

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLI(ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO). EFECTO DEL TIPO DE ESTRUCTURA EN LAS PROPIEDADES MECANODINÁMICAS DEL MATERIAL.

López L. C.^{(a)(d)}, Reyes. G. I.^(b), González-Ortiz L. Javier.^(c), Manero-Brito O.^(e)., Jasso G. C.^{(b)*}

^(a)Dpto. de Ingeniería de Proyectos-luzcecial@ yahoo.com. ^(b)Dpto. de Ingeniería Química. Dpto. de [Química.indurey@hotmail.com](mailto:Quimica.indurey@hotmail.com), cpos@cucei.udg.mx, ljglez@yahoo.com.mx, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451 C.P.44430, Col Olímpica. Guadalajara, Jalisco. México. Tel. (33) 36 199 20; (33)31342222 ext. 7768.

^(d) Dpto. De Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico Superior de Zapopan-luzcecial@yahoo.com

^(e) Instituto de Investigación en Materiales, UNAM-manero@servidor.unam.mx

Abstract- En el presente trabajo se muestra la síntesis de materiales poliméricos estructurados tanto en dos etapas como en multietapas y se observa el efecto del tipo de estructura en las propiedades finales del material. La síntesis de estos materiales se realizó en emulsión; se obtuvieron materiales del tipo núcleo-coraza y materiales de multicapa utilizando un gradiente de alimentación; los comonomeros utilizados fueron: estireno y acrilato de butilo. Las propiedades de los materiales sintetizados dependen de la composición y del orden de adición de los comonomeros. Los materiales se caracterizaron microscópicamente (TEM), mecanoestáticamente (Pruebas de tracción) y mecanodinámicamente (DMA).

Introducción. Para sintetizar materiales de ingeniería combinando las propiedades de dos o más materiales, los investigadores del área de polímeros, han preparado diferentes tipos de copolímeros y mezclas por varias décadas (1-13). Sin embargo, usualmente cuando se obtiene un nuevo material, el campo de investigación se abre en diferentes direcciones dependiendo del tipo de reacción, el método de polimerización y el número de etapas empleadas (12). Más aun, si se busca una variación en la composición a través de la masa de un polímero, se incluye un parámetro adicional de estudio (20).

Usando polimerización en masa, las mezclas de composición homogéneas obtenidas por polimerización secuencial, han mostrado tener mejores propiedades mecánicas que sus copolímeros equivalentes (14), pero inferiores a las de mezclas con un gradiente diseñado de igual composición global (14). Las propiedades superiores de las mezclas descritas, pueden ser obtenidas manteniendo la separación de fases a nivel microscópico, incrementando con ello la interacción (5); lo cual aplica para ambos, polímeros homogéneos y mezclas con gradientes de composición, siendo para estos últimos que se optimiza la contribución de los homopolímeros (16,20). La variación en la composición en la masa de un polímero puede ser extendida mediante el control de la difusión de un segundo monómero en un polímero huésped, seguida de una polimerización en masa en el mismo lugar donde se encuentra (17).

En la polimerización en emulsión, que es un proceso de gran importancia industrial, una semilla de polímero se usa para obtener partículas de mayor tamaño o para

preparar materiales bicomponentes buscando combinar sus propiedades. Para este segundo caso, debido a las muchas variables involucradas en el proceso de emulsión, es posible obtener diferentes morfologías, para materiales bifásicos o multifásicos (13,19,21, 22-24). Cambios en la composición, el tipo de emulsificante y el modo de alimentación, son sólo unos de los diferentes parámetros de proceso a considerar en la producción de los latexes genéricamente llamados de núcleo-coraza (12). En ese tipo de materiales el aspecto termodinámico afecta el desarrollo de la morfología de la partícula (13,19,21, 22-24), como ha sido considerado en varios modelos, (22-24). Evidencia experimental de como la termodinámica afecta el crecimiento de las partículas núcleo-coraza, ha sido presentada recientemente (29).

