

## **SÍNTESIS Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE MEZCLAS DE POLI(ESTIRENO), PSt Y COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-co-ACRILATO DE BUTILO, BA-co-St.**

**Manuel Aguilar Vega\* y Wilberth Herrera Kao**

*Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.  
Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, cp 97200, Mérida, Yuc., México  
[mjav@cicy.mx](mailto:mjav@cicy.mx) y [gywahkao@cicy.mx](mailto:gywahkao@cicy.mx)*

**Abstract-** En este trabajo se sintetizaron látex de PSt con tres diferentes diámetros promedio de partículas 96, 72 y 61 nm que constituyen las partículas rígidas y un látex de copolímero al azar de BA-co-St con un tamaño promedio de partícula 204 nm que constituyen las partículas flexibles. Posteriormente se prepararon películas a partir de mezclas físicas de estos dos látex con las siguientes concentraciones de PSt:BA-co-ST 0:100, 10:90, 30:70, 50:50 y 100:0 % p/p para cada diámetro de látex de PSt. Estas películas de mezclas de látex, preparadas a temperatura ambiente, fueron consideradas como materiales compuestos donde las partículas de PSt actúan como una carga rígida dentro de una matriz flexible constituida por el copolímero de BA-co-St. Se determinó que la concentración máxima para la preparación de las películas es 50:50% en peso de PSt. Las pruebas de TEM demostraron que las partículas, de PSt, que son rígidas a temperatura ambiente, se encuentran distribuidas al azar y están embebidas dentro de la fase continua formada por el copolímero que actúa como matriz, aunque existen regiones donde se forman aglomerados. Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas y dinámico mecánicas muestran que una disminución en el diámetro de las partículas de PSt produce películas con mayor resistencia mecánica y módulo de Young, y que un aumento en la concentración incrementa la rigidez de la película aumentando el módulo de Young y el módulo de almacenamiento hasta más de 40 veces el módulo que presenta la matriz.

### **Introducción**

El uso de los elastómeros en forma de látex para la producción de pinturas, barnices, y en general en el uso de recubrimientos requiere que estos materiales presenten buenas propiedades mecánicas y térmicas de tal forma que permitan su utilización en diferentes condiciones. Sus propiedades dependen de la composición de las partículas de látex y la forma en como estas se encuentran estructuradas, así como de otros factores físicos tales como su morfología, tamaño, distribución de tamaños de partícula y temperaturas de formación de película [1,2,3].

Existe el interés de realizar mezclas de látex debido a que con ellas es posible obtener propiedades diferentes a los componentes individuales, y más aún bajo algunas circunstancias, propiedades únicas. Otro de los factores por los que ha aumentado el interés en estas mezclas, en especial sobre la formulación de recubrimientos, es por consideraciones de tipo ambiental [4]. Los recubrimientos que cumplen con condiciones ambientales de baja emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC's), son aquellos llamados base agua, y tienen ventajas, en comparación con los recubrimientos a base de disolventes. Se espera que los aditivos que contienen los recubrimientos base agua puedan disminuirse significativamente si se preparan mezclas de látex, en las cuales la razón de las partículas suaves y grandes, respecto de las partículas pequeñas y rígidas de los látex que la componen, es tal que permita coalescencia sin perder sus propiedades. En la literatura se reporta que, cuando la distribución de las partículas duras es uniforme en la película, aumenta la resistencia al bloqueo y se mantiene una adhesión similar a los recubrimientos que contienen aditivos en su formulación [5,6,7].

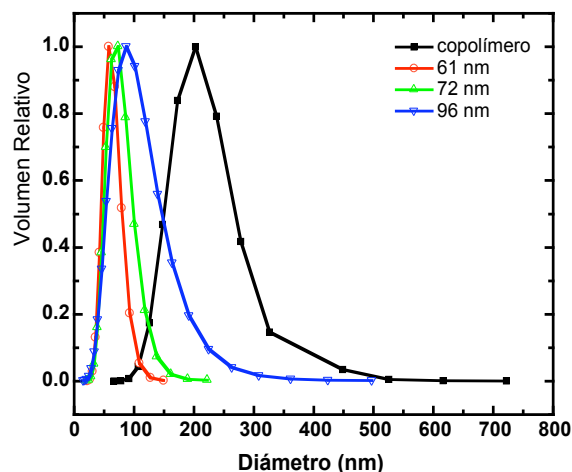
En este trabajo se plantea la preparación de varias mezclas de látex con partículas grandes y suaves a partir de un copolímero de acrilato de butilo, BA y estireno, St, y partículas duras a partir de PSt, posteriormente se pretende estudiar el efecto que las diferencias en la concentración y tamaño de partícula de mezclas físicas de partículas duras en una matriz suave, tienen sobre las propiedades mecánicas del látex en función de la composición.

