

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS A PARTIR DE LÁTEX DE POLÍMEROS NÚCLEO/CORAZA OBTENIDOS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN Y EN EMULSIÓN

M. Puca P.

### RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de polímeros núcleo-coraza ( Poliestireno/ Poliacrilato de butilo) utilizando un núcleo rígido como el poliestireno con coraza blanda como el poliacrilato de butilo (y viceversa) en las proporciones 40/60 y 60/40, obtenidos mediante polimerización en microemulsión y emulsión. Se estudiaron las propiedades mecánicas del material sólido obtenido, así como de las películas formadas mediante la depositación del latex en una superficie plana y secados a 30°C. Las películas que se prepararon mediante polímeros núcleo/coraza obtenidos en microemulsión, presentaron mayores valores de módulo de tensión y resistencia a la tensión que las películas preparadas utilizando polímero núcleo/coraza obtenido por emulsión.

**Palabras clave:** Polímero núcleo-coraza, microemulsión, emulsión, tamaño de partícula, propiedades mecánicas.

### STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER FILMS FROM LATEX OF CORE/SHELL POLYMER OBTAINED BY POLYMERIZATION IN MICROEMULSION AND EMULSION

### ABSTRACT

The present work reports the synthesis of polymer core-shell (polystyrene / poly (butyl acrylate)) using a rigid core as polystyrene with a soft shell as poly(butyl acrylate) (and vice versa) in the proportions 40/60 and 60/40, obtained by polymerization in microemulsion and emulsion. We studied the mechanical properties of the solid material obtained, as well as the mechanical properties of the films formed by the deposition of the latex on a flat surface and dried at 30 ° C. The films which were prepared using core/shell polymer obtained by microemulsion, presented higher values of modulus of tension and tensile strength than the films prepared using polymer core/shell obtained by emulsion.

**Keywords:** core- shell Polymer, microemulsion, emulsion, size particle, mechanical properties.

## I.- INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria está demandando polímeros con mejores propiedades y para dar respuesta a esta demanda se siguen diversos caminos. Uno de ellos es la síntesis de polímeros estructurados, tales como los polímeros núcleo/coraza, los polímeros de gradiente, etc., lo cual se lleva a cabo comúnmente mediante polimerización en emulsión (Jasso y Mendizábal, 1986)<sup>[1]</sup>. También, se ha visto la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de estos polímeros estructurados mediante una técnica novedosa que es la polimerización en microemulsión (Aguar et al., 1999)<sup>[2]</sup>

Los polímeros núcleo/coraza combinan las propiedades de dos polímeros distintos, uno rígido y otro ahulado (Shivers, 1993) [3]. Estos polímeros son obtenidos en un proceso de dos etapas: en la primera etapa se prepara la semilla de uno de los polímeros mientras que en la segunda etapa se agrega el otro monómero (y con frecuencia también se agregan pequeñas cantidades de un monómero funcionalizado para impartir mejores propiedades), el cual (o los cuales) forma(n) la coraza. El obtener este tipo de estructura, es muy importante ya que se puede lograr un efecto de sinérgismo empleando dos polímeros con distintas propiedades, como es en el caso del presente trabajo en donde se sintetizaron látex de polímero núcleo/coraza de PSt/PAB y PAB/PSt, con las composición en peso (40/60 y 60/40) y en la que se combinan propiedades de una material rígido, como es el poliestireno (PSt), con otro de naturaleza ahulado, como es el poli(acrilato de butilo) (PAB). En este trabajo se obtuvieron polímeros estructurados por la técnica convencional (polimerización por emulsión) y mediante el novedoso proceso de polimerización por microemulsión.

Entre las aplicaciones de los látex de polímeros núcleo/coraza se encuentran la de recubrimientos (pinturas), adhesivos y termo-plásticos. También, estos materiales pueden emplearse en la formación de película<sup>[4-7]</sup>. La importancia de su empleo radica en que las

nanopartículas núcleo-coraza favorece la formación de película por la interdifusión de las cadenas poliméricas y es una alternativa al empleo de solventes orgánicos.

