

EFFECTO DE LA MORFOLOGÍA Y DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PARTÍCULAS ESTRUCTURADAS

G. Canché Escamilla^{1,*}, S. Duarte Aranda¹, M. Rabelero Velasco² y E. Mendizábal Mijares.²

¹Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97200 Mérida Yucatán. E-mail: gcanche@cicy.mx

²Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. M. García Barragán 1451, Col. Olímpica, 44430 Guadalajara Jalisco.

Abstract- En este trabajo se estudió el efecto de la morfología y del tamaño de las partículas estructuradas (núcleo-coraza y tricapa) sobre sus propiedades mecánicas. Las partículas estructuradas se obtuvieron mediante polimerización en emulsión y microemulsión por etapas con el fin de obtener diferentes tamaños de partículas. Así, por emulsión se obtuvieron partículas de 170 y 220 nm de diámetro mientras que por microemulsión se tuvieron diámetros de 50-60 nm. La incorporación de una capa intermedia de un copolímero PBA-PS en las partículas tricapa, resulta en partículas menos rígidas en comparación con las partículas núcleo-coraza de la misma composición global. Los resultados de reometría muestran la presencia de dos fases en las partículas núcleo-coraza mientras que en las partículas tricapa se aprecia además de las fases correspondientes al núcleo y la coraza, la presencia de una tercera fase debida al copolímero formado en la capa intermedia.

Introducción

El excelente rendimiento de los polímeros obtenidos a partir de partículas estructuradas (núcleo-coraza, multicapa, etc.) depende de la morfología de las partículas¹⁻³. Por lo que el control de la morfología es importante tanto en el ámbito académico como en sus aplicaciones industriales: recubrimientos, adhesivos, modificadores de impacto, etc. Estas partículas son obtenidas mediante polimerización en emulsión o microemulsión por etapas, en donde una semilla previamente formada se hace crecer sin la formación de nuevas semillas^{4,5}. Se pueden obtener diferentes morfologías dependiendo de la secuencia y de la forma de adición de los monómeros, lo que resulta en partículas con diferentes propiedades mecánicas aun teniendo la misma composición global⁶. Por otro lado, para favorecer la compatibilidad entre el núcleo y la coraza así como para mejorar la transferencia de esfuerzos entre las capas, se puede sintetizar una capa intermedia de un copolímero, obteniéndose partículas con estructura tricapa.

En este trabajo se estudió el efecto de la morfología y del tamaño de partícula sobre las propiedades mecánicas de las partículas estructuradas PBA/PS con composición global 60/40.

Sección Experimental

Los monómeros de acrilato de butilo (BA) y estireno (St), ambos de Aldrich, se pasaron a través de columnas empacadas para eliminar el inhibidor. Como agente entrecruzante se utilizó metacrilato de alilo (ALMA) el cual se usó tal y como se recibió. Los surfactantes dodecilsulfato de sodio (SDS) y bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) fueron de Aldrich y Tokyo Kasei, respectivamente. Como iniciadores se usaron persulfato de sodio (PSS) de Aldrich y el cloruro de 2,2'-Azobis (2-amidinopropano) (V50) de Wako Chemicals.

Las partículas estructuradas se obtuvieron mediante polimerización en emulsión y en microemulsión en multietapas para obtener partículas con diferentes tamaños y/o diferente morfología. Las partículas núcleo-coraza (NC) se obtuvieron en dos etapas mientras que las partículas tricapa (TC) se obtuvieron en tres etapas. En ambos casos, se usó una semilla inicial obtenida ya sea en emulsión o en microemulsión, mientras que en la segunda y tercera etapa la adición de monómero(s) se llevó a cabo en forma semicontinua. Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 1 y 2.

