

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

**CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**



**SINERGIA EN PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELÉCTRICAS EN
COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE
DE COMPOSICIÓN**

DOCTORAL

M. C. FRANCISCO JAVIER RIVERA GÁLVEZ

PARA OPTAR AL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTOR DE TESIS

DR. CARLOS FEDERICO JASSO GASTINEL

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. MIGUEL ÁNGEL LÓPEZ MANCHADO

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. LUIS JAVIER GONZÁLEZ ORTÍZ

GUADALAJARA, JALISCO AGOSTO 2024

© Rivera Gálvez Francisco Javier, Jasso Gastinel Carlos Federico, López Manchado Miguel Ángel, González Ortiz Luis Javier.
© Universidad de Guadalajara, 2024.

Reservados todos los derechos. No se permite la reproducción total o parcial de esta obra, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros) sin autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.



Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías
Departamento de Ingeniería Química
Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química
Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, Olímpica,
44430 Guadalajara, Jal.
<https://wdg.biblio.udg.mx>– www.udg.mx

DEDICATORIA

A mi madre María Rivera Gálvez†

A la Universidad de Guadalajara

Al Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

y a la gente de ambas instituciones que tanto me apoyaron

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Carlos F. Jasso Gastinel por el apoyo financiero para las estancias en Madrid, por el apoyo en los análisis y buscar ayudarme durante el doctorado.

Al Dr. Miguel Ángel López Manchado por su amistad e inspiración como ser humano y científico y el apoyo financiero para el uso de equipos, caracterizaciones y en los análisis de datos y toma de decisiones. Por su preocupación y compromiso para que tuviera siempre lo indispensable para trabajar.

Al Dr. Luis Javier por su amistad, honestidad y el apoyo en la toma de decisiones complejas relacionadas a ámbitos humanos que aparecen a lo largo de un doctorado. Por el apoyo en los análisis de la información y en la preparación de documentos con rapidez le estaré agradecido siempre.

Al Dr. Javier Carretero y la candidata a doctora Amparo Benítez por su gran amistad y apoyo en mi crecimiento personal y retarme a ser mejor científico cada día. Por mostrarme la gran ventaja de hacer ciencia con amigos. Por mostrarme que se deben romper los límites que nosotros mismos nos hacemos

A José Manuel Sandoval Díaz por su amistad y apoyo a lo largo de todos los proyectos que realizamos a lo largo del doctorado, además de los grandes desafíos que enfrentamos.

A Gilberto Salvador García Cerda y Gilberto Meza Ramírez por la amistad y por darme la confianza para haber tomado la propuesta y dirección de su trabajo de tesis de licenciatura. A Horacio por su amistad y compañerismo durante el doctorado.

A Mónica, Alberto, Javi, Suman, Jorge, Said, Saúl, Vanesa y especialmente a la Dra. Raquel Verdejo por su amistad y enorme apoyo durante mis estancias. Me hicieron sentir incluso mejor que en casa.

A Francisco (el tocayo), Pilar y Albanelli, los tres mosqueteros inseparables de las buenas aventuras y los buenos momentos. Hicieron mucho más sencillo llevar los momentos difíciles del doctorado.

A la Dra. María Elena por su amistad y apoyo en los experimentos realizados en Guadalajara. A los profesores que fueron parte de mi formación académica y humana pertenecientes a el Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

A la Dra. Marta por su amistad y apoyo durante algunos de los experimentos realizados en el ICITP en Madrid.

Al Dr. Eduardo Mendizábal. Dra. Lourdes y al secretario académico por su apoyo durante los trámites y titulación

CONTENIDO

RESUMEN.	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 JUSTIFICACIÓN.	5
1.2 CARACTERÍSTICAS PARA ALCANZAR EL SINERGISMO EN PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELÉCTRICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL PARA COPOLÍMEROS DE BLOQUE O EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	6
1.2.1 SINERGIA EN PROPIEDADES MECÁNICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	6
1.2.2 SINERGIA EN PROPIEDADES MECÁNICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	8
1.2.3 SINERGIA EN PROPIEDADES ELÉCTRICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	11
1.2.4 SINERGIA EN PROPIEDADES ELÉCTRICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS DE GRADIENTE.	11
1.3 OBJETIVOS.	12
1.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	12
1.3.2 OBJETIVOS PARTICULARES.	12
1.4 HIPÓTESIS.	12
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.	13
2.1 POLIMERIZACIÓN.	15
2.1.1 POLIMERIZACIÓN EN CADENA.	15
2.1.1.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.	16
2.1.1.1.1 VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES.	19
2.1.1.1.2 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR DESACTIVACIÓN REVERSIBLE.	22
2.1.1.1.2.1 POLIMERIZACIÓN RAFT.	23
2.1.1.1.2.1.1 TIPOS DE AGENTES RAFT.	27
2.2 PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.	29
2.2.1 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN CON TODOS LOS COMPONENTES SOLUBLES.	29
2.3 PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	30
2.3.1 FENOMENOLOGÍA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	30
2.3.1.1 DESCRIBIENDO LOS EVENTOS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	31
2.3.1.2 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN SEMBRADA.	34
2.3.2 CINÉTICA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	36

2.3.3 TÉCNICAS EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.....	36
2.3.4 METODOLOGÍAS EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	37
2.3.5 POLIMERIZACIÓN RAFT EN EMULSIÓN.....	37
2.3.6 INICIADORES.	39
2.4 COPOLÍMEROS DE BLOQUE.....	41
2.5 COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	42
2.6 JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN POLÍMEROS.	44
2.6.1 EL NIVEL ATÓMICO.....	44
2.6.1.1 ESTRUCTURAS ATÓMICAS.....	44
2.6.1.2 ENLACE INTERATÓMICO.	46
2.6.1.2.1 FUERZAS INTRAMOLECULARES (enlaces primarios o fuertes).	46
2.6.1.2.2 FUERZAS INTERMOLECULARES (enlaces secundarios o débiles).	46
2.6.2 EL NIVEL MOLECULAR.	47
2.6.2.1 ESTRUCTURAS DE LAS UNIDADES DE REPETICIÓN.	47
2.6.2.2 ARQUITECTURA Y CARACTERÍSTICAS DE LA CADENA POLIMÉRICA.....	51
2.6.2.3 INTERACCIONES ENTRE CADENAS POLIMÉRICAS.	53
2.6.3 NIVEL NANO/MICROESTRUCTURAL.....	54
2.6.3.1 ESTRUCTURAS ‘SUPERMOLECULARES’ POLIMÉRICAS.	58
2.6.3.2 ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES POLIMÉRICOS.	60
2.6.3.3 MICRO-NANO SEPARACIÓN DE DOMINIOS EN ESTRUCTURAS SUPERMOLECULARES O SUPRAMOLECULARES POLIMÉRICAS.	61
2.6.3.4 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS DOMINIOS EN ESTRUCTURAS SUPERMOLECULARES O SUPRAMOLECULARES POLIMÉRICOS.	61
2.6.4 NIVEL MACROESTRUCTURAL.	62
2.7 PROPIEDADES MECÁNICAS.	62
2.7.1 PRUEBAS MECANO-ESTÁTICAS.	62
2.7.1.1 PRUEBAS DE TRACCIÓN.	62
2.7.1.2 ZONAS DE LA CURVA ESFUERZO – DEFORMACIÓN EN UNA PRUEBA DE TRACCIÓN.	64
2.7.1.3 RESISTENCIA A LA TRACCIÓN DE MATERIALES RÍGIDOS.	65
2.7.1.4 TRANSICIÓN RÍGIDO-DÚCTIL.....	66
2.7.1.5 ESFUERZO DE FLUENCIA EN MATERIALES DÚCTILES.	67
2.7.2 PRUEBAS MECANODINÁMICAS.....	68
2.7.2.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.	69
2.8 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....	71

2.8.1 LUMINISCENCIA.	72
2.8.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.	72
2.8.2.1 ESTRUCTURA DE BANDA ELECTRÓNICA.	73
2.9 DISEÑO Y MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES.	73
2.10 FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES.	75
2.10.1 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.	75
2.10.2 ANÁLISIS MECANODINÁMICO.	77
2.10.3 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL.	78
2.10.3.1 ECUACIÓN DE MARK-HOUWINK.	79
2.10.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	79
CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN.	83
3.1 SÍNTESIS DE MATERIALES.	83
3.1.1 EQUIPOS Y ACCESORIOS PARA LA SÍNTESIS DE MATERIALES POLIMÉRICOS.	83
3.1.2 COMPONENTES PARA LA SÍNTESIS DE MATERIALES.	84
3.1.2.1 SÍNTESIS DEL AGENTE RAFT.	86
3.1.2.2 SÍNTESIS DEL MACRO-AGENTE RAFT POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) ₅ – b – POLI (ACRILATO DE n – BUTILO) ₂₀	88
3.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.	90
3.2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES PARA PROPIEDADES MECÁNICAS.	92
3.2.1.1 SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMERO DE ESTIRENO CON INICIADOR TÉRMICO.	92
3.2.1.2 SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMEROS CON INICIADOR REDOX.	92
3.2.1.3 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS ESTADÍSTICOS CON INICIADOR REDOX.	94
3.3 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN PARA ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS.	95
3.3.1 POLIMERIZACIÓN RAFT EN EMULSIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE ESTIRENO/ACRILATO DE BUTILO.	95
3.3.2 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN ESTIRENO/ACRILATO DE n-BUTILO.	98
3.4 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y LOS COPOLÍMEROS DE GRADIENTE PARA ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS.	104
3.4.1 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE N-VINIL CARBAZOL/ACRILATO DE n-BUTILO.	104
3.4.2 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN N-VINIL CARBAZOL/ACRILATO DE n-BUTILO.	106
3.5 ACONDICIONAMIENTO DE LOS MATERIALES POST-SÍNTESIS.	109

3.5.1 SECADO Y PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA PROCESAMIENTO. SISTEMA: ESTIRENO/ACRILATO DE BUTILO.....	109
3.5.2 SECADO Y PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA PROCESAMIENTO. SISTEMA: N-VINIL CARBAZOL/ACRILATO DE BUTILO.	110
3.6 PROCESAMIENTO DE MATERIALES.	110
3.7 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN.	112
3.8 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL.	113
3.9 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.....	114
3.10 PRUEBAS DE TRACCIÓN.	114
3.11 PRUEBAS MECANODINÁMICAS.....	115
3.12 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	116
3.13 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.....	116
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	118
4.1 CINÉTICA DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS PARA PROPIEDADES MECÁNICAS.	118
4.1.1 CINÉTICA DE LOS HOMOPOLÍMEROS (POLIESTIRENO O POLI (ACRILATO DE BUTILO)) Y COPOLÍMEROS ESTADÍSTICOS.....	118
4.1.2 CINÉTICA DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	120
4.1.2.1 CINÉTICA DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.	120
4.1.2.2 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN REDOX.	122
4.1.2.3 EFECTO DEL pH EN LA SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.	123
4.1.2.4 MECANISMO DE REACCIÓN EN LA SÍNTESIS DEL AGENTE MACRO-RAFT Y LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.	124
4.1.3 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN REDOX EN UN PROCESO SEMICONTINUO EN EMULSIÓN.	126
4.1.3.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE ALIMENTACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN REDOX.	126
4.1.3.2 CONVERSIÓN Y VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN GLOBAL DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN SINTETIZADOS POR INICIACIÓN REDOX.....	128
4.1.3.3 RELACIÓN DE VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN Y DE ADICIÓN DE MONÓMERO PARA COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN SINTETIZADOS POR INICIACIÓN REDOX.	132

4.1.3.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE DIÁMETRO DE LAS PARTÍCULAS OBTENIDAS EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	133
4.1.3.4.1 TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE LA SEMILLA DE POLIESTIRENO, HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS ESTADÍSTICOS.	133
4.1.3.4.2 TAMAÑOS DE LAS PARTÍCULAS PARA LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	134
4.2 ANÁLISIS A NIVEL MOLECULAR.	137
4.2.1. EFECTO DEL NÚMERO DE DISPAROS DE MONÓMERO EN EL PESO MOLECULAR Y LA DISPERSIÓN DE PESOS MOLECULARES EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	137
4.2.2. EFECTO DEL NÚMERO DE BLOQUES EN LA COMPOSICIÓN DEL BLOQUES EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	138
4.2.3. PESOS MOLECULARES Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES OBTENIDAS EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	140
4.2.4. ESTRUCTURA MOLECULAR Y COMPOSICIÓN DE COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	142
4.2.5. EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN GLOBAL DURANTE LA SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN FORZADA.	143
4.2.6. HISTOGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE COMPOSICIÓN EN PESO DE LOS COPOLÍMEROS DE COMPOSICIÓN FORZADA.	144
4.3 ANÁLISIS A NIVEL NANO/MICROESTRUCTURAL.	148
4.3.1. ANÁLISIS A NIVEL NANO/MICROESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	148
4.3.2. ANÁLISIS A NIVEL NANO/MICROESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	150
4.4 ANÁLISIS MECANODINÁMICO Y MECANO-ESTÁTICO.	153
4.4.1 ANÁLISIS MECANODINÁMICO Y MECANO-ESTÁTICO EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE. .	153
4.4.1.1 ANÁLISIS MECANODINÁMICO EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	153
4.4.1.2 ANÁLISIS MECANO-ESTÁTICO EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	156
4.4.2 ANÁLISIS MECANODINÁMICO Y MECANO-ESTÁTICO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	158
4.4.2.1 ANÁLISIS MECANODINÁMICO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	158
4.4.2.2 ANÁLISIS MECANO-ESTÁTICO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	161
4.5 SINERGIA EN PROPIEDADES MECÁNICAS EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN ANALIZADAS A NIVEL MOLECULAR Y NANO/MICROESTRUCTURAL.	164

4.5.1 SINERGIA EN EL MÓDULO DE YOUNG EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	165
4.5.2 SINERGIA EN EL ESFUERZO DE ROTURA EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	168
4.5.3 SINERGIA EN LA DEFORMACIÓN DE ROTURA EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	170
4.5.4 SINERGIA EN LA TENACIDAD EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	171
4.6 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS PARA PROPIEDADES ELÉCTRICAS.	173
4.6.1 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN PARA PROPIEDADES ELÉCTRICAS.	174
4.6.2 ANÁLISIS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN DEL POLI (N-VINILCARBAZOL) Y SU MONÓMERO.	177
4.6.3 ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE.	178
4.6.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS MULTIBLOQUE Y COPOLÍMEROS DE GRADIENTE.	179
4.6.5 CARACTERIZACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS COPOLÍMEROS DE DIBLOQUE.	182
4.6.6 CARACTERIZACIÓN DE ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA Y FOTOLUMINISCENCIA DE LOS COPOLÍMEROS DE DIBLOQUE.	184
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.	188
CAPÍTULO 6. TRABAJO A FUTURO.	192
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	194
CAPÍTULO 8. APÉNDICES.	208
8.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE RAFT.	208
8.2 MODELOS MICROMECAÑICOS USADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS INTERACCIONES ENTRE COMPONENTES.	209
8.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	211
8.4 ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.	213
8.5 ARTÍCULO PARA LA TITULACIÓN DOCTORAL.	213
ÍNDICE DE MATERIAS.	228

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1. Dependencia en propiedades mecánicas con el número de bloques y el peso molecular de los bloques con unidades de repetición A y B en una masa de cadenas de polímeros.....	7
Figura 1.2. Dependencia de las propiedades mecánicas con la distribución de composiciones para las unidades de repetición A y B en un volumen dado.....	10
Figura 2.1. (a) Curvas esfuerzo – deformación para las posibles interacciones en la combinación de dos componentes y (b) funciones de los modelos micromecánicos: límite superior (modelo de Voigt) e inferior (modelo de Reuss).....	14
Figura 2.2. Estructura de un agente RAFT genérico de la familia de los tiocarbanoles*.....	25
Figura 2.3. Posibles reacciones secundarias en una polimerización RAFT.....	26
Figura 2.4. Estructuras de agentes RAFT tiocarbonilos.....	27
Figura 2.5. Eventos involucrados en la formación de partículas ⁷⁹	32
Figura 2.6. Eventos dominantes en la terminación para polimerización en emulsión.....	34
Figura 2.7. Cadenas de copolímeros de bloque para (a) copolímero dibloque ($n = 1$), (b) copolímero tribloque, (c) copolímero tetrabloque ($n = 2$) y (d) copolímero cuasidibloque ($n = 1$); con dos unidades de repetición $a \rightarrow$ y $b \rightarrow$	41
Figura 2.8. Formación de copolímeros con gradiente de composición por (a) polimerizaciones radicáticas por desactivación reversible o polimerizaciones vivientes y (b) por radicales libres, usando la misma distribución de composición con dos unidades de repetición $A \rightarrow$ y $B \rightarrow$	43
Figura 2.9. Niveles en las estructuras de las unidades de repetición de (a) estireno, (b) acrilato de butilo, (c) N-vinilcarbazol y (d) 4 - vinilbencilo.	48
Figura 2.10. Ilustración de la distribución de dominios en copolímeros con gradiente de composición por (a) polimerizaciones radicáticas por desactivación reversible y (b) por radicales libres.	55
Figura 2.11. Cadenas de copolímeros de bloque para copolímero dibloque ($n = 1$), copolímero tetrabloque ($n = 2$), copolímero hexabloque ($n = 3$) y copolímero octabloque ($n = 4$); con dos unidades de repetición.....	56
Figura 2.12. Ilustración de la distribución de dominios en copolímeros de bloque.	57
Figura 2.13. Diagrama de fase para copolímeros dibloque ³⁵	57
Figura 2.14. Representación esquemática de los requerimientos volumétricos para copolímeros dibloque $AnBm$ con diferentes relaciones de longitud de bloques.....	59
Figura 2.15. Evolución de la estructura con el parámetro combinado χN para un copolímero dibloque simétrico ³⁵	59

Figura 2.16. Esfuerzo generado en una barra rectangular.	63
Figura 2.17. Deformación generada en una barra rectangular.	64
Figura 2.18. Zonas en la curva esfuerzo-deformación.	65
Figura 2.19. Cambios en la curva esfuerzo-deformación de un material rígido con incremento de la temperatura.	66
Figura 2.20. Comportamiento esfuerzo-deformación de polímeros dúctiles (a) sin y (b) con endurecimiento por deformación.	67
Figura 2.21. Curvas del módulo de almacenamiento y de pérdida para el poli (vinil alcohol) con diferentes barridos de frecuencia en función de la temperatura.	68
Figura 2.22. Cinco puntos más usados para estimar la temperatura de transición vítrea usando los módulos en función de la temperatura.	70
Figura 2.23. Intensidad de la luz en función de la longitud de onda o corriente eléctrica.	71
Figura 2.24. Conductividad a temperatura ambiente de varios materiales ^{167,168,169}	73
Figura 2.25. Dipolo oscilando inducido por una longitud de onda incidente y consecuentemente emitiendo luz.	75
Figura 2.26. Patrón de interferencia de la luz dispersada de pequeñas partículas (izquierda) y de grandes partículas (derecha).	76
Figura 2.27. Esquema del cambio en el patrón de interferencia de la intensidad dispersada con el tiempo, causada por movimiento Browniano de las dos partículas dispersadas.	76
Figura 2.28. Dispensor dinámico de luz estándar de ángulo fijo.	77
Figura 2.29. Desfasamiento en las señales obtenidas en un DMA.	78
Figura 2.30. Esquema de un DMA.	78
Figura 2.31. Flujo de la solución polimérica a través de una columna de GPC.	79
Figura 2.32. Aplicación de un campo magnético a un átomo de hidrógeno.	81
Figura 3.1. Arreglo del reactor de polimerización de (a) 4 L, (b) 1 L y (c) 50 mL, para la síntesis de copolímeros con gradiente de composición, (b) copolímeros de bloque y (c) copolímeros de bloque y copolímeros de gradiente.	84
Figura 3.2. Estructura del agente RAFT ácido 2 – {[(butilsulfanil) – carbonotiol] sulfanil} propanoico.	86
Figura 3.3. Reactor empleado en la síntesis del agente RAFT.	87
Figura 3.4. Estructura del macro agente RAFT poli (ácido acrílico) ₅ – b – poli (acrilato de butilo) ₂₀	89

Figura 3.5. Reactor empleado en la síntesis del macro agente RAFT poli (ácido acrílico) ₅ – b – poli (acrilato de butilo) ₂₀	90
Figura 3.6. Perfiles de alimentación másica en función de las etapas de alimentación para la composición 50/50 % p/p S/BA.....	102
Figura 3.7. Perfiles de alimentación másica en función de las etapas de alimentación para la composición 70/30 % p/p S/BA.....	103
Figura 3.8. N-vinilcarbazol recristalizado 2 veces desde metanol cambiando de un color beige a un color blanco perlado.....	106
Figura 3.9. Perfiles de alimentación másica en función de las etapas de alimentación para la composición 50/50 % p/p BA/VK.	107
Figura 3.10. Cámara de secado con ventilación natural y luz artificial.	109
Figura 3.11. Cambio de un látex final al producto final seco durante el proceso de secado.	109
Figura 3.12. Molienda manual de los materiales finales después del proceso de secado.	110
Figura 3.13. (a) Prensa Carver y moldes tipo emparedado usados para la obtención de las geometrías para las pruebas (b) mecano-estáticas y (c) mecanodinámicas.....	112
Figura 3.14. Ciclo de compresión en el procesamiento de los materiales. *El valor de T ₂ , puede ser más alta o baja que T ₁ porque T ₁ es usada para acomodar manualmente el material dentro de las cavidades mientras T ₂ para su procesamiento.	112
Figura 3.15. Equipo de resonancia magnética nuclear de JEOL 600 SS.	113
Figura 3.16. Equipo de resonancia magnética nuclear Avance TM 400WB, Bruker... 113	
Figura 3.17. Cromatógrafo de permeación en gel marca Waters, modelo 1525.	113
Figura 3.18. Dispersor dinámico de luz Zetasizer ZS90.....	114
Figura 3.19. Equipo de Pruebas Universales UNITED (SFM – 10).....	115
Figura 3.20. Equipo de tracción INSTRON 3366 con cámara ambiental.	115
Figura 3.21. (a) Analizador mecanodinámico, (b) cámara ambiental del equipo y (c) mordaza de deflexión en tres puntos.....	116
Figura 3.22. Calorímetro diferencial de barrido Discovery TA Instruments.	116
Figura 3.23. Microscopio de fuerza atómica BRUKER.....	117
Figura 4.1. (a) Conversión global y (b) velocidad de polimerización para el PS, PBA, SC 50/50 y SC 70/30 % en peso como función del tiempo de reacción. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	118
Figura 4.2. Mecanismo de reacción redox entre KPS y TMEDA en el intervalo de temperaturas entre 17 – 49 °C ¹⁷⁷	119

Figura 4.3. (a) Conversión global final para copolímeros dibloque usando KPS como iniciador por descomposición térmica variando la relación molar KPS:agente RAFT y (b) conversión por bloque como una función del tiempo de reacción para una relación molar [1:2] [iniciador:agente RAFT], para una composición global 50/50 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	120
Figura 4.4. Conversión final en función de la relación [2:1] y [1:2] molar [iniciador:macro agenteRAFT] para los copolímeros dibloque de composición global 50/50 sintetizados con iniciador redox KPS/TMEDA. Para códigos, vea Tabla 3.1....	122
Figura 4.5. Efecto del pH en la polimerización RAFT en emulsión a un (a-b) pH 7.5 y (c-d) pH 8.0 en la conversión por bloque y distribución del peso molecular para la relación [1:2] [iniciador:agente RAFT]. para un copolímero dibloque a una composición global 50/50 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	123
Esquema 1. Polimerización RAFT donde la especie (I) es el agente RAFT, (II) el agente macro-RAFT hidrofílico, (III) el agente macro-RAFT anfílico para obtener (IV) el poli (acrilato de n-butilo) y el (V) poli (acrilato de n-butilo) – b – poliestireno (BC1 100/0).	125
Figura 4.6. Conversión global en función de la temperatura para copolímeros estadísticos y copolímeros con gradiente de composición como una función del tiempo de reacción. Para códigos, vea Tabla 3.1.	127
Figura. 4.7. Flujo de masa comonomérico para (a) tipo 1 y (d) tipo 2, conversión global para (b) tipo 1 y (e) tipo 2 y velocidad de polimerización para (c) tipo 1 y (f) tipo 2, como una función del tiempo en la síntesis de copolímeros con gradiente de composición para una composición global 50/50 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	130
Figura. 4.8. (a) Flujo de masa comonomérico, (b) conversión global y (c) velocidad de polimerización, como una función del tiempo en la síntesis de copolímeros con gradiente de composición para una composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	131
Figura. 4.9. Relación rp/ra para (a) tipo 1, (b) tipo 2 de composición global 50/50 % en peso S/BA y (c) tipo 1 para una composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	133
Figura. 4.10. Curvas de distribución del tamaño de partícula para la semilla de poliestireno con iniciador por descomposición térmica, poliestireno, poli (acrilato de n-butilo) sintetizados y los copolímeros estadísticos de composición 50/50 y 70/30 % en peso S/BA obtenidos con iniciador redox. Para códigos, ver Tabla 3.1.	134
Figura 4.11. Tamaño de las partículas obtenidas en una polimerización en emulsión semicontinua para copolímeros de composición forzada(a) tipo 1 y (b) tipo 2 para una composición global 50/50 % en peso S/BA y (c) para una composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	135

Figura. 4.12. Distribución de tamaños de partícula en las etapas de alimentación para los copolímeros con gradiente de composición (a) GPP1 50/50 y (b) GLH1 50/50 obtenidos con iniciador redox. Para códigos, vea Tabla 3.1.	136
Figura 4.13. (a-c) Peso molecular promedio en número y (d-f) dispersidad molecular de copolímeros dibloque, MBC y MQC. Para códigos, vea Tabla 3.1.	138
Figura 4.14. Composición de los bloques para copolímeros dibloque, MBC y MQC. Para códigos, vea Tabla 3.1.	139
Figura. 4.15. Pesos moleculares obtenidos para los copolímeros con gradiente de composición y los copolímeros estadísticos de composición 50/50 y 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.	141
Figura. 4.16. Espectro de ^1H RMN de (a) GPP1 50/50, GPP2 50/50 y GPP1 70/30 % en peso S/BA, (b) evolución del espectro para GPP1 50/50 y (c) estructuras de las unidades de repetición del estireno, acrilato de n-butilo. Para códigos, vea Tabla 3.1.	142
Figura. 4.17. Evolución del % de estireno en toda la masa de cadenas copoliméricas como una función de la conversión global para (a) tipo 1, (b) tipo 2 de 50/50 % en peso S/BA y (c) tipo 1 de composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.	144
Figura. 4.18. Fracción peso de las cadenas copoliméricas de los copolímeros con gradiente de composición como una función del porcentaje de estireno en las cadenas copoliméricas, para (a) tipo 1 y (b) tipo 2 para una composición global 50/50 % en peso S/BA y (c) tipo 1 para una composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.	147
Figura. 4.19. Imágenes de fase de AFM a 1 μm para (a) BC1 100/0, (b) BC2 100/0, (c) BC3 100/0, (d) BC4 100/0, (e) BC1 90/10, (f) BC2 90/10, (g) BC3 90/10, (h) BC1 80/20 y BC2 80/20. Para códigos, vea Tabla 3.1.	149
Figura. 4.20 Imágenes de fase de AFM a 10 μm para (a) SC 5050, (b) GPP1 5050, (c) GPH1 5050, (d) GLL1 5050, (e) GLH1 5050, (f) GPE1 5050, (g) GPP2 5050, (h) GPH2 5050, (i) GLL2 5050, (j) GLH2 5050, (k) GPE2 5050. Para códigos, vea Tabla 3.1.	151
Figura. 4.21. Imágenes de fase de AFM a 10 μm para: (a) SC 7030, (b) GPP1 7030, (c) GPH1 7030, (d) GLL1 7030, (e) GLH1 7030 y (f) GPE1 7030. Para códigos, vea Tabla 3.1.	153
Figura. 4.22. Módulo de almacenamiento de copolímeros con bloques (a) homopoliméricos con una composición 100/0 % p/p, (b) copoliméricos con una composición 90/10 % p/p and (c) copoliméricos con una composición 80/20 % p/p, como una función de la temperatura con una rampa de 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y frecuencia de 1 Hz. Para códigos, vea Tabla 3.1.	154
Figura. 4.23. Módulo de pérdida de copolímeros con bloques (a) homopoliméricos con una composición 100/0 % p/p, (b) copoliméricos con una composición 90/10 % p/p	

and (c) copoliméricos con una composición 80/20 % p/p, como una función de la temperatura con una rampa de 1.5 °C/min y frecuencia de 1 Hz. Para códigos, vea Tabla 3.1.	155
Figura. 4.24. Curvas esfuerzo-deformación de copolímeros con bloques (a) homopoliméricos con una composición 100/0 % p/p, (b) copoliméricos con una composición 90/10 % p/p and (c) copoliméricos con una composición 80/20 % p/p, con una velocidad de cruceta de 5 mm/min a 23 ± 2 °C. Para códigos, vea Tabla 3.1.	157
Figura. 4.25. Módulo de almacenamiento para (a) copolímeros estadísticos y mezclas de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) de composición 50/50 y 70/30 % p/p, copolímeros con gradiente de composición sintetizando perfiles de alimentación (b) de tipo 1, (c) de tipo 2 para una composición 50/50 % p/p y (c) de tipo 1 para una composición 70/30 % p/p, como una función de la temperatura con una rampa de 1.5 °C/min y frecuencia de 1 Hz. Para códigos, vea Tabla 3.1.	159
Figura. 4.26. Módulo de pérdida para (a) copolímeros estadísticos y mezclas de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) de composición 50/50 y 70/30 % p/p, copolímeros con gradiente de composición sintetizando perfiles de alimentación (b) de tipo 1, (c) de tipo 2 para una composición 50/50 % p/p y (c) de tipo 1 para una composición 70/30 % p/p, como una función de la temperatura con una rampa de 1.5 °C/min y frecuencia de 1 Hz. Para códigos, vea Tabla 3.1.	161
Figura. 4.27. Curvas esfuerzo-deformación para (a) copolímeros estadísticos y mezclas de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) de composición 50/50 y 70/30 % p/p, copolímeros con gradiente de composición sintetizando perfiles de alimentación (b) de tipo 1, (c) de tipo 2 para una composición 50/50 % p/p y (c) de tipo 1 para una composición 70/30 % p/p, con una velocidad de cruceta de 5 mm/min a 23 ± 2 °C. Para códigos, vea Tabla 3.1.	163
Figura 4.28. Modelos micromecánicos de Voigt, Reuss, Abolin'sh, Chamis, Halpin-Tsai, Hopkins & Chamis y Puck aplicado al módulo de Young para un copolímero estadístico y una mezcla polimérica de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) usando los datos PS = 1270 y PBA = 0.045 ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.	165
Figura 4.29. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado al módulo de Young para copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición de composición global 50/50 % p/p S/BA usando los datos PS = 1270 MPa y PBA = 0.045 MPa ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.	166
Figura 4.30. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado al módulo de Young para copolímeros con gradiente de composición de composición global 70/30 % p/p S/BA usando los datos PS = 1270 MPa y PBA = 0.045 MPa ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.	167
Figura 4.31. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado al esfuerzo en el punto de rotura para copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición de	

composición global 50/50 % p/p S/BA usando los datos PS = 33 MPa y PBA = 0.03 MPa ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.....	168
Figura 4.32. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado al esfuerzo de rotura para copolímeros con gradiente de composición de composición global 70/30 % p/p S/BA usando los datos PS = 33 MPa y PBA = 0.03 MPa ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.	169
Figura 4.33. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado a la deformación en el punto de rotura para (a) copolímeros de bloque y (b) copolímeros con gradiente de composición de composición global 50/50 % p/p S/BA usando los datos PS = 3.3 % y PBA = 2000 % ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.	170
Figura 4.34. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado a la deformación para copolímeros con gradiente de composición de composición global 70/30 % p/p S/BA usando los datos PS = 3.3 % y PBA = 2000 % ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.	171
Figura 4.35. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado a la tenacidad para (a) copolímeros de bloque y (b) copolímeros con gradiente de composición de composición global 50/50 % p/p S/BA usando los datos PS = 62.9 MPa y PBA = 24.4 MPa ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.....	172
Figura 4.36. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado a la tenacidad para copolímeros con gradiente de composición de composición global 70/30 % p/p S/BA usando los datos PS = 62.9 MPa y PBA = 24.4 MPa ²² . Para códigos, vea Tabla 3.1.....	173
Figura 4.37. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón de (a) monómero de N-vinilcarbazol y (b) poli (N-vinilcarbazol) en cloroformo deuterado.....	178
Figura 4.38. Diseños del copolímero dibloque con bloque copolimérico estireno/acrilato de n-butilo.	183
Figura 4.39. Termograma del poli (N-vinilcarbazol) obtenido por calorimetría diferencial de barrido a 20 °C/min en aire.	184
Figura 4.40. Termograma del poli (N-vinilcarbazol) obtenido por termogravimetría a 20 °C/min en aire.	184
Figura 4.41. Espectro UV del copolímero dibloque de composición global 50/50 % p/p BA/VK.	185
Figura 4.42. Emisión de luz del poli (N-vinilcarbazol) bajo una lámpara UV a 230 nm.	186
Figura 4.43. Emisión de luz del copolímero dibloque de composición global 50/50 % p/p BA/VK bajo una lámpara UV a 230 nm.....	186
Figura 4.44. Copolímero tetrabloque BA/VK de composición global 50/50 % p/p (a) expuesto a luz común y (b) bajo una lámpara UV a 230 nm.....	187

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Relación ρ para muchas morfologías	77
Tabla 3.1. Codificación de materiales sintetizados en esta tesis.	91
Tabla 3.2. Tabla de componentes para la síntesis de la semilla de poliestireno.	92
Tabla 3.3. Tabla de componentes para la síntesis de los homopolímeros.	93
Tabla 3.4. Tabla de componentes para la mezcla de los homopolímeros.	94
Tabla 3.5. Tabla de componentes para la síntesis de copolímeros estadísticos.	95
Tabla 3.6. Tabla de componentes para la polimerización RAFT de prueba de los copolímeros de dibloque.....	97
Tabla 3.7. Tabla de componentes para la polimerización RAFT de los copolímeros de bloque.	98
Tabla 3.8. Tabla de componentes para la polimerización RAFT de prueba de los copolímeros de dibloque.....	100
Tabla 3.9. Tabla de componentes para la síntesis de copolímeros con gradiente de composición S/AB.....	101
Tabla 3.10. Conversiones globales y conversiones por bloque para el sistema fotoluminiscente.....	104
Tabla 3.11. Composición (co)monomérica del “disparo” alimentado para el sistema fotoluminiscente para la composición 50/50 % p/p BA/VK.	107
Tabla 3.12. Condiciones del procesamiento para poliestireno, copolímeros estadísticos y copolímeros con gradiente de composición mediante moldeo por compresión.	111
Tabla 4.1. Pesos moleculares promedio y dispersión de pesos moleculares para copolímeros estadísticos y copolímeros con gradiente de composición estireno/acrilato de n-butilo con una composición 50/50 % en peso. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	128
Tabla 4.2. Pesos moleculares promedios y dispersidad molecular para copolímeros con gradiente de composición y los copolímeros estadísticos de composición 50/50 y 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	141
Tabla 4.3. Propiedades mecánicas a la tracción para copolímeros de bloques a 23 ± 2 °C para una composición global 50/50 o 70/30 % p/p S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.	157
Tabla 4.4. Propiedades mecánicas a la tracción para copolímeros con gradiente de composición a 23 ± 2 °C para una composición global 50/50 o 70/30 % p/p S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.....	164
Tabla 4.5. Conversiones globales y conversiones por bloque para el sistema fotoluminiscente estireno/N-vinilcarbazol o acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol....	176

Tabla 4.6. Pesos moleculares finales en la síntesis de poli (N-vinilcarbazol) y copolímero dibloque de estireno/N-vinilcarbazol o acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol para el sistema fotoluminiscente.	179
Tabla 4.7. Conversión por bloque e incremento del peso molecular durante la síntesis de copolímero de bloque acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol.	181

RESUMEN.

“La interacción sinérgica es cuando el todo es mayor que la suma de sus partes.”
Aristóteles.

En este trabajo se describe, con énfasis en las características moleculares y nano/microestructurales, las causas que inducen el sinergismo en algunas propiedades mecánicas o eléctricas en copolímeros de bloques (BC), en función de la longitud y composición de los bloques y, para los copolímeros con gradiente de composición (GC) con base en la distribución de composición de las cadenas poliméricas. Una estrategia de análisis basada en “la jerarquía estructural ha sido construida para determinar los factores más influyentes en las propiedades de los materiales poliméricos. Para lograr esto, también han sido desarrollados tres tipos de procesos y/o metodologías de polimerización: polimerización por radicales libres redox en condiciones de aidez, polimerización RAFT por múltiples adiciones en emulsión y polimerización RAFT por múltiples adiciones en solución, buscando un mayor control en la formación molecular y un análisis más sencillo a nivel nano y microestructural.

Se han evaluado las propiedades mecánicas utilizando modelos de leyes de las mezclas para realizar el análisis de contribución sinérgica para los copolímeros de bloque y para los copolímeros con gradiente de composición. La optimización en propiedades se encontró en la mayoría de las propiedades mecánicas en ambos tipos de materiales a través de interacciones cooperativas dados por distribuciones de composición parcialmente compatibilizadas. Un número de 4 bloques y una composición de bloques de 90/10 % p/p Estireno/Acrilato de butilo (BA). Deformaciones de rotura con efectos sinérgicos pronunciados en GC y tenacidad resultante de interacción sinérgica para BC y GC en propiedades mecánicas fue observada en la mayoría de los materiales sintetizados. Las interacciones sinérgicas en los BC son más elevadas en promedio a las GC debido a la interacción a nivel nanoestructural y a través de la unión química entre los bloques en comparación a las interacciones físicas entre cadenas de diferentes composiciones (descritas por el histograma de composición).

BC con propiedades fotoluminiscentes fueron sintetizados y caracterizados cualitativamente. Las películas mostraron flexibilidad, transparencia y fotoluminiscencia al ser estimuladas bajo luz ultravioleta, característica de la conservación del grupo fotoluminiscente del monómero N-vinilcarbazol (VK). El sistema de polimerización RAFT presentó reacciones secundarias durante la escasez de monómero al ser aplicada la técnica de “múltiples adiciones de monómero” (MAM) alcanzándose hasta 4 bloques. Por otro lado, en la síntesis de GC se logró la copolimerización entre el VK y el BA utilizando la misma técnica de síntesis que para copolímeros de bloque. Trabajos adicionales pueden conducirse para obtener copolímeros de gradiente de al menos 6 bloques. Sin embargo, los copolímeros de bloque en este trabajo podrían ser usados como base para diversas aplicaciones en productos tecnológicos.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

*“Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido
a hombros de gigantes”*
Isaac Newton a Robert Hooke.

La sinergia es la interacción entre dos o más constituyentes^{1*} combinados que generan una o más propiedades en el sistema polimérico superiores a las esperadas en una mezcla convencional. Para que los materiales poliméricos presenten una interacción sinérgica el diseño o modificación puede realizarse desde un enfoque jerárquico estructural organizado en cuatro niveles: el nivel atómico el cual define las características energéticas y el tipo de arreglo atómico que establece las condiciones de dinámica molecular en cada unidad de repetición que son heredadas a los polímeros que forman, el nivel molecular, regulado en la polimerización, funcionalización, procesamiento o dependiente de efectos degradativos, por mencionar algunos; el nivel nano/microscópico como resultado de arreglos nano/microestructurales inducidos por los efectos moleculares y generalmente en función del proceso de síntesis como del procesamiento y el nivel macroestructural, que se establece por la geometría de la pieza polimérica como resultado de la forma macroscópica obtenida por el procesamiento. Por lo anterior, en la combinación de dos o más constituyentes poliméricos debe considerarse su aparición con o sin concomitancia aparente en los niveles ya establecidos.

En polímeros de dos o más componentes, las propiedades pueden ser aproximadamente lineales como una función de la composición de las mezclas; acorde a la regla de las mezclas, y en otras propiedades para el mismo material, dependiendo de la naturaleza de los componentes poliméricos, las propiedades caen por debajo de los valores esperados basándose en la aditividad simple. Por lo anterior, está implícito que algunas de las propiedades están más fuertemente relacionadas a la interacción

^{1*} El término *constituyentes* en este contexto hace referencia a unidades de repetición *A* y *B* en polímeros, polímero *A* y polímero *B*, polímero *A* con aditivo *B*, polímero *A* y carga *B*, copolímero *A* y copolímero *B*, etcétera.

entre los componentes (*v. g.*, en propiedades mecánicas, la deformación y esfuerzo de rotura, así como la tenacidad son más sensibles que los cambios en el módulo de Young debido a los efectos resultantes por la combinación de los constituyentes poliméricos).