Los mecanismos de formación y las propiedades de los materiales para diferentes morfologías han sido mostrados experimentalmente para procesos de emulsión bi y multicomponentes. En Emulsión sembrada libre de emulsificante, bajo ciertas condiciones, partículas dentadas (“pelota de golf”) pueden formarse (21), mientras que a diferentes concentraciones una estructura de “doble océano-isla” se obtiene (30), o adoptando un modo de alimentación semicontinuo, obtienen partículas monodispersas (31).

La estructura de partículas de composites ha sido determinada por espectros de FTIR, junto con la morfología de las superficies por AFM-SEM (21), mientras que empleando TEM, la cantidad de interfase generada, dependiente de la ruta de polimerización, ha sido correlacionada con la penetración en la partícula de los radicales de las especies que se propagan (18). Las dificultades para la difusión de radicales y

monómeros en la partícula de polímero en expansión, han sido tomadas como la base para proponer una coraza rica en monómero como el principal lugar de la polimerización (28).

La importancia de controlar la cantidad de emulsificante en los sistemas sembrados, tanto para evitar nucleaciones secundarias, como para prevenir coagulación, ha sido establecida (26). El control de la adición de emulsificante en la segunda etapa de polimerizaciones sembradas permite obtener, por diferentes rutas, morfologías núcleo-coraza (27). Se ha encontrado también que, cuando las partículas sembradas tienen una temperatura de transición vítrea mayor que la temperatura de polimerización, se producen partículas núcleo-coraza, en las cuales capas de polímero se acumulan en su orden de formación, incluso para morfologías termodinámicamente inestables (15), o pueden ser preparadas rodeando micelas de polímero con un monómero a temperatura ambiente, seguido esto de una rápida polimerización (25). La morfología de multicapas de partículas de composite ("piel de cebolla") puede variar notablemente con la composición del polímero (21).

En el presente trabajo se muestra la síntesis de materiales poliméricos estructurados tanto en dos etapas como en multietapas, y se observa el efecto del tipo de estructura en las propiedades finales del material. La síntesis de estos materiales se realizó en emulsión; se obtuvieron materiales del tipo núcleo-coraza y materiales de multicapa utilizando un gradiente de alimentación. Los comonómeros utilizados fueron estireno y acrilato de butilo. Las propiedades de los materiales sintetizados dependen de la composición y del orden de adición de los comonómeros. Los materiales se caracterizaron microscópicamente (TEM), mecanoestáticamente (pruebas de tracción) y mecanodinámicamente (DMA), probando el comportamiento de los materiales con la proporción de 50% en masa de cada uno de los monómeros a tres temperaturas: 25, 50 y 70 C, como los más representativos de los sistemas.

Sección Experimental. *Materiales.* Estireno (St) (pureza $\geq 99.5\%$) y acrilato de butilo (BA) (pureza $\geq 99.6\%$), obtenidos de Aldrich Chemical Co. fueron tratados con una resina intercambiadora para remover el inhibidor, previo a su inmediato uso. Monolaurato de sorbitán etoxilado con 20 moles (TW20) de ICI y nonil fenol etoxilado con 30 moles, al 70% de peso en agua (NF3070) de Christianson SA de CV, fueron los surfactantes empleados; en tanto persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) y metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$), ambos de grado Q. P. de J.T. Baker SA de CV, conformaron el sistema de iniciación redox; se empleó bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) como regulador de pH, también de J.T. Baker SA de CV.

Preparación. En todas las polimerizaciones se empleó un reactor de acero inoxidable de 10 litros. Las

morfologías núcleo-coraza fueron sintetizadas en 2 etapas a 75 C en el citado reactor. Las cantidades empleadas de los materiales se presentan en las tablas 1 y 2, las cuales fueron añadidas con el siguiente procedimiento: Primero se polimerizó en batch la semilla de St. Luego para la segunda etapa se tomó látex de la semilla y se diluyó con agua destilada al volumen requerido, se añadió el monómero de acrilato de butilo con un flujo de 0.7 ml/min a temperatura ambiente, hasta lograr la relación deseada de monómeros. Se mantuvo el sistema por 4 horas a estas condiciones para finalizar el hinchamiento, después de este tiempo se calentó a 60 C, se agregó el iniciador y se polimerizó por lo menos 8 horas, hasta certificar ausencia de monómeros.