Se determinó la conversión en cada etapa mediante gravimetría. Se midió el diámetro de las partículas estructuradas mediante dispersión cuasielástica de luz (QLS), empleando un equipo de dispersión de luz modelo Marven 4700-C. Se preparó una dilución del látex (1 gota en 3 ml), se

colocó en una cubeta portamuestra y la cubeta se colocó en el dispersor. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Las partículas se recuperaron de los látex obtenidos en microemulsión mediante coagulación con metanol, mientras que las partículas de los látex obtenidos en emulsión se recuperaron mediante un proceso de congelación-descongelación. En ambos casos las partículas se lavaron con agua para eliminar los residuos de surfactante.

Tabla 1. Formulación típica para la obtención de partículas estructuradas mediante polimerización en emulsión. La temperatura de reacción fue de 80 °C y la velocidad de adición de monómeros en la 2ª. y 3ª. etapa fue de 4 ml/min.

Reactivo	Semilla de PBA (g)	Núcleo-coraza		Multicapa		
		1ª. etapa (g)	2ª. etapa (g)	1ª. Etapa (g)	2ª. etapa (g)	3ª. etapa (g)
Agua	400	1400	1066	596	1581	---
Látex de semilla	---	296	---	125	---	---
SDS	2	2.92	2.75	1.27	3.97	---
BA	200	700.2	---	298	339	---
ALMA	2	7.0	---	2.98	---	---
PSP	2	7.0	5.33	2.98	5.64	2.25
St	---	---	533	---	225	225

Tabla 2. Formulación típica para la obtención de partículas estructuradas mediante polimerización en microemulsión. La temperatura de reacción fue de 60 °C y la velocidad de adición de monómeros en la 2ª. y 3ª. etapa fue de 0.3 g/min.

Reactivo	Microemulsión de PBA (1ª. Etapa)		Núcleo-coraza 2ª. Etapa (g)	Tricapa		
	Bajo contenido de sólidos (g)	Alto contenido de sólidos (ACS) (g)		1ª. etapa (g)	2ª. etapa (g)	3ª. etapa (g)
Agua	799	---	660	865	---	---
Microemulsión ACS	---	---	748	374	---	---
DTAB	141	---	---	---	---	---
BA	60	600	---	130	165	---
ALMA	0.6	6	---	1.3	---	---
V50	0.6	6	2.2	1.3	2.75	1.1
St	---	---	220	---	110	110

Las partículas estructuradas se moldearon en forma de películas mediante calentamiento a 180 °C y compresión a 10,000 lb utilizando una prensa hidráulica Carver modelo C. De estas películas se cortaron las probetas para el análisis mecánico dinámico y las pruebas mecánicas.

Las curvas de módulo de almacenamiento (E) y Tan δ contra temperatura de las partículas estructuradas se obtuvieron usando un reómetro de la marca TA Instruments modelo AR 2000. El método usado fue el de torsión de sólidos. Las dimensiones de las probetas fueron 54 mm de largo, 10.82 mm de ancho y 0.85 mm de espesor. Las corridas se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de -100 a 150 °C usando Nitrógeno líquido para enfriar el equipo. Se usó una frecuencia de 1 Hz y la velocidad de calentamiento fue de 5 °C por minuto.

La caracterización mecánica en tensión de las películas de partículas estructuradas se llevó a cabo en una máquina de pruebas universales SHIMADZU, con velocidad del cabezal de 40 mm/min y celda de carga de 5 KN de acuerdo a la Norma D882-83.

Resultados y Discusión

Efecto de la morfología de partículas.

En la tabla 3 se muestran los resultados de conversión y tamaño de partícula de las partículas estructuradas obtenidas mediante polimerización en emulsión. Se obtuvieron conversiones mayores al 92% en cada una de las etapas de la polimerización, indicando que la mayor parte del monómero adicionado en dicha etapa se convirtió a polímero. Se obtuvieron diámetros de semilla de PBA para las partículas NC de 63 nm y para las partículas TC de 39 nm, las cuales crecieron en las etapas posteriores obteniéndose diámetros finales de 93 nm y de 106 nm para las partículas NC y TC, respectivamente. El incremento en el tamaño de las partículas con respecto a la etapa previa se atribuye a que el monómero adicionado en cada etapa polimeriza sobre las partículas previamente formadas, sin la generación de nuevas partículas. Esto se confirma de las curvas de distribución de tamaño de partículas (figura 1), en la que se observa un desplazamiento de la distribución de tamaño hacia tamaños de partícula mayores en la 2ª. etapa para partículas NC así como en la 2ª. y 3ª. etapa de las partículas TC.