Algunas de las propiedades en polímeros, con dos o más componentes poliméricos, pueden predecirse mediante el modelo de contribución de grupos (relación cuantitativa estructura-propiedad) (QSPR) y el modelo topológico (con patrones de interconexiones entre átomos) para homopolímeros, mezclas de homopolímeros, copolímeros estadísticos y alternantes con buenas estimaciones para variadas propiedades^{1,2,3}. En la literatura, es posible encontrar modelos matemáticos que intentan predecir propiedades considerando efectos y funciones matemáticas más allá del aporte que sigue la aditividad simple o ley de las mezclas^{4,5,6}. A partir de los modelos mencionados, es posible estimar propiedades mecánicas con base a pequeñas deformaciones en polímeros vítreos a través de las contribuciones entrópicas⁷. Otros modelos disponibles consideran las morfologías, por ejemplo, los modelos de Nielsen (para morfologías de tipo gusano o rodillos), Kerner & Christ (para el efecto de interpenetración en materiales poliméricos interpenetrados, IPN), Budiansky (para IPN que está cerca de la inversión de fase en la mezcla)⁸ y Davis. Un modelo derivado de relaciones similares a las de Maxwell, Void y Kelvin como el modelo de Takayanagi permite estimar las propiedades para una mezcla de polímeros⁹. En propiedades eléctricas, también se han usado modelos que predicen las propiedades de acuerdo a muy limitadas morfologías y mezclas de polímeros conductores¹⁰. Pocos modelos para la predicción de propiedades eléctricas hacen una relación de las morfologías de fase con sus propiedades¹¹. El uso de estos modelos es limitado, incluso para polímeros dentro de su misma clase. Sin embargo, cuando los polímeros forman estructuras ordenadas en varios niveles de la jerarquía estructural, como los copolímeros de bloque o los copolímeros con gradiente de composición, siendo estas arquitecturas de cadena lineales, las predicciones se desvían significativamente pues los materiales que presentan propiedades sinérgicas no dependen exclusivamente de la composición y comienzan a ser función también de la geometría de los dominios nano/microestructurados.

Los copolímeros de bloque y con gradiente de composición muestran, con frecuencia, los efectos sinérgicos más pronunciados en materiales poliméricos de cadena lineal. Si bien, los copolímeros de bloque y los copolímeros injertados a menudo muestran efectos sinérgicos (véase el poli (acrilonitrilo – butadieno – estireno)) en propiedades, los copolímeros de bloques son preferidos a los injertados debido a que estos últimos deberían sufrir mayores restricciones de conformación en la interfase de los dominios. Es ampliamente conocida la interacción sinérgica que conduce al incremento de propiedades en una dirección deseada (*v. g.*, en algunas de las propiedades mecánicas, eléctricas, resistencia a la llama) en copolímeros de bloque^{12,13,14}. Los copolímeros tribloque también han mostrado sinergia en propiedades térmicas y dinámicas¹⁵. Las estructuras supermoleculares que forman los

copolímeros dibloque y tribloque han sido ampliamente estudiadas¹⁶. Para orientar el diseño sinérgico en copolímeros de bloque es necesario buscar las zonas delimitadas en las que la secuencia de las unidades de repetición y la longitud de los segmentos en el nivel molecular induzcan la formación de morfologías a nivel nano/microestructural para optimizar las cualidades de los elementos constituyentes del copolímero de bloques.

Los copolímeros con gradiente de composición exhiben propiedades físicas de acuerdo con la variación en la composición molecular a lo largo de las cadenas o de la variación de composiciones de cadenas (materiales obtenidos por polimerización radicalica por desactivación reversible o polimerización por radicales libres, respectivamente), del perfil de distribución de composición, como también de la ubicación espacial de las cadenas en la masa^{17,18,19,20,21}. Recientemente se han extendido a polímeros de tres monómeros con resultados similares²². Aunque el análisis de propiedades en los copolímeros con gradiente de composición obtenidos mediante polimerización por radicales libres ha sido realizado mediante un histograma de distribución de composición²³, se pierden algunos efectos en diferentes niveles estructurales de los polímeros, porque en sentido riguroso, los efectos de contribución que únicamente pueden explicarse a nivel molecular y microestructural no son considerados. Por ejemplo, una misma distribución de composición para el mismo sistema de unidades de repetición y la misma media en el peso molecular promedio podría obtenerse con dos o más distintos perfiles de alimentación y presentar comportamientos mecánicos hasta cierto punto similares, pero no idénticos, especialmente si existe una gran amplitud en los tamaños moleculares de cadena, lo que conduce también a distintas asociaciones de cadena promoviendo diferencias morfológicas de los dominios. Debido a lo anterior, los dominios que se pretendan diseñar a medida tenderán a variar sin ser previstas por el histograma.

Existe una amplia variedad de casos reportados de sinergismo en la jerarquía estructural, a nivel molecular los copolímeros estadísticos de propileno y etileno que promueven la formación de microestructuras cristalinas; denominados polialómeros^{24,25}. A nivel microestructural, se conoce de las mezclas físicas entre homopolímeros (parcialmente miscibles o inmiscibles), así como de los polímeros compuestos que los agentes acoplantes o compatibilizantes promueven el sinergismo al mejorar la interacción entre los constituyentes^{26,27,28}. Por otro lado, en lo que respecta a la combinación física y química de los elementos constituyentes, en el caso de los polímeros sintetizados en multietapas mediante polimerizaciones en emulsión la compatibilización de las fases dispersas se incrementa por los arreglos de nano o microestructuras especiales formadas durante la síntesis^{29,30}. Por todo lo anterior, la búsqueda del sinergismo en propiedades para copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición debe considerarse abierta, orientada y soportada con estrategias aplicables de los sistemas poliméricos que ya se dispongan y no como una mera acción exploratoria sin dirección de todas las variables existentes.

En la presente obra se plantea el caso delimitado para propiedades mecánicas y eléctricas orientadas, con base en polímeros lineales, vinílicos, amorfos. El sistema empleado en este trabajo será: estireno/acrilato de n-butilo, para propiedades mecánicas y N-vinil carbazol/acrilato de n-butilo para propiedades eléctricas. En este trabajo se considerarán principalmente los efectos de estructuración, tamaño y morfologías de las partículas^{30,31}, los efectos relacionados al proceso y la metodología de síntesis^{32,33}. El efecto sinérgico en los copolímeros con gradiente de composición y copolímeros de bloque es escudriñado desde el enfoque de la jerarquía estructural con énfasis en el nivel molecular y nano/microscópico.

1.1 JUSTIFICACIÓN.

La determinación de propiedades para copolímeros de acuerdo con su configuración molecular, supermolecular y supramolecular es esencial en el diseño y modificación de materiales poliméricos novedosos. Por esto, es posible relacionar la estructura molecular de las unidades repetitivas con la distribución de composición y su efecto en el orden nano/microscópico en los copolímeros desde la unión e interacción de los componentes poliméricos.

Las dos técnicas mencionadas (“contribución de grupos” y “técnica topológica”) no predicen a posteriori la obtención de materiales poliméricos con sinergia en propiedades, y es poco usada debido a la relación compleja de los elementos que ocasionan el efecto en materiales de ingeniería (es decir, de propiedades de elevado nivel tecnológico). Sin embargo, es necesario establecer un marco de referencia que permita inferir, si una combinación de los componentes puede ser optimizada para copolímeros de bloque y de gradiente.

La morfología de los dominios es una función de los efectos en el orden molecular, por lo que debe ser posible analizar cada efecto con las morfologías supramoleculares para polímeros de dos y tres componentes de cualquier naturaleza en propiedades mecánicas y eléctricas.

Basado en la jerarquía estructural, el trabajo se enfoca en describir las características necesarias para obtener sinergia en algunas propiedades mecánicas y eléctricas en 2 principales ejes: (1) las características secuenciales y segmentales necesarias a nivel molecular y nano/microestructural en copolímeros de (quasi-)bloque y (2) la distribución de composición de cadenas y las características a nivel molecular y nano/microestructural en copolímeros con gradiente de composición.

Estableciendo la jerarquía estructural de polímeros como una estrategia de análisis ordenado para materiales con interacciones sinérgicas entre componentes se conduce al desarrollo de una herramienta que facilita la caracterización de las propiedades. Así, los métodos de síntesis pueden orientarse en la preparación de materiales con propiedades más optimizadas.

1.2 CARACTERÍSTICAS PARA ALCANZAR EL SINERGISMO EN PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELÉCTRICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL PARA COPOLÍMEROS DE BLOQUE O EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

1.2.1 SINERGIA EN PROPIEDADES MECÁNICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

Las condiciones esenciales que deben presentarse en copolímeros de bloque para obtener sinergia en propiedades mecánicas pueden establecerse utilizando la Figura 1.1, construida bajo los principios de la teoría general de separación de fases en copolímeros de bloque³⁴ para ilustrar el efecto de las principales variables. En ésta se observa el número de bloques en función de la composición, de la viscosidad, $\eta(t, T)$ cuya función depende del tiempo y la temperatura de medición, del número de bloques a lo largo de una cadena copolimérica y del producto del parámetro de interacción de Flory, χ , por el número de unidades de repetición por segmento, N ; estas variables permiten ajustar el comportamiento mecánico en función de la composición desplazándola hacia valores con temperaturas de transición vítrea de interés, T_g , y conocer la fuerza de repulsión para obtener una separación de fases³⁴.

A nivel molecular un copolímero dibloque compuesto de unidades de repetición A y B , tiene dos segmentos homopoliméricos, la ubicación del segmento con A se encontraría en un punto en el extremo derecho mientras el del segmento con B en un punto en el extremo izquierdo y en el eje de las ordenadas en $n = 2$, bajo la primera línea punteada de abajo hacia arriba en la Figura 1.1. Si el número de bloques incrementa hasta un parámetro crítico 1 manteniendo el mismo peso molecular de la cadena polimérica, el tamaño de los bloques disminuye y las propiedades mecánicas tienden hacia el comportamiento de copolímeros segmentales, con la capacidad de presentar separación de fases (zona rosa). Existe un parámetro crítico 2 en el que la separación de fases depende significativamente del sistema de unidades de repetición usadas, en el cual la separación de fases y la identidad del bloque desaparecen en función de las fuerzas de cohesión que aporten las unidades de repetición, estos son nombrados copolímeros segmentales (zona roja). El tamaño del bloque donde las propiedades comienzan a tender hacia el comportamiento de copolímeros estadísticos o alternados está relacionado con las características de las unidades de repetición de A y B ; específicamente con los tipos de enlace en la columna vertebral de la cadena y las interacciones no covalentes entre los grupos laterales. Si la composición de un bloque deja de ser homopolimérico es denominado quasi-bloque³⁵ y para ubicar a estos copolímeros de bloque es necesario desplazarse por el eje de las abscisas en función de la composición.

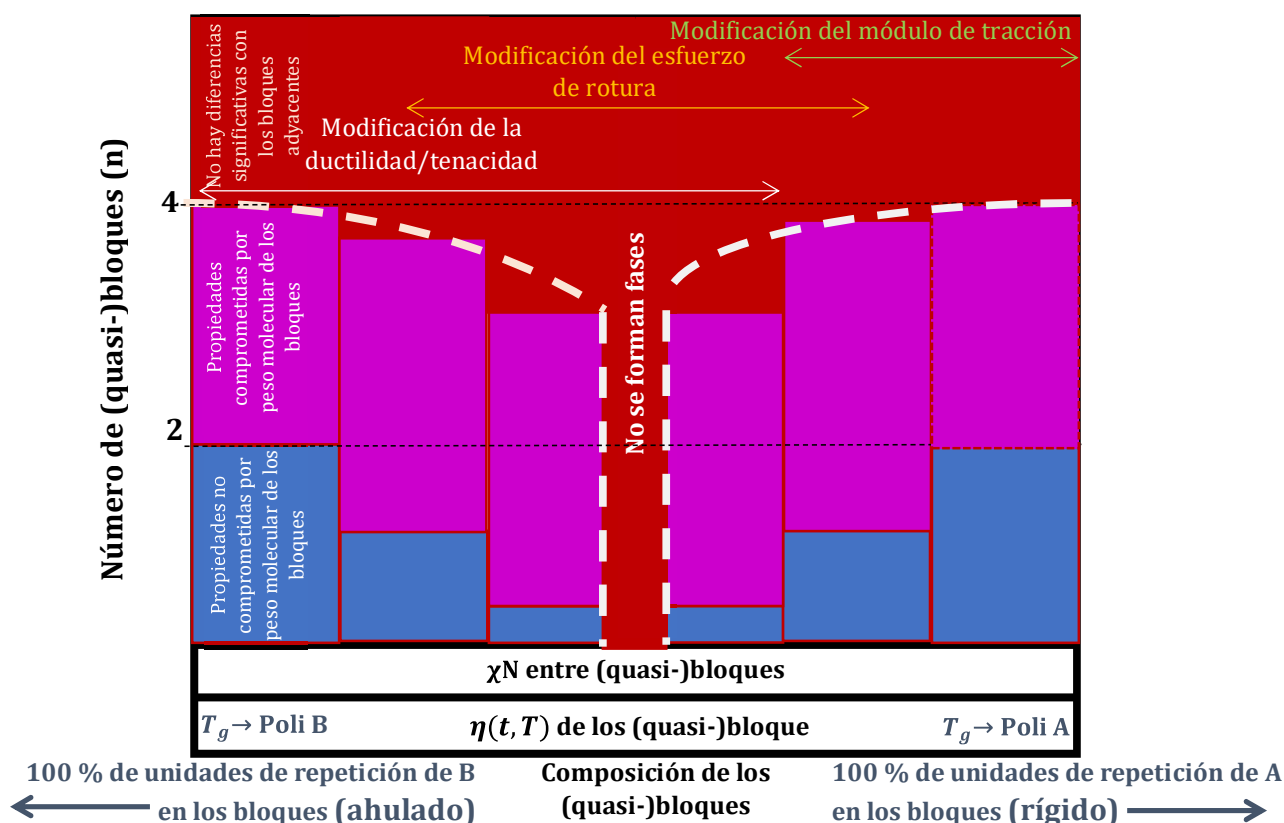


Figura 1.1. Dependencia en propiedades mecánicas con el número de bloques y el peso molecular de los bloques con unidades de repetición A y B en una masa de cadenas de polímeros.

En la optimización de propiedades mecánicas se requiere que exista una separación de fases (cuya miscibilización se ilustra con la zona roja al centro del eje de las x y en la parte superior del esquema donde no hay separación de fases), favorecido por la repulsión entre segmentos. Variar la composición de los bloques conduce a obtener quasi-bloques³⁵, esto genera mayor compatibilidad entre las fases separadas y el número de bloques requeridos para que deje de formar fases es inferior a un copolímero con bloques homopoliméricos porque tienden hacia la miscibilidad³⁴.

Bajo estos criterios particulares, es posible inferir la zona en la que deben desarrollarse los copolímeros de bloque para un fin particular. Usando estos principios en un copolímero de bloques orientados en obtener propiedades de tracción, el módulo de Young se modifica con mayor sensibilidad con los bloques rígidos por la modificación del dominio rígido, aunque se entiende claramente que la influencia del bloque semiflexible y/o ahulado también modifica el módulo de tracción aunque este se puede enfocar a la capacidad de deformación del material, de otro modo lo que se obtiene es un material rígido y si no están bien compatibilizadas las fases también quebradizo. Por otro lado, la modificación de la deformación de rotura ocurre en una zona de composición desde las secciones intermedias hacia el componente más ahulado para la deformación y desde el centro hacia el componente rígido para el esfuerzo de

rotura. Además, la deformación máxima y el punto de rotura están dadas por la composición de todo el material y la interacción entre componentes determinan el valor que un material alcanza. También es de esperar que mientras aumente el número de bloques pueda obtenerse un efecto de contribución en propiedades por cada bloque superior, siempre que el peso molecular de los bloques no alcance valores tan bajos para que no haya separación de fases³⁶.

La ductilidad, la tenacidad en tracción o la tenacidad en pruebas de impacto se modifica con los bloques semirrígidos y/o ahulados. Para incrementar o modificar la tenacidad de una prueba de impacto se deben trabajar las composiciones en el extremo ahulado (cargadas hacia la izquierda).

El uso de unidades de repetición como el estireno y el acrilato de n-butilo para el diseño de propiedades mecánicas de copolímeros amorfos es fácilmente entendible porque permiten una variación de propiedades mecánicas amplias por la estructura y composición de estas unidades de repetición, las cuales se detallan en la Sección 2.5.1.1. A ello debe agregarse la repulsión entre los grupos no polares del estireno y los grupos polares del acrilato de butilo que facilita la creación de dominios bajo el esquema de síntesis de la polimerización RAFT con una apropiada secuencia de alimentación.

1.2.2 SINERGIA EN PROPIEDADES MECÁNICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

Los copolímeros con gradiente de composición son una mezcla de copolímeros estadísticos con diferentes composiciones que se forman con una relación de reactividades de $0.2 < r_A/r_B \approx 6$ entre los monómeros A y B ³⁷. Por esto, no son considerados los monómeros con tendencia a formar copolímeros alternados, periódicos o aperiódicos, debido a que limitaría la distribución de composición en todo el espectro del histograma como se representa en la Figura 1.2.

Para que las propiedades mecánicas dependan exclusivamente de la distribución de composición una estrecha distribución de cadenas copoliméricas y un peso molecular superior a 100,000 g/mol es recomendado para polímeros sin fuertes interacciones físicas (v. g., sin puentes de hidrógeno, etc.). Si dos monómeros A y B son alimentados en un pulso a una composición equimolar y la relación de reactividades r_A/r_B fuese cercana o igual a 1, la distribución de composición de las cadenas copoliméricas sería una distribución normal o con sesgo hacia la derecha o izquierda en el caso de ser ligeramente superiores una respecto a otra como sigue: $r_B < r_A$ ó $r_B > r_A$, ver líneas verdes en Figura 1.2. Si la $r_B \gg r_A$ o $r_B \ll r_A$ significa que el sistema tenderá a homopolimerizar, rectángulos azul y rojo en Figura 1.2³⁸. No obstante, estas distribuciones de composición de la Figura 1.2 también pueden asociarse a otros sistemas poliméricos como las mezclas de polímero A con un polímero B . Otro modo de cambiar la distribución de manera forzada se obtiene al usar un reactor semicontinuo cambiando la composición linealmente a lo largo de la polimerización. En un sistema

idealizado en el que todo lo que se alimenta produce polímero instantáneamente se podría conseguir una distribución continua de extremo a extremo en el histograma (línea degradada). Así, al cambiar la composición del alimento de una forma no lineal cualquier forma de distribución de composición podría obtenerse. Sin embargo, en sistemas no ideales la composición de lo que es alimentado es distinta a la composición de las cadenas copoliméricas que se forman, ver distribución bimodal con línea degradada a la derecha y a la izquierda del histograma.

Con base en las condiciones ya especificadas, a priori podrían generalizarse aspectos básicos para determinar cierto grado de influencia en el aporte en propiedades, por ejemplo, la dirección del sesgo de la distribución en el histograma hará que tienda hacia las propiedades del homopolímero A o B . En estas distribuciones de composición, la aparición de picos representa la abundancia de cadenas copoliméricas por lo que a mayor altura mayor influencia tendrá ese intervalo de composición en las propiedades finales del material. Adicionalmente, las propiedades de estos picos son influenciados por los efectos de compatibilidad con las cadenas de composiciones adyacentes. Como principio básico, en propiedades mecánicas se necesita una separación de composición mínima (no necesariamente ubicada en los extremos del histograma) para que sea promovida una separación de al menos dos fases, para que aquella zona donde haya riqueza del componente ahulado aporte flexibilidad y la zona donde haya una composición mayoritaria del componente rígido contribuya para aumentar el módulo elástico. La distribución bimodal es necesaria para que aparezca una interacción sinérgica. No obstante, las dos unidades de repetición no necesariamente requerirán tener dominios ricos en algunos de los componentes (i.e., estructuras supramoleculares formadas por la agrupación de distintas cadenas copoliméricas con interacciones físicas afines) para que una separación de fases sino la existencia de un intervalo suficiente dado por χN para que ser parcialmente miscibles.

La apertura de los picos está ligada a la variación de composición de los dominios y la posición del pico que se encuentre más a la derecha en el eje x facilita la modificación de las propiedades más influenciadas por los dominios rígidos, como el módulo de tracción mientras el pico que se encuentra más a la izquierda tiene mayor efecto en la capacidad de deformación, ductilidad y tenacidad del material. Los picos en la distribución de composición corresponden a un valor de composición con una viscosidad dada (que en última instancia describe la mecánica fracción por fracción de todo el material polimérico). El cambio abrupto en la viscosidad a lo largo de la distribución de composición marca el valor en el que cambia la transición rígido-dúctil del material que no necesariamente coincidirá exactamente con la T_g promedio del pico. Este cambio define las características mecánicas de los dominios y, por ende, las que marcarán las propiedades del material polimérico. Los efectos de compatibilidad de las zonas entre picos desplazarán la viscosidad y las T_g s del material si hay compatibilidad entre la masa bajo el pico y la masa adyacente a éste o el puente de unión de los picos.

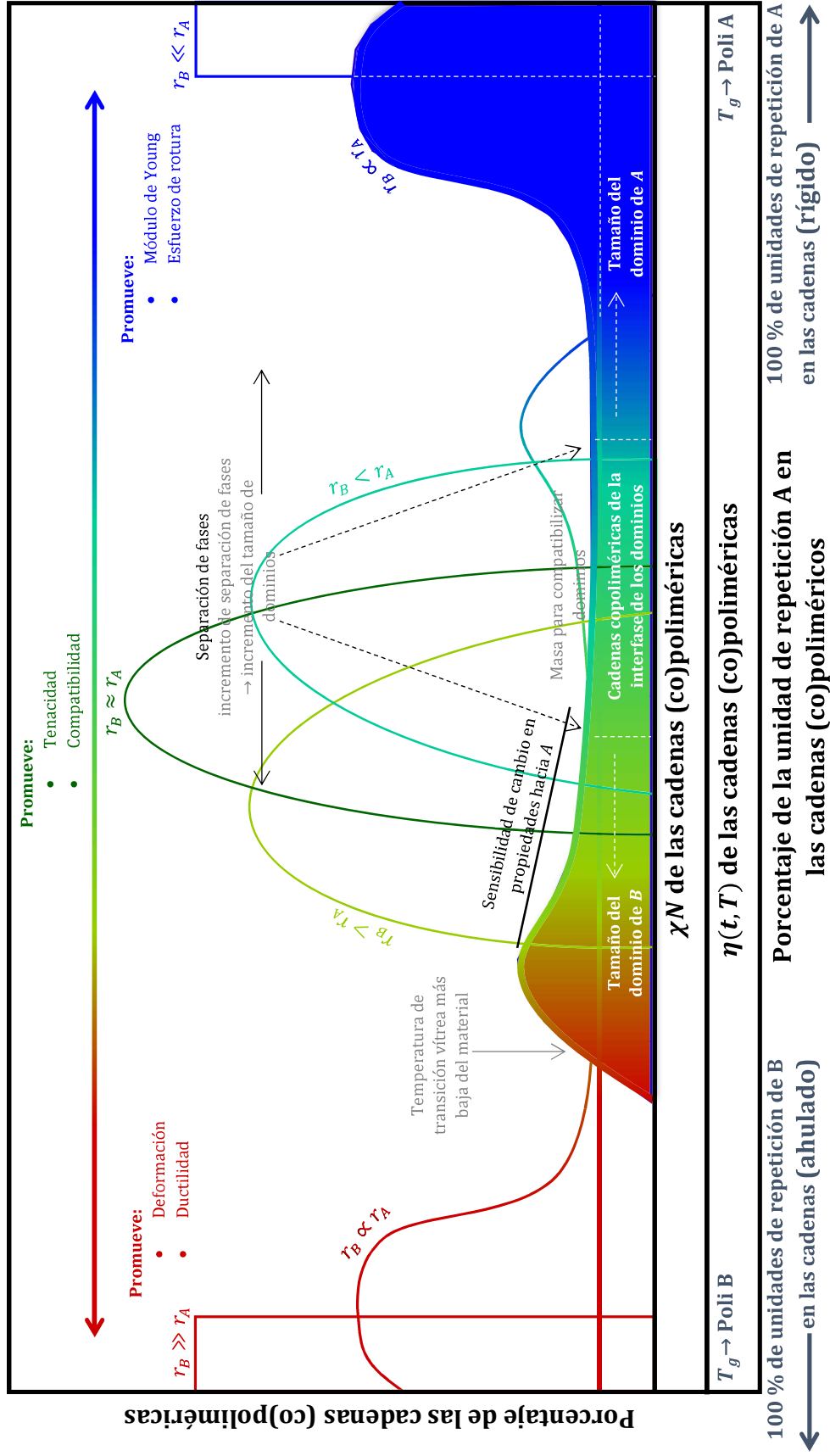


Figura 1.2. Dependencia de las propiedades mecánicas con la distribución de composiciones para las unidades de repetición A y B en un volumen dado.

1.2.3 SINERGIA EN PROPIEDADES ELÉCTRICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

El sinergismo en propiedades eléctricas en copolímeros de bloques requiere de elementos que en la práctica son complejos de obtener, por ejemplo, una alineación de cadenas en dirección a la corriente de flujo y una ausencia de huecos^{2*} en las cadenas poliméricas en un espacio continuo. En un sistema de dos unidades de repetición donde una confiere propiedades eléctricas relacionadas a la fotoluminiscentes (N-vinil carbazol) y el segundo características de procesabilidad y flexibilidad (acrilato de n-butilo), maximizar estas características requiere de diseños morfológicos más ingeniosos como asegurar una fase que se encuentre sin interrupción de extremo a extremo donde se transfiera la carga, ya sea en la fase continua o dispersa y que sea abundante en la unidad de repetición con la característica eléctrica de interés, lo cual puede diseñarse a través de la composición y el tamaño de los bloques. Cuando exista una fase continua con las unidades de repetición de interés debe ser posible aprovechar sus características. El diseño de estos materiales puede comenzar usando la Figura 1.1 al cambiar el eje de la η por la conductividad o por la intensidad de fotoluminiscencia. Aparte de la complejidad de sintetizar estos materiales, el procesamiento de esta clase de polímeros no ha sido desarrollado eficientemente.

1.2.4 SINERGIA EN PROPIEDADES ELÉCTRICAS DESDE LA JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS DE GRADIENTE.

En copolímeros de gradiente, un sistema de unidades de repetición donde una confiere propiedades eléctricas de fotoluminiscencia (N-vinil carbazol) y el segundo de para asegurar una procesabilidad (acrilato de n-butilo) por métodos tradicionales en el manejo de plásticos requiere del diseño de una fase sin interrupción de extremo a extremo donde ocurra la transferencia de carga. Sin embargo, al ser los copolímeros de gradiente materiales con interfases difusas puede no ser tan simple la generación de estructuras supermoleculares bien definidas. En esta fase continua debe existir abundancia de esta unidad de repetición para mantener las propiedades eléctricas y de fotoluminiscencia deseadas.

Para el diseño de copolímeros de gradiente enfocado a fotoluminiscencia puede emplearse la Fig. 1.2 cambiando el eje de la η por conductividad (considerando que existe *per se* fotoluminiscencia en uno de los materiales) o fotoluminiscencia optimizando los picos para las composiciones de interés. Las interfases difusas entre los dominios podrían jugar un rol importante en las pérdidas de transferencia de carga, aunque se requiere evidencia experimental que puede encontrarse en el sistema estireno/acrilato de n-butilo.

^{2*} Los huecos se entiende en polímeros conductores como daños en la arquitectura molecular de las unidades de repetición causadas en la polimerización o por efectos degradativos.

1.3 OBJETIVOS.

1.3.1 OBJETIVO GENERAL.

- ❖ Relacionar los fenómenos sinérgicos a nivel molecular y microestructural en copolímeros de bloque y para copolímeros con gradiente de composición en propiedades mecánicas y eléctricas.

1.3.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- ❖ Proponer perfiles de alimentación, en sistemas obtenidos en una polimerización por radicales libres y en una polimerización radicalica por desactivación reversible que produzcan efectos sinérgicos.
- ❖ Construir diagramas de distribución de composición de cadenas para los copolímeros de los sistemas propuestos.
- ❖ Analizar el efecto de la distribución de composición en copolímeros de gradiente en propiedades mecánicas de tracción, mecanodinámicas y eléctricas.
- ❖ Describir los cambios en propiedades mecánicas y eléctricas con los diagramas de composición para los copolímeros con gradiente de composición.
- ❖ Describir los cambios en nano/microestructuras a partir de la distribución de composiciones y de la longitud de los bloques para el sistema de monómeros dado.
- ❖ Analizar el efecto de la longitud de los bloques y su composición en copolímeros en sus propiedades mecánicas y eléctricas.

1.4 HIPÓTESIS.

- ❖ Los copolímeros de bloque disminuirán su efecto sinérgico a medida que disminuya la longitud del bloque con una tendencia marcada, en este caso, hacia el comportamiento de los copolímeros estadísticos o alternados.
- ❖ Los copolímeros con gradiente de composición tendrán mayor tenacidad y módulos elevados en pruebas mecánicas en comparación a los copolímeros de bloque cuando presenten una temperatura de transición vítrea ligeramente superior a la temperatura del ensayo.
- ❖ Los copolímeros de bloque tendrán propiedades mecánicas inferiores a las de copolímeros con gradiente de composición con distribuciones de composición bimodales y compatibilizadas, si la aportación mecánica es inferior a causa de una longitud de los bloques más corta que las longitudes de cadena con riqueza en ambos componentes obtenidos en la masa de copolímeros con gradiente de composición.
- ❖ Los copolímeros con gradiente de composición mostrarán valores de conducción inferiores a los de copolímeros bloque si en los primeros la conductividad pierde eficiencia en las interfases difusas.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

“La diferencia es el comienzo de la sinergia”
Stephen Glenn Covey.

La frase “*polímeros a la medida*” (*tailor-made polymers*), hace referencia a materiales poliméricos diseñados bajo especificaciones estrictas de uso y/o finalidad del material. En este contexto, el psicólogo Donald Norman en su obra “*El diseño de todas las cosas*” hace una crítica a la carencia de sentido común en el diseño de los objetos cotidianos, como las puertas cuyos letreros son indispensables para saber si es necesario “*empujar*” o “*jalar*” para abrirlas. Así, las puertas Norman, los interruptores Norman, las cosas Norman, han adquirido fama por el complejo manejo y falta de eficiencia en su uso, ocasionado por una mala elección de diseño^{3*}. En ciencia de polímeros también se obtiene el mismo patrón, materiales poliméricos con diseños que no cumplen con las necesidades integrales que deben satisfacer los materiales en la actualidad. Los “polímeros Norman^{3*}” nos rodean, envuelven los alimentos que consumimos, protegen la electrónica que adquirimos y abundan en ecosistemas donde no deberían estar presentes. Actualmente, el área de polímeros permite ofrecer materiales con características especiales para cada función específica lo que permite combatir las malas prácticas del sector industrial y social con el apoyo gubernamental.

Para diseñar o modificar propiedades en polímeros habrá de entenderse que algunas propiedades varían en mayor grado por las interacciones de los componentes (sean homogéneos^{4*} o heterogéneos, - es decir, multicomponentes - y/o que presenten orden en la jerarquía estructural). De tal modo, las interacciones básicas se clasifican como: antagonísticas, secuenciales, simultáneas o cooperativas y sinérgicas; las cuales

^{3*} Donald Norman es famoso por su libro “La psicología de los objetos cotidianos” por hacer una crítica al diseño de objetos cotidianos con errores de diseño; como las puertas cuyo uso debe ser sencillo pero debido al mal diseño de algunas, requieren de un letrero para saber si debe tirarse o empujarse para abrir.

^{4*} Una mezcla de polímeros homogénea se refiere a la mezcla del mismo polímero con diferente peso molecular M_{n1} y M_{n2} .

reducen el desorden estructural (incremento de entropía) e incrementan su fortalecimiento de las interacciones intra e intermoleculares de acuerdo con el orden de presentación⁴⁰. Los límites entre una interacción secuencial y las simultáneas o cooperativas están basados en que la primera no presenta separación de fases, es decir, predomina el sistema homogéneo en fases y a nivel molecular para un sistema polimérico, mientras el segundo muestra separación de fases (estructuras bien definidas) y/o heterogeneidad molecular, normalmente con baja dispersidad molecular como consecuencia de una baja interacción entre componentes. La interacción sinérgica se presenta principalmente por la aparición de elevado orden a nivel molecular que conducen a formaciones nano/microestructurales bien definidas donde se favorece la dispersidad y distribución de estas estructuras en el sistema y además se cumple la existencia de al menos una mediana interacción entre los dominios.

Los comportamientos consecuentes de las distintas interacciones entre componentes se ilustran en la Figura 2.1a. Los modelos micromecánicos de Voigt y Reuss (explicados previamente en la Sección de Introducción) delimitan el límite superior e inferior entre los tipos de interacciones basados en la regla de las mezclas considerando isotropía (es decir, valores en propiedades idénticas en todas las direcciones)⁴¹.

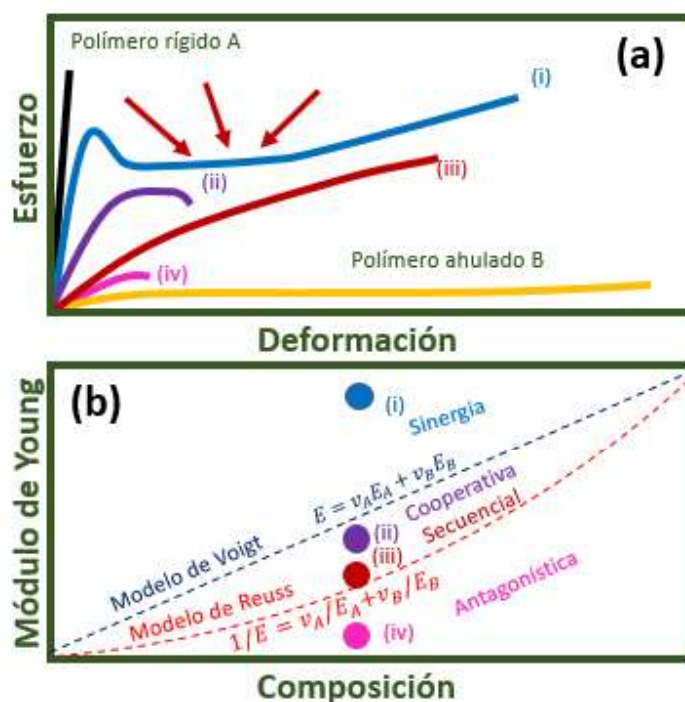


Figura 2.1. (a) Curvas esfuerzo – deformación para las posibles interacciones en la combinación de dos componentes y (b) funciones de los modelos micromecánicos: límite superior (modelo de Voigt) e inferior (modelo de Reuss).

2.1 POLIMERIZACIÓN.

Existen dos enfoques para describir la formación de polímeros, el enfoque de Carothers basado en la estructura y la composición de la transformación de los monómeros a las unidades de repetición en la formación de las cadenas de polímero, dividiendo los tipos de reacción en polimerizaciones por condensación y polimerizaciones por adición. El enfoque de Flory muestra un punto de vista distinto describiendo la cinética y el mecanismo de crecimiento de la cadena polimérica durante la unión de monómeros, al que debe sumarse la síntesis de crecimiento en múltiples pasos^{42,5*}; clasificándolos en polimerización en etapas, polimerización en cadena³² y en polimerización de crecimiento en múltiples pasos.

Una polimerización en etapas se diferencia esencialmente de una en cadena en que el crecimiento de la cadena polimérica se da por la reacción química entre los *n* – *meros* formados al inicio de la reacción, regularmente a través de grupos funcionales. Donde los *n* – *meros* son monómeros, dímeros, trímeros, tetrámeros, etcétera; por lo que la desaparición de monómero es en las etapas tempranas. Por otro lado, el crecimiento de una cadena de polímero en cadena se da a partir de un monómero activo que incorpora moléculas de monómero(s) desde los alrededores del sistema de reacción (es decir, a la cadena polimérica creciente). Aunque existen otras reacciones, v.g., polimerizaciones por apertura de anillo, que pueden combinar ambos mecanismos; tema que es descrito por textos especializados^{43,44}. En la polimerización de crecimiento en múltiples pasos los monómeros usualmente son unidos uno por uno en diferentes tipos de reacciones secuenciales acompañadas de purificaciones secuenciales al final de cada una de estas reacciones⁴².

2.1.1 POLIMERIZACIÓN EN CADENA.

En la polimerización en cadena algunos mecanismos de crecimiento son: la policondensación por transferencia de catalizador^{45,6*}, polimerización por radicales, polimerización iónica, por apertura de anillo (esta última puede combinar radicales, iones con algunas características de la polimerización en etapas) y la polimerización supramolecular⁴⁶. La policondensación por transferencia de catalizador permite obtener polímeros de condensación con dispersidades moleculares estrechas mediado por reactivos de Grignard^{7*}. En una polimerización por radicales se crea un radical a partir de un agente iniciador. De manera similar, en una polimerización iónica se genera un ion en una molécula con la presencia de una especie iniciadora al atacar los enlaces

^{5*} La polimerización de crecimiento en múltiples pasos implica etapas de crecimiento secuenciales usadas para la síntesis de macromoléculas monodispersas con valores de ~ 1 , donde muchas reacciones se realizan en una molécula en una dirección predefinida, por ejemplo: convergente, divergente, ortogonal o lineal.

^{6*} La policondensación por transferencia de catalizador en una polimerización análoga a la polimerización viviente a través de reacciones de condensación catalizadas.

^{7*} Los reactivos Grignard son sustancias empleadas en reacciones química organometálicas para adicionar los grupos de interés.

insaturados de los monómeros. En las reacciones por apertura de anillo, el mecanismo es en cadena si la reacción consecutiva de la apertura es por radicales o iónica, en el caso de involucrar mecanismos de reacciones de condensación entonces el mecanismo de crecimiento es generalmente en etapas. La polimerización supramolecular se da entre monómeros con grupos funcionales que se enlazan a través de fuerzas intermoleculares atractivas. Lo descrito anteriormente muestra un panorama general para ubicar los procesos de polimerización dentro de todo el mapa existente, en este trabajo nos enfocaremos en las reacciones por radicales.

En una reacción por radicales se pueden obtener polímeros con características especiales al realizar una polimerización por coordinación (estereoespecífica^{8*} o estereorregulada^{9*}) o la polimerización radicalica por desactivación reversible, aunque existen combinaciones de estas, adicionando moléculas que afecten el progreso en los eventos de la polimerización en cadena que permiten modificar la secuencia de inserción de monómero a la cadena y/o con orientaciones de los grupos laterales de las unidades de repetición, así como los tiempos específicos de reacción. La polimerización más simple en su mecanismo de reacción es la polimerización por radicales libres o también llamada polimerización radicalica convencional. Las polimerizaciones realizadas por apertura de anillo por vía radicales también pueden llevarse a cabo por cualquiera de los mecanismos cinéticos, aunque las condiciones y calidad de la cadena polimérica final dependerá de las necesidades de reacción para cada monómero o sistema de monómeros a polimerizar^{47,48}. Los materiales que se han sido sintetizado en este trabajo se han obtenido mediante polimerización por radicales libres (FRP) y mediante polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP), específicamente mediante polimerización por transferencia reversible de adición-fragmentación (polimerización RAFT).

2.1.1.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

La polimerización por radicales libres se caracteriza por la secuencia de eventos: iniciación, propagación y terminación. El evento de iniciación para una homopolimerización es:

Iniciación



^{8*} Polimerización en la cual un polímero con tacticidad es formado. IUPAC

^{9*} Polimerización en la que las unidades de repetición están orientadas en un simple arreglo secuencial. IUPAC

donde I es el agente iniciador, $L^\bullet$ es el radical iniciador o radical primario como consecuencia de la iniciación, F es el número de especies activas que se producen en la reacción de iniciación (normalmente igual a 2 para iniciadores térmicos o redox^{10*,47}), M es la molécula de monómero y k_{act} es la constante de velocidad de activación en la Ecuación 2 – 1. En la Ecuación 2 – 2 el radical primario más una molécula de monómero reaccionan con una constante de velocidad de iniciación k_i .

Propagación



donde $k_{p_{n-1}}$ o simplemente k_p es la constante de propagación promedio y n es el número total de unidades de repetición enlazadas en la cadena creciente de polímero. En este segundo evento, la cadena en crecimiento es llamada polímero vivo.