## II.- EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y reactivos

Se emplearon monómeros como el estireno (St) y el acrilato de butilo ambos con una pureza de 99%, y adquirido de Scientific Polymer Products (SPP). Como agente entrecruzante y compatibilizante se empleó el metacrilato de alilo (ALMA) de Aldrich con una pureza del 98%. Como tensioactivos se emplearon el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), adquirido de Tokio Kasei y el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), adquirido de Aldrich, tenían purezas del 99%. Como sal inorgánica se empleó el bromuro de potasio (KBr) provenía de Scientific Polymer Product con una pureza de 99.3%. Como sal orgánica se empleó el fosfito de dibutilo con una pureza de 96% fue adquirido de Aldrich. Como iniciador se utilizó el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (V-50) adquirido de Wako Pure Chemical Industries con una pureza de 99.5%. Como inhibidor de la reacción se usó hidroquinona (HQ) de Productos Químicos Monterrey S.A. con una pureza mayor que el 99.5%. El agua bidestilada con una conductividad menor que 6  $\mu$ S/cm fue adquirida de Productos Selecto pura S.A. El gas nitrógeno utilizado como atmósfera inerte durante la polimerización fue adquirido de Infra de Occidente.

### 2.2. Metodología experimental

#### 2.2.1 Síntesis de polímeros núcleo/coraza mediante polimerización en microemulsión con bajo contenido de sólidos (BCS)

El proceso de polimerización se llevó a cabo mediante dos etapas:

#### Primera etapa

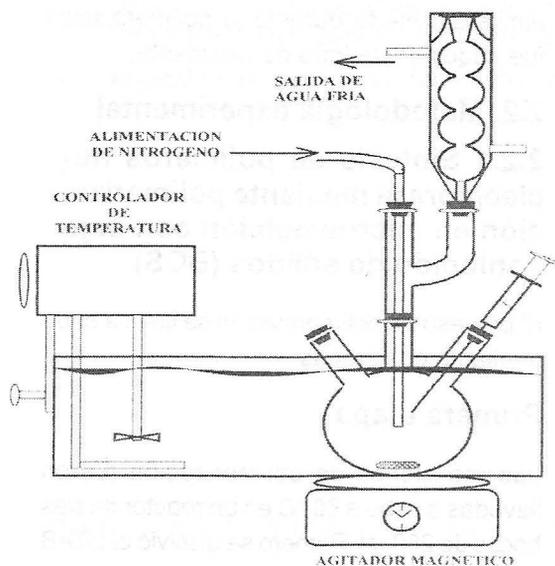
Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo a 60 °C en un reactor de tres bocas de 250 ml. Primero se disolvió el DTAB

en agua bidestilada (con o sin sal) y luego se añadió el estireno (o el acrilato de butilo) y el metacrilato de alilo (ALMA). Para dar inicio a la reacción se agregó el V-50. Para mantener una atmósfera inerte, se burbujeó  $N_2$  durante la reacción. Se tomaron muestras a diferentes tiempos para seguir la cinética de reacción y las evoluciones del tamaño de partícula y el peso molecular al final de la reacción (para este fin no se incorporó el metacrilato de alilo en la reacción). La conversión se determinó usando el método gravimétrico; el tamaño de partícula se midió por dispersión cuasi-elástica de luz; y el peso molecular se midió por cromatografía de permeación en gel.

### Segunda etapa

El látex obtenido en la primera etapa se empleó como semilla; en esta segunda etapa se añadió en forma semi-continua el acrilato de butilo (si la semilla era de PSt) o el estireno (si la semilla era de PAB) e iniciador (1% w respecto al monómero) y se llevó a cabo la reacción por otra hora. Al final de la reacción se determinó la conversión al final de esta segunda etapa por gravimetría, el tamaño de partícula mediante dispersión cuasi-elástica de luz y la morfología mediante microscopía electrónica de transmisión.