Los copolímeros multicapas se obtuvieron variando la composición de la alimentación en cada capa, según se muestra en la tabla 3, partiendo de una semilla preparada de la misma manera que la correspondiente a los polímeros núcleo-coraza, pero que en este caso representa el entre el 15% y el 30% del total del St según sea la relación de monómeros, las cantidades exactas se presentan en la tabla 3. Posteriormente ambos comonómeros se alimentaron de manera simultánea empleando dos bombas peristálticas Masterflex LS, variando la relación de flujos cada 30 minutos para obtener el perfil de composición deseado, que consiste en iniciar con una primera capa del 19% de la masa del monómero de St disponible para las 10 capas, y 1% de la masa del monómero de BA disponible para las 10 capas; disminuir 2% al primero y aumentar 2% al segundo en cada capa hasta terminar con 1% y 19%, respectivamente, añadiendo una coraza final de monómero de BA puro. El sistema reaccionante se mantuvo a 75 C, y a lo largo de cada etapa se añadieron iniciadores, de forma de mantener constante su concentración. Para prevenir la coagulación, en cada etapa se añadió un cantidad extra de de TW20, siendo la cantidad añadida resultado de pruebas previas, de manera que también se evite una nucleación secundaria. Las cantidades de cada material se presentan en la tabla 3.

Tabla 1. Formulación de semillas

Componente	Cantidad
St	750 gramos
TW 20	7.50 gramos
$K_2S_2O_8$	7.50 gramos
H_2O	6,675 gramos
$NaHCO_3$	7.00 gramos

Caracterización. La composición global de los polímeros núcleo-coraza se obtuvo por gravimetría, en tanto para los multicapa se tomaron muestras cada 30 minutos analizando la composición mediante 1H -NMR, mientras que la obtención de pesos moleculares se realizó por GPC, presentándose resultados en la tabla

4. Para establecer la morfología resultante se utilizó el análisis microscópico empleando TEM. Para las pruebas mecánicas, se precipitó y lavó cada emulsión, hasta eliminar los surfactantes; luego se secaron a temperatura ambiente con circulación de aire. Con los polímeros obtenidos se prepararon en una prensa placas de 20cm x 20cm x 0.3cm, en ciclos de 20 minutos a una presión de 10 kg/cm² y temperatura diferente para cada composición, misma obtenida previamente por varias pruebas. Las mediciones mecanodinámicas se hicieron en un equipo DMA Q800 de TA Instruments, empleando la técnica de la deformación por flexión en tres puntos. Se midieron los módulos de almacenamiento y pérdida en función de la temperatura. Se hicieron mediciones de esfuerzo contra deformación en una Máquina de Pruebas Universales de United FM, equipada con una cámara de temperatura controlada, de acuerdo a la norma ASTM D638, a una velocidad de cruceta 0.083 cm/s y 25, 50 y 70 C°. En todas las reacciones se verificó la conversión global, tanto de semillas como de polímero final, obteniéndose conversiones no menores al 98.5%.

Tabla 2. Formulación de corazas

Núcleo coraza 30% St 70% BA	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (PSt)	480 gramos
Monómero de coraza (BA)	1,120 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	7.20 gramos
Na ₂ S ₂ O ₅	4.00 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	5,850 gramos
NaHCO ₃	5.00 gramos

Núcleo coraza 50% St 50% BA	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (PSt)	800 gramos
Monómero de coraza (BA)	800 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	5.20 gramos
Na ₂ S ₂ O ₅	2.80 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	5,850 gramos
NaHCO ₃	3.00 gramos

