEs) y el modificador; ii) a bajas conversiones de la reacción se forman nanogeles debido a la reacción de los grupos radicales ubicados en los extremos de las cadenas principales, con los dobles enlaces localizados en las cadenas pendientes, dando lugar a la formación de numerosos ciclos intramoleculares; iii) los dobles enlaces pendientes periféricos de los nanogeles intervienen en reacciones interpartículas, para formar agregados nodulares del orden del micrón denominados microgeles, que se pueden observar mediante microscopía electrónica; iv) cuando la reacción procede, los nódulos se tocan unos a otros y forman la fase principal rica en el copolímero St-co-VE; v) el modificador PMMA que ha sido expulsado hacia el exterior de estos nódulos durante la reacción (debido a la incompatibilidad con el copolímero formado), queda finalmente confinado en los intersticios entre los agregados nodulares.

Considerando que los espectros de las Figuras V.2-V.5 corresponden a luz dispersada por los nódulos de copolímero que crecen en tamaño y fracción volumétrica, durante el transcurso de la copolimerización, el modelo propuesto puede representar la luz dispersada por los nódulos inmersos en el medio de reacción, asumiendo la consideración implícita de que los dominios formados son esféricos. De este modo, a partir de las ecuaciones (V.8) y (V.9) se aplica el criterio de mínimos cuadrados a cada espectro de dispersión de luz registrado y se estima el valor de los parámetros K , p , R_0 , y s ; donde p define la fracción en volumen de partículas en el sistema, y R_0 y s su distribución de tamaños. A su vez, cada juego de parámetros estimados genera una curva de ajuste de los datos experimentales.

En la Figura V.6 se muestra el ajuste obtenido para los espectros presentados en la Figura V.3 correspondientes al sistema modificado con 5% de PMMA. Se puede observar un ajuste excelente de cada uno de los espectros para valores de q mayores a 2,5. La intensidad de luz registrada por los fotodiodos ubicados a valores de q menores a 2 está fuertemente afectada por: la luz transmitida, los efectos de reflexiones múltiples dentro del equipo, y la luz dispersada por impurezas de gran tamaño en la muestra (Pedersen, 1994).

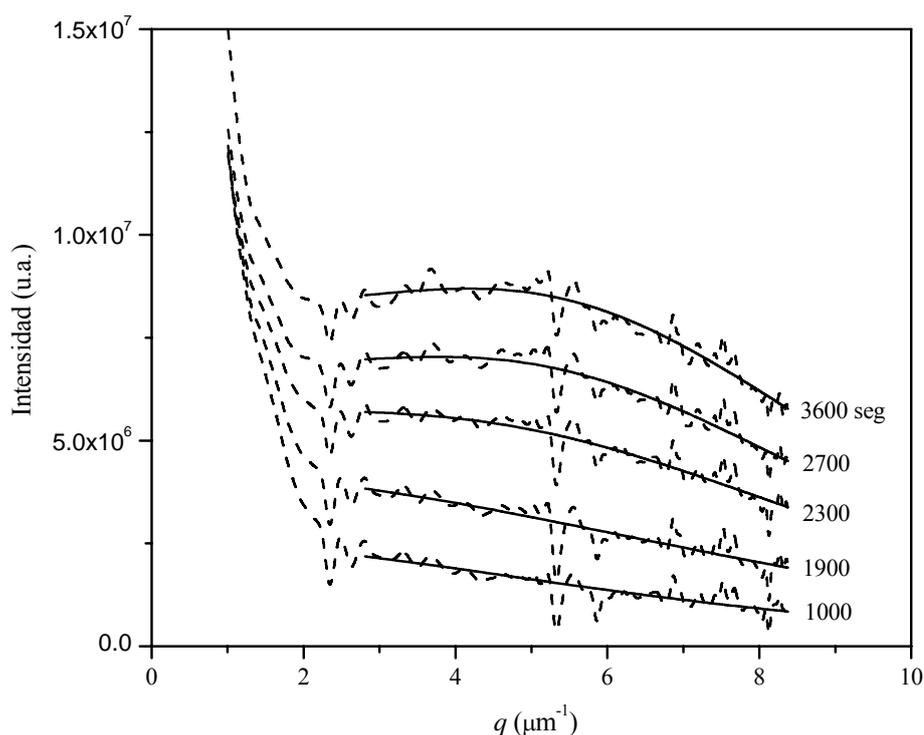


Figura V.6. Espectros de dispersión de luz para la muestra con 5% de PMMA. Las líneas de trazos corresponden a los registros experimentales, y las líneas llenas al ajuste del modelo. Se muestran los espectros a los mismos tiempos que en la Figura V.3.

A continuación se representan los parámetros del modelo en función del tiempo, para el período de evolución de los espectros de dispersión de luz durante la reacción. En la Figura V.7 se muestra la estimación de: (a) la distribución (normalizada) de tamaños de partículas, (b) el radio medio de las mismas, y (c) la fracción en volumen de partículas en el sistema.

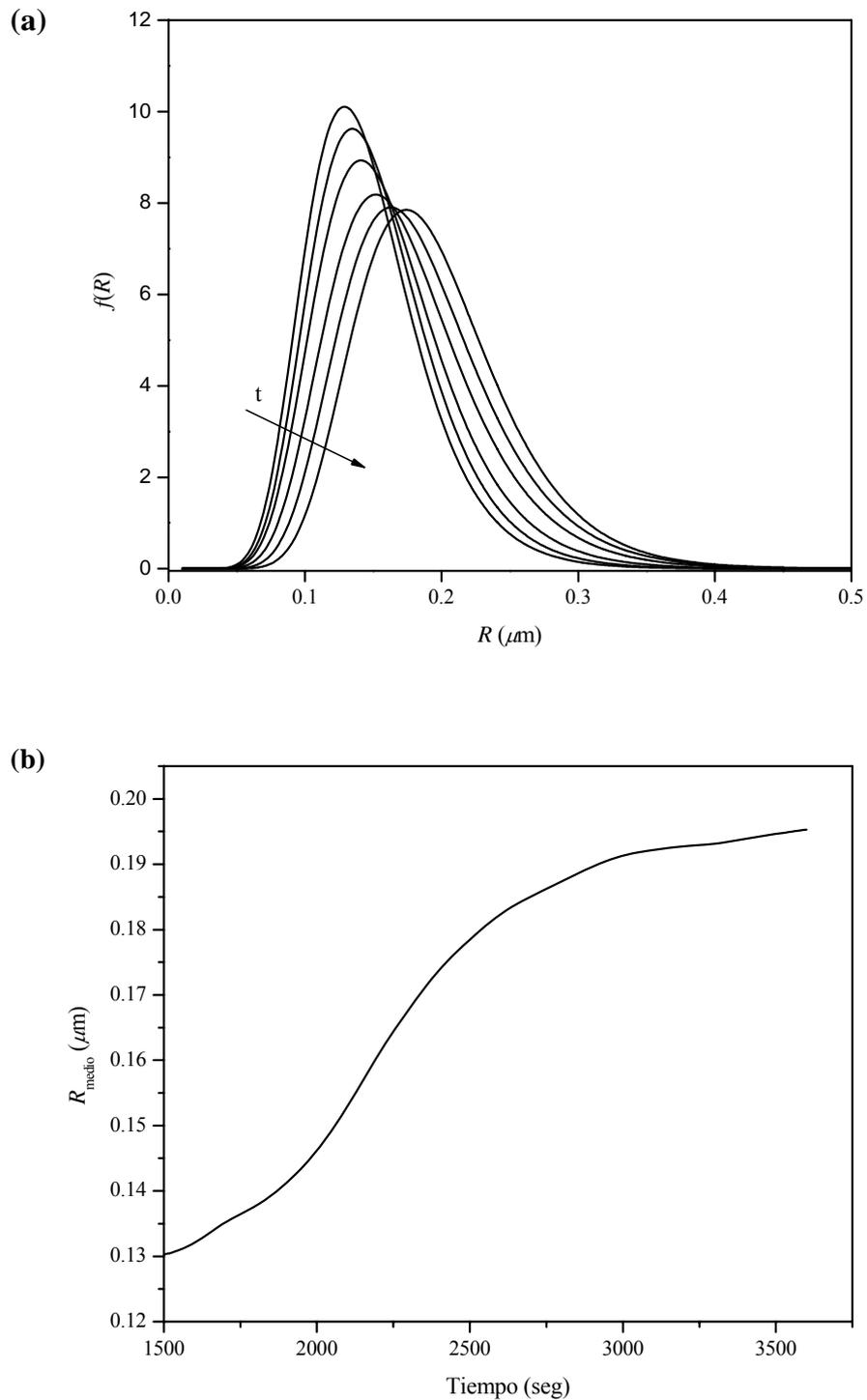


Figura V.7. Evolución de los parámetros del modelo para el sistema modificado con 5% de PMMA. (a) Distribución (normalizada) de radios de partículas a los siguientes tiempos: 2000, 2100, 2200, 2400, 2700, y 3600 seg. (b) Radio medio de las partículas. (c) Fracción en volumen de partículas en el sistema.

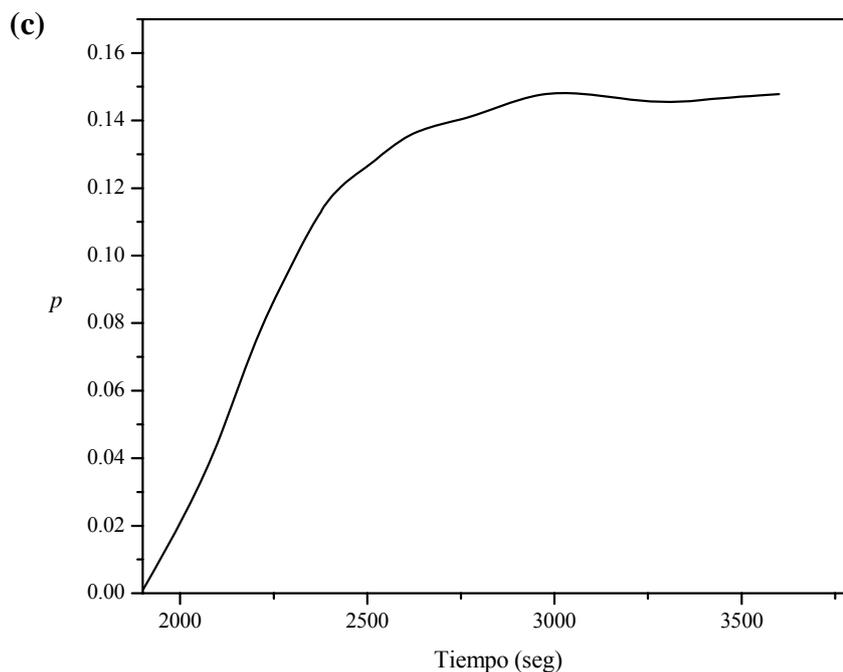


Figura V.7. Continuación de la página anterior.

En la Figura V.7.(a) se observa que la distribución de radios de partículas se ensancha y se desplaza hacia mayores valores a medida que evoluciona la morfología. Esto estaría asociado al crecimiento de los nódulos de copolímero durante el transcurso de la reacción, debido a la incorporación de monómeros en su superficie y a efectos de agregación de diferentes microgeles. Se puede observar, que la distribución de radios para el último tiempo analizado (3600 seg) está comprendido entre 0,05 y 0,4 μm . En la Figura V.7.(b) se muestra la evolución del radio medio de los dominios, el cual aumenta en el tiempo y alcanza un valor máximo entre 0,19 y 0,20 μm . Estos valores obtenidos coinciden con el tamaño último de los microgeles reportado por diferentes autores (Brill et al, 2000; Rey et al, 2000). En el capítulo VI se demostrará mediante microscopía de fuerza atómica que el diámetro final de los nódulos, para este sistema St:VEs utilizado, está comprendido dentro de los valores estimados por la distribución de tamaños. Esto soporta fuertemente los resultados obtenidos.

En la Figura V.7.(c) se muestra la evolución de la fracción volumétrica de partículas en el sistema. Se puede observar que este parámetro crece durante el transcurso de la reacción, hasta alcanzar un valor máximo igual a 0,15. Este resultado difiere de lo esperado si se tiene en cuenta que la fase particulada consiste en copolímero St-VEs, el cual conforma la fase mayoritaria al final de la reacción. Esta diferencia puede ser justificada en función de los resultados obtenidos

por otros autores mediante el uso de la aproximación monodispersa local aplicada en esta Tesis. Pedersen (1994) obtuvo muy buenos resultados en la estimación de la distribución de tamaños y del radio medio de las partículas, utilizando la aproximación en sistemas coloidales modelo; mientras que obtuvo diferencias significativas en la estimación de la fracción volumétrica. El autor considera al parámetro p como un parámetro “aparente”. Por su parte, Soulé (2006) obtuvo resultados similares durante el estudio de un sistema polimérico modelo que conduce a una morfología de partículas esféricas claramente definidas, dispersas en una fase continua.

En la Figura V.8 se muestra el ajuste obtenido para los espectros presentados en la Figura V.5 correspondientes al sistema modificado con 10% de PMMA. Se puede observar un ajuste excelente de cada uno de los espectros para valores de q mayores a 2,5.

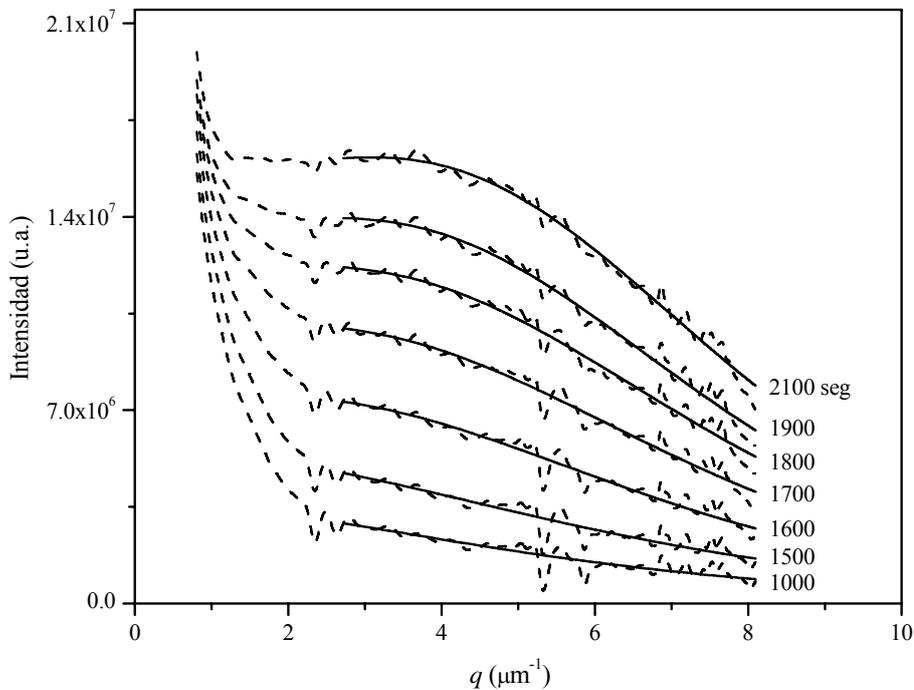


Figura V.8. Espectros de dispersión de luz para la muestra con 10% de PMMA. Las líneas de trazos corresponden a los registros experimentales, y las líneas llenas al ajuste del modelo. Se muestran los espectros a los mismos tiempos que en la Figura V.5.

A continuación se representan los parámetros del modelo que permiten ajustar los registros experimentales. En la Figura V.9 se muestra la estimación de: (a) la distribución (normalizada) de tamaños de partículas, (b) el radio medio de las mismas, y (c) la fracción en volumen de partículas en el sistema.

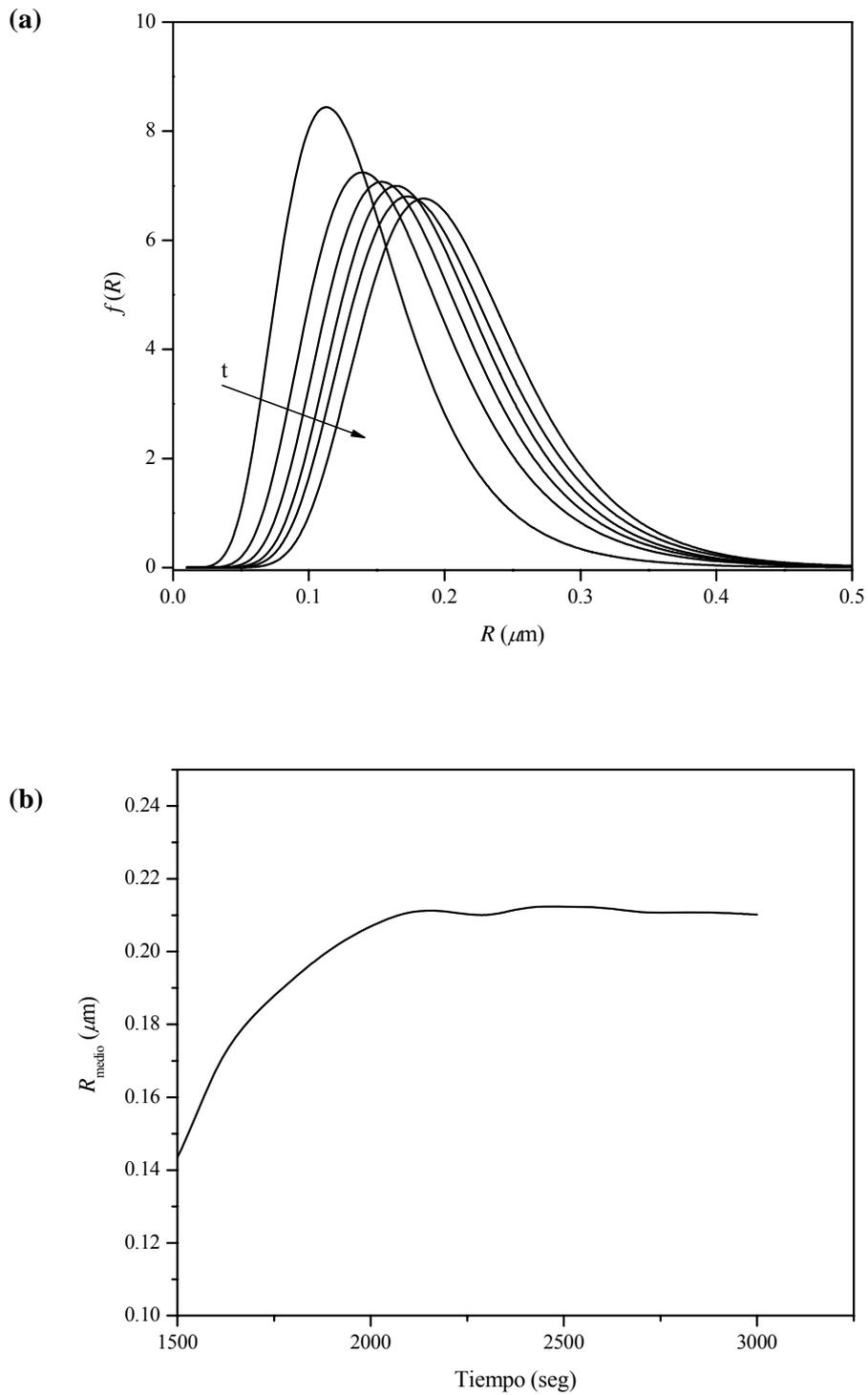


Figura V.9. Evolución de los parámetros del modelo para el sistema modificado con 10% de PMMA. (a) Distribución (normalizada) de radios de partículas a los siguientes tiempos: 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, y 2100 seg. (b) Radio medio de las partículas. (c) Fracción volumétrica de partículas en el sistema.

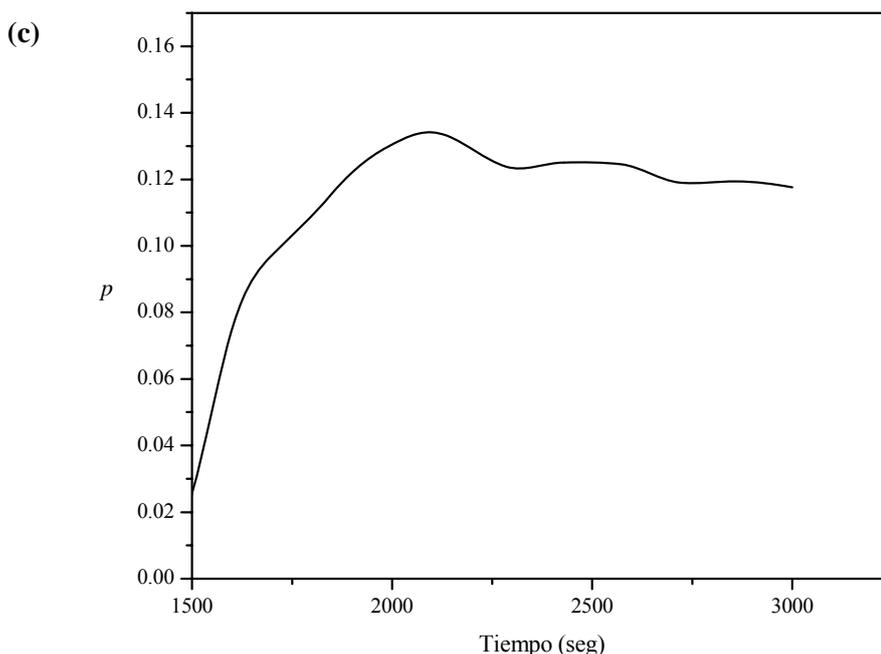


Figura V.9. Continuación de la página anterior.

En la Figura V.9.(a) se observa que durante el transcurso de la reacción la distribución de tamaños se ensancha, indicando un aumento en la polidispersidad de las partículas, y se desplaza hacia mayores valores de radio. Del mismo modo que para el sistema con 5% de PMMA, este efecto estaría indicando el crecimiento de los nódulos de copolímero por incorporación de monómeros en su superficie y por efectos de agregación de diferentes nódulos. Se puede observar que las distribuciones abarcan valores de radio similares a los obtenidos en el sistema con 5% de PMMA. Como se mencionó anteriormente, en el capítulo VI se demostrará mediante microscopía de fuerza atómica que el diámetro final de los nódulos de copolímero está comprendido dentro de los valores estimados por las distribuciones obtenidas.

En la Figura V.9.(b) se observa que el radio medio de las partículas aumenta a mayor velocidad y alcanza un valor final ligeramente mayor ($0,21 \mu\text{m}$) que en el sistema con 5% de PMMA (Figura V.7.(b)). Esto puede estar asociado a que el mayor contenido de PMMA en el sistema incrementa la incompatibilidad termodinámica de los nódulos de copolímero con la mezcla de monómeros y modificador, lo que aumenta la segregación de nódulos a la fase dispersa y favorece el efecto de agregación de los mismos.

En la Figura V.9.(c) se observa que el parámetro p crece durante el transcurso de la reacción, pero del mismo modo que en el sistema con 5% de PMMA, alcanza un valor máximo inferior al

esperado, si se tiene en cuenta que la fase particulada constituye la fase mayoritaria al final de la reacción.

A pesar de las diferencias obtenidas en la estimación del parámetro p , el modelo propuesto permite interpretar la evolución de la morfología del sistema durante el proceso de separación de fases, como un arreglo de partículas de copolímero que crecen en número y tamaños desde una fase constituida por los comonomeros y el aditivo modificador. Estos resultados están fuertemente soportados por: i) el conocimiento previo de sistemas similares, ii) el excelente ajuste de los datos experimentales, y iii) la consistencia de la distribución de tamaños de partículas y del radio medio, estimados durante la evolución del sistema.

V.4. Conclusiones

La evolución de la morfología durante el proceso de separación de fases inducido por la copolimerización de St y VEs, con PMMA como modificador, se puede estudiar mediante un equipo de dispersión de luz láser con configuración de Fraunhofer.

Los espectros de dispersión de luz crecen en intensidad durante el tiempo de reacción y desarrollan un máximo de interferencia a valores de ángulo distinto de cero, el cual se hace más definido a tiempos mayores. Este máximo está asociado a la evolución morfológica del sistema durante el transcurso de la separación de fases.

Los resultados experimentales pueden ser modelados mediante la teoría de Rayleigh-Debye-Gans para una colección de partículas esféricas, utilizando la forma cerrada de la solución de la ecuación de Percus-Yevick para el factor de estructura, y considerando la aproximación monodispersa local para contemplar la polidispersidad de las partículas.

El sistema puede ser interpretado como un arreglo de partículas de copolímero que crecen en número y tamaño, desde una fase constituida por los comonomeros y el aditivo modificador. Estos resultados están soportados por: i) el conocimiento previo de sistemas similares, ii) el excelente ajuste de los datos experimentales, y iii) la consistencia de la distribución de tamaños de partículas y del radio medio, estimados durante la evolución del sistema.

El parámetro p , que estima la fracción en volumen de la fase particulada, presenta diferencias importantes respecto de los valores esperados.

V.5. Referencias

- Bertram, W.K. *J Appl Cryst* 1996, 29, 682.
- Brill, R.P.; Palmese, G.R. *J Appl Polym Sci* 2000, 76, 1572.
- Eliçabe, G.E.; Larrondo, H.A.; Williams, R.J.J. *Macromolecules* 1997, 30, 6550.
- Eliçabe, G.E.; Larrondo, H.A.; Williams, R.J.J. *Macromolecules* 1998, 31, 8173.
- Glatter, O.; Hofer, M. *J Colloid and Interface Science* 1988, 122, 496.
- Guo, Z.; Sautereau, H.; Kranbuehl, D.E. *Macromolecules* 2005, 38, 7992.
- Hobbie, E.K.; Sung, L. *Am J Phys* 1996, 64, 1298.
- Hsieh, Y.N.; Yu, T.L. *J Appl Polym Sci* 1999, 73, 2413.
- Hsu, C.P.; Lee, L.J. *Polymer* 1993, 34, 4496.
- Kerker, M. *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*. Academic Press: New York, 1969.
- Kyu, T. Characterization of Polymer Phase Transition. En *Comprehensive Polymer Science*, 2nd Supplement; Aggarwal, S.L.; Russo, S. Eds.; Elsevier: London, 1996.
- Liu, C.H.; Yu, T.L.; Chen, C.C. *Polym Eng Sci* 2002, 42, 567.
- Pedersen, J.S. *J Appl Cryst* 1994, 27, 595.
- Rey, L.; Galy, J.; Sautereau, H. *Macromolecules* 2000, 33, 6780.
- Rey, L.; Duchet, J.; Galy, J.; Sautereau, H.; Vouagner, D.; Carrion, L. *Polymer* 2002, 43, 4375.
- Schnablegger, H.; Glatter, O. *Appl Optics* 1995, 34, 3489.
- Soulé, E.R. Tesis Doctoral: Separación de Fases Inducida por una Polimerización por Radicales Libres; Universidad Nacional de Mar del Plata, 2006.
- Tromp, R.H.; Jones, R.A.L. *Macromolecules* 1996, 29, 8109.
- Tsang, L.; Au Kong, J.; Ding, K.H.; Ao, C.O. *Scattering of Electromagnetic Waves. Numerical Simulations*. John Willey & Sons: New York, 2001.
- Van de Hulst, H.C. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications: New York, 1981.

Capítulo VI

Morfologías Finales

En este capítulo se realiza el estudio de las morfologías finales obtenidas en distintas condiciones de formulación y procesamiento. Se investigan materiales preparados a partir de las resinas vinil-éster de distinto peso molecular, modificadas con distintos PMMA, y curadas en diferentes condiciones de temperaturas. Las morfologías finales se analizan mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM), y microscopía de fuerza atómica (AFM). Para explicar adecuadamente las morfologías observadas en los distintos materiales, se realiza un análisis termodinámico que permite predecir la evolución de las curvas de descomposición espinodal con la conversión. Este tratamiento permite realizar una correlación cualitativa entre las condiciones de separación de fases inducida por la polimerización y las morfologías finales obtenidas. Para el desarrollo de los cálculos se utilizaron las relaciones de reactividad estimadas en el capítulo III y los parámetros de interacción binarios obtenidos en el capítulo IV.

El objetivo de este capítulo es investigar el efecto de las distintas variables que intervienen en la formulación de los materiales y en el proceso de curado, sobre las morfologías finales desarrolladas.

VI.1. Modelo termodinámico

Para una primera descripción del proceso de separación de fases en sistemas reactivos, se considera como hipótesis previa que luego de cada etapa de la reacción de curado el sistema alcanza el equilibrio termodinámico. Esta consideración está fundamentada en que cada paso de reacción sólo produce una perturbación local del equilibrio (Boots et al, 1996). De todos modos, esta suposición es aceptable a bajas conversiones de la reacción de polimerización, donde la movilidad segmental es suficientemente elevada como para que el sistema alcance el estado de equilibrio en las condiciones de reacción.

Utilizaremos un modelo termodinámico basado en los desarrollos de Flory y Rehner (Flory et al, 1943) para el estudio de geles hinchados, y de Dušek (Dušek, 1967) para el estudio de sistemas reactivos que forman redes. Las hipótesis básicas del modelo son las siguientes;

(1) Las contribuciones de mezcla y elástica a la energía libre de Gibbs del sistema (ΔG) son mutuamente independientes,

$$\Delta G = \Delta G^c + \Delta G^r + \Delta G^e \quad (\text{VI.1})$$

donde ΔG^c representa la contribución entrópica configuracional, ΔG^r la contribución entálpica y entrópica de origen energética (o contribución residual), y ΔG^e representa la contribución elástica debida a la tensión experimentada por las cadenas del gel hinchado. Como es habitual en termodinámica, ΔG representa la diferencia entre la energía libre de Gibbs del sistema y la energía libre de Gibbs de los componentes puros.

(2) Las contribuciones ΔG^c y ΔG^r se expresan mediante el modelo de Flory-Huggins. Para reducir la complejidad del tratamiento, consideraremos que todos los componentes del sistema son monodispersos. Entonces, para nuestro sistema de i -componentes

$$\frac{\Delta G^c}{MRT} = \sum_{i=0}^{N_i} \frac{\phi_i}{z_i} \ln \phi_i \quad \text{y} \quad \frac{\Delta G^r}{MRT} = \sum_{i,j} \chi_{ij} \phi_i \phi_j \quad (\text{VI.2})$$

donde:

i representa cada uno de los componentes del sistema: St(0), VE(1), PMMA(2), y copolímero(3);

(i,j) representa los pares: (St-VE), (St-PMMA), (St-Copol), (VE-PMMA), (VE-Copol), y (PMMA-Copol);

ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i ;

z_i representa el volumen molar del componente i relativo al de la celda unidad;

χ_{ij} es el parámetro de interacción binario de los componentes i y j ; y

M representa el número de moles totales de sitios de red en el sistema.

(3) La expresión para la contribución elástica a la energía libre de Gibbs del sistema, considerada a través del modelo de red con Deformación Afín (Dušek, 1984), está dada por la siguiente expresión

$$\frac{\Delta G^e}{MRT} = \nu_e \varepsilon \phi_g \left[\frac{3}{2} (\phi_g^{-2/3} - 1) + \frac{2}{f} \ln \phi_g \right] \quad (\text{VI.3})$$

donde f es la funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento, ϕ_g es la fracción volumétrica del gel en el sistema, y $\nu_e \varepsilon \phi_g$ representa el número de moles de cadenas elásticamente activas por mol de celdas del sistema. ν_e representa el número de cadenas entre puntos de entrecruzamiento de la red por mol de celdas ocupadas por el gel, y el factor ε indica la fracción de estas cadenas que tienen comportamiento elástico, y se introduce porque durante la reacción de copolimerización de monómeros vinilo/divinilo se forman numerosos ciclos o anillos, cuyas cadenas no contribuyen a las propiedades elásticas de la red. Para los sistemas vinilo/divinilo el factor de eficiencia ε puede variar en un rango amplio, que va desde 0,3 hasta 0,9 dependiendo de la concentración del monómero divinílico y de la rigidez de las cadenas poliméricas que forman la red (Dušek, 1984). Para nuestro análisis consideramos $\varepsilon=0,5$ en todos los casos estudiados.

Para la determinación de los puntos de entrecruzamiento que aportan cadenas en la formación del gel, se efectúa la misma consideración que realizaron Boots y col. (Boots et al, 1996) y Dušek (Dušek, 1971), suponiendo que todos los monómeros divinilo que presentan ambas insaturaciones reaccionadas actúan como puntos de entrecruzamiento en el gel. Si la cadena del monómero VE tiene un tamaño comparable al de las cadenas formadas durante la copolimerización con estireno, cada insaturación de la VE actúa como un punto de entrecruzamiento con funcionalidad $f=3$. De este modo, ν_e queda definido mediante la siguiente expresión,

$$\nu_e = \frac{3}{2} \alpha_{VE}^2 f_{2,0} \quad (VI.4)$$

donde α_{VE}^2 representa la probabilidad de que un doble enlace de VE reaccionado pertenezca a una molécula de VE doblemente reaccionada, $f_{2,0}$ es la fracción molar inicial de insaturaciones de VE, y $3/2$ representa el número de cadenas que emerge de cada punto de entrecruzamiento.