**Figura 1.** Diagrama del sistema empleado en las reacciones de polimerización en microemulsión.



### 2.2.2 Síntesis de polímeros núcleo/coraza mediante polimerización en microemulsión con alto contenido de sólidos (ACS)

El proceso de polimerización se llevó a cabo mediante dos etapas:

#### Primera etapa:

Se sintetizó la semilla, para ello se disolvió 1g de CTAB en 79.54 g de agua en un reactor de tres bocas mantenido dentro de un baño estabilizado a una temperatura de 60°C y agitación constante en una atmósfera inerte mantenida mediante el suministro de gas Nitrogeno durante toda la reacción. Luego se le agregan 0.37 g de monómero (estireno o acrilato de butilo) y ALMA (1% w/w respecto al monómero), se inicia la reacción mediante la adición de 0.04 g de V-50 y se deja reaccionar por una hora. Luego se adicionan 10 ml de una mezcla de estireno (o acrilato de butilo) con ALMA (entrecruzante), a un flujo constante de 0.33 mL/min empleando una bomba de jeringa modelo 341B de Sage Instruments (División Orion Research). Una vez terminada la adición se permite que la reacción continúe por tres horas adicionales. Se obtiene una conversión final de 90% y un tamaño de partícula de 40.4 nm para el poliestireno, y una conversión final de 98% y un tamaño de partícula de 41 nm para el látex de poli(acrilato de butilo), obteniéndose en ambos casos porcentajes de sólidos de aproximadamente 10%.

#### Segunda etapa:

Al látex con 10% de sólidos obtenido en la primera etapa, se le adicionó el segundo monómero (acrilato de butilo si es que la semilla es de poliestireno o estireno en el caso contrario) empleando una bomba de jeringa a un flujo continuo de 1.17mL/min. El volumen adicionado del segundo monómero fue tal que permitiera producir composiciones para los sistemas de PSt/PAB y PAB/PSt de 40/60 y 60/40; a continuación se adiciona V-50 (1% en peso con respecto al segundo monómero) y se deja reaccionar por dos horas. Finalmente al látex del po-

límero núcleo/coraza se le determinaron el tamaño de partícula final y la conversión de esta etapa mediante el método gravimétrico.

### **2.2.3 Síntesis de polímeros núcleo/coraza mediante polimerización en emulsión.**

También se llevaron a cabo reacciones de polimerización en emulsión con 10% de sólidos y se obtuvieron tamaños de partícula de aproximadamente 59 nm, valor que es mayor que el tamaño obtenido por polimerización en microemulsión.

### **2.2.4 Preparación de películas poliméricas**

Se formaron películas poliméricas empleando los látex de polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en microemulsión (ACS y BCS) y en emulsión. Los látex obtenidos por microemulsión con bajo contenido de sólidos (BCS) fueron sometidos a un proceso de lavado empleando una celda de ultrafiltración con agitación AMICON modelo 8200 con membrana de ultrafiltración de celulosa regenerada NMWL 10,000 D de Milipore, para eliminar el agente tensioactivo, ya que éste dificulta la formación de la película.

### **2.2.5. Caracterización mecánica.**

#### **a) Pruebas de tensión**

a.1) Polímero núcleo/coraza.- Los látex de polímeros núcleo/coraza descritos en las secciones 2.2.1; 2.2.2 y 2.2.3 fueron precipitados con metanol; el polímero sólido obtenido fue lavado hasta la eliminación completa del tensioactivo, luego secado. Con el polímero seco se prepararon probetas mediante moldeo por compresión y temperatura en una prensa hidráulica Schwabenthan modelo Polystat 200T, sometiendo las muestras a una rampa de presiones desde 50 hasta 125 bar a 120 °C.

El aparato empleado para las pruebas de tensión fue una máquina de pruebas universales United modelo SFM-10. Para la

determinación de la velocidad de deformación se utilizó el método ASTM, D-638. Se utilizaron probetas tipo V (10 x 63 x 2 mm) y una celda de 200 lb-fuerza. Las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente a una velocidad de estiramiento de 5 mm/min.

#### **a.2) Películas de polímeros núcleo/coraza.**

Los látex obtenidos fueron vertidos sobre superficies planas de vidrio y secados a 30 °C, luego fueron cortados en tiras con dimensiones de 10 mm de ancho, 50 mm de largo y 150 micras de espesor aproximadamente para llevar a cabo la pruebas de tensión. El aparato utilizado fue una máquina de pruebas universales United modelo SFM-10 y se empleó una celda de 20 lb-fuerza. Para la determinación de la velocidad de deformación se utilizó el método ASTM, D-882.