Terminación



donde k_{tc} es llamada la constante de velocidad de terminación por acoplamiento y k_{td} es la constante de terminación por desproporción, ambas para el caso de terminación bimolecular^{11*,49,50}. De acuerdo con la Ecuación 2 – 5, si la reacción es por acoplamiento el peso molecular es aproximadamente dos veces el peso molecular final alcanzado en la etapa de propagación. Si la reacción de terminación es por desproporción, lo que ocurre con menor frecuencia en polimerizaciones de componentes orgánicos con crecimiento del polímero en cadena³², el peso molecular es el obtenido en la etapa de propagación y se da por la transferencia del radical de la cadena a otro radical de

^{10*} Para iniciación redox, si bien dos radicales iniciadores pueden obtenerse como consecuencia de la reacción en la Ecuación 3 – 1, no necesariamente los dos serán especies radicales idénticas como si se obtiene comúnmente con iniciadores térmicos cuyo rompimiento de la molécula iniciadora es generalmente homolítico.

^{11*} Existen tres modelos de terminación: monomolecular, bimolecular y una mezcla. Se considera terminación monomolecular cuando todos los radicales quedan atrapados y terminación bimolecular cuando dos macro-radicales reaccionan entre ellos conduciendo así en radicales libres a la terminación por desproporción y acoplamiento.

hidrógeno. Como consecuencia de esta forma de terminación se producen dos moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada (con la presencia de un doble enlace en la última unidad repetitiva). A la cadena que ha dejado de crecer y que ha reaccionado en la etapa de terminación se le llama polímero muerto.

Para el caso donde dos monómeros A y B estén involucrados (caso de copolimerización) las posibles reacciones de iniciación son:



donde M_A y M_B son los monómeros A y B y k_{IA} y k_{IB} son las constantes de velocidad de iniciación para el monómero A y B , respectivamente. Para este suceso, el evento de propagación en una copolimerización ya no es tan simple como el de las reacciones 2 – 3a a 2 – 4, sino como sigue



donde k_{ij} son las constantes de velocidad de propagación en cada reacción. La evidente cuestión es si debe asumirse un mismo valor de k_{ij} en todas las reacciones de propagación. Cada monómero puede tener mayor o menor grado de afinidad para reaccionar consigo mismo y otra distinta al reaccionar con otro. Por tal razón, para la reacción simultánea donde dos o más monómeros intervienen en el crecimiento de la cadena copoliméricas es necesario introducir el termino de relaciones de reactividad, las cuales están definidas como

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2-13a)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2-13b)$$

Existen tres casos genéricos que se explican a continuación

- ❖ Si r_1 y r_2 son mayores a 1, los monómeros tienden a homopolimerizar.

- ❖ Si r_1 y r_2 son menores a 1, los monómeros tienden a reaccionar entre sí formando copolímero.
- ❖ Si r_1 y r_2 son iguales a 1, no hay preferencia en el orden de reacción.

Las relaciones de reactividad pueden ser dependientes de diversas variables en los procesos de polimerización, como la temperatura, presión, pH del medio, de la adición de moléculas que modifiquen algunas de los eventos en las reacciones de iniciación (Ecuación 2 – 1 y 2 – 2), del tipo de iniciación, incluyendo si hay existencia de más de una sola especie iniciadora como pueden producirse en una iniciación redox, tan sólo por mencionar algunas^{32,48}.

Para la copolimerización, la terminación puede darse como en los casos de la Ecuación 2 – 5 o 2 – 6, si ambos monómeros tienden a terminar por acoplamiento o por desproporción. La reacción de terminación puede ser una combinación de ambas ecuaciones si un monómero tiende a terminar por acoplamiento y otro por desproporción.

2.1.1.1.1 VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES.

Las ecuaciones 2 – 1 a 2 – 6 describen el mecanismo de polimerización ideal en una polimerización por radicales. Para describir matemáticamente la cinética de velocidad de homopolimerización en una reacción por lotes y para una polimerización en cadena se elige una especie que describa la velocidad de polimerización, r_p . La desaparición de monómero en las reacciones de iniciación y propagación es conocida como la velocidad de desaparición del monómero y es sinónimo con r_p . Esto puede ser expresado como sigue

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_i + r_p \quad (2 - 14)$$

donde r_i y r_p son la velocidad de iniciación (para cualquier tipo de iniciación) y de propagación, respectivamente. Nótese que el número de moléculas de monómero consumidas en la reacción de iniciación es mucho menor que aquellas que reaccionan en la etapa de propagación, para polímeros de alto peso molecular, entonces

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_p \quad (2 - 15)$$

La velocidad de polimerización es la suma de muchas reacciones de propagación, de acuerdo con la Ecuación 2 – 4, en este punto habrá de suponerse que todas las constantes de velocidad de propagación en el evento de crecimiento (ecuaciones 2 – 3a a 2 – 4) son iguales. Esto no es completamente cierto, debido a que pequeñas moléculas como dímeros y trímeros son normalmente más reactivos que los radicales que se propagan en el extremo de la cadena creciente³², no obstante, el tiempo de vida de los dímeros y trímeros es insignificante en el evento de propagación en comparación

al de las moléculas de polímero creciente con mayor número de unidades repetitivas para una polimerización por radicales libres.

$$r_p = k_p [M^*][M] \quad (2 - 16)$$

donde $[M^*]$ es la concentración de todas las cadenas en crecimiento. La Ecuación 2 – 16 no puede usarse directamente debido a que el tiempo de vida de un radical es muy corto. Usando la hipótesis del estado pseudoestacionario (HESE), entonces

$$r_{M^*} = -\frac{d[M]}{dt} = 0 \quad (2 - 17)$$

donde r_{M^*} es la velocidad de desaparición de los monómeros con radicales. Por la condición de HESE

$$r_{M^*} = \sum_{i=1}^n r_{iM^*} = 0 \quad (2 - 18)$$

para un número n de reacciones, siendo la sumatoria de los intermediarios activos igual a cero. Si el cambio de concentración tiende a cero durante el proceso en las etapas elementales de iniciación y terminación, entonces

$$r_i = r_t = k_i [M^*][M] = 2k_t [M^*]^2 \quad (2 - 19)$$

donde el número 2 es añadido debido a que generalmente se considera terminación bimolecular (es decir, los radicales se destruyen en pares)^{12*}. El término cuadrático no siempre es seguido por la cinética de polimerización por radicales libres, aunque es muy usado en la literatura y además recomendado por la IUPAC^{48,51}. Despejando $[M^*]$ de la Ecuación 2 – 19

$$[M^*] = \left(\frac{r_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2 - 20)$$

y sustituyendo en la Ecuación 2 – 16, la velocidad de homopolimerización por radicales libres puede quedar finalmente como una función del tipo de iniciación

$$r_p = k_p [M] \left(\frac{r_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2 - 21)$$

Para un sistema de copolimerización, la cinética requiere una expresión matemática distinta; en este caso, la creación de radicales estará dado por

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{21} [B^*][A] - k_{12} [A^*][B] = 0 \quad (2 - 22)$$

^{12*} El número 2 es únicamente válido para terminación por acoplamiento.

donde, se toma nuevamente la suposición HESE, reacomodando

$$\frac{[A^\bullet]}{[B^\bullet]} = \frac{k_{21}[A]}{k_{12}[B]} \quad (2 - 23)$$

y el consumo de los monómeros A y B

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11}[A^\bullet][A] + k_{21}[B^\bullet][A] \quad (2 - 24)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{11}[A^\bullet][B] + k_{21}[B^\bullet][B] \quad (2 - 25)$$

La velocidad a la cual el monómero entra en una cadena creciente es

$$-\frac{d[A]}{dt} \text{ y } -\frac{d[B]}{dt} \quad (2 - 26)$$

de tal modo, la fracción mol de A que se añade a la cadena creciente en ese instante, F_1 , es

$$F_1 = \frac{\frac{d[A]}{dt}}{\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt}} \quad (2 - 27)$$

y por lo tanto

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{d[A]}{d[B]} \quad (2 - 28)$$

definiendo las fracciones mol de los monómeros como

$$f_1 = \frac{[A]}{[A] + [B]} \text{ y } f_2 = \frac{[B]}{[A] + [B]} \quad (2 - 29)$$

entonces

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{[A]}{[B]} \quad (2 - 30)$$

dividiendo Ecuación 2 – 25 entre Ecuación 2 – 24

$$\frac{-\frac{d[A]}{dt}}{-\frac{d[B]}{dt}} = \frac{k_{11}[A^\bullet][A] + k_{21}[B^\bullet][A]}{k_{11}[A^\bullet][B] + k_{21}[B^\bullet][B]} \quad (2 - 31)$$

la Ecuación 2 – 31 se simplifica si se sustituyen las ecuaciones 2 – 28, 2 – 29, 2 – 30 junto a 2 – 13 en la ecuación 2 – 31 para dar

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{r_1 \frac{f_1}{f_2} + 1}{r_2 \frac{f_2}{f_1} + 1} \quad (2 - 32)$$

o reacomodando

$$\frac{F_1}{1 - F_1} = \frac{\frac{r_1 f_1}{1 - f_1} + 1}{r_2 \frac{1 - f_1}{f_1} + 1} \quad (2 - 33)$$

La Ecuación 2 – 33 se puede emplear tanto en reactores por lotes como en reactores semicontinuos y describe la composición del copolímero instantáneo que se va formando. Las concentraciones de monómero en una polimerización en emulsión se miden en el sitio de reacción, es decir, en las micelas que se forman mientras en sistemas en solución se miden con respecto a toda la masa en solución. Esto conduce a que las polimerizaciones en emulsión sean regularmente más rápidas que en un proceso en solución.

2.1.1.2 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR DESACTIVACIÓN REVERSIBLE.

El control de la etapa de propagación en una polimerización radicalica implica mantener el sistema de polimerización en un estado “durmiente” que pueda revertirse y activarse rápidamente, esto mecanismo de reacción lo define dentro del régimen de las polimerizaciones radicalicas por desactivación reversibles (RDRP's). Las RDRP's son un subgrupo de la polimerización por radicales que permiten controlar la arquitectura y secuenciación en la etapa de propagación en el proceso de polimerización bajo condiciones muy específicas.

Las polimerizaciones radicalicas por desactivación reversible desafían las bases conocidas en las polimerizaciones por radicales libres al otorgar un control casi total en el evento de propagación. En el núcleo de las RDRP, se encuentra una extensión al tiempo de vida de las cadenas crecientes debido a que las especies durmientes actúan a través de un mecanismo de equilibrio donde se activa y se desactiva el crecimiento de la cadena polimérica lo que le da su nombre^{52,53}.

Las RDRP's evolucionaron a partir de las FRP's y las polimerizaciones iónicas vivientes. A diferencia del tiempo máximo del radical de 1 s en una polimerización convencional antes de que el evento de terminación ocurra, en las RDRP's el tiempo de vida puede ir desde segundos a días o incluso meses, al alternar periodos cortos de actividad y largos periodos durmientes⁵². Cuatro tipos de RDRP's han sido las de mayor desarrollo: las polimerizaciones por radicales libres estables (SFRP), de las cuales un subgrupo popular son las polimerizaciones mediadas por nitróxidos (NMP) y también las mediadas por especies organometálicas (OMRP), la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) dentro de las cuales destacan las que usan activadores

regenerados por transferencia de electrón (ARGET-ATRP), las que emplean activador suplementario y un agente reductor (SARA-ATRP) y las que usan un iniciador para una regeneración continua del activador (ICAR-ATRP), la polimerización por transferencia degenerativa con alquilos de yoduros, macromonómeros, tioésteres dentro de la que destaca la polimerización radicalica por transferencia reversible de adición – fragmentación (polimerización RAFT)⁵⁴ por iniciación térmica (thermal-RAFT), por iniciación redox (redox-RAFT)⁵⁵, por transferencia de electrones foto-inducida (PET-RAFT), los mecanismos de polimerización por transferencia disociativa de electrones (DET-RAFT)⁵⁶, transferencia de un solo electrón (SET-RAFT)⁵⁷ y por mediación electroquímica (eRAFT)⁵⁸ y la polimerización por simple inserción donde los monómeros son unidos uno por uno en un soporte sólido o polímero soluble⁴² en varias reacciones en etapas.

De las opciones descritas anteriormente, la polimerización RAFT es una de las más usada por la relativa sencillez mecanística en la reacción de polimerización a comparación de las otras RDRP's. No obstante, esa sencillez es su principal debilidad debido a que al usar un agente iniciador es más probable que se presente el efecto del radical persistente^{13*} (EPR) y con esto a una terminación temprana. La polimerización ATRP al auto-iniciarse puede aletargar el EPR, aunque esto conduce normalmente a largos tiempos de reacción, por lo que con frecuencia no son los deseados para preparar masivamente copolímeros de bloque a nivel industrial.

2.1.1.2.1 POLIMERIZACIÓN RAFT.

La polimerización RAFT es una forma cercana a la polimerización viviente, por lo que con frecuencia es llamada de forma errada polimerización radicalica viviente^{14*} o polimerización radicalica controlada^{15*} junto con el resto de las RDRP's. La única polimerización por radicales que fue considerada viviente es la polimerización radicalica viviente por transferencia de un solo electrón (SET-LRP)^{59,60,61,62}, aunque fue duramente criticado por violar el principio microscópico de reversibilidad^{63,64,16*}.

El proceso de polimerización RAFT involucra la polimerización radicalica de un monómero sustituido en la presencia de un adecuado agente de transferencia de cadena (agente RAFT o CTA por sus siglas en inglés). El uso apropiado de un agente RAFT

^{13*} Se le conoce como “efecto del radical persistente” al evento que conduce a dos radicales (ya sea especies iniciadoras, radicales primarios, cadenas oligoméricas o cadenas poliméricas) a aniquilarse. Hasta la fecha de presentación de este trabajo no existe un método de polimerización por radicales (aceptado por el gremio) que no sucumba ante el EPR.

^{14*} La polimerización radicalica viviente es un término aberrante pues no existe hasta la publicación de este trabajo una sola evidencia que soporte que una polimerización radicalica pueda excluir la terminación, requerimiento indispensable para denominar a una polimerización viviente.

^{15*} El término polimerización radicalica controlada no especifica el tipo de control y es ambiguo por lo que la IUPAC recomienda evitarlo.

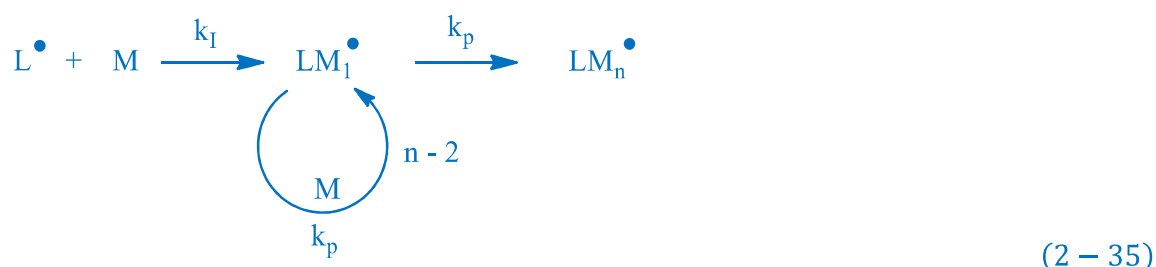
^{16*} El principio microscópico de reversibilidad se aplica a reacciones químicas de diversas etapas, donde el estado en equilibrio de las reacciones que ocurren individualmente en una dirección y en reversa son iguales.

permite la síntesis con baja dispersidad en una amplia variedad de tamaños moleculares, una elevada funcionalidad si se desea y diseñar una amplia gama de arquitecturas de cadena con el proceso, técnica o metodología apropiados^{65,66,67,68}.

La polimerización RAFT es una técnica de polimerización vanguardista y en continuo desarrollo que ha sido efectiva en procesos de polimerización en solución, en masa y en emulsión, por mencionar algunos. Esto permite aplicar lo robusto de una polimerización por radicales y la capacidad de trabajar en una amplia variedad de condiciones de acuerdo con cada tipo de proceso de polimerización.

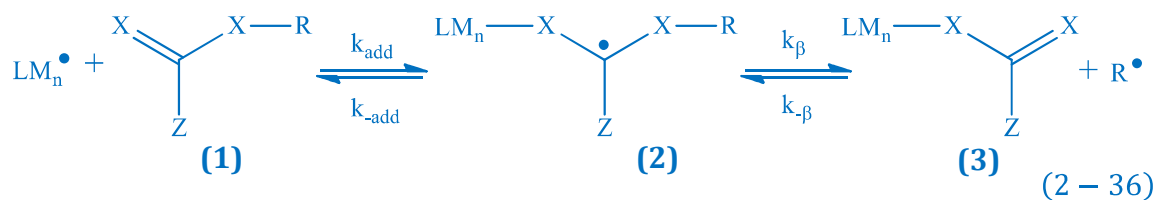
El mecanismo cinético bajo el cual la polimerización RAFT opera es el siguiente

Iniciación/Propagación inicial



donde F es nuevamente el número de radicales generados por el iniciador, $L^\bullet$ es el radical iniciador o radical primario, k_{act} es la constante de activación en la iniciación, M el monómero. En la Ecuación 2-34, k_I es la constante de iniciación, k_p es la constante de propagación en un ciclo donde ocurren n adiciones de monómero a la cadena creciente (comúnmente una oligomerización).

Transferencia de cadena



donde $LM_n^\bullet$ es la cadena creciente de polímero, la especie **(1)** es el agente RAFT (o agente de transferencia de cadena, cuya estructura puede observarse en la Fig. 2.2), **(2)** es el intermediario cuya característica principal es la de poseer una rápida fragmentación para que no ocurran reacciones secundarias tales como acoplamiento, al estado de la cadena polimérica creciente acoplada al agente RAFT se le conoce como cadena durmiente, **(3)** es el agente RAFT polimérico (es decir, el macro-agente RAFT).

Los grupos Z , R , X dependen de cada grupo dentro de los que se clasifican los agentes RAFT y juegan un rol crucial en la polimerización. El grupo $R^\bullet$ y $L^\bullet$ son radicales diferentes. El coeficiente de partición debe ser ≈ 0.5 para que pueda considerarse que el control de la polimerización se da por el agente RAFT en la polimerización^{54,48,69,70} y está dado por la expresión

$$C_{tr} = \frac{k_\beta}{k_\beta + k_{-add}} \quad (2-37)$$

con un elevado valor de k_{add} lo cual produce un valor elevado de coeficiente de transferencia de cadena, C_{tr} , permitiendo que los monómeros sean polimerizados a través del mecanismo RAFT. El valor de k_{add} es determinado principalmente por X y Z mientras el coeficiente de partición depende de la capacidad de dejar los grupos de $R^\bullet$.

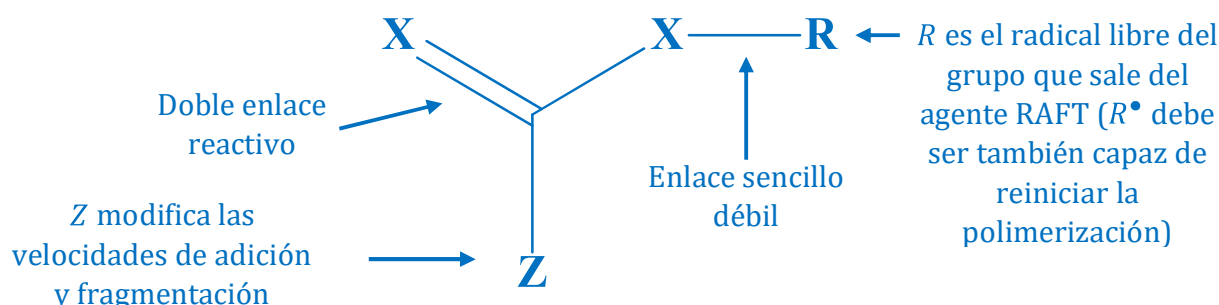
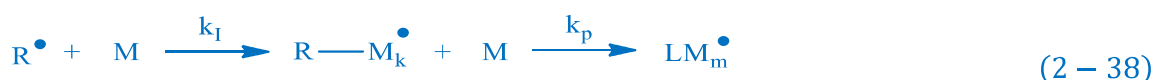
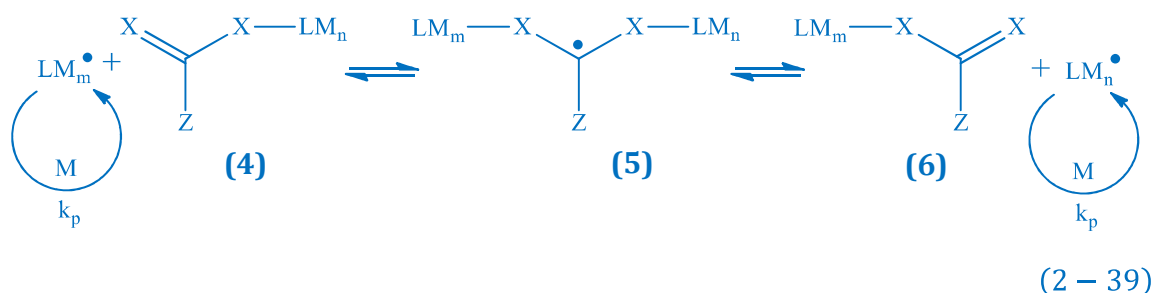


Figura 2.2. Estructura de un agente RAFT genérico de la familia de los tiocarbanotioles^{17*}.

Reiniciación



Equilibrio de la cadena



donde las especies (4) y (5) son el macro-agente RAFT y (5) es un intermediario que debe cumplir con las mismas características que la especie (2) y (6) es también el

^{17*} Existen una amplia variedad de estructuras de agentes RAFT de acuerdo con la tercera y última actualización hasta la publicación de este trabajo por parte del grupo australiano CSIRO (desarrolladores originales de la polimerización RAFT), no obstante, debido a la gran probabilidad de ocurrencia de reacciones secundarias durante la etapa de equilibrio de desactivación/activación, la familia de los tiocarbanotioles ha sido la más ampliamente usada; descrita más adelante en la Sección 2.1.1.2.1.1.

macro-agente RAFT polimérico^{48,71}. Las especies $LM_m^\bullet$ y $LM_n^\bullet$ son las cadenas crecientes de peso molecular m y n .

Los intermediarios **(2)** y **(4)** además pueden presentar reacciones laterales como se muestra a continuación

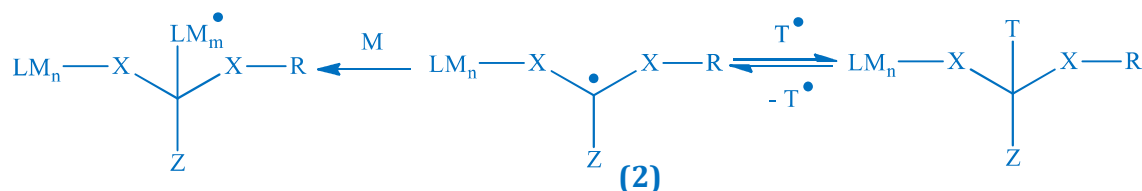


Figura 2.3. Posibles reacciones secundarias en una polimerización RAFT.

donde $T^\bullet$ podrían ser la especie **(2)** y **(4)**, $R^\bullet$, un iniciador radical derivado, una propagación del radical u oxígeno, como puede ser presente en muestras pobremente desgasificadas o la propagación en sí.

El radical $R^\bullet$ debe reiniciar eficientemente la polimerización. Esto requiere que $k_i > k_p$ y también deseable que $k_i > k_\beta$. El valor de C_{-tr} debe ser pequeño⁴⁸.

Terminación



la terminación puede ocurrir como en la expresión 2 – 5 y/o 2 – 6 dependiendo de si es una homopolimerización donde puede elegir una de las dos posibilidades o de si ocurre una copolimerización donde la terminación podría darse por una combinación como ya se ha explicado⁵⁴.

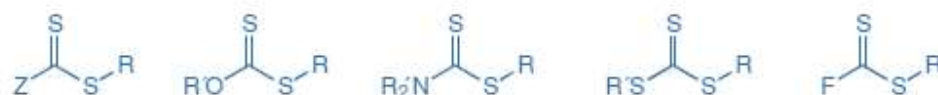
De forma análoga a la polimerización por radicales libres, un iniciador ataca los enlaces para producir un radical. La dispersidad molecular depende del proceso de polimerización empleado (masa, solución, emulsión, etcétera), las propiedades del agente RAFT inicial, el agente RAFT polimérico (que se muestra en la Ecuación 2 – 36) y las condiciones de reacción necesarias para ser elegido tal que **(1)** es rápidamente consumido durante las etapas iniciales de la polimerización⁴⁸.

La reacción de equilibrio de cadena es una reacción de transferencia de cadena. La idea de realizar una polimerización RAFT es que todas las cadenas sean iniciadas al comienzo de la reacción y continúen su crecimiento durante todo el curso de la reacción. Los radicales no se forman ni se destruyen en este paso. En principio, si el agente RAFT se comporta como un agente de transferencia ideal, la reacción cinética debería ser similar a aquellas polimerizaciones por radicales convencional. Hasta la fecha de este trabajo no hay una ecuación cinética que describa globalmente la polimerización RAFT.

2.1.1.2.1.1 TIPOS DE AGENTES RAFT.

Los agentes RAFT pueden ser clasificados de acuerdo con sus grupos *R* y *Z* como siguen:

Grupo:	Z	R
❖ Ditioésteres	$\begin{Bmatrix} Ph \\ CH_3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} CH_2Ph \\ CH_2CN \end{Bmatrix}$
❖ Tritiocarbonatos	$\{SCH_3\}$	$C(CH_3)_2CN$
❖ Xantatos/Ditiocarbonatos	$\{OEt\}$	$C(CH_3)_2Ph$
❖ Ditiocarbamatos/agentesRAFT switch	$\{NEt_2\}$	$\begin{Bmatrix} C(CH_3)(CN)CH_2CH_2COOH \\ C(CH_3)(CN)CH_2CH_2CH_2OH \end{Bmatrix}$
❖ Otros agentes RAFT		



Ditioéster Xantato Ditiocarbonato Tritiocarboato F-Ditioéster

Figura 2.4. Estructuras de agentes RAFT tiocarboniltios.

Existen cinco tipos de clases de agentes RAFT tiocarboniltio cuya clasificación depende de la naturaleza de los grupos *Z*: (1)ditioésteres (*Z* = aril o alquil), (2) tritiocarbonatos (*Z* = sulfuro sustituido), (3) ditiocarbonatos (xantatos) (*Z* = oxígeno sustituido), y (4) ditiocarbamatos (*Z* = nitrógeno sustituido)^{72,73,74}.

La gamma de agentes RAFT tiocarboniltios ($ZC(=S)SR$) está en continua expansión y el grupo descubridor original de la polimerización RAFT, el CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, por sus siglas en inglés) publica con frecuencia los nuevos agentes RAFT reportados en la literatura. Para elegir un agente RAFT para una polimerización particular varios artículos de revisión muestran un catálogo de agentes RAFT con afinidades^{18*} particulares a un solo o conjunto de monómeros^{68,69}. La efectividad de los agentes RAFT depende del monómero siendo polimerizado y determinado por las propiedades del radical saliente, el grupo *R*, y el grupo *Z* el cual puede ser elegido para activar o desactivar el doble

^{18*} La afinidad de un agente RAFT hacia uno o varios monómeros también puede ser intuida a partir de la afinidad estructural de los grupos *Z* y *R* del agente RAFT y los grupos laterales de los monómeros. Lo anterior como punto de partida para el diseño de agentes RAFT.

enlace del tiocarbonilto del agente RAFT y modifica la estabilidad de los radicales intermediarios (2) y (4). Para polimerizaciones RAFT efectivas:

- ❖ Los agentes RAFT iniciales (1) y el agente polimérico RAFT (3) debe tener un doble enlace reactivo $C = S$ (alto valor de k_{add}).
- ❖ Los radicales intermediarios (2) y (4) deben fragmentarse rápidamente (elevado k_{β} , débil enlace $S - R$ en intermediario) y no dan reacciones secundarias.
- ❖ El intermediario (2) debe partirse en favor de productos ($k_{\beta} \geq k_{-add}$).
- ❖ El radical expedido ($R^{\bullet}$) debe ser eficiente para reiniciar la polimerización ($k_i > k_p$)⁶⁹.

En algunas ocasiones, la obtención de dispersidades superiores a 1.4 indican una inapropiada elección del agente RAFT para el monómero o las condiciones de reacción. Existen tablas donde es posible encontrar por orden de disminución del grupo saliente homolítico, su capacidad de dejar al agente, es decir, el grupo R .⁴⁸

Ditioéster.

Las polimerizaciones RAFT que usan agentes RAFT ditioésteres. Teriari ditiobenzoatos son actualmente los agentes RAFT más populares para sintetizar polímeros basados en monómeros 1,1-disustituídos (llamados, metacrilatos (por ejemplo, MMA) o metacrilamidas (por ejemplo, HPMAM). Los correspondientes tritiocarbonatos y aromáticos son formas más activas de ditiocarbamatos conmutables son menos activos pero adecuados para el control de la polimerización de estos monómeros. Los ditioésteres aromáticos son más sensibles al ataque nucleofílico y más propensos a la hidrólisis, por ejemplo, cuando son empleados en medios acuosos. Estos son más reactivos y las reacciones de grupos extremos transformación/remoción por reacciones de polimerización RAFT^{68,75}.

Tritiocarbonatos.

Las polimerizaciones RAFT usando agentes RAFT tritiocarbonatos pueden ser divididos en dos clases. Los tritiocarbonatos simétricos que tienen dos buenos grupos homolíticos salientes y lo tritiocarbonatos no simétricos que tiene un buen grupo homolítico saliente tal como alquiles primarios o arilo. La Z - conexión bis-tritiocarbonatos también tienen dos buenos grupos homolíticos salientes^{69,76}.

Con tritiocarbonatos simétricos se tienen dos buenos grupos homolíticos salientes, el grupo tritiocarbonato usualmente permanece en el centro de la estructura del polímero. Sin embargo, el producto más importante para el tritiocarbonato simétrico en la polimerización de MMA ha sido el agente mono-macro-RAFT. Esta salida es atribuida a una mejor capacidad de salida sustancial del grupo saliente de la propagación del radical MMA, el análogo monomérico.

Xantatos (Ditiocarbonatos).

Los agentes RAFT xantatos son los más populares para controlar la polimerización de ésteres vinílicos y amidas vinílicas por su elevada estabilidad en el equilibrio de cadena y la robustez encontrada en diferentes procesos de polimerización.

Ditiocarbamatos y agentes RAFT ‘conmutables’.

Estos son ampliamente usados con buenos resultados en la polimerización del VAc y el VC. Otros detalles de polimerizaciones RAFT usando agentes RAFT ‘switchable’ se encuentran relacionados a que estos pueden ser intercambiados para ofrecer buen control tanto para polimerizaciones MAMs y LAMS y una ruta para obtener copolímeros de bloque empleando ambos monómeros⁷⁷.

Otros agentes RAFT.

Otros agentes RAFT, entiéndase donde Z = sulfonil, fosfonato o fosfina, donde Z es un fuerte atractor de electros grupo alquil o fenilsulfonil son propensos a reacciones directas bajo con monómeros (met)acrilato bajo condiciones de polimerización con consumo del grupo iocarboniltio y en última instancia poco control sobre la polimerización^{69,78}.

2.2 PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.

En el proceso de polimerización en solución el monómero es diluido en un solvente inerte y presenta ventajas sobre otros procesos de polimerización debido a que transfieren eficientemente el calor y el incremento de la viscosidad puede ser manipulable. Todos los procesos de polimerización en solución son inicialmente un sistema homogéneo y los componentes suelen ser: monómero, diluyente (o solvente que debe cumplir con el estricto requisito de ser inerte durante la reacción), polímero y en ocasiones iniciador. Si todos los componentes se mantienen solubles a lo largo de la reacción se esto se considera como un primer caso. Cuando el polímero es insoluble puede conducir a dos casos que en realidad se consideran otros dos procesos de polimerización distintos, la polimerización con precipitación o la polimerización en la interfase. Por último, en el caso donde el iniciador es insoluble en el sistema la reacción se hace normalmente al fijar una cama mientras el polímero y el monómero permanecen en solución, aunque este caso no se expondrá aquí³².

2.2.1 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN CON TODOS LOS COMPONENTES SOLUBLES.

En el caso donde todos los componentes son solubles el proceso de polimerización en solución es el más sencillo de controlar algunas variables. Por esto, es el más ampliamente usado en los laboratorios para la preparación de materiales novedosos. Una de las dificultades implicadas en el uso de este proceso es la recuperación del polímero que requiere con frecuencia la adición de un no solvente

para precipitar el polímero y remover el monómero sin reaccionar del sistema. A escala industrial el manejo de enormes cantidades de solvente generalmente es evitado por sus implicaciones económicas, ecológicas y de seguridad. Esto puede equilibrarse si la destilación fraccionada permite purificar nuevamente el solvente⁷⁹.

2.3 PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

El proceso de polimerización en emulsión es la síntesis de macromoléculas que emplea un sistema emulsificado *ab initio*. El proceso permite emplear variadas rutas químicas (reacciones de condensación, por radicales, por iones, etcétera). Dos modelos describen la totalidad de los procesos de polimerización por radicales libres, el modelo micelar y el modelo HUFT⁸⁰. El mecanismo de polimerización en emulsión asume que las partículas de látex son formadas por la polimerización de las gotas de monómero emulsificado al inicio. El uso de emulsificador por arriba de su concentración micelar crítica en el proceso se emplea con frecuencia, aunque no siempre es esencial⁸¹.

2.3.1 FENOMENOLOGÍA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

La fenomenología del proceso implica la descripción del proceso de emulsificación (razón por la que lleva su nombre) al inicio de la reacción. La descripción de la polimerización en emulsión está basada originalmente en el mecanismo de Harkins para monómeros hidrocarbonados que son miscibles en sus propios polímeros con solubilidades bajas en el medio continuo y pueden ser solubilizados en cantidades elevadas en el interior de las micelas de tensoactivos iónicos. Los modelos se basan en datos experimentales de la homopolimerización de estireno, por ser más manejables y menos tóxicos en comparación a otros monómeros comunes. Por esto, estos modelos necesitaron modificaciones para que pudieran ser extendidos a monómeros más polares (como el MMA o el acetato de vinilo) con solubilidades significativamente elevadas en agua o sólo una miscibilidad limitada con sus polímeros (v. g., acrilonitrilo y cloruro de vinilo) que producen polímeros con un grado significativo de cristalinidad (v. g., cloruro de vinilideno y tetrafluoroetileno)⁸².

Hasta un 3 % de la solubilidad de los monómeros en el agua puede manejarse por emulsificadores convencionales, en caso contrario es necesario modificar el medio continuo añadiendo solventes para reducir la solubilización del monómero. Las partículas de látex son formadas a través de un mecanismo nombrado nucleación homogénea. La formación de partículas inicia con una polimerización en fase acuosa y dentro de la micela de tensoactivo por la inserción del radical, entonces precipita o miceliza para formar una partícula de látex dentro de la cual el monómero se difunde desde las gotas de emulsión para mantener el equilibrio hinchado o para separar la fase de monómero persistente⁸⁰. En monómeros como el estireno, Harkins argumenta que la nucleación micelar es dominante porque más partículas de látex son producidas en la presencia de micelas emulsificadas que en su ausencia.

2.3.1.1 DESCRIBIENDO LOS EVENTOS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

El proceso de entrada inicia con un radical que surge desde un iniciador para dar un macro-radical dentro de una partícula de látex (para el caso de la emulsión sembrada “*el aspecto térmico*” de entrada es considerado por separado). En este punto, este proceso es considerado en aislamiento: otro posible último destino de un radical iniciador de origen, a saber, es formar una nueva partícula. El mecanismo fundamental de la iniciación en la polimerización en emulsión se muestra en la selección de la Figura 2.5 para el caso donde el iniciador contiene un ion persulfato.

Formación de la partícula.

Los eventos cinéticos pueden ocurrir simultáneamente (y entonces usualmente competir). Los eventos son los siguientes:

- La iniciación implica los eventos de descomposición del iniciador y la propagación del fragmento del iniciador en la fase acuosa. En la siguiente se asume que las especies que inician son una entidad cargada, por ejemplo, como el $SO_4^{\bullet-}$. Esto debe ser considerado debido a que algunos de los pasos abajo pueden ser cualitativamente diferentes para especies neutrales como el $OH^{\bullet}$ que surgen con algunos sistemas de iniciación redox (v.g., con peróxidos). Desafortunadamente, el modo de iniciación redox está lejos de ser entendido por esto se debe ser prudente y especulativo porque estos mecanismos pueden ser suplantados por resultados de experimentos rigurosos^{80,83}.
- La propagación y la terminación (siempre que no se produzca la formación de partículas) entre todas las especies se da en la fase acuosa⁸⁰.
- La propagación es baja en la fase acuosa en la que se termina alcanzando un grado de polimerización z e incrementa con apoyo del tensoactivo. Estas especies pueden tener tres destinos:
 - Entrar a una partícula preexistente irreversiblemente para iniciar la propagación como macro-radical o para terminar una cadena creciente que estuvo preparándose dentro de la partícula.
 - Promover la propagación y alcanzar un grado de polimerización j manteniéndose insoluble.
 - Existiendo una estructura micelar, especies de grado de polimerización z o superior pueden terminar dentro⁸⁰.

La Fig. 2.5 describe las posibles rutas de formación de partículas comúnmente simplificada en el esquema de 3 intervalos en el que el intervalo I es el estado de nucleación donde las micelas están presentes y el número de partículas se incrementa, en el intervalo II la concentración de monómero es constante en las partículas y en el intervalo III cuando la mayoría del monómero desaparece⁸⁴.

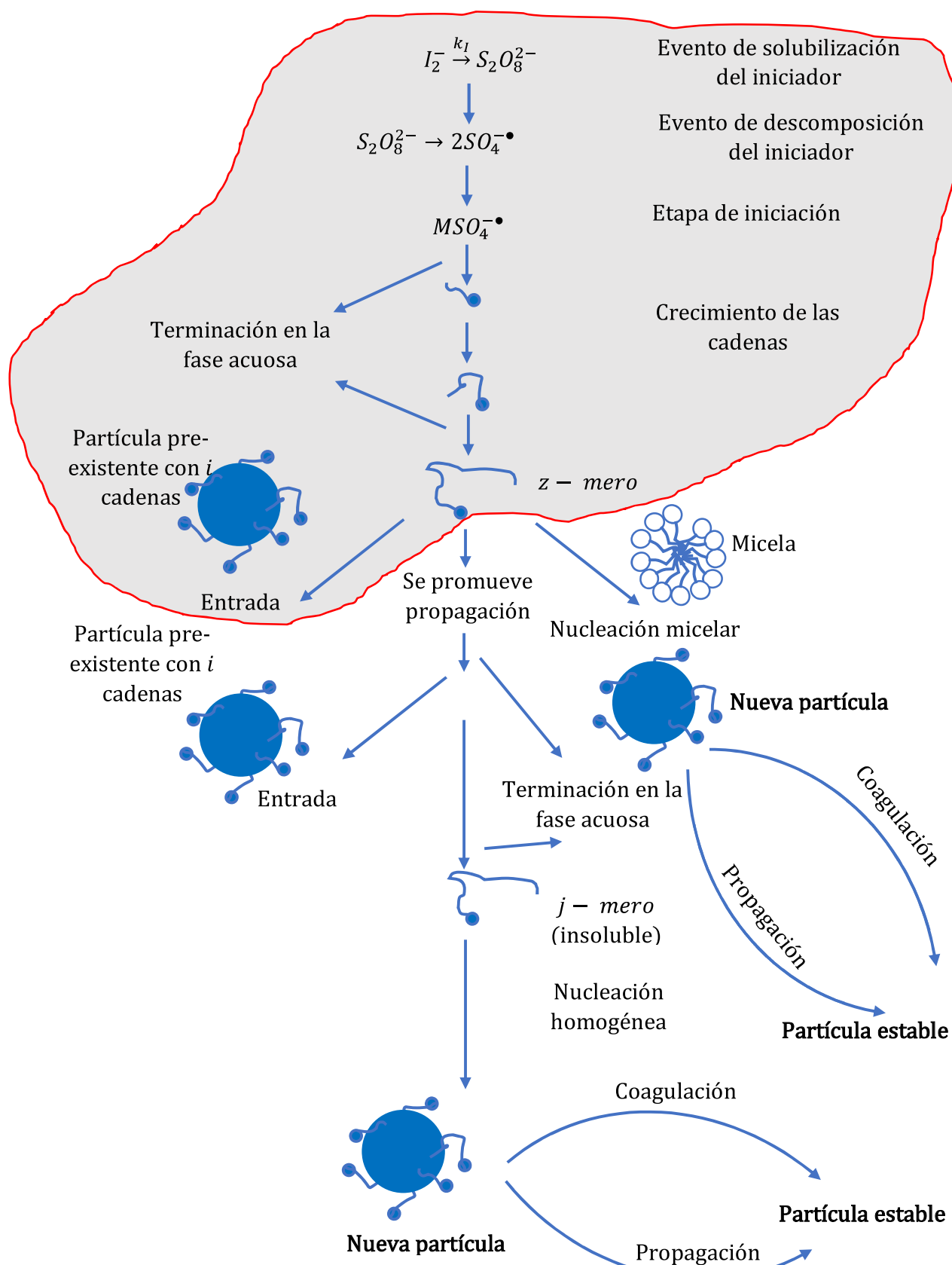


Figura 2.5. Eventos involucrados en la formación de partículas⁸⁰.