Bajo las hipótesis establecidas, la energía libre de Gibbs del sistema homogéneo en el período postgel estará dada por la siguiente expresión,

$$\frac{\Delta G}{MRT} = \sum_{i=0}^{N_i} \frac{\phi_i}{z_i} \ln \phi_i + \sum_{i=0}^{N_i-1} \sum_{j>i}^{N_i} \chi_{ij} \phi_i \phi_j + \nu_e \epsilon \phi_g \left[\frac{3}{2} (\phi_g^{-2/3} - 1) + \frac{2}{3} \ln \phi_g \right] \quad (VI.5)$$

donde z_i representa el tamaño promedio de cada componente, y N_i el número de componentes de la mezcla. Durante el período pregel $\nu_e=0$ y z_3 (copolímero) adopta un valor finito, mientras que en el período postgel $\nu_e>0$ y $z_3=\infty$.

Para cada valor de conversión de la reacción de copolimerización, el diagrama de transformación de fases líquido-líquido o líquido-gel consta de tres regiones: estable, metaestable, y espinodal o inestable, las cuales están definidas mediante los criterios de estabilidad de las mezclas homogéneas a T , P , y α constantes. Estos criterios imponen que:

i) en un sistema homogéneo el potencial químico de cada componente aumenta cuando su concentración aumenta, y

ii) el estado de equilibrio es el que lleva al sistema a un mínimo en la energía libre de Gibbs.

Matemáticamente estos criterios se expresan mediante las siguientes ecuaciones,

$$Y = \left| \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right|_{T,P,\alpha} > 0; \quad (VI.6)$$

$$[\Delta G]_{T,P,\alpha} < 0. \quad (VI.7)$$

donde Y representa el determinante de las derivadas segundas de la energía libre de Gibbs respecto de las composiciones independientes del sistema.

En base a estos criterios, el sistema es estable como una fase homogénea si se cumplen simultáneamente ambas condiciones. Esta región está limitada por la curva de coexistencia o binodal. La zona metaestable está comprendida en el rango de composiciones donde se cumple la condición (VI.6) pero no la (VI.7), por lo tanto el sistema homogéneo puede experimentar un proceso de separación de fases de modo de reducir su energía libre de Gibbs a T , P , y α constantes. Finalmente, la región inestable corresponde al rango de composiciones del sistema para el cual no se cumple la condición (VI.6); esta zona se denomina espinodal y en ella el sistema no puede existir como una fase homogénea. La condición de borde $Y=0$ determina el límite de estabilidad termodinámica para el sistema homogéneo, y la curva generada por esta condición recibe el nombre de curva espinodal.

Análisis del sistema cuaternario: St(0)-VE(1)-PMMA(2)-Copolímero(3)

La nomenclatura utilizada para identificar a cada uno de los componentes del sistema mantiene correlación con la utilizada en el capítulo IV, donde se realizó el análisis termodinámico de las mezclas físicas.

Período pregel: $\alpha < \alpha_g$

La energía libre de Gibbs del sistema en determinadas condiciones de T , P , y α ; está dada por la siguiente expresión

$$G = \left[\frac{\Delta G}{MRT} \right]_{T,P,\alpha} = \frac{\phi_0}{z_0} \ln \phi_0 + \frac{\phi_1}{z_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{z_2} \ln \phi_2 + \frac{\phi_3}{z_3} \ln \phi_3 + \chi_{01} \phi_0 \phi_1 + \chi_{02} \phi_0 \phi_2 + \chi_{03} \phi_0 \phi_3 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 + \chi_{13} \phi_1 \phi_3 + \chi_{23} \phi_2 \phi_3 \quad (VI.8)$$

La condición termodinámica para la curva espinodal se expresa,

$$Y = \begin{vmatrix} G''_{00} & G''_{01} & G''_{02} \\ G''_{10} & G''_{11} & G''_{12} \\ G''_{20} & G''_{21} & G''_{22} \end{vmatrix} = G''_{00} (G''_{11} G''_{22} - G''_{12}{}^2) - G''_{01} (G''_{01} G''_{22} - G''_{02} G''_{12}) + G''_{02} (G''_{01} G''_{12} - G''_{11} G''_{02}) = 0 \quad (VI.9)$$

donde las derivadas segundas de la energía libre de Gibbs del sistema están dadas por las siguientes ecuaciones,

$$G''_{00} = \frac{1}{z_0\phi_0} + \frac{1}{z_3\phi_3} - 2\chi_{03} \quad (\text{VI.10})$$

$$G''_{01} = \frac{1}{z_3\phi_3} + \chi_{01} - \chi_{03} - \chi_{13} \quad (\text{VI.11})$$

$$G''_{02} = \frac{1}{z_3\phi_3} + \chi_{02} - \chi_{03} - \chi_{23} \quad (\text{VI.12})$$

$$G''_{11} = \frac{1}{z_1\phi_1} + \frac{1}{z_3\phi_3} - 2\chi_{13} \quad (\text{VI.13})$$

$$G''_{12} = \frac{1}{z_3\phi_3} + \chi_{12} - \chi_{13} - \chi_{23} \quad (\text{VI.14})$$

$$G''_{22} = \frac{1}{z_2\phi_2} + \frac{1}{z_3\phi_3} - 2\chi_{23} \quad (\text{VI.15})$$

Período postgel: $\alpha > \alpha_g$

En las condiciones postgel, la expresión para la energía libre de Gibbs incluye la contribución elástica debida a la tensión experimentada por las cadenas del gel hinchado,

$$G = \left[\frac{\Delta G}{MRT} \right]_{T,P,\alpha} = \frac{\phi_0}{z_0} \ln \phi_0 + \frac{\phi_1}{z_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{z_2} \ln \phi_2 + \chi_{01}\phi_0\phi_1 + \chi_{02}\phi_0\phi_2 + \chi_{03}\phi_0\phi_3 + \chi_{12}\phi_1\phi_2 + \chi_{13}\phi_1\phi_3 + \chi_{23}\phi_2\phi_3 + v_e \varepsilon \phi_g \left[\frac{3}{2} (\phi_g^{-2/3} - 1) + \frac{2}{3} \ln \phi_g \right] \quad (\text{VI.16})$$

donde, $\phi_3 = \phi_g$.

A partir de la ecuación (VI.16) se obtienen las derivadas segundas respecto de las fracciones volumétricas independientes, que constituyen los elementos de la matriz (VI.9) para el sistema en el período postgel;

$$G''_{00} = \frac{1}{z_0 \phi_0} - 2\chi_{03} - G''_e \quad (\text{VI.17})$$

$$G''_{01} = \chi_{01} - \chi_{03} - \chi_{13} - G''_e \quad (\text{VI.18})$$

$$G''_{02} = \chi_{02} - \chi_{03} - \chi_{23} - G''_e \quad (\text{VI.19})$$

$$G''_{11} = \frac{1}{z_1 \phi_1} - 2\chi_{13} - G''_e \quad (\text{VI.20})$$

$$G''_{12} = \chi_{12} - \chi_{13} - \chi_{23} - G''_e \quad (\text{VI.21})$$

$$G''_{22} = \frac{1}{z_2 \phi_2} - 2\chi_{23} - G''_e \quad (\text{VI.22})$$

donde,
$$G''_e = v_e \varepsilon (\phi_g^{-5/3} + 2\phi_g^{-1})$$

$$\phi_g = \phi_3 = 1 - \phi_0 - \phi_1 - \phi_2$$

La condición termodinámica para la curva espinodal está dada por el determinante de la matriz que contiene las derivadas segundas calculadas, igualado a cero (ecuación (VI.9)).

VI.2. Desarrollo del método de cálculo

Debido a la complejidad que existe en la implementación de un modelo estadístico para la polimerización por radicales libres, que permita describir cuantitativamente la evolución del peso molecular del copolímero en el período pregel, y del grado de entrecruzamiento del copolímero en los períodos pregel y postgel, es necesario introducir hipótesis sobre estos aspectos que hacen que las predicciones que se obtienen del modelo desarrollado sean de carácter cualitativo. Sin embargo, conceptualmente el modelo contempla todas las contribuciones esenciales que intervienen en el proceso de separación de fases durante la reacción.

Para el desarrollo del cálculo se consideran n_0 moles de instauraciones reactivas iniciales en el sistema, provenientes del St y de la VE, que reaccionan en n_0 pasos (un mol por cada paso). Con i se caracteriza un determinado instante de la reacción. Para el cálculo de las conversiones particulares se excluye al modificador, debido a que se lo considera como un inerte que no modifica la cinética de la copolimerización. Para evitar confusiones con esta consideración se utiliza la siguiente nomenclatura: f' representa la fracción molar instantánea en el lecho de

comonómeros sin considerar la presencia del modificador, y f representa la fracción molar instantánea en el lecho de comonómeros considerando la presencia del modificador.

La fracción molar instantánea de estireno en el copolímero en la etapa $i+1$, $F_{0,i+1}$, se calcula a partir de la ecuación (III.24),

$$F_{0,i+1} = \frac{r_{0,i}f'_{0,i}{}^2 + f'_{0,i}f'_{1,i}}{r_{0,i}f'_{0,i}{}^2 + 2f'_{0,i}f'_{1,i} + r_{1,i}f'_{1,i}{}^2}, \quad (\text{VI.23})$$

y
$$F_{1,i+1} = 1 - F_{0,i+1}; \quad (\text{VI.24})$$

donde $F_{1,i+1}$ representa la fracción molar instantánea de insaturaciones de VE incorporadas al copolímero en la etapa $i+1$. Para representar las relaciones de reactividad de los dobles enlaces de estireno ($r_{0,i}$) y VE ($r_{1,i}$) se utilizaron las funciones empíricas propuestas en el capítulo III,

$$r_{0,i} = \frac{r_{0,0}}{\left(1 - \frac{\alpha_i}{\alpha_u}\right)^{0,61}} \quad (\text{VI.25})$$

$$r_{1,i} = r_{1,0} \left(1 - \frac{\alpha_i}{\alpha_u}\right)^{1,06} \quad (\text{VI.26})$$

donde $r_{0,0}$ y $r_{1,0}$ son las relaciones de reactividad iniciales ($r_{0,0}=0,43$; y $r_{1,0}=0,41$); α_i es la conversión global de dobles enlaces en la etapa i de la reacción; y α_u es la conversión global última de la reacción, cuyo dato fue extraído de la curva conversión-tiempo obtenida en el capítulo III para cada formulación St-VE particular.

La fracción molar instantánea de insaturaciones de estireno en el lecho de comonómeros en la etapa $i+1$, $f'_{0,i+1}$, está dada por la siguiente expresión obtenida a partir de un balance de masa para las instauraciones del St,

$$f'_{0,i+1} = \frac{(n_0 - i)f'_{0,i} - F_{0,i+1}}{n_0 - (i + 1)}, \quad (\text{VI.27})$$

$$y \quad f'_{1,i+1} = 1 - f'_{0,i+1}; \quad (\text{VI.28})$$

donde $f'_{1,i+1}$ representa la fracción molar instantánea de insaturaciones de VE en el lecho de comonómeros en la etapa $i+1$.

A partir de las concentraciones instantáneas en el copolímero y en el lecho de comonómeros, se puede calcular la conversión de dobles enlaces de estireno ($\alpha_{0,i+1}$) y de VE ($\alpha_{1,i+1}$) en la etapa $i+1$ de la reacción,

$$\alpha_{0,i+1} = \alpha_{0,i} + \frac{F_{0,i+1}}{n_0 f'_{0,0}}, \quad (\text{VI.29})$$

$$\alpha_{1,i+1} = \alpha_{1,i} + \frac{F_{1,i+1}}{n_0 f'_{1,0}}. \quad (\text{VI.30})$$

La conversión global de dobles enlaces en la etapa $i+1$, (α_{i+1}), se obtiene a partir de un balance de los equivalentes convertidos

$$\alpha_{i+1} = \frac{\alpha_{0,i+1} f'_{0,0} + \alpha_{1,i+1} f'_{1,0}}{f'_{0,0} + f'_{1,0}}. \quad (\text{VI.31})$$

Para el cálculo de la curva espínodal, se debe evaluar la fracción volumétrica de cada uno de los componentes del sistema en cada etapa de la reacción,

$$\text{para el estireno:} \quad \phi_{0,i} = \frac{(1 - \alpha_{0,i}) \frac{f_{0,0} M_0}{\rho_0}}{\frac{f_{0,0} M_0}{\rho_0} + \frac{f_{1,0} M_1}{\rho_1} + \frac{f_{2,0} M_2}{\rho_2}} \quad (\text{VI.32})$$

$$\text{para el VE:} \quad \phi_{1,i} = \frac{(1 - \alpha_{1,i}) \frac{f_{1,0} M_1}{\rho_1}}{\frac{f_{0,0} M_0}{\rho_0} + \frac{f_{1,0} M_1}{\rho_1} + \frac{f_{2,0} M_2}{\rho_2}} \quad (\text{VI.33})$$

$$\text{para el PMMA: } \phi_{2,i} = \frac{\frac{f_{2,0}M_2}{\rho_2}}{\frac{f_{0,0}M_0}{\rho_0} + \frac{f_{1,0}M_1}{\rho_1} + \frac{f_{2,0}M_2}{\rho_2}} \quad (\text{VI.34})$$

$$\text{para el copolímero: } \phi_{3,i} = 1 - \phi_{0,i} - \phi_{1,i} - \phi_{2,i} \quad (\text{VI.35})$$

donde M_0 es el peso molecular del St, M_1 representa el peso equivalente del VE, M_2 el peso molecular promedio en número del modificador PMMA, y ρ_0 , ρ_1 , y ρ_2 sus densidades en el estado puro.

La fracción volumétrica promedio de cada comonomero en el copolímero, en la etapa i , está dada por la siguiente expresión

$$\phi_{0\text{copol},i} = \frac{\alpha_{0,i} \frac{f_{0,0}M_0}{\rho_0}}{\left[\alpha_{0,i} \frac{f_{0,0}M_0}{\rho_0} + (\alpha_{1,i}^2 + 2\alpha_{0,i}\alpha_{1,i}) \frac{f_{1,0}M_1}{\rho_1} \right]} \quad (\text{VI.36})$$

$$\phi_{1\text{copol},i} = 1 - \phi_{0\text{copol},i} \quad (\text{VI.37})$$

A partir del cálculo de las fracciones volumétricas para cada uno de los componentes del sistema, se puede calcular la curva espinodal a distintos avances de la reacción. Para el cálculo se requiere conocer los seis parámetros de interacción binarios involucrados en el sistema. Los parámetros χ de los pares (St-VE), (St-PMMA), y (VE-PMMA) fueron obtenidos durante el desarrollo del capítulo IV. Por lo tanto, faltan conocer los parámetros de interacción de los pares (St-Copol), (VE-Copol), y (PMMA-Copol). Estos parámetros fueron estimados considerando que el parámetro de interacción efectivo de una especie cualquiera con el copolímero en formación, se puede calcular a partir de la composición del copolímero y de los parámetros de interacción segmentales involucrados (Brinke et al, 1983; Kambour et al, 1983; Krishnamoorti et al, 1998; Sato et al, 1998). Por ejemplo, para una mezcla de una especie A y un copolímero al azar $B_xC_{(1-x)}$, el parámetro de interacción de A con el copolímero, χ_{Acopol} , se puede obtener mediante la siguiente expresión,

$$\chi_{\text{Acopol}} = \phi_B \chi_{\text{AB}} + (1 - \phi_B) \chi_{\text{AC}} - \phi_B (1 - \phi_B) \chi_{\text{BC}}, \quad (\text{VI.38})$$

donde ϕ_B representa la fracción volumétrica del monómero B en el copolímero; χ_{AB} y χ_{AC} son los parámetros de interacción de la especie A con los homopolímeros de B y de C, respectivamente; y χ_{BC} es el parámetro de interacción entre los homopolímeros de B y de C.

Para poder aplicar la ecuación (VI.38) en la estimación de los parámetros de interacción $\chi_{\text{St-copol}}$, $\chi_{\text{VE-copol}}$, y $\chi_{\text{PMMA-copol}}$, realizamos las siguientes consideraciones:

$$\chi_{\text{St-HVE}} = \chi_{\text{HSt-VE}} = \chi_{01} \quad (\text{VI.39})$$

$$\chi_{\text{HSt-PMMA}} = \chi_{02} \quad (\text{VI.40})$$

$$\chi_{\text{HVE-PMMA}} = \chi_{12} \quad (\text{VI.41})$$

donde HVE y HSt representan los homopolímeros de los monómeros VE y St, respectivamente; ambos de peso molecular alto, por ejemplo similar al del copolímero en su etapa inicial de formación. Como se puede observar, en las ecuaciones (VI.39)-(VI.41) se desprecia el efecto del peso molecular de los homopolímeros sobre los respectivos parámetros de interacción.

Cuando se aplica la ecuación (VI.38) al sistema en estudio, el parámetro χ_{BC} corresponde a la interacción entre los homopolímeros HSt y HVE. Si como primera aproximación se considera $\chi_{\text{HSt-HVE}} = \chi_{01}$ el sistema se hace extremadamente miscible, por lo que es necesario considerar el efecto del peso molecular sobre este parámetro de interacción. Para ello, se estimó $\chi_{\text{HVE-HSt}}$ mediante el producto del parámetro de interacción crítico de la mezcla de los homopolímeros, $\chi_{\text{HVE-HSt,critico}}$, por un factor empírico F que permite correlacionar los resultados del modelo termodinámico con la evidencia experimental,

$$\chi_{\text{H0H1}} = \chi_{\text{HSt-HVE}} = \chi_{\text{HSt-HVE,critico}} F = \frac{2}{z_{3,0}} F \quad (\text{VI.42})$$

donde $z_{3,0}$ es el tamaño promedio de los homopolímeros HSt y HVE, ambos de igual peso molecular que el copolímero extrapolado a conversión cero. Este valor se consideró igual a 4000, y se obtuvo del trabajo publicado por Okay y col. (Okay et al, 1995) para la polimerización vía radicales libres de sistemas vinilo/divinilo.

Entonces, los parámetros de interacción de los pares (St-Copol), (VE-Copol), y (PMMA-Copol) se expresan mediante las siguientes ecuaciones,

$$\chi_{03,i} = \phi_{0copol,i} \chi_{00} + \phi_{1copol,i} \chi_{01} - \phi_{0copol,i} \phi_{1copol,i} \chi_{H0H1} \quad (VI.43)$$

$$\chi_{13,i} = \phi_{0copol,i} \chi_{01} + \phi_{1copol,i} \chi_{11} - \phi_{0copol,i} \phi_{1copol,i} \chi_{H0H1} \quad (VI.44)$$

$$\chi_{23,i} = \phi_{0copol,i} \chi_{02} + \phi_{1copol,i} \chi_{12} - \phi_{0copol,i} \phi_{1copol,i} \chi_{H0H1} \quad (VI.45)$$

donde χ_{00} y χ_{11} son nulos.

Finalmente, es necesario definir la evolución del tamaño relativo promedio del copolímero durante el período pregel, en función de la conversión de la reacción de copolimerización. Para ello se utilizó la expresión propuesta por Okay et al (1995), que permite correlacionar la conversión de la reacción entre los monómeros vinilo y divinilo, durante este período, con el peso molecular promedio en peso (M_w) del copolímero en formación. La expresión es la siguiente:

$$M_{w,i} = M_{w,0} \tau_i^{-\gamma} \quad (VI.46)$$

donde τ es la distancia al punto de gelación, definida como $(1-\alpha_i/\alpha_g)$; γ es el denominado exponente crítico y su valor promedio es 1,6; y $M_{w,0}$ es el peso molecular promedio en peso extrapolado a conversión cero.

A partir de la ecuación (VI.46) se puede obtener la expresión que relaciona el tamaño relativo promedio de las cadenas de copolímero formadas, con el avance de la reacción durante el período pregel;

$$z_{3,i} = \frac{z_{3,0}}{\left(1 - \frac{\alpha_i}{\alpha_g}\right)^\gamma} \quad (VI.47)$$

donde $z_{3,0}$ es el tamaño promedio del copolímero extrapolado a conversión cero, y cuyo valor se consideró igual a 4000 de acuerdo con el trabajo publicado por Okay et al (1995). Este valor

representa el tamaño promedio de las cadenas primarias de copolímero en el instante inicial de la reacción.

Debido a que durante la copolimerización el sistema está constituido por cuatro componentes (St, VE, copolímero, y modificador), el diagrama de transformación de fases se representa por medio de un tetraedro con un componentes en cada vértice. La cara triangular St-VE-modificador representa el comportamiento fásico del sistema a conversión cero, y por lo tanto constituye el diagrama de fases ternario para la mezcla física de los tres componentes iniciales. El estado termodinámico del sistema en reacción se puede representar mediante un triángulo con los componentes St, VE, y copolímero, en cada vértice. Este triángulo corresponde a un corte del tetraedro a través del plano de composición del modificador constante. Sobre este plano se encuentra la trayectoria de la reacción hasta que se alcanza la conversión de separación de fases. Es importante aclarar que este no es un diagrama de equilibrio de fases convencional donde las transformaciones de fases se pueden invertir cambiando en el sentido opuesto la variable responsable del cambio de fases producido. Las transformaciones de fases representadas no son reversibles, ya que la reacción de polimerización transcurre en forma espontánea en el tiempo, y para cada nuevo avance de la conversión las concentraciones de instauraciones de St y VE disminuyen en forma creciente y, simultáneamente, la masa y el grado de entrecruzamiento del gel aumentan con la conversión. Por otra parte, la composición química del copolímero se modifica sustancialmente con el incremento de la conversión, contribuyendo también a que el componente “gel” del sistema cambie constantemente con la conversión global de insaturaciones. La suma de estos efectos sobre el comportamiento del gel hacen que deba considerárselo como un componente diferente para cada conversión global del sistema reactivo, y ello determina que las transformaciones de fases no sean reversibles. Un término más correcto para calificarlo es “diagramas de transformación de fases”.

VI.3. Parte experimental

Se prepararon materiales mediante la reacción de copolimerización de St y VE, con y sin agregado de modificador PMMA.

Se investigó el efecto de la proporción St:VEs sobre la morfología final desarrollada en los materiales no modificados. Para ello se prepararon materiales formulados con distintas proporciones St:VEs cubriendo un amplio rango de concentraciones.

Para el estudio de las morfologías finales de los materiales modificados se utilizó una proporción constante de St-VE = 45-55% p/p. Se realizó esta selección debido a que es la proporción usualmente utilizada en las formulaciones comerciales (Ullett et al, 1995). Para investigar el efecto de la concentración del modificador, se prepararon materiales con distintos agregados de PMMA, desde 0 hasta 20% p/p. Para analizar el efecto del peso molecular del prepolímero VE sobre las morfologías finales desarrolladas, se formularon materiales a partir de las resinas VEs y VEc. También se estudió el efecto del peso molecular del modificador, formulando materiales con los aditivos de diferente masa molar, PMMA(41k) y PMMA(239k).

Se prepararon muestras mediante moldeo por colada en placas, a distintas temperaturas de curado: 25, 40, y 80 °C. En todos los casos los materiales fueron postcurados a 150 °C durante 2 horas. Se utilizó 2% p/p de peróxido de benzoílo como iniciador de la reacción de entrecruzamiento, y 0,4% p/p de N,N-dimetilanilina como catalizador de las reacciones de curado a baja temperatura.

Se analizaron las morfologías de los materiales obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM), y microscopía de fuerza atómica (AFM). Las condiciones experimentales de observación y los parámetros de configuración de cada equipo se describen en el Apéndice1.

VI.4. Resultados y discusión

VI.4.1. Materiales no modificados: sistema ternario St-VEs-Copolímero

Como se describió en la sección I.3, durante la reacción de copolimerización de St y VE los radicales libres generados por la descomposición del iniciador reaccionan con los dobles enlaces reactivos de los comonómeros, generando radicales que crecen durante las etapas de propagación. En los primeros estadios de la reacción se forman estructuras macromoleculares de alto peso molecular, constituidas por cadenas ramificadas y parcialmente reticuladas de copolímero, que tienden a formar estructuras esféricas del orden del nanometro, denominadas “nanogeles”. La formación de estas estructuras tiene lugar debido a reacciones intramoleculares de los radicales libres ubicados en los extremos de las cadenas, con los dobles enlaces localizados en las cadenas pendientes, dando lugar a la formación de numerosos ciclos intramoleculares. Los dobles enlaces pendientes periféricos de los nanogeles, intervienen en reacciones interpartículas que conducen a

la formación de agregados de partículas del orden del micrón denominados “microgeles”. Al aumentar la conversión, la reactividad de los dobles enlaces de VE disminuye debido a las restricciones difusionales y topológicas (RDT) en el medio de reacción, mientras que las moléculas de estireno, más pequeñas y con mayor capacidad de difusión, continúan reaccionando principalmente alrededor de los microgeles. Esto conduce a una estructura final con microgeles muy reticulados, ligados por estructuras moleculares ricas en estireno y menos reticuladas que en el interior de los microgeles (Brill et al, 2000; Guo et al, 2005).

Mediante el método desarrollado en la sección VI.2, se calculó la evolución de la curva espinodal durante la reacción del sistema formulado con St:VEs = 45:55% p/p, sin agregado de modificador. La conversión de gelación del sistema se consideró $\alpha_g = 0,08$ (Matsumoto et al, 1995; Jost, 2004). Para el análisis en el estadio pregel sólo se consideró la contribución configuracional y residual de mezcla a la energía libre de Gibbs del sistema, mientras que en el estadio postgel se incluyó la contribución elástica debido a la tensión de las cadenas de la red. Para reducir la complejidad del tratamiento se consideró a todos los componentes del sistema como monodispersos. Los cálculos se realizaron a la temperatura de curado isotérmico de 80 °C. En la Figura VI.1 se muestran los resultados obtenidos, junto con la evolución de la composición global del sistema. Se puede observar que inicialmente la mezcla St-VEs existe como una fase homogénea, lo que está de acuerdo con los resultados presentados en la sección IV.3.1.2. Cuando la reacción alcanza una conversión de dobles enlaces $\alpha=0,01$ se observa la aparición de una región de inmiscibilidad líquido-líquido, originada en el eje VEs-Copolímero. Si bien esta región crece con la conversión, nunca es interceptada por la trayectoria de la reacción, ni en el estadio pregel ni en el postgel. La distancia entre la composición global del sistema y la curva espinodal durante todo el período pregel, indica que durante este período el copolímero no separará en fases. En la etapa postgel, la posibilidad de que ocurra separación de fases requiere determinar si la composición global del sistema se ubica en la región metaestable o estable. Esto requiere la ubicación de la curva binodal para cada conversión analizada, cuyo cálculo no se incluye en este análisis.

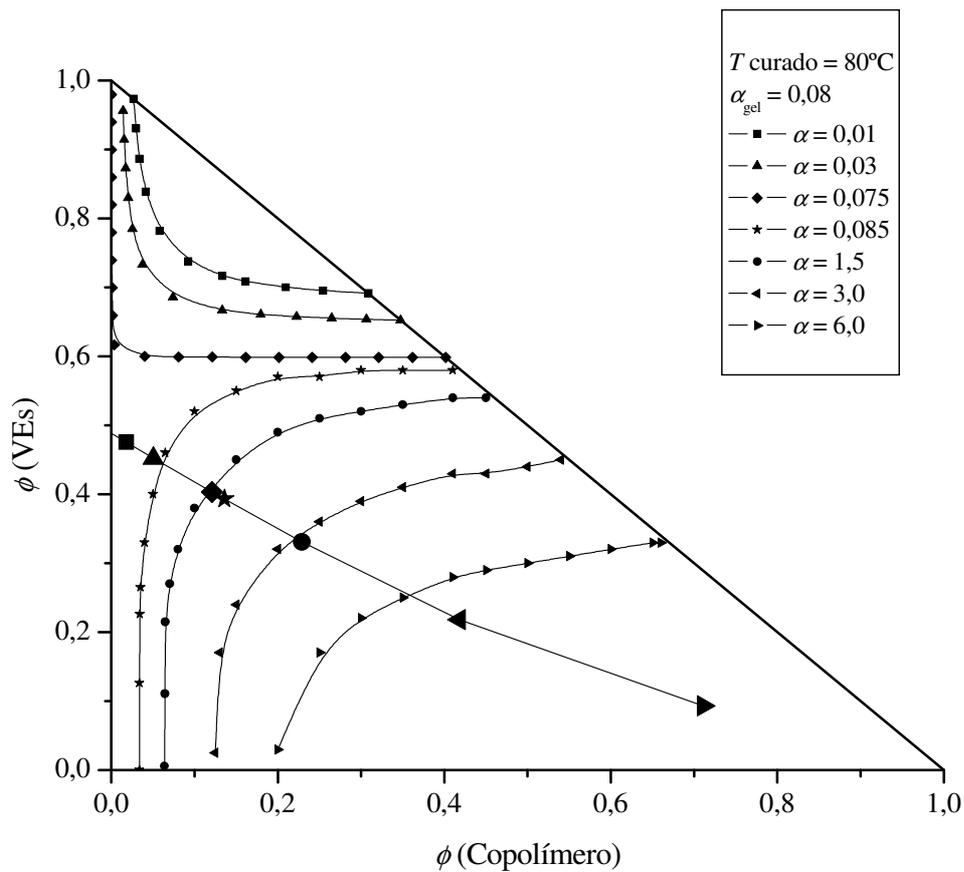


Figura VI.1. Evolución de la curva espinodal (puntos pequeños) y de la composición global del sistema St-VEs-Copolímero (puntos grandes) con la conversión, para la mezcla formulada con St:VEs=45:55%, curada a 80 °C.

En la Figura VI.2 se muestra la micrografía SEM del material obtenido a partir de la formulación St:VEs=45:55% p/p, sin agregado de modificador y curado a 80 °C. Como se puede observar, el material presenta una superficie de fractura prácticamente lisa, sin evidencias de separación de fases en la escala de magnificación utilizada. Esta observación experimental y el hecho de que el material presente un aspecto transparente, guarda una correlación satisfactoria con los resultados del análisis termodinámico mostrados en la Figura VI.1. Las micrografías SEM de los materiales obtenidos a partir de las formulaciones con 15 y 70% p/p de estireno son similares a la presentada en la Figura VI.2.

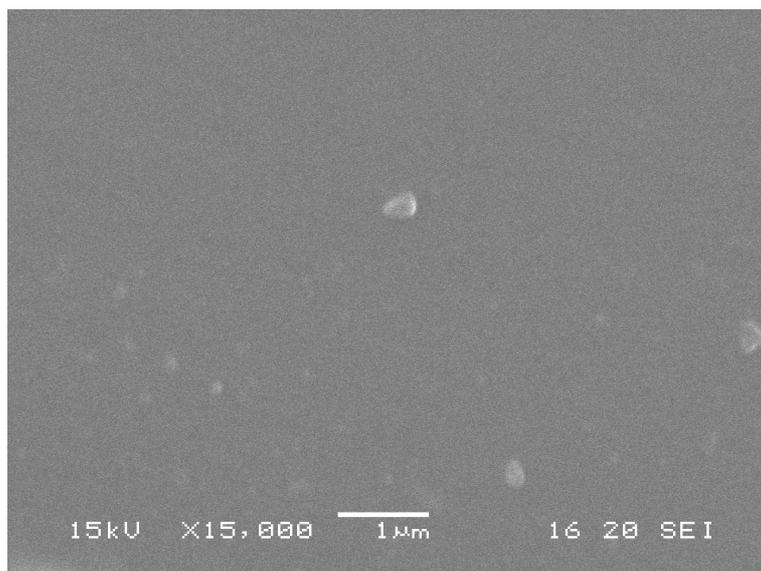


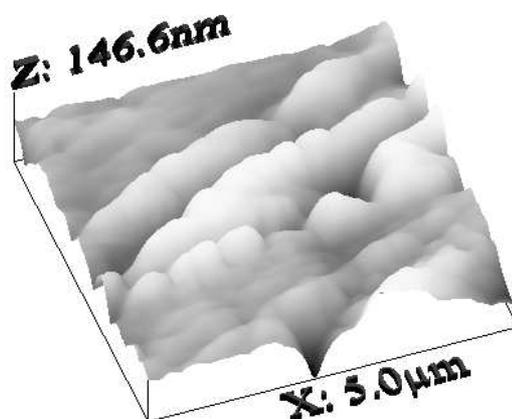
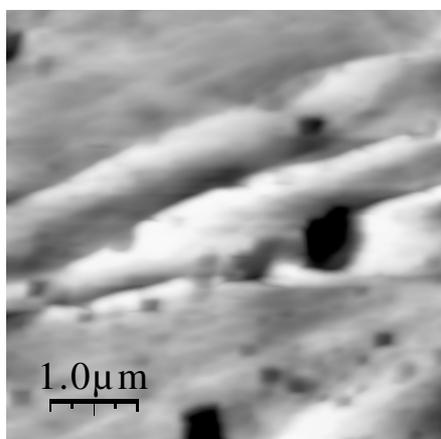
Figura VI.2. Micrografía SEM de la superficie de fractura del material St:VEs = 45:55% p/p, a x15000.