Núcleo coraza 70% St 30% BA	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (PSt)	1,120 gramos
Monómero de coraza (BA)	480 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	3.20 gramos
Na ₂ S ₂ O ₅	1.60 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	5,850 gramos
NaHCO ₃	2.00 gramos

Núcleo coraza 85% St 15% BA	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (PSt)	1,360 gramos
Monómero de coraza (BA)	240 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	1.60 gramos
Na ₂ S ₂ O ₅	0.08 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	5,850 gramos
NaHCO ₃	1.00 gramos

Tabla 3. Formulación de multicapas

Multicapa 30% 2Eha 70% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (PSt)	315 gramos
Monómero de coraza (BA)	90 gramos
Monómero de 10 capas (BA)	2,010 gramos
Monómero de 10 capas (St)	585 gramos
TW 20 por cada una de 10 capas	20.95 gramos
K ₂ S ₂ O ₈ por cada capa y coraza	2.70 gramos
Na ₂ S ₂ O ₅ por cada capa y coraza	1.28 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	4,000 gramos
NaHCO ₃ una adición al inicio	10.0 gramos

Multicapa 50% 2Eha 50% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (PSt)	450 gramos
Monómero de coraza (BA)	450 gramos
Monómero de 10 capas (BA)	1,050 gramos
Monómero de 10 capas (St)	1,050 gramos
TW 20 por cada una de 10 capas	21.35 gramos
K ₂ S ₂ O ₈ por cada capa y coraza	2.70 gramos
Na ₂ S ₂ O ₅ por cada capa y coraza	1.28 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	4,000 gramos
NaHCO ₃ una adición al inicio	10.0 gramos

Multicapa 70% 2Eha 30% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (PSt)	315 gramos
Monómero de coraza (BA)	90 gramos
Monómero de 10 capas (BA)	810 gramos
Monómero de 10 capas (St)	1,785 gramos
TW 20 por cada una de 10 capas	20.95 gramos
K ₂ S ₂ O ₈ por cada capa y coraza	2.70 gramos
Na ₂ S ₂ O ₅ por cada capa y coraza	1.28 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	4,000 gramos
NaHCO ₃ una adición al inicio	10.0 gramos

Tabla 3. Formulación de multicapas (continuación)

Multicapa 85% 2Eha 15% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (PSt)	450 gramos
Monómero de coraza (BA)	100 gramos
Monómero de 10 capas (BA)	360 gramos
Monómero de 10 capas (St)	2,100 gramos
TW 20 por cada una de 10 capas	21.35 gramos
K ₂ S ₂ O ₈ por cada capa y coraza	2.70 gramos
Na ₂ S ₂ O ₅ por cada capa y coraza	1.28 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	4,000 gramos
NaHCO ₃ una adición al inicio	10.0 gramos

Resultados y Discusión. El comportamiento reológico de los polímeros sintetizados puede observarse en las figuras 1 a 4. En la figura 1, se presenta el módulo de almacenamiento en función de la temperatura para los sistemas núcleo-coraza (NC) y en la figura 2 para los multicapa (MC), en ambas se presentan también los homopolímeros. En las figuras 3 y 4 se hace la comparación entre las estructuras NC y MC con las mismas composiciones.

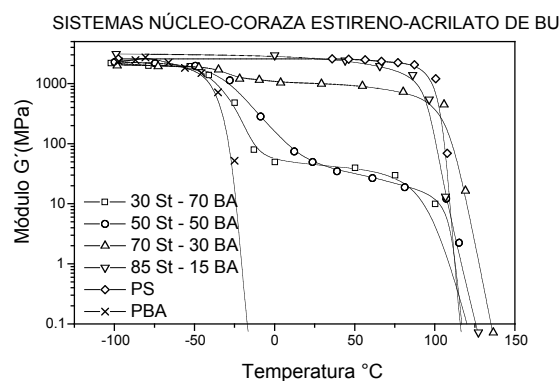


Figura 1. G' para sistemas núcleo-coraza (NC)