Fitch y colaboradores sugirieron valores más altos de j ($j = 53$ inferido para MMA); sin embargo, el elevado valor puede no ser alcanzado porque algunos parámetros cinéticos no están disponibles en tiempo real de los experimentos⁸⁵. El tiempo de vida media de un tensoactivo en una micela es muy corta, típicamente del orden de microsegundos. Entonces, un $z - mero$ puede entrar a la micela o las especies tensoactivas migrar a un $z - mero$ para formar una micela; estos eventos son efímeros en la escala de tiempo por lo que no son determinantes en la velocidad. Las especies con grado de polimerización z son elevadas en peso molecular y no entran a una partícula preexistente o bajo nucleación micelar si el sistema está arriba de la concentración micelar crítica. Sin embargo, las especies con grado de polimerización menor que z podrían presentar un comportamiento hidrofílico y evitar ir a una micela o entrar a una partícula preexistente⁸⁶.

Una vez que las micelas han desaparecido (o si la cantidad de tensoactivo añadido es tan bajo como para no haber micelas presentes en el intervalo I) la formación de una partícula por “precipitación” de un $j - mero$ comienza a ser importante. Cuando se alcanza el grado de polimerización, j , para presentar “insolubilidad” la entidad se considera como una precursora de partícula. Tanto precursores de partículas y micelas que contienen radicales concentran el centro monómero y la propagación en estos sitios de reacción ocurre rápidamente. Durante este proceso, el centro radical es protegido de la terminación en la fase por la relativa estabilidad coloidal de estas entidades. Tal protección no es completa y la coagulación de muy pequeñas partículas es probable. Como las partículas crezcan su doble capa eléctrica es menos curvada y entonces se completa la estabilidad coloidal⁸⁰.

Terminación.

En una polimerización en emulsión, una partícula es “quemada” (es decir, dejará de iniciar la formación de nuevas cadenas de polímero) con una fracción en peso de polímero, w_p , de típicamente 0.3 – 0.4. Sobre el rango de fracción de polímero aplicable a una polimerización en emulsión ($0.3 \leq w_p \leq 1$), la terminación es siempre difusión controlada. Esto implica que en general, el coeficiente de velocidad para terminación dependerá del grado de polimerización de las dos cadenas que terminen (para el caso de terminación por acoplamiento). Esta dependencia de la terminación con la longitud de cadena tiene un mayor efecto cinético. Esto significa que, en general, se puede describir con una simple ecuación como

$$r_t = k_t[L^\bullet] \quad (2 - 41)$$

donde $[L^\bullet]$ es la población de radicales, porque el coeficiente de velocidad de terminación debe ser proporcional a la distribución de longitudes de cadenas crecientes; esta distribución debe ser dependiente de la concentración de radicales y

por lo tanto de la concentración de iniciador. Así, la k_t es esta relación para una cadena de longitud promedio, $\langle k_t \rangle$, que depende de la concentración de iniciador⁸⁰.

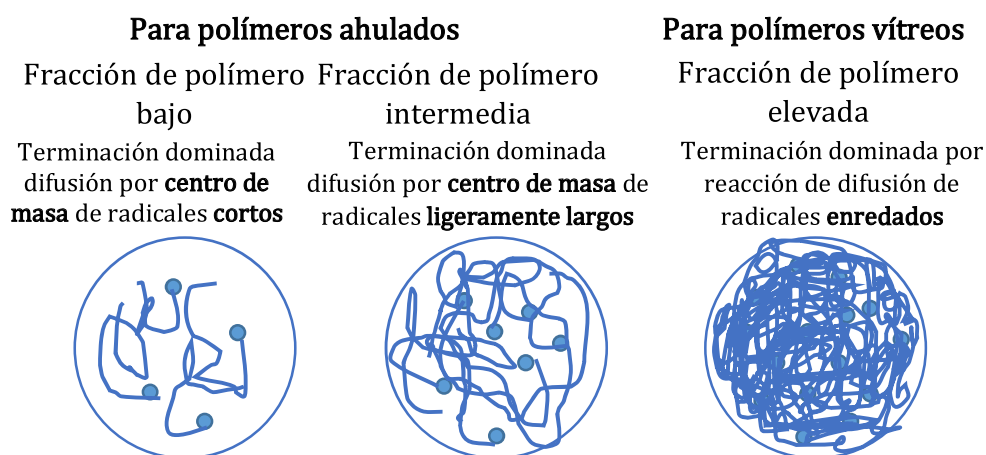


Figura 2.6. Eventos dominantes en la terminación para polimerización en emulsión.

En la Figura 2.6 se ilustran los eventos involucrados de la terminación. En una polimerización en emulsión para un sistema ahulado los eventos de terminación dominantes son entre cadenas relativamente cortas (las cuales pueden terminarse por transferencia de cadena y/o el contacto con radicales del iniciador) y largos enredamientos de cadena. Si el sistema polimérico tiene una temperatura de transición vítrea, T_g , superior a las establecidas en la polimerización, los movimientos de los radicales de cualquier grado de polimerización por centro de difusión de masa son muy bajos y entonces el modo dominante de movimiento del extremo radical es por difusión reactiva: el extremo de la cadena se mueve por propagación⁸⁰.

2.3.1.2 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN SEMBRADA.

Grancio y Williams propusieron la teoría para el crecimiento de partículas núcleo – coraza en una polimerización en emulsión sembrada de estireno sobre semillas de estireno⁸⁷. Los tratamientos teóricos sobre la polimerización en emulsión del estireno asumían que las partículas homogéneas eran hinchadas con monómero por lo que no había un gradiente de concentración desde el centro de la partícula hasta la superficie, porque el poliestireno es soluble en el estireno en todas proporciones. Williams postuló que una partícula núcleo – coraza era desarrollada en sistemas inherentemente incompatibles que se formaba en sistemas compatibles de monómero/polímero en polimerizaciones en emulsión. Todo soportado por evidencia experimental proponiendo tres argumentos principales para explicar estas observaciones:

Resultados cinéticos: La velocidad de polimerización del estireno iniciado por persulfato de potasio en semillas de poliestireno monodisperso fue constante de 0% a

60% de conversión mientras la concentración de monómero en las partículas decrecía significativamente. La velocidad de polimerización permanece constante al mismo tiempo que la concentración total del monómero se reducía a la mitad. Así mismo, la concentración de monómero en el sitio de la polimerización también se mantenía constante. De acuerdo con la teoría de Smith-Ewart, la velocidad de polimerización por partícula está expresada como:

$$R_{pp} = k_p \bar{n} [M]_p \quad (2 - 42)$$

donde k_p es el coeficiente de velocidad de propagación, $[M]_p$ es la concentración del monómero dentro de las partículas y $\bar{n}$ es el número promedio de radicales libres por partícula. En este caso, la velocidad de polimerización por partícula es constante siempre que $[M]_p$ sea constante. La evidencia sobre que $\bar{n}$ es constante y es igual a 0.5 para conversiones superiores al 60% fue demostrado con perturbaciones del iniciador. La concentración del iniciador de una corrida en progreso fue seguida, y la observación confirmó la invariabilidad en la velocidad de polimerización para $\bar{n} = 0.5$, es decir, se mantenía constante. Este argumento soportaba su hipótesis acerca de que la polimerización sucedía en una coraza rica en monómero de relativa concentración constante de monómero.

Estudio de la morfología de partícula: El monómero agregado durante una segunda etapa de la polimerización en emulsión sembrada fue llevada a cabo con una cantidad menor de butadieno. La morfología de la partícula fue observada por microscopía electrónica de transmisión después del seccionamiento de partículas por ultramicrotomo^{19*} y teñido con tetraóxido de osmio. La adición del monómero de butadieno en la segunda fase resultaba en la formación de partículas con anillo oscuro alrededor de la periferia mostrando una fina sección de la partícula de poliestireno. La adición del butadieno en la primera etapa (es decir, el látex siembra) resultaba en la formación de partículas con un núcleo oscuro (contenido de butadieno) y alrededor una coraza más clara (poliestireno).

Criterio termodinámico: En una partícula de látex hinchada con monómero, sólo las moléculas de polímero localizadas lo suficientemente lejos de la superficie de la partícula pueden favorecer las configuraciones de enrollado aleatorio, debido a las restricciones impuestas por la interfase partícula/agua. Las moléculas de polímero cercanas a la periferia son “comprimidas” contra la interfase partícula/agua, la cual resulta en una inusual conformación de bajo grado de libertad, que corresponde a un bajo nivel de entropía. Este gradiente de concentración en el polímero desde la superficie de la partícula hasta el centro se debe al balance por un gradiente de

^{19*} Equipo para realizar cortes o pulidos ultra finos empleando cuchillas, normalmente a bajas temperaturas para no inducir efectos de corte.

concentración del monómero, por lo tanto, crea una coraza rica en monómero con un entorno más favorable entrópicamente^{88,89,90,91,92,93}.

La formulación de polímeros multicomponente, estructuras de partículas no homogéneas con características diferentes a los copolímeros aleatorios o mezclas poliméricas crean una variedad y versatilidad de materiales más amplia. En la polimerización en dos o más etapas es posible realizar un control sobre la morfología de las partículas creadas por series consecutivas de polimerizaciones en emulsión de diferentes tipos de monómeros donde el segundo reacciona en presencia de partículas de látex llamadas semillas. Dependiendo de las variables en el proceso de polimerización pueden producirse látexes que pueden exhibir una amplia variedad de morfologías de partículas como las de tipo núcleo – coraza, semi – esféricas, o partículas con fragmentos incrustados, por mencionar algunos⁸⁴.

2.3.2 CINÉTICA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

La teoría más importante desarrollada para la polimerización en emulsión es la de Smith – Ewart para predecir la velocidad de reacción y su dependencia con las concentraciones de los principales componentes del sistema. La velocidad de polimerización en emulsión es considerada igual a la velocidad de polimerización total de las micelas de tensoactivo nucleadas, la cuales son convertidas en partículas de polímero, esto hace a la polimerización en emulsión por radicales libres especial. La teoría se basa en la suposición de que no ocurre polimerización en la fase acuosa o en las gotas de monómero. La velocidad de polimerización puede entonces ser igual a la velocidad en cada partícula de polímero, multiplicada por el número de partículas como sigue

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]_p \bar{n} \frac{N}{N_A} \quad (2 - 43)$$

donde N es el número total de partículas, N_A es el número de Avogadro⁸³. Desafortunadamente, esa ecuación requiere conocer: a) el número de partículas nucleadas y (b) el número promedio de radicales en cada partícula; ambos parámetros están complejamente relacionados con las concentraciones de los diferentes componentes del sistema y suelen ser dependientes del tiempo de reacción.

2.3.3 TÉCNICAS EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Una técnica de polimerización consiste en una o más metodologías que describen la manera o forma de producir cambios significativamente distintos en los eventos cinéticos y en las características finales del material polimérico. Por ejemplo, los productos de una misma composición global que sean sintetizados en un reactor operando en proceso semicontinuo con la misma cantidad de iniciador, tensoactivo y amortiguador podría tener distintas características cinéticas así como en el producto

final si la polimerización se realiza adicionando el iniciador al inicio (técnica de polimerización en emulsión en heterofase^{20*}) o si se adiciona secuencialmente o continuamente manteniendo la relación con el flujo global de monómero (acorde a la técnica de polimerización con gradiente de alimentación^{21*,23}) a lo largo del tiempo de reacción para una polimerización por radicales libres.

2.3.4 METODOLOGÍAS EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Las metodologías son los procedimientos aplicados en técnicas y/o en un proceso de polimerización. Por ejemplo, la metodología para desarrollar copolímeros con gradiente de composición por el mecanismo de reacción por radicales libres, consiste en variar de manera secuencial la composición del alimento manteniendo la misma relación de tensoactivo, iniciador y amortiguador de pH con respecto a la masa total de monómero en un reactor que opera en proceso semicontinuo. La metodología ha sido empleada en forma básica a nivel industrial para orientar la composición en copolimerizaciones.

La polimerización en emulsión semicontinua con gradiente de alimentación es una metodología usada para la síntesis de copolímeros con gradiente de composición, tanto en la polimerización por radicales libres como en la polimerización radicalica por desactivación reversible. Si la reacción por radicales libres es sometida a la alimentación mediante esta metodología, el producto es una mezcla heterogénea de cadenas de copolímeros con diferentes composiciones, mientras en una polimerización radicalica por desactivación reversible (bajo las condiciones apropiadas) se logra un gradiente de composición a lo largo de la cadena polimérica y por consecuencia se obtiene una mezcla homogénea de cadenas con el mismo gradiente de composición²³.

La polimerización por “muchas adiciones” es una metodología usada para la síntesis de copolímeros con gradiente de composición usando la polimerización RAFT donde se adiciona instantáneamente una cantidad x de monómero junto a todo el iniciador y tensoactivo, se espera hasta alcanzar una conversión de 90 – 95 % y justo a ese tiempo se adiciona inmediatamente una segunda inyección de monómero hasta obtener la conversión antes mencionada y así sucesivamente de acuerdo al número de adiciones que sea requerido o soportados por el sistema de reacción²⁰.

2.3.5 POLIMERIZACIÓN RAFT EN EMULSIÓN.

La polimerización RAFT en emulsión ofrece muchas ventajas en términos de proceso y control, así como beneficios ambientales en la manufactura y en aplicación.

^{20*} La técnica de polimerización en emulsión en heterofase está basada en la adición al comienzo de iniciador, tensoactivo y buffer a un sistema en emulsión con la alimentación continua de monómero al sistema.

^{21*} La técnica de alimentación con gradiente de alimentación es la adición secuencial del iniciador, tensoactivo y buffer manteniendo su relación con el flujo global de monómero que ingresa al sistema.

La polimerización RAFT en sistemas dispersos como el proceso en emulsión ha tenido problemas como la pérdida de control en la dispersidad de tamaños moleculares, la formación de coágulos y la separación de fases. A la polimerización RAFT en emulsión le son añadidos eventos físicos adicionales que dependen del macroagente RAFT que se forma.

En la polimerización RAFT en emulsión los experimentos frecuentemente exhiben uno o más de los siguientes problemas:

- ❖ Pobre estabilidad coloidal (separación de fases o coagulación).
- ❖ Pobre control de M_n , el peso molecular promedio.
- ❖ Pobre control de la dispersidad.

Adicionalmente, su velocidad de polimerización tiende a ir más lenta comparada a otros procesos de polimerización como en masa o solución^{94,95}. Una de las cuestiones trascendentales en una polimerización RAFT en emulsión es si el agente RAFT debe ser soluble en medios acuosos u oleosos. Si el agente RAFT usado es bastante soluble en medios acuosos la transferencia de cadena es considerable y podría ocurrir en la fase acuosa, entonces tomaría bastante tiempo a algunas especies z –méricas (radicales oligómeros que son capaces de entrar a la partícula) ser formadas. En tal situación, el agente RAFT sería un inhibidor efectivo. Si el agente RAFT es altamente soluble en agua se facilitaría el transporte. Cuando el agente RAFT es poco hidrofóbico, un diferente conjunto de problemas es creado, una vez que el agente RAFT insoluble en el agua sea disuelto en el monómero y entonces añadido a la fase acuosa, las barreras cinéticas y termodinámicas al transporte del agente RAFT en las partículas pueden ser bastante grandes^{96,97}.

En la polimerización RAFT en emulsión la polimerización en las gotas es usualmente despreciable (con pocas excepciones para el neopreno). Si la nucleación de la gota se presentara afuera de la gota en una polimerización RAFT en emulsión las especies oligoméricas formadas en la reacción de equivalente conteniendo RAFT podrían ser mucho más pequeñas y no formarían una partícula dura sino que se mantendrían como gotas de monómero por lo que se evaporarían u ocasionarían una coagulación instantánea⁹⁷. Si el agente RAFT se encuentra dentro de un tensoactivo podría mejorar la solubilidad del agua para transportar los radicales a través de la fase acuosa hacia dentro de las gotas a las partículas, pero la actividad de su superficie mantendría fuera la química de la fase acuosa. Así, la inhibición se vería para agentes RAFT solubles en la fase acuosa. Aun así, la partición del agente RAFT entre gotas y partículas puede conducir a un pobre control de M_n .^{20,96,97} En polimerizaciones en miniemulsión algunos trabajos reportan incompatibilidad inherente entre los tensoactivos aniónicos y los agentes RAFT^{98,99,100}.

2.3.6 INICIADORES.

La fuente de los radicales necesaria para la polimerización en emulsión por radicales se obtiene a partir tres principales fuentes, por termólisis, redox o fotólisis:

Iniciadores térmicos

La descomposición térmica del iniciador o iniciación por termólisis sigue la siguiente expresión para rompimiento homolítico



donde la formación de radicales $L^{\bullet}$, normalmente 2 a partir de iniciadores que sufren disociaciones homolíticas, procede a una velocidad mucho menor que la reacción con el monómero. Así, el primer paso de la iniciación es determinar y controlar r_i la cual está dada por

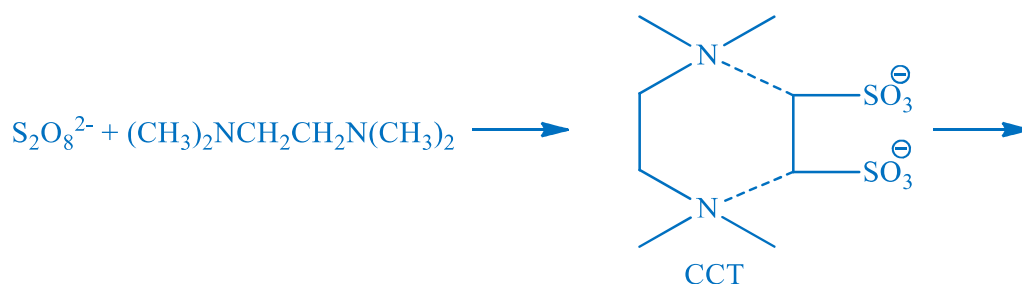
$$r_i = f \frac{d[L^{\bullet}]}{dt} = 2fk_i[I] \quad (2-45)$$

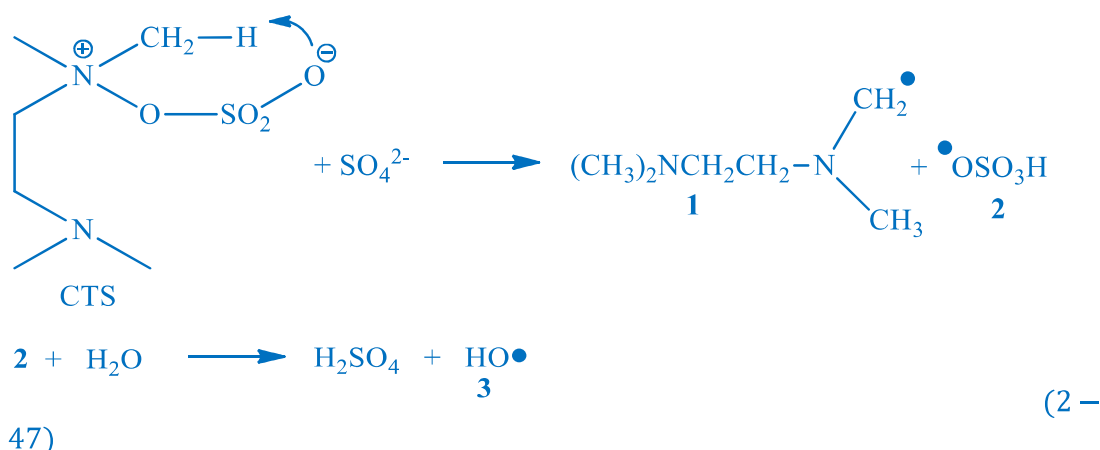
donde f es la eficiencia del iniciador, es la fracción de radicales $L^{\bullet}$ los cuales tienen éxito en la iniciación de polimerización, k_i es la constante de velocidad para la disociación del iniciador y el factor 2 es porque dos radicales son formados de cada molécula de iniciador. Típicamente la eficiencia del iniciador está entre 0.3 – 0.8.

$$r_p = k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M][I]^{\frac{1}{2}} \quad (2-46)$$

Iniciadores redox

En una iniciación por oxidación, la expresión para r_i necesita ser derivada para cada sistema de iniciación redox específico. Por ejemplo, para el ion persulfato y la tetrametiletildiamina el mecanismo de reacción sigue los siguientes pasos





Los radicales **1**, **2** y **3** pueden iniciar una polimerización vinílica en presencia de monómeros y su ausencia podría inducir la formación de otros radicales^{47,101}. Por lo tanto, la velocidad de iniciación sería

$$r_i = f k_r [\text{TMEDA}] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (2 - 48)$$

donde f es la eficiencia del iniciador, k_r la constante de velocidad para la reacción redox y el factor frontal del surgimiento de la unidad porque dos radicales (dos especies distintas, las cuales tomarían lugar en la etapa de iniciación de la Fig. 2.5) son formadas en la reacción redox, sustituyendo en 2 - 7

$$r_p = k_p \left(\frac{f k_r}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] [\text{TMEDA}] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{\frac{1}{2}} \quad (2 - 49)$$

Fotoiniciadores

En la iniciación por fotólisis se asume que dos radicales son formados de cada molécula y que la luz absorbida por el iniciador es sólo una pequeña fracción de la intensidad de la luz incidente

$$r_i = 2 \phi \varepsilon \xi_0 [I] \quad (2 - 50)$$

donde ϕ es el rendimiento cuántico (es decir, el equivalente fotoquímico de la eficiencia del iniciador), ε es la absorción del iniciador y ξ_0 la intensidad de la luz incidente. Sustituyendo en la ecuación 2 - 7

$$r_p = k_p \left(\frac{\phi \varepsilon \xi_0}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] [I]^{\frac{1}{2}} \quad (2 - 51)$$

Los iniciadores pueden ser solubles en la fase acuosa u oleosa de acuerdo con el lugar en el que se desee producir los radicales libres⁸³. Los iniciadores redox no están bien comprendidos en un proceso de polimerización en emulsión cuando dos radicales con identidad distinta son producidos. Aunque se sabe que los iniciadores redox aceleran la velocidad de reacción en sistemas acuosos, por lo que pueden generar

elevados números de radicales a bajas temperaturas en sistemas en emulsión. La elevada velocidad de generación de radicales en reactores bien mezclados permite obtener distribuciones de pesos moleculares estrechas para reactores por lotes, sin embargo, fácilmente pueden presentarse reacciones secundarias.

2.4 COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

Un copolímero de bloque se define de acuerdo con la IUPAC como un sistema multicomponente conformado por bloques constitucionalmente diferentes, cuyos bloques comprenden unidades de repetición derivadas de distintas especies de monómero o de las mismas especies de monómero pero con distinta composición o secuencia de distribución de unidades de repetición⁵¹. Para que una sucesión de unidades de repetición sea considerada un bloque en copolímeros de bloque es necesario que una porción de la macromolécula comprenda muchas unidades constitucionales que tengan al menos una característica la cual no esté presente en las porciones adyacentes. Donde sea apropiado, las definiciones relacionadas a macromolécula también pueden ser aplicadas al bloque⁵¹.

Un tipo de clasificación de los copolímeros de bloque es de acuerdo con el número de bloques, que puede o no ser distinto al número de unidades de repetición presentes. El menor número de bloques disponible son los copolímeros dibloque compuesto por un bloque *A* y otro *B*, es decir $(AB)_1$, seguidos por los tribloque, tetrabloque $(AB)_2$, etcétera; como se observa en la Figura 2.7. A los copolímeros de bloque con $n \geq 2$ se le denomina copolímeros multibloque.

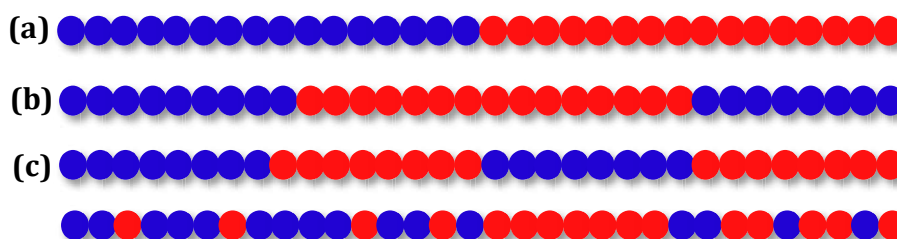


Figura 2.7. Cadenas de copolímeros de bloque para (a) copolímero dibloque ($n = 1$), (b) copolímero tribloque, (c) copolímero tetrabloque ($n = 2$) y (d) copolímero quasi-dibloque ($n = 1$); con dos unidades de repetición $a \rightarrow \text{azul}$ y $b \rightarrow \text{rojo}$.

La capacidad de diseño molecular en copolímeros de bloque permite una variedad muy basta de opciones para combinación de propiedades y esto requiere sistemas de polimerización de precisión⁴². Para sintetizar copolímeros de bloques es necesario tener un mecanismo de polimerización donde se mantengan la mayoría de cadenas en crecimiento, es decir, una cadena viva o durmiente. Esto requiere una polimerización iónica (o viviente), una polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP's), policondensación por transferencia de catalizador o química click en la que la composición del alimento se cambia en el tiempo de acuerdo con el tipo de bloque,

arquitectura de cadena y composición del bloque que se busque para obtener los diferentes tipos de copolímeros: quasi-bloque^{35,102,103} (cuyas composiciones de los bloques se ilustra en la Figura 2.7d), bloques asimétricos (con asimetría en el tamaño de los bloques)^{104,105}, copolímeros de bloque de cadena no lineal^{106,107} o copolímeros de bloque con gradiente de composición¹⁰⁸. No obstante, también pueden ser obtenidos a través de reacciones de condensación con oligómeros o por radicales libres usando macromonómeros¹⁰⁹.

2.5 COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

Los polímeros con gradiente de composición son sistemas de dos o más componentes (multicomponente) de estructuras o composiciones, en donde la concentración de los componentes varía continuamente en el espacio²². En este sentido, dos tipos de copolímeros con gradiente de composición se encuentran en la literatura: (a) aquellos donde la variación de composición es a lo largo de la cadena, nombrados estrictamente como “copolímeros de gradiente” y (b) cuando la variación de la composición es por una mezcla de cadenas con diferentes composiciones, denominados en la literatura “copolímeros de composición forzada”. En (a) existe una mezcla de cadenas homogéneas, es decir, cadenas idénticas con la misma variación de composición a lo largo de la cadena. En (b), existen una mezcla de cadenas heterogéneas que no tienen un gradiente de composición molecular como en (a) como se muestra en la Figura 2.8. Una cadena individual de (a) es un copolímero con gradiente de composición, mientras una cadena de (b) puede ser un copolímero estadístico, alternado, periódico o segmental.

Los copolímeros con gradiente de composición obtenidos por RDRP's, polimerizaciones vivientes o policondensaciones por transferencia de catalizador son sintetizados en procesos semicontinuos o intermitentes cuando en la etapa de propagación las cadenas durmientes o vivas se les adiciona monómero para que el sistema lo lleve hasta la conversión deseada, se cambia el alimento y se repite así n veces hasta conseguir la distribución de composición deseada. Los copolímeros con gradiente de composición forzada se obtienen en procesos semicontinuos o por lotes donde las cadenas poliméricas se forman instantáneamente con la composición del alimento variada en el tiempo. No obstante, nada impediría que el proceso fuera intermitente alimentando n veces el monómero hasta máxima conversión (o a la conversión deseada), realizando polimerizaciones por lotes secuenciadas una detrás de la otra en donde a conversiones superiores al 95 % habría muy poco monómero residual, maximizando el control para diseñar la distribución de composición.

Los copolímeros de composición forzada obtenidos por los métodos anteriores pueden generar fases de forma análoga a los copolímeros de bloque, cuando un segmento de la cadena presenta una particularidad que lo distinga al resto de los segmentos adyacentes de la cadena, lo cual sucede con un número elevado de unidades de repetición donde abunde en ese segmento un mismo tipo de unidad de repetición

que confiera una o un conjunto de características deseables. Igual que en los copolímeros de bloque, se requiere cierto grado de incompatibilidad entre las unidades de repetición para que esto se presente. La generación de fases es una condición que favorece la obtención de sinergia en propiedades y algunos pueden ser intrínsecamente compatibles. La compatibilización ocurre porque todas las cadenas tienen la misma variación de composición a lo largo de la cadena. Por otro lado, los copolímeros con gradiente de composición sintetizados por radicales libres pueden generar fases a mayor abundancia de los monómeros *A* y *B* exista en las cadenas. La compatibilización se promueve por las cadenas con composiciones intermedias entre *A* y *B*.

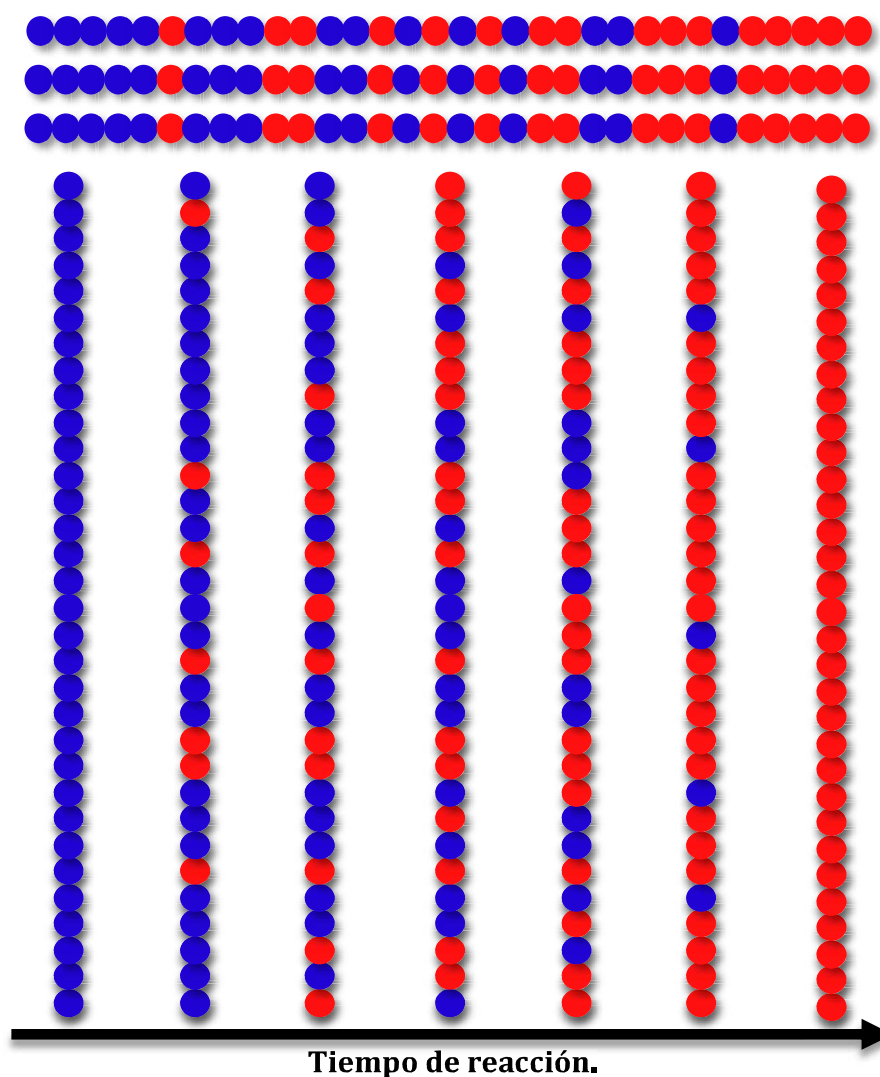


Figura 2.8. Formación de copolímeros con gradiente de composición por (a) polimerizaciones radicálicas por desactivación reversible o polimerizaciones vivientes y (b) por radicales libres, usando la misma distribución de composición con dos unidades de repetición $A \rightarrow \text{blue}$ y $B \rightarrow \text{red}$.

2.6 JERARQUÍA ESTRUCTURAL EN POLÍMEROS.

La jerarquía estructural puede dividirse en cuatro niveles: el nivel atómico, el molecular, el nano/microscópico y el macroscópico, de tal forma que se busque describir la totalidad de las propiedades de los materiales poliméricos. Para las propiedades mecánicas y las eléctricas el nivel atómico, el nivel molecular y el nano/microscópico son las responsables de las propiedades intrínsecas del material²⁹ que pueden ser elegidas con relativa facilidad incluso a nivel atómico y, aunque el desarrollo de monómeros es de importancia en la química macromolecular, esto es cedido a áreas especializadas¹¹⁰. El nivel macroscópico se puede presentar como una sola o una combinación de propiedades intrínsecas y/o extrínsecas (*v.g.*, los patrones de impresión de materiales, geometría de la pieza dada, texturas superficiales, espumados, etcétera). La jerarquía estructural en polímeros es un catálogo de efectos inducidos en varios niveles para explicar las propiedades en polímeros.

2.6.1 EL NIVEL ATÓMICO.

Las moléculas incluyendo las poliméricas son representaciones de arreglos atómicos en el espacio con formas geométricas definidas¹¹¹. La configuración precisa de los núcleos atómicos en los polímeros es determinada por todas las distribuciones espaciales promedio de todos los electrones que ofrecen los enlaces químicos entre un átomo y otro (enlaces intramoleculares) y las fuerzas de repulsión/atracción que generan dipolos por el desplazamiento de las cargas a nivel atómico (enlaces intermoleculares). No todos los átomos de la Tabla periódica han sido incorporados a las cadenas de polímeros pero se han insertados átomos que raramente se observan en polímeros inorgánicos a través de rutas sintéticas complejas por la reactividad de sus múltiples enlaces que limita la obtención de cadenas con elevado peso molecular¹¹⁰. El desafío consiste en diseñarlos para que presenten temperaturas de transición vítreas bajas para ser procesados por los procesos convencionales (inyección, extrusión, moldeo por compresión, etcétera) y con propiedades mecánicas que los vuelvan útiles.

2.6.1.1 ESTRUCTURAS ATÓMICAS.

El génesis de un material macromolecular inicia por la elección/compreensión del arreglo atómico que deben poseer las unidades de repetición para obtener una combinación de propiedades deseadas. Al seleccionar átomos por grupos o familias se espera que las propiedades químicas sean similares para átomos dentro del mismo grupo en la Tabla periódica. Las propiedades de los átomos están mayormente determinadas por la configuración electrónica de acuerdo con el nivel de energía s -, f -, d -, o p -. Las macromoléculas^{22*} pueden estar constituidos por una cadena con enlaces únicamente entre carbonos, carbonos intercalados con otros átomos como el

^{22*} De acuerdo con la definición del Libro dorado de la IUPAC, una molécula de polímero puede ser nombrada como “macromolécula” o “polimérica” adjetivamente si la adición o remoción de unas pocas unidades de repetición tienen un efecto despreciable en las propiedades moleculares.

oxígeno, nitrógeno, azufre, etc., o inorgánica por enlaces entre átomos que no son carbonos. Dentro de estos, el carbono presenta una variedad superior de combinaciones químicas con respecto a otros elementos volviéndolo insigne para la creación de moléculas gigantes naturales y sintéticas¹¹². Acotando al segundo caso, polímeros rígidos y ahulados pueden diseñarse únicamente usando carbono e hidrógeno, por ejemplo, polibutadieno o poliestireno que son moléculas homonucleares^{23*} presentan desempeños mecánicos opuestos, así como el poliacetileno y el poliestireno con comportamientos antagónicos en conductividad. La diferencia en los comportamientos de polímeros con los mismos átomos considera la configuración electrónica, la hibridación orbital y los diferentes estados de oxidación. Esto es análogo a las alotropías del carbono en el grafeno, el diamante, entre otros.

Al alcanzar un valor de peso molecular crítico, PM_c , algunas propiedades mecánicas comienzan a depender exclusivamente de la estructura química de la cadena y no del peso molecular de las cadenas. La influencia en las propiedades mecánicas con el nivel atómico se relaciona a la capacidad de variar los ángulos de torsión de los enlaces de la columna vertebral que a su vez es función de la energía de enlace (inherente al tipo átomo) así como de los efectos estéricos y electrostáticos¹¹³. Las energías de enlace más bajas (v. g., $C - C$ con 370 kJ/mol o $C - O$ con 360 kJ/mol) favorecen una variación de torsión superior en comparación con aquellas que son más altas (v. g., $C = C$ con 680 kJ/mol o $C = O$ con 535 kJ/mol) por lo que producen materiales flexibles. Por otro lado, el impedimento estérico influenciado por el volumen del grupo funcional, la conformación y/o las interacciones intermoleculares conducen a que un mayor grupo lateral atado a la columna vertebral de la cadena polimérica produce un impedimento estérico superior, obteniéndose un material notoriamente más rígido. Enormes grupos laterales atados directamente al esqueleto de la cadena requieren mayor energía o mayor temperatura incorporada desde fuera para disminuir los efectos estéricos por lo que contribuye a incrementar la energía para pasar la T_g , la cual es una combinación de efectos estéricos e interacciones intra e intermoleculares². Adicionalmente, el efecto estérico se opone o complementa por la participación de efectos electrostáticos como la inducción, la conjugación, la simetría molecular y las interacciones electrostáticas.

La conjugación de átomos a nivel polimérico otorga un carácter semiconductor/conductor asociado a los orbitales moleculares π que se encuentran deslocalizados (o resonantes) a lo largo de la macromolécula. La inyección de un electrón (i.e., excitación electrónica) en la banda de conducción y un hoyo en la banda de valencia de la macromolécula puede conducir a un estado excitado auto localizado, el cual puede entonces decaer radiativamente, con suerte en la radiación visible y útil para diseñar materiales electroluminiscentes. La eficiencia en la emisión de luz y la longitud de onda depende del tipo de átomo o arreglo de átomos y se presenta en

^{23*} Las moléculas homonucleares contienen átomos del mismo tipo, moléculas con dos o más átomos diferentes se denominan heteronucleares.

polímeros orgánicos^{114,115}, inorgánicos¹¹⁶ e híbridos¹¹⁷. Por esto, los polímeros orgánicos conjugados son más sencillos de diseñar respecto a los inorgánicos. Además de sus propiedades de conducción eléctrica y de emisión de luz tienen son de interés para construir dispositivos electrónicos flexibles^{118,119,120}.

2.6.1.2 ENLACE INTERATÓMICO.

La interacción entre dos o más átomos cuando se acercan o alejan entre sí ejerce fuerzas atractivas (dominando a grandes distancias) y/o repulsivas (dominando a pequeñas distancias) acorde con un balance de fuerzas y la distancia entre ellos. En polímeros, los enlaces interatómicos mantienen los átomos a distancias donde las fuerzas están en equilibrio. A la energía de interacción en este estado se le denomina energía de enlace y para ocasionar la rotura de estos la energía debe ser administrada desde afuera. Los tipos de enlaces en polímeros se clasifican en intramoleculares si los electrones compartidos entre dos o más átomos promueven la formación de moléculas e intermoleculares como consecuencia de fuerzas atractivas entre átomos o moléculas; en macromoléculas estos dos tipos de enlaces pueden ser igual de importantes.

2.6.1.2.1 FUERZAS INTRAMOLECULARES (enlaces primarios o fuertes).

Las fuerzas que se deben vencer para que se produzca un cambio químico son las fuerzas intramoleculares que se dividen en:

- ❖ Enlace iónico: se da entre iones donde los electrones de valencia son transferidos de manera no direccional (grandes diferencias de electronegatividad son requeridas, por ejemplo, el *NaCl*). Fuerza atractiva: atracción Coulombiana. Fuerzas repulsivas: repulsión estérica, repulsión $e - e$.
- ❖ Enlace covalente: surge entre moléculas no metálicas, moléculas con metales y no metales, sólidos elementales^{24*}, compartiendo direccionalmente los electrones de valencia (las electronegatividades son similares o comparables).
- ❖ Enlace metálico: se da cuando los electrones de valencia están deslocalizados (es decir, se mueven entre un átomo y otro) y forman una nube electrónica.

3.6.1.2.2 FUERZAS INTERMOLECULARES (enlaces secundarios o débiles).

Las fuerzas intermoleculares son enlaces más débiles en comparación a las fuerzas intramoleculares y se dividen en fuerzas atractivas o repulsivas como sigue:

- ❖ Puente de hidrógeno: son interacciones dipolo – dipolo (con dipolos permanentes) entre enlaces polares conteniendo átomos de hidrógeno (el hidrógeno es enlazado covalentemente a átomos de Flúor, Oxígeno o Nitrógeno).

^{24*} Los sólidos elementales son moléculas que están compuestas por moléculas individuales, como el O_2 o Br_2 .