La técnica de AFM permite observar las superficies de fractura a mayor magnificación y con mejor definición de la estructura. En la Figura VI.3.(a), (b), y (c), se muestran las imágenes de AFM obtenidas para los materiales St-VEs formulados con: 15, 45, y 70% p/p de estireno, respectivamente, sin agregado del modificador termoplástico. Para analizar las imágenes presentadas es importante tener en cuenta que la escala utilizada en el eje Z no es la misma en los tres casos. Si bien las escalas seleccionadas son las más adecuadas para demostrar las características morfológicas de cada material, es necesario tener en cuenta esta diferencia cuando se quiere hacer un análisis comparativo entre las distintas imágenes.

Como se puede observar en la Figura VI.3, los tres materiales formulados presentan morfologías de tipo nodular. Estos nódulos corresponden a microgeles, de acuerdo a lo definido por varios autores (Brill et al, 2000; Guo et al, 2005; Kannurpatti et al, 1997, 1998a, 1998b; Rey et al, 2000, 2002; Ziaee et al, 1999). Es interesante notar que dependiendo de la concentración de estireno y VEs en la mezcla inicial, la morfología final desarrollada es claramente diferente. A baja concentración inicial de estireno (Figura VI.3.(a)) se forma una elevada concentración de microgeles que se empaquetan densamente por coalescencia, dando lugar a una estructura final en la cual prácticamente no se observan nódulos individuales. En el otro extremo, a elevada concentración inicial de estireno (Figura VI.3.(c)), los pocos microgeles que se forman están conectados por largas cadenas St-St. La reducida coalescencia de los nódulos conduce a una

microestructura formada por partículas más separadas y más pequeñas, con diámetros en el orden de $0,15\ \mu\text{m}$. La Figura VI.3.(b) constituye claramente un caso intermedio entre los dos extremos; los nódulos son de mayor tamaño que en la Figura VI.3.(c) por efecto de agregación, pero aún se pueden individualizar. Es importante destacar que en este caso el diámetro final de los nódulos está comprendido aproximadamente entre $0,2-0,8\ \mu\text{m}$; lo que coincide con los resultados del análisis de los perfiles de dispersión de luz para los materiales formulados con la misma proporción St:VEs = 45:55.

a) St:VEs = 15:85% p/p



b) St:VEs = 45:55% p/p

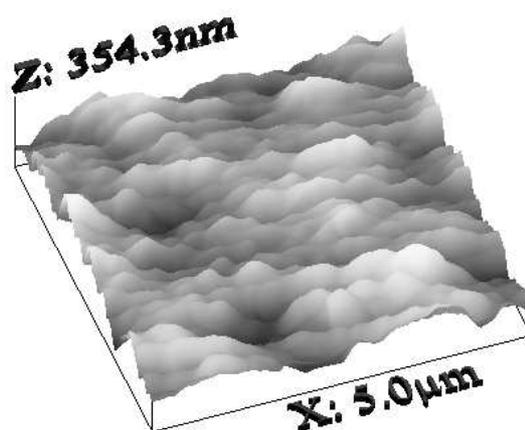
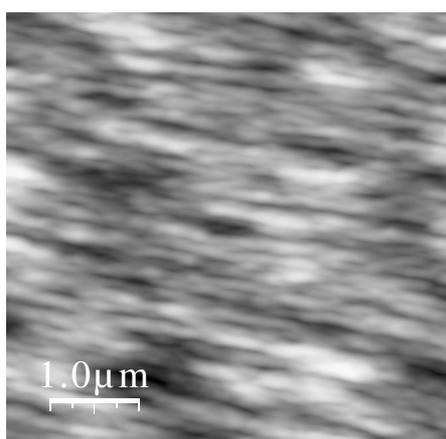


Figura VI.3. Imágenes AFM obtenidas para los materiales no modificados, formulados con St-VEs: (a) 15-85; (b) 45-55; y (c) 70-30% p/p.

c) St:VEs = 70:30% p/p

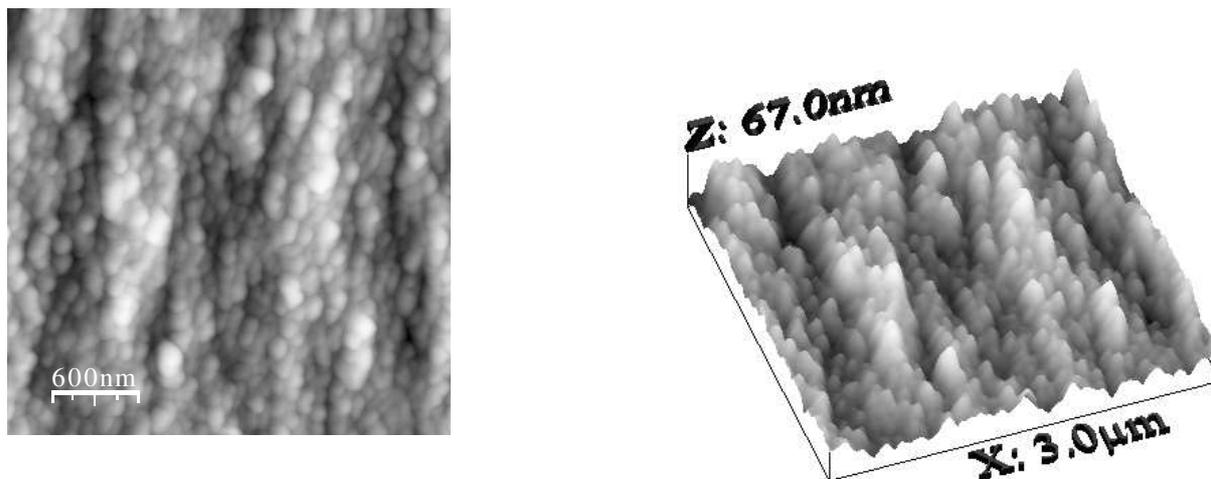


Figura VI.3. Continuación de la página anterior.

VI.4.2. Materiales modificados: sistema cuaternario St-VEs-PMMA-Copolímero

Para el estudio de las morfologías finales de los materiales modificados con PMMA, se investigó el efecto de distintas variables implicadas en las etapas de formulación y procesamiento. A continuación se resumen en forma de cuadro las variables modificadas; en cada celda se detalla la formulación utilizada, la temperatura de curado y la sección en la cual se analizan los resultados obtenidos. Cabe aclarar, que para cada condición se investigaron varias formulaciones variando la concentración del aditivo modificador.

		Aumento del peso molecular del VE utilizando el modificador PMMA(41k) →		Aumento del peso molecular del VE utilizando el modificador PMMA(239k) →	
Disminución de la temperatura de curado ↓	Sección VI.4.2.1 St-VEs-PMMA(41k) curado a 80 °C	Sección VI.4.2.3 St-VEc-PMMA(41k) curado a 80 °C			
	Sección VI.4.2.2 St-VEs-PMMA(41k) curado a 40 °C	Sección VI.4.2.4 St-VEc-PMMA(41k) curado a 40 °C			
		Sección VI.4.2.5 St-VEc-PMMA(41k) curado a 25 °C	Sección VI.4.2.6 St-VEs-PMMA(239k) curado a 25 °C	Sección VI.4.2.7 St-VEc-PMMA(239k) curado a 25 °C	

Al aumentar el peso molecular de los componentes de la mezcla reactiva inicial, se reduce la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs de mezcla del sistema, mientras que al disminuir la temperatura de curado isotérmico se incrementa la contribución entálpica. Esto determina que al desplazarse en el cuadro desde el extremo superior izquierdo hacia el extremo inferior derecho, se reduce la miscibilidad inicial del sistema, lo cual afecta directamente la evolución de la morfología física del material. De este modo, se abre un abanico de posibilidades entre la selección de las condiciones de reacción, y las morfologías finales generadas luego del proceso de curado, las cuales estarán íntimamente relacionadas con las propiedades finales de los materiales preparados.

VI.4.2.1. Sistema St-VEs-PMMA(41k), curado a 80 °C

Se investigaron las morfologías finales de los materiales preparados con la proporción de comonómeros St:VEs=45:55, modificados con 5 a 20% de PMMA(41k), y curados a 80 °C. En las Figuras VI.4.(a) y (b) se muestran las curvas de puntos de nube y las curvas espinodales a -20, -13, y -8 °C, para este sistema a conversión cero. Los puntos representan las formulaciones preparadas con 5, 10, 15, y 20% p/p de PMMA(41k). Como se puede observar, el área de inmiscibilidad ternaria disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual está de acuerdo con el comportamiento UCST (upper critical solution temperature) observado. A la temperatura ambiente, y por encima de esta temperatura, el sistema ternario inicial es miscible en todo el rango de composiciones. Este comportamiento fue confirmado experimentalmente, ya que la mezcla inicial existe como una fase homogénea estable a temperatura ambiente.

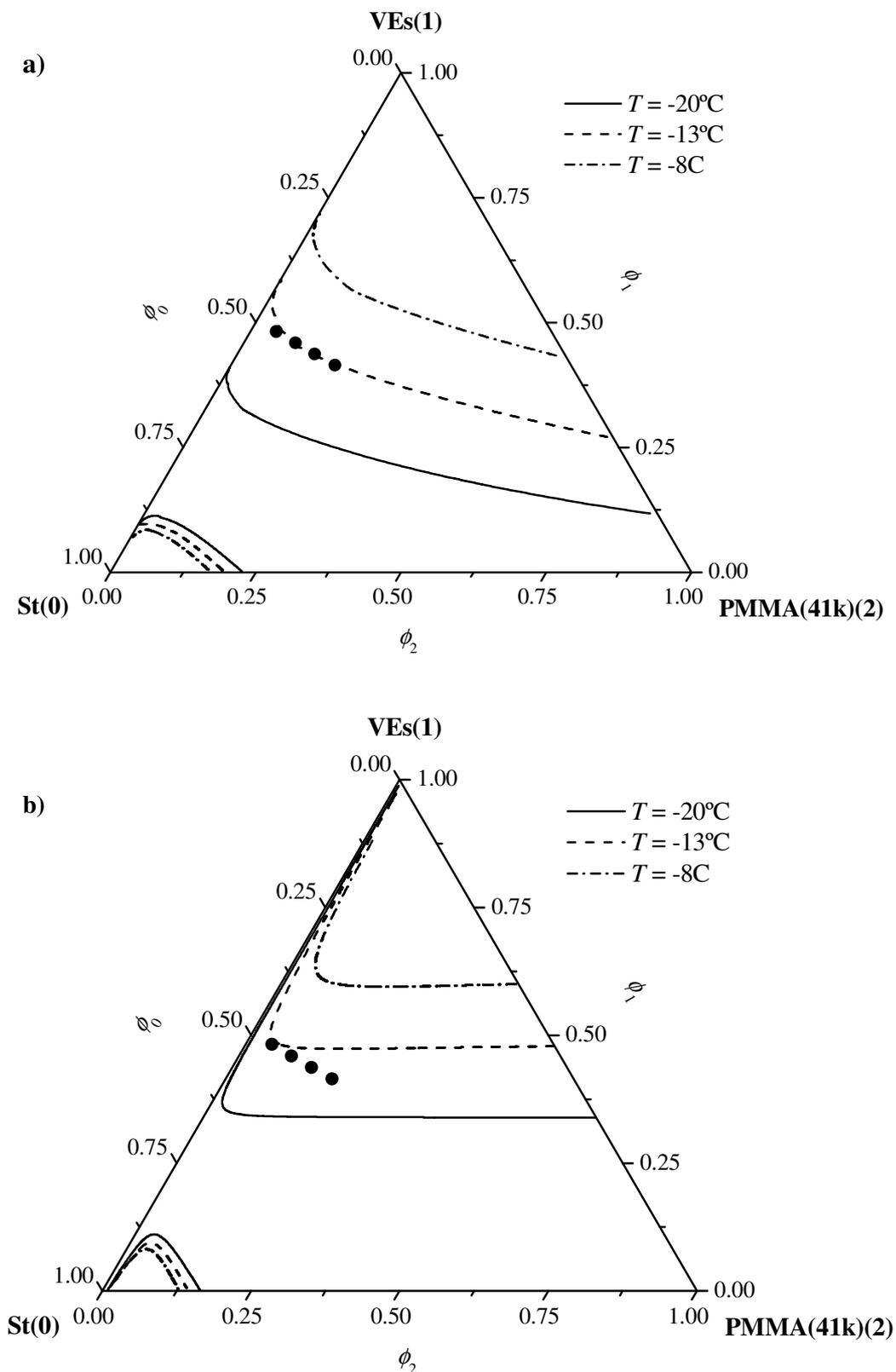


Figura VI.4. Composiciones globales de los materiales preparados con 5, 10, 15, y 20% p/p de PMMA(41k) y una proporción constante de St:VEs=45:55% p/p; sobre las curvas calculadas: a) de puntos de nube, y b) espinodales; a diferentes temperaturas.

Durante la copolimerización, el estado fásico del sistema St-VEs-PMMA(41k)-Copolímero se representa mediante un diagrama de fases cuaternario, que describe la evolución termodinámica del sistema con la conversión. En el transcurso de la reacción, la concentración de los comonómeros St y VEs disminuye, la del copolímero aumenta, y la del modificador permanece constante. A medida que aumenta la conversión, por debajo del punto de gelación, el copolímero en formación se hace cada vez más incompatible con los monómeros St y VE, y con el modificador PMMA. Este efecto se origina en los diferentes valores de energía de interacción para los contactos de los segmentos St y VE en el copolímero, respecto de los contactos entre los otros tres componentes del sistema: St, VE, y PMMA. A este efecto entálpico se le suma la reducción en la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs del sistema, a medida que aumenta el peso molecular del copolímero. El resultado neto es el incremento de la región de inmiscibilidad del diagrama de fases tetraédrico, que representa el estado termodinámico del sistema cuaternario. Por encima de la conversión de gelación, la contribución elástica a la energía libre de Gibbs incrementa aún más la región de inmiscibilidad en el diagrama de fases del sistema reactivo.

En la Figura VI.5 se muestra un corte del diagrama de estabilidad cuaternario, correspondiente a la composición de PMMA(41k) constante ($\phi_2=0,045$ equivalente a 5% p/p). Como se puede observar, inicialmente la mezcla St-VEs-PMMA(41k) existe como una fase homogénea a 80 °C, lo cual está de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura VI.4. Cuando la reacción alcanza una conversión de dobles enlaces $\alpha=0,01$ se observa la aparición de una zona de inmiscibilidad líquido-líquido, originada en el eje VEs-PMMA(41k)-Copolímero. En el rango de conversiones (α) entre 0,01 y 0,03 la región de inmiscibilidad crece continuamente con la conversión, pero no alcanza a los puntos que representan la composición global del sistema para cada avance de la reacción. Esto indica que el sistema cuaternario se mantiene como una fase homogénea estable en este rango de conversiones. Cuando la conversión es igual a 0,075 la composición global del sistema se encuentra muy cerca de la curva espinodal, y probablemente se localice dentro de la zona metaestable; por lo cual en estas condiciones podría comenzar el proceso de separación de fases. A la conversión de dobles enlaces $\alpha=0,085$ la composición global del sistema se encuentra dentro de la región de inestabilidad para la solución homogénea, y por lo tanto el sistema debe estar necesariamente separado en fases. Este análisis indica que el proceso de separación de fases debe comenzar en el rango de conversiones entre 0,075 y 0,085; es decir muy cerca del punto de gelación del sistema.

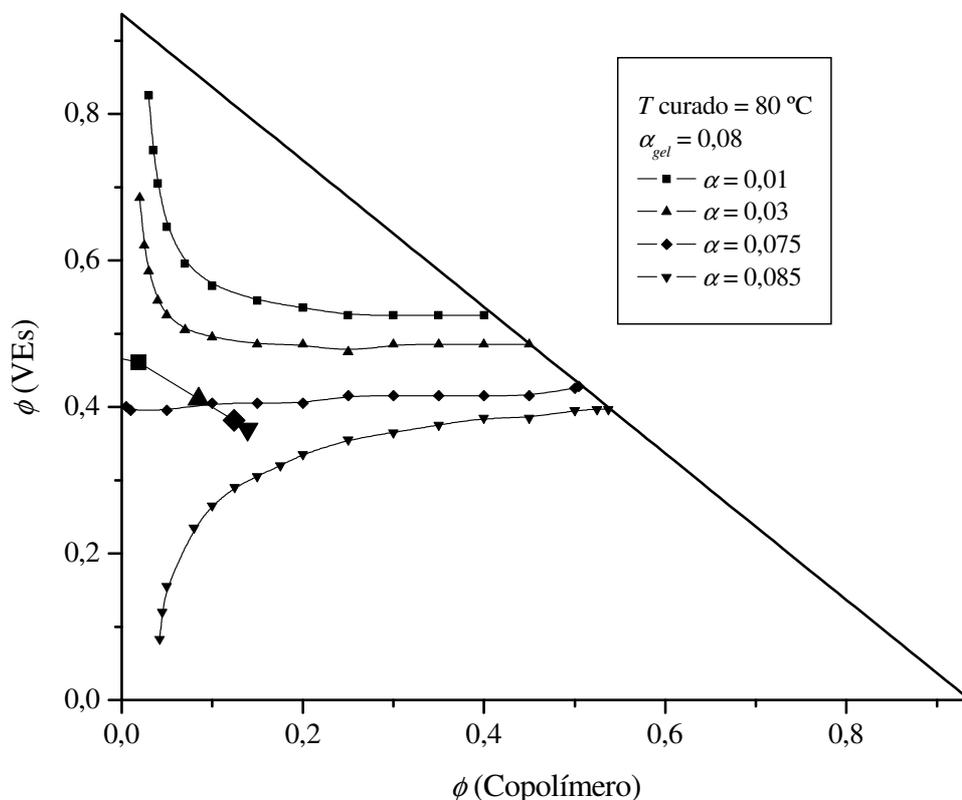


Figura VI.5. Evolución de la curva espínodal (puntos pequeños) y de la composición global del sistema St-VEs-PMMA-Copolímero (puntos grandes) con la conversión, para la mezcla formulada con St:VEs=45:55% p/p, modificada con 5% de PMMA(41k), y curada a 80 °C.

Debido a la elevada miscibilidad inicial del sistema St-VEs-PMMA(41k) a 80 °C, la conversión de dobles enlaces en el estadio pregel de la reacción, debe progresar significativamente para que el área de inestabilidad de la solución homogénea crezca lo suficiente y alcance al punto que representa la composición global del sistema. Cuando esto sucede, la totalidad del material sufre el proceso de separación de fases inducido por la polimerización (PIPS). Como consecuencia, la morfología final del material obtenido resultará de la separación de fases originada por el mecanismo PIPS a partir de la mezcla reactiva homogénea.

En las Figuras VI.6 y VI.7 se muestran las micrografías SEM y TEM, respectivamente, del material modificado con 5% de PMMA(41k), curado a 80 °C.

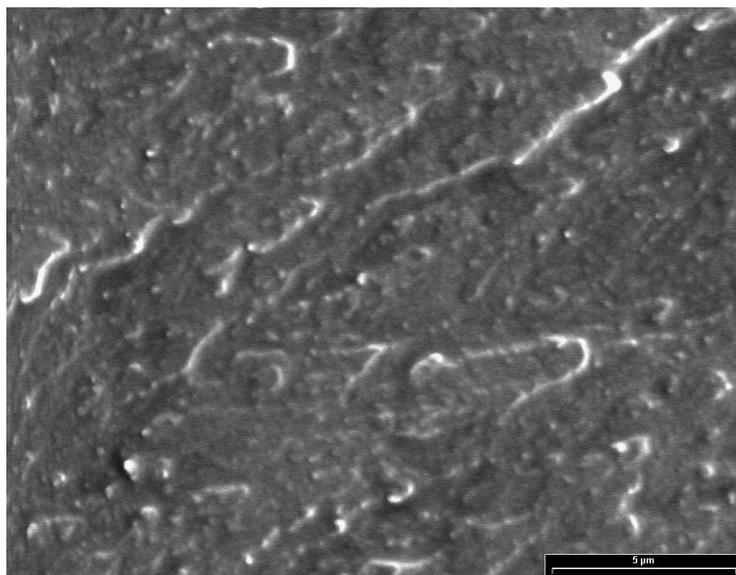


Figura VI.6. Micrografía SEM (a x6000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEs=45:55% p/p, modificado con 5% de PMMA(41k) y curado a 80 °C.

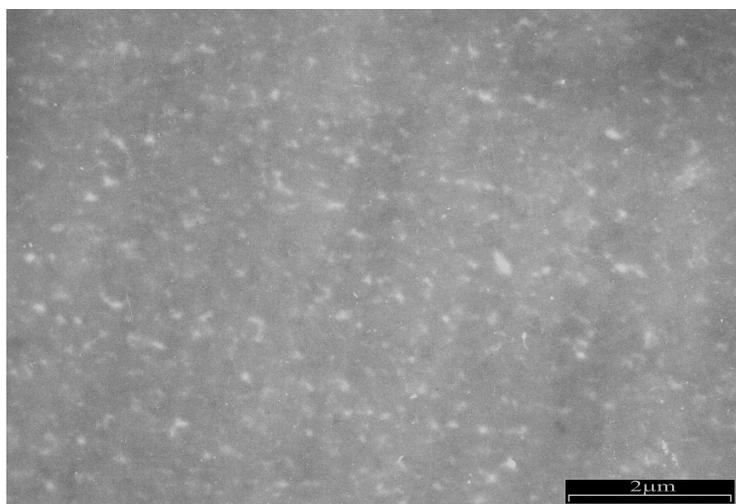


Figura VI.7. Micrografía TEM del material formulado con St:VEs=45:55% p/p, modificado con 5% de PMMA(41k) y curado a 80 °C.

En la micrografía TEM, las regiones gris oscuro corresponden a la fase rica en el copolímero (St-co-VE), mientras que las regiones gris claro corresponden a la fase rica en PMMA. Este contraste de grises se puede interpretar en función de las diferentes densidades electrónicas

locales entre ambas fases (Sawyer et al, 1996; Williams et al, 1996). La estructura electrónica π -conjugada de los anillos aromáticos contenidos en los monómeros St y VE, que conforman el copolímero, dispersarán más electrones del haz electrónico primario que las cadenas alifáticas de PMMA, para el mismo espesor de muestra. Como resultado, las regiones ricas en el copolímero St-co-VE aparecerán en la imagen como zonas más oscuras y las regiones ricas en PMMA como zonas más claras.

La micrografía SEM (Figura VI.6) muestra una superficie de fractura rugosa con pequeños nódulos en el rango de 0,3-0,6 μm de diámetro, “fundidos” sobre la superficie de la muestra. Esta imagen es consistente con la micrografía TEM (Figura VI.7) de la misma muestra, donde se observa la fase rica en PMMA como una dispersión de pequeños dominios irregulares distribuidos en la fase continua, constituida por el copolímero. Esto permite explicar el aspecto traslúcido que presenta esta muestra luego del curado. La morfología obtenida puede ser interpretada en función de la miscibilidad inicial del sistema, y de su evolución durante la reacción de curado. Debido a la elevada miscibilidad inicial que presenta el sistema, la reacción debe progresar significativamente antes de alcanzar las condiciones de inestabilidad de la solución homogénea, y comenzar el proceso de separación de fases. Como se demuestra en la Figura VI.5 este proceso comienza muy cerca del punto de gelación del sistema, y debe ser rápidamente arrestado por incremento de la viscosidad en el estado pregel, o por gelación en el estado postgel. Por lo tanto, la fase rica en PMMA que se separa del copolímero, no tiene posibilidades de coalescer y queda confinada en los intersticios entre los agregados nodulares de copolímero que conforman la fase continua principal.

En las Figuras VI.8 y VI.9 se muestran las micrografías SEM y TEM, respectivamente, del material modificado con 20% de PMMA(41k), curado a 80 °C. La imagen SEM muestra una superficie de fractura muy irregular conformada por agregados de partículas nodulares irregulares con diámetros en el rango de 0,1-1 μm . Como se observa en la imagen TEM, estos nódulos están formados por copolímero St-co-VE entrecruzado. La fase rica en PMMA, que corresponde a las regiones más claras en la micrografía TEM, se encuentra alrededor de los agregados nodulares de copolímero. El grado de separación de la fase dispersa en este material es mayor que en el sistema formulado con 5% de PMMA(41k); esto se observa comparando las micrografías SEM y TEM de ambos materiales. A diferencia del caso anterior, la muestra preparada con 20% de PMMA(41k) es opaca luego del curado.

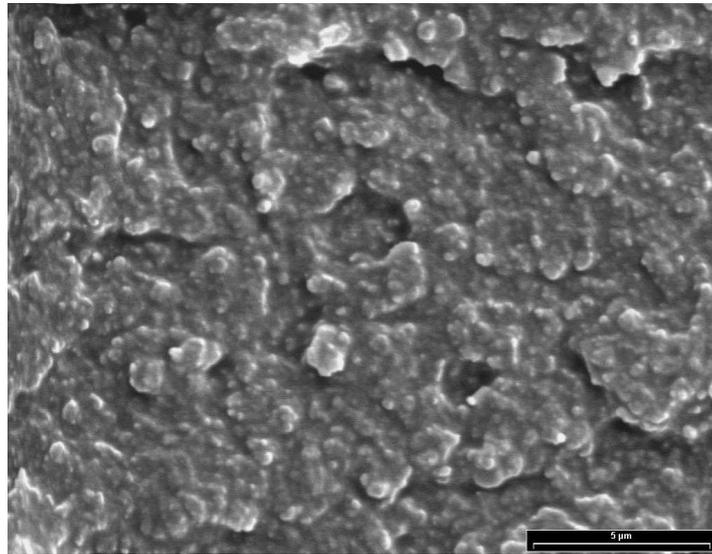


Figura VI.8. Micrografía SEM (a x6.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEs=45:55% p/p, modificado con 20% de PMMA(41k) y curado a 80°C.

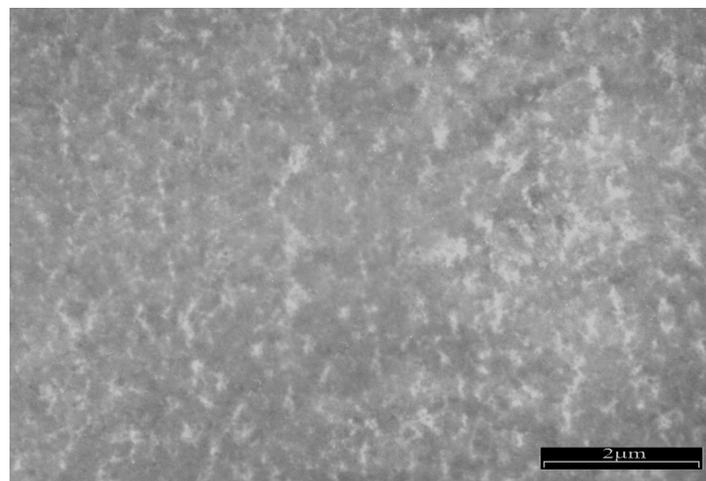


Figura VI.9. Micrografía TEM del material formulado con St:VEs=45:55% p/p, modificado con 20% de PMMA(41k) y curado a 80°C.

En la Figura VI.10 se muestra una representación esquemática de la evolución de estas morfologías (Figuras VI.7 y VI.9) durante el avance de la reacción.

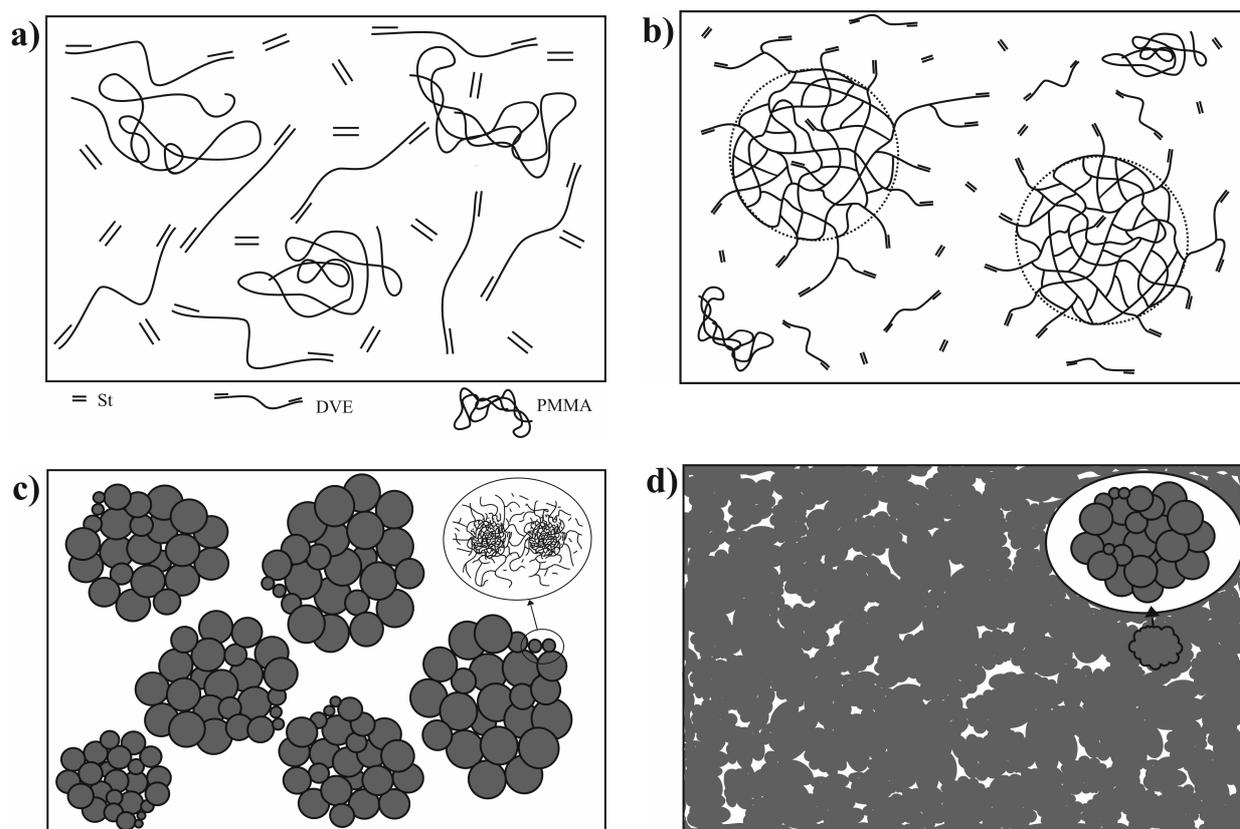


Figura VI.10. Representación esquemática de la evolución de las morfologías mostradas en las Figuras VI.7 y VI.9 durante el avance de la reacción.

Inicialmente, el sistema está formado por una mezcla homogénea de los comonómeros y el modificador (Figura VI.10(a)). En los primeros estadios de la reacción se forman nanogeles, debido a la reacción de los grupos radicales ubicados en los extremos de las cadenas principales con los dobles enlaces localizados en las cadenas pendientes, dando lugar a la formación de numerosos ciclos intramoleculares (Figura VI.10(b)). Los dobles enlaces pendientes periféricos de los nanogeles intervienen en reacciones interpartículas, para formar agregados nodulares del orden del micrón denominados microgeles; que pueden ser observados por microscopía electrónica (Figura VI.10(c)). Cuando la reacción procede, los nódulos se tocan unos a otros y forman la fase principal rica en el copolímero St-co-VEs. El modificador PMMA, que ha sido expulsado hacia el exterior de estos nódulos durante la reacción (debido a la incompatibilidad con el copolímero formado), queda finalmente confinado en los intersticios entre los agregados nodulares (Figura VI.10(d)).

VI.4.2.2. Sistema St-VEs-PMMA(41k), curado a 40 °C

Se estudiaron las morfologías finales de los materiales preparados con la proporción usual de comonómeros, modificados con PMMA(41k) y curados a 40 °C. En la Figura VI.11 se muestra la evolución de la curva espínodal y de la composición global del sistema, durante la reacción de la mezcla formulada con 10% de modificador.