Tabla 3. Conversión y tamaño de partículas de los látex de partículas estructuradas núcleo-coraza y tricapa con composición 60PBA/40PS

Muestra	Etapa	Composición etapa	Diámetro (nm)	Temperaturas de transición (Tg) °C			Propiedades mecánicas a tensión		
				Tg ₁	Tg ₂	Tg ₃	Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)	Deformación (%)
NC5	1	60PBA, ALMA1%	63.2	-31	106		6.81 ± 0.58	84.6 ± 7.9	120.9 ± 25
	2	40PS	93.4						
M6	1	30PBA, ALMA 1%	39.1	-38	22	110	2.33 ± 0.43	0.72 ± 0.1	567 ± 88
	2	30PBA/20PS	63.7						
	3	20PS	106						
M7	1	30PBA, ALMA 1%	---	---	32	105	4.29 ± 0.28	11.7 ± 1.3	275 ± 26
	2	30PBA/20PS, ALMA1%	---						
	3	20% PS	---						

En la figura 2 se muestran las curvas de módulo de almacenamiento y tan delta contra temperatura de las partículas estructuradas. Se puede observar que las partículas NC presentan dos transiciones bien definidas en las regiones de -50 a -10 °C y 85 a 120 °C correspondientes a las fases de PBA y PS, respectivamente. Los valores de Tg de esas fases corresponden a los máximos de los picos de las curvas de Tan delta, obteniéndose valores de Tg de -36 para el PBA y de 101 °C para el PS. Las partículas tricapa presentan una disminución del módulo de almacenamiento conforme se incrementa la temperatura, con una caída de hasta tres órdenes de magnitud en la región de -10 a 50 °C. A temperaturas mayores la disminución del módulo es más lenta. Sin embargo, en la curva de Tan delta de la partícula TC sin ALMA en la capa intermedia se puede apreciar la presencia de tres picos correspondientes a las fases presentes en la partícula: PBA (Tg = -38 °C), PBA-co-PS (Tg = 22 °C) y PS (Tg = 110 °C). En las partículas TC con ALMA en la capa intermedia se observa solamente dos picos, uno muy ancho e intenso (-10 a 90 °C) con un máximo en 32 °C debido al copolímero PBA-PS y otro más pequeño en la región de 90 a 120 °C con un máximo a 105 °C debido al PS. Este comportamiento se puede atribuir al ALMA adicionado en la capa intermedia, lo que favorece la formación de copolímeros PBA-PS con diferentes composiciones y resulta en una disminución continua del módulo y en el ensanchamiento del pico en la curva de Tan delta, en comparación con las partículas en las que no se usó ALMA en la capa intermedia.