- ❖ Enlaces de Van der Waals o dipolo-dipolo (con dipolos transitorios o dipolo inducido): conocidas como fuerzas de dispersión, se presentan cuando hay enlaces covalentes entre átomos apolares debido a una polarización temporal entre átomos. Estas a su vez pueden subdividirse:
 - Enlace de Keeson o dipolo-dipolo permanente: se da entre dos dipolos que se atraen entre sí cuando la región positiva está cerca de una negativa
 - Enlace de Debye o dipolo-dipolo inducido: cuando un átomo induce un dipolo e interactúa con un dipolo permanente.
 - Dispersión de London: si los átomos producen dos dipolos inducidos.
- ❖ Fuerzas Coulombianas:
 - Enlace ion – ion (signo opuesto): Esto se da entre dos especies con carga a nivel molecular.
 - Enlace ion – dipolo: Se presentan entre especies con carga opuesta que se da entre un ion y una molécula polar neutra con un momento dipolar permanente

Fuerzas repulsivas.

- ❖ Repulsión de Pauli: entre iones muy separados los electrones no se superponen de manera significativa.
- ❖ Repulsión ion – ion: entre dos especies que presentan la misma carga.

2.6.2 EL NIVEL MOLECULAR.

El nivel molecular comprende los arreglos de átomos que interactúan a través de enlaces intra e intermoleculares, la estructura y composición de los grupos laterales de las unidades de repetición, la tacticidad, el orden secuencial de las unidades de repetición en las cadenas, la arquitectura de cadena, la distribución de las cadenas poliméricas, sus conformaciones y orientaciones moleculares en el espacio. El nivel molecular se describe en 3 subniveles: estructuras de las unidades de repetición, arquitectura de la cadena polimérica e interacciones entre cadenas poliméricas.

2.6.2.1 ESTRUCTURAS DE LAS UNIDADES DE REPETICIÓN.

El arreglo estructural y la composición de las unidades de repetición son el alma en el aporte de propiedades; este subnivel puede ser categorizado en tres niveles inferiores más. El primer nivel corresponde a todas las composiciones y estructuras que ocurren en la(s) cadena(s) principal(es), el segundo nivel describe a todo aquello que sucede en los grupos laterales o funcionales y el tercer nivel son los extremos de los grupos laterales que dan características especiales de reactividad; ver Figura 2.9.

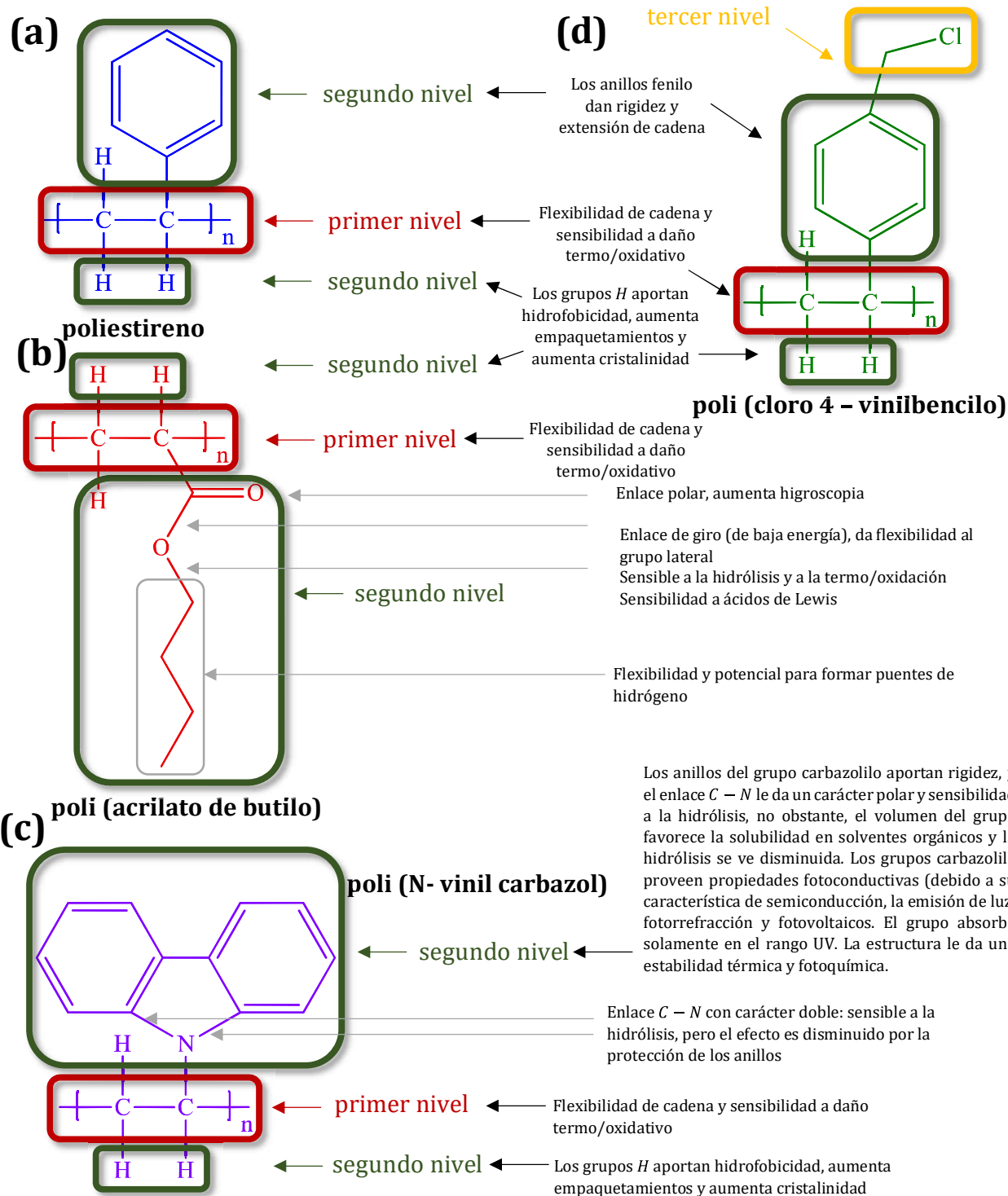


Figura 2.9. Niveles en las estructuras de las unidades de repetición de (a) estireno, (b) acrilato de butilo, (c) N-vinilcarbazol y (d) 4 - vinilbencilo.

Primer nivel. Estructura y composición de la(s) cadena(s) principal(es).

El esqueleto de la cadena polimérica mantiene una linealidad de las conexiones moleculares, por ello, es responsable en gran medida por las características mecánicas de flexibilidad, resistencia mecánica y térmica y de las características reológicas como la viscosidad. Para polímeros relativamente simples obtenidos por polimerizaciones de condensación, la cadena principal define en mayor medida las propiedades en comparación con la mayoría de las poliolefinas o polímeros vinílicos. Esto se debe a que con frecuencia se encuentran ahí en el esqueleto de la cadena estructuras químicas con mayor impacto en términos de flexibilidad de cadena que en los grupos laterales. Por esto, hay dos importantes del esqueleto: (1) la flexibilidad de los enlaces (otorgando facilidad de torsión de los enlaces para doblar en ángulos que permitan ensanchar o estrecharse de acuerdo con la respuesta mecánica y/o de activación térmica) y (2) la estabilidad de los enlaces del esqueleto a los reactivos y a elevadas temperaturas.

Enlace alifático carbono – carbono.

Dentro de la química orgánica es el enlace simple y aporta a la cadena polimérica flexibilidad. Es inherente a la baja barrera a la torsión de este sencillo enlace y es evidente en polímeros como el polietileno. Sin embargo, la debilidad del enlace es susceptible a reacciones de escisión termo-oxidativa¹²¹. El fenómeno anterior puede acelerarse si los grupos laterales son átomos de hidrógeno y disminuirse cuando son grupos arilo o flúor que protegen a la cadena de la degradación, como en el politetrafluoroetileno¹²².

Segundo nivel. Estructura y composición de los grupos laterales.

Los grupos laterales inmediatamente adyacentes al esqueleto principal de la cadena polimérica influyen significativamente en las propiedades de solubilidad, cristalinidad, superficie química, interacciones estéricas, interacciones polares, pero se vuelven significativas en propiedades mecánicas y reológicas mientras mayor sea el volumen o extensión de éste¹²². Por ello, estos grupos laterales a la cadena producen un efecto más profundo que el esqueleto por sí mismo en polímeros vinílicos. Así, la estructura y composición de los grupos laterales, aun cuando esté compuesto por el átomo más pequeño, determinan el valor de la T_g y cristalinidad. El diseño y/o modificación de propiedades considerando la columna vertebral proporciona propiedades por “defecto”: resistencia, flexibilidad, estabilidad oxidativa, longitud de la cadena, distribución de pesos moleculares y accesibilidad sintética, mientras los grupos laterales el control casi total de las propiedades restantes.

Hidrógeno como grupo lateral.

Como grupo lateral el hidrógeno proporciona propiedades que dependen de los átomos a los cuales está unido, por ejemplo, en los enlaces $C-H$ dominan las propiedades macromoleculares. Así, los polímeros hidrocarbonados son hidrofóbicos, solubles en medios orgánicos (especialmente con hidrocarburos), sensibles a ataques

de radicales libres (a unidades alifáticas), pero relativamente insensibles a una amplia variedad de químicos, especialmente cuando la masa de polímeros es protegida por efectos de superficie. El enlace $C - H$ impone una mínima barrera a la torsión de enlaces de la columna vertebral $C - C$ (por el pequeño tamaño los átomos de hidrógeno y la baja polaridad de los enlaces de $C - H$)¹²³. Entonces, los polímeros con átomos de hidrógeno a menudo exhiben una baja T_g . Por otro lado, el pequeño tamaño del hidrógeno favorece el empaquetamiento de las cadenas conduciendo a elevados grados de cristalinidad en cadenas lineales. Estos atributos del hidrógeno no se aplican si está conectado a un elemento del esqueleto que no sea carbono, por ejemplo, unidos a nitrógenos introducen puentes de hidrógeno y los enlaces $Si - H$ y $P - H$ son altamente reactivos¹²².

Grupos laterales arilo.

Los grupos fenilo como grupos laterales son hidrofóbicos, rígidos y relativamente voluminosos si son conectados a un esqueleto de carbonos. Éstos imponen rigidez e impedimentos estéricos a cualquier cadena a la que estén unidos, como en el poliestireno. Los anillos aromáticos absorben energía en la región de la luz ultravioleta del espectro proveyendo un mecanismo para reacciones fotolíticas que eventualmente conducen a una decoloración y degradación del polímero^{122,124}.

Grupos laterales carbazolilo.

Similarmente a los grupos arilo, los grupos carbazolilo son estructuras cuando están conectados a un esqueleto de carbono no sólo por la presencia de anillos sino también por el carácter parcial del doble enlace $C = N$ ¹²⁵. Este enlace es moderadamente sensible a la hidrólisis, pero al estar protegido por los anillos este efecto se ve disminuido. La baja polaridad del grupo favorece la solubilidad en solventes orgánicos. Los grupos carbazolilo poseen propiedades fotoconductoras, por lo que presenta emisión de luz, fotorrefracción para usos de electrofotografía o fotovoltaicos (produciendo carga eléctrica relativamente elevada)¹²⁶. El grupo carbazolilo absorbe en el rango UV de forma análoga al estireno. Así, para producir carga eléctrica por luz visible se deben agregar complejos de transferencia de carga coloreados. La estructura también otorga estabilidad térmica y fotoquímica^{127,128,129}.

Grupos laterales que contienen un enlace éster.

En el acrilato de n-butilo de la Fig. 2.9, el enlace éster favorece la solubilidad en solventes orgánicos, a pesar de que el enlace $C = O$ es polar, pero al estar rodeado de grupos hidrógeno le confiere un carácter no polar, aunque mantiene un comportamiento parcialmente higroscópico. Este enlace está seguido por un enlace $C - O$, el cual es considerado un enlace de giro y de aporte de flexibilidad, seguido inmediatamente por 4 carbonos alifáticos que proveen flexibilidad y confiere una adhesión elevada por puentes de hidrógeno¹²².

Tercer nivel. Estructura y composición de grupos reactivos, grupos de contacto.

Existe un tercer nivel que se encuentra atado comúnmente en los extremos de los grupos laterales donde se pueden encontrar grupos que facilitan reacciones de modificación superficial en polímeros, permiten la química click y la funcionalización de las cadenas moleculares. A partir de esto, es posible modificar o añadir características de biocompatibilidad o conectividad entre cadenas poliméricas con estructuras moleculares de orden superior (v.g., enzimas, proteínas)^{130,131}. Aquí se consideran polímeros en cuyos extremos se ubican grupos funcionales, que no deben confundirse con los telómeros^{25*} de una cadena. El tamaño y composición de estos grupos pueden afectar la T_g a mayor volumen e inmediatez del esqueleto principal²².

2.6.2.2 ARQUITECTURA Y CARACTERÍSTICAS DE LA CADENA POLIMÉRICA.

La arquitectura de la cadena aporta propiedades inherentes al material que se subclasifican en: secuencia de las unidades de repetición, la tacticidad de la cadena, la arquitectura, distribución de pesos moleculares, longitud y densidad de ramas, densidad de entrecruzamiento y la distribución de pesos moleculares o composiciones.

Primer nivel. Secuencia de las unidades de repetición en la(s) cadena(s) principal(es).

El orden secuencial de las unidades de repetición en la cadena principal maximiza el carácter de cada unidad de repetición en el material. Para un material con 100 unidades de repetición de *A* y 100 unidades de repetición de *B* repartidas a lo largo de una cadena lineal en un orden estadístico ("aleatorio" o al "azar"), alternante o periódico, el aporte de propiedades de *A* y *B* seguirá una función de la ley de las mezclas. Por otro lado, si se incrementa el número de unidades de repetición enlazadas consecutivamente de una de las unidades de repetición, el segmento adquirirá características del homopolímero de la unidad de repetición. En ese sentido, las propiedades de la cadena polimérica tenderán primero hacia un copolímero segmental/periódico y después hacia el comportamiento de un copolímero dibloque. El tamaño del segmento para la aparición de una propiedad polimérica está sujeto al tipo de unidades de repetición, para la cual la definición de polímero puede ser empleada.

Segundo nivel. Tacticidad de las unidades de repetición en la(s) cadena(s) principal(es).

La tacticidad es la orientación de los grupos laterales que confiere grados de empaquetamiento de cadenas, incrementa las interacciones entre los grupos laterales de las cadenas y favorece la cristalización de los polímeros. El empaquetamiento permite la aparición de una temperatura de fusión e incrementa la rigidez del material

^{25*} Los telómeros son los extremos o terminales de cadena polimérica que comprende generalmente de 2 a 5 grados de polimerización (es decir, unidades de repetición) del extremo.

por las propiedades que presentan los cristales. La tacticidad tiene un efecto menor en el empaquetamiento mientras más voluminosos sean los grupos laterales, por ejemplo, los polímeros con grupos funcionales pequeños como el polietileno, el polipropileno, el poli (cloruro de vinilo) presentan elevados grados de cristalinidad. No obstante, el poliestireno atáctico es completamente amorfo con una T_g de 100 °C,⁸⁴ el isotáctico tiene la misma T_g pero con un valor de temperatura de fusión de 240 °C y el sindiotáctico le confiere una T_m de 270 °C⁴⁷. Para obtener cristalinidad de monómeros como el estireno es necesario emplear catalizadores metalocenos en una polimerización por radicales por coordinación o que las unidades de repetición presentes grupos con fuertes atracciones intermoleculares (v.g., puentes de hidrógeno) como en los poliésteres. Por otro lado, es de esperarse que los monómeros como el acrilato de n-butilo o el N-vinilcarbazol sean completamente amorfos debido a la longitud y volumen de sus grupos laterales.

Tercer nivel. Arquitectura de las unidades de repetición en la(s) cadena(s) principal(es).

La arquitectura de la cadena le confiere características especiales a los materiales poliméricos que difícilmente podrían ser replicadas por efectos de composición, tacticidad o secuencia de las unidades de repetición. En el caso de las cadenas de polímero lineal se facilita el empaquetamiento de las cadenas. Por otro lado, las cadenas ramificadas se dividen en dos clases: (1) segmentos cortos, suficientes para no inducir propiedades del segmento en el material y (2) segmentos largos, cuya longitud aporta como oligómero o polímero, dependiendo del tamaño del segmento. Las ramas son una restricción conformacional de la cadena por lo que induce un incremento de volumen libre ocasionado por la longitud de las ramas y el número de ramas. Esto afecta los tiempos de relajación ante la aplicación de esfuerzos, disminuye la viscosidad, las propiedades termodinámicas de solubilidad y reactividad por mencionar algunas^{132,133,134}. Los polímeros hiperramificados, arborescentes, tipo estrella, tipo peine, en red, de doble cadena principal presentan propiedades que obedecen fuertemente a la física implicada en la arquitectura particular, el volumen libre que se genera; estos casos no serán tratados en este trabajo.

Cuarto nivel. Distribución de pesos moleculares.

La distribución de pesos moleculares afecta la homogeneidad en los valores de propiedades para cadenas lineales y la morfología en copolímeros de bloque¹³⁵. Si la dispersidad es estrecha en una masa de polímeros de alto peso molecular las propiedades que presenta el polímero son más uniformes, mientras más se abre la distribución de pesos moleculares es más significativa la contribución de pesos moleculares muy elevados y muy bajos y las propiedades comienzan a ser función de la distribución de pesos moleculares. En algunas propiedades como la viscosidad esto ayuda al procesamiento^{135,136}. Las distribuciones bi, tri, n-modales con frecuencia son empleadas a propósito para mejorar las condiciones de procesabilidad¹³⁷, aunque

conduce a la disminución de propiedades mecánicas; convirtiendo a las cadenas de bajo peso molecular en puntos de falla. Una amplia dispersidad con elevados pesos moleculares afectará las propiedades mecánicas relacionadas con las propiedades viscoelásticas, como la deformación o los tiempos de relajación. Por esto, las distribuciones estrechas son más deseables para propiedades mecánicas o eléctricas.

2.6.2.3 INTERACCIONES ENTRE CADENAS POLIMÉRICAS.

Las interacciones entre dos o más cadenas poliméricas afectan las propiedades de un material polimérico por: enredamientos de cadenas, enlaces intermoleculares entre grupos laterales (nombrados entrecruzamientos físicos), grado de entrecruzamiento, orientación de las cadenas en el espacio y reactividad/estabilidad de las cadenas con el entorno¹³⁸. En este trabajo, las cadenas no son reactivas ni presentan entrecruzamiento químico, pero si existen los enlaces físicos de los grupos laterales entre cadenas y los enredamientos obtenidos en moldeo por compresión conducen a cadenas sin orientación, esto es, isotropía en propiedades. Los grupos laterales de las cadenas poliméricas presentan interacciones como: Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones supramoleculares especiales, por ejemplo, enlaces de hidrógeno, fuerzas de Coulomb, “apilamiento $\pi - \pi$ ”, efectos electrostáticos, interacciones hidrofóbicas e interacciones de coordinación con átomos de metal. Bajo ciertas condiciones una interacción puede jugar un rol dominante en determinados comportamientos físicos/químicos en polímeros¹¹³. Estos parámetros son determinantes cuando hay impedimentos durante los ensamblajes poliméricos.

La interacción entre cadenas como la anisotropía local de estructuras tipo cadena dota a los polímeros de un carácter típico en polímeros lineales. Cada unidad de repetición a lo largo de la columna vertebral de una cadena de polímero se conecta con dos vecinos a través de enlaces químicos (enlaces covalentes). En la dirección normal a la columna de la cadena cada unidad de repetición interactúa a través de enlaces relativamente débiles con otras unidades en su vecindario pertenecientes a otras cadenas poliméricas. En teoría, una cadena de polietileno formando un cristal presentaría un esfuerzo de tensión a lo largo de la dirección de cadena de los enlaces de 350 GPa mientras el esfuerzo de tensión en la dirección normal (donde ocurren las fuerzas de Van der Waals) es tan baja como 10 GPa. Esta anisotropía explica porque la conductividad térmica y eléctrica de los cristales a lo largo de la dirección de la cadena son mucho mayores que en dirección normal¹³⁸. Las interacciones comunes de Van der Waals pueden ser separadas en interacciones repulsivas de corto rango e interacciones atractivas débiles de largo rango, lo que puede promover la separación de interacciones dentro de partes isotrópicas y anisotrópicas. Las interacciones de van der Waals son una de las fuerzas conductoras importantes para los estados de ensamblaje en polímeros^{138,139}. Por lo tanto, es fácilmente apreciable que el nivel molecular dado por la estructura macromolecular se puede resumir en tres parámetros, también llamados las 3C's: constitución, configuración y conformación.

2.6.3 NIVEL NANO/MICROESTRUCTURAL.

El nivel nano/microestructural implica las estructuras más pequeñas como los cristales, las esferulitas conformadas por muchas cadenas plegadas formando cristales, hasta los dominios que son formados por nano y/o micro fases. Lo anterior se puede clasificar en estructuras supermoleculares^{26*} o supramoleculares^{27*} que se arreglan por afinidad o inducción en el estado “sólido”, en el régimen fundido o en solución (en un estado hidrodinámico). El nivel nano/microscópico está dominado por los ordenamientos supermoleculares (estructuras físicas^{28*} de agregados moleculares los cuales están a su vez afectados por su constitución, configuración y conformación de las moléculas individuales) y/o supramoleculares (los cuales incluyen para los grupos más populares: auto-ensamblaje de o con cadenas, el plegado de cadenas poliméricas, reconocimiento molecular^{29*}, química hospedador-huésped^{30*}, arquitecturas moleculares entrelazadas mecánicamente^{31*} y la química covalente dinámica)¹⁴⁰. No obstante, las polimerizaciones que se emplearán en esta tesis no inducen la formación de cristales y por ende tampoco la existencia de esferulitas.

Tanto los copolímeros con gradiente de composición de la Figura 2.10(a) como los de Figura 2.10(b) se caracterizan por formar dominios con interfases difusas debido a la variación de composición gradual en (a) de las unidades de repetición a lo largo de la cadena (en el caso de dos componentes las cadenas poliméricas forman parte del dominio A), de la interfase difusa como resultado de la variación gradual entre A y B y del dominio B y en (b) por la variación de composición gradual entre las cadenas formadas a lo largo del tiempo de reacción (en este caso hay cadenas con composición de A o en el intervalo cercano a A que forman parte del dominio A), cadenas con composición intermedia entre A y B y cadenas con composición de B o en el intervalo cercano a B como se muestra en la Figura 1.2.

Para generar dominios en copolímeros con gradiente de composición, habrá de entenderse que es necesaria inmiscibilidad dada en (a) por un número sucesivo de una o más diferentes unidades de repetición, variable para cada sistema polimérico, tal que permita agruparse por repulsión (inmiscibilidad entre fases) con respecto a otro

^{26*} Las estructuras ‘supermoleculares’ son especies o segmentos oligoméricos resultante de la asociación intermolecular específica de unos pocos componentes¹⁴⁴.

^{27*} Las estructuras supramoleculares son ensamblajes polimoleculares formados por asociación espontánea de un gran número de componentes dentro de una fase específica teniendo más o menos organización microscópica bien definida y características macroscópicas¹⁴⁴.

^{28*} Las estructuras físicas supramoleculares formados por los agregados de las moléculas son fuertemente dependiente de las condiciones externas.

^{29*} El término *reconocimiento molecular* hace referencia a la interacción específica entre dos o más moléculas a través de enlaces no covalentes como las descritas en la Sección 3.5.1.3 para interacciones entre cadenas.

^{30*} El término *química hospedador-huésped* describe los complejos formados por dos o más moléculas o iones retenidos en una relación estructural única por otras fuerzas distintas a las de los enlaces covalentes.

^{31*} Dos o más moléculas que están entrelazadas como consecuencia de su topología.

número sucesivo dado por una o más unidades de repetición. Para generar fases en (b), las cadenas poliméricas requieren que un número de cadenas de una composición específica o intervalo de composiciones permitan agruparse por repulsión (inmiscibilidad entre fases) con respecto a otro número de cadenas de una composición específica o intervalo de composición específicas.

En propiedades mecánicas, la composición de los dominios, así como la composición de la interfase entre dominios no sólo determina la respuesta mecánica sino las morfologías de los dominios y los tamaños. Los factores preponderantes que juegan un papel fundamental en el aporte de propiedades son: (a) la compatibilidad por enlaces químicos y variación gradual de composición a lo largo de la cadena así como (b) una elevada sucesión de unidades de repetición debido a la variación de composición espacial que se da por cadenas copoliméricas de diferentes composiciones; tal que permita optimizar las propiedades en mayor grado para los copolímeros de gradiente obtenidos por RDRP's o FRP no están bien establecidos en esta clase de materiales.

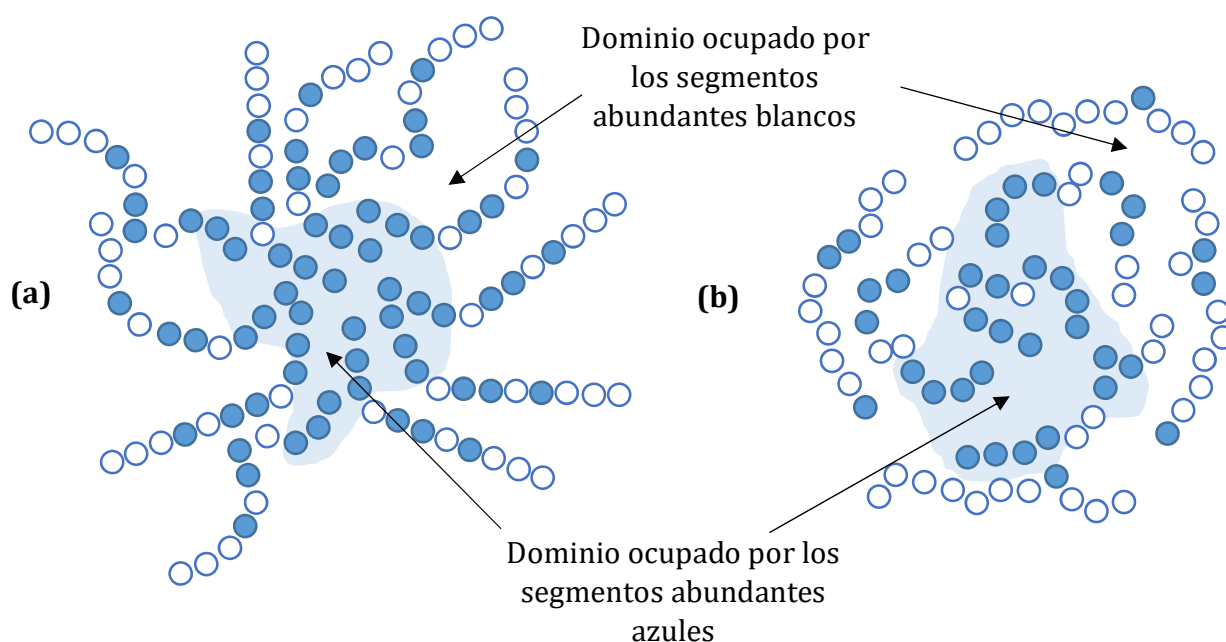


Figura 2.10. Ilustración de la distribución de dominios en copolímeros con gradiente de composición por (a) polimerizaciones radicáticas por desactivación reversible y (b) por radicales libres.

Las ventajas de emplear polímeros con gradiente de composición incluyen la capacidad de compatibilización intrínseca a través de una apropiada variación de composición entre las fases. Esto permite una elevada combinación de componentes poliméricos para obtener distintas propiedades en dentro de la misma masa. Así como

distintos comportamientos mecánicos para la misma composición global cambiando únicamente la variación de composición.

Uno de los inconvenientes del diseño de propiedades con polímeros que muestran gradiente de composición es en sí mismo la suavizada transición de composición, que en algunas propiedades no les permite una respuesta precisa cuando ligeros cambios les son aplicados al material como la temperatura ambiente. Debido a la respuesta gradual que pueden experimentar, condiciona a estos sistemas a ser altamente sensibles a cambios en propiedades mecánicas en función de la temperatura si las dos unidades de repetición presentan como homopolímeros T_g muy separadas. No obstante, esto es indispensable para mantener las propiedades de un material como semi-rígidos y tenaz.

Si se retoma la clasificación de los copolímeros de bloque basada en el número de bloques, que puede o no ser distinto al número de unidades de repetición presentes. Los copolímeros dibloque compuesto por un bloque A y otro B, es decir $(AB)_1$, contendrían el bloque más largo, seguidos por los tribloque, tetrabloque $(AB)_2$, etcétera, para una misma longitud de cadena o peso molecular como se observa en la Figura 2.11.

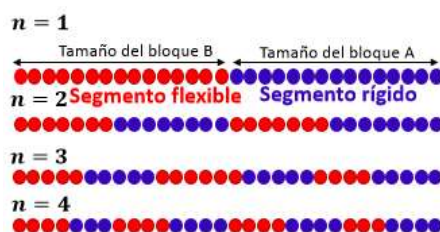


Figura 2.11. Cadenas de copolímeros de bloque para copolímero dibloque ($n = 1$), copolímero tetrabloque ($n = 2$), copolímero hexabloque ($n = 3$) y copolímero octabloque ($n = 4$); con dos unidades de repetición.

Los copolímeros de bloque se separan en fases siempre que exista un grado de incompatibilidad entre las unidades de repetición y/o una composición dada por la unión de los componentes, condición que favorece la aparición de sinergia en propiedades. La compatibilización entre los bloques está basada en el producto del parámetro de interacción de Flory, χ , y el número de unidades de repetición por segmento, N . Los copolímeros de bloque, como los de injerto, peine y derivados se caracterizan por formar dominios con interfases bien definidas, esto se debe a la particularidad en la naturaleza de cada segmento y al número elevado de unidades de repetición enlazadas necesarias para conferir una o un conjunto de características que los distinguen de los segmentos adyacentes.

En copolímeros dibloque es común que una parte del bloque quede dentro del dominio disperso mientras la otra rodea las morfologías formando parte del dominio continuo como se muestra en la Figura 2.12. La predicción de morfologías para

copolímeros de bloque simétricos de cadena lineal para dos unidades de repetición está bien establecida basada en la fracción volumen del segmento B de la cadena, f_B , del segmento y regida termodinámicamente por el criterio que puede observarse en la Figura 2.13.

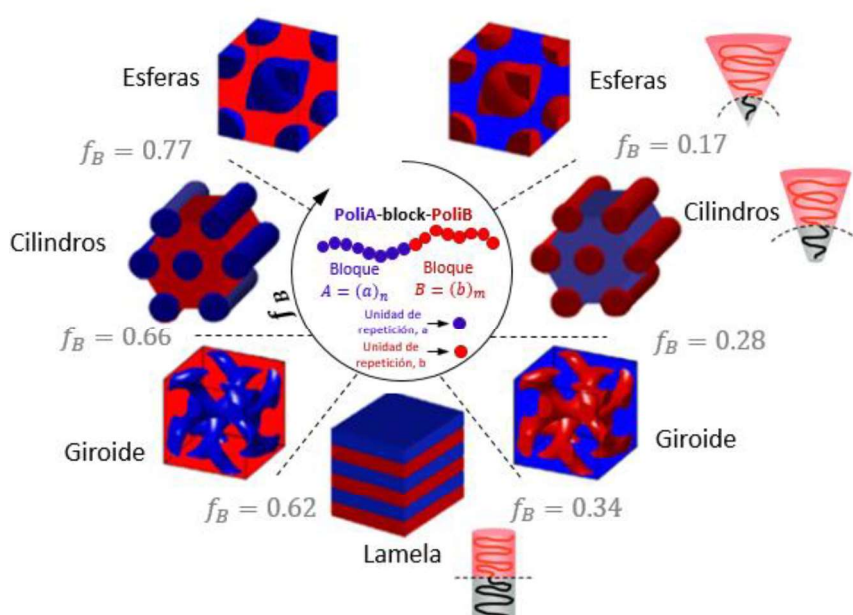


Figura 2.12. Ilustración de la distribución de dominios en copolímeros de bloque.¹⁴¹

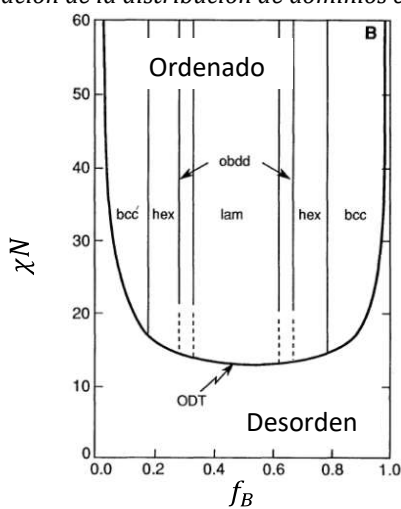


Figura 2.13. Diagrama de fase para copolímeros dibloque.³⁴

2.6.3.1 ESTRUCTURAS 'SUPERMOLECULARES' POLIMÉRICAS.

Los polímeros que sólo exhiben un estado amorfo y después son mezclados normalmente producen un material en estado amorfo, en algunos casos agrupándose en secciones en las que se encuentran separados individualmente los unos de los otros en regiones submicroscópicas, por lo que son llamadas aleaciones poliméricas. Los copolímeros de bloque son considerados aleaciones. Si las regiones submicrométricas son amorfas y mayores que 5 nm, una aleación polimérica exhibirá dos temperaturas de transición vítrea¹⁴², lo cual es frecuentemente necesario para obtener sinergia si no hay presencia de otras superestructuras poliméricas como cristales.

Si los copolímeros de bloque están formados con bloques cortos (es decir, que la propiedad de bloque no presente propiedades diferentes a la de los segmentos adyacentes, se comportarán como copolímeros segmentados o copolímeros de segmento y las fases formadas suelen ser inferiores a los 5 nm y difusas. Por otro lado, cuando la longitud de los bloques es suficientemente larga son normalmente incompatibles los unos con los otros, por consecuencia los bloques forman agregados de segmentos de cadena, es decir, estructuras supermoleculares. La forma del agregado o dominio polimérico es determinado por la tendencia a alcanzar el mejor empaquetamiento tridimensional¹⁴².

Morfologías e interfases 'supermoleculares'.

Para cadenas de polímero que no son capaces de cristalizar existe la tendencia a adoptar la forma de enredamiento aleatorio (ver Figura 2.14). Estos enredamientos deben empacarse lo mejor posible en las regiones segregadas. Si dos bloques son del mismo tamaño (esto es, 50/50 % en volumen) el requerimiento espacial es el mismo y los bloques adoptan una estructura lamelar. Por otro lado, si un bloque es mucho mayor que el otro se requiere más espacio entonces el bloque pequeño traspasa el principio del empaquetamiento más cercano y el acomodo más favorable conduce a una estructura esférica¹⁴³. Las formas transicionales entre esferas y lamelas son cilindros o rodillos. Es de esperarse que los cilindros sean formados con relaciones de tamaños de bloques intermedios entre estas dos formaciones de esferas y lamelas. Estas son las únicas formas de dominios que pueden esperarse ya que otras morfologías de dominios transgreden el principio de empaquetamiento cercano¹⁴².

Ciertamente, no todos los copolímeros de bloques presentan estructuras supermoleculares; para que la micro o nano separación de fase ocurra debido a la incompatibilidad segmental y forme estructuras supermoleculares se requieren algunas de las tres características críticas de los segmentos: (a) diferencia composicional, (b) peso molecular y (c) capacidad de cristalizar. Tanto (a) como (b) son utilizados para bloques amorfos con repulsión entre bloques, mientras (c) aplica en sistemas semicristalinos incluyendo aquellos cuyos bloques sean afines. Para que se presente (b) es necesario que la longitud del bloque ejerza una influencia crítica para alcanzar el valor mínimo necesario para obtener separación de fases¹⁴³.

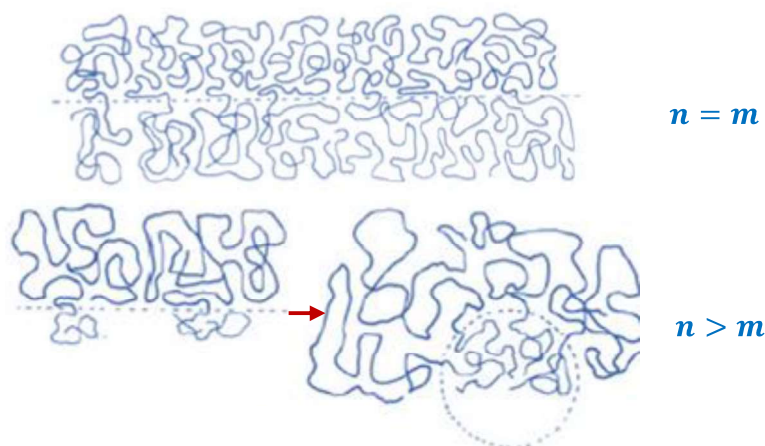


Figura 2.14. Representación esquemática de los requerimientos volumétricos para copolímeros dibloque $A_n B_m$ con diferentes relaciones de longitud de bloques.

Desde una perspectiva termodinámica, los copolímeros de bloques a diferencia de mezclas de homopolímeros difieren en la condición de equilibrio debido a que son componentes simples que no pueden separar sus fases en el estado fundido. Cuando $\chi > 0$ una disminución en el segmento de contacto $A - B$ del copolímero dibloque reduce la entalpía del sistema. Entonces, la segregación de los bloques A y B es opuesta por la pérdida de asociación en la entropía del sistema que deriva desde: (i) uniones de bloque – bloque en las interfaces y (ii) extensión de las cadenas para mantener una densidad uniforme³⁴.

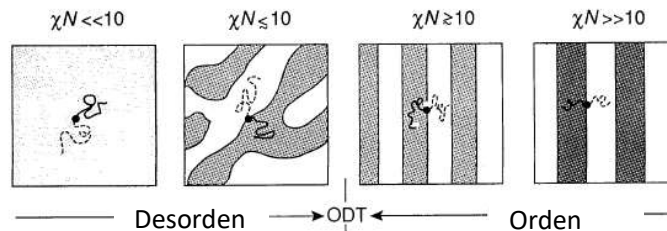


Figura 2.15. Evolución de la estructura con el parámetro combinado χN para un copolímero dibloque simétrico³⁴.

Para $\chi N \ll 10$, los factores entrópicos dominan y los copolímeros dibloque existen en un estado espacial homogéneo. Incrementando N o χ cambia el balance de energía libre y conduce a fluctuaciones locales de composición en una escala proporcional a el radio de giro del polímero ($R_g^2 = R_{g,A}^2 + R_{g,B}^2$) como se muestra en la Figura 2.15. Si $\chi N \approx 10$ existe un balance sensible entre los efectos entrópicos y los energéticos. Si este parámetro se incrementa se induce una transición de primer orden en un estado ordenado, conocida como la transición orden-desorden (ODT). Si continúa incrementándose χN se forman nano/microdominios más definidos donde las fronteras están definidas por los contactos segmento a segmento de $A - B$. En el límite $\chi N \gg 10$, los factores energéticos dominan y el orden de las nano/microestructuras está caracterizado por interfaces estrechas y composiciones discretas³⁴.

2.6.3.2 ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES POLIMÉRICOS.

Los polímeros supramoleculares son un sistema polimérico basado en la asociación de muchos unímeros a través de interacciones supramoleculares no covalentes. Los unímeros pueden ser moléculas covalentes, macromoléculas o también entidades como supermoléculas y complejas estructuras micelares¹⁴⁴. Debido a la amplitud de la definición, una mezcla de polímeros capaz de generar fases o dominios por arriba de los submicrones puede considerarse como un material con arreglos supramoleculares. Los copolímeros con gradiente de composición obtenidos por FRP forman estructuras supramoleculares con ciertas distribuciones de composición. Los tamaños de los dominios formados por cadenas poliméricas agregadas son del orden de micrones, aunque dependen en mayor medida del método de síntesis y del tipo de procesamiento empleados. Por otro lado, los copolímeros con gradiente de composición obtenidos por RDRP's o polimerizaciones vivientes forman estructuras supermoléculares²².

Morfologías e interfaces^{32*} de dominios supramoleculares.

En copolímeros con gradiente de composición obtenidos por FRP, el tamaño de los dominios debería depender fuertemente de la compatibilidad entre los sistemas, entonces si el sistema se acerca más a la distribución de composición de cadenas copoliméricas estadísticas los dominios deberían aproximarse a los de una aleación polimérica o desaparecer y crecer cuando se aproxime a una mezcla de polímeros. De forma análoga a los copolímeros de bloque, la forma de los dominios en copolímeros con gradiente de composición obtenidos por FRP está arraigada al volumen de cada dominio (es decir, varían con la composición). Sin embargo, si el dominio es superior en tamaño a los submicrones un cambio más abrupto en la distribución de composición de *A* hacia *B* debería conducir a tamaños de dominios típicos encontrados en las mezclas de los homopolímeros de *A* con *B*, normalmente más grandes en dimensiones que para una mezcla compatibilizada en cualquier grado. Hasta el momento, no hay evidencia referente a unidades de repetición que faciliten la cristalización, aunque es de esperarse que el uso de unidades de repetición con capacidad de cristalizar, por ejemplo, la composición que permita este arreglo molecular empaquetado o el sistema de unidades de repetición que no afecte la cristalización, excepto a los polialómeros^{33*}.