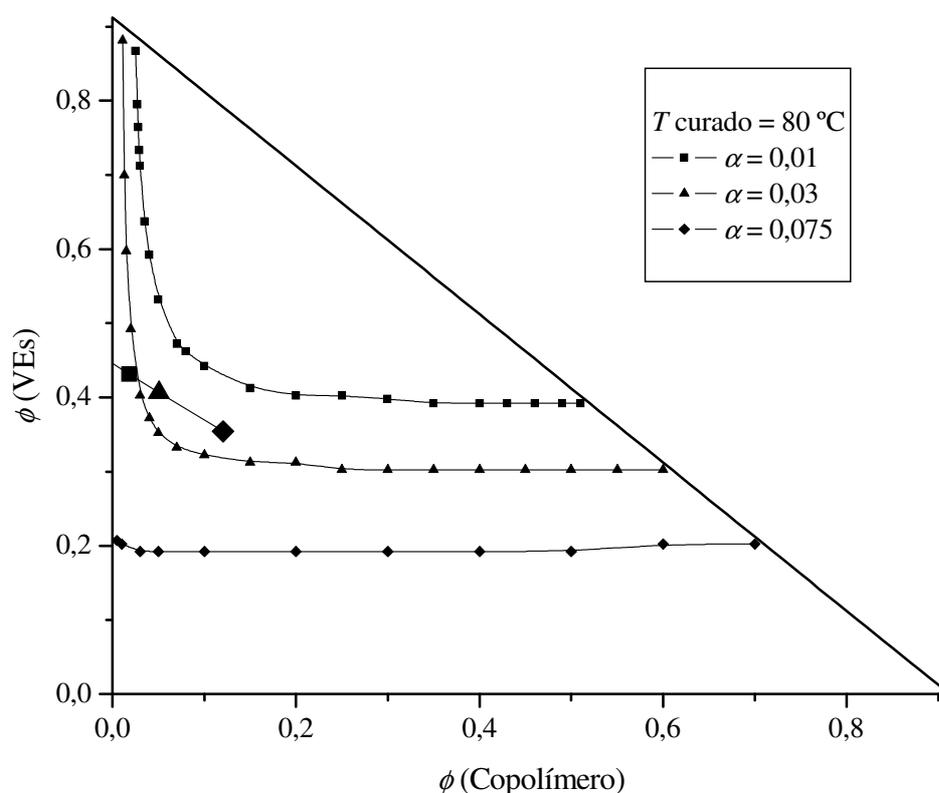


Figura VI.11. Evolución de la curva espínodal (puntos pequeños) y de la composición global del sistema St-VEs-PMMA-Copolímero (puntos grandes) con la conversión, para la mezcla formulada con St:VEs=45:55% p/p, modificada con 10% de PMMA(41k) y curada a 40 °C.

Como se puede observar, inicialmente la mezcla St-VEs-PMMA(41k) existe como una fase homogénea a 40 °C, lo cual está de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura VI.4. A medida que progresa la reacción se observa la evolución de la zona de inmiscibilidad originada en el eje VEs-PMMA(41k)-Copolímero, que también fue encontrada en el sistema con 5% de PMMA(41k) curado a 80 °C (Figura VI.5). Se observa que las regiones de inestabilidad se

incrementan notablemente respecto de las mostradas en la Figura VI.5, para las mismas conversiones. Esto es debido al efecto del aumento de la concentración de PMMA y de la disminución de la temperatura de curado. A la conversión $\alpha=0,03$ la trayectoria de la reacción se encuentra dentro de la región de inestabilidad de la solución homogénea, y por lo tanto el sistema debe estar necesariamente separado en fases. Si bien la separación de fases en este caso se inicia antes que en la Figura VI.5, con lo cual habría mayor posibilidad de segregación de las fases durante el período pregel, es necesario tener en cuenta que el mayor contenido de PMMA en la mezcla de reacción y la menor temperatura de curado, hacen que la viscosidad del sistema sea mayor y que el proceso de separación de fases pueda ser arrestado antes por restricción difusional.

En la Figura VI.12 se muestra la micrografía SEM del material obtenido con 10% de modificador, curado a 40 °C.

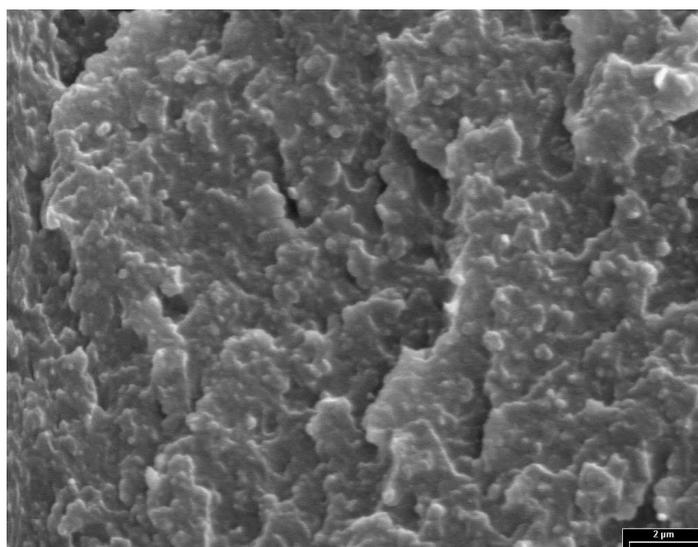


Figura VI.12. Micrografía SEM (a x6.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEs=45:55% p/p, modificado con 10% de PMMA(41k) y curado a 40 °C.

En las Figuras VI.13.(a) y (b) se muestran las micrografías TEM del mismo material, obtenidas con distintos grados de magnificación.

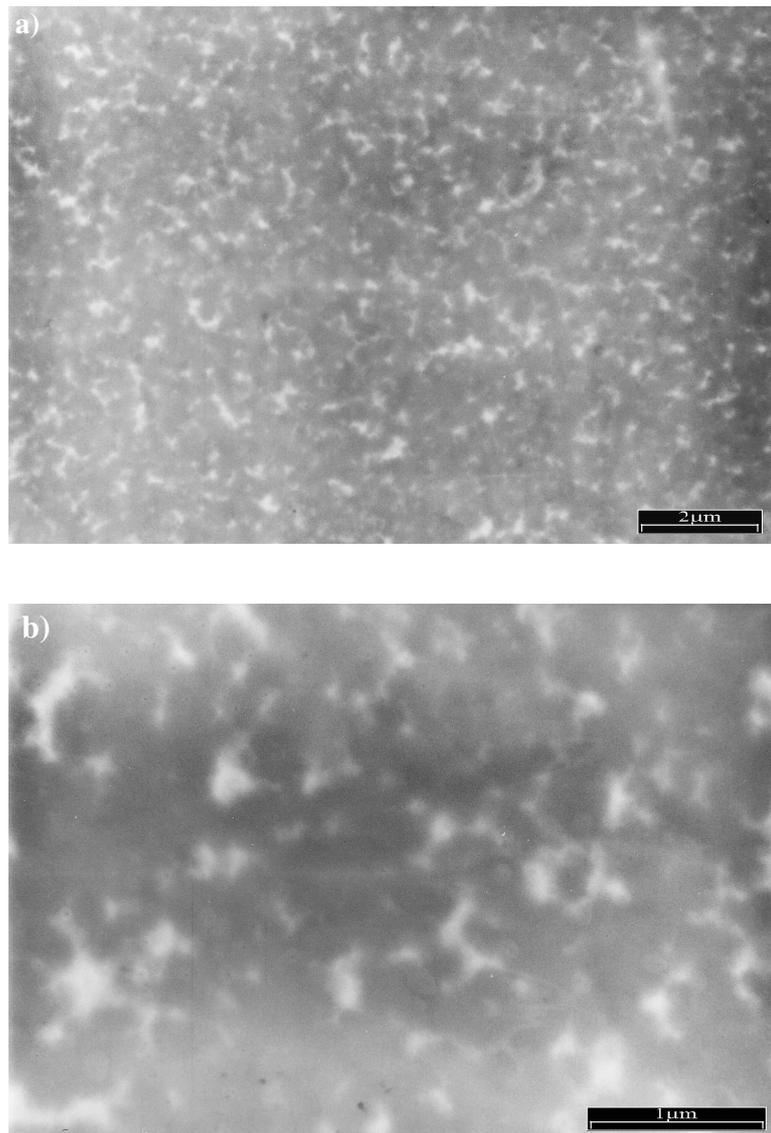


Figura VI.13. Micrografías TEM del material formulado con St:VEs=45:55% p/p, modificado con 10% de PMMA(41k) y curado a 40 °C: (a) a x6.000, (b) a x20.000.

Como se puede observar, en estas condiciones se desarrollan morfologías similares a las obtenidas utilizando la temperatura de curado de 80 °C. Esto es consistente con el análisis termodinámico presentado anteriormente. La imagen SEM muestra una superficie de fractura muy irregular, conformada por agregados de partículas nodulares, con clara evidencia de separación de fases. En las micrografías TEM se puede observar que la fase rica en el copolímero constituye la fase continua, y que el PMMA queda confinado en los intersticios entre los agregados nodulares de copolímero. En la micrografía TEM de mayor magnificación (Figura

VI.13(b)) se observa claramente que los nódulos irregulares de copolímero se unen unos a otros conformando la fase principal del material. Estos nódulos se hallan interconectados mediante las reacciones entre los dobles enlaces pendientes periféricos de los mismos.

Si bien los materiales obtenidos con distintos agregados de PMMA(41k) presentan características morfológicas similares a las mostradas en las Figuras VI.12 y VI.13, se observa que al aumentar el contenido de PMMA(41k) en la formulación, aumenta el grado de separación de la fase PMMA dispersa, y la opacidad macroscópica del material final. Esto puede ser explicado termodinámicamente, ya que al aumentar el contenido de modificador en la mezcla se incrementa la incompatibilidad del copolímero con la fase madre, y por lo tanto se favorece el proceso de separación de fases.

VI.4.2.3. Sistema St-VEc-PMMA(41k), curado a 80 °C

Se analizó el efecto de aumentar el peso molecular del prepolímero vinil-éster sobre las morfologías finales de los materiales modificados con 5 a 20% de PMMA(41k), curados a 80 °C. En la Figura VI.14 se muestra la micrografía SEM del material obtenido a partir de la proporción de comonómeros St:VEc=45:55, con 20% de modificador. Se puede observar que si bien la muestra presenta una superficie de fractura rugosa, con evidencia de separación de fases, este proceso no está tan desarrollado como en los casos analizados anteriormente. En la Figura VI.15 se muestra la micrografía TEM obtenida para el mismo material, donde no se distinguen regiones o dominios, correspondientes a cada fase. Este efecto podría estar asociado a que ambas fases se encuentran muy poco separadas y no llegan a definir zonas con densidades electrónicas locales diferentes, que generen contraste frente al haz electrónico incidente.

Evidentemente, en estas condiciones la segregación de especies durante el proceso de separación de fases se arresta muy tempranamente por restricción difusional. Esto puede ser explicado en función de la combinación de dos efectos: por un lado la mayor viscosidad que presenta la mezcla reactiva al aumentar el peso molecular del prepolímero VE. Y por otro lado, a la temperatura de curado de 80 °C la reacción debe progresar significativamente en el período pregel, antes de alcanzar las condiciones de inestabilidad. Cuando se alcanza este punto, la elevada viscosidad del sistema restringirá fuertemente el proceso de separación de fases.

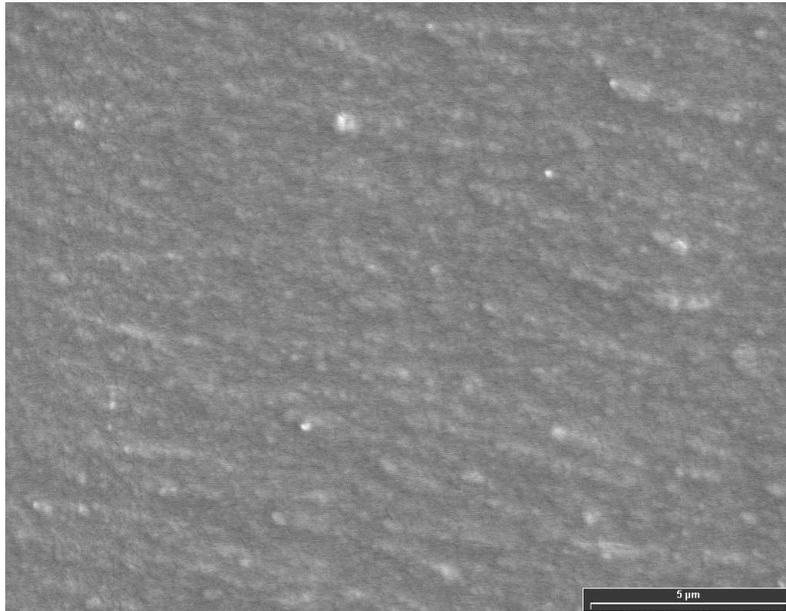


Figura VI.14. Micrografía SEM (a x6.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 20% de PMMA(41k) y curado a 80 °C.

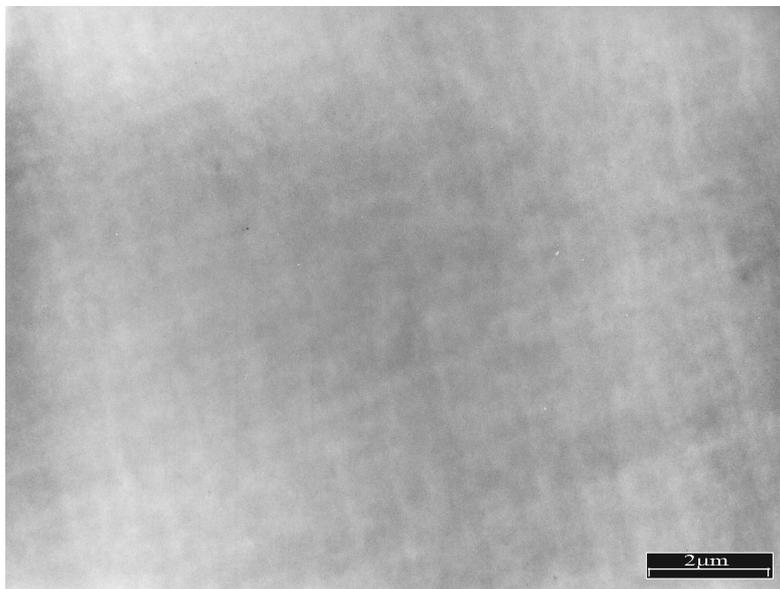


Figura VI.15. Micrografía TEM del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 20% de PMMA(41k) y curado a 80 °C.

Los materiales obtenidos con 5, 10, y 15% de PMMA(41k) presentan morfologías similares a la mostrada en la Figura VI.14. Todos estos materiales obtenidos presentan un aspecto visual

traslúcido. Esto está de acuerdo con que, en estas condiciones, las fases prácticamente no llegan a separarse.

VI.4.2.4. Sistema St-VEc-PMMA(41k), curado a 40 °C

Se investigaron las morfologías finales de los materiales preparados con la proporción usual de comonómeros, modificados con 5 a 15% de PMMA(41k), y curados a 40 °C. En estas condiciones se obtuvieron morfologías diferentes para los distintos agregados de modificador. En la Figura VI.16 se muestra la micrografía SEM del material obtenido con 5% de PMMA. Se puede observar una superficie de fractura lisa, que presenta dominios esféricos dispersos con diámetros en el rango de 0,7 a 1,2 μm . En la Figura VI.17 se muestra la imagen TEM del mismo material, donde se observa que la región más oscura, correspondiente al copolímero St-co-VE, constituye la fase continua principal, mientras que los dominios que conforman la fase dispersa son ricos en PMMA. Dentro de estos dominios se observan regiones oscuras indicando la presencia de copolímero. Esto sugiere, que durante el proceso de separación de fases, la fase rica en PMMA contiene monómeros St y VEc que reaccionan formando microgeles dando lugar a una separación de fases secundaria por el mecanismo PIPS.

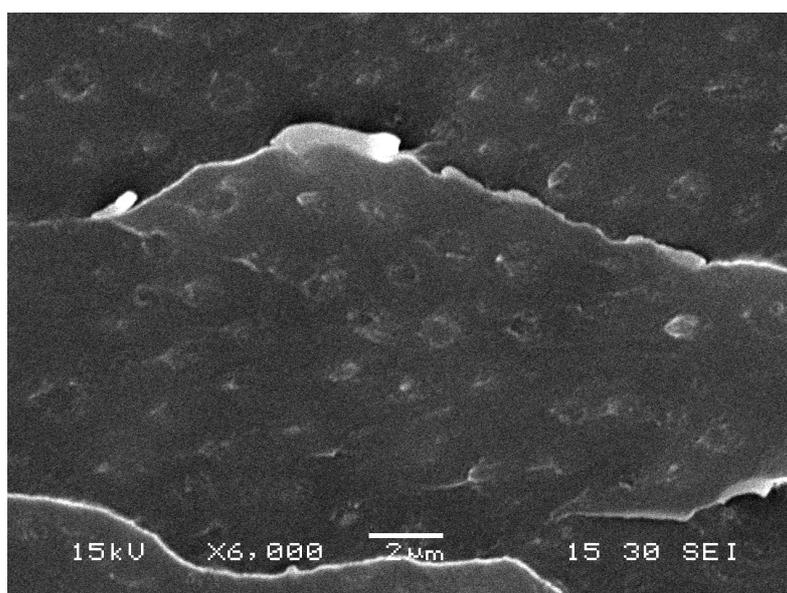


Figura VI.16. Micrografía SEM (a x6.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 5% de PMMA(41k) y curado a 40 °C.

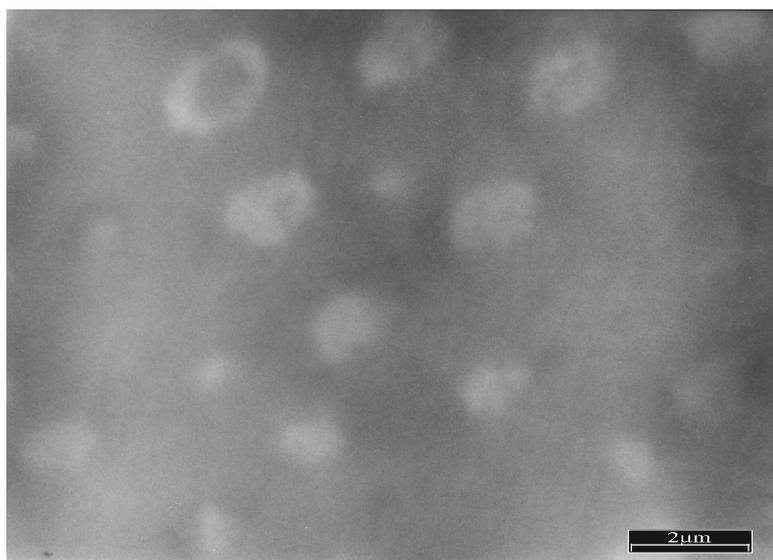


Figura VI.17. Micrografía TEM del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 5% de PMMA(41k) y curado a 40 °C.

Robinette y col. (2004) publicaron morfologías similares para materiales preparados con una resina vinil-éster modificada con 4 y 8% p/p de VTBN como modificador elastomérico. Mientras que Dong y col. (2004) encontraron este tipo de morfología para un material basado en una resina poliéster insaturada, modificado con 10% de PMMA.

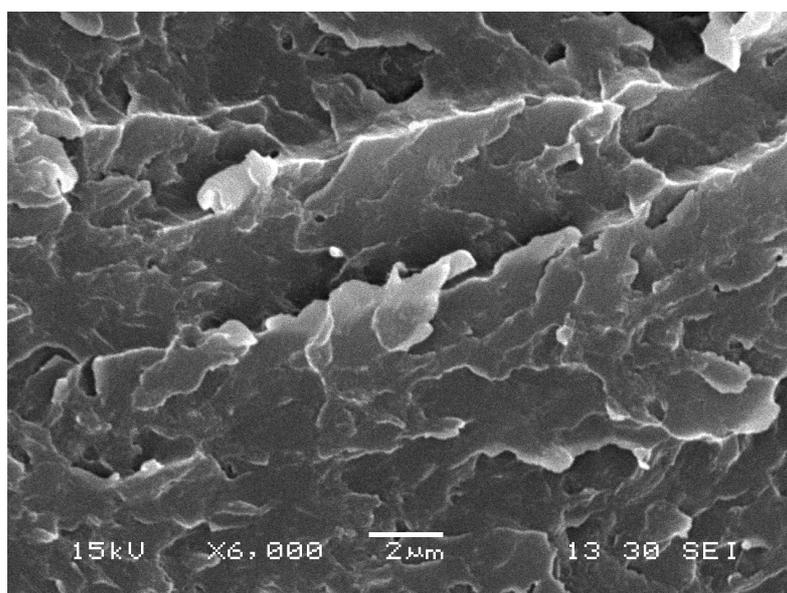


Figura VI.18. Micrografía SEM (a x6.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 10% de PMMA(41k) y curado a 40 °C.

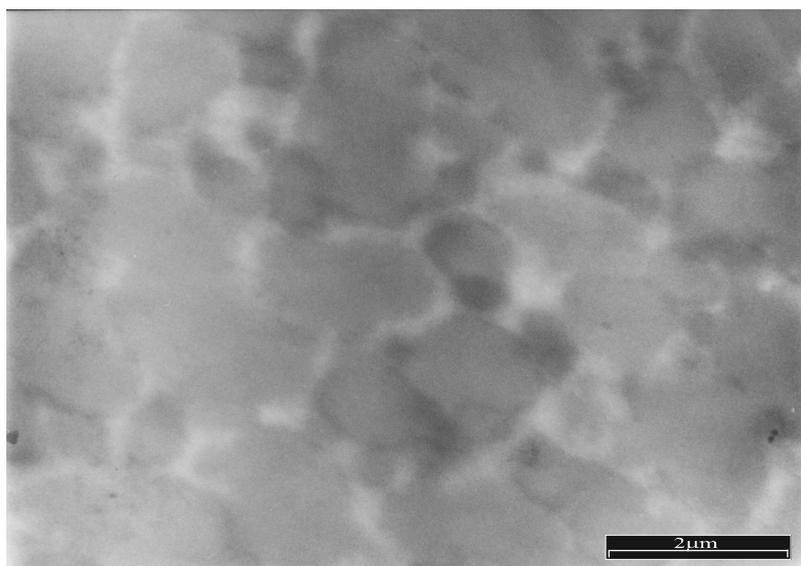


Figura VI.19. Micrografía TEM del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 10% de PMMA(41k) y curado a 40 °C.

En las Figuras VI.18 y VI.19 se muestran las micrografías SEM y TEM, respectivamente, obtenidas para el material modificado con 10% de PMMA. La imagen SEM muestra una superficie de fractura muy irregular, asociada a una morfología claramente diferente de la obtenida con 5% de PMMA. La micrografía TEM demuestra una morfología con fases co-continuas, donde se observan nítidamente los agregados nodulares irregulares de copolímero uniéndose unos a otros, a lo largo de la imagen. Estos agregados tienen tamaños en el rango de 0,4 a 2 μm . La fase rica en PMMA, que corresponde a las regiones más claras en la micrografía, se encuentra rodeando los agregados nodulares formando otra fase continua a lo largo de la muestra. Típicamente, una morfología de fases co-continuas se genera cuando la trayectoria que representa la composición global del sistema alcanza la región de inestabilidad de la fase homogénea, en las proximidades del punto crítico (Pascault et al, 2002).

En las Figuras VI.20 y VI.21 se muestran las micrografías SEM y TEM, del material modificado con 15% de PMMA. En la imagen SEM se observa una superficie de fractura muy irregular, claramente asociada a un material separado en fases. Las micrografías TEM muestran la localización de estas fases. Se puede observar que para esta formulación se logra prácticamente una morfología de fases invertidas, donde la fase rica en PMMA constituye la fase continua, mientras que los agregados nodulares irregulares de copolímero, que corresponden a las regiones oscuras en la imagen TEM, conforman la fase dispersa. Se incluye la micrografía VI.21.(b),

obtenida con mayor magnificación, para mostrar en detalle los agregados irregulares de copolímero dispersos en la matriz rica en el termoplástico.

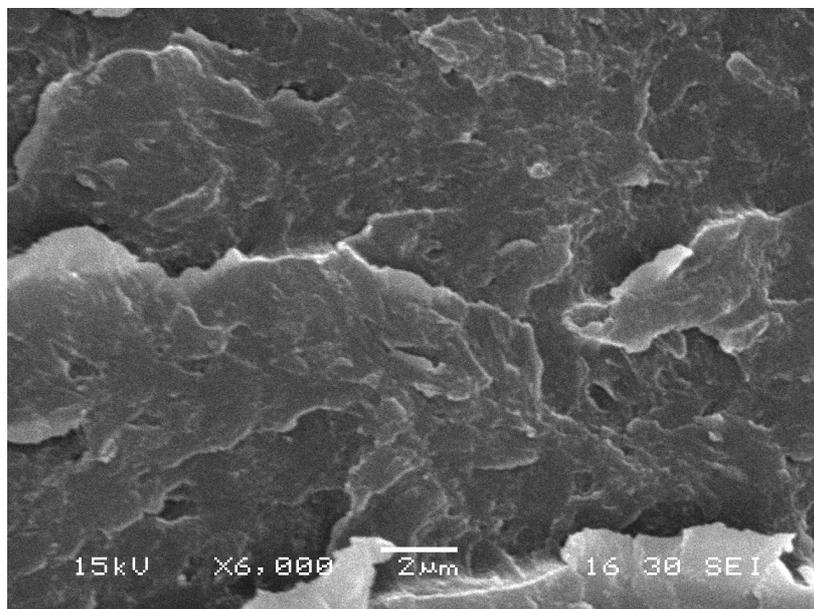


Figura VI.20. Micrografía SEM (a x6.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 15% de PMMA(41k) y curado a 40 °C.

Típicamente, la morfología obtenida para el material con 5% de PMMA (Figura VI.17), con partículas ricas en el modificador dispersas en una matriz rica en el termorrígido, y la morfología obtenida para el material modificado con 15% de PMMA (Figura VI.21.(a) y (b)), que corresponde a la morfología invertida, se obtienen cuando la trayectoria que representa la composición global del sistema alcanza la región de inestabilidad de la fase homogénea a ambos lados del punto crítico (Pascault et al, 2000, 2002). Esto genera, una fase rica en el modificador que se separa de la mezcla homogénea, en un caso; o una fase rica en el copolímero que se separa de la mezcla homogénea, en el otro caso.

Wang y col. (2000) estudiaron el efecto del contenido de un copolímero estadístico de poli(éter de arileno y oxido de trifenilfosfina) como modificador de una resina vinil-éster comercial, sobre las morfologías finales generadas. Ellos observaron un cambio morfológico asociado a una inversión de fases para contenidos entre 10 y 15% de modificador, con morfologías similares a las presentadas en esta sección.

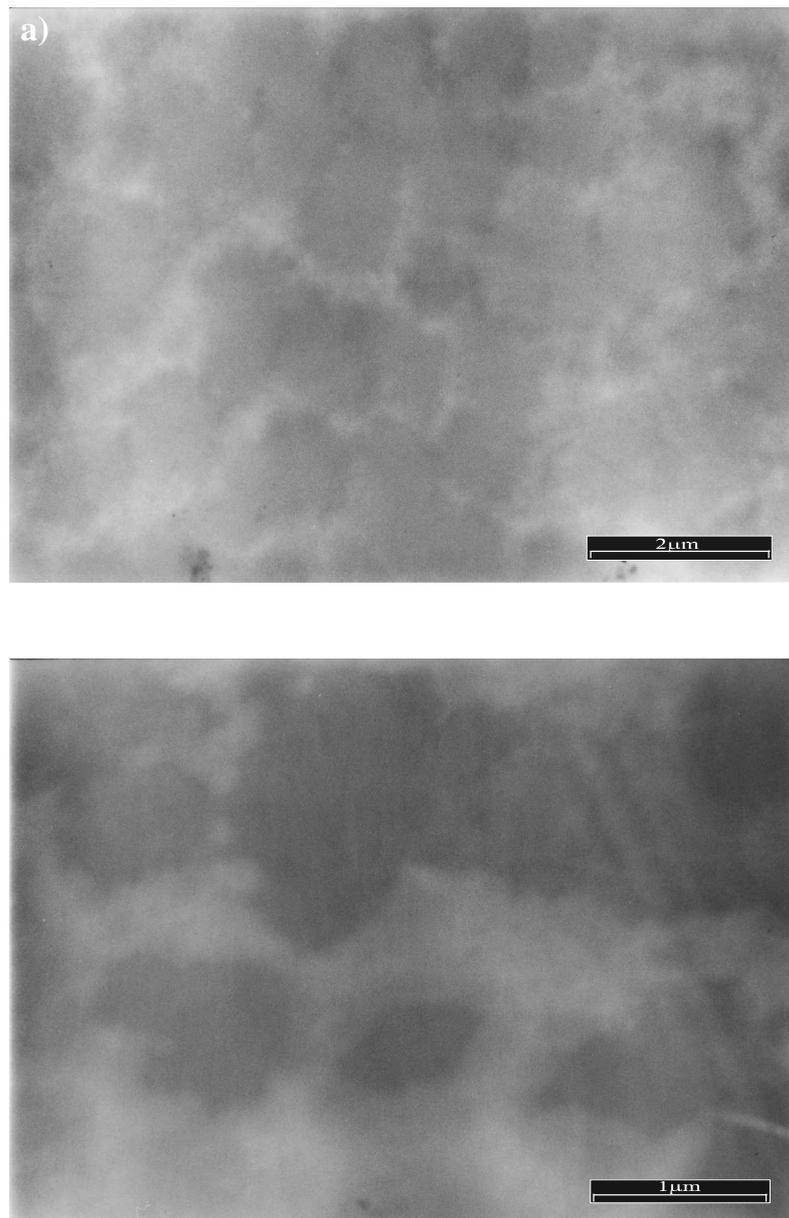


Figura VI.21. Micrografías TEM del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 15% de PMMA(41k) y curado a 40 °C: (a) a x10.000, (b) a x20.000.

VI.4.2.5. Sistema St-VEc-PMMA(41k), curado a 25 °C

Se investigaron las morfologías finales de los materiales preparados con la proporción de comonómeros St:VEc=45:55, modificados con PMMA(41k) y curados a 25 °C. En la

Figura VI.22 se muestra la evolución de la curva espinodal y de la composición global del sistema, durante la reacción de la mezcla formulada con 10% de modificador.

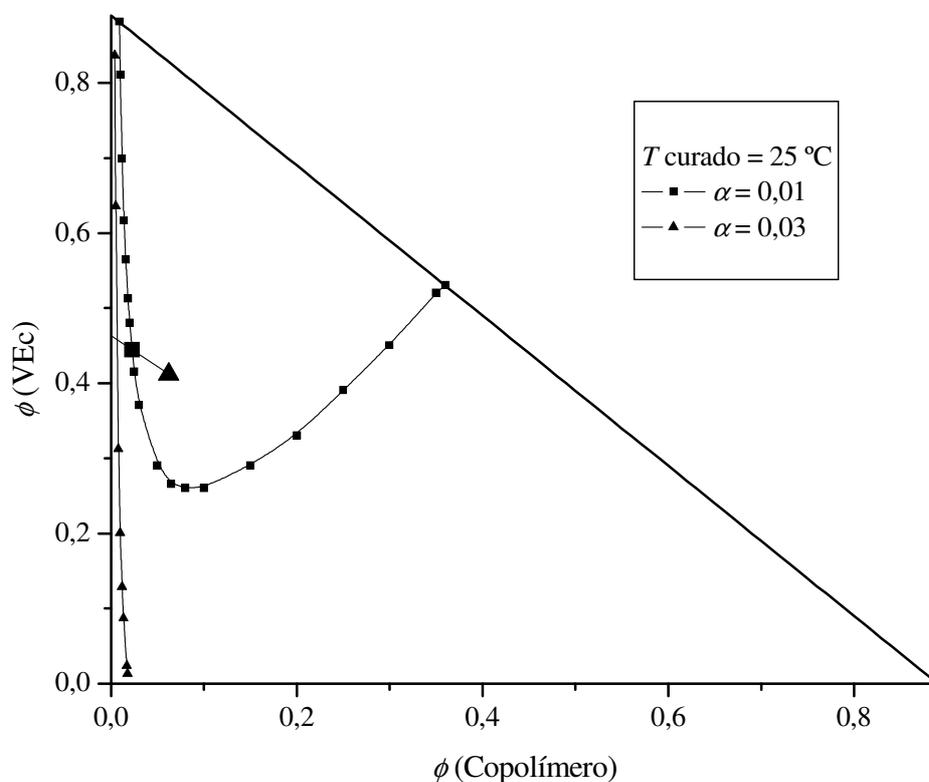


Figura VI.22. Evolución de la curva espinodal (puntos pequeños) y de la composición global del sistema St-VEc-PMMA-Copolímero (puntos grandes) con la conversión, para la mezcla formulada con St:VEc=45:55% p/p, modificada con 10% de PMMA(41k) y curada a 25 °C.