#### **b) Pruebas de impacto**

Para la prueba de resistencia al impacto se prepararon placas en una prensa hidráulica Schwabenthan modelo Polystat 200T, sometiendo las muestras a una rampa de presiones desde 50 hasta 125 bar a 130°C

Las pruebas de impacto realizadas fueron hechas en el impactador de Gardner y el dardo utilizado fue de 285 g para las placas ricas en Poliestireno y de 920 g para polímeros núcleo/coraza ricos en poli(acrilato de butilo). Los cálculos realizados para la energía de impacto, se realizaron de acuerdo al método de resistencia al impacto para plásticos rígidos y láminas de la ASTM D 5420-96 (1996).

#### **c) Pruebas de dureza**

Esta prueba se llevó a cabo empleando el método ASTM D2240 en un "Durómetro Shore A, de PTC Instrument, modelo 306 L. Este ensayo mide la indentación producida por la aguja sometida a una carga, con base en una escala de 0-100.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las conversiones al final de la primera y segunda etapa para los polímeros núcleo-coraza sintetizados independiente del monómero empleado en la semilla fueron en todos los casos mayores de 90%.

Para apreciar mejor las diferencias en el comportamiento mecánico de los polímeros núcleo/coraza sintetizados mediante polimerización en microemulsión, con aquellos preparados mediante polimerización en emulsión, se muestran en la figura 2, las curvas de esfuerzo contra deformación para estos polímeros. Aquí es evidente en la mayoría de los casos que los polímeros preparados mediante polimerización en emulsión exhiben módulos menores y deformaciones a la ruptura mayores, indicando un comportamiento más elástico. Sin embargo, estas diferencias son relativamente pequeñas, lo cual puede atribuirse a que los tamaños de partícula no difieren grandemente en los dos procesos y esto se puede deber a que se obtuvo un látex con porcentajes de sólidos más bajo (10%) que los usualmente obtenidos mediante procesos típicos de polimerización en emulsión, en donde se obtienen por lo general tamaños de partículas mucho mayores ( $DP > 100$  nm). Aguiar et al (1999) reportaron que los materiales núcleo/coraza de PSt/PAB con composición igual a 40/60 obtenidos mediante polimerización en microemulsión presentaban un módulo mayor y una tenacidad mayor que los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión convencional.

En nuestro caso las diferencias en los tamaños de las partículas núcleo/coraza sintetizados mediante polimerización en emulsión (59 nm) con los obtenidos mediante polimerización en microemulsión (42 nm) no es muy grande, lo que puede explicar las pequeñas diferencias en el comportamiento mecánico. Además, hay que considerar otros factores tales como la distribución de pesos moleculares. Sin embargo, las tendencias en las propiedades mecánicas observadas aquí son similares a las reportadas por Aguiar et al. (1999).

Al adicionar las sales orgánica (fosfito de dibutilo) ó inorgánica (KBr), disminuye el tamaño de partícula, esto se debe a cambios en la distribución de monómero entre la fase acuosa y las gotas de microemulsión, y a cambios en las interacciones electrostática entre las gotas de la microemulsión, y entre las partículas poliméricas[8].