Las interfases en copolímeros con gradiente de composición obtenidas por FRP son inherentemente variables con la distribución de composición entre los intervalos de composición con mayor presencia en la distribución. Actualmente no existe ningún estudio que permita dilucidar estos efectos u otras relaciones con interfases difusas.

^{32*} En materiales multicomponente se establece como interfase al volumen de separación que existe entre una fase o dominio con otra e interface a la delimitación de la fase o dominio¹⁴⁵.

^{33*} Los polialómeros son polímeros de dos o más monómeros que exhiben una elevada cristalinidad.

2.6.3.3 MICRO-NANO SEPARACIÓN DE DOMINIOS EN ESTRUCTURAS SUPERMOLECULARES O SUPRAMOLECULARES POLIMÉRICAS.

Las propiedades de todos los materiales heterogéneos son determinadas por los mismos cuatro factores: las características de los componentes, la composición, la estructura y las interacciones interfaciales¹⁴⁵. En sistemas poliméricos, una baja dispersidad y un tamaño apropiado de los dominios influyen en la interacción entre los sistemas amorfos y cristalinos para estructuras supermoleculares^{142,146}, pero es en los sistemas supramoleculares donde un menor tamaño y una baja dispersidad como en los que pueden presentarse en copolímeros con gradiente de composición permiten optimizar las propiedades que se desean incorporar.

En estructuras supramoleculares, específicamente en copolímeros con gradiente de composición obtenidos por FRP, por ejemplo, para propiedades mecánicas, es lógico que al incrementar el área de contacto entre los dominios rígido y ahulado sea posible incrementar el aporte de propiedades de cada uno de los dominios, por lo que la nanoseparación de dominios es deseada. No obstante, una microseparación de dominios con una buena compatibilidad entre ellos permitiría mitigar efectos de repulsión, por lo que tamaños de dominios de algunos micrones permitirían optimizar el aporte de propiedades de cada dominio.

A diferencia de las estructuras supramoleculares, la estructuras supermoleculares (estructuras cristalinas y dominios formados por copolímeros de bloque) presentan una elevada compatibilización debido a que las estructuras están formados por cadenas en ambos dominios. Por ejemplo, en polímeros semicristalinos, una cadena forma parte del cristal y de la zona amorfa y en copolímeros dibloque un segmento de la cadena tiene presencia en la fase *A* segregada y otro segmento de la misma cadena en la fase *B* agregada.

2.6.3.4 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS DOMINIOS EN ESTRUCTURAS SUPERMOLECULARES O SUPRAMOLECULARES POLIMÉRICOS.

La composición como variable desplaza las propiedades en estructuras supermoleculares o supramoleculares. Por esto, el cambio de composición en un dominio formado por copolímeros de bloque podría cambiar la T_g y por ende modificar su respuesta mecánica. Para propiedades eléctricas, los mismos efectos sobre la conductividad pueden esperarse. Existe analogía con copolímeros con gradiente de composición, aunque los efectos composicionales afectan a los dominios y a las interfases, por consecuencia, la compatibilidad entre dominios puede afectarse por cambios de composición.

2.6.4 NIVEL MACROESTRUCTURAL.

El nivel macroestructural se analizan los efectos dados por la geometría de las piezas poliméricas, los patrones de impresión de materiales, las texturas superficiales, espumados, por mencionar algunas. En este sentido, la geometría de la pieza polimérica en sólidos es intrínseca a los ensayos de caracterización. Los niveles antes descritos dependen del “estado aparente” en sólido, solución, o en el estado fundido, etcétera.

A través del orden macroscópico es posible inducir propiedades distintas a las propiedades inherentes del material como los materiales Sharklet®, cuya simple estructura superficial impide el crecimiento bacteriano en su superficie¹⁴⁷, el “Geco sintético”, un material de silicona que imita las patas de un geco que sin necesidad de algún adherente y usando exclusivamente fuerzas de van der Waals a través de su diseño incrementa el área superficial permitiendo sostener varias decenas o millares de kilogramos¹⁴⁸. Además, las múltiples estructuras de piezas y patrones por impresión 3D para alcanzar resistencias mecánicas superiores como las estructuras tipo panel, sándwich o piramidal^{149,150,151}. Finalmente, la incursión del arte origami y kirigami para maximizar y/o modificar el comportamiento de un material en puntos estratégicos; así como los diversos polímeros celulares exitosos en el mercado.

Por ende, la jerarquía estructural basada en la ciencia de polímeros y materiales facilita el análisis de propiedades de polímeros en varias clases de polímeros y en especial en aquellos presentan un orden estructural elevado en uno o varios niveles.

2.7 PROPIEDADES MECÁNICAS.

Las propiedades mecánicas están relacionadas con la aplicación de un modo de deformación y la respuesta de esta aplicación en cualquier propiedad. Por esto, los ensayos se clasifican en dos tipos de acuerdo en cómo la deformación varíe con el tiempo: (1) pruebas mecano-estáticas y (2) pruebas mecanodinámicas.

2.7.1 PRUEBAS MECANO-ESTÁTICAS.

Las pruebas mecano-estáticas son realizadas aplicando diferentes deformaciones. Algunos ensayos clásicos de mecánica de materiales poliméricos son las pruebas de tracción, las pruebas de flexión, pruebas de compresión, las pruebas de impacto, pruebas de dureza, por mencionar algunas. Frecuentemente, las pruebas de tracción (o de tensión) permiten estimar un buen número de propiedades para inferir características de otras pruebas, en algunos casos incluso de las mecano-dinámicas.

2.7.1.1 PRUEBAS DE TRACCIÓN.

Los ensayos de tracción cuantifican características intrínsecas de la relación entre esfuerzo y deformación que se separan en dos grupos: (1) la relación de esfuerzo y deformación real basada en las dimensiones que pueden o no variar durante todo el ensayo y (2) con base en las dimensiones originales de la muestra que es ensayada. Son

nombrados esfuerzo y deformación verdaderos cuando son por la primera opción y esfuerzo de ingeniería y deformación de ingeniería por la segunda opción. Las zonas y la forma de una curva en pruebas de tracción son esenciales para la caracterización y el análisis de los efectos jerárquico-estructurales.

Las propiedades de tracción se derivan del control de la fuerza requerida para tirar de un material y el desplazamiento que experimenta como resultado de la fuerza aplicada a una determinada velocidad.¹⁵² Es fundamental indicar la estrecha relación tiempo – temperatura en polímeros. Para transformar la fuerza y el desplazamiento que se percibe en esfuerzo y deformación es necesario introducir las siguientes definiciones encontradas en cualquier texto clásico⁷⁹:

Esfuerzo: es la fuerza que actúa sobre un cuerpo que presenta resistencia. El esfuerzo verdadero (σ_v) se obtiene dividiendo la fuerza aplicada entre el área transversal instantánea que posee el material mientras está actuando la fuerza, como sigue

$$\sigma_v = \frac{dF}{dA} \quad (2 - 52)$$

donde σ_v es el esfuerzo verdadero, F es la fuerza aplicada y A es el área de la muestra. Por otro lado, el esfuerzo de ingeniería, σ , se obtiene por la fuerza aplicada dividida entre el área transversal inicial del material.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2 - 53)$$

donde $A_0 = a \times b$ es el área inicial como se muestra en la Figura 2.16

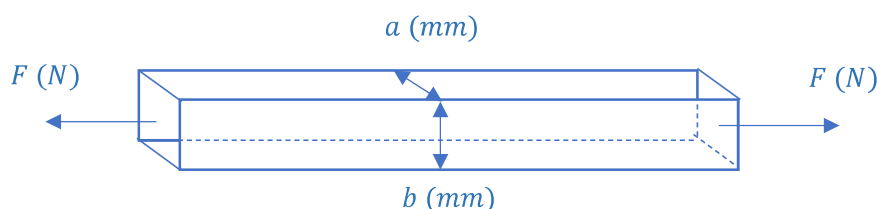


Figura 2.16. Esfuerzo generado en una barra rectangular.

Deformación: Es el cambio de las dimensiones de un cuerpo cuando se somete a una carga. La deformación verdadera, ε_v , al valor alterado por unidad de longitud sobre la línea de aplicación de la fuerza y se obtiene por

$$\varepsilon_v = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon = \int_{L_0}^{L_f} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L_f}{L_0} \quad (2 - 54)$$

y para la deformación ingenieril, ε , como

$$\varepsilon (\%) = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100 \quad (2 - 55)$$

donde L es la longitud, L_f es la longitud final y L_o es la longitud inicial como se muestra en la Figura 2.17

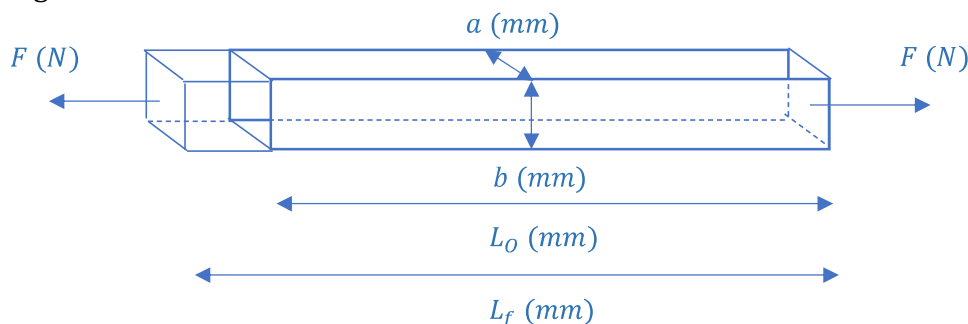


Figura 2.17. Deformación generada en una barra rectangular.

Módulo elástico (o módulo de Young), E : Es la resistencia a la deformación cuando una fuerza externa es aplicada. Es la zona hookeana al inicio de la curva esfuerzo – deformación y dado que la relación esfuerzo – deformación es lineal, se expresa como

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (2 - 56)$$

Tenacidad: Es el área bajo la curva esfuerzo – deformación e indica la energía por unidad de volumen que un material absorbe antes de llegar a la rotura.

2.7.1.2 ZONAS DE LA CURVA ESFUERZO – DEFORMACIÓN EN UNA PRUEBA DE TRACCIÓN.

En la relación esfuerzo-deformación idealizada que se observa en la Figura 2.18 se aprecian las distintas zonas en estos ensayos divididos como siguen:

Zona 1. Regido por un comportamiento hookeano, la relación esfuerzo – deformación es igual a una constante, E , denominada módulo elástico o módulo de Young. La deformación es elástica y reversible, d_h , y se asocia con las propiedades de impacto. El área bajo la curva en la zona lineal (área sombreada) se denomina resiliencia y es la capacidad o energía que absorbida los materiales antes de presentar fluencia.

Zona 2: Más allá de la zona hookeana se obtiene la deformación plástica o irreversible, a partir de este punto inicia el comportamiento es viscoelástico. En materiales rígidos, en esta zona aparece el punto de esfuerzo y deformación máximos en la curva de tracción conocido como punto de cedencia (punto azul en la curva) donde inicia un fenómeno conocido como fluencia. En esta zona toda deformación es plástica y un rearrreglo en las cadenas del polímero se presenta de modo que las cadenas se orientan en dirección del esfuerzo aplicado. Si el material es semicristalino, se produce un acuellamiento que incrementa si se continúa estirando, a partir de esta etapa aumenta el porcentaje de cristalinidad (en el caso de polímeros semicristalinos o con capacidad de cristalizar bajo esfuerzo aplicado) debido al reordenamiento forzado durante el ensayo. A causa de la aplicación de fuerza, la deformación frecuentemente es permanente si la forma cristalina es estable. Por otro lado, si el material es amorfo y no

presenta cristalinidad, un rearrreglo molecular por el reacomodo se muestra de igual forma sin producirse un acuellamiento y a diferencia de los materiales semicristalinos la deformación ocurre uniformemente sobre toda la muestra.⁷⁹ El área bajo la curva en la zona plástica es una relación entre la energía almacenada y la disipada por rearrreglos moleculares (sean formación de cristales, alineamiento de cadenas y/o fluencia de cadenas). Si polímero es semicristalino y asciende o se mantiene medianamente horizontal, se evidencia una elevada capacidad de resistencia mecánica de los cristales que se forman, en caso contrario el dominio amorfo comienza a generar grietas y huecos dentro para producir la fractura del material y fallar. En un material amorfo, la horizontalidad o ascendencia muestran un alineamiento elevado de cadenas, (que en algunos pocos casos conducen a la formación de cristales; por ejemplo, en hules), que se contraponen a la fluencia inducida por el esfuerzo. Por otro lado, si desciende son propagadas grietas que después pueden o no conducir a huecos. Otra propiedad que se añade aquí es la ductilidad, d , que se define como la deformación plástica, d_p , antes de la rotura y se da por la ecuación

$$d = d_p - d_h \quad (2 - 57)$$

Zona 3: Al final de la curva esfuerzo-deformación ocurre el fenómeno de la fractura. Desde el sentido del estado ‘sólido’ se toma como definición canónica que la fractura en mecánica de polímeros “es la creación de una nueva superficie dentro de un cuerpo por la aplicación de fuerzas externas”. El punto de rotura es el segundo más importante siendo antecedido por el punto de cedencia¹⁵³.

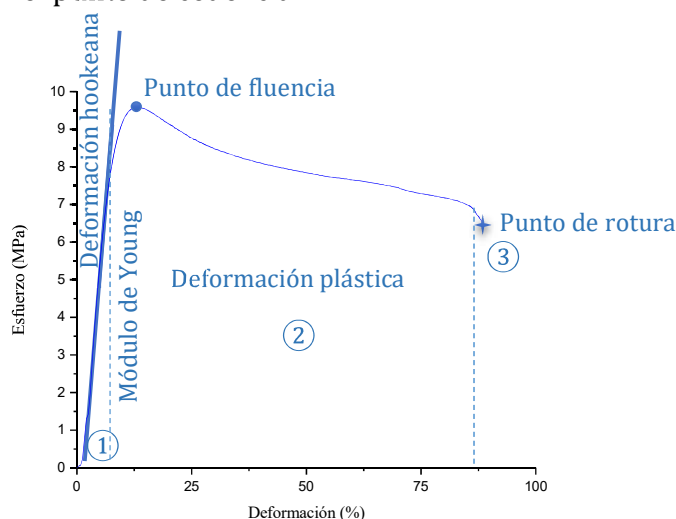


Figura 2.18. Zonas en la curva esfuerzo-deformación.

2.7.1.3 RESISTENCIA A LA TRACCIÓN DE MATERIALES RÍGIDOS.

Para la fractura rígida en polímeros bajo una carga en tensión el término ‘rígido’ significa que ‘no hay deformación plástica detectable en ningún punto en el espécimen’. Este tipo de fractura se observa en resinas termofijas y termoplásticos debajo de la

transición rígida-dúctil. La fractura rígida en la curva esfuerzo-deformación es lineal hasta el punto de fractura y la deformación en aquí suele ser baja. El esfuerzo de un polímero rígido está fuertemente influenciado por variables del material como el peso molecular, cristalinidad, aditivos y entrecruzamiento¹⁵³.

2.7.1.4 TRANSICIÓN RÍGIDO-DÚCTIL.

Si la temperatura de un polímero termoplástico rígido se incrementa la curva esfuerzo-deformación cambia su forma pasando de la forma (a) a la (c) como efecto del incremento de la temperatura como se muestra en la Figura 2.19. La deformación plástica incrementa rápidamente como incrementa la temperatura y ciertamente puede aumentarse la deformación final de uno a dos por ciento en la transición hasta cientos de por ciento bajo estas condiciones. La fractura rígida ocurre típicamente perpendicularmente en la dirección del esfuerzo y la pieza rota no muestra evidencia de una deformación permanente, pero tan pronto como la ductilidad se muestre en la fractura a menudo se acompaña por una deformación del material en la dirección del esfuerzo aplicado como el provocado por un esfuerzo de corte.

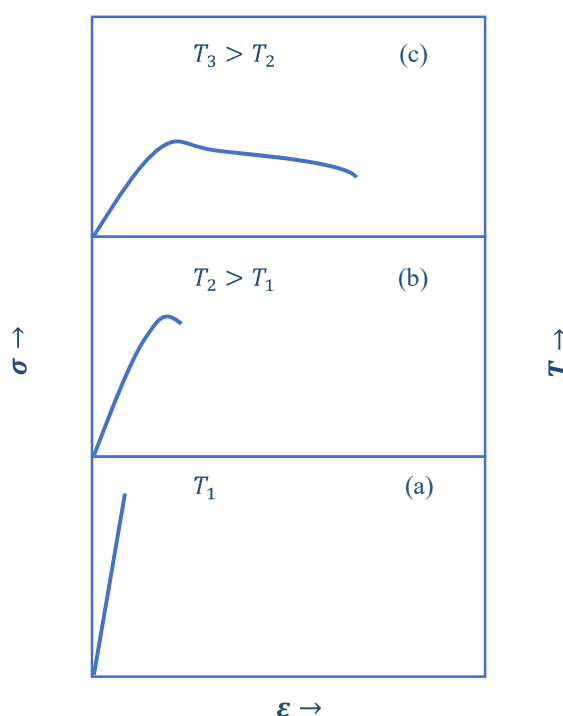


Figura 2.19. Cambios en la curva esfuerzo-deformación de un material rígido con incremento de la temperatura.

El cambio en el comportamiento de frágil a dúctil es llamado transición rígida-dúctil (T_b) y puede inducirse por cambios de temperatura y por la velocidad de la prueba, a través de una envolvente dual entre velocidad (o tiempo) y la temperatura¹⁵³.

2.7.1.5 ESFUERZO DE FLUENCIA EN MATERIALES DÚCTILES.

El punto de cedencia marca dos instantes claves: (1) indica el comienzo de un nuevo modo de deformación, un flujo plástico que implica la activación de un mecanismo molecular de deformación distinto y (2) muestra el punto en el que un material fallaría práctica para dejar de cumplir su función. El esfuerzo de fluencia puede extrapolarse a temperaturas inferiores a la T_b por mediciones en compresión cuando el fenómeno de fluencia sigue ocurriendo, pero la fractura rígida es impedida porque no hay un componente de tensión en la aplicación del esfuerzo¹⁵⁴. Esta explicación sugiere que el fenómeno de fluencia es independiente de la fractura rígida.

Este concepto de independencia del punto de fluencia y el esfuerzo rígido facilitan porque la T_b ocurre cerca de la T_g y no justo en el valor de la T_g . Alrededor de la T_b el módulo elástico de un polímero incrementa rápidamente con la disminución de la temperatura, la magnitud del cambio depende del polímero. Algunos materiales poliméricos son dúctiles justo por debajo de su temperatura de transición vítrea.

La imagen que emerge es que la T_b y la T_g no se relacionan, pero sí que el esfuerzo de cedencia se incrementa rápidamente en la región de la T_g . Una vez un polímero presenta cedencia la fractura se extiende sin más incremento de la carga o también puede aumentar el esfuerzo y romperse bajo una carga que excede el punto de fluencia. Ya que el área de la sección transversal se reduce con el incremento de la deformación, el esfuerzo actual al momento de la fractura puede en este caso ser mucho más alto que el esfuerzo de cedencia, esto se ilustra en la Figura 2.20 y ambas pueden ocurrir en un mismo polímero a diferentes temperaturas o velocidades de deformación¹⁵⁴.

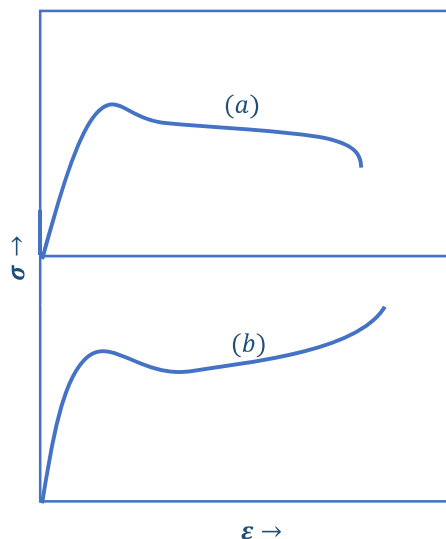


Figura 2.20. Comportamiento esfuerzo-deformación de polímeros dúctiles (a) sin y (b) con endurecimiento por deformación.

2.7.2 PRUEBAS MECANODINÁMICAS.

Las pruebas mecanodinámicas son el análisis de la respuesta de un material sometido a una fuerza oscilatoria cuyo modo de deformación conduce a diferentes tipos de ensayos. Las propiedades miden la tendencia a fluir (la viscosidad) debido al retraso que presenta este comportamiento respecto al hookeano que responde instantáneamente después de aplicar el esfuerzo. Las muestras son sujetadas a una mordaza y la tensión varía sinusoidalmente a una frecuencia, ω , representado por

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2 - 58)$$

donde σ_0 es la amplitud del esfuerzo máximo y la diferencia entre la aplicación del esfuerzo y la deformación es el ángulo de fase δ . La deformación está dada por

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (2 - 59)$$

donde ε_0 es la amplitud de deformación máxima. Ambas se relacionan mediante

$$\sigma(t) = E^*(\omega) \varepsilon(t) \quad (2 - 60)$$

donde E^* es el módulo complejo o módulo dinámico y se define como

$$E^* = E'(\omega) + iE''(\omega) = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (2 - 61)$$

donde $E'(\omega)$ y $E''(\omega)$ son los módulos de almacenamiento (respuesta elástica relacionada con la capacidad de almacenar energía) y el módulo de pérdida (respuesta viscosa vinculada con la disipación de energía del esfuerzo aplicado a través de movimientos moleculares internos)¹⁵⁵. La tangente de la fase de ángulo se calcula como

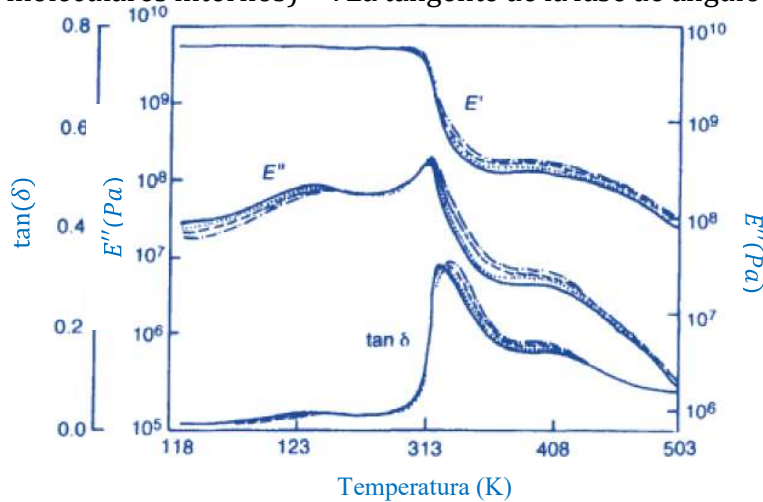


Figura 2.21. Curvas del módulo de almacenamiento y de pérdida para el poli (vinil alcohol) con diferentes barridos de frecuencia en función de la temperatura.

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} = \frac{\eta'}{\eta''} \quad (2 - 62)$$

donde η' y η'' son la fracción de energía perdida y la porción de energía almacenada de la viscosidad respectivamente. Otras definiciones son

$$G^* = \frac{E^*}{2(1 + \nu)} \quad (2 - 63)$$

donde G^* es el módulo complejo de corte y ν el coeficiente de Poisson. Por otro lado

$$\eta^* = \frac{3G^*}{\omega} = \eta' - i\eta'' \quad (2 - 64)$$

siendo η^* la viscosidad compleja. Normalmente, los módulos son graficados contra: temperatura, frecuencia o amplitud, obteniéndose curvas como en la Figura 2.21.

2.7.2.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.

La temperatura de transición vítrea, T_g , se obtiene en un analizador mecanodinámico (DMA) haciendo un barrido de temperatura en un material, manteniendo la frecuencia y la amplitud constantes. La determinación de la T_g en el DMA ha afrontado cierto desacuerdo porque es posible distinguir al menos 5 formas distintas de establecerla, véase Figura 2.22. Dependiendo de los criterios/estándares del operador el pico o el comienzo del pico de E'' puede ser usado. Los valores obtenidos por este método pueden diferir hasta en 25 °C. En adición, estos valores pueden cambiar entre 10 y 20 °C con respecto a la T_g obtenida por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la práctica es importante especificar cómo se obtuvo la T_g . Existen evidencias respecto a que el pico obtenido en E'' es el valor más cercano al valor real de T_g ^{156,157,158} describiéndose a continuación:

- E'' es una medida de la disipación de la energía, la temperatura máxima en el módulo de pérdida es la transición en cuestión. La temperatura a la cual la velocidad de almacenamiento y disipación de energía exhiben un máximo es desde el punto de vista físico una variable derivada.
- La temperatura a la que una sustancia alcanza un máximo en E'' no depende de si el material es puro o es una mezcla. El valor máximo de $\tan(\delta)$ es diferente, en la forma pura la temperatura correspondiente depende de la disminución de E' , siendo más alta que cuando el componente correspondiente se ha mezclado en un sistema que exhibe más de una transición vítrea o fusión.
- Peleg ha demostrado que la temperatura a la cual $\tan(\delta)$ es máxima, especialmente en el caso de temperaturas de transición vítrea que se superponen, no coincide con la temperatura de reblandecimiento en los cuales los módulos de tensión y corte fallan a bajos valores.

La T_g es asociada con diferentes movimientos moleculares de segmentos. En un DMA se pueden encontrar estas cinco señales para definir la T_g :

- a) Módulo de almacenamiento: Ocurre a la temperatura más baja e indica un fallo termo-mecánico y se toma como el inicio de la caída del módulo. El reporte de la T_g empleando E' es recomendado para conocer la temperatura de falla.
- b) Módulo de pérdida: El pico se da a una temperatura media (entre la obtenida por E' y $\tan(\delta)$) y está estrechamente relacionado con los cambios en propiedades físicas atribuidas por la T_g . Es reflejo de los movimientos moleculares como se espera por definición de la T_g . Si se toma la temperatura al inicio del pico se toma el primer valor de temperatura donde algunas pocas moléculas de polímero inician los movimientos, por otro lado, en el pico de E'' se muestra la temperatura a la que el promedio de las moléculas inician sus movimientos.
- $\tan(\delta)$: Aparece a una temperatura más alta y es de uso histórico en la literatura. Es una buena medida del punto medio entre el estado vítreo y el estado ahulado en un polímero. La altura y la forma del pico, de igual forma que en E'' , cambia sistemáticamente con el contenido amorfo. Existen dos probables razones por las cuales $\tan(\delta)$ sea tan común en la literatura, la primera es que en los tiempos en los que se estimaba manualmente era más simple calcular $\tan(\delta) \approx \Lambda \pi$ directamente de las amplitudes de oscilación (siendo $\Lambda = \pi E''/E'$) y segundo que el máximo en Λ puede algunas veces ser más fácil de analizar que los efectos en E' y E'' ²².

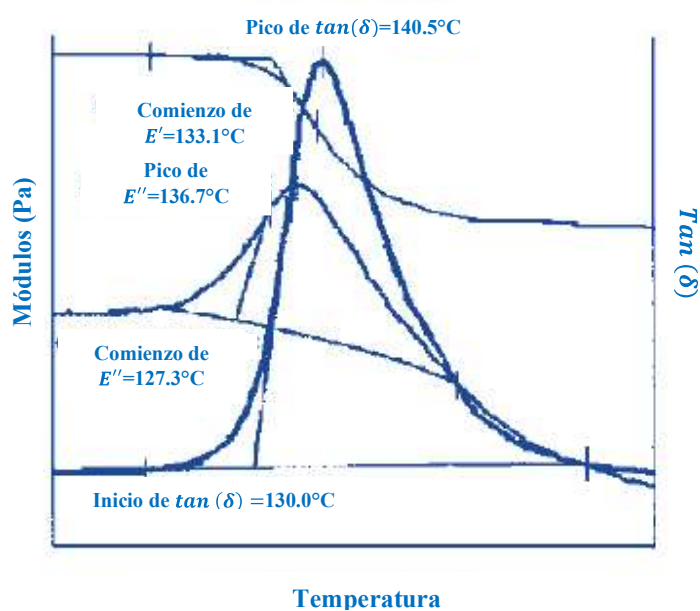


Figura 2.22. Cinco puntos más usados para estimar la temperatura de transición vítrea usando los módulos en función de la temperatura.

2.8 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

Una masa de polímeros considerada semiconductora o conductora cae dentro de los siguientes 5 grupos de acuerdo con sus características:

1. Si existe un electrón desapareado en el esqueleto de la cadena polimérica, como el caso de poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno o la polianilina¹⁵⁹, etc.
2. Si existe un electrón desapareado en los grupos laterales, frecuentemente cromóforos que no sólo son semiconductores, esto es, emiten luz como los diferentes polímeros vinílicos con grupos carbazol^{126,160}.
3. Si existen átomos metálicos en su esqueleto, por lo que su conductividad es inherente al tipo de átomo y el arreglo de estos en las cadenas poliméricas¹⁶¹.
4. Si las cadenas están unidas a través de enlaces intramoleculares (v.g., unidos mediante química click o materiales multifuncionales electroactivos) a láminas de grafeno, nanotubos de carbono u otra inherentemente conductora¹⁶².
5. Si los polímeros son hinchados o dopados con especies químicas que permiten la transferencia de carga en su interior¹⁶³.

Los polímeros dentro de los grupos 1 y 2 suelen ser más atractivos debido a que tienen electrones desapareados en el esqueleto y en sus grupos laterales. Sin embargo, los primeros no son fácilmente manipulables para obtener copolímeros de bloque y suelen ser inestables en el ambiente. Por ello, buscando propiedades eléctricas en función de su estructura los polímeros vinílicos con grupos laterales son más o menos sencillos de emplear en polimerizaciones radicáticas por desactivación reversible. Los polímeros con grupos laterales que presentan resonancia suelen ser por sí solos semiconductores y algunos emiten luz visible, como se muestra en la Figura 2.23.

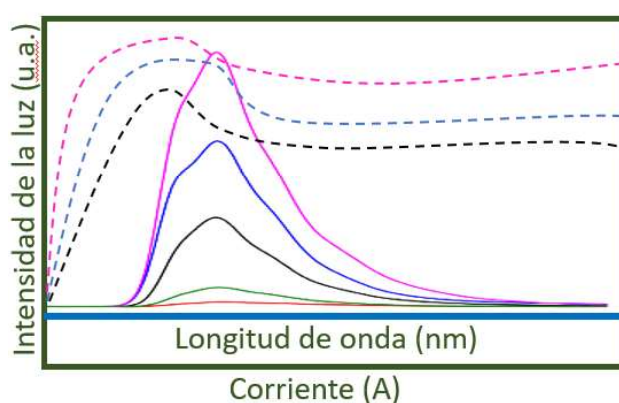


Figura 2.23. Intensidad de la luz en función de la longitud de onda o corriente eléctrica.

El atractivo del uso de polímeros semiconductores con propiedades fotoeléctricas se aprecia en los dispositivos *OLED*. La electroluminiscencia en polímeros

orgánicos tiene dos posibilidades para mejorar su eficiencia cuántica: la primera es con el uso de metales, por lo que se espera mejorar en un factor de 10, la segunda es por el uso de dispositivos multicapa como actualmente están hechos los *OLED*^{164,165}.

2.8.1 LUMINISCENCIA.

La luz es un tipo de energía y para crearla se puede obtener por ejemplo desde la energía eléctrica. Existen dos caminos, la incandescencia y la luminiscencia. La incandescencia se produce por la energía térmica, tal como lo hacen las estrellas o el tungsteno en las bombillas. Por otro lado, la luminiscencia es causada por el movimiento de los electrones dentro de una sustancia desde mayores estados energéticos a menores estados energéticos. Existen muchos tipos de luminiscencia, la quimioluminiscencia, producida por reacciones químicas de oxidación a bajas temperaturas, la electroluminiscencia producida por descargas eléctricas, la triboluminiscencia producida por frotar o triturar cristales, la bioluminiscencia producida por organismo vivos y fotoluminiscencia al aplicar una onda entre la longitud del ultravioleta y los rayos X. Si la luminiscencia es causada por absorción de alguna forma de energía radiante como radiación ultravioleta o rayos X se conoce como fluorescencia. Si la luminiscencia continua después de que la radiación se detenga entonces se llama fosforescencia^{166,167}. La luminiscencia de sustancias inorgánicas y orgánicas resulta de la emisión de aniones en transición, moléculas o desde un cristal. En fluorescencia, la emisión luminiscente tiene un tiempo de vida $< 10^{-8}s$, mientras en fosforescencia el tiempo de vida medio es $> 10^{-8}s$ ¹⁶⁷.

2.8.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

Con base en su resistividad un material clasificarse en conductor, semiconductor o aislante, ver Figura 2.24. En dispositivos fotoeléctricos las propiedades eléctricas en polímeros deben encontrarse deseablemente dentro del intervalo de la semiconducción para ser fuentes prácticas y eficientes de la energía. La conductividad de los semiconductores varía sustancialmente con la temperatura y pureza. La estabilidad también es importante, por ejemplo, el poliacetileno, puede deteriorarse en horas o días¹⁶⁸, por lo que frecuentemente son usados polímeros más estables como el polipirrol, polianilina o el poli (n-vinilcarbazol).

La conductividad, σ , a temperatura ambiente puede variar en más de 25 órdenes de magnitud y al disminuir aún más la temperatura puede alcanzar los 40 órdenes de magnitud, esta variación en una propiedad física sólo se compara con la relación entre el radio estimado del universo y el de un electrón. Para entender las propiedades que hacen a los polímeros atractivos para la electrónica se debe explicar brevemente la teoría del electrón (es decir, la existencia del electrón como una partícula cargada, portadora de la carga eléctrica y responsable de la electricidad) y el concepto de estructura de banda. También es necesario conocer el grado del orden de periodicidad de los átomos porque sólo ordenados y la interacción fuerte entre ellos conduce a las

distintas bandas de electrones. En polímeros, el grado de orden depende de la longitud de las moléculas y de la simplicidad de la estructura molecular¹⁶⁸.

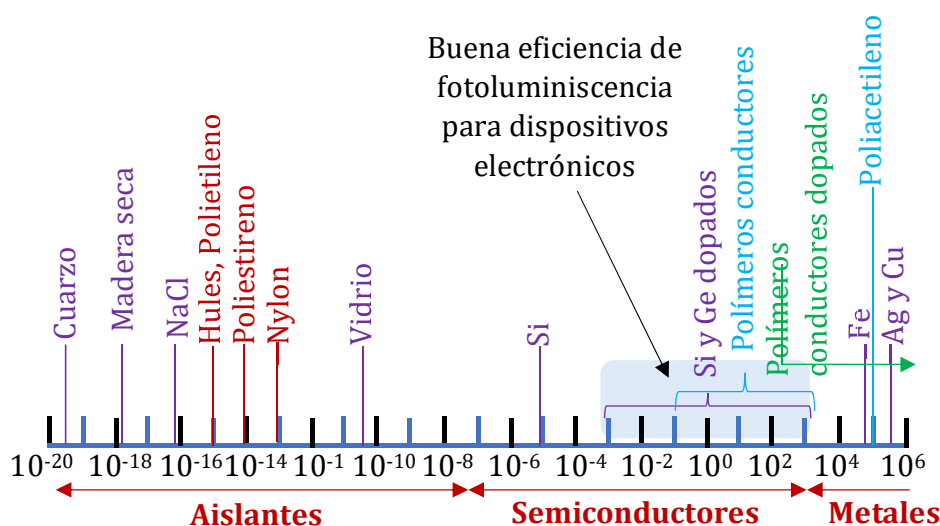


Figura 2.24. Conductividad a temperatura ambiente de varios materiales^{168,169,170}.

2.8.2.1 ESTRUCTURA DE BANDA ELECTRÓNICA.

Un material semiconductor o conductor requiere electrones libres que puedan ser transportados eficientemente como carga eléctrica. En ese sentido, la física del estado sólido describe la estructura electrónica^{34*} de un material como una estructura de bandas electrónicas. La clásica imagen de un átomo sin asociarse es la de electrones acomodados en orbitales, pero cuando un gran número de átomos están unidos en una molécula, los orbitales de esos átomos son solapados. En el último orbital de los átomos, llamada banda de valencia, los electrones libres que se separan de los átomos con facilidad para moverse a la banda de conducción se cruzan, lo que permite que los electrones en el último orbital o estado de valencia se muevan libremente, "como saltando al estado de conducción". Sin embargo, algunos intervalos de energía no contienen orbitales y se forma una brecha energética entre las diferentes bandas; esta condición electrónica es la que clasifica a un polímero semiconductor o conductor¹⁶⁸.

2.9 DISEÑO Y MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES.

Habiendo establecido que las propiedades en polímeros pueden describirse en términos de una jerarquía estructural y que en esta misma las propiedades surgen por consecuencia del orden a nivel molecular y nano/microscópico, las propiedades inherentes al material se describen dentro de dos grandes grupos: (1) las propiedades

^{34*} La estructura electrónica es la manera en la que los electrones se acomodan, comunican u organizan en los orbitales electrónicos alrededor de un átomo particular.

que dependen fuertemente de la interacción entre componentes, que en este grupo se denominarán “propiedades primarias” y (2) las propiedades que se desempeñan sin afectaciones significativas (más de un 10 % de desviación) en la combinación de dos o más componentes si no se desvían de los modelos de leyes de la mezcla o aditividad, las cuales se llamarán “propiedades secundarias”.

En ambas clases de propiedades siguen existiendo las 4 interacciones básicas secuenciales, simultáneas, sinérgicas y antagonísticas (como consecuencia de la secuencia de las unidades de repetición en la cadena), así como las interacciones inter e intramoleculares (como consecuencia de los grupos laterales atados a las columnas vertebrales poliméricas). Específicamente en polímeros, las variables de temperatura y tiempo de observación pueden ser dominantes para determinar si las propiedades caen dentro de las primarias o secundarias. Por ejemplo, a una temperatura T_1 y tiempo de duración de la prueba t_1 una mezcla de poliA y poliB cuyas interacciones sean antagónicas pueden tener el mismo valor estadístico de módulo de Young en una prueba de tracción que una segunda mezcla compatibilizada de poliA y poliB, pero diferentes valores en esfuerzo y deformación de roturas; para esa prueba, el módulo de Young cae dentro de las propiedades secundarias y el esfuerzo y deformación de rotura caen dentro de las propiedades primarias. No obstante, si la mezcla compatibilizada se ve afectada por su compatibilización en un parámetro como la temperatura de transición vítrea, el valor del módulo de Young podría ser más o menos sensible a las condiciones de tiempo y temperatura de la prueba por lo que presentaría diferencias acordes a las esperadas en propiedades secundarias.

La combinación de propiedades entre dos o más componentes para obtener efectos sinérgicos se basa en la correcta elección de los componentes poliméricos desde el nivel molecular para obtener las características inherentes y optimizarlas a nivel nano/microscópico buscando interacciones sinérgicas. En propiedades mecánicas, la base es inducir en un volumen polimérico dos comportamientos en estructuras supramoleculares o supermoleculares, en los dominios de acuerdo con la característica especial que se desee obtener. La fracción menor (dominio o fase dispersa) del polímero rígida permite modificar óptimamente las características de rigidez y la fracción en mayor presencia (dominio o fase continua) las características ahuladas del material.

En propiedades eléctricas, la base de emplear un volumen polimérico con dos dominios permite a través de una fase continua obtener las características de luminiscencia deseadas, aunque el segundo componente no presente la característica buscada, no obstante, al ser la conducción una propiedad dependiente del área, el material diseñado podría mostrar una disminución aparente de la propiedad.

2.10 FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES.

2.10.1 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.

La interacción de la luz con la materia presenta un carácter dual: partícula y onda. La luz como onda facilita entender su dispersión como una onda electromagnética, una modulación periódica de campos de fuerza eléctrica y magnética en el espacio y el tiempo para la fuerza de campo eléctrico de un haz de luz linealmente polarizado de longitud de onda λ , propagándose en dirección x . La luz interactúa con las cargas constituidas a una molécula¹⁷¹. La magnitud de este efecto es dada por una cierta cantidad física, la polarizabilidad de la molécula, que facilita el cambio de carga dentro de la molécula. La distribución de caras sigue el tiempo-modulación del vector de onda eléctrico del haz de luz incidente y por lo tanto la molécula constituye una oscilación dipolo u oscilador eléctrico. Esta oscilación dipolo actúa como un emisor de una onda electromagnética de la misma longitud de onda como el incidente uno (por esto, el proceso es llamado “dispersión elástica”), emitida isotrópicamente en todas direcciones perpendiculares al oscilador como se muestra en Figura 2.25¹⁷¹.