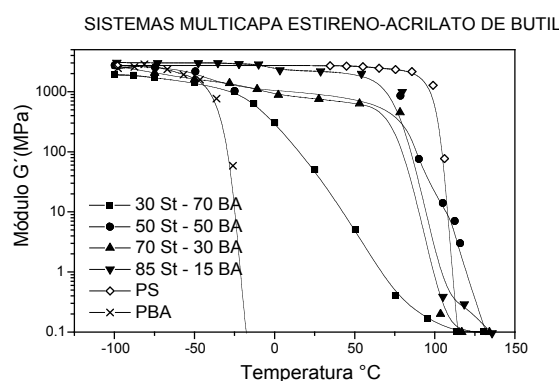


Figura 2. G' para sistemas multicapa (MC)

En la figura 1 se puede apreciar que los materiales presentan el clásico comportamiento de copolímeros en bloque o de mezclas de copolímeros compatibilizadas, con una zona de transición casi horizontal. Los materiales MC de la figura 2, en cambio, presentan transiciones más suaves, destacando que la composición 50-50 presenta propiedades más cercanas a la composición 70-30 que a la 30-70, esto es, presenta un efecto de sinergia que mejora sus propiedades.

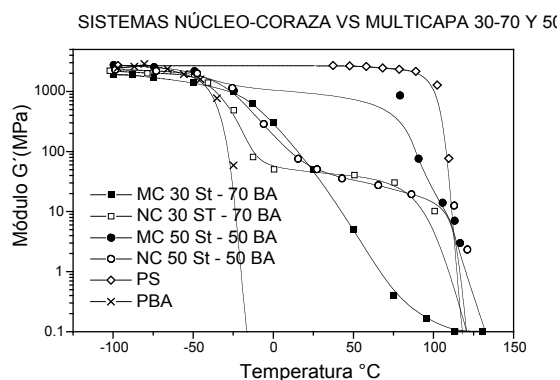


Figura 3. G' comparativo entre NC y MC con composiciones 30-70 y 50-50.

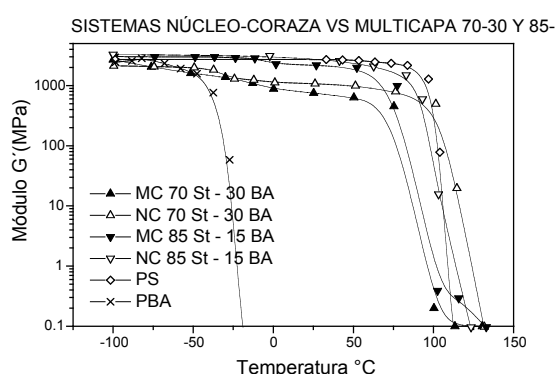


Figura 4. G' comparativo entre NC y MC con composiciones 70-30 y 85-15.

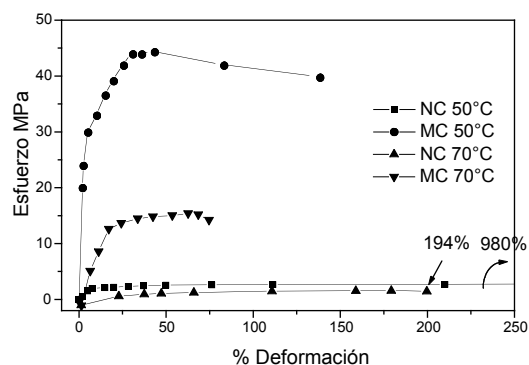


Figura 5. Comparación esfuerzo-deformación entre NC y MC a 50°C y 70°C.

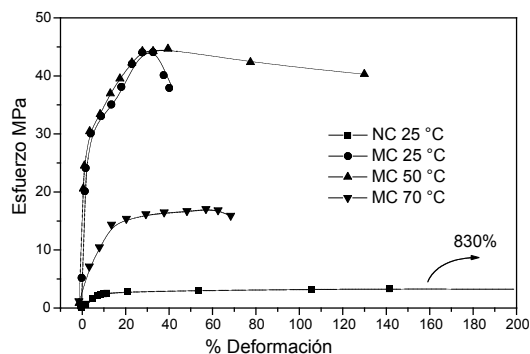


Figura 6. Comparación esfuerzo-deformación entre NC a 25 C y MC a 25 C, 50 C y 70 C.