### Sección Experimental

El St, BA, persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ), dodecil sulfato de sodio (DDS) y dioctil sulfosuccinato de sodio DOSS), grado reactivo fueron obtenidos de Aldrich Chemical Co. Los monómeros de estireno, St y acrilato de butilo, BA, utilizados en este trabajo fueron purificados para eliminar el inhibidor. El método para la polimerización tanto del St, con tamaños de partícula de 61, 72 y 96 nm, así como para el copolímero de St-co-BA con tamaño de partícula de ~204 nm fueron tomados de la literatura [7,8]. Una vez obtenidos los látex se midieron los diámetros de partículas y su distribución por medio de dispersión dinámica de luz en un equipo Nicom P370 HLP utilizando el método de dispersión dinámica de luz. Posteriormente las soluciones fueron llevadas hasta un 25% de sólidos y se prepararon las mezclas de látex conteniendo partículas suaves, copolímero St-co-BA, y duras de poliestireno, PSt, a concentraciones de 50:50, 30:70 y 10:90 de PSt:St-co-BA respectivamente, con cada uno de los diámetros de partículas, para obtener sus películas. Para la determinación de la morfología de las muestras por microscopia electrónica de transmisión, TEM, fue necesario teñir las películas obtenidas con una solución acuosa de tetraóxido de rutenio,  $RuO_4$  al 0.5%. Se usó éste agente de tinción debido a que tiñe preferencialmente las partículas de poliestireno. Esta tinción se realizó exponiendo la muestra a los vapores del tetraóxido de rutenio durante 30 min. Las propiedades mecánicas a tensión de las películas fueron determinadas en una máquina de pruebas universales SHIMADZU modelo AG-1 de acuerdo a la norma ASTM-D 2370-82. Las pruebas fueron realizadas utilizando una celda de 500 N a una velocidad de 50 mm/min en tensión. Las dimensiones de la muestra fueron de 12.5 mm de ancho, 50 mm de largo, aproximadamente 0.6 mm de espesor y con una distancia entre mordazas de 25 mm.

### Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos para el diámetro de partícula por medio de dispersión dinámica de luz para el poliestireno, PSt y el copolímero de estireno y butil acrilato, St-co-Ba, utilizando DOSS como surfactante son presentados en la Figura 1.



**Figura 1. Distribución de diámetros de partícula para muestras de látex**

En la gráfica se muestran los resultados obtenidos en la medición del diámetro de partícula donde se observa que la distribución fue mas estrecha para los diámetros de partículas de los látex menores con un promedio de 61, 72 y 96 nm para el PSt y de 204 nm para el copolímero con una distribución unimodal en todos los casos.

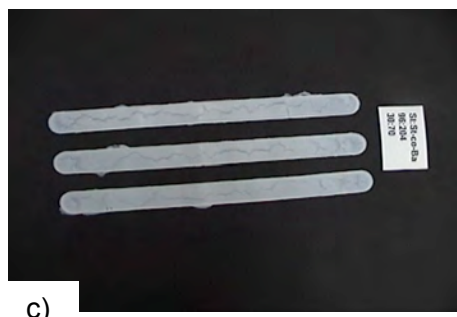
Todas las películas obtenidas de las mezclas de látex preparadas, presentan una coloración opaca la cual es atribuida a la separación de fases entre los dos látex aunque en la literatura también se atribuye a la forma de secado al momento de hacer las películas. Por otra parte, se determinó que la concentración máxima para la preparación de la película es de un 50:50 ya que una proporción de 60:40 de PSt:St-co-BA produce una película agrietada debido a que la concentración del PSt es muy alta y como contiene partículas rígidas se torna extremadamente quebradiza tal como se muestra en la Figura 2. Las muestras con una concentración de 50:50 son quebradizas pero es posible realizar las mediciones de propiedades mecánicas.



a)