De acuerdo a los resultados presentados en la sección IV.3.2.2, el sistema ternario St-VEc-PMMA(41k) a 25 °C presenta miscibilidad completa en todo el rango de composiciones. Esto es consistente con los resultados mostrados en la Figura VI.22, ya que la mezcla reactiva a conversión cero se encuentra como un sistema homogéneo. Sin embargo, con un pequeño incremento de la conversión igual a 0,01 la composición global del sistema se encuentra sobre la curva espinodal, y necesariamente debe ocurrir la separación de fases. Debido a esto, el sistema reactivo estará separado en fases a muy bajas conversiones de la reacción, en forma de dos fases líquidas.

En la Figura VI.23 se muestra la micrografía SEM del material obtenido con 10% de modificador. Se puede observar claramente una fase continua lisa, y una fase dispersa que a su vez presenta una microestructura nodular interna muy compleja

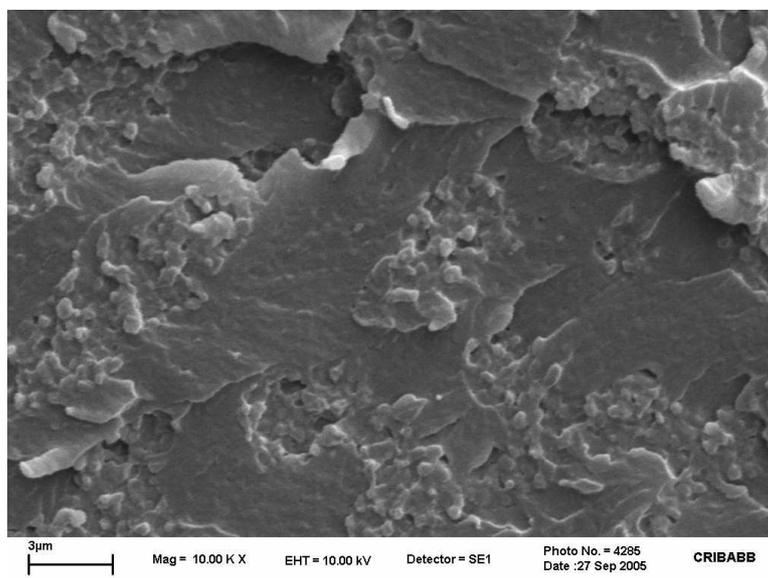


Figura VI.23. Micrografía SEM (a x10.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 10% de PMMA(41k) y curado a 25 °C.

En las Figuras VI.24.(a) y (b) se muestra la micrografía TEM obtenida para el mismo material, con distintos grados de magnificación. Se puede observar que la fase rica en copolímero St-co-VE constituye la fase continua del material, mientras que la fase rica en PMMA es discontinua. A su vez, dentro de las regiones ricas en PMMA se observan nódulos de copolímero con diámetros en el rango de 0,2 a 0,5 μm que conforman la estructura nodular interna observada en la micrografía SEM. La fase principal rica en copolímero, también presenta una distribución de pequeños dominios esféricos dispersos con diámetros en el rango de menos de 0,1 a 0,2 μm . Esta morfología se puede explicar en función de los resultados termodinámicos presentados en la Figura VI.22. Debido a que el proceso de separación de fases se inicia en los primeros estadios de la reacción, cuando la viscosidad del sistema aún es baja, la fase emergente coalesce dando lugar a dos fases líquidas que se comportan como reactores prácticamente independientes. Las gotas ricas en PMMA que se forman al inicio de la reacción, corresponden a los grandes dominios dispersos observados en las imágenes TEM. Estos dominios no son puros en PMMA, ya que inicialmente contienen monómeros St y VEc que reaccionan dentro de las

gotas, formando microgeles y dando lugar a una separación de fases secundaria por el mecanismo PIPS. La fase principal rica en el copolímero tampoco es pura, ya que inicialmente contiene PMMA y monómeros disueltos. A medida que la reacción de copolimerización continúa en esta fase, se separa una fase rica en PMMA por el mecanismo PIPS, generando una distribución de pequeños dominios dispersos en la fase continua.

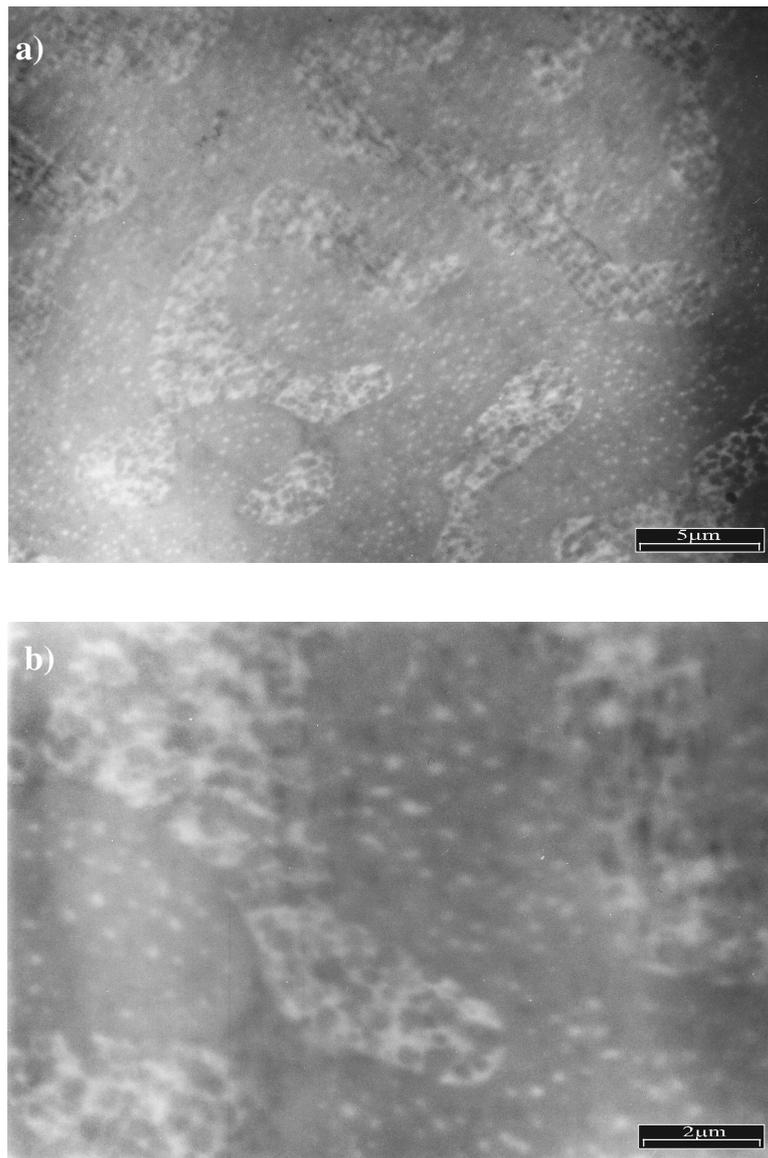


Figura VI.24. Micrografías TEM del material formulado con St:VEc=45:55% p/p, modificado con 10% de PMMA(41k) y curado a 25 °C: (a) a x3.000, (b) a x10.000.

Se han publicado estructuras morfológicas similares a las obtenidas en esta sección, para materiales basados en resinas poliéster insaturados modificadas con poli(vinil acetato)(PVAc) (Huang et al, 1995; Muzumdar et al, 1991), y con PMMA (Dong et al, 2004; Huang et al, 1996).

VI.4.2.6. Sistema St-VEs-PMMA(239k), curado a 25 °C

Se investigó el efecto de utilizar el modificador PMMA(239k) de mayor peso molecular y la resina vinil-éster sintetizada de bajo peso molecular, sobre las morfologías finales de los materiales curados a 25 °C. En la Figura VI.25 se muestra la micrografía SEM del material obtenido con 10% de modificador. Se puede observar una superficie de fractura muy irregular, conformada por agregados de nódulos irregulares con diámetros en el rango de 0,3-1 μm , a lo largo de toda la muestra. De acuerdo al análisis de las morfologías previas, se puede deducir que los nódulos están formados por copolímero St-*co*-VEs, mientras que la fase rica en PMMA no tiene posibilidades de coalescer y queda confinada en los intersticios entre los agregados nodulares de copolímero que conforman la fase continua principal.

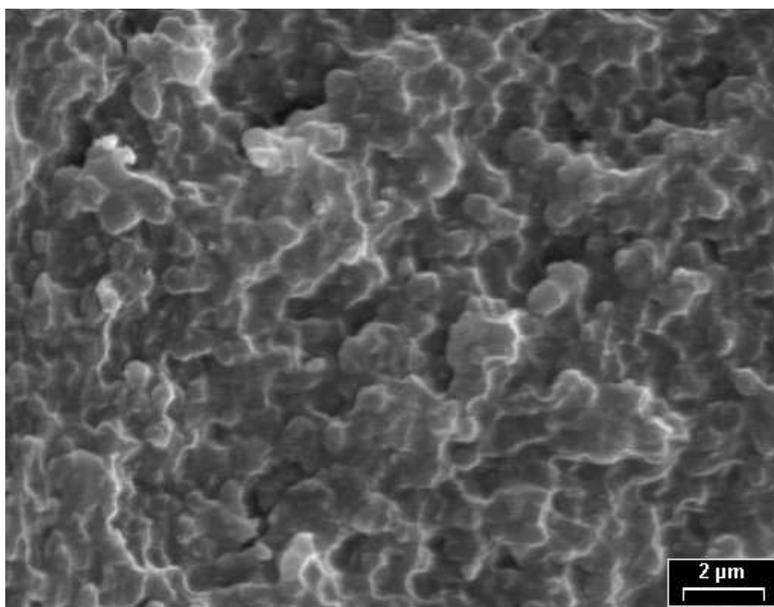


Figura VI.25. Micrografía SEM (a x6.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEs=45:55% p/p, modificado con 10% de PMMA(239k) y curado a 25 °C.

La morfología obtenida puede ser interpretada en función de la miscibilidad inicial del sistema, y de su evolución durante la reacción de curado. El diagrama de fases ternario St-VEs-PMMA(239k) a 25 °C, presenta miscibilidad completa en todo el rango de composiciones. Este diagrama representa el estado fásico de la mezcla reactiva a conversión cero. Por lo tanto, debido a la elevada miscibilidad inicial del sistema, la reacción debe progresar significativamente en el período pregel antes de alcanzar las condiciones de inestabilidad de la solución homogénea, y comenzar el proceso de separación de fases por el mecanismo PIPS. Este proceso se arresta rápidamente por incremento de la viscosidad en el estado pregel o por gelación en el estado postgel. Debido a esto, la fase rica en PMMA que se separa del copolímero, no tiene posibilidades de coalescer y queda confinada en los intersticios entre los agregados nodulares de copolímero que conforman la fase principal.

Comparando la morfología obtenida en este caso, con la obtenida en la sección anterior utilizando la VEc de alto peso molecular y el PMMA(41k) de bajo peso molecular, a la misma temperatura de curado, se observan diferencias importantes entre ambos materiales. Utilizando las formulaciones de la sección anterior se obtienen morfologías finales correspondientes a sistemas más incompatibles que se separan en fases prácticamente desde comienzo de la reacción de curado. Mientras que si se utiliza el prepolímero VEs de bajo peso molecular, con el PMMA(239k) de alto peso molecular, se obtienen morfologías asociadas a sistemas de elevada miscibilidad inicial donde la conversión debe progresar significativamente para alcanzar el mecanismo PIPS. Esta observación sugiere que el incremento del peso molecular del oligómero VE tiene un efecto mayor sobre la reducción de la miscibilidad del sistema, que el incremento del peso molecular del modificador PMMA, en el rango estudiado. Este comportamiento lo confirmaremos en la próxima sección.

VI.4.2.7. Sistema St-VEc-PMMA(239k), curado a 25 °C

Se investigaron las morfologías finales de los materiales preparados con la proporción de comonómeros St:VEc=45:55, modificados con PMMA(239k) y curados a 25 °C. En la Figura VI.26 se muestra el diagrama de fases calculado para este sistema a conversión cero. Los puntos representan las formulaciones preparadas con 0, 5, 10, y 15% de modificador.

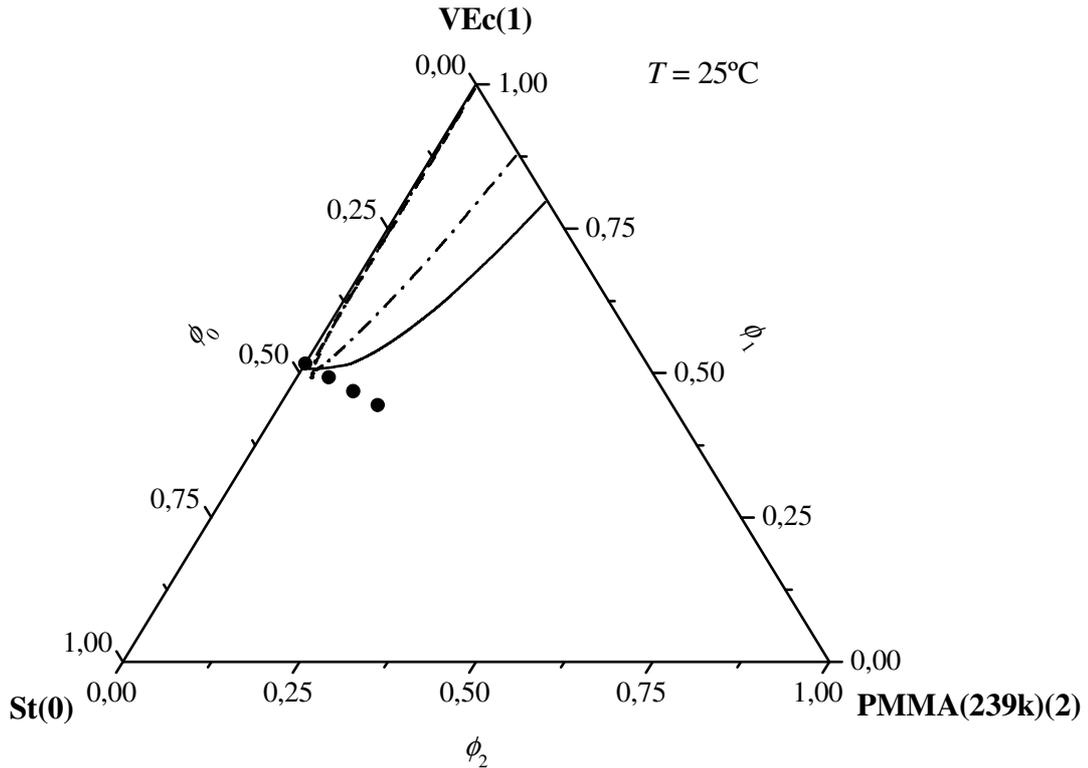


Figura VI.26. Diagrama de fases del sistema ternario St-VEc-PMMA(239k) a 25 °C: (—) curva de nube; (---) curva de sombra; (-.-) curva espinodal; (•) formulaciones con 0, 5, 10, y 15% de modificador.

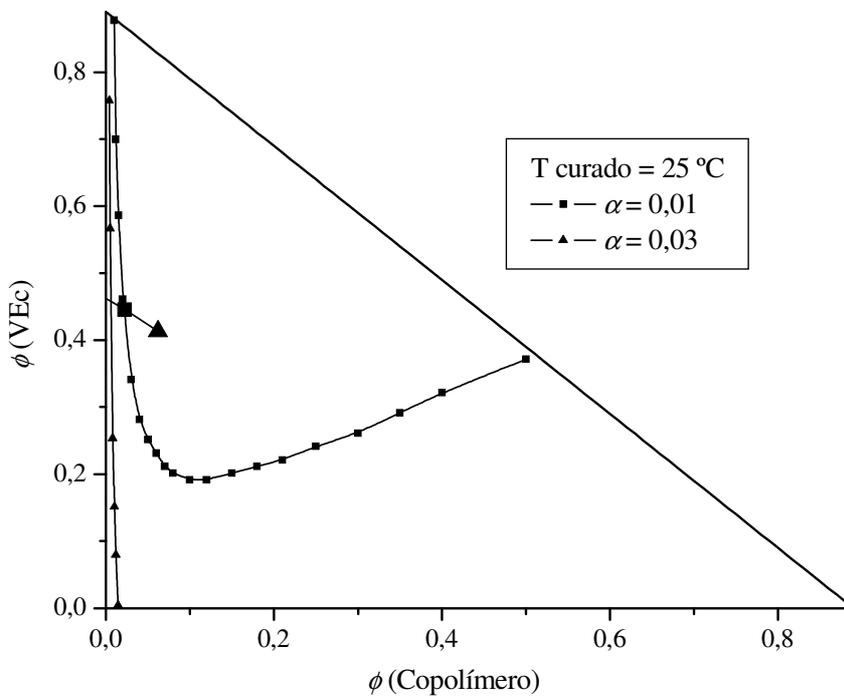


Figura VI.27. Evolución de la curva espinodal (puntos pequeños) y de la composición global del sistema (puntos grandes) con la conversión, para la mezcla modificada con 10% de PMMA(239k).

En la Figura VI.26 se observa que las composiciones globales de las mezclas preparadas a conversión cero, se encuentran muy cerca de la curva de puntos de nube del sistema, por lo tanto es suficiente un pequeño incremento en la conversión de la reacción para que se inicie el proceso de separación de fases. En la Figura VI.27 se muestra un corte del diagrama de estabilidad cuaternario correspondiente a la composición de PMMA(239k) constante ($\phi_2=0,092$ equivalente a 10% p/p). Inicialmente la mezcla existe como una fase homogénea, lo cual está de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura VI.26. Como se puede observar, con un pequeño incremento en la conversión de dobles enlaces igual a 0,01 la composición global del sistema se encuentra sobre la curva espinodal, y debe ocurrir el proceso de separación de fases. Cuando la conversión progresa hasta 0,03 el sistema se encuentra francamente en la región de inestabilidad de la solución homogénea, y debe estar necesariamente separado en fases. Debido a que esto sucede cuando la viscosidad del sistema aun es baja, la fase emergente tiene la posibilidad de coalescer. De este modo, el sistema reactivo estará separado en fases prácticamente desde el inicio de la reacción de curado, en forma de dos fases líquidas.

En la Figura VI.28 y VI.29 se muestran las micrografías SEM y TEM obtenidas para el material formulado con 10% de modificador.

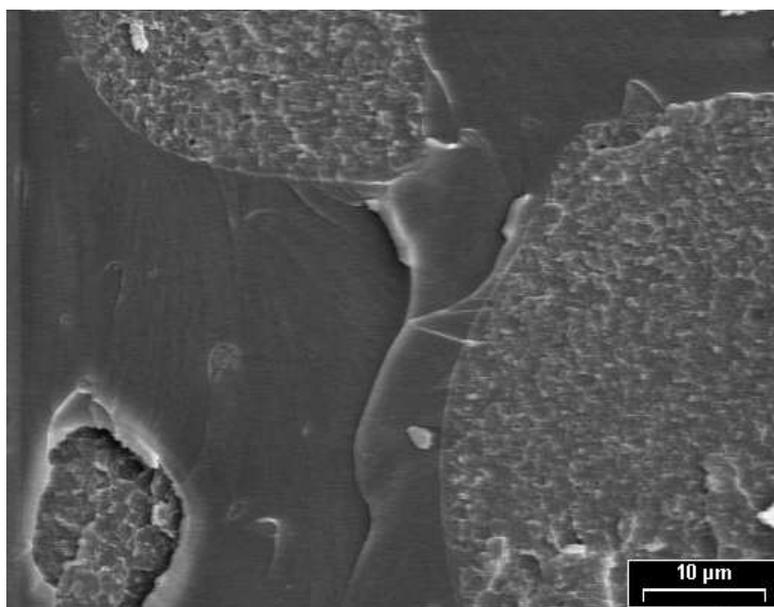


Figura VI.28. Micrografía SEM (a x2.000) de la superficie de fractura del material formulado con St:VEc=45:55, modificado con 10% de PMMA(239k) y curado a 25 °C.

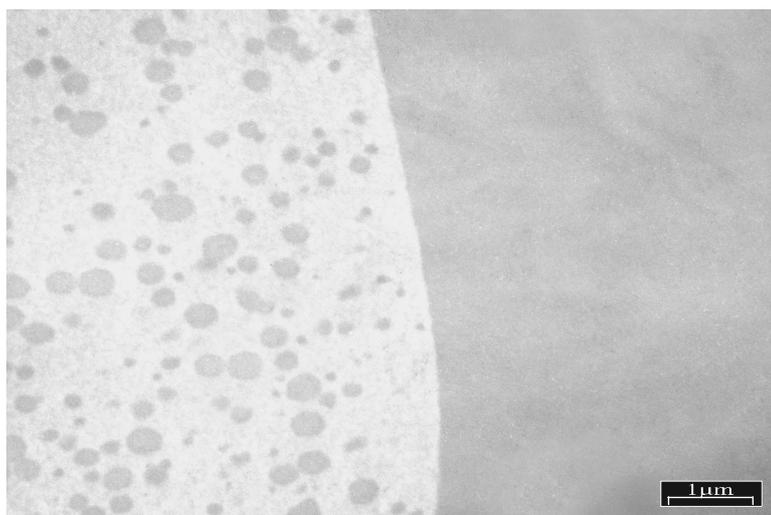


Figura VI.29. Micrografías TEM del material formulado con St:VEc=45:55, modificado con 10% de PMMA(239k) y curado a 25 °C.

La imagen SEM (Figura VI.28) muestra claramente dos regiones bien diferentes: una fase continua lisa, y una fase dispersa con una gran distribución de tamaños que va desde inclusiones simples de menos de 1 μm hasta grandes gotas cercanas a 60 μm . Esta fase dispersa a su vez presenta una microestructura nodular interna. En la micrografía TEM (Figura VI.29) se puede observar que la fase rica en copolímero corresponde a la fase lisa continua del material, mientras que la fase rica en PMMA constituye la fase dispersa. Dentro de esta última fase se observan nódulos de copolímero con diámetros en el rango de 0,1 a 0,4 μm , que constituyen la estructura nodular observada en la micrografía SEM.

La morfología obtenida, con características de macroseparación de fases, está asociada a sistemas que se encuentran separados en fases prácticamente desde el inicio de la reacción de curado. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis termodinámico del sistema. Las gotas ricas en PMMA que se forman por coalescencia al inicio de la reacción, corresponden a los grandes dominios dispersos observados en las imágenes TEM. Estos dominios no son puros en PMMA, ya que inicialmente contienen monómeros St y VEc que reaccionan dentro de las gotas, y dan lugar a una separación de fases secundaria por el mecanismo PIPS, generando la microestructura nodular interna observada.

La fase continua formada por el copolímero presenta una morfología similar a la del sistema con PMMA(41K) (Figura VI.23), salvo que ahora no se observan dispersos en ella los pequeños

dominios ricos en PMMA. Esto refleja que el PMMA fue segregado en forma prácticamente total al comienzo de la reacción de copolimerización.

Los materiales obtenidos en esta sección presentan características morfológicas similares a las de los materiales obtenidos en la sección VI.4.2.5, utilizando la resina VEc de mayor peso molecular y el PMMA(41k) de menor peso molecular, a la misma temperatura de curado. Este comportamiento confirma la observación realizada anteriormente; que el incremento del peso molecular del oligómero VE tiene un efecto mayor sobre la reducción de la miscibilidad del sistema, que el incremento del peso molecular del modificador PMMA, en el rango estudiado.

VI.5. Conclusiones

Los materiales obtenidos sin agregado de modificador PMMA analizados por SEM, presentan superficies de fractura lisas, sin evidencias de separación de fases. Las imágenes AFM de las mismas superficies muestran morfologías de tipo nodular, formadas por microgeles cuyo grado de empaquetamiento depende de la concentración de estireno y VE en la formulación inicial. El diámetro de los nódulos coincide con los resultados del análisis de los perfiles de dispersión de luz, para los materiales formulados con la misma proporción de comonómeros.

El modelo termodinámico propuesto, basado en los desarrollos de Flory y Rehner, y Dušek permite evaluar cualitativamente las condiciones de separación de fases durante la reacción de copolimerización. A partir de sus predicciones, se pueden explicar satisfactoriamente las morfologías finales de los materiales obtenidos en distintas condiciones de formulación y procesamiento.

Las morfologías finales de los materiales modificados se generan mediante un proceso de separación de fases inducido por la polimerización (PIPS), a partir de una mezcla homogénea inicial. Dependiendo del peso molecular de los componentes utilizados y de la temperatura de curado seleccionada, se obtienen morfologías finales muy diferentes.

En los materiales preparados a partir de los componentes de bajo peso molecular, curados a 80 °C, la separación de fases ocurre cerca del punto de gelación del sistema. Por lo tanto, la fase rica en PMMA no tiene posibilidades de coalescer y queda confinada en los intersticios entre los agregados nodulares de copolímero que conforman la fase continua principal.

Cuando se utiliza la resina VEc de mayor peso molecular y se disminuye la temperatura de curado a 40 °C, se obtienen materiales con morfologías finales muy diferentes dependiendo de la

concentración de PMMA(41k) utilizada. Para 5% de modificador se obtienen partículas ricas en PMMA dispersas en una matriz rica en el copolímero; para 10% se obtiene una estructura co-continua; y para 15% se obtiene una morfología con inversión de fases.

Los materiales obtenidos a partir de la resina VEc curados a 25 °C, presentan morfologías finales con características de macroseparación de fases, asociadas a sistemas que se encuentran separados en fases prácticamente desde el inicio de la reacción de curado. Esto conduce a grandes gotas, de 10 a 60 μm de diámetro, ricas en PMMA y dispersas en la fase continua rica en el copolímero. Dentro de cada gota de la fase dispersa, se observa una microestructura nodular interna, rica en el copolímero, que se origina por el mecanismo PIPS dentro de las gotas.

El incremento del peso molecular del oligómero VE tiene un efecto mayor sobre la reducción de la miscibilidad del sistema, que el incremento del peso molecular del modificador PMMA.

VI.6. Referencias

- Boots, H.M.J.; Kloosterboer, J.G.; Serbutovics, C.; Touwslager, F.J. *Macromolecules* 1996, 29, 7683.
- Brill, R.P.; Palmese, G.R. *J Appl Polym Sci* 2000, 76, 1572.
- Brinke, G.T.; Karssz, F.E.; Mac Knight, W.J. *Macromolecules* 1983, 16, 1827.
- Dong, J.P.; Huang, J.G.; Lee, F.H.; Roan, J.W.; Huang, Y.J. *J Appl Polym Sci* 2004, 91, 3369.
- Dušek, K. *J Polym Sci* 1967, 16, 1289.
- Dušek, K. En *Polymer Networks, Structure and Mechanical Properties*; Chomppf, A.J., Newman, S., Eds.; Plenum Press: New York, 1971.
- Dušek, K. En *Developments in Polymerization – 3*; Haward, R.N., Ed.; Applied Science Publishers: London, 1984; Capítulo 4.
- Flory, P.J.; Rehner, J. *J Chem Phys* 1943, 11, 521.
- Guo, Z.; Sautereau, H.; Kranbuehl, D.E. *Macromolecules* 2005, 38, 7992.
- Jost, N. Tesis Doctoral: *Vernetzung und Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur*; Band 43, Technische Universität Kaiserslautern; 2004.
- Huang, Y.J.; Su, C.C. *J Appl Polym Sci* 1995, 55, 305.
- Huang, Y.J.; Liang, C.M. *Polymer* 1996, 37, 401.
- Kambour, R.P.; Bendler, J.T.; Boop, R. *Macromolecules* 1983, 16, 753.
- Kannurpatti, A.R.; Anderson, K.J.; Anseth, J.W.; Bowman, C.N. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1997, 35, 2297.
- Kannurpatti, A.R.; Anseth, J.W.; Bowman, C.N. *Polymer* 1998(a), 39, 2507.
- Kannurpatti, A.R.; Bowman, C.N. *Macromolecules* 1998(b), 31, 3311.
- Krishnamoorti, R.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J.; Garner, R.T.; Lohse, D.J. *Macromolecules* 1998, 31, 2312.
- Matsumoto, A.; Okuno, S.; Aota, H. *Macromol Symp* 1995, 93, 1.
- Muzumdar, S.V.; Lee, L.J. *Polym Eng Sci* 1991, 31, 1647.
- Okay, O.; Kurz, M.; Lutz, K.; Funke, W. *Macromolecules* 1995, 28, 2728.
- Rey, L.; Galy, J.; Sautereau, H. *Macromolecules* 2000, 33, 6780.
- Robinette, E.J.; Ziaee, S.; Palmese, G.R. *Polymer* 2004, 45, 6143.
- Pascault, J.P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R.J.J. *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002.

- Pascault, J.P.; Williams, R.J.J. En *Polymer Blends, Volume 1: Formulación*; Paul, D.R.; Bucknall, C.B., Eds; Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000; Chapter 13.
- Sato, T.; Katayama, K.; Sukaki, T.; Shiomi, T. *Polymer* 1998, 39, 773.
- Sawyer, L.C.; Grubb, D.T. En *Polymer Microscopy*; Chapman & Hall: London, 1996; Chapter 3.
- Ullett, J.S; Chartoff, R.P. *Polym Eng Sci* 1995, 35, 1086.
- Wang, S.; Wang, J.; Ji, Q.; Shultz, A.R.; Ward, T.C.; Mcgrath, J.E. *J Polym Sci: Part B* 2000, 38, 2409.
- Williams, D.B.; Barry Carter, C. En *Transmission Electron Microscopy*; Plenum: New York, 1996; Vol. 3, Chapter 22.
- Ziaee, S.; Palmese, G.R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1999, 37, 725.

Capítulo VII

Propiedades de los Materiales

*E*n este capítulo se realiza la evaluación de las propiedades finales de los materiales preparados en distintas condiciones de formulación y procesamiento. En primer lugar se investiga el efecto del contenido de modificador termoplástico sobre la contracción volumétrica experimentada durante el proceso de curado. A continuación se estudia el comportamiento térmico de los materiales finales mediante ensayos mecánico dinámicos. Los resultados obtenidos se correlacionan con la densidad de entrecruzamiento de las redes formadas, y con las morfologías polifásicas analizadas en el capítulo VI. Luego se realiza la caracterización del comportamiento mecánico de los materiales preparados mediante ensayos de compresión uniaxial y flexión en tres puntos. También se evalúa el parámetro K_{IC} para cuantificar la resistencia a la fractura de los materiales obtenidos.

El objetivo de este capítulo es conocer como influye el agregado de PMMA sobre la contracción volumétrica y las propiedades finales de los materiales obtenidos a partir de resinas VE, en diferentes condiciones de formulación y procesamiento. También se quiere establecer la relación entre la morfología polifásica que presenta cada material modificado y sus propiedades térmicas, mecánicas, y de fractura.

VII.1. Introducción

En la actualidad se procesa industrialmente una importante cantidad de materiales compuestos a partir de resinas termorrígidas. Las resinas vinil-éster (VE) fueron desarrolladas originalmente con el objetivo de combinar las muy buenas propiedades térmicas y mecánicas a las que conducen las resinas epoxi, con el rápido proceso de curado que presentan las resinas poliéster insaturadas. Esta combinación de propiedades hace que las resinas VE sean particularmente adecuadas para generar matrices termorrígidas de materiales compuestos de alto rendimiento (Abbate et al, 1995; Atta et al, 2005; Gryshchuk et al, 2002). Estas resinas son atractivas comercialmente debido a su baja viscosidad, excelente reactividad de las insaturaciones vinílicas terminales, buena resistencia química, muy buen mojado, compatibilidad con los refuerzos usuales, y bajo costo.

Aunque los materiales basados en resinas VE ofrecen un buen comportamiento global, estos presentan baja resistencia a la fractura y experimentan elevada contracción volumétrica durante su formación. La adición de cargas y refuerzos alivia parcialmente la contracción durante el curado pero no la inhibe completamente (Huang et al, 1995).

El método más utilizado para incrementar la tenacidad en sistemas termorrígidos consiste en la amplificación de los mecanismos de deformación vía la generación de una estructura heterogénea (Pascault et al, 2000, 2002). Este tipo de estructura se obtiene generalmente mediante un mecanismo de separación de fases inducida por la polimerización, donde la morfología final desarrollada influye sobre las propiedades térmicas, mecánicas y de fractura del material obtenido (Williams et al, 1997).

Si bien la utilización de aditivos elastoméricos ha conducido a mejoras importantes en la tenacidad del material, esto se logra a expensas de una disminución indeseable de la rigidez y de la temperatura de transición vítrea (Auad et al, 2001; Robinette et al, 2004; Ullet et al, 1995). Esto ha limitado el empleo de la modificación mediante elastómeros. Por este motivo, durante los últimos años se ha comenzado a investigar la sustitución de los aditivos elastoméricos por polímeros termoplásticos, los cuales permitirían mejorar la tenacidad en forma menos significativa que los elastómeros pero sin pérdida en las propiedades térmicas y mecánicas. También se espera obtener un efecto de reducción de la contracción volumétrica durante el curado, como fue reportado en sistemas poliéster insaturados modificados mediante los termoplásticos poli(estireno), poli(uretano), poli(metil metacrilato), poli(vinil acetato), etc.