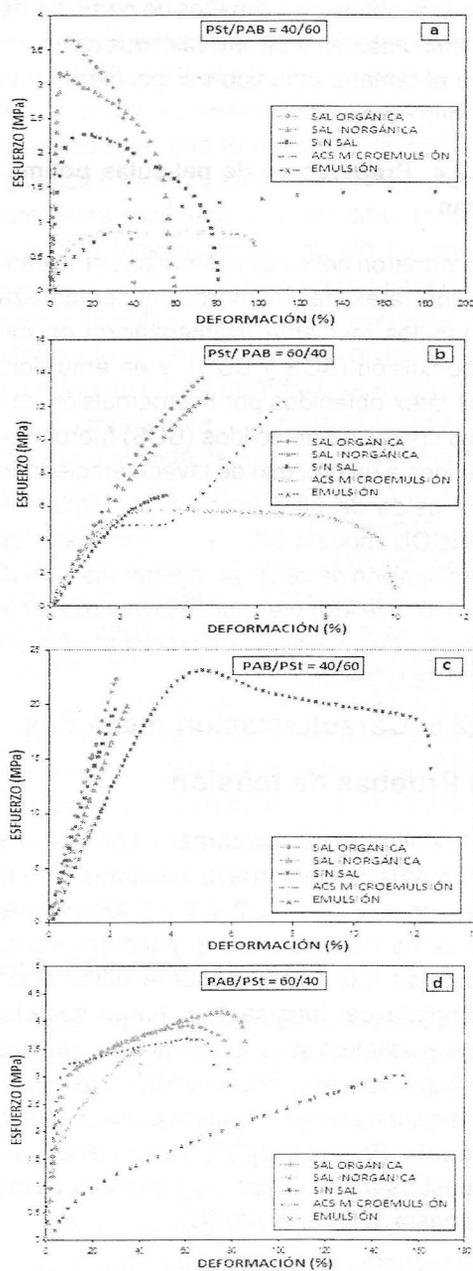


Figura 2. Curvas de esfuerzo versus deformación de polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en microemulsión (BCS y ACS) y en emulsión para las siguientes composiciones a) PSt/PAB = 40/60; b) PSt/PAB = 60/40; c) PAB/PSt = 40/60 y d) PSt/PAB = 60/40.

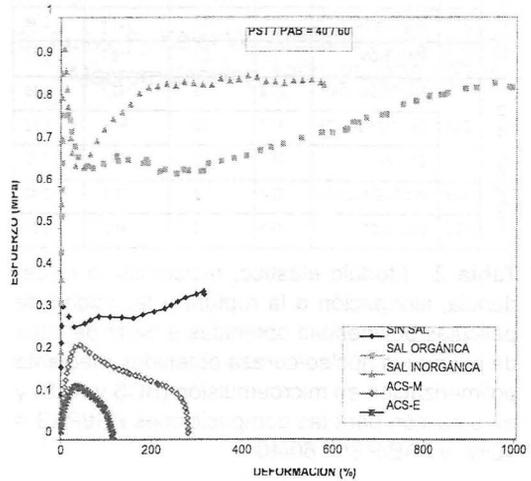
POLÍMEROS NÚCLEO/CORAZA		CP 1% (MPa)	CP 10% (MPa)	E (MPa)	ELONGACIÓN A LA RUP.TURA (%)	DUREZA (MPa)	ENERGÍA DE IMPACTO (J/m²)	TENACIDAD (MPa)	
PSt/PAB = 40/60	BCS	SAL ORGÁNICA	23,5	28,0	53	40,4	8,4	26,2	1,16
		SAL INORGÁNICA	24,0	28,3	87	58,9	8,4	27,7	1,44
		SIN SAL	27,1	30,7	40	61,4	8,5	28,9	1,41
ACS	MICROEMULSIÓN	38,8	57,4	20	98,8	8,0	38,5	0,76	
	EMULSIÓN	59,0	74,1	4	235,0	5,9	47,0	2,87	
PSt/PAB = 60/40	BCS	SAL ORGÁNICA	24,5	29,5	55,7	2,2	8,5	0,4	0,25
		SAL INORGÁNICA	28,0	30,8	115,5	2,5	8,8	0,4	0,27
		SIN SAL	25,5	32,5	100,4	2,2	8,8	0,6	0,23
ACS	MICROEMULSIÓN	40,8	58,5	58,9	1,7	8,8	0,2	0,08	
	EMULSIÓN	58,8	71,9	62,7	12,4	8,8	1,2	2,22	
PAB/PSt = 40/60	BCS	SAL ORGÁNICA	22,7	28,8	39,5	4,4	8,6	0,2	0,34
		SAL INORGÁNICA	24,5	30,9	38,2	4,5	8,8	0,5	0,32
		SIN SAL	25,5	32,0	35,9	5,8	8,8	0,4	0,41
ACS	MICROEMULSIÓN	39,9	50,5	38,0	10,1	7,5	1,4	0,85	
	EMULSIÓN	59,3	67,5	34,2	5,0	8,8	0,8	0,25	
PAB/PSt = 60/40	BCS	SAL ORGÁNICA	24,9	27,5	55	75,7	8,4	17,4	2,72
		SAL INORGÁNICA	27,5	30,8	40	85,5	8,4	19,1	3,03
		SIN SAL	29,0	31,0	52	72,5	8,2	17,1	2,40
ACS	MICROEMULSIÓN	40,8	48,5	59	41,5	7,1	15,7	1,05	
	EMULSIÓN	59,5	65,4	9	154,9	6,5	21,4	2,95	