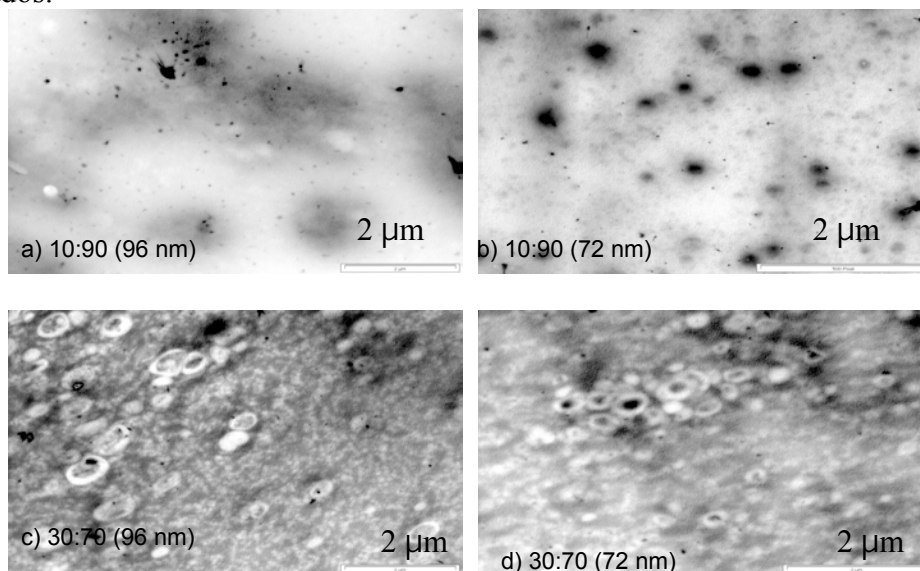
b)

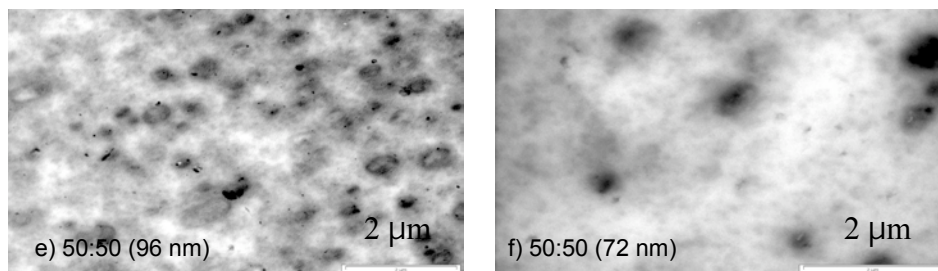


**Figura 2 (a-d).** Fotografía de las películas obtenidas a partir de las mezclas a) 60:40; b) 50:50; c) 30:70 a un mismo tamaño de partícula de 96 nm.

Las determinaciones de la morfología de las mezclas de látex, en especial de cómo están distribuidas las partículas de PSt en la matriz del polímero fueron determinadas por TEM tiñendo el PSt en forma preferencial.

La morfología de las películas obtenidas de mezcla 10:90, 30:70 y 50:50 % en peso de PSt con diámetros de partícula de 96 y 72 nm se muestran en las Figuras 3 a-f. Así, en estas figuras se observa que las partículas de PSt teñidas son visibles como partículas discretas y se encuentran distribuidas casi uniformemente, al azar y están embebidas dentro de la fase continua formada por la matriz del copolímero de látex suave, BA-co-St. Por otro lado, también se observa que para estos dos diámetros de partícula, 96 y 72 nm, el comportamiento en cuanto a distribución es muy similar. Asimismo, se nota que conforme aumenta la concentración de PSt en la mezcla las partículas tienden a tener una distribución más homogénea dentro de la matriz, tal como se muestra en las Figuras 3 c-f, también se puede apreciar que a bajas concentraciones de partículas estas tienden a formar aglomerados.