En la comparación de mezclas equivalentes, es notable que los materiales MC tienen mejores propiedades que sus equivalentes NC. En las figuras 5 y 6 se presenta el comportamiento esfuerzo-deformación de materiales NC y MC de composición 50-50, seleccionados por presentar un efecto de sinergia ya manifestado en las pruebas mecanodinámicas. En la figura 5 se comparan ambos materiales a 50 C y 70 C, encontrándose un desempeño bastante superior en los materiales MC respecto de los NC. En la gráfica 6 se compara el polímero NC a 25 C contra el polímero MC a 25 C, 50 C y 75 C; resultando superior el desempeño de este último material a cualquier temperatura, incluso 70C, que el desempeño del NC a 25 C. Se desprende de este comportamiento que en la estructura NC la coraza de polímero suave (BA) cede al esfuerzo, en tanto que el núcleo rígido (St) funciona simplemente como una carga incapaz de aumentar en forma notable las propiedades del composite. Por su parte, el núcleo pequeño de St compatibilizado con la coraza de BA por sucesivas capas de copolímero, crean una estructura que conforma un material cuyas propiedades son perfecta amalgama de las individuales de los correspondientes homopolímeros, tal y como se presentan en el caso de los materiales de gradiente polimerizados en masa.

Referencias.

- 1.- Copolymerization. G. E. Ham. Interscience, New York (1964).
- 2.- Polyblends and composites. P. F. Bruins Ed. Wiley-Interscience, New York (1970).
- 3.- Polymer alloys and blends. L. A. Utracki. Hanser-Gardner, Munich (1989).
- 4.- Block and graft copolymers. J. J. Burk & V. Weiss. Syracuse University Press, New York (1973).

Tabla 4. Pesos moleculares de los diversos polímeros

ESTRUCTURA	COMPOSICIÓN	Mw x 10 ⁻⁵
Multicapa	30 - 70	6.49
Multicapa	50 - 50	7.56
Multicapa	70 - 30	7.08
Multicapa	85 - 15	8.27
Núcleo coraza	30 - 70	8.34
Núcleo coraza	50 - 50	8.99
Núcleo coraza	70 - 30	9.19
Núcleo coraza	85 - 15	8.71

5.- Polymer blends and composites. J. A. Manson, L. H. Sperling. Plenum, New York (1976).

6.- Polymer blends. D. R. Paul, S. Newman Eds. Academic Press, New York (1978).

7.- Block copolymers: science and technology. D. J. Meier. Harwood, New York (1983).

8.- Block copolymers. R. B. Seymour & G.A. Stahl. Tamkang University Press, Taipei, Taiwan (1986).

9.- Properties and structure of elastomeric two stage emulsion interpenetrating networks. M. Narkis, Y. Talmon and M. Silverstein. Polymer, Vol. **26**: 1359-1364 (1985).

10.- Structure-property relationships in styrene-butyl acrylate emulsion copolymers. 2. Viscoelastic properties of latex films, experimental results and simulation. B. Schlund, J. Guillot and C. Pichot and A. Cruz. Polymer, Vol. **60**: 1883-1894 (1989).

11.- Mechanical and rheological properties of styrene/acrylic gradient polymers. Carlos F. Jasso, J. Jesús Martínez, E. Mendizabal, and Ovidio Laguna. Journal of Applied Polymer Science, Vol. **58**: 2207-2212 (1995).

12.-Latex particle morphology, fundamental aspects: a review. D. C. Sundberg, Y. G. Durant. Polymer reaction Engineering, Vol. **11** (3): 433-444 (2003).

13.- Properties and structure of elastomeric two stage emulsion interpenetrating networks. M. Narkis, Y. Talmon and M. Silverstein. Polymer, Vol. **26**: 1359-1364 (1985).