**Tabla 1.** Resultados del módulo elástico, elongación a la ruptura, dureza, energía de impacto y tenacidad para los polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en microemulsión y en emulsión para las siguientes composiciones: PSt/PAB/PSt = 40/60; PSt/PAB/PSt = 60/40; PAB/PSt = 40/60 y PAB/PSt = 60/40

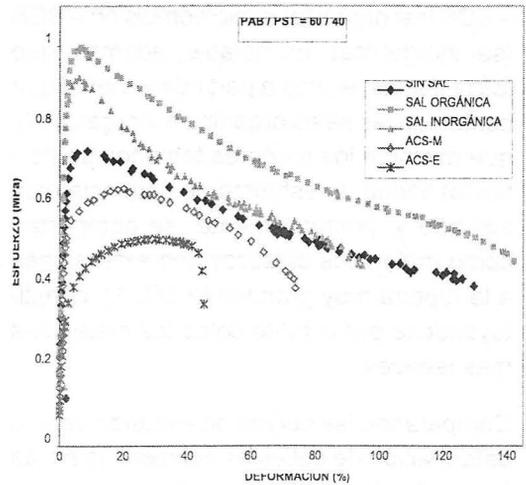
Así también, la comparación entre las curvas de esfuerzo contra deformación de los polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en emulsión con los sintetizados mediante polimerización en microemulsión con bajo contenido de sólidos demuestra claramente que el tamaño de partícula tiene un efecto muy importante en las propiedades mecánicas y aún más cuando se logran tamaños más pequeños por el proceso de polimerización en microemulsión con bajo contenido de sólidos mediante la adición de sales (ver tabla 1).

A continuación se reportan las pruebas de tensión realizadas a las películas preparadas a partir del látex obtenido mediante el proceso de polimerización en microemulsión convencional con bajo contenido de sólidos (BCS-M), así como en presencia de las sales inorgánica y orgánica. También se mues-

tran las pruebas de tensión de las películas formadas a partir de los látex sintetizados mediante el proceso de polimerización en microemulsión y en emulsión con alto contenido de sólidos.



**Figura 3.** Curvas de esfuerzo versus deformación de películas obtenidas a partir del látex de polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en microemulsión (BCS y ACS) y en emulsión para PSt/PAB = 40/60.



**Figura 4.** Curvas de esfuerzo versus deformación de películas obtenidas a partir del látex de polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en microemulsión (BCS y ACS) y en emulsión para PAB/PSt = 60/40.

Los látex del sistema PAB/PSt = 60/40 formaron películas y además exhibieron esfuerzos últimos más grandes que las películas del sistema PSt/PAB = 40/60, lo cual se puede atribuir a que sólo parte del PSt haya migrado a la coraza en el caso de las películas del sistema PSt/PAB = 40/60 (compare las figuras 3 y 4).

PELICULAS POLIMERICAS		E (MPa)	Resistencia a la cedencia (MPa)	Elongacion a la ruptura (%)	Tenacidad (MPa)	
PSt/PAB = 40/60	BCS	SAL ORGANICA	19.5	0.8	995.8	7.21
		SAL INORGANICA	37.2	0.9	815.8	4.72
		SIN SAL	7.2	0.8	580.2	3.02
	ACS	MICROEMULSION	1.5	0.2	281.9	0.44
		EMULSION	0.9	0.1	116.7	0.11
PAB/PSt = 60/40	BCS	SAL ORGANICA	37.9	1.0	142.1	0.88
		SAL INORGANICA	41.7	0.9	94.8	0.82
		SIN SAL	26.0	0.7	129.7	0.72
	ACS	MICROEMULSION	23.7	0.6	73.8	0.42
		EMULSION	17.9	0.5	45.2	0.21

**Tabla 2.** Módulo elástico, resistencia a la cedencia, elongación a la ruptura y tenacidad de películas poliméricas obtenidas a partir de látex de polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en microemulsión (BCS y ACS) y en emulsión para las composiciones PSt/PAB = 40/60 y PAB/PSt = 60/40.