**Figura 3 a-f. Micrografías de TEM de la sección transversal de PSSt:BA-co-St 10:90, 30:70 y 50:50 con diámetros de partículas de 96, 72 .**

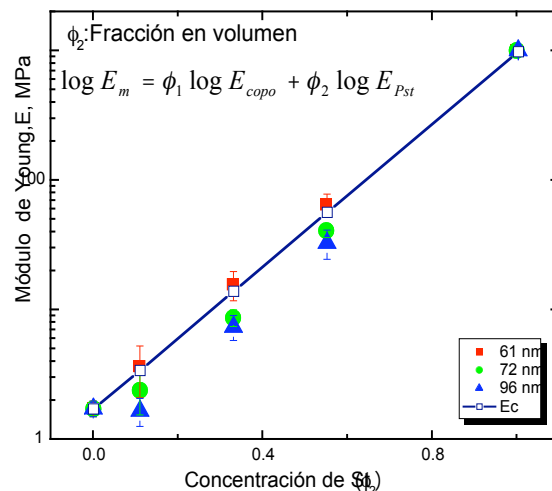
En la Figura 4 se presentan una comparación del efecto de la concentración de partículas de PSt en el módulo de Young de las mezclas. En esta figura se observa que los módulos de las mezclas son intermedios entre los valores de los polímeros puros. Además, se observa que a medida que aumenta la concentración de partículas rígidas de PSt en la mezcla el módulo de Young aumenta, y este aumento es mayor conforme disminuye el diámetro de la partícula lo cual tiene el efecto de aumentar la rigidez en la película, a las mismas concentraciones en volumen. Este comportamiento se atribuyó en un principio a una mejor distribución de las partículas que tienen un menor tamaño.

En esta figura también se puede observar que al agregar un 10% en peso de partículas rígidas de PSt al látex de copolímero no se afecta en gran medida al módulo de Young, y que conforme aumenta la concentración de PSt en el copolímero el módulo se incrementa en forma casi lineal con la concentración de este en la matriz siguiendo el modelo semilogarítmico.

$$\log E_m = \phi_1 \log E_{copo} + \phi_2 \log E_{Pst}$$

Donde  $E_m$  es el módulo de Young de la película obtenida de la mezcla,  $E_{copo}$  y  $E_{Pst}$  son los módulos de Young del copolímero y el poliestireno respectivamente, y  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son las fracciones en volumen del copolímero y el poliestireno en la mezcla respectivamente.

También, se puede observar que las mezclas con partículas de menor diámetro, 61 nm, proporcionan valores de módulo más altos que las mezclas conteniendo las partículas de mayor tamaño, 96 nm, que presentan los menores módulos a las mismas concentraciones de PSt.



**Figura 4. Módulo de Young en función de la concentración de PSt en películas obtenidas de mezclas de látex con diferentes diámetros de partícula**

### Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron látex de poliestireno, PSt, con diámetros de partículas de 96, 72 y 61 de diámetro, (partículas rígidas), y látex de un copolímero de BA-co-St con un tamaño de partícula de 204 nm (partículas suaves), con los cuales se prepararon mezclas de látex con diferentes concentraciones de partículas duras. Los resultados obtenidos indican que la concentración máxima de partículas de PSt para la preparación de las películas es del 50% en peso de PS:BA-co-St ya que una concentración mayor producen películas agrietada o quebradas no presentan fase continua. Las pruebas de TEM mostraron que la mejor distribución de partículas se obtienen con concentraciones altas de partículas. En el caso de las propiedades mecánicas a tensión, se encontró que un aumento en la concentración de PSt aumentan el módulo de Young, siguiendo una regla simple de mezclas, y este aumento es mayor al disminuir el diámetro de las partículas de PSt.

### Referencias

- 1) Robert D. Athey, Jr. *Emulsion Polymer Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
- 2) Odian George, *Principles of Polymerization*, Third Edition; John Wiley and Son, Inc., New York, 1991.
- 3) Mohamed S. El-Aasser, Jiansheng Tang, Xiaoru Wang, Eric S. Daniels, Victoria L. Dimonie and E. David Sudol, *J of Coating Technology*, 2001, 73, 51-63.
- 4) Sarah T. Eckersley and Bradley J. Helmer, *J of Coating Technology*, 1997, 69, 97-107.
- 5) A. Tzitzinou and J.L. Keddie, J. M. Geurts, A.C. I.A. Peters and R. Satguru, *Macromolecules*, 2000, 33, 2695-2708.
- 6) Mitchell A. Winnik and Jianrong Feng, *J of Coating Technology*, 1996, 68, 39-50.
- 7) Yaqiu Zhao and Marek W. Urban, *Macromolecules*, 2000, 33, 7573-7581.
- 8) Jiansheng Tang, Daniels, Victoria L. Dimonie, Eric S. Daniels, Andrew Klein and Mohamed S. El-Aasser, *J. of Applied Polymer Sci.*, 2000, 77, 644-659.