- 14.- Gradient polymers by diffusion polymerization. G. Akovali, K. Biliyar, M. Shen. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol **20**: (9), 2419-2427 (1976).
- 15.- Synthesis of micro-sized monodispersed, core-shell composite polymer particles by seeded dispersion polymerization. M. Okubo, J. Izumi. *Colloids and Surfaces. A. Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. **153** (1-3); 297-304 (1999).
- 16.- The current status of interpenetrating polymer networks. L. H. Sperling, V. Mishra. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. **7**, (4), 197-208 (1996).
- 17.- Analysis of butyl acrylate diffusion in a glassy polystyrene matrix to predict gradient structure. C. F. Jasso, J. Valdéz, J. H. Pérez, O. Laguna. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **80** (9): 1343-1348 (2001).
- 18.- The effect of the polymerization route on the amount of interphase in structured latex particles and their corresponding films. D. Colombini, N. Ljungberg, H. Hassander, O. J. Karlsson. *Polymer*, vol. **46** (4):1295-1308 (2005).
- 19.- Effect of Interfacial phenomena on the development of particle morphology in a polymer latex system. Yi-Cherng Chen, Victoria Dimonie, and Mohamed S. El-Aasser. *Macromolecules*, **24**: 3779-3787 (1991).
- 20.- Gradient polymers. Carlos F. Jasso Gastinel, Joseph C. Salamone, Editor. *Polymeric Materials Encyclopedia* Vol. **4**: 2849-2855, CRC Press (1996).
- 21.- Thermodynamic aspects of the heterogeneous structure of "golf-ball-like" polymer particles. M. Okubo, A. Yamaguchi, T. Fujiwara. *Colloid and Polymer Science*, **277** (10): 1005-1008 (1999).
- 22.- Development of particle morphology in emulsion polymerization. I. Cluster dynamics. L. J. González-Ortiz & J. M. Asúa. *Macromolecules*, Vol. **28**, 3135-3145 (1995).
- 23.- Development of particle morphology in emulsion polymerization. II. Cluster dynamics in reacting systems. L. J. González-Ortiz & J. M. Asúa. *Macromolecules*, Vol. **29**, 383-389 (1996).
- 24.- Development of particle morphology in emulsion polymerization. III. Cluster nucleation and dynamics in polymerizing systems. L. J. González-Ortiz & J. M. Asúa. *Macromolecules*, Vol. **29**, 4520-4527 (1996).
- 25.- Emulsion polymerization and emulsion polymers. P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, Editors. Wiley (1997).
- 26.- Control of surfactant level in starved feed emulsion polymerization. 4. Mathematical model and experimental test. Z. Y. Wang, A. J. Paine, A. Rudin. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. **177** (2): 602-612 (1996).
- 27.- Effect of amount of emulsifier added in the second stage on morphology of composite latex particles. C. Yang, Z. H. Xu, S. Y. Cheng, L. X. Feng. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. **68** (6): 969-975 (1998).
- 28.- Process parameters and their effect on grafting reactions in core/shell latexes. M. P. Merkel, V. L. Dimonie, M. S. Al-Aasser & J. W. Vanderhoff. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. **25**, 1755-1767 (1987).
- 29.- Prediction and experiment of core-shell particle morphology of vinyl acetate and butyl acrylate. P. Q. Sun, K. Shao, D. H. Liu, D. X. Huo. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **83** (13): 2930-2937 (2002).
- 30.- The characteristic properties of (polymethyl methacrylate)/polystyrene core-shell composite polymer latex. C. F. Lee. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol **88** (2): 312-321 (2003).
- 31.- Study on synthesis and morphology control of poly(4-vinylpyridine-co-butylacrylate)/polystyrene-co-butyl acrylate composite microspheres. Q. L. Ma, L. X. Gu, S. Y. Ma, G. H. Ma. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. **83** (6): 1190-1203 (2002).