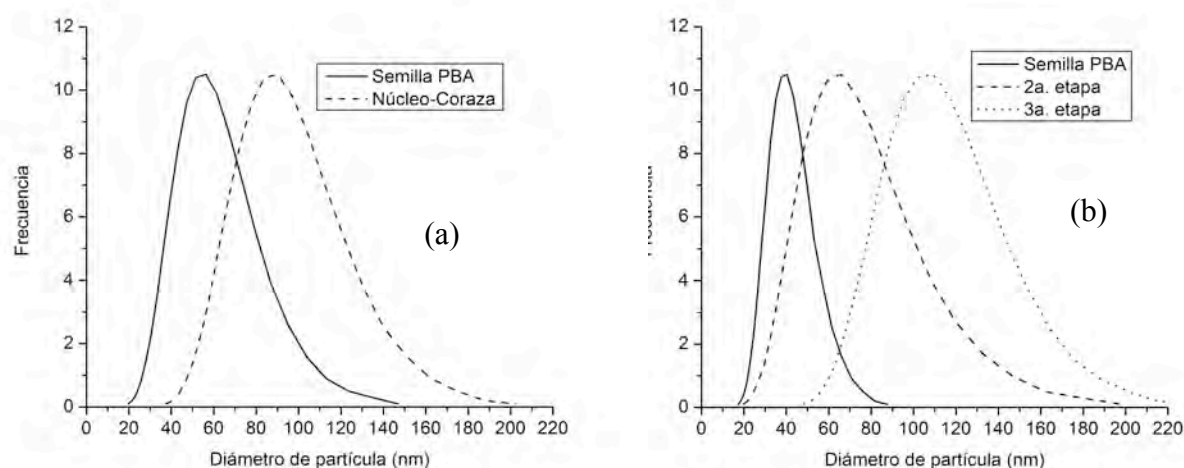


Figura 1. Distribución de tamaño de partículas en cada etapa de la obtención de partículas estructuradas. (a) Partículas NC y (b) partículas TC.

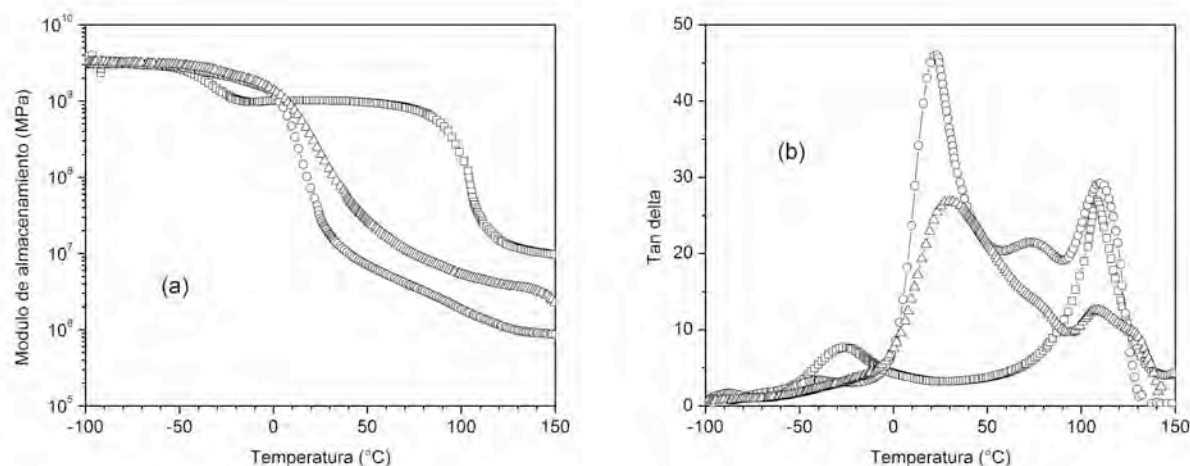


Figura 2. Curvas de Módulo de almacenamiento y Tan delta en función de la temperatura de las partículas estructuradas. (□) Partícula núcleo-coraza, (○) Partícula Tricapa y (△) Partícula Tricapa con ALMA en capa intermedia.

La presencia de una capa de copolímero PBA-PS en las partículas tricapa resulta en una disminución de la resistencia y módulo de tensión de las partículas en comparación con las partículas núcleo-coraza (Tabla 4) y en un incremento en la deformación a ruptura. Este comportamiento se podría deber a la morfología de las fases presentes en las placas obtenidas durante la compresión con temperatura y presión de las partículas estructuradas, tal y como se aprecia de las curvas de de módulo de almacenamiento de las partículas estructuradas. Así, en las partículas NC se aprecian dos fases claramente definidas correspondientes al PBA de la semilla y al PS de la coraza, en las partículas TC sin ALMA en la capa intermedia además de las fases de PBA y PS se observa la presencia del copolímero PBA-PS. Las partículas TC con ALMA en la capa intermedia presentan dos fases, una correspondiente al PBA-co-PS y la otra al PS.