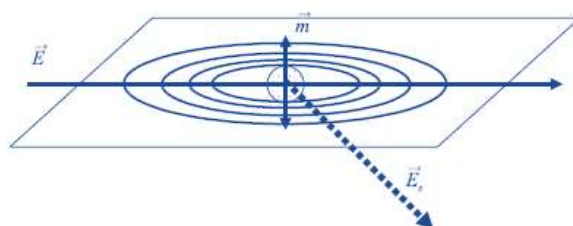


Figura 2.25. Dipolo oscilando inducido por una longitud de onda incidente y consecuentemente emitiendo luz.

El ángulo de observación con respecto a la dirección del haz de luz incidente es llamado ángulo de dispersión y provee una medida para la escala de longitud observada en un experimento. Para partículas o moléculas mayores que 20 nm, diversos de estos dipolos oscilantes son creados y algo de las ondas de luz emitidas posee una diferencia de fase significativa. Por otro lado, la interferencia emitida de luz dispersada desde una partícula individual de tamaño mayor que 20 nm conducirá a una dependencia de ángulo no isotrópica de la intensidad de luz dispersada. El patrón de interferencia de la luz dispersada intrapartícula, llamada factor de forma de partícula, es característica para tamaño y forma de la partícula dispersada. Por consecuencia, esto provee significado cuantitativo para la caracterización de partículas en soluciones muy diluidas por dispersión de luz. En partículas o moléculas inferiores que $\lambda/20$, la diferencia de fase es despreciable entre la luz emitida desde los varios centros de dispersión dentro de la partícula dada. La diferencia en el patrón de interferencia de la luz dispersada por partículas muy pequeñas y muy grandes, conduciría a una dependencia angular característica de la medición de la intensidad dispersada para el último, como se observa en Fig. 2.26¹⁷¹.

Las partículas en solución usualmente muestran movimientos aleatorios (movimiento Browniano) causado por las fluctuaciones térmicas del solvente. Como consecuencia de los cambios temporales en posiciones interpartícula y las fluctuaciones, el patrón de interferencia y la resultante intensidad de dispersión detectada cambia con el tiempo, reflejando el movimiento Browniano de las partículas dispersadas como se ilustra en Fig. 2.27¹⁷¹.

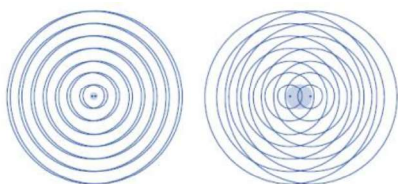


Figura 2.26. Patrón de interferencia de la luz dispersada de pequeñas partículas (izquierda) y de grandes partículas (derecha).

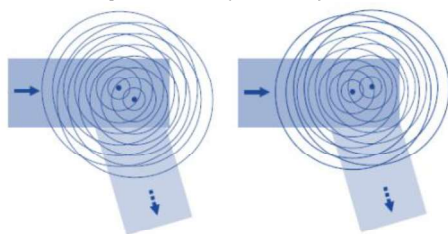


Figura 2.27. Esquema del cambio en el patrón de interferencia de la intensidad dispersada con el tiempo, causada por movimiento Browniano de las dos partículas dispersadas.

La medición experimental produce una medida cuantitativa de la movilidad de partículas en suspensión caracterizado por un coeficiente de autodifusión y por consecuencia del tamaño de las partículas¹⁷¹. Para determinar el tamaño de partícula se emplea la ecuación de Stokes – Einstein

$$D_s = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (2 - 65)$$

que permite determinar el radio hidrodinámico, R_H , de la partícula dispersada, si la temperatura de la muestra, T , y la viscosidad del solvente, η , son conocidas y el coeficiente de auto-difusión, k , es medido por el dispersor dinámico de luz. R_H es el radio de una esfera equivalente experimentando movimiento Browniano en agua con una fricción f idéntica en magnitud a la que la partícula dispersada¹⁷¹. En muestras con distribución en tamaños, $P(R_H)$, la determinación experimental (promedio) del coeficiente de difusión es definido por una función de distribución dada por

$$D_{app}(q) = \langle D_s \rangle_z (1 + K \langle R_g \rangle_z^2 q^2) \quad (2 - 66)$$

donde K es una constante que depende de la dispersidad y la morfología de la partícula (esfera, cilindro, etcétera). Para muestras de esferas consistentemente monodispersas

$K = 0$ y $D_{app}(q) = D_s$. El factor de forma q y D_s es el coeficiente de difusión promedio, D_{app} es el coeficiente de difusión aparente, estando el factor R_g de corrección dado por

$$\rho = \frac{R_g}{R_H} \quad (2 - 67)$$

donde ρ es la relación de densidad, derivada experimentalmente de los tamaños de partículas determinadas por mediciones de DLS. Las Ecuaciones 2 – 66 y 2 – 67 funcionan con exactitud en tamaños de 10 nm – 100 nm. Algunos valores de relación de densidad morfologías de partícula se muestran en Tabla 2.1¹⁷¹.

Tabla 2.1. Relación ρ para muchas morfologías de partícula típica.

Topología	Relación ρ
Esfera homogénea	0.775
Esfera hueca	1
Elipsoide	0.775 – 4
Polímero enredado aleatoriamente	1.505
Cilindro de longitud l , diámetro D	$\frac{1}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{1}{D} - 0.5 \right)$

Un DLS consiste en una fuente de luz incidente, típicamente un láser (gas ión, HeNe, estado sólido, diodos láser), celda de luz dispersa (comúnmente un cilindro de cuarzo de diámetro entre 10 nm y 30 mm), detector (que puede ser un tubo fotomultiplicador o un diodo foto-sensitivo de avalancha (APD)) montado sobre un brazo de un goniómetro^{35*}. Además, existen componentes de hardware asociados con el detector y el procesamiento de señales, (v.g., computadora, etc.)¹⁷¹, ver Figura 2.28.

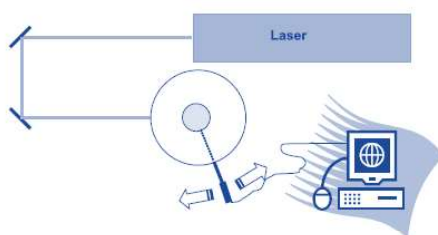


Figura 2.28. Dispersor dinámico de luz estándar de ángulo fijo.

2.10.2 ANÁLISIS MECANODINÁMICO.

El equipo de DMA aplica una fuerza oscilatoria a una muestra para analizar la respuesta del material a esta fuerza. A partir de esta fuerza, se calculan propiedades como la tendencia a fluir (llamada viscosidad), la rigidez (módulo de almacenamiento) entre otras. A partir de la fuerza que aplica el DMA se obtiene un esfuerzo sinusoidal

^{35*} Un goniómetro es un aparato en forma de semicírculo o círculo graduado en 180° o 360°, utilizado para medir o construir ángulos.

que genera una deformación sinusoidal. Al medir tanto la amplitud de la deformación en el pico de la onda sinusoidal y el desfase entre las ondas de tensión y deformación los valores del módulo de almacenamiento y el módulo viscoso pueden ser calculados¹⁷², ver Figura 2.29. El esquema del hardware para la medición del ángulo de desfase y con esto los módulos viscoso y elástico se observan en la Figura 2.30.

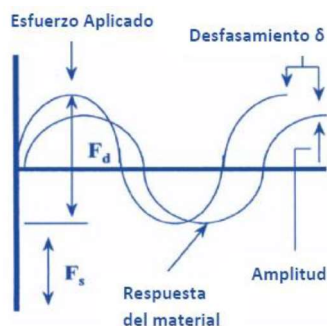


Figura 2.29. Desfasamiento en las señales obtenidas en un DMA.

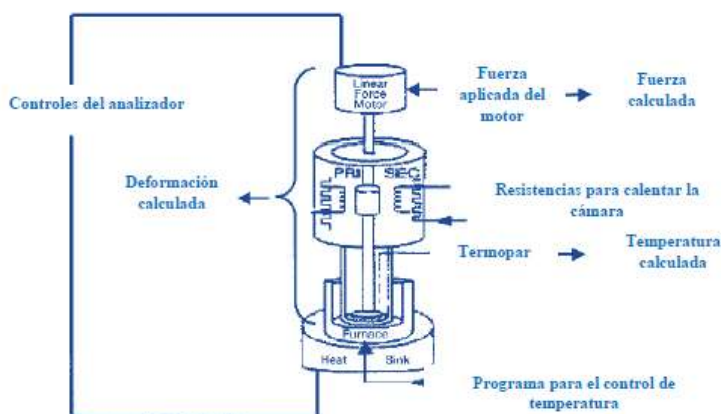


Figura 2.30. Esquema de un DMA.

2.10.3 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) o cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) es una técnica usada para determinar la distribución media de pesos moleculares en una muestra polimérica. La técnica separa el polímero de acuerdo con su radio hidrodinámico inyectando una pequeña cantidad de solución polimérica a bajas concentraciones (0.01% a 0.6%) dentro de una columna empacada porosa. Las pequeñas moléculas penetran los poros y es ahí donde son retenidas más tiempo que las grandes, las cuales continúan su camino como se ilustra en la Figura 2.31.



Figura 2.31. Flujo de la solución polimérica a través de una columna de GPC.

Como detector a la salida de las columnas a menudo existe un índice de refracción diferencial (DRI) o detector UV.

2.10.3.1 ECUACIÓN DE MARK-HOUWINK.

Debido a que el GPC separa cadenas de polímeros individuales en función de su tamaño en disolución y no en función de sus características químicas o de su peso molecular directamente, el peso molecular se obtiene a través de estándares con pesos moleculares previamente medidos, dispersidades moleculares bajas y tiempos de retención conocidos. Para estimar la distribución de pesos moleculares con estos estándares se usa la ecuación de ecuación de Mark – Houwink, también conocida como la ecuación de Mark – Houwink – Sakurada, que relaciona la viscosidad intrínseca y el peso molecular en soluciones diluidas de polímero con

$$[\eta] = KM^a \quad (2 - 68)$$

donde K y a son los parámetros de la ecuación para cada sistema particular de polímero – solvente, η la viscosidad intrínseca y M el peso molecular del polímero. La viscosidad intrínseca de un polímero está directamente relacionada con el volumen de elución del polímero. Por lo tanto, correr varias muestras monodispersas de polímero es necesario para conocer los valores K y a de la ecuación de Mark – Houwink usando una línea de ajuste. Entonces el peso molecular y la viscosidad intrínseca se relacionan por

$$K_1 M_1^{1+a_1} = K_2 M_2^{1+a_2} \quad (2 - 69)$$

donde K_n y a_n son los parámetros dependientes para cada sistema particular de polímero – solvente y M_n el peso molecular para cada polímero. Conociendo los parámetros de Mark – Houwink y el peso molecular de uno de los polímeros es posible encontrar el peso molecular de otro polímero mediante GPC¹⁵⁵.

2.10.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

La propiedad de los núcleos atómicos en resonancia magnética nuclear (RMN) es el spin nuclear (I), con valores de 0, 1/2, 1, 3/2, etc., en unidades de $h/2\pi$, donde h es la constante de Planck. El valor del spin depende del número de masa y el número atómico del núcleo. Un núcleo con $I = 0$ (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S , etc.) no tiene momento de spin angular ni momento magnético. El momento magnético nuclear, μ , es

$$\mu = \frac{\gamma I h}{2\pi} \quad (2-70)$$

donde γ es el radio giromagnético y es constante para cada núcleo particular. El momento magnético nuclear, cuando es colocado en un campo magnético uniforme, B_0 , se orienta, de acuerdo con la mecánica cuántica, con $(2I + 1)$ posibles orientaciones. El núcleo observado en NMR de compuestos orgánicos (típicamente ^1H y ^{13}C) tienen $I = 1/2$ y dos cuantos magnéticos $m = 1/2$ y $m = -1/2$. El momento magnético μ es alineado en paralelo con el campo magnético B_0 cuando $m = 1/2$ o en antiparalelo cuando $m = -1/2$. La energía de los estados de spin es proporcional a μ y B_0 dado por

$$E = -\frac{\gamma h m B_0}{2\pi} \quad (2-71)$$

Las reglas de transición establecen que m sólo varía por una unidad $\Delta m = \pm 1$. Así la transición de energía está dada por

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad (2-72)$$

Las transiciones entre estos dos estados pueden inducirse por radiación electromagnética con frecuencia ν lo que afecta a las transiciones tales como $\Delta E = h\nu$ así

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2-73)$$

de forma equivalente al introducir la frecuencia angular, ω_0 , se tiene

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2-74)$$

El momento de giro magnético se somete a un movimiento preciso como el giro en la cima del campo gravitacional de la tierra. La frecuencia de precesión llamada frecuencia de Larmor, es directamente proporcional a B_0 y a μ y es exactamente igual a la frecuencia de radiación electromagnética que induce la transición desde un estado de spin a otro. La frecuencia de resonancia depende de ambos para el núcleo de interés. Las poblaciones de las especies en estados de baja y alta energía, α y β respectivamente, están dados por la expresión de Boltzmann, expresada como una relación del número de α spin, N_α , y β spin, N_β

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\left(\frac{2\mu B_0}{kT}\right)} = e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} \quad (\text{como } h\nu \ll kT) \quad (2-75)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Las mediciones de muestras de soluciones de polímeros son a temperaturas óptimas de medición alrededor de 20 °C – 40 °C.

2.10.4.1 RELAJACIÓN.

Los diferentes tipos de transición no radiactiva por los cuales un núcleo en un estado superior de spin regresa a un estado inferior son llamados procesos de

relajación. El proceso puede dividirse en dos categorías: red – spin de relajación y spin – spin relajación. En la primera, llamada relajación longitudinal, la energía del sistema spin es convertida a energía térmica del sistema molecular que contiene los núcleos magnéticos. El proceso es responsable de mantener desigual la población de estados de spin. En la relajación spin – spin, nombrada relajación transversa, un núcleo en su estado superior transfiere su energía a un spin nuclear vecino. Las constantes de tiempo de estos procesos de relajación son el tiempo de relajación spin – red, T_1 , y tiempo de relajación spin – spin, T_2 .

Los espectros de ^{13}C son usualmente medidos bajo condiciones de desacoplamiento de protones. Una de las consecuencias del desacoplamiento es un cambio en la intensidad de algunos picos durante el desacoplamiento como mejora nuclear de Overhauser (NOE). Una derivación cuantitativa del NOE para un sistema de dos spins muestra que la relajación está conducida por un mecanismo dipolo – dipolo. Para la medición cuantitativa el NOE debe eliminarse ya que el factor de aumento para cada señal de carbono puede ser diferente. Para este propósito se emplea la técnica de desacoplamiento cerrado, donde el desacoplador se enciende por un corto tiempo, mientras la muestra es pulsada y luego es apagado por decaimiento de inducción libre.

2.10.4.2 DESPLAZAMIENTO QUÍMICO.

Cuando una molécula contiene un núcleo bajo observación en un campo magnético, los electrones dentro de la molécula protegen al núcleo de campos externos aplicados. Por esto, un átomo de hidrógeno, como se muestra en la Figura 2.32, en un campo magnético el electrón circula en dirección opuesta a las manecillas del reloj.

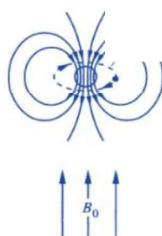


Figura 2.32. Aplicación de un campo magnético a un átomo de hidrógeno.

El movimiento del electrón equivale a una corriente eléctrica que fluye en un circuito cerrado y está asociado con un campo magnético. Un campo magnético secundario se opone a la aplicación del campo magnético en el núcleo, pero siendo ligeramente menor a B_0 . En espectroscopia de ^1H y ^{13}C es recomendado el compuesto de referencia tetrametilsilano (TMS) como compuesto de referencia para calibrar la señal. La nomenclatura recomendada es la escala δ incrementando en una dirección el campo y para el que la señal con el TMS es cero.

2.10.4.3 ACOPLAMIENTO SPIN – SPIN.

Muchos espectros de ^1H RMN consisten no sólo de líneas individuales sino también de grupos de líneas llamadas multipletes. La división de picos en multipletes

surge de las interacciones nucleares que causan desdoblamiento de los niveles de energía y por lo tanto varias transiciones en lugar de una sola transición. Este tipo de interacción es llamado acoplamiento spin – spin o acoplamiento escalar. En el estado sólido la interacción dipolar – dipolar no es el promedio y las señales son amplias. Sin embargo, se obtienen picos más estrechos mediante RMN de alta resolución^{173,174,175,176}.

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN.

“El diseño eficiente en propiedades de polímeros se basa en el arte de la combinación de los componentes poliméricos”
Francisco Javier Rivera Gálvez.

La metodología experimental de la síntesis, preparación de materiales para su caracterización y las condiciones de procesamiento de materiales son detallados en este capítulo. Por orden de facilidad de comprensión se describirán la más simples para los homopolímeros, los copolímeros estadísticos y por último los copolímeros con gradiente de composición y los copolímeros de bloque. Así mismo, se detallará la preparación de las mezclas de homopolímeros y de otros materiales usados como referencia.

3.1 SÍNTESIS DE MATERIALES.

Los mecanismos de polimerización usados en la síntesis de los materiales son: polimerización por radicales libres vía redox para los copolímeros con gradiente de composición y polimerización radicalica por transferencia reversible de adición – fragmentación (polimerización RAFT) para los copolímeros de bloque. Los materiales fueron obtenidos en un proceso en emulsión (para los materiales enfocados a propiedades mecánicas) o en un proceso en solución (para los materiales enfocados a propiedades eléctricas) operando el reactor en proceso semicontinuo.

3.1.1 EQUIPOS Y ACCESORIOS PARA LA SÍNTESIS DE MATERIALES POLIMÉRICOS.

Los equipos y accesorios usados para la síntesis de los homopolímeros, copolímeros estadísticos, copolímeros de bloque, copolímeros con gradiente de composición o copolímeros de gradiente para el estudio de sinergia en propiedades mecánicas son los siguientes:

- ❖ Reactor de vidrio con capacidad de 4 (ver Figura 4.1a) o 1 litro(s) (ver Figura 4.1b).
- ❖ Un agitador modelo Euroestar PC de IKA WORKS.
- ❖ Un agitador de cinco dobles hélices.
- ❖ 2 bombas peristálticas marca Master Flex L/S (modelo: 77390 – 00).
- ❖ Termocontrolador de temperatura marca (Thomas Scientific).
- ❖ 2 balanzas analíticas marca A&D Company Limited.

Los equipos y accesorios utilizados para la síntesis de los copolímeros de bloque y copolímeros de gradiente enfocado a propiedades eléctricas son los siguientes:

- ❖ Reactor de vidrio con capacidad de 50 mL.
- ❖ Una plancha termoagitadora marca Labnet modelo D0320.
- ❖ Una barra de agitación magnética de 30 mm de largo.
- ❖ Pipetas Pasteur.
- ❖ Termómetro.
- ❖ Micropipeta de 1 mL.

Los tres reactores para la síntesis de los materiales para el estudio de propiedades mecánicas y eléctricas se muestran en la Fig. 3.1.



Figura 3.1. Arreglo del reactor de polimerización de (a) 4 L, (b) 1 L y (c) 50 mL, para la síntesis de copolímeros con gradiente de composición, (b) copolímeros de bloque y (c) copolímeros de bloque y copolímeros de gradiente.

3.1.2 COMPONENTES PARA LA SÍNTESIS DE MATERIALES.

Los componentes usados para la síntesis de los copolímeros de bloque (en la búsqueda de propiedades mecánicas para determinar las condiciones de contribución sinérgica en propiedades mecánicas) son:

- ❖ Estireno con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Acrilato de n – butilo con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Ácido acrílico con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich.

- ❖ Removedor de terbutil catecol marca Sigma – Aldrich (empleado para remover el inhibidor para el estireno).
- ❖ Removedor de hidroquinona/metil éster de la marca Sigma – Aldrich (empleado para remover acrilato de n – butilo).
- ❖ Macro agente RAFT poli (ácido acrílico)₅ – b – poli (acrilato de n – butilo)₂₈ Triticarbonato (ácido 2 – {[(butilsulfanil) – carbonotiol] sulfanil} propanoico, sintetizado como se muestra en la Sección 4.1.2.2, con una pureza $\geq 99\%$).
- ❖ Persulfato de potasio (KPS) con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich como agente oxidante para la iniciación.
- ❖ Hidróxido de Sodio con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich (como regulador de pH durante la síntesis).
- ❖ Agua bidestilada marca Selectro Pura.
- ❖ Nitrógeno gas marca Infra, con una pureza $\geq 99\%$ (para mantener una atmosfera inerte dentro del reactor).

Los componentes usados para la síntesis de materiales con gradiente de composición (en la búsqueda de propiedades mecánicas para determinar las condiciones de contribución sinérgica en propiedades mecánicas) son:

- ❖ Estireno con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Acrilato de n – butilo con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Removedor de terbutil catecol marca Sigma – Aldrich (empleado para remover el inhibidor para el estireno).
- ❖ Removedor de hidroquinona/metil éster de la marca Sigma – Aldrich (empleado para remover acrilato de n – butilo).
- ❖ Dodecilsulfato de sodio (SDS), con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich como tensoactivo.
- ❖ Persulfato de potasio (KPS) con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich como agente oxidante para la iniciación.
- ❖ N, N, N', N' -tetrametiletilendiamina (TMEDA) con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich como agente reductor para la iniciación.
- ❖ Bicarbonato de sodio (SB) marca Arm & Hammer (como regulador de pH durante la síntesis).
- ❖ Agua bidestilada marca Selectro Pura.
- ❖ Nitrógeno gas marca Infra, con una pureza $\geq 99\%$ (para mantener una atmosfera inerte dentro del reactor).

Los componentes usados para la síntesis de los copolímeros de bloque (en la búsqueda de propiedades eléctricas para determinar las condiciones de contribución sinérgica en propiedades fotoluminiscentes) son:

- ❖ Acrilato de n – butilo con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Removedor de hidroquinona/metil éster de la marca Sigma – Aldrich (empleado para remover acrilato de n – butilo).

- ❖ Persulfato de potasio (KPS) con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich como agente oxidante para la iniciación.
- ❖ 1,4-dioxano con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich como solvente.
- ❖ Nitrógeno gas marca Infra, con una pureza $\geq 99\%$ (para mantener una atmosfera inerte dentro del reactor).

Los componentes usados para la síntesis de copolímeros de gradiente (para la búsqueda de propiedades para determinar las condiciones de contribución sinérgica en propiedades fotoluminiscentes) son:

- ❖ Acrilato de n – butilo con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Removedor de hidroquinona/metil éster de la marca Sigma – Aldrich (empleado para remover acrilato de n – butilo).
- ❖ Persulfato de potasio (KPS) con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich como agente oxidante para la iniciación.
- ❖ 1,4-dioxano con una pureza $\geq 99\%$ marca Sigma – Aldrich como solvente.
- ❖ Nitrógeno gas marca Infra, con una pureza $\geq 99\%$ (para mantener una atmosfera inerte dentro del reactor).

3.1.2.1 SÍNTESIS DEL AGENTE RAFT.

El agente RAFT ácido 2 – {[(butilsulfanil) – carbonotiol] sulfanil} propanoico, de la Figura 3.2 fue sintetizado con los siguientes equipos y accesorios en la configuración que se observa en la Figura 3.3:

- ❖ Reactor de vidrio de 3 bocas con capacidad de 1 L.
- ❖ Una barra magnética larga de 50 mm.
- ❖ Placa termoagitadora (magnética) marca Labnet modelo D0320.
- ❖ Pipetas variadas y succionadores.
- ❖ 2 balanzas analíticas marca A&D Company Limited.
- ❖ Termómetro.
- ❖ 2 trampas para vapor con una solución de hipoclorito de sodio comercial.
- ❖ 2 jeringas de vidrio con punta larga de acero flexible de 10 mL y 20 mL.

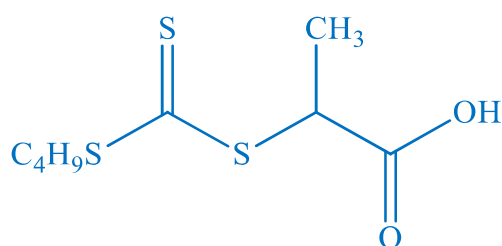


Figura 3.2. Estructura del agente RAFT ácido 2 – {[(butilsulfanil) – carbonotiol] sulfanil} propanoico.

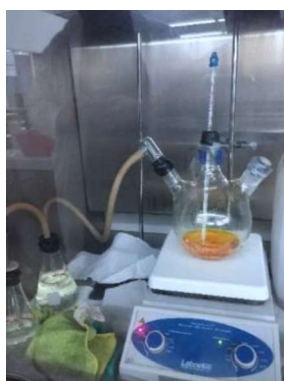


Figura 3.3. Reactor empleado en la síntesis del agente RAFT.

Los reactivos utilizados para la síntesis del ácido 2-[[[(butilsulfanil)carbonotiol]sulfanil} propanoico (agente RAFT) son los siguientes:

- ❖ Hidróxido de sodio con una pureza ≥ 99 % marca Sigma – Aldrich.
- ❖ 1 - Butanotiol con una pureza ≥ 99 % marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Acetona con una pureza ≥ 99 % marca Golden Bell.
- ❖ Disulfuro de carbono con una pureza ≥ 99 % marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Ácido 2 – bromopropanoico con una pureza ≥ 99 % marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Ácido clorhídrico 10 M con una pureza ≥ 99 % marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Hexano con una pureza ≥ 99 % marca Sigma – Aldrich.
- ❖ Agua bidestilada marca Selectro Pura.

A continuación, se describe el método de síntesis para el agente RAFT:

- a. Preparar una solución de hidróxido de sodio ($NaOH$) al 50 % (32.0 g, conteniendo 16.00 g, 400 mmol de $NaOH$) y agregar a una mezcla de 1-butanotiol (36.00 g, 400 mmol) y agua (60 mL).
- b. A la mezcla del inciso (a) agregar acetona (20 mL) dando como resultado una solución clara la cual es agitada por 30 minutos y después es enfriada cerca de la temperatura ambiente en baño de hielo (bajar a 25 °C).
- c. La solución del inciso (b) es tratada con disulfuro de carbono (27 mL, 34.2 g, 450 mmol) para dar una solución naranja clara. Esto es agitado por 30 minutos y enfriado en un baño de hielo para alcanzar una temperatura interna menor a 10°C.
- d. Ácido 2-bromopropanoico (62.73 g, 410 mmol) es añadido a tal velocidad que la temperatura no exceda los 30°C. Cuando la exoterma se detenga entonces es removido el baño de hielo.
- e. Inmediatamente después, una solución al 50 % de $NaOH$ (32.8 g, 410 mmol) fue añadido a tal velocidad que la temperatura no exceda los 30 °C.
- f. Cuando la exoterma se detuvo, el baño de hielo fue removido y se adicionaron 60 ml de agua. La reacción es agitada a temperatura ambiente por 24 h y posteriormente se añade nuevamente 100 mL de agua.

- g. Inmediatamente después a lo anterior, con agitación y enfriamiento en baño de hielo se añade ácido clorhídrico 10 M (60 mL) a tal velocidad que la temperatura se mantenga por debajo de los 10 °C.
- h. Un aceite amarillo se separa, la mezcla fue agitada continuamente a temperatura < 5°C en un baño de hielo hasta que el aceite se solidificó (en caso de no solidificar, hacer baños de agua fría con baño de hielo hasta su solidificación).
- i. Posteriormente, el sólido fue colectado por filtración y lavado con agua fría y secado hasta un estado casi seco.
- j. Los terrones obtenidos como producto fueron molidos hasta gránulos, se re-suspendieron en agua fría, agitado por 15 min y después filtrado.
- k. El producto fue lavado con agua fría y aire seco para obtener un sólido amarillo, 84.98 g, los cuales son recristalizados con 200 ml de hexano con agitación para dar cristales amarillos (~76.99 g, 80 %).
- l. Secar los cristales amarillos, para medir punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido y el espectro por infrarrojo (punto de fusión del sólido puro: 54.8-55.9). Punto de fusión obtenido de 55.6 °C por calorimetría diferencial de barrido, ver espectro en apéndices, Figura 7.1. Las señales características del espectro IR son: 2953, 2926, 2865, 2712, 2597, 1705, 1451, 1418, 1316, 1304, 1209, 1106, 1088, 1067, 1042, 910, 824, 648 cm^{-1} , ver Figura 6.2 en Anexos.

Los esquemas de polimerización requieren un macro-agente RAFT anfífilico para ser usado en la polimerización en emulsión, el cual es descrito a continuación.

3.1.2.2 SÍNTESIS DEL MACRO-AGENTE RAFT POLI (ÁCIDO ACRÍLICO)₅ – b – POLI (ACRILATO DE n – BUTILO)₂₀.

Para la síntesis de copolímeros de bloque de estireno/acrilato de n-butilo se diseñó un macro-agente RAFT anfífilico, un tensoactivo oligomérico que permitiese en su interior la polimerización en un proceso en emulsión.

Si se desea optimizar el producto con las características deseadas, en un proceso simple, sin el uso de solventes se diseñan dos bloques, un bloque hidrofílico constituido por ácido acrílico, ya que el grupo carboxilo del agente RAFT es similar al del ácido acrílico, el cual puede ser polimerizado como el grupo hidrofílico sin repulsión. El grupo *R* produce un radical secundario en la escisión del agente RAFT durante la reacción de equilibrio, el cual es suficientemente estable para que la adición de monómero ocurra bajo las condiciones de reacción elegidas⁹⁶.

A partir de lo anterior, el proceso en una polimerización acuosa con este macro agente RAFT dificulta la polimerización para monómeros con baja solubilidad en el agua, los cuales pueden ser encontrados fácilmente en procesos de polimerización en emulsión. Esto conduciría a que los radicales iniciales se propaguen principalmente en las micelas una vez que se formen, la terminación en la fase acuosa ocurriría aún en etapas tempranas, aunque el grado de polimerización sea muy pequeño en la reacción, por consecuencia habría actividad entre micelas. Por lo tanto, es necesario llevar a una

segunda etapa para obtener la estructura de un dibloque que contenga un grupo hidrofóbico, la estrategia para la formación del bloque hidrofóbico no es sencilla por la baja solubilidad del acrilato de butilo. El uso de un monómero más soluble permite optimizar la segunda etapa. La estructura sintetizada se observa en la Figura 3.4.

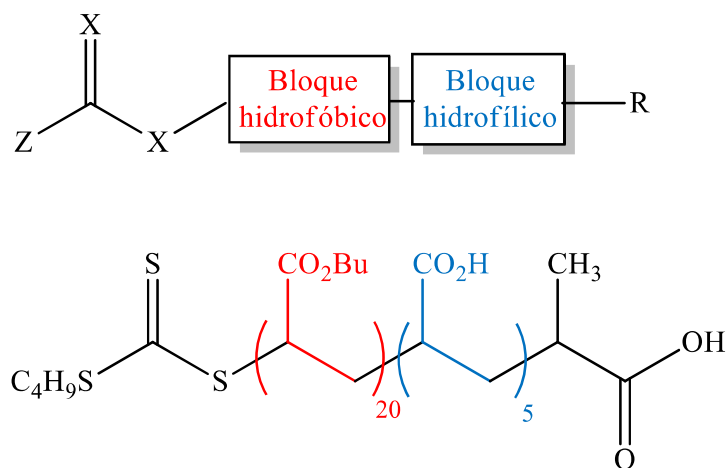


Figura 3.4. Estructura del macro agente RAFT poli (ácido acrílico)₅ - b - poli (acrilato de butilo)₂₀.

El macro agente RAFT poli (ácido acrílico)₅ - b - poli (acrilato de butilo)₂₀ fue sintetizado de acuerdo con la siguiente metodología:

- Agregar 3.31 g (1.39×10^{-2} mol) de agente RAFT a un matraz bola de 250 mL.
- Adicionar 0.375 g (1.39×10^{-3} mol) de KPS.
- Adicionar 5 g (6.94×10^{-2} mol) de ácido acrílico (relación de 1 mol de RAFT por 5 moles de AA).
- Agregar 0.555 g (1.39×10^{-2}) de NaOH.
- Agregar 10 g de agua.
- Tapar y desoxigenar burbujeando nitrógeno gas en la solución por 30 min.
- Sumergir en un baño de agua caliente a 60 °C y permitir la polimerización en solución por 2 horas.

Para la segunda etapa del bloque hidrofóbico el procedimiento básico fue el siguiente:

- De la solución anterior, calcular el contenido en sólidos.
- A partir de esto, calcular los mililitros requeridos para obtener 5.06×10^{-4} mol de agente RAFT de la solución de macro agente RAFT previamente obtenida.
- Adicionar 0.068 g (2.53×10^{-4} mol) de KPS a la solución y disolver.
- Agregar 0.555 g (1.39×10^{-2} mol) de NaOH.
- Agregar 80.3 g de agua.

- f. La agitación deberá elegirse para que el elevado corte no emulsifique significativamente las gotas de monómero.
 - g. Sellar el matraz bola, burbujear por 30 min y mantener a una temperatura de 60 °C.
 - h. Adicionar 35.6 g de acrilato de n-butilo de acuerdo con la siguiente secuencia:
 - i. Agregar una inyección inicial de 0.1 g de BA.
 - ii. Agregar 1 gramo por hora durante las dos primeras horas.
 - iii. Agregar 6 gramos por hora durante 5.6 horas.
 - i. Detener el burbujeo y el calentamiento para desmontar.
 - j. Tomar una muestra para determinar contenido de sólidos.
 - k. Guardar la solución sellada por debajo de los 5 °C.
- La alimentación de monómero se eligió para que la concentración de monómero este por debajo de la cual podría saturar la fase acuosa. El reactor se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Reactor empleado en la síntesis del macro agente RAFT poli (ácido acrílico)₅ – b – poli (acrilato de butilo)₂₀.

3.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.

Las metodologías para la síntesis de los materiales poliméricos se describen a continuación por orden de sencillez. Los materiales han sido codificados como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Codificación de materiales sintetizados en esta tesis.

Tipo de material	Composición global (%)		Código	Tipo de material	Composición global (%)		Código
	Propiedades mecánicas				Propiedades fotoluminiscentes		
Homopolímeros	100/0 S/BA		PS o (PS _{semilla})	Homopolímeros	100/0/0 VK/AB/S		PVK _{KPS}
	0/100 S/BA		PBA		100/0/0 VK/AB/S		PVK _{KPS/TMEDA}
	50/50 S/BA		PB 50/50		100/0/0 VK/AB/S		PVK _{ABN}
Mezcla de homopolímeros	70/30 S/BA		PB 70/30	Copolímero dibloque	50/50/0 VK/AB/S		BC2 50/50 VK/BA
	50/50 S/BA		SC 50/50		50/0/50 VK/AB/S		BC2 50/50 VK/S
	70/30 S/BA		SC 70/30		50/50/0 VK/AB/S		BC2 50/50 BA/VK
Copolímeros estadísticos	50/50 S/BA		GPP1 50/50		50/0/50 VK/AB/S		BC2 50/50 S/VK
	50/50 S/BA		GPP2 50/50		50/0/50 VK/AB/S		BC4 50/50 BA/VK
	50/50 S/BA		GPH1 50/50	50/0/50 VK/AB/S		BC6 50/50 BA/VK	
Copolímeros con gradiente de composición	50/50 S/BA		GPH2 50/50	Copolímeros de gradiente	50/50/0 VK/AB		GLL1 50/50 BA/VK
	50/50 S/BA		GLL1 50/50		50/50/0 VK/AB		GLL2 50/50 BA/VK
	50/50 S/BA		GLL2 50/50		50/50/0 VK/AB		GLH 50/50 BA/VK
	50/50 S/BA		GLH1 50/50	Copolímeros de bloque			
	50/50 S/BA		GLH2 50/50				
	50/50 S/BA		GPE1 50/50				
	50/50 S/BA		GPE2 50/50				
	70/30 S/BA		GPP1 70/30				
	70/30 S/BA		GPH1 70/30				
	70/30 S/BA		GLL2 70/30				
	70/30 S/BA		GLH1 70/30				
	70/30 S/BA		GPE1 70/30				
	50/50 S/BA		BC2 100/0				
	50/50 S/BA		BC4 100/0				
	50/50 S/BA		BC6 100/0				
50/50 S/BA		BC8 100/0					
50/50 S/BA		BC2 90/10					
50/50 S/BA		BC4 90/10					
50/50 S/BA		BC6 90/10					
50/50 S/BA		BC2 80/20					
50/50 S/BA		BC4 80/20					

Abreviatura de referencia. SC: Copolímeros estadísticos, G&E: Copolímeros con gradiente de composición (donde G&E son las letras de acuerdo con el perfil usado (L: lineal, P: parabólico, H: hiperbólico y E: exponencial) para (S) estireno, (VK) vinilcarbazol y (BA) acrilato de butilo, respectivamente, además el # corresponde a uno de los dos flujos de alimentación que se observan en la Figura 3.6, BC: Copolímeros de bloque y el # a su lado el número de bloques por cadena polimérica.

3.2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES PARA PROPIEDADES MECÁNICAS.

3.2.1.1 SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMERO DE ESTIRENO CON INICIADOR TÉRMICO.

A continuación, se describe la metodología para la obtención de la semilla de poliestireno, PS_{semilla}. Como materiales de referencia (para los datos experimentales) se ha realizado la síntesis de poliestireno para la semilla. Las condiciones y metodología para la polimerización del estireno con iniciador por descomposición térmica en emulsión por lotes se muestran a continuación:

- Eliminar el inhibidor con el removedor correspondiente (véase sección 3.1.2), de la masa total de monómero de estireno haciéndolo pasar a través de columnas empacadas.
- Pesar la siguiente cantidad de agua por separado: 1,400 gramos, 600 gramos de agua repartidos equitativamente en dos matraces Erlenmeyer de vidrio.
- Pesar el 2 % en peso de SDS en relación con la masa total de monómero añadido y disolverlo en 300 gramos de agua.
- Pesar el 2 % en peso de KPS y NaHCO₃ en relación con la masa total de monómero añadido y disolverlo en 300 gramos.
- Pesar 500 gramos del monómero estireno.
- Introducir al reactor los 1,400 gramos de agua y la solución de SDS e iniciar agitación a 400 rpm a 70 °C.
- Burbujear nitrógeno gas en la solución para desplazar el oxígeno del reactor y el disuelto en la solución por una hora.
- Pasada la hora de burbujeo, añadir el total del monómero previamente pesado.
- Adicionar la solución de KPS y NaHCO₃ al reactor, lo que inicia la polimerización inmediatamente.
- La reacción se deja por cuatro horas y posteriormente se permite el enfriamiento natural hasta temperatura ambiente para descargar el látex.
- Al término, se toma una muestra para determinar el contenido de sólidos totales para mezclarlo en las siguientes reacciones de acuerdo con la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Tabla de componentes para la síntesis de la semilla de poliestireno.

Código de material	SDS (g)	KPS (g)	SB (g)
PS semilla	10.0	10.0	10.0

Contenido de sólidos de PS_{semilla}: 19.98 % en peso.

3.2.1.2 SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMEROS CON INICIADOR REDOX.

A continuación, se describe la metodología para la obtención de los homopolímeros de estireno y acrilato de n-butilo con los que se prepararon las mezclas

de homopolímeros con una composición global 50/50 % en peso y 70/30 % en peso de S/BA. Las condiciones y metodología para la polimerización del estireno o del acrilato de n-butilo con un par redox como iniciador en emulsión por lotes se muestran a continuación:

- Eliminar el inhibidor con el removedor correspondiente (véase sección 3.1.2), de la masa total de monómero a través de columnas empacadas según el monómero a homopolimerizar.
- Pesar la siguiente cantidad de agua por separado: 1,400 gramos, 600 gramos de agua, este último repartido equitativamente en dos matraces Erlenmeyer de vidrio para disolver el tensoactivo en 300 g de agua y el iniciador y el NaHCO_3 en los 300 g restantes de agua.
- Pesar el 5 % en peso de SDS en relación con la masa total de monómero añadido y disolverlo en 300 gramos de agua.
- Pesar el 3 % en peso de KPS y NaHCO_3 en relación con la masa total de monómero añadido y disolverlo en 300 gramos.
- Pesar 500 gramos del monómero estireno o acrilato de n-butilo.
- Introducir al reactor los 1,400 gramos de agua y la solución de SDS e iniciar agitación a 400 rpm a 40 °C.
- Burbujear nitrógeno gas en la solución para desplazar el oxígeno del reactor y el disuelto en la solución por una hora.
- Pasada la hora de burbujeo, añadir el total del monómero deseado.
- Adicionar la solución de KPS y NaHCO_3 al reactor y agregar después y por separado el 3 % en masa de TMEDA mediante una pipeta directamente al reactor una vez que la solución de KPS ha sido alimentada por completo para iniciar la reacción con la primera gota de TMEDA entrante al reactor.
- La reacción se deja por dos horas y posteriormente permitir el enfriamiento natural hasta temperatura ambiente para descargar el látex.
- Al término, se toma una muestra para determinar el contenido de sólidos totales y con ello se mezclan los látex para obtener la composición del látex de interés, de acuerdo con la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Tabla de componentes para la síntesis de los homopolímeros.