De acuerdo a la tabla 2 se hace evidente que el módulo elástico aumenta en el orden: emulsión - ACS < microemulsión - ACS < microemulsión - BCS (sin sal) < microemulsión - BCS (sal orgánica) < microemulsión - BCS (sal inorgánica). Es notable, además, que las películas hechas a partir de los látex que contenían las sales orgánica e inorgánica (y que exhibían los menores tamaños de partícula) tienen un esfuerzo de cedencia muy elevado y, posteriormente, se comportan como materiales elásticos con extensiones a la ruptura muy grandes (> 600%), constituyéndose por lo tanto como los materiales más tenaces.

Comparando las curvas de esfuerzo versus deformación de películas poliméricas en las figuras 3 y 4 se puede apreciar que las películas del sistema PAB/PSt = 60/40 exhiben mejores propiedades que las películas del sistema PSt/PAB = 40/60. Además, las películas de PSt/PAB = 40/60 en todos los casos presentan mayor extensión a la ruptura que las películas de PAB/PSt = 60/40. También se aprecia que las películas obtenidas de látex sintetizado mediante polimerización en emulsión presenta los módulos de elasticidad (E) más bajos y las menores resistencia a la deformación. Así también, las películas

obtenidas en presencia de las sales (orgánica e inorgánica) mediante polimerización en microemulsión con bajo contenido de sólidos (BCS) presentaron mejores propiedades mecánicas (mayores módulos, resistencias a la cedencia, extensiones a la ruptura y tenacidad) que todas las demás películas.

#### IV. CONCLUSIONES

Los polímeros núcleo/coraza para el sistema PSt/PAB (40/60 y 60/40) obtenidos en presencia de sales exhiben módulos mayores y presentaron menor deformación, comparados con los que no contiene sal, debido a que al tener menor tamaño las partículas, el área superficial específica aumenta, obteniendo un material más rígido y compacto, ya que el espacio libre entre las cadenas poliméricas es más reducida.

Las películas obtenidas para los sistemas conteniendo 60% de poli(acrilato de butilo) presentan el siguiente orden de mayor a menor módulo y tenacidad: microemulsión-BCS (con sales) > microemulsión-BCS (sin sal) > microemulsión-ACS > emulsión-ACS.

Las películas poliméricas presentan una respuesta mecánica distinta a la que presentan las realizadas con las probetas (ver figura 2) aunque tienen la misma composición y posición de la fase rígida y la fase ahulada. En el caso de las probetas conforme aumenta el módulo disminuye la elongación a la ruptura, mientras que en el caso de las películas poliméricas, al aumentar el módulo, la elongación a la ruptura también aumenta (ver figura 3 y 4).

#### VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Jasso Gastinel C. F. y Mendizábal Mijares E., *Tiempos de ciencia*, U. de G. 2, (1986)

[2] Aguiar A., González-Villegas S., Rabelero M., Mendizábal E., Puig J.E., Domínguez J.M. y Katime I., *Macromolecules*, 32(20), 6767-6771(1999)

- [3] Shivers Richard R., Langmuir, 1993; 9: 2053-2065 (1993).
- [4] K. Kendall y J. C. Padget en "Int. J. Adhes. Adhes.", 1982; 1: 149.
- [5] F. Henry, F. Cansell, J. L. Guillaume y C. Pichot en "Colloid Polym Sci", 1989; 267: 167
- [6] J. A. Trejo-O'Reilly, R. Flores, A Cruz, G. Vazquez-Polo y V. Castaño en "Mater. Lett", 1991; 15: 248.
- [7] Daniels E.S., Klein A., Progress in Organic Coating, 1991; 19: 359-378.
- [8] Full A. P., Kaler W., Arellano J., Puig J.E., Macromolecules, 1996; 29: 2764-2775.