(Boyard et al, 2004; Bucknall et al, 1991; Hsu et al, 1991; Huang et al, 2000a, 2000b; Li et al, 2000a, 2000b, 2000c; Pascault et al, 2000, 2002).

En este capítulo se evalúa el efecto de la adición de PMMA, como aditivo termoplástico, sobre las propiedades finales físicas, mecánicas, y de fractura de materiales basados en resinas VE preparados en distintas condiciones de formulación y procesamiento. Los resultados obtenidos se relacionan con las microestructuras analizadas en el capítulo VI.

VII.2. Parte experimental

Se prepararon materiales mediante la reacción de copolimerización de St y VE, con y sin agregado de modificador PMMA. Se utilizaron distintas temperaturas de curado: 25, 40, y 80 °C. En todos los casos, los materiales fueron postcurados a 150 °C durante 2 horas. Se utilizó 2% p/p de peróxido de benzóilo como iniciador de la reacción de entrecruzamiento, y 0,4% p/p de N,N-dimetilanilina como promotor en las reacciones de curado a baja temperatura.

Para los ensayos de compresión, se prepararon probetas mediante inyección de la mezcla reactiva de comonomeros (con y sin modificador) dentro de cilindros de vidrio de 6 mm de diámetro, previamente rociados con un agente desmoldante siliconado.

Para realizar ensayos de flexión en tres puntos y fractura, se prepararon placas de 6 mm de espesor, mediante colada de la mezcla reactiva dentro de moldes preparados con dos placas de vidrio rociadas con desmoldante siliconado, espaciadas por un cordón de goma de 6 mm de espesor, y sujetadas con ganchos metálicos.

Todos los materiales obtenidos fueron cortados y maquinados a las dimensiones requeridas por la norma ASTM utilizada en cada tipo de ensayo.

VII.2.1. Medidas de densidad

Se midió la densidad de cada una de las mezclas formuladas, antes del proceso de curado. Se utilizó una balanza de densidades (Becker and Sons) con precisión 10^{-4} g/cm³. Debido a la elevada viscosidad que presentan las mezclas con PMMA a 25 °C, se midió la densidad de cada mezcla a varias temperaturas superiores y se trazó un ajuste lineal de los resultados, que permitió extrapolar el valor de la densidad a 25 °C.

También se midió la densidad de los materiales curados. Para ello se utilizaron probetas cilíndricas, las cuales fueron maquinadas de modo de obtener ambas caras bien paralelas. Se calculó la densidad de cada material a partir de la masa de la probeta obtenida por pesada en una balanza analítica y del volumen calculado a partir de las dimensiones del cilindro medido con un micrómetro. El valor de densidad de cada material curado se obtuvo promediando los resultados obtenidos para cinco réplicas del mismo.

VII.2.2. Transiciones térmicas

Se analizaron las propiedades térmicas de los materiales preparados mediante ensayos mecánico dinámicos (DMA). Los ensayos fueron realizados en un equipo Perkin Elmer DMA 7e, sobre probetas en forma de barras rectangulares de $3 \pm 0,1$ mm de ancho y $2 \pm 0,1$ mm de espesor. Se utilizó geometría de flexión en tres puntos con una distancia entre apoyos de 15 mm. Todos los ensayos fueron realizados a una frecuencia de 1 Hz, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La tensión estática aplicada fue 0,5 MPa y la tensión dinámica 0,35 MPa.

VII.2.3. Ensayos mecánicos y de fractura

Los ensayos mecánicos y de fractura se realizaron en una Máquina de Ensayos Universales INSTRON Modelo 4467.

Las propiedades en compresión se determinaron de acuerdo a la norma ASTM D 695-91 correspondiente a ensayos de compresión de plásticos rígidos. En todos los casos se utilizó una celda de carga de 30 KN y una velocidad de cabezal de 1 mm/min. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. Se utilizaron probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro y una relación de esbeltez (altura/diámetro) de entre 1,5 - 2. A los efectos de lograr paralelismo entre las caras, las probetas fueron torneadas y frenteadas. Para reducir los efectos de fricción entre la probeta y los platos de compresión, previo a cada ensayo se lubricaron las caras de la muestra con bisulfuro de molibdeno.

Los ensayos de flexión se realizaron utilizando geometría de flexión en tres puntos, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM D 790M-93. Se utilizó una celda de carga de

0,5 KN y una velocidad de cabezal de 2,8 mm/min. Las probetas fueron frenteadas para lograr paralelismo entre sus caras, con una relación longitud/espesor = 16/1. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Para evaluar el comportamiento a la fractura se utilizó geometría de flexión en tres puntos, con una velocidad de desplazamiento de cabezal de 10 mm/min. Las probetas de ensayo fueron cortadas en forma de barras según la norma ASTM D 5045-93. Sobre cada barra se maquinó una entalla central y luego se aseguró la propagación natural de la fisura mediante “tapping” con una hoja filosa apoyada en el fondo de la prefisura. El factor de intensidad de tensiones crítico, K_{IC} , se calculó siguiendo la norma ASTM D 5045-93. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

VII.3. Resultados y discusión

VII.3.1. Medidas de densidad y evaluación de la contracción volumétrica

Las resinas vinil-éster, al igual que las resinas poliéster insaturadas, sufren elevada contracción volumétrica durante la reacción de entrecruzamiento. Los modificadores termoplásticos han sido ampliamente utilizados en formulaciones con resinas poliéster insaturadas, para reducir la contracción volumétrica durante el curado e impartir estabilidad dimensional a las piezas moldeadas (efecto “low-profile”). La acción “low-profile” del aditivo requiere la formación de una fase continua rica en el termoplástico, que promueva cavitación en respuesta a los esfuerzos de tensión que se generan en el material, por efecto de la contracción interna en presencia de una restricción mecánica (Bucknall et al, 1991; Pascault et al, 2000, 2002).

En la Figura VII.1 se muestran los valores de densidad correspondientes a las mezclas reactivas no curadas y a los materiales finales curados a 80 °C, obtenidos a partir de las resinas vinil-éster de distinto peso molecular (VEs y VEc) en la proporción St:VE = 45:55% p/p, conteniendo diferentes cantidades de PMMA(41k). Como se puede observar, las densidades de los materiales curados son mucho menos sensibles a la variación del contenido de PMMA que las mezclas reactivas no curadas.

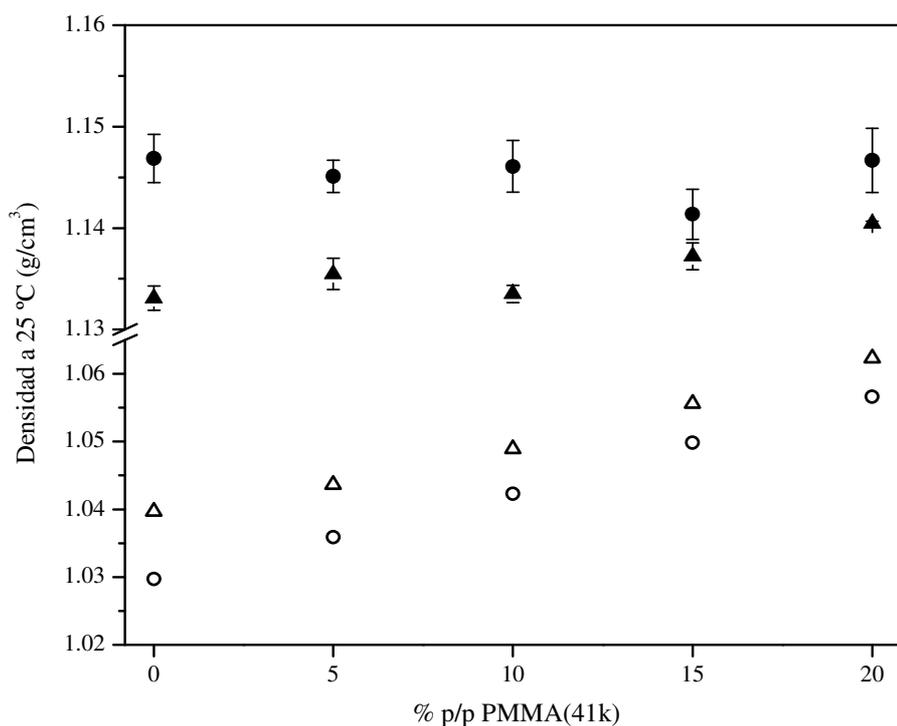


Figura VII.1. Densidades medidas a 25 °C para las mezclas líquidas no curadas y para los materiales curados a 80 °C, obtenidos a partir de las resinas VE de distinto peso molecular en la proporción St:VE = 45:55, conteniendo diferentes cantidades de PMMA(41k). (●) Materiales curados basados en VEs, (▲) materiales curados basados en VEc, (Δ) mezclas no curadas basadas en VEc, (○) mezclas no curadas basadas en VEs.

El porcentaje de contracción volumétrica sufrido durante el curado se puede calcular a partir de la siguiente expresión,

$$\% \frac{\Delta V}{V_L} = \frac{\frac{1}{\rho_L} - \frac{1}{\rho_C}}{\frac{1}{\rho_L}} 100 \quad (\text{VII.1})$$

donde ΔV es la contracción volumétrica, V_L es el volumen de la mezcla antes del curado, ρ_L es la densidad de la mezcla líquida antes de la reacción, y ρ_C es la densidad del material curado.

En la Figura VII.2 se puede observar que el cambio de volumen durante el curado para la resina VEs sin modificar (10,2%) es mayor que para la resina VEc (8,2%). Este efecto es debido a que la resina de menor peso molecular da lugar a una estructura con mayor número de puntos

de entrecruzamiento por unidad de masa, y por lo tanto conduce a una matriz más densamente entrecruzada y con menor volumen específico. Cuando la concentración de PMMA(41k) aumenta se produce una reducción efectiva de la contracción volumétrica de los materiales. Para 20% de PMMA el porcentaje de contracción volumétrica se reduce a 7,8% para la resina VEs, y a 6,8% para la resina VEc.

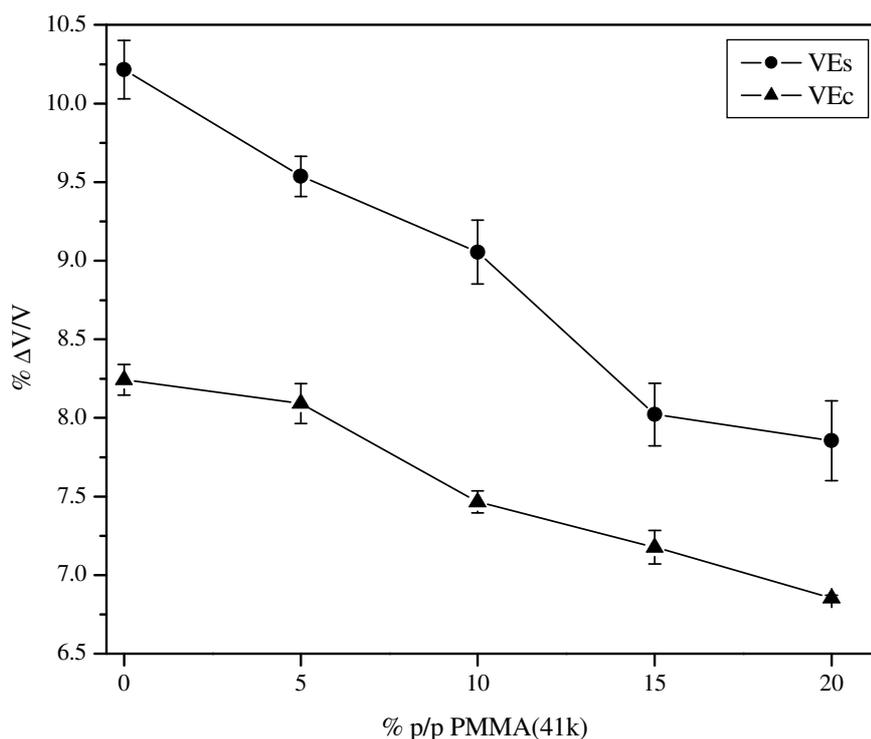


Figura VII.2. Contracción volumétrica porcentual sufrida por los materiales preparados a partir de ambas resinas con la proporción St:VE=45:55, y con distintos agregados de PMMA(41k). Temperatura de curado: 80 °C.

El control de la contracción volumétrica en los materiales modificados está asociado a la formación de microhuecos en la estructura heterogénea, durante el proceso de curado (Cao et al, 2003). Se realizó una estimación del volumen de huecos generados en cada uno de los materiales, relacionando la densidad de un material compacto hipotético (sin huecos) con la densidad medida experimentalmente para el material considerado.

El volumen específico del hipotético material sin huecos se obtiene mediante una regla de mezclas considerando aditividad de volúmenes,

$$\frac{1}{\rho_{sh}} = \frac{w_{sm}}{\rho_{sm}} + \frac{w_{PMMA}}{\rho_{PMMA}} \quad (\text{VII.2})$$

donde ρ_{sh} es la densidad del material sin huecos, ρ_{sm} es la densidad de la matriz St:VE sin modificar, y ρ_{PMMA} es la densidad del modificador termoplástico. w son las fracciones en peso de los componentes respectivos.

Finalmente, el volumen específico de huecos (Δv) se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta v = \frac{1}{\rho_{exp}} - \frac{1}{\rho_{sh}} \quad (\text{VII.3})$$

donde ρ_{exp} es la densidad del material medida experimentalmente.

En la Figura VII.3 se muestra el volumen de huecos calculado a partir de la ecuación anterior, para los materiales curados a 80 °C.

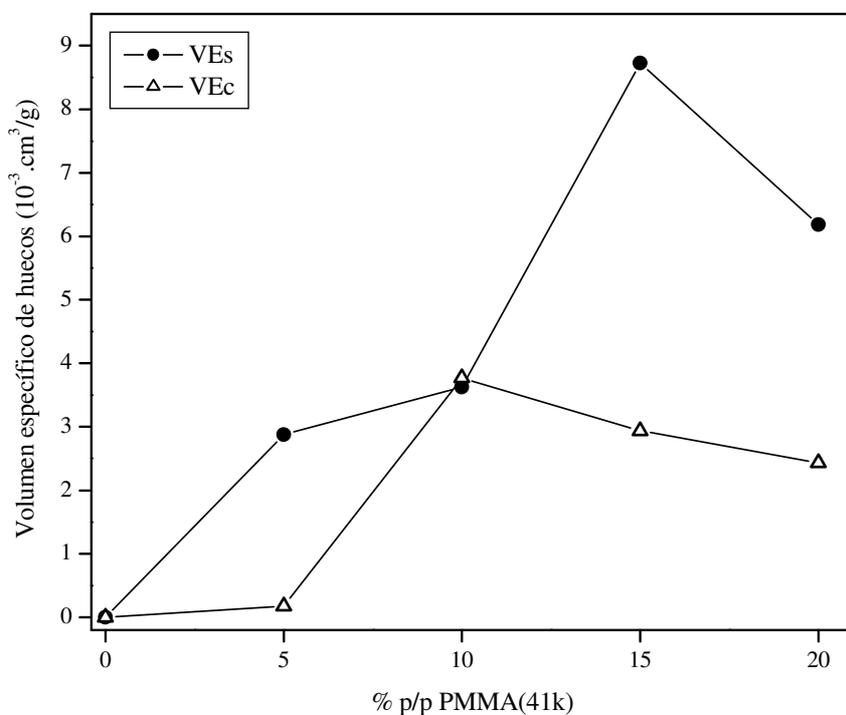


Figura VII.3. Volumen específico de huecos calculado para los materiales preparados a partir de la proporción St:VE=45:55, con distintos agregados de PMMA(41k). Temperatura de curado: 80°C.

Como se puede observar, el volumen de huecos es mayor en los materiales preparados a partir de la VEs (excepto para 10% de PMMA). Esto indica que en los materiales VEs hay un mayor control de la contracción volumétrica por efecto de la adición de PMMA(41k). También se observa para ambas resinas un máximo en el volumen de huecos, que para la VEs se obtiene a 15% de PMMA(41k), mientras que para la VEc a 10%.

En la Figura VII.4 se muestra la contracción volumétrica porcentual para los materiales curados a 40 °C.

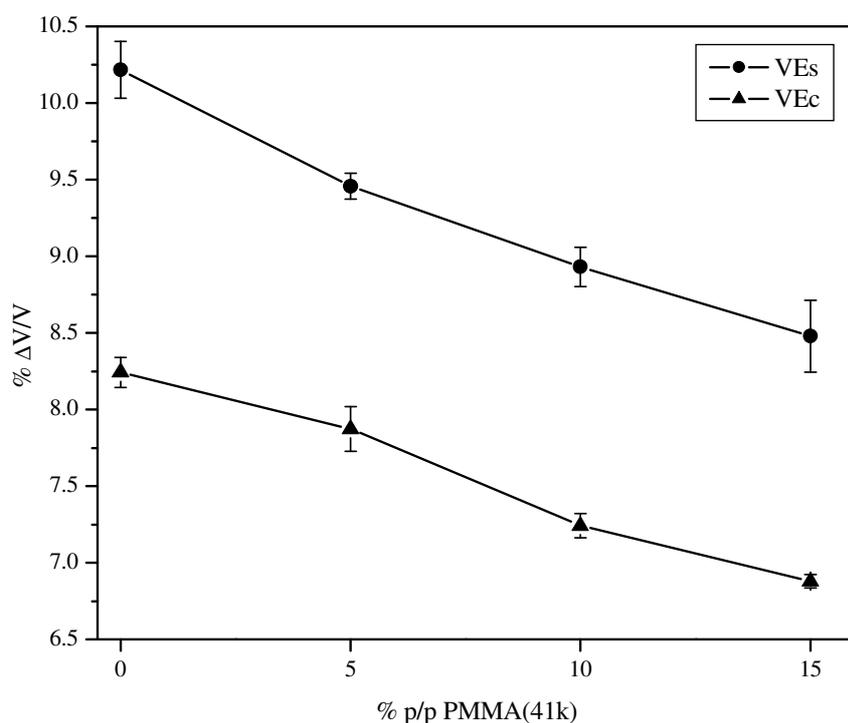


Figura VII.4. Contracción volumétrica porcentual sufrida por los materiales preparados a partir de ambas resinas con la proporción St:VE=45:55, y con distintos agregados de PMMA(41k). Temperatura de curado: 40 °C.

Nuevamente se observa que cuando la concentración de PMMA(41k) aumenta se produce una reducción efectiva de la contracción volumétrica de los materiales. Para 15% de PMMA el porcentaje de contracción volumétrica se reduce a 8,5% para la resina VEs, y a 6,9% para la resina VEc. Comparando los resultados obtenidos para el sistema VEc se concluye que al disminuir la temperatura de curado se reduce ligeramente la contracción volumétrica para cada uno de los agregados de PMMA analizados. Esto está de acuerdo con las morfologías analizadas (secciones VI.4.2.3 y VI.4.2.4), ya que al disminuir la temperatura de curado en este sistema se

favorece el proceso de separación de fases y la generación de una estructura más irregular con mayor contenido de microhuecos.

Para el sistema VEs los valores de contracción volumétrica son similares a ambas temperaturas de curado para cada uno de los agregados de PMMA analizados (excepto para 15% donde la contracción es ligeramente inferior a 80 °C). Estos resultados son soportados por la similitud de las morfologías obtenidas en ambas condiciones (secciones VI.4.2.1 y VI.4.2.2).

VII.3.2. Caracterización termo-mecánica

El uso de resinas vinil-éster de distinto peso molecular conduce a materiales termorrígidos con diferentes grados de entrecruzamiento. En la Figura VII.5 se comparan los registros del módulo de almacenamiento y de $\tan \delta$, en función de la temperatura, para los materiales obtenidos a partir de ambas resinas VE en la proporción St:VE=45:55, sin agregado de modificador y curados a 80 °C.

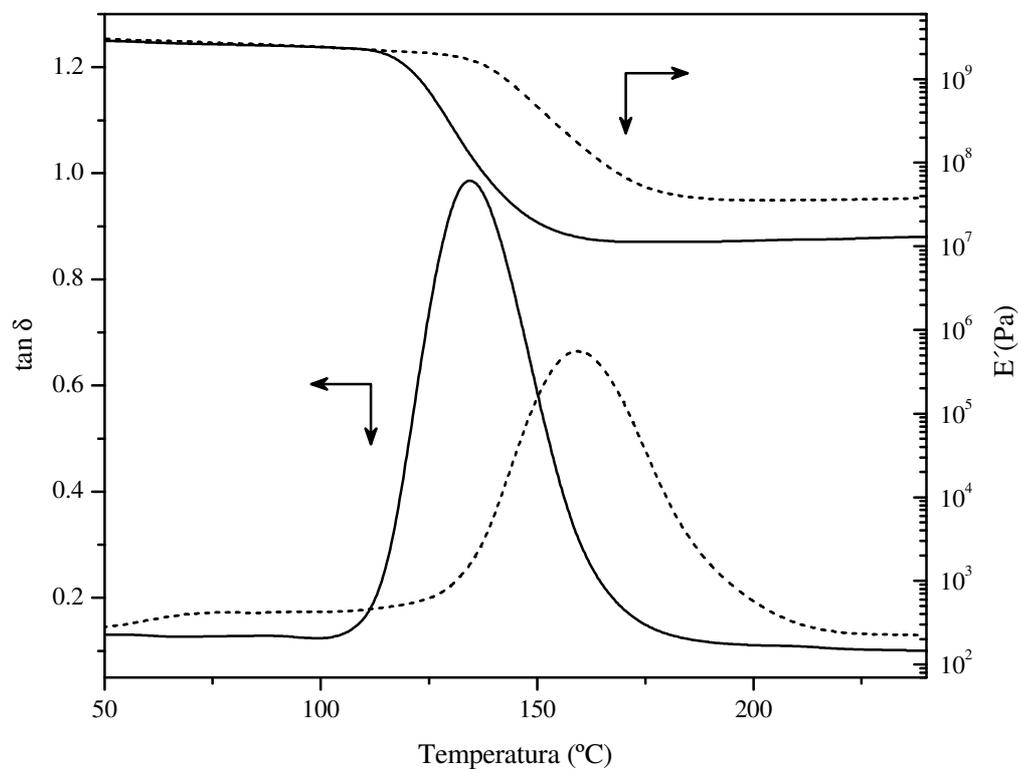


Figura VII.5. Comportamiento mecánico dinámico en función de la temperatura para los materiales obtenidos a partir de ambas resinas VE en la proporción St:VE=45:55, sin agregado de modificador y curados a 80 °C. (--) VEs, (—) VEc.

La resina VEc, de mayor peso molecular, genera una red con menor densidad de entrecruzamiento, y por lo tanto con menores restricciones al movimiento de los segmentos de cadena. Este efecto hace que el material final presente menor valor de Tg (medido en el pico de $\tan \delta$); menor módulo de goma (E') (medido en Tg + 40 °C); y mayor altura del pico de $\tan \delta$ que refleja la habilidad de la estructura para absorber energía, debido al aumento de la movilidad de los segmentos de cadena en la red menos entrecruzada. En la Tabla VII.1 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos mecánico dinámicos de ambos materiales.

Tabla VII.1. Valores de Tg, módulo de goma, y altura del pico de $\tan \delta$, para los ensayos mecánico dinámicos mostrados en la Figura VII.5.

Resina VE	Tg ^a (°C)	Módulo de goma ^b (MPa)	Altura del pico de $\tan \delta$
VEs	159	36	0,66
VEc	134	11	1,05

^a Medida en el pico de $\tan \delta$.

^b Medido en Tg + 40°C.

En la Figura VII.6 se muestra el comportamiento mecánico dinámico de los materiales obtenidos a partir de la resina VEs, modificados con PMMA(41k) y curados a 80 °C. Las morfologías finales de los materiales preparados en estas condiciones fueron analizadas en la sección VI.4.2.1. Como se puede observar, la adición de 20% p/p de PMMA reduce el módulo de goma de 36 a 18 MPa. Este efecto está relacionado con la disminución de la densidad de entrecruzamiento de la red, ya sea porque han participado menor cantidad de grupos reactivos durante la reacción o porque el PMMA está actuando como un diluyente de la fase entrecruzada. También se observa que en los sistemas modificados la transición correspondiente a la fase principal, rica en el copolímero, está formada por dos picos muy superpuestos centrados en temperaturas ligeramente por encima y por debajo de la temperatura de transición vítrea del material no modificado. Estos picos podrían ser asignados a copolímero formado en distintos estadios de la reacción. Cuando se alcanza la separación de fases se produce una partición de los comonomeros entre ambas fases. La mayor miscibilidad del St respecto del VEs en el PMMA hace que se modifique la proporción de los comonomeros en la fase madre. Por lo tanto, el copolímero formado antes de la separación de fases dará lugar a una red diferente, que el formado luego de la separación. Esto se traduce en ligeras diferencias de Tg que se observan

como picos superpuestos. Este efecto es acompañado por el hecho de que el último polímero formado contiene mayor cantidad de PMMA, y por lo tanto estará más plastificado por la presencia del termoplástico.

Las curvas de $\tan \delta$ correspondientes a los sistemas modificados con mayor concentración de PMMA (15 y 20%) presentan un hombro aproximadamente a 125 °C asignado a la transición del PMMA. Es importante destacar, que la superposición observada en las transiciones de los materiales modificados indica que en estos sistemas las fases no están muy separadas. Esta observación es consistente con las morfologías analizadas en la sección VI.4.2.1.

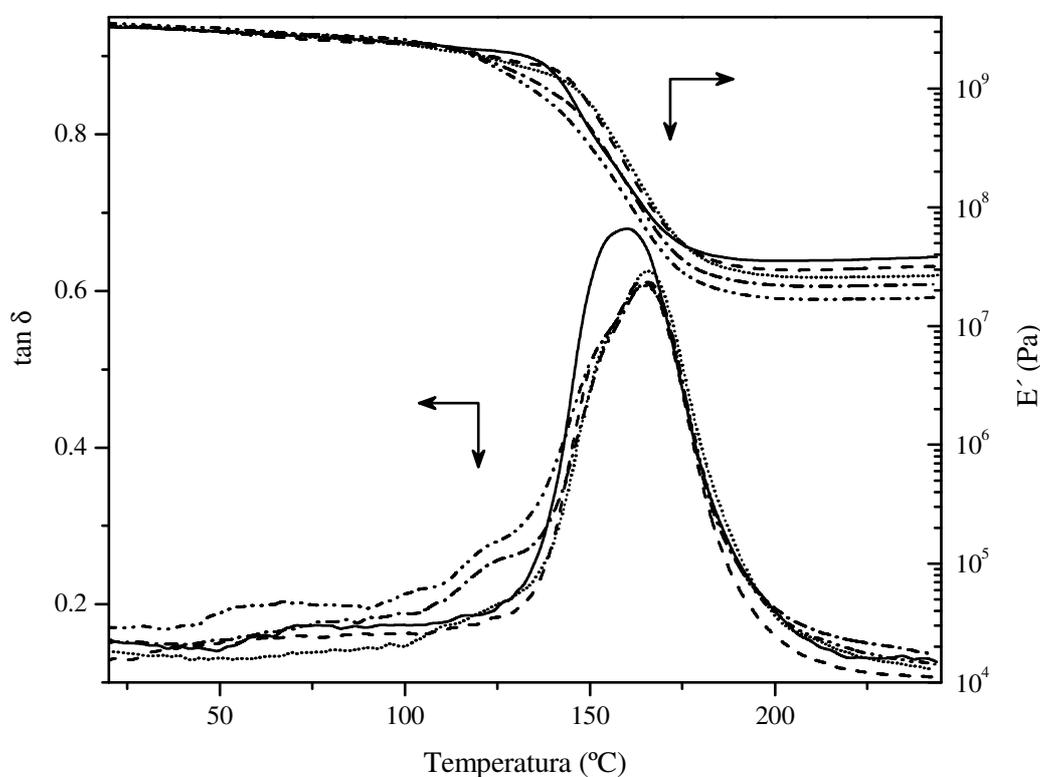


Figura VII.6. Comportamiento mecánico dinámico en función de la temperatura de los materiales preparados con la resina St:VEs=45:55, modificados con distintas cantidades de PMMA(41k): (—) 0%, (---) 5%, (.....) 10%, (-·-·) 15%, (-·-·) 20% p/p. Temperatura de curado: 80 °C.

En la Figura VII.7 se muestra el comportamiento mecánico dinámico de los materiales obtenidos a partir de la resina VEc, modificados con PMMA(41k) y curados a 80 °C.

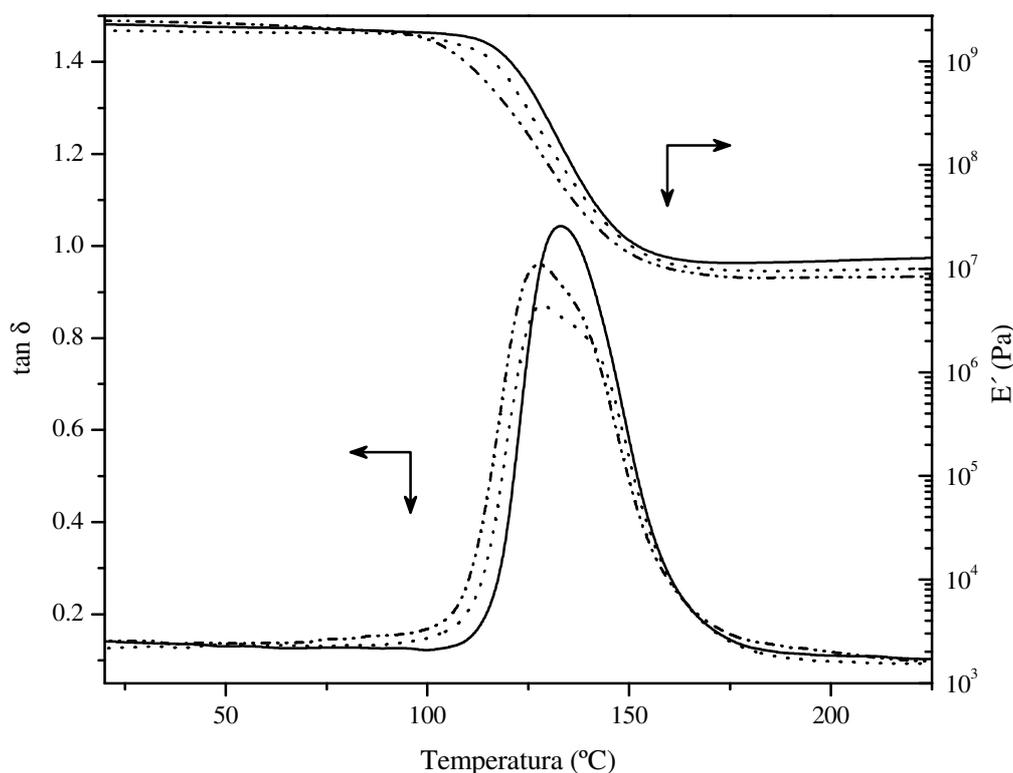


Figura VII.7. Comportamiento mecánico dinámico en función de la temperatura de los materiales preparados con la resina St:VEc=45:55, modificados con distintas cantidades de PMMA(41k): (—) 0%, (.....) 10%, (-.-) 20% p/p. Temperatura de curado: 80 °C.

Se puede observar que la adición de 20% p/p de PMMA reduce el módulo de goma de 12 a 8 MPa. Este efecto, que está relacionado con la disminución de la densidad de entrecruzamiento de la red, no es tan importante como en los materiales obtenidos a partir de la resina VEs (Figura VII.6). En los materiales modificados se observan dos transiciones superpuestas correspondientes a las dos fases formadas: la fase rica en PMMA a menor temperatura (127 °C) y la fase rica en copolímero a mayor temperatura (aproximadamente 134 °C). Es interesante observar que la transición asociada al PMMA es más intensa que en los materiales obtenidos con la resina VEs. Esto indica que las cadenas de PMMA tienen menos restricciones para el movimiento, y por lo tanto mayor capacidad de absorción de energía durante la transición. La superposición observada en las transiciones de los materiales modificados indica que en estos sistemas las fases están muy poco segregadas. Esta observación es fuertemente soportada por las morfologías analizadas en la sección VI.4.2.3.

A continuación se analizan los resultados obtenidos para los materiales curados a 25 °C.

En las Figuras VII.8 y VII.9, se muestra el comportamiento mecánico dinámico de los materiales preparados a partir de ambas resinas vinil-éster (VEs y VEc), modificados con PMMA(239k) y curados a 25 °C. Las morfologías finales de estos materiales fueron analizadas en las secciones VI.4.2.6 y VI.4.2.7, respectivamente.