Efecto del tamaño de partícula

En la tabla 4 se muestra el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades de las partículas estructuradas. Se observa que en las partículas NC y TC una reducción del tamaño de partícula resulta en una disminución del módulo y la resistencia a tensión de las partículas. Con respecto a la

deformación de las partículas, se observa que en las partículas NC se obtienen deformaciones más bajas mientras que en las partículas TC los valores de deformación se incrementan al reducir el tamaño de partícula. Este comportamiento se puede atribuir a la morfología resultante al comprimir las partículas con presión y temperaturazas. Así, en las partículas NC grandes se tiene un material más rígido debido a que se tiene una fase continua de PS con partículas grandes de PBA dispersas en la matriz, lo que resulta en módulos más altos y altos valores de elongación. En las partículas NC pequeñas el menor espesor de la coraza que forma la fase continua y tamaño del núcleo de PBA dispersa en la matriz resulta en una falla más rápida del material como se observa de los bajos valores de elongación de estas partículas. En las partículas TC la capa intermedia de copolímero PBA-PS favorece la formación de una fase continua del copolímero, como se observa de los bajos valores de módulo y altas elongaciones que presentan estas partículas en comparación con las partículas NC.

Tabla 5. Efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades mecánicas de las partículas estructuradas con composición global 60PBA/40PS

Muestra	Tipo de polimerización	Diámetro partícula (nm)	Resistencia a tensión (MPa)	Módulo a tensión (MPa)	Deformación (%)
NCG2	Microemulsión	51	2.25 ± 0.30	22.0 ± 3.9	22.15 ± 5.0
NCG1	Emulsión	174	8.43 ± 0.20	171.8 ± 11.2	164.8 ± 33.4
MCG3	Microemulsión	45	1.48 ± 0.18	0.45 ± 0.14	575.8 ± 11.0
MCG1A	Emulsión	227	5.55 ± 0.54	63.4 ± 12.1	319.5 ± 43.4

Conclusiones

Mediante la modificación de la morfología de partículas estructuradas se pueden obtener partículas con propiedades diferentes para la misma composición global de las partículas. La capa intermedia de PBA-co-PS favorece la formación de una fase continua del copolímero, obteniéndose partículas con mayor elongación que las partículas NC de igual composición global.

Las partículas obtenidas mediante polimerización en microemulsión y con diámetros de 50 nm presentaron propiedades mecánicas más bajas en comparación con las partículas obtenidas mediante emulsión y de mayor tamaño, aunque se observó un incremento en la elongación de las partículas TC al disminuir el tamaño de partícula.

Agradecimientos

Al CONACYT por su apoyo al proyecto 41765

Referencias

1. V.I. Eliseeva; *Pro. Org. Coatings* 1985, **13**, 195.
2. M. Hidalgo; J.V. Cavaille; A. Guyot ; J. Pérez; R. Vassoille. *J. Polym. Sci. Part. B* 1995, **33**, 1559.
3. V. Nelliepan; M.S. El-Aasser; A. Klein; E.S. Daniels; J.E. Roberts; P.A. Pearson. *J. Appl. Polym Sci.* 1997, **65**, 581.
4. A. Aguiar; S. González-Villegas; M. Rabelero; E. Mendizábal; J.E. Puig; J.M. Domínguez; I. Katime, *Macromolecules* 1999, **32**, 6767.
5. V. Dimonie ; M.S. El-Aasser ; A. Klein; J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1984, **22**, 2197.
6. G. Canché-Escamilla; E. Mendizábal; M.J. Hernández-Patiño; S.M. Arce-Romero; V.M. González-Romero, *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **56**, 793.