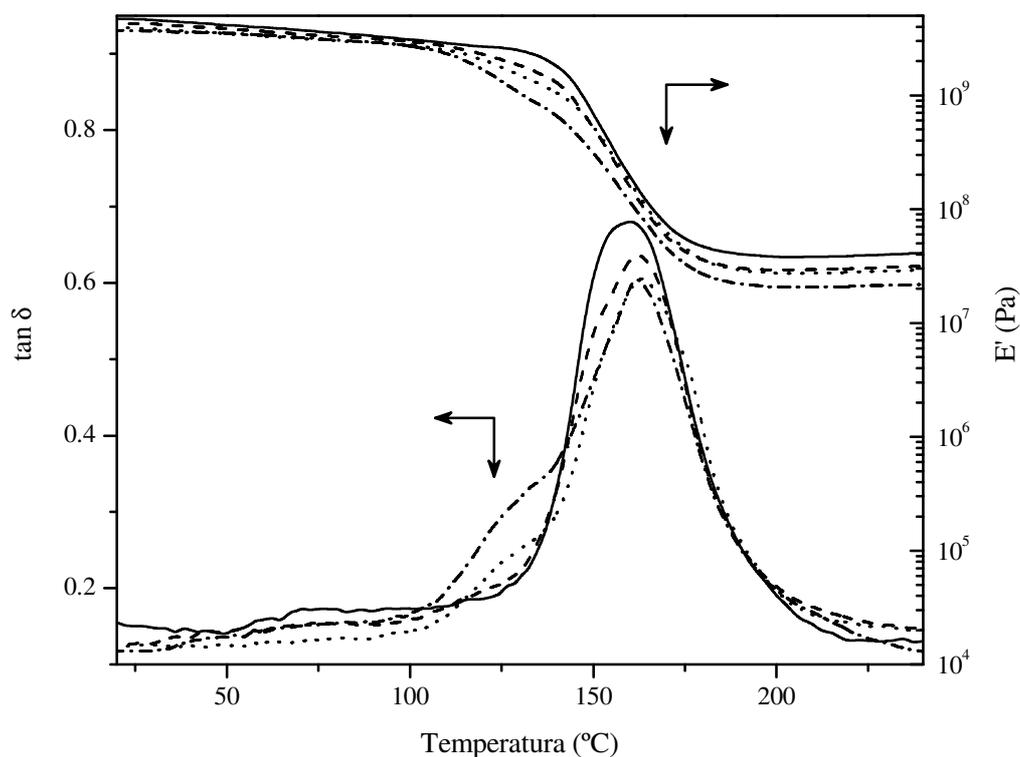


Figura VII.8. Comportamiento mecánico dinámico en función de la temperatura de los materiales preparados con la resina St:VEs=45:55, modificados con distintas cantidades de PMMA(239k): (—) 0%, (---) 5%, (.....) 10%, (-.-.-) 20%p/p. Temperatura de curado: 25°C.

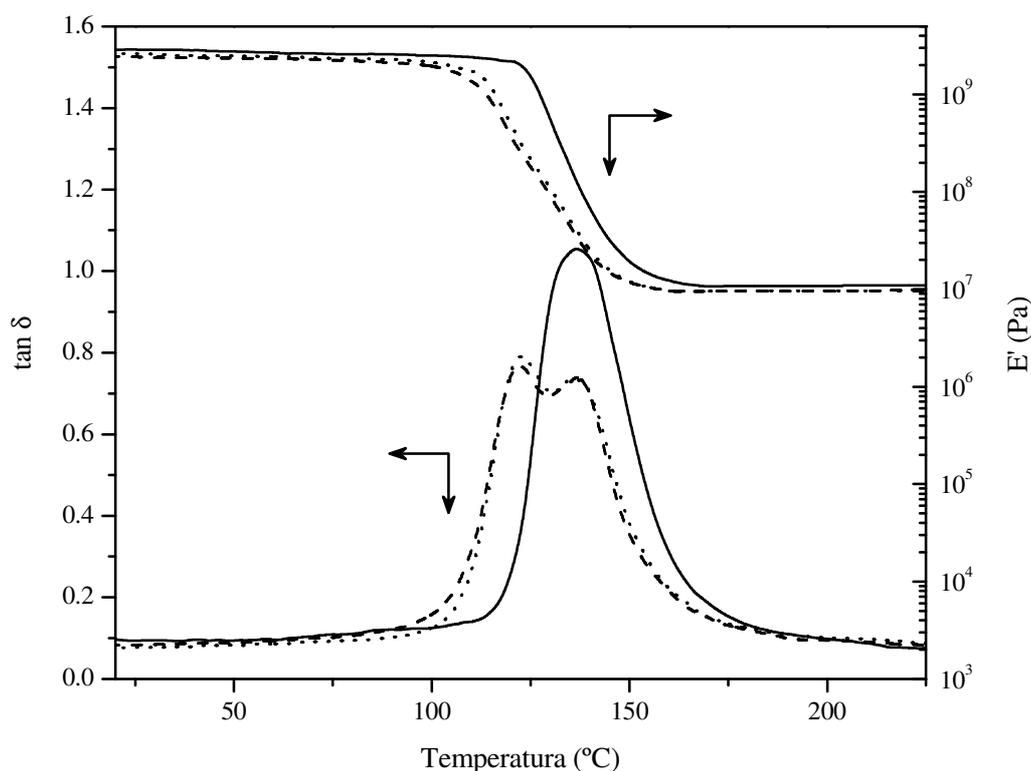


Figura VII.9. Comportamiento mecánico dinámico en función de la temperatura de los materiales preparados con la resina St:VEc=45:55, modificados con distintas cantidades de PMMA(239k): (—) 0%, (— · —) 5%, (····) 10%p/p. Temperatura de curado: 25°C.

Del mismo modo que a 80 °C (Figura VII.5), el sistema St-VEs curado a 25 °C conduce a materiales entrecruzados con temperaturas de transición vítrea mayores que el sistema St-VEc (160 y 132°C, respectivamente). Esta diferencia resulta del menor tamaño molecular del prepolímero VEs, el cual conduce a una red más densamente entrecruzada, con cadenas más cortas entre puntos de entrecruzamiento y con mayores restricciones al movimiento de los segmentos de cadena. Debido a esta característica, se necesitan movimientos coordinados de mayor número de cadenas para relajar al material, lo que requiere mayor absorción de energía que se traduce en un mayor valor de Tg. Del mismo modo que en la Figura VII.5, la altura del pico de $\tan \delta$ del sistema St-VEc es mayor que en el sistema St-VEs (1,06 y 0,68, respectivamente), lo que sugiere que hay mayor cantidad de material involucrado en el proceso de relajación.

La comparación de las regiones vítreas y de goma, de ambos materiales sin modificar, muestra valores de módulo mayores para el sistema St-VEs, lo cual está de acuerdo con la mayor

densidad de entrecruzamiento de la red. Las diferencias son más claras en la región de goma, con valores de módulo de 40 y 10 MPa para los sistemas VEs y VEc, respectivamente.

La adición de PMMA(239k) modifica la respuesta mecánica dinámica. En ambos casos, la caída del módulo en la transición se desplaza hacia temperaturas menores, pero es interesante notar que en el sistema St-VEc (Figura VII.9) no se producen prácticamente cambios en el módulo en estado vítreo o de goma, con el incremento de la cantidad de PMMA. Esto podría indicar que la densidad de entrecruzamiento de la red prácticamente no se altera por la adición del modificador termoplástico. No sucede lo mismo en el sistema St-VEs (Figura VII.8), ya que el módulo de goma disminuye desde 40 MPa hasta 21 MPa, con la adición de 20% de PMMA(239k). Esta observación sugiere que la densidad de entrecruzamiento disminuye con la adición de PMMA, como fue discutido anteriormente.

Como se puede observar en las Figuras VII.8 y VII.9, los materiales modificados presentan dos transiciones correspondientes a las dos fases formadas: la transición de la fase rica en PMMA a menor temperatura, y la transición de la fase rica en copolímero a mayor temperatura.

En los sistemas St-VEc modificados las dos transiciones aparecen claramente separadas. Ambas transiciones aparecen a la misma temperatura y no sufren desplazamiento con los diferentes contenidos de modificador. Variando la concentración de PMMA(239k) de 5 a 10%, sólo se produce un ligero incremento en la altura del pico de la transición correspondiente. La posición de los picos en las curvas de $\tan \delta$, del mismo modo que la invarianza observada en el módulo de goma, indican que en estos materiales las dos fases están muy bien separadas y que la inmiscibilidad del sistema se produce prácticamente desde el comienzo de la reacción de curado. Por lo tanto, la densidad de entrecruzamiento de la fase principal no varía mucho con la adición de modificador, y más aún, la proporción St:VEc del material atrapado dentro de la fase rica en PMMA separada, debe ser muy similar a la de la fase principal. Estas observaciones son fuertemente soportadas por las morfologías SEM y TEM, analizadas en la sección VI.4.2.7.

Por otro lado, en los sistemas St-VEs modificados (Figura VII.8) las dos transiciones aparecen superpuestas indicando que ambas fases no están bien separadas. La transición de la fase rica en PMMA aparece como un hombro a aproximadamente 122-124 °C. Si bien las concentraciones de modificador son iguales a las utilizadas en el sistema VEc, en este caso la altura del pico es mucho menor. Esto es debido a que las fases están claramente menos segregadas, la movilidad de las cadenas de PMMA está mucho más restringida, y por lo tanto tienen menor capacidad de absorción de energía durante la transición. Nuevamente, este comportamiento es muy bien soportado por las morfologías finales de estos materiales analizadas en la sección VI.4.2.6.

VII.3.3. Comportamiento mecánico y a la fractura

Se caracterizó el comportamiento mecánico de los materiales preparados en distintas condiciones de formulación y procesamiento, mediante ensayos de compresión uniaxial y flexión en tres puntos. También se evaluó el parámetro K_{IC} para cuantificar la resistencia a la fractura de los materiales obtenidos. Las propiedades en compresión se determinaron de acuerdo a la norma ASTM D 695-91 correspondiente a ensayos de compresión de plásticos rígidos. Los ensayos de flexión en tres puntos se realizaron de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM D 790M-93. Finalmente, para evaluar el comportamiento a la fractura se utilizó geometría de flexión en tres puntos de acuerdo a la norma ASTM D 5045-93.

En la Figura VII.10 se muestran los resultados de módulo en flexión para los materiales obtenidos a partir de ambas resinas VE, modificados con distintos contenidos de PMMA(41k) y curados a 80 °C.

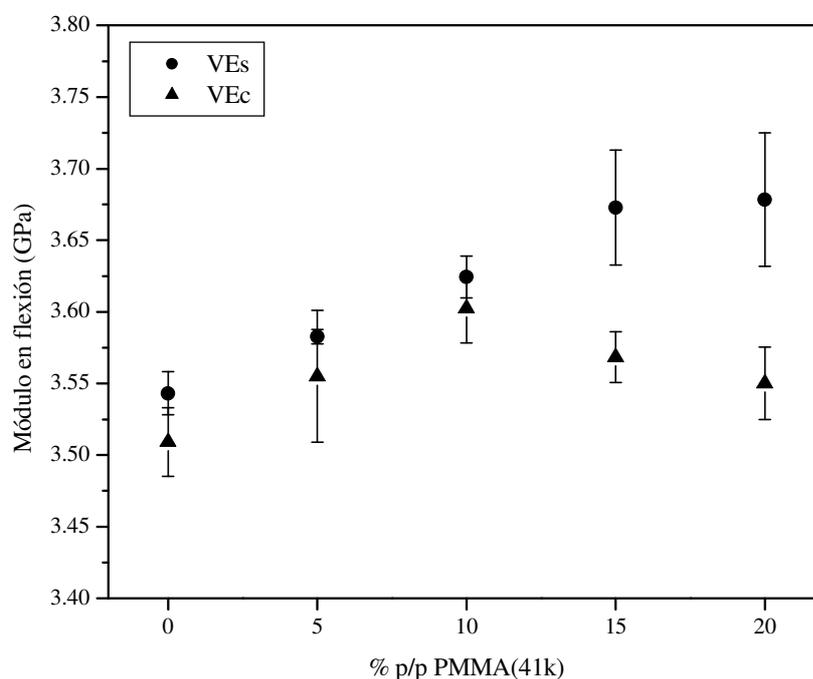


Figura VII.10. Módulo en flexión de los materiales preparados a partir de ambas resinas VE, en la proporción St:VE=45:55%, en función del contenido de PMMA(41k). Temperatura de curado: 80 °C.

Como se puede observar, ambos materiales sin modificar presentan prácticamente el mismo valor de módulo. El agregado de PMMA(41k) produce ligeras mejoras en ambos sistemas VE.

Los materiales preparados con la resina VEs muestran una tendencia creciente en el módulo con el contenido de PMMA, mientras que el sistema VEc presenta un máximo para un contenido de 10% de modificador.

Para realizar un análisis adecuado de los resultados, se midió el módulo en flexión del modificador utilizado. Para ello se preparó una placa del termoplástico mediante moldeo por compresión, se maquinaron probetas y se ensayaron utilizando la misma configuración que con los materiales modificados. El módulo en flexión del PMMA(41k) fue $3,41 \pm 0,07$. Por lo tanto, los resultados de módulo obtenidos para los materiales modificados son ligeramente superiores a los establecidos por una ley de mezclas, como los modelos en serie y paralelo desarrollados para sistemas de dos fases (Boutman et al, 1967). Estos valores en el módulo elástico están indicando un incremento en la densidad de energía cohesiva y/o la restricción de transiciones sub-vítreas en las estructuras heterogéneas (Pascault et al, 2002).

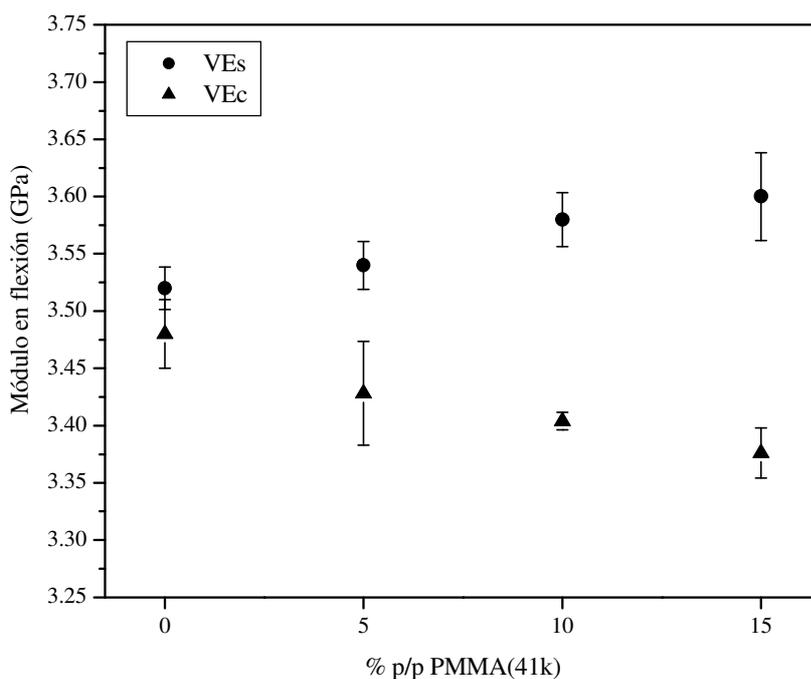


Figura VII.11. Módulo en flexión de los materiales preparados a partir de ambas resinas VE, en la proporción St:VE=45:55%, en función del contenido de PMMA(41k). Temperatura de curado: 40 °C.

En la Figura VII.11 se muestran los resultados de módulo en flexión para los materiales obtenidos a partir de ambas resinas VE, modificados con distintos contenidos de PMMA(41k) y curados a 40 °C. Se puede observar que prácticamente no se producen variaciones en los valores de módulo de los materiales no modificados al variar la temperatura de curado. Por otro lado, el

agregado de PMMA al sistema VEs produce una ligera tendencia creciente en el módulo, del mismo modo que en los materiales curados a 80 °C; mientras que en los sistemas VEc se observa una tendencia decreciente con el agregado del modificador.

En la Figura VII.12 se muestran los registros obtenidos en los ensayos de compresión uniaxial para ambos sistemas VE sin modificar, curados a 80 °C. Las curvas están representadas como tensión verdadera en función de deformación verdadera.

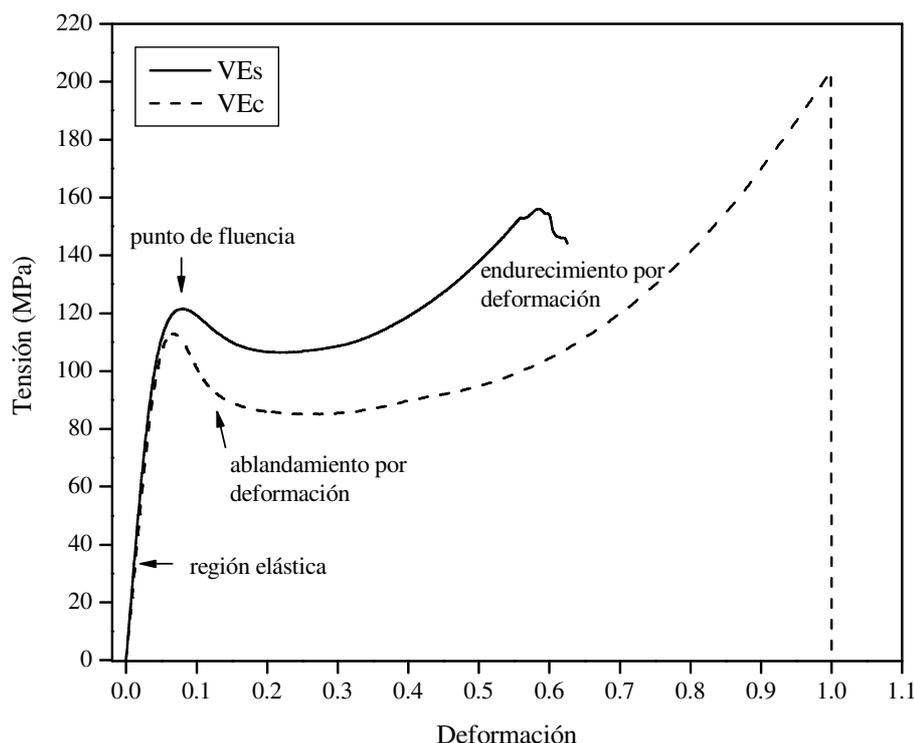


Figura VII.12. Curvas de tensión verdadera en función de deformación verdadera obtenidas en los ensayos de compresión uniaxial de los materiales sin modificar (en la proporción St:VE=45:55%), curados a 80 °C.

Se puede observar que el módulo elástico de ambos materiales (obtenido como la pendiente de la región elástica) es muy similar, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de flexión. Por otro lado, la tensión de fluencia del material VEs es ligeramente superior a la del VEc. Si se tiene en cuenta que la tensión de fluencia está íntimamente relacionada con la temperatura de transición vítrea (Pascualt et al, 2002), todos aquellos factores que afectan la T_g también afectarán la fluencia del material. La mayor densidad de entrecruzamiento que presenta la red VEs conduce a un mayor valor de T_g (como fue analizado en la sección (VII.3.2)) y a una mayor tensión de fluencia. También se observa que el material VEc, que conduce a una red

menos entrecruzada y por lo tanto con menores restricciones al movimiento de las cadenas entre puntos de entrecruzamiento, presenta mayor ablandamiento por deformación, y un efecto más importante de endurecimiento por deformación que le permite soportar mayores tensiones y deformaciones antes de alcanzar el punto de rotura.

En las Figuras VII.13 y VII.14 se muestran los resultados de tensión de fluencia para los materiales obtenidos a partir de ambas resinas VE modificados con distintos contenidos de PMMA(41k), curados a 80 y 40 °C, respectivamente.

En la Figura VII.13 se observa que si bien no se producen cambios significativos en la tensión de fluencia para ambos sistemas con el agregado de PMMA(41k), los materiales obtenidos a partir de la resina VEs presentan un mínimo para 10% de modificador, y los obtenidos con la VEc presentan un mínimo para 5-10%. En la Figura VII.14 se observa que los materiales curados a 40 °C tampoco presentan variaciones significativas en los valores de tensión de fluencia para distintos agregados de PMMA(41k), pero nuevamente presentan composiciones para las cuales esta propiedad alcanza un mínimo: a 5% para el sistema VEs, y a 10-15% para el sistema VEc.

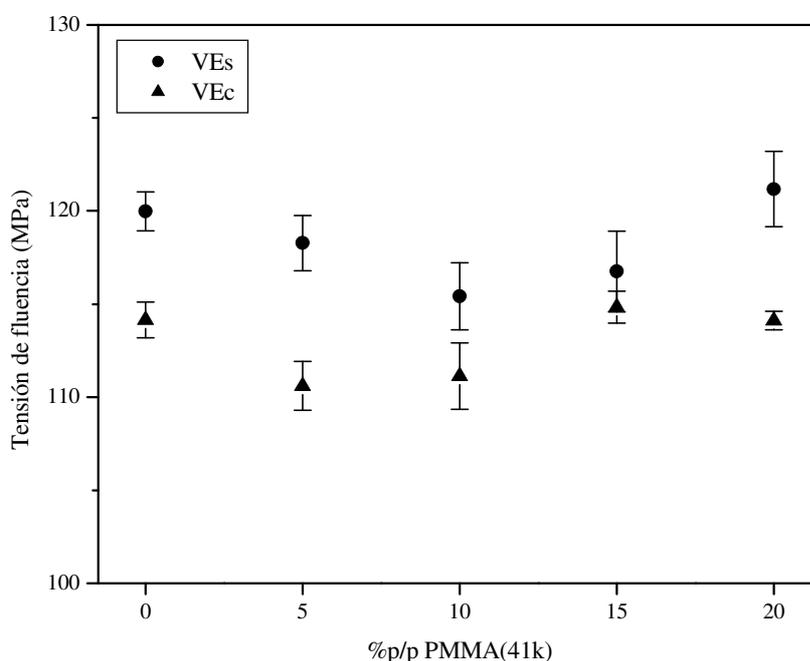


Figura VII.13. Tensión de fluencia de los materiales preparados a partir de ambas resinas VE, en la proporción St:VE=45:55%, en función del contenido de PMMA(41k). Temperatura de curado: 80 °C.

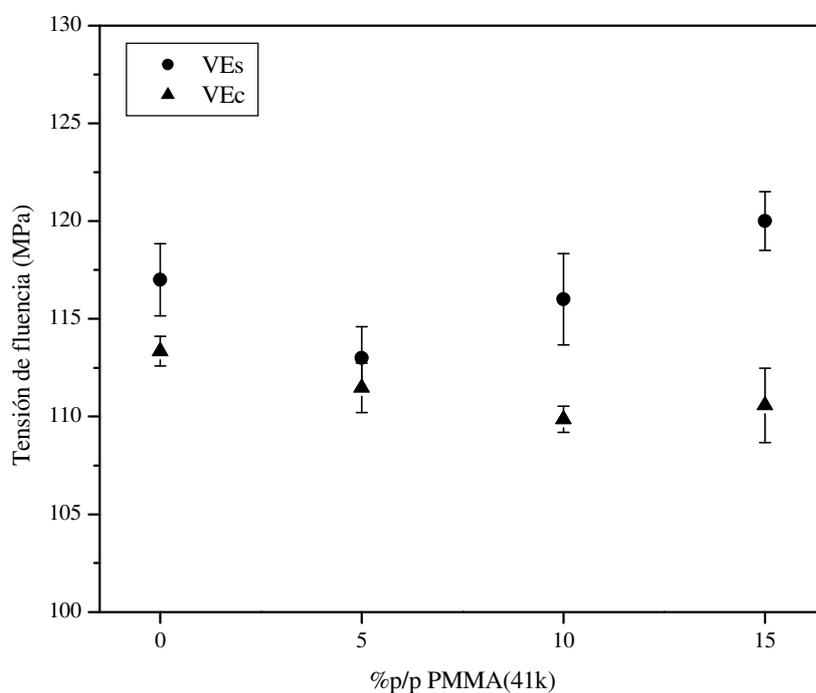


Figura VII.14. Tensión de fluencia de los materiales preparados a partir de ambas resinas VE, en la proporción St:VE=45:55%, en función del contenido de PMMA(41k). Temperatura de curado: 40 °C.

Está ampliamente reportado (Kinloch et al, 1983) que valores más bajos de tensión de fluencia promueven el redondeo del vértice de la fisura (“crack tip blunting”) incrementando el valor de K_{IC} . Por el contrario, valores altos de tensión de fluencia restringen la deformación plástica del material que rodea al vértice de la fisura dando como resultado la propagación frágil de la fisura con menores valores de K_{IC} .

A continuación se caracterizó la resistencia a la fractura de los materiales obtenidos en diferentes condiciones de formulación y procesamiento, mediante la evaluación del factor de intensidad de tensiones crítico, K_{IC} . En la Figura VII.15 se muestran los resultados obtenidos para ambos sistemas VE modificados con PMMA(41k) y curados a 80 °C. Las morfologías de estos materiales fueron analizadas en las secciones VI.4.2.1 y VI.4.2.3 para los sistemas VEs y VEc, respectivamente.

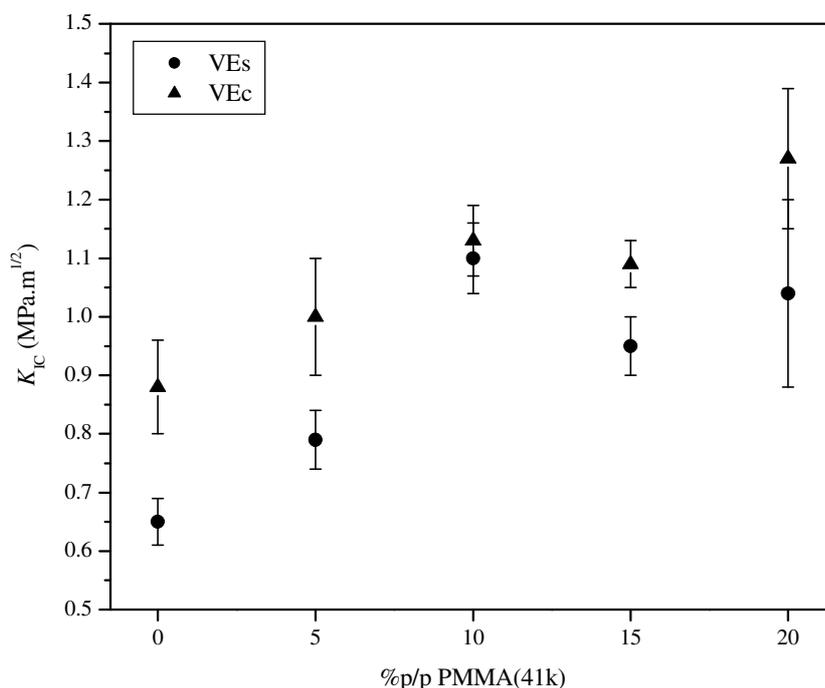


Figura VII.15. Factor de intensidad de tensiones crítico en función del porcentaje de PMMA(41k) incorporado, para ambos sistemas VE (en la proporción St:VE=45:55%) curados a 80 °C.

Como se puede observar, el material obtenido a partir de la resina VEs sin modificar presenta menor valor de K_{IC} que el obtenido con la VEc. De acuerdo a lo esperado, estos resultados presentan una correlación inversa con los valores de tensión de fluencia mostrados en la Figura VII.13. El agregado de PMMA(41k) al sistema VEs produce una tendencia creciente en la resistencia a la fractura hasta 10% de modificador, donde se alcanza un 69% de incremento en el valor de K_{IC} . El sistema VEc también presenta mejoras en la resistencia a la fractura con el agregado de modificador. En este caso se alcanza un incremento máximo en el valor de K_{IC} de 44%, para 20% de PMMA. Es importante destacar que en el sistema VEc, que presenta menor incremento en la resistencia a la fractura, el proceso de separación de fases durante la copolimerización se arresta rápidamente por restricción difusional dando lugar a morfologías muy poco desarrolladas, como fue analizado en la sección (VI.4.2.3). Por el contrario, el sistema VEs en estas condiciones de formulación y curado da lugar a morfologías muy irregulares conformadas por agregados de partículas nodulares, donde el grado de separación de la fase dispersa es mayor a medida que se incrementa el contenido de modificador en la mezcla inicial (sección VI.4.2.1).

En la Figura VII.16 se muestran los resultados de K_{IC} obtenidos para ambos sistemas VE modificados con PMMA(41k) y curados a 40 °C.

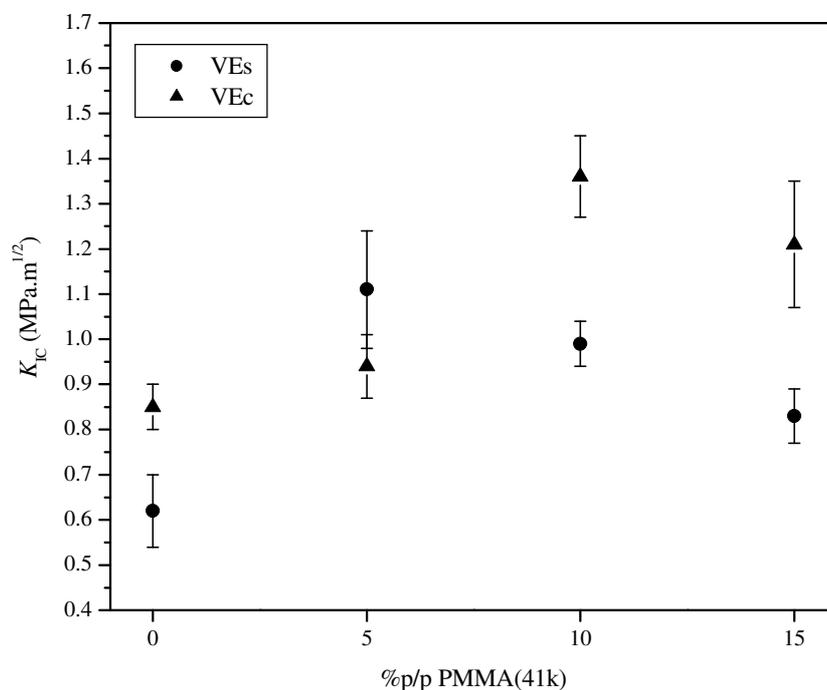


Figura VII.16. Factor de intensidad de tensiones crítico en función del porcentaje de PMMA(41k) incorporado, para ambos sistemas VE (en la proporción St:VE=45:55%) curados a 40 °C.

Nuevamente se puede observar una correlación inversa entre los valores de K_{IC} de los materiales no modificados y sus valores de tensión de fluencia (Figura VII.14). El agregado de PMMA(41k) al sistema VEs incrementa la resistencia a la fractura, presentando un máximo en el valor de K_{IC} para 5% de modificador, donde se alcanza un 77% de aumento. El sistema VEc también presenta mejoras importantes en la resistencia a la fractura con el agregado de modificador, alcanzando un incremento del 60% en el valor de K_{IC} para 10% de PMMA. Es importante destacar que la disminución de la temperatura de curado permitió aumentar las mejoras observadas en los valores de K_{IC} , especialmente en los materiales basados en VEc. Cabe recordar que al disminuir la temperatura de curado de los sistemas VEc se logra un incremento en la segregación de especies durante el proceso de separación de fases, conduciendo a morfologías mucho más desarrolladas que a 80 °C (sección VI.4.2.4). También es interesante destacar que el material VEc con 10% de PMMA (máximo valor de K_{IC}) presenta una morfología de fases co-continuas. Esta relación entre la máxima resistencia a la fractura y las

morfologías con fases co-continuas ha sido reportada en la bibliografía en materiales epoxi y poliéster insaturados modificados con termoplásticos (Huang et al, 1998; Pascault et al, 2000).

Huang y col. (1998) publicaron resultados de resistencia al impacto para sistemas poliéster insaturados modificados con aditivos termoplásticos del tipo poli(vinil acetato) (PVAc) y poli(uretano) (PU). Ellos encontraron un máximo en la resistencia a la fractura para 5% de PVAc y 10% de PU. Estos materiales también mostraron morfologías con fases co-continuas, formadas por nódulos de copolímero estireno-poliéster insaturados rodeados por el aditivo modificador, y microhuecos generalizados en todo el material. Los autores propusieron que la mejora en la resistencia al impacto está relacionada con la presencia de microhuecos en la estructura, ya que pueden producir un efecto de redondeo del vértice de la fisura (efecto “crack tip blunting”) relajando la concentración de tensiones y demorando la propagación de la fisura. De este modo, cuando la concentración del modificador aumenta también aumenta la concentración de microhuecos, resultando en un efecto favorable sobre la resistencia a la fractura. Sin embargo, ya que la fisura puede propagar a través del plano del hueco, una fracción en volumen excesivamente grande de microhuecos pueden causar un efecto adverso. Ambos efectos contrarios dan como resultado un incremento en la resistencia al impacto seguido por una disminución, a medida que se incrementa el contenido de modificador.

Un mecanismo similar podría ser el responsable del comportamiento observado en las Figuras VII.15 y VII.16 para los sistemas VE modificados con PMMA(41k). Este argumento también es soportado por las morfologías analizadas en el capítulo VI para los materiales en estudio.

Finalmente, en la Tabla VII.2 se comparan los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales VEs modificados con PMMA(41k) y curados a 80°C, con los valores reportados para materiales obtenidos a partir de una resina VE similar a la utilizada en este trabajo pero modificada con elastómeros CTBN y VTBN, utilizando la misma temperatura de curado (Aquad et al, 2001).

Tabla VII.2. Comparación de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales obtenidos a partir de la resina VEs modificados con PMMA(41k) y curados a 80 °C, con los valores reportados para materiales basados en una resina VE similar pero modificados con elastómeros CTBN y VTBN obtenidos a la misma temperatura de curado (Aquad et al, 2001).

Modificador	Porcentaje en peso	Módulo elástico ^a (GPa)	Tensión de fluencia ^b (MPa)	K_{IC} ^c (MPa m ^{-1/2})
PMMA(41k)	0	3,54	120	0,65
	5	3,58	118	0,79
	10	3,62	115	1,10
	15	3,67	117	0,95
	20	3,68	121	1,04
CTBN	0	3,10	103	0,72
	5	2,50	65	1,77
	10	1,17	30	0,62
	15	--	--	--
	20	--	--	0,40
VTBN	0	3,10	90	0,72
	5	2,61	54	1,32
	10	2,26	60	1,40
	15	--	--	1,80
	20	1,46	--	1,65

^a Medido en ensayos de flexión en tres puntos.

^b Medida en ensayos de compresión uniaxial.

^c Medido con configuración SENB (“single edge notch specimens”) en flexión en tres puntos.

Como se puede observar, si bien las mejoras en la resistencia a la fractura utilizando modificadores elastoméricos son significativamente mayores, de acuerdo al objetivo de este estudio en la elección de un modificador termoplástico para sistemas VE, el módulo y la tensión de fluencia de los materiales finales fueron poco afectados por la adición del modificador. En realidad, las propiedades mecánicas para algunas formulaciones fueron ligeramente mejoradas, a diferencia de la marcada e inevitable reducción observada cuando se utilizan elastómeros como aditivos modificadores.

VII.4. Conclusiones

Durante el curado a 80 y 40 °C, la resina St:VEs=45:55 sin modificar experimenta mayor contracción volumétrica que la resina St-VEc. Este efecto es debido a que el sistema de menor peso molecular da lugar a una estructura con mayor número de puntos de entrecruzamiento por unidad de masa, y por lo tanto conduce a una matriz más densamente entrecruzada y con menor volumen específico. Cuando la concentración de PMMA(41k) aumenta se produce una reducción efectiva de la contracción volumétrica de los materiales, debido a la generación de microhuecos en la estructura durante el proceso de separación de fases.

Las menores restricciones al movimiento de los segmentos de cadena que presenta la red generada con la resina VEc (en comparación con la VEs), hace que el material final presente menor valor de Tg, menor módulo de goma (E'), y mayor altura del pico de $\tan \delta$ que refleja la habilidad de la estructura para absorber energía. En los materiales modificados las curvas de $\tan \delta$ muestran claramente dos transiciones: una, a mayor temperatura, correspondiente a la fase rica en copolímero y la otra correspondiente a la fase rica en PMMA. Estas transiciones aparecen superpuestas en los materiales que presentan morfologías con las fases menos segregadas, mientras que para las morfologías con macroseparación de fases estas transiciones aparecen claramente resueltas. El módulo en estado de goma disminuye con al agregado de PMMA, debido a que participan menos grupos reactivos durante la reacción de copolimerización o debido a un efecto de dilución de la fase entrecruzada. Este efecto es menos importante en los materiales obtenidos a partir de la resina VEc.

El agregado de PMMA produce ligeras mejoras en el módulo elástico, en estado vítreo, en ambos sistemas VE curados a 80 °C y en los sistemas VEs curados a 40 °C. Estos resultados son ligeramente superiores a los establecidos por una ley de mezclas, lo que estaría indicando un incremento en la densidad de energía cohesiva y/o la restricción de transiciones sub-vítreas en las estructuras heterogéneas.

El material obtenido a partir de la resina VEs, sin modificar, presenta mayor tensión de fluencia que el obtenido con la VEc. Esta diferencia es debida a que la resina VEs da lugar a una red más entrecruzada con mayor valor de Tg. El agregado de PMMA(41k) no produce variaciones significativas en la tensión de fluencia para ninguno de los sistemas VE.

El agregado de PMMA(41k) produce un incremento en el valor de K_{IC} para ambos sistemas VE. En general para 5-10% de modificador este incremento es máximo. Esto estaría relacionado con una solución de compromiso en el contenido de microhuecos en la estructura.

VII.5. Referencias

- Abbate, M.; Martuscelli, E.; Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, G. *J Appl Polym Sci* 1995, 58, 1825.
- Atta, A.M.; Elnagdy, S.I.; Abdel-Raouf, M.E.; Elsaeed, S.M.; Abdel-Azim, A. *J Polym Res* 2005, 12, 373.
- Auad, M.L.; Frontini, P.M.; Borrajo, J.; Aranguren, M.I. *Polymer* 2001, 42, 3723.
- Boyard, N.; Vayer, M.; Sinturel, R.; Erre, R.; Delaunay, D. *J Appl Polym Sci* 2004, 92, 2976.
- BROUTMAN, L.J.; KROCK, R.H. *Modern Composite Materials*; Addison Wesley: Massachusetts, 1967.
- Bucknall, C.B.; Partridge, I.K.; Phillips, M.J. *Polymer* 1991, 32, 636.
- Cao, X.; Lee, L.J. *J Appl Polym Sci* 2003, 90, 1486.
- Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J. *J Appl Polym Sci* 2002, 84, 672.
- Huang, Y.J.; Su, C.C. *J Appl Polym Sci* 1995, 55, 305.
- Huang, Y.J.; Horng, J.C. *Polymer* 1998, 39, 3686.
- Huang, Y.J.; Lee, S.C.; Dong, J.P. *J Appl Polym Sci* 2000a, 78, 543.
- Huang, Y.J.; Lee, S.C.; Dong, J.P. *J Appl Polym Sci* 2000b, 78, 558.
- Hsu, C.P.; Kinkelaar, M.; Hu, P.; Lee, L.J. *Polym Eng Sci* 1991, 31, 1450.
- Kinloch, A.J.; Young, R.J. *Fracture Behaviour of Polymers*; Applied Science Publishers Ltd: London, 1983
- Li, W.; Lee, L.J. *Polymer* 2000a, 41, 685.
- Li, W.; Lee, L.J. *Polymer* 2000b, 41, 697.
- Li, W.; Lee, L.J.; Hsu, K.H. *Polymer* 2000c, 41, 711.
- Pascault, J.P.; Williams, R.J.J. *En Polymer Blends, Volume 1: Formulation*; Paul, D.R.; Bucknall, C.B., Eds; Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000; Chapter 13.
- Pascault, J.P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R.J.J. *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002.
- Robinette, E.J.; Ziaee, S.; Palmese, G.R. *Polymer* 2004, 45, 6143.
- Ullet, J.S.; Chartoff, J.P. *Polym Eng Sci* 1995, 35, 1086.
- Williams, R.J.J.; Rozenberg, B.A.; Pascault, J.P. *Adv Polym Sci* 1997, 128, 97.

Capítulo VIII

Conclusiones Generales

*D*urante el desarrollo de esta Tesis se estudió la influencia del agregado de un polímero termoplástico al sistema reactivo estireno(St)-vinil éster(VE) sobre el proceso de separación de fases inducido por la polimerización, el tipo de morfología desarrollada, y las propiedades finales térmicas, mecánicas, y de fractura de los materiales modificados.

Se sintetizó un prepolímero vinil-éster de bajo peso molecular (VEs) mediante la reacción de una resina epoxi del tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con ácido metacrílico, y trifenilfosfina como catalizador. En las condiciones de síntesis seleccionadas no se producen procesos significativos de oligomerización o polimerización, y tampoco se obtienen cantidades apreciables de productos de reacciones secundarias.

Se aplicó la ecuación del copolímero integrada para calcular las relaciones de reactividad iniciales de los dobles enlaces de St y VEs, y su evolución durante la reacción de curado, mediante un método de estimación de parámetros por mínimos cuadrados. La relación de reactividad de los dobles enlaces de estireno aumenta durante todo el transcurso de la reacción, mientras que la de los dobles enlaces de VEs disminuye. Este comportamiento es debido a que las restricciones difusionales y topológicas (RDT) en el medio de reacción afectan principalmente a la movilidad de las cadenas de VEs, en comparación con las pequeñas moléculas de estireno que conservan mayor capacidad de difusión y reacción. Esto produce que independientemente de la formulación inicial de la mezcla reactiva, la concentración instantánea de estireno en el copolímero aumente continuamente durante el transcurso de la reacción.

El modelo de copolimerización terminal modificado para representar los cambios en las relaciones de reactividad con la conversión global de insaturaciones, permite reproducir muy bien el comportamiento “up-bending” observado experimentalmente para este sistema. Durante el curado de mezclas St-VEs es imposible encontrar experimentalmente un comportamiento

azeotrópico clásico, debido a la variación divergente de las relaciones de reactividad de los dobles enlaces de ambos comonomeros durante el transcurso de la reacción.

Los puntos de nube medidos experimentalmente para los sistemas cuasibinarios y cuasiternarios, permitieron obtener los parámetros de interacción binarios del modelo de Flory-Huggins. Los sistemas St-PMMA(41k), St-PMMA(239k), St-VEs, St-VEc, y VEs-PMMA(41k) pueden ser analizados satisfactoriamente mediante parámetros de interacción sólo dependientes de la temperatura. El sistema VEc-PMMA(41k) no puede ser analizado con el modelo termodinámico más simple, por lo que requiere utilizar un modelo modificado incluyendo la dependencia con la composición en el parámetro de interacción.

A bajas temperaturas el sistema cuasiternario St-VEs-PMMA(41k) presenta miscibilidad parcial líquido-líquido sobre los ejes binarios St-PMMA(41k) y VEs-PMMA(41k); mientras que a 25 °C y temperaturas superiores, el sistema es completamente miscible en todo el rango de composiciones. La región de inmiscibilidad originada en el eje binario VEs-PMMA(41k) varía más sensiblemente con la temperatura que la originada en el eje St-PMMA(41k). Esta diferencia es causada principalmente por una contribución entálpica endotérmica mayor en el binario VEs-PMMA(41k) respecto del par St-PMMA(41k). Cuando se remplazan los componentes VE y PMMA por los de mayor peso molecular, aparece una región de inmiscibilidad en el diagrama de fases ternario a temperatura ambiente. Este aumento en la incompatibilidad del sistema está asociado principalmente a la reducción de la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs de mezcla, causada por el incremento en el tamaño molecular de los componentes del sistema.

La técnica de dispersión de luz láser a bajos ángulos permitió investigar la evolución de la morfología durante el proceso de separación de fases inducido por la copolimerización de St y VEs, con PMMA(41k) como modificador. Los espectros de dispersión de luz crecen en intensidad durante el tiempo de reacción y desarrollan un máximo de interferencia a valores de ángulo distinto de cero, el cual está asociado a la evolución morfológica del sistema durante el transcurso de la separación de fases. Los resultados experimentales pueden ser modelados mediante la teoría de Rayleigh-Debye-Gans para una colección de partículas esféricas, utilizando la forma cerrada de la solución de la ecuación de Percus-Yevick para el factor de estructura, y considerando la aproximación monodispersa local para contemplar la polidispersidad de las partículas. El sistema puede ser interpretado como un arreglo de partículas de copolímero que crecen en número y tamaño, desde una fase constituida por los comonomeros y el aditivo modificador.

Se propuso un modelo termodinámico, basado en los desarrollos de Flory y Rehner, y Dušek, que permite evaluar cualitativamente las condiciones de separación de fases durante la reacción de copolimerización. A partir de sus predicciones, se pueden explicar satisfactoriamente las morfologías finales de los materiales obtenidos en distintas condiciones de formulación y procesamiento.

Los materiales obtenidos sin agregado de modificador PMMA analizados por SEM, presentan superficies de fractura lisas, sin evidencias de separación de fases. Las imágenes de AFM de las mismas superficies muestran morfologías de tipo nodular, formadas por microgeles cuyo grado de empaquetamiento depende de la concentración de estireno y VE en la formulación inicial.

En los materiales preparados a partir de los componentes de bajo peso molecular, curados a 80 °C, la separación de fases ocurre cerca del punto de gelación del sistema. Por lo tanto, la fase rica en PMMA no tiene posibilidades de coalescer y queda confinada en los intersticios entre los agregados nodulares de copolímero que conforman la fase continua principal.

Cuando se utiliza la resina VEc, de mayor peso molecular, y se disminuye la temperatura de curado a 40 °C, se obtienen materiales con morfologías finales muy diferentes dependiendo de la concentración de PMMA(41k) utilizada. Para 5% de modificador se obtienen partículas ricas en PMMA dispersas en una matriz rica en el copolímero; para 10% se obtiene una estructura co-continua; y para 15% se obtiene una morfología con inversión de fases.

Los materiales obtenidos a partir de la resina VEc curados a 25 °C, presentan morfologías finales con características de macroseparación de fases, asociadas a sistemas que se encuentran separados en fases prácticamente desde el inicio de la reacción de curado.

La comparación de las morfologías obtenidas en las distintas condiciones permite determinar que el incremento del peso molecular del oligómero VE tiene un efecto mayor sobre la reducción de la miscibilidad del sistema, que el incremento del peso molecular del modificador PMMA.

Durante el curado a 80 y 40 °C la resina VEs, sin modificar, experimenta mayor contracción volumétrica que la resina VEc, debido a que forma una estructura más densamente entrecruzada y con menor volumen específico. Cuando la concentración de PMMA(41k) aumenta se produce una reducción efectiva de la contracción volumétrica de los materiales, debido a la generación de microhuecos en la estructura durante el proceso de separación de fases.

Las menores restricciones al movimiento de los segmentos de cadena que presenta la red generada con la resina VEc (en comparación con la VEs), hace que el material final presente menor valor de Tg, menor módulo de goma (E'), y mayor altura del pico de $\tan \delta$ que refleja la habilidad de la estructura para absorber energía.

En los materiales modificados las curvas de $\tan \delta$ muestran claramente dos transiciones: una, a mayor temperatura, correspondiente a la fase rica en copolímero y la otra correspondiente a la fase rica en PMMA. Estas transiciones aparecen superpuestas en los materiales que presentan morfologías con las fases menos segregadas, mientras que para las morfologías con macroseparación de fases estas transiciones aparecen claramente resueltas.

El agregado de PMMA produce ligeras mejoras en el módulo elástico, en estado vítreo, en ambos sistemas VE curados a 80 °C y en los sistemas VEs curados a 40 °C. Estos resultados son ligeramente superiores a los establecidos por una ley de mezclas, lo que estaría indicando un incremento en la densidad de energía cohesiva y/o la restricción de transiciones sub-vítreas en las estructuras heterogéneas.

El material obtenido a partir de la resina VEs, sin modificar, presenta mayor tensión de fluencia que el obtenido con la VEc. Esta diferencia es debida a que la resina VEs da lugar a una red más entrecruzada con mayor valor de Tg. El agregado de PMMA(41k) no produce variaciones significativas en la tensión de fluencia en ninguno de los sistemas VE.

La incorporación de PMMA(41k) conduce a un incremento en el valor de K_{IC} en ambos sistemas VE. En general para 5-10% de modificador este incremento es máximo. Esto estaría relacionado con una solución de compromiso en el contenido de microhuecos en la estructura.

Líneas de investigación abiertas para trabajo futuro

El trabajo realizado en la presente Tesis abre la posibilidad de desarrollar nuevas líneas de investigación a partir de los conocimientos adquiridos en los distintos temas desarrollados.

Si se tiene en cuenta que el sistema reactivo estireno-vinil éster ofrece la posibilidad de monitorear el consumo de insaturaciones reactivas de cada uno de los comonomeros en forma individual durante el transcurso de la copolimerización, una vez desarrollado un tratamiento fenomenológico como el que se plantea en este trabajo, el próximo desafío es proponer un modelo mecanístico que permita una descripción básica de los cambios en las constantes de velocidad durante el avance de la reacción. En la bibliografía se citan trabajos donde se proponen algunos modelos para la polimerización lineal mediante radicales libres controlada por difusión. En estos modelos se expresan las constantes de velocidad de propagación y terminación, y la eficiencia del iniciador, en función de un término de control difusional. La contribución de este término a las constantes de velocidad se expresa en función de los coeficientes de difusión de las

especies, los cuales se representan mediante la teoría del volumen libre de Vrentas y Duda, y de un radio de reacción efectivo (Achilias, D.S.; Kiparissides, C. *Macromolecules* 1992, 25, 3739). Para el sistema St-VE, el cual da lugar a una heterogeneidad espacial en el medio de reacción debido a la formación de microgeles desde los primeros estadios de la reacción, la aplicación de estos modelos requiere la estimación de algunos parámetros que tengan en cuenta estos efectos.

Otro tema que debe continuar desarrollándose en mayor profundidad es el estudio de la separación de fases inducida por la polimerización mediante la técnica de dispersión de luz. Hasta el momento no hay trabajos reportados en la bibliografía abierta donde se desarrolle un análisis de correlación riguroso entre la evolución de los perfiles de dispersión de luz y la evolución de la morfología en sistemas vinil-éster o poliéster insaturados, como el propuesto en este trabajo de Tesis. Esta línea debe continuar desarrollándose con la implementación de otros modelos para el factor de estructura que permitan una buena estimación de la fracción en volumen ocupada por la fase particulada, durante el transcurso de la reacción.

Otro vasto campo de investigación que se abre en comparación con los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis, es el análisis del efecto de remplazar el PMMA por otro polímero termoplástico como poli(vinil acetato) (PVAc). Debido a su naturaleza química, el PVAc debe conducir a morfologías diferentes que las obtenidas con PMMA, y por lo tanto, debe conducir a otros efectos sobre las propiedades finales de los materiales modificados. El PVAc ha sido ampliamente reportado en la bibliografía como aditivo en sistemas poliéster insaturados en el logro del efecto “low profile”.

Apéndice 1

Métodos y Técnicas Empleadas

A1.1. Volumetría ácido-base

A1.1.1. Determinación de pureza del ácido metacrílico

En primer lugar se realiza una dilución 1/25 del ácido metacrílico comercial. Para ello se colocan 10 ml del ácido, con pipeta volumétrica de doble aforo, en un matraz de 250 ml y se completa el volumen con agua destilada.

A continuación se coloca una alícuota de 10 ml de la dilución en un erlenmeyer de 250 ml y se agregan 50 ml de agua destilada y 4 gotas de fenolftaleína. Luego se valora con solución de NaOH 0,1N. El %p/p de ácido metacrílico está dado por la siguiente expresión:

$$\%p/p = V(ml) N 0,0861(g/meq) \left(\frac{250}{10} \right) \left(\frac{100}{10,15} \right) \quad (A1.1)$$

donde V es el volumen de NaOH gastado y N es su concentración normal.

A1.1.2. Determinación de la conversión del ácido metacrílico

Para determinar la conversión del ácido metacrílico durante la síntesis del oligómero VEs, primeramente se determina el número de miliequivalentes de ácido incorporados en la mezcla reactiva inicial ($N^{\circ} meq_0$). Para ello, se extrae 1 g de la mezcla preparada antes de la reacción, se disuelve en 50 ml de cloruro de metileno y se valora con solución alcohólica de KOH 0,1N

usando fenolftaleína como indicador. A su vez, se debe realizar un blanco sobre el mismo volumen de cloruro de metileno que se utilizó para disolver la muestra. Luego se determina el número de miliequivalentes iniciales por unidad de masa:

$$N^{\circ} meq_0 = \frac{(V(ml) - V_0(ml))N}{m(g)} \quad (A1.2)$$

Donde V es el volumen de KOH gastado durante la valoración, V_0 es el volumen de KOH gastado en el blanco, N es la normalidad del KOH, y m es la masa de muestra extraída.

Para determinar la conversión del ácido en el tiempo t de la reacción, se repite el procedimiento anterior y la conversión se determina mediante la siguiente expresión,

$$\alpha(t) = \frac{N^{\circ} meq_0 - N^{\circ} meq_t}{N^{\circ} meq_0} \quad (A1.3)$$

donde $N^{\circ} meq_t$ es el número de miliequivalentes por unidad de masa obtenidos en el tiempo t de la reacción.

A1.2. Espectroscopia infrarroja (IR)

Los espectros fueron adquiridos en un equipo FTIR Mattson Genesis II, en modo de transmisión. Las muestras sólidas fueron preparadas en film sobre ventanas de NaCl, utilizando tetrahidrofurano como disolvente. Las muestras líquidas se colocaron entre dos ventanas de NaCl, con un separador de teflón de 0,2 mm de espesor. En todos los casos, los espectros se obtuvieron con una resolución de $2,0 \text{ cm}^{-1}$, en el rango de 600 a 4000 cm^{-1} , y promediando 12 barridos.

A1.3. Resonancia magnética nuclear (NMR)

Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker AM-500, operando a 500,13 y 125,77 MHz, respectivamente. Los ensayos se efectuaron con

soluciones en el rango de concentración 1-10 M, utilizando cloroformo deuterado o metanol deuterado, como disolvente.

A1.4. Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)

Los ensayos de cromatografía de exclusión por tamaños de los oligómeros epoxi y vinil-éster se realizaron en un equipo Waters Modelo 440 con detección en línea de índice de refracción. Se utilizó un conjunto de columnas PLGel de 100, 500, 10^3 , 10^4 , y 10^6 Å. Las medidas se efectuaron a temperatura ambiente, con tetrahidrofurano como eluyente a un caudal de 1 ml/min.

Para los termoplásticos PMMA se utilizó un cromatógrafo Waters ALC 244 con detección en línea de índice de refracción. Se emplearon columnas Shodex A 802, 803, 804, 805 y 806/S. Las medidas se efectuaron a 30 °C, con tetrahidrofurano como eluyente a un caudal de 1 ml/min.

En todos los casos se utilizó calibración con patrones angostos de poli(estireno).

A1.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizó un calorímetro diferencial Shimadzu DSC-50, en modo dinámico a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y en modo isotérmico. Para contener las muestras se utilizaron cápsulas de aluminio. Todos los ensayos se efectuaron en atmósfera de nitrógeno.

A1.6. Ensayos mecánico-dinámicos (DMA)

Los ensayos mecánico-dinámicos fueron realizados en un equipo Perkin Elmer DMA 7e, sobre probetas en forma de barras rectangulares de $3 \pm 0,1$ mm de ancho y $2 \pm 0,1$ mm de espesor. Se utilizó geometría de flexión en tres puntos con una distancia entre apoyos de 15 mm. Todos los ensayos fueron realizados a una frecuencia de 1 Hz, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La tensión estática aplicada fue 0,5 MPa y la tensión dinámica 0,35 MPa.

A1.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las superficies de fractura frágil fueron metalizadas con una capa de oro de 30 nm de espesor, en un metalizador PELCO 91000. Las muestras preparadas fueron observadas en un microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-35 CF, con un detector de electrones secundarios. Se utilizó un voltaje de aceleración de 15-KV, y distintos grados de magnificación.

A1.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras fueron seccionadas en un ultramicrotomo LKB con una cuchilla de diamante. La elevada rigidez de los materiales obtenidos permitió preparar secciones ultradelgadas de elevada calidad, a temperatura ambiente. El espesor de la sección fue 60 nm para todas las muestras estudiadas, lo que permitió comparar las diferentes morfologías. El estudio fue realizado en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100CX, operando a 80 KV. Las micrografías fueron adquiridas a distintos grados de magnificación.

En las micrografías obtenidas las regiones gris oscuro corresponden a la fase rica en copolímero (St-co-VE), mientras que las regiones gris claro corresponden a la fase rica en PMMA. Este contraste de grises está asociado a las diferentes densidades electrónicas locales entre ambas fases. La estructura electrónica π -conjugada de los anillos aromáticos contenidos en los monómeros St y VE, que conforman el copolímero, dispersan más electrones del haz electrónico primario que las cadenas alifáticas de PMMA, para el mismo espesor de muestra. Como resultado, las regiones ricas en copolímero aparecen en la imagen como zonas oscuras y las regiones ricas en PMMA como zonas claras.

A1.9. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica Topometrix TMX 2010 Discoverer, utilizando una punta en forma de V de nitruro de silicio recubierto de oro, con una constante nominal de resorte de 0,06 N/m, y puntas piramidales de nitruro de silicio integradas, con un radio de curvatura de 50 nm. Todas las imágenes fueron obtenidas en modo de “tapping” a una velocidad de barrido de 2 Hz, y procesadas con el software TOPOSPM.

A1.10. Ensayos de compresión uniaxial

Los ensayos fueron realizados en una Máquina Universal de Ensayos Instron modelo 8501, de acuerdo a la norma ASTM D 695-91 correspondiente a propiedades en compresión de plásticos rígidos. En todos los casos se utilizó una celda de carga de 30 KN y una velocidad de cabezal de 1 mm/min. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. Las probetas utilizadas fueron cilíndricas con un diámetro de 5 mm y una relación de esbeltez (altura/diámetro) entre 1,5-2. A los efectos de lograr paralelismo entre las caras las probetas fueron torneadas y frenteadas. Para reducir los efectos de fricción, cada muestra fue lubricada con bisulfuro de molibdeno previo a cada ensayo.

A partir de los registros carga-desplazamiento se calcularon las tensiones y desplazamientos verdaderos, suponiendo que la deformación tuvo lugar a volumen constante. Bajo esta suposición:

$$A_0 h_0 = Ah \quad (A1.4)$$

donde A y h representan el área y la altura de la probeta, y el subíndice 0 representa las dimensiones iniciales. Suponiendo que la deformación que sufre la probeta es la correspondiente al desplazamiento del cabezal (Δl), se pueden evaluar las deformaciones y tensiones verdaderas (ϵ y σ , respectivamente) a partir de sus definiciones,

$$\epsilon = \ln\left(\frac{l_0}{l}\right) = \ln\left(\frac{l_0}{l_0 - \Delta l}\right) \quad (A1.5)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{Fl}{A_0 l_0} \quad (A1.6)$$

donde F es la fuerza aplicada. Además,

$$A_0 = \frac{\pi d_0^2}{4} \quad (A1.7)$$

donde d_0 es el diámetro inicial de la probeta. Remplazando la ecuación (A1.7) en la (A1.6) se obtiene,

$$\sigma = \frac{4F(l_0 - \Delta l)}{\pi d_0^2 l_0} \quad (\text{A1.8})$$

A partir de las ecuaciones (A1.5) y (A1.8) se construyen las curvas tensión-deformación, y a partir de ellas se evalúa la tensión de fluencia del material.

A1.11. Ensayos de flexión

Los ensayos de flexión se realizaron utilizando geometría de flexión en tres puntos, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM D 790M-93. Se utilizó una celda de carga de 0,5 KN y una velocidad de cabezal de 2,8 mm/min. Las probetas fueron frenteadas para lograr paralelismo entre sus caras, con una relación longitud/espesor = 16/1. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

A partir de los registros carga-desplazamiento, se calcula el módulo elástico del material mediante la siguiente expresión:

$$E = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (\text{A1.9})$$

donde L es la distancia entre apoyos (mm), b es el ancho de la probeta (mm), d es el espesor de la probeta (mm), y m es la pendiente de la recta tangente en la porción lineal inicial de la curva carga-desplazamiento (N/mm).

A1.12. Ensayos de fractura

Los materiales basados en resinas vinil-éster presentan comportamiento lineal elástico. Se evaluó la resistencia a la fractura mediante la determinación del factor de intensidad de tensiones crítico, K_{IC} , de acuerdo a la norma ASTM D 5045-93.

El factor K_{IC} caracteriza el campo tensional delante del vértice de la fisura en el momento de la iniciación de la fractura. Los valores de K_{IC} se calcularon utilizando las ecuaciones (A1.10) y (A1.11), a partir de los registros carga-desplazamiento. Los resultados informados se obtuvieron del promedio de por lo menos cinco ensayos para cada material.

$$K_{IC} = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x) \quad (A1.10)$$

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1 + 2x)(1-x)^{3/2}} \quad (A1.11)$$

donde P_Q es la carga máxima en el caso lineal, y $x = a/W$.

Se utilizó geometría de flexión en tres puntos, sobre probetas en forma de barras rectangulares preparadas de acuerdo a la norma ASTM D 5045-93. En la Figura A1.1 se muestra la geometría de las probetas utilizadas.

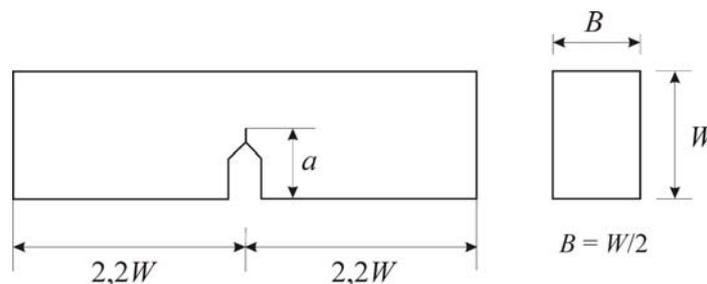


Figura A1.1. Geometría de las probetas de flexión en tres puntos con entalla.

Se realizó una fisura aguda maquinada, que luego fue propagada mediante un único golpe (“tapping”) con una hoja filosa apoyada sobre el fondo de la fisura. Esto asegura la propagación natural de la fisura, la cual debe ser lo más aguda posible para minimizar el error en la

determinación del valor de K_{IC} . La longitud total de la fisura (a) debe cumplir con: $0,45 < a/W < 0,55$.

La propagación natural de la fisura da lugar a un perfil parabólico, por lo cual el valor de a se determinó como el promedio de tres mediciones: en ambos bordes y en el centro. Estas medidas fueron realizadas utilizando un Proyector de Perfiles Praxix, con un aumento de x20. En la Figura A1.2 se muestra el frente de la fisura para uno de los materiales ensayados.

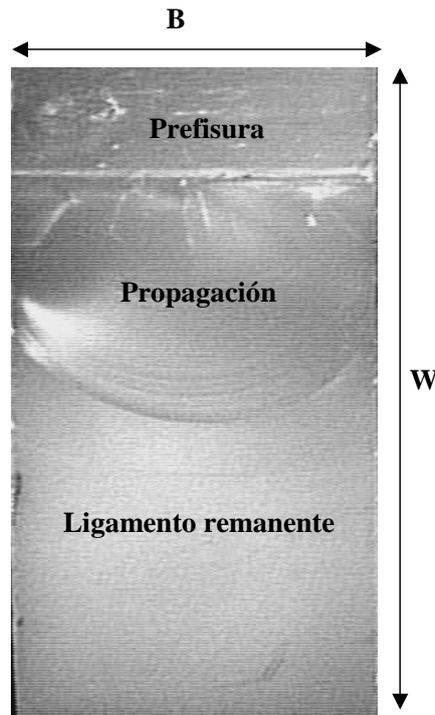


Figura A1.2. Frente de la fisura para uno de los materiales ensayados (resina VEs, modificada con 5% de PMMA(41k) y curada a 80° C).

En todos los casos se utilizó una celda de cargas de 0,5 KN y una velocidad de cabezal de 2,8 mm/min.

A1.13. Estimación de la desviación estándar de los parámetros de ajuste

Se estimó la desviación estándar de los parámetros de ajuste a partir de la teoría de propagación de errores,

$$\sigma_P = \sigma_X \sqrt{\sum_i \left(\frac{dP}{dX_{exp_i}} \right)^2} \quad (A1.12)$$

donde P es un parámetro de ajuste genérico, σ_P es su desviación estándar o error cuadrático medio, y σ_X es una estimación del error cuadrático medio de los datos experimentales:

$$\sigma_X = \sqrt{\sum \frac{(X_{m_i} - X_{exp_i})^2}{n - p}}, \text{ donde el cociente } n - p \text{ representa los grados de libertad del}$$

sistema: n es el número de puntos experimentales y p el número de parámetros de ajuste.

La derivada $\frac{dP}{dX_{exp_i}}$ en la ecuación (A1.12), es la derivada parcial del valor del parámetro P obtenido del ajuste, al variar el valor del dato experimental X_{exp_i} . Dicha derivada se estima variando arbitrariamente el dato experimental en un valor pequeño, y considerando que

$$\frac{dP}{dX_{exp_i}} \approx \frac{\Delta P}{\Delta X_{exp_i}}.$$