Código de materiales	Acrilato	Estireno	SDS	TMEDA	KPS	SB
	de n-butilo (g)	(g)				
PS	0	500	25.0	15.0	15.0	15.0
PBA	500	0	25.0	15.0	15.0	15.0

Para hacer la mezcla de referencia con una composición global 50/50 y 70/30 de S/BA se mezclaron los látex con las proporciones apropiadas de acuerdo con su porcentaje de sólidos. Con una conversión del 95 % y 97 % para el PS y el PBA, respectivamente, al final de la reacción y conociendo el contenido de sólidos se agregaron las proporciones en forma de látex de cada uno acorde con la Tabla 3.4 para obtener un total de 150 g de cada una de las mezclas de homopolímeros.

Tabla 3.4. Tabla de componentes para la mezcla de los homopolímeros.

Código de materiales	Látex de poli (acrilato de n-butilo) ^a	Látex de poliestireno ^b
	(g)	(g)
PB 5050	371.3	378.8
PB 7030	556.9	189.4

^a Contenido en sólidos del poli (acrilato de n-butilo): 20.2%.

^b Contenido en sólidos del poliestireno: 19.8 %.

3.2.1.3 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS ESTADÍSTICOS CON INICIADOR REDOX.

Los copolímeros estadísticos de composición 50/50 y 70/30 % en peso de estireno/acrilato de n-butilo han sido sintetizado en un proceso de polimerización en emulsión por lotes como materiales de referencia para los copolímeros con gradiente de composición obtenidos con iniciación redox en un proceso en emulsión. La relación de componentes se muestra en la Tabla 3.5.

El procedimiento se describe a continuación:

- Eliminar el inhibidor con el removedor correspondiente (véase sección 3.1.2), de la masa total de monómero a través de columnas empacadas.
- Pesar la siguiente cantidad de agua por separado: 1,400 gramos, 600 gramos de agua, este último repartido equitativamente en dos matraces Erlenmeyer de vidrio.
- Pesar el 5 % en peso de SDS en relación con la masa total de monómero añadido y disolverlo en 300 gramos de agua.
- Pesar el 3 % en peso de KPS y NaHCO₃ en relación con la masa total de monómero añadido y disolverlos en 300 gramos.
- Pesar 500 gramos de monómeros con la composición en peso deseada.
- Introducir al reactor los 1,400 gramos de agua y la solución de SDS e iniciar agitación a 400 rpm a 40 °C.
- Burbujear nitrógeno gas en la solución para desplazar el oxígeno del reactor y el disuelto en la solución por una hora.
- Pasada la hora de burbujeo, añadir el total de la mezcla comonomérica previamente pesada a la composición deseada.
- Adicionar la solución de KPS y NaHCO₃ al reactor y agregar después y por separado el 3 % en masa de TMEDA mediante una pipeta directamente al reactor

una vez que la solución de KPS ha sido alimentada por completo para iniciar la reacción con la primera gota de TMEDA entrante al reactor.

- j. Permitir la reacción por dos horas, desde el comienzo de la alimentación para posteriormente permitir el enfriamiento natural hasta temperatura ambiente para descargar el látex.

Tabla 3.5. Tabla de componentes para la síntesis de copolímeros estadísticos.

Código de material	Acrilato	Estireno	SDS (g)	TMEDA (g)	KPS (g)	SB (g)
	de n-	(g)				
	butilo (g)					
SC 50/50	250	250	25.0	15.0	15.0	15.0
SC 70/30	350	150	25.0	15.0	15.0	15.0

3.3 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN PARA ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS.

La síntesis de los copolímeros de bloque y los copolímeros con gradiente de composición se describe a continuación. Para propiedades mecánicas, una sola composición global 50/50 % en peso estireno/acrilato de n-butilo fue preparada, variando el número de bloques y la composición de los segmentos. Se sintetizaron 9 copolímeros de bloque de composición global 50/50 para encontrar la relación de componentes enfocada en la optimización de propiedades mecánicas. Por otro lado, fueron sintetizados 10 materiales de composición global 50/50 y 5 materiales de composición global 70/30 para los copolímeros con gradiente de composición, con distintos perfiles de alimentación para obtener diferentes distribuciones de composición en tales copolímeros.

3.3.1 POLIMERIZACIÓN RAFT EN EMULSIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE ESTIRENO/ACRILATO DE BUTILO.

Para encontrar las condiciones de la polimerización RAFT en emulsión (se realizaron las pruebas al sintetizar un copolímero dibloque; para obtener un total de 6 g al final de la reacción) con iniciador térmico (KPS), se varió la relación molar de los componentes iniciador:macro-agente RAFT (ver Tabla 3.6) y por último se ajustó el contenido de NaOH. Una vez encontradas las condiciones de polimerización RAFT (valores estrechos de dispersidad, peso molecular deseado con conversión elevada) los copolímeros de bloque fueron sintetizados con iniciador térmico (KPS) para obtener un total de 120 g de copolímero, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- a. Eliminar el inhibidor con el removedor adecuado (terbutil catecol para el estireno o hidroquinona/metil éster para el acrilato de n-butilo).
- b. Pesar 6.0 g (1.55×10^{-3} mol o 15 ml de la solución obtenida en la Sección 3.1.2.2) del macro-agente RAFT y disolverlo en 600 gramos de agua (considerando el agua de la solución del macro-agente RAFT) en un reactor de 1 L.
- c. Adicionar 0.25 g de *NaOH* a la solución anterior.
- d. Adicionar 0.135 g de KPS a la solución anterior de acuerdo con la Tabla 3.7.
- e. Comenzar burbujeo por 30 min a temperatura ambiente.
- f. Después del burbujeo, comenzar el calentamiento hasta los 72 °C sobre una parrilla termo-agitadora.
- g. Inmediatamente a lo anterior, adicionar 10 g de acrilato de butilo al reactor y dejarlo reaccionar por 0.5 h manteniendo el burbujeo.
- h. Después de la hora, agregar 65 g de acrilato de butilo al reactor, permitiendo la reacción por 1 h más.
- i. Pasado el inciso anterior, adicionar 75 g de monómero de estireno dejando reaccionar por 1 h.
- j. Al final del tiempo de reacción de la adición del acrilato de n-butilo y del tiempo de adición total (2.5 h), tomar muestra para determinar la conversión global.
- k. Dejar de burbujear el reactor y permitir el enfriamiento (~0.5 h).

También fue realizada, a modo de prueba, la polimerización de los copolímeros de bloque sintetizados con iniciador redox (KPS/TMEDA) siguiendo el procedimiento descrito anteriormente con las siguientes variaciones: En el inciso (f), la temperatura es de 30 °C. En el inciso (g), después de adicionar 0.5 g de acrilato de butilo, se añaden los mililitros de TMEDA acorde con la Tabla 3.6, y permitir la reacción por 5 min. En el inciso (h), después de adicionar los 2.5 g de acrilato, permitir la reacción por 10 min más. En el inciso (i), posterior a la alimentación de los 3 g de estireno, el tiempo de reacción que se deja es de 15 min, para dar un total de 30 min de reacción total.

Tabla 3.6. Tabla de componentes para la polimerización RAFT de prueba de los copolímeros de dibloque.

Código de materiales	Macro agente RAFT (g)	TMEDA ($\text{g} \times 10^{-3}$)	KPS ($\text{g} \times 10^{-3}$)	NaOH (g)
Variación de la relación de moles de iniciador térmico:macro-agente RAFT				
BC _{térmico} [2.7:1]	0.20	-	45.1	0.06
BC _{térmico} [2:1]	0.20	-	33.4	0.06
BC _{térmico} [1:1]	0.20	-	16.7	0.06
BC _{térmico} [1:2]	0.20	-	8.4	0.06
BC _{térmico} [1:5]	0.20	-	3.3	0.06
BC _{térmico} [1:10]	0.20	-	1.7	0.06
Variación del contenido de NaOH en la síntesis del copolímero dibloque				
Material	Contenido de NaOH (g)	Prueba de disolución ^a	Porcentaje de coagulación (%)	
BC _{térmico} [1:2]	0.060	No	3.2	
BC _{térmico} [1:2]	0.020	No	3.0	
BC _{térmico} [1:2]	0.010	Si	2.5	
BC _{térmico} [1:2]	5×10^{-3}	Si	12.1	
Variación de la relación de moles de iniciador redox:macro-agente RAFT				
BC _{redox} [2:1]	0.20	50.0	33.4	0.06
BC _{redox} [1:2]	0.20	25.0	8.4	0.06

Donde el número entre corchetes es la relación molar [iniciador:macro-agente RAFT].

^a 2 mL de tetrahidrofurano fueron utilizados como solvente en la prueba de disolución de 0.1 g del copolímero final.

Tabla 3.7. Tabla de componentes para la polimerización RAFT de los copolímeros de bloque.

Nomenclatura								
Composición del shot	S/BA (g)	BA-/S (g)	S/BA (g)	BA/S (g)	S/BA (g)	BA/S (g)	S/BA (g)	BA/S (g)
Tiempo (min)	60	115	170	225	280	335	390	445
BC2 100/0	75.0/0	75.0/0						
BC4 100/0	37.5/0	37.5/0	37.5/0	37.5/0				
BC6 100/0	25.0/0	25.0/0	25.0/0	25.0/0	25.0/0	25.0/0		
BC8 100/0	18.8/0	18.8/0	18.8/0	18.8/0	18.8/0	18.8/0	18.8/0	18.8/0
BC2 90/10	67.5/7.5	67.5/7.5						
BC4 90/10	33.8/3.7	33.8/3.7	33.8/3.7	33.8/3.7				
BC6 90/10	22.5/2.5	22.5/2.5	22.5/2.5	22.5/2.5	22.5/2.5	22.5/2.5		
BC2 80/20	60/20	60/20						
BC4 80/20	30/7.5	30/7.5	30/7.5	30/7.5				

La masa total de macro-agente RAFT fue de 6 g, 0.135 g de KPS y 0.06 g de NaOH en todas las reacciones. La composición global de todos los materiales fue 50/50 % en peso estireno/acrilato de n-butilo.

3.3.2 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN ESTIRENO/ACRILATO DE n-BUTILO.

Para encontrar primeramente las condiciones de polimerización en emulsión mediante iniciación redox (realizando las pruebas al sintetizar un copolímero estadístico de composición 50/50 % en peso de S/BA); buscando obtener un total de 30 g al final de una reacción por lotes (KPS/TMEDA), fue variada la relación de tensoactivo e iniciador con respecto al contenido en peso de monómero total (ver Tabla 3.8) y por último se ajustó el tiempo de alimentación de los comonómeros al probar con un tiempo de alimentación total de 1 y 2 h. Una vez encontradas las condiciones de polimerización en emulsión con gradiente de composición en el alimento (PEGCA) (valores estrechos de dispersidad, peso molecular deseado con conversión elevada) los copolímeros con gradiente de composición fueron sintetizados de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Eliminar el inhibidor con el removedor adecuado (terbutil catecol para el estireno o hidroquinona/metil éster para el acrilato de butilo).
- Calcular el porcentaje de sólidos en los látex obtenidos en la síntesis del homopolímero usado como semilla (poliestireno) y pesar en cada caso estireno y

- acrilato de n-butilo para completar 500 g totales entre el porcentaje en sólidos del látex y la suma de los dos monómeros de acuerdo con cada concentración.
- c. Pesar los gramos de látex que se requieren para obtener los porcentajes en masa globales de cada componente.
 - d. Pesar los gramos de agua faltantes para completar los 2,000 gramos en cada reacción de polimerización.
 - e. Introducir el látex y el agua al reactor e iniciar una agitación a 400 rpm.
 - f. Burbujear N_2 gas en la solución para desplazar el O_2 disuelto en la emulsión y dentro del reactor.
 - g. Pesar el 3 % de SDS (dodecil sulfato de sodio), $NaHCO_3$ (bicarbonato de sodio) y KPS (persulfato de potasio) correspondiente a la masa de comonomeros entrante al reactor por cada una de las etapas siguiendo los perfiles de alimentación mostrados en la Figura 3.6 para las composiciones 50/50 S/BA y en la Figura 3.7 para las composiciones 70/30 S/BA.
 - h. Alimentar los monómeros después de la hora de burbujeo mediante bombas peristálticas en un tiempo total de 60 min, dividido en 10 etapas para variar la composición del alimento. El proceso de cada etapa fue el siguiente:
 - i. Agregar una solución de SDS, $NaHCO_3$ y KPS correspondiente al 3 % en peso del monómero total a alimentar (ver Figura 3.6 y 3.7) que fue disuelta en 80 mililitros de agua al inicio de cada etapa.
 - ii. Agregar TMEDA al 3 % en peso del monómero total a alimentar (de acuerdo con la Figura 3.6 o 3.7), directamente al reactor mediante una pipeta donde se encuentra el SDS, $NaHCO_3$ y KPS.
 - iii. Encender las bombas peristálticas ya calibradas para la alimentación de los monómeros en el flujo deseado.
 - iv. Tomar una muestra 10 segundos antes de terminar el tiempo de alimentación de cada etapa, de 5 mL y enfriar en hielo para detenerla para seguir la conversión y la composición durante la formación de las cadenas. Repetir pasos (i) y (ii) para las 10 etapas cambiando las revoluciones para cada flujo particular.
 - i. Tomar muestra durante 3 horas desde el inicio de la alimentación (con el fin de obtener la conversión).
 - j. Permitir la reacción de los monómeros por 3 horas (desde el inicio de la alimentación de monómeros) para lograr máxima conversión; manteniendo constantes temperatura y velocidad de agitación a presión ambiental.
 - k. Detener la agitación después del tiempo de reacción y enfriar el reactor hasta temperatura ambiente.
 - l. El reactor se descargó después del enfriamiento (~1 hora).

Las cantidades de los ingredientes usados en la polimerización de los copolímeros con gradiente de composición se muestran en la Tabla 3.9.

Los perfiles de alimentación comonomérica se dividieron en 10 etapas, con una duración de 6 min en donde fueron alimentados los monómeros. Las Figuras 3.6 y 3.7 muestran el flujo másico para el par de monómero alimentado al reactor durante cada una de las etapas en las cuales se mantuvo constante la velocidad de alimentación. El nombre de los

materiales de gradiente (GD) es seguido de dos letras de acuerdo con el tipo de perfil seguido para el estireno y el acrilato de butilo: *P* parabólico, *L* lineal, *H* hiperbólico, *E* exponencial. Los números 1 y 2 hacen referencia a diferentes perfiles de flujo para un mismo esquema de alimentación.

Las líneas que siguen los perfiles de alimentación fueron ajustadas a perfiles matemáticos con flujos variados arbitrariamente con el objetivo de obtener variaciones en las distribuciones de composición.

Tabla 3.8. Tabla de componentes para la polimerización RAFT de prueba de los copolímeros de dibloque.

Código de materiales	SDS (g)	TMEDA (g)	KPS (g)	NaHCO ₃ (g)	Conversión (%)
Variación de la relación en peso del iniciador redox con respecto al monómero					
GPP1 (0.5 %)	0.6	1.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}	23.2
GPP1 (1 %)	0.6	0.3	0.3	0.3	24.5
GPP1 (2 %)	0.6	0.6	0.6	0.6	22.5
GPP1 (3 %)	0.6	0.15	0.9	0.9	52.2
GPP1 (4 %)	0.6	0.15	1.2	1.2	48.6
GPP1 (5 %)	0.6	0.15	1.5	1.5	45.6
Variación de la relación en peso de tensoactivo con respecto a monómero					
GPP1 (1 %)	0.3	0.15	0.9	0.9	44.3
GPP1 (2 %)	0.6	0.15	0.9	0.9	52.2
GPP1 (3 %)	0.9	0.15	0.9	0.9	85.0
GPP1 (5 %)	1.5	0.15	0.9	0.9	98.0

Donde el número entre corchetes es la relación molar [iniciador:macro-agente RAFT].

^a 2 mL de tetrahidrofurano fueron utilizados como solvente en la prueba de disolución de 0.1 g del copolímero final.

Tabla 3.9. Tabla de componentes para la síntesis de copolímeros con gradiente de composición S/AB.

Copolímeros con gradiente de composición	Acrilato de n-butilo (g)	Estireno (g)	Látex de poliestireno (g)	SDS (g)	KPS (g)	TMEDA (g)	NaHCO₃ (g)	Agua (g)
GPP1 50/50	250.8	200.5	248.8	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.6
GPP2 50/50	251.0	201.0	248.9	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.9
GLL1 50/50	250.7	200.7	248.9	22.5	13.5	13.5	13.5	1802.2
GLL2 50/50	251.5	200.5	248.8	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.6
GLH1 50/50	251.4	201.1	248.9	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.6
GLH2 50/50	251.6	200.6	249.0	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.3
GPH1 50/50	250.4	200.7	248.8	22.5	13.5	13.5	13.5	1802.4
GPH2 50/50	251.7	201.0	248.8	22.5	13.5	13.5	13.5	1802.8
GPE1 50/50	251.4	201.8	249.1	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.2
GPE2 50/50	250.8	200.8	249.1	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.7
GPP1 70/30	150.8	300.7	248.9	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.0
GLL2 70/30	150.7	300.6	248.9	22.5	13.5	13.5	13.5	1802.1
GLH1 70/30	151.3	301.3	248.8	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.6
GPH1 70/30	151.2	300.8	248.8	22.5	13.5	13.5	13.5	1802.3
GPE1 70/30	151.0	301.1	248.9	22.5	13.5	13.5	13.5	1801.2

Las condiciones de polimerización son: temperatura de 40 ± 1 °C a 400 ± 5 rpm.

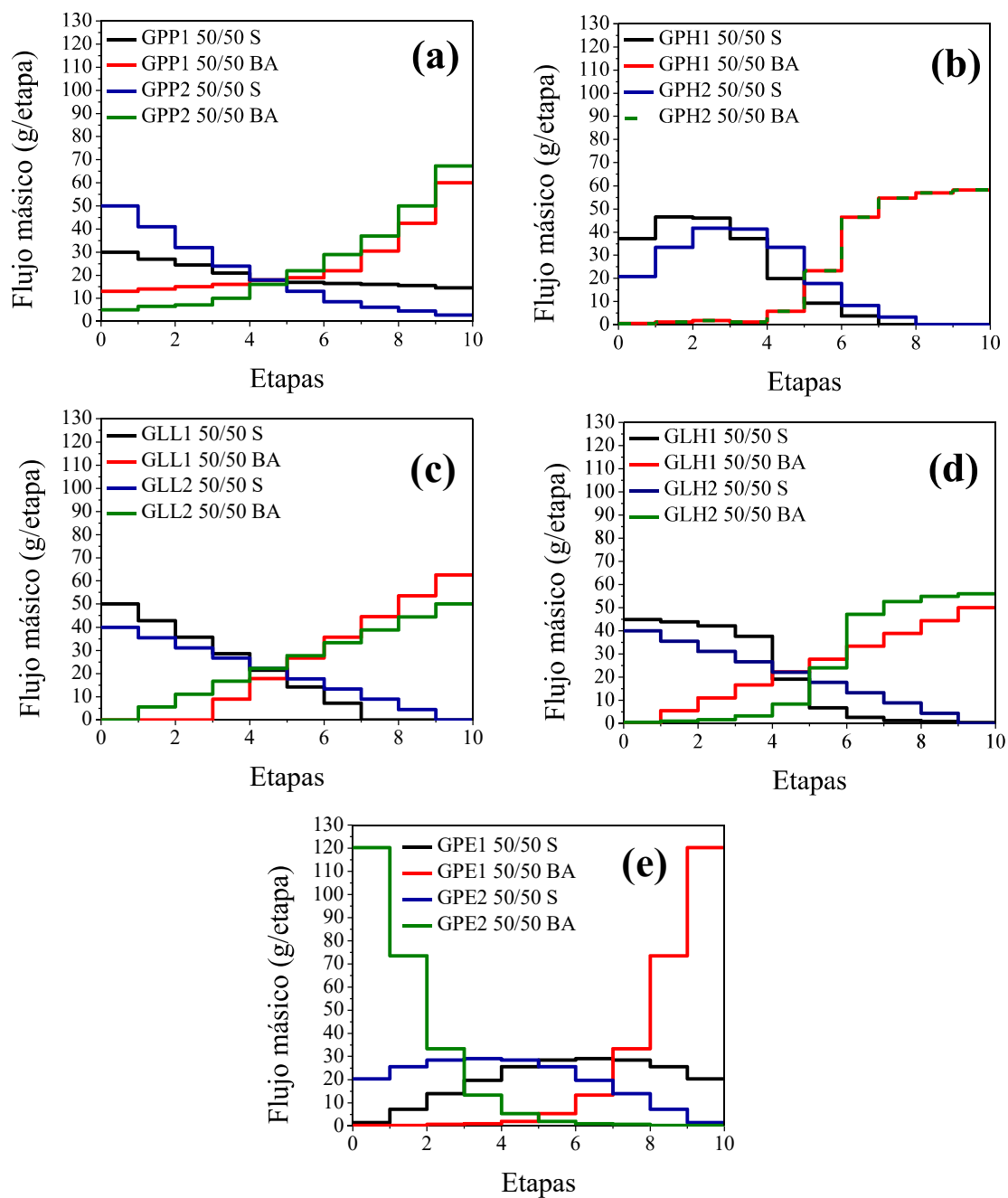


Figura 3.6. Perfiles de alimentación másica en función de las etapas de alimentación para la composición 50/50 % p/p S/BA.

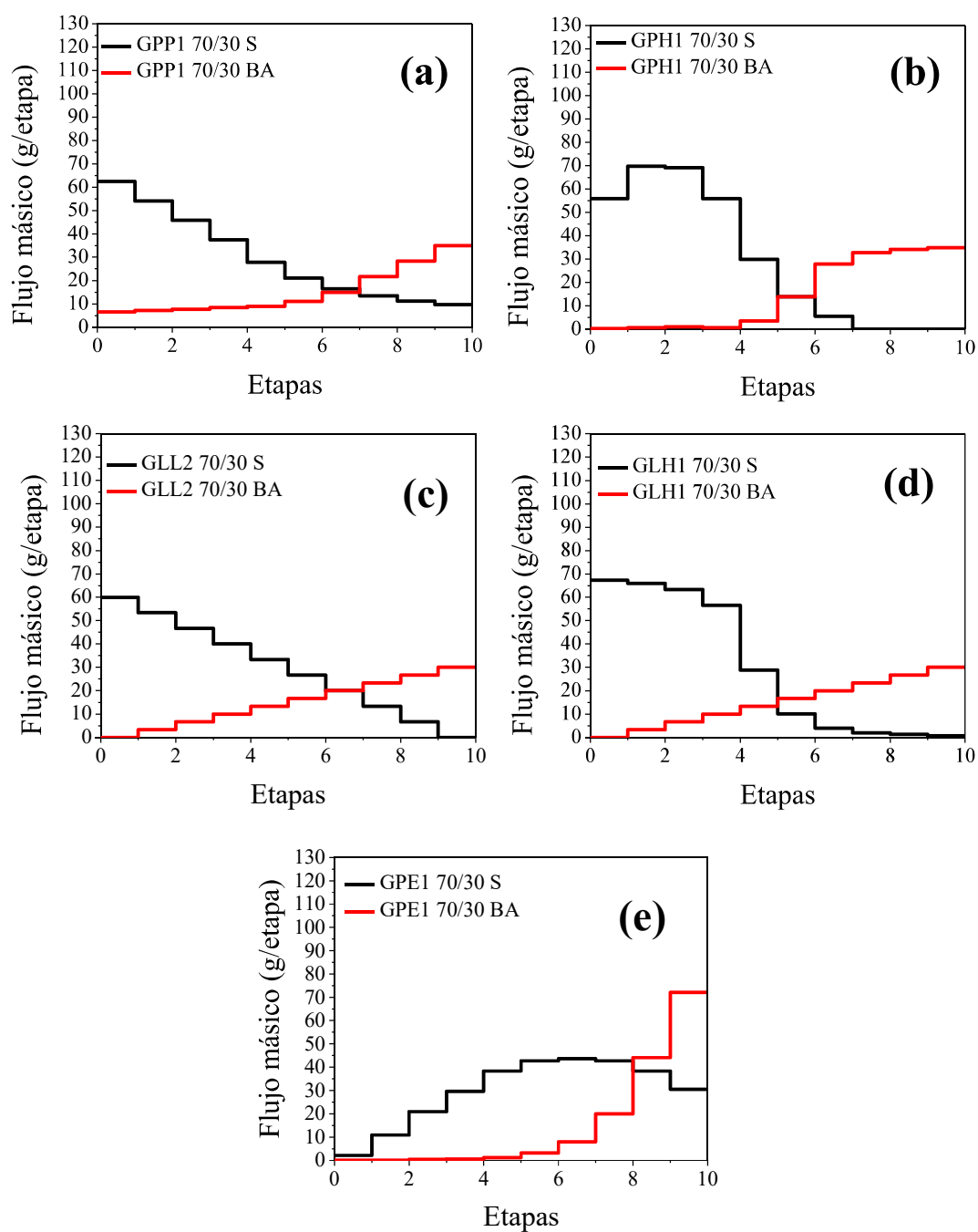


Figura 3.7. Perfiles de alimentación másica en función de las etapas de alimentación para la composición 70/30 % p/p S/BA.

3.4 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y LOS COPOLÍMEROS DE GRADIENTE PARA ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

3.4.1 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE N-VINIL CARBAZOL/ACRILATO DE n-BUTILO.

Las condiciones para buscar sintetizar los copolímeros de bloque se describen a continuación. Para propiedades fotoluminiscentes con una composición global 50/50 % en peso N-vinil carbazol/acrilato de n-butilo y 50/50 % en peso N-vinil carbazol/estireno fueron preparadas variando el número de bloques.

Distintos sistemas de iniciación fueron probados para realizar la homopolimerización del N-vinilcarbazol para elegir el iniciador con la conversión más alta al final de la polimerización. Después, un barrido de relaciones molares entre iniciador:macro-agente RAFT en la polimerización RAFT en solución fue aplicado para encontrar la óptima relación molar del sistema para la síntesis de copolímeros dibloque, reflejado en la dispersión de pesos moleculares más estrechos, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.10, buscando obtener un total de 5 g de polímero al final de la reacción.

Tabla 3.10. Conversiones globales y conversiones por bloque para el sistema fotoluminiscente.

Materiales	Conversión global	
	(%)	
PVK _{KPS}	48	
PVK _{KPS} /TMEDA	25	
PVK _{AIBN}	99	
	Primer bloque de BA o S	Segundo bloque de VK
	(%)	(%)
BC2 50/50 S/VK	96	94
BC2 50/50 BA/VK	98	97

El inhibidor es retirado del monómero usando el removedor apropiado (terbutil catecol para el estireno e hidroquinona/metil éster para el acrilato de n-butilo). Por otro lado, el monómero N-vinilcarbazol debe ser recrystalizado al menos 2 veces a través cambios de temperatura en metanol para eliminar el inhibidor del monómero.

El procedimiento de síntesis de copolímeros de bloque con estireno o acrilato de n-butilo junto al N-vinilcarbazol se describe a continuación:

- a. Pesar $2.43 \times 10^{-2} \text{ g}$ ($1.02 \times 10^{-4} \text{ mol}$) del agente RAFT y disolverlo en 15 gramos de 1-4 dioxano anhidro para mantener la relación de sólidos al 20 % en peso y colocarlo en un reactor de 100 mL sellado con tapón septum.
- b. De los 15 gramos totales de solvente separar 5 gramos de 1-4 dioxano anhidro para disolver previamente $3.35 \times 10^{-3} \text{ g}$ ($2.04 \times 10^{-5} \text{ mol}$) de AIBN pesando el iniciador, sellando el reactor con un tapón septum y añadiendo el solvente 1-4 dioxano anhidro con la jeringa de vidrio.
- c. Pesar 2.50 g ($1.95 \times 10^{-2} \text{ mol}$) de acrilato de n-butilo o estireno para adicionarlos directamente al reactor sellado con tapón septum con jeringa después de lo previamente añadido en el paso (b).
- d. Iniciar la agitación con barra magnética a 400 rpm mientras se burbujea nitrógeno gas durante 20 min para mantener una atmosfera inerte. Para esto, dos agujas son utilizadas, una larga de 10 cm que se sumerge en la mezcla y una aguja corta para permitir la salida del gas. Finalmente, un globo es inflado con nitrógeno gas para incrementar el volumen de la atmósfera inerte y la aguja conectada a la línea de nitrógeno gas es retirada.
- e. Después del tiempo de burbujeo el reactor fue introducido a un baño de aceite previamente preparado a 70 °C, las condiciones de reacción para el primer bloque (de estireno o acrilato de n-butilo) se mantuvieron durante 3 horas.
- f. Pasado el tiempo, 2.5 g de N-vinilcarbazol fueron añadidos disueltos en 10 g de 1-4 dioxano anhidro dentro de un matraz bola con tapón septum. La mezcla es agregada al reactor conservando las condiciones de reacción por 3 horas más.
- g. Finalmente se detuvo la reacción enfriando el reactor de forma natural a temperatura ambiente.

La conversión fue seguida por resonancia magnética nuclear de protón siguiendo la desaparición del doble enlace carbono – carbono para los monómeros vinílicos.



Figura 3.8. *N-vinilcarbazol* recristalizado 2 veces desde metanol cambiando de un color beige a un color blanco perlado.

A modo de prueba, la polimerización de los copolímeros de bloque sintetizados con acrilato de *n*-butilo y el *N*-vinilcarbazol se realizó utilizando el sistema de iniciación redox KPS/TMEDA de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente con las siguientes variaciones: En el punto (b), la temperatura es de 30 °C. Después de adicionar el acrilato de *n*-butilo y el KPS, se añaden la misma proporción en peso (respecto al KPS) con su equivalente en mililitros de TMEDA. Las condiciones de reacción se mantuvieron por 5 min. En los incisos (e) y (f), después de adicionar el *N*-vinilcarbazol las condiciones de reacción se mantuvieron por 15 min.

3.4.2 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN N-VINIL CARBAZOL/ACRILATO DE *n*-BUTILO.

Los copolímeros de gradiente fotoluminiscente formados por *N*-vinilcarbazol y acrilato de *n*-butilo se buscaron sintetizar mediante polimerización RAFT en solución utilizando el mismo agente macro-RAFT y bajo las mismas condiciones usadas en la síntesis de copolímeros de bloque.

La composición global alimentada de monómero para buscar propiedades fotoluminiscentes fue de 50/50 % en peso *N*-vinil carbazol/acrilato de *n*-butilo variando el número de “disparos” para sintetizar hasta 6 bloques siguiendo un perfil de alimentación lineal-lineal o lineal-hiperbólico como se aprecia en la Figura 3.9. El AIBN fue usado como iniciador en la síntesis del bloque de *N*-vinilcarbazol y acrilato de *n*-butilo a la misma relación molar iniciador:macro-agente RAFT como se muestra en la Tabla 3.11 para obtener hasta 6 g al final de la polimerización.

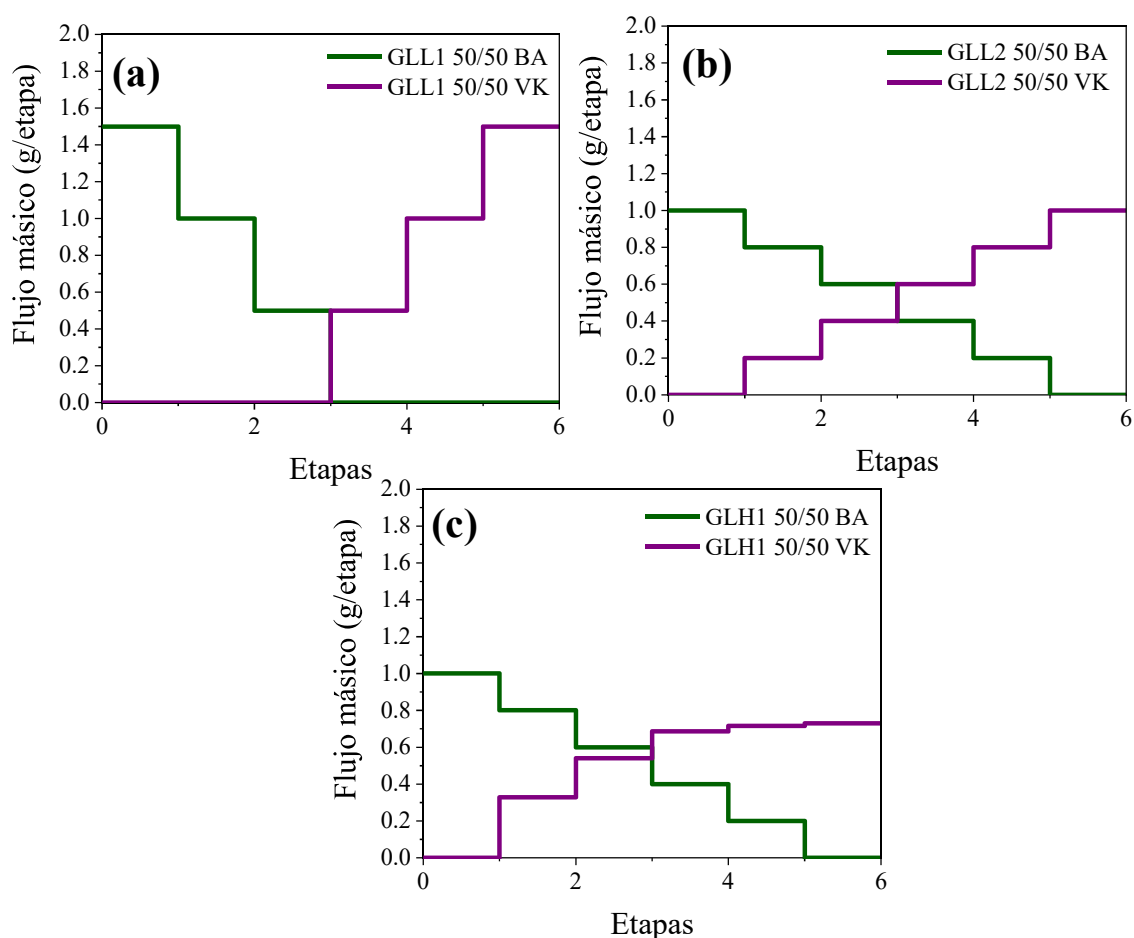


Figura 3.9. Perfiles de alimentación másica en función de las etapas de alimentación para la composición 50/50 % p/p BA/VK.

Tabla 3.11. Composición (co)monomérica del “disparo” alimentado para el sistema fotoluminiscente para la composición 50/50 % p/p BA/VK.

	Disparo 1	Disparo 2	Disparo 3	Disparo 4	Disparo 5	Disparo 6
Material	(BA/VK)	(BA/VK)	(BA/VK)	(BA/VK)	(BA/VK)	(BA/VK)
	(g/g)	(g/g)	(g/g)	(g/g)	(g/g)	(g/g)
GLL1 50/50 BA/VK	1.5/0.0	1.0/0.0	0.5/0.0	0.0/0.5	0.0/1.0	0.0/1.5
GLL2 50/50 BA/VK	1.0/0.0	0.8/0.2	0.6/0.4	0.4/0.6	0.2/0.8	0.0/1.0
GLH 50/50 BA/VK	1.0/0.0	0.8/0.3	0.6/0.5	0.4/0.7	0.2/0.7	0.0/0.7

Previo a la síntesis, ambos monómeros fueron desinhibidos de acuerdo con los procedimientos descritos en la Sección 3.4.1. El procedimiento de síntesis de copolímeros con gradiente de acrilato de n-butilo y el N-vinilcarbazol se describe a continuación:

1. Pesar $2.916 \times 10^{-2} \text{ g}$ ($1.22 \times 10^{-4} \text{ mol}$) del agente RAFT y disolverlo en 7.5 g para el perfil GLL1 o 5 g para GLL2 y GLH de 1-4 dioxano anhidro (del total de 30 g a usar al final de la reacción para los tres materiales) para mantener la relación de sólidos al 20 % en peso. Esta relación entre los (co)monómeros y el solvente se mantendrá hasta el final de la alimentación. Finalmente, se coloca en un reactor de 100 mL sellado con tapón septum.
2. Considerar la solución previa en 1-4 dioxano anhidro para disolver previamente $4.02 \times 10^{-3} \text{ g}$ ($2.45 \times 10^{-5} \text{ mol}$) de AIBN junto al monómero a una temperatura ambiente para evitar la generación de radicales libres.
3. Pesar los monómeros acrilato de n-butilo y de N-vinilcarbazol en un matraz de bola de 50 mL de acuerdo con la Tabla 4.11. Sellar el matraz con un tapón septum para después añadir los mililitros correspondientes de 1-4 dioxano anhidro y disolver con agitación. Previo a extraer la solución de monómeros se burbujea con nitrógeno gas por 10 min. La solución se extrae con jeringa y se inyecta directamente al reactor a través del tapón septum.
4. Iniciar la agitación con barra magnética a 400 rpm mientras se burbujea nitrógeno gas durante 20 min para mantener una atmósfera inerte. Para esto, dos agujas son utilizadas, una larga de 10 cm que se sumerge en la mezcla y una aguja corta para permitir la salida del gas. Finalmente, un globo es inflado con nitrógeno gas para incrementar el volumen de la atmósfera inerte y la aguja conecta a la línea de nitrógeno gas es retirada.
5. Después del tiempo de burbujeo el reactor fue introducido a un baño de aceite previamente preparado a 70 °C, las condiciones de reacción para el primer disparo se mantuvieron durante 2 horas y en las siguientes por un tiempo de 1 hora.
6. Para la síntesis en cada “disparo” se repitió el punto 3 siguiendo los perfiles de alimentación en la Figura 3.9. Después del último alimento las condiciones de reacción se mantuvieron por 2 horas más.
7. Finalmente se detuvo la reacción enfriando el reactor a temperatura ambiente.

La conversión fue seguida por resonancia magnética de protón siguiendo la desaparición del doble enlace carbono – carbono tomando una muestra de 1 mL directamente del reactor.

3.5 ACONDICIONAMIENTO DE LOS MATERIALES POST-SÍNTESIS.

3.5.1 SECADO Y PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA PROCESAMIENTO. SISTEMA: ESTIRENO/ACRILATO DE BUTILO.

Una vez obtenidos los materiales por el proceso de polimerización en emulsión (copolímeros con gradiente de composición y copolímeros de bloque, enfocados a propiedades mecánicas), se obtiene un látex como producto, el cual es puesto a secar sobre charolas con ayuda de iluminación artificial y ventilación forzada en una cámara de secado como la que se muestra en la Figura 3.10. El tiempo de secado varió de acuerdo con la composición, siendo de alrededor de una semana.



Figura 3.10. Cámara de secado con ventilación natural y luz artificial.

Después de eliminar el contenido de agua, se realizó un lavado del material sumergiendo el material cortado en trozos y cambiando el agua cada día por 2 semanas para los copolímeros con gradiente de composición y de 1 semana para los copolímeros de bloque. La humedad del enjuague se retiró en la misma cámara de secado por un día más otro día en horno a 60 °C. Los cambios de los látex se muestran a continuación en la Figura 3.11.

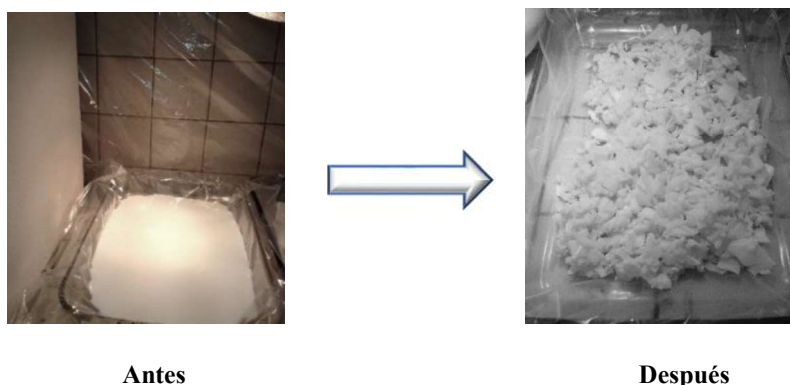


Figura 3.11. Cambio de un látex final al producto final seco durante el proceso de secado.

Se realizó molienda de los materiales en gajo o película manualmente con un mortero o cortando con tijeras el material como se observa en la Figura 3.12.



Figura 3.12. Molienda manual de los materiales finales después del proceso de secado.

3.5.2 SECADO Y PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA PROCESAMIENTO. SISTEMA: N-VINIL CARBAZOL/ACRILATO DE BUTILO.

Una vez polimerizados los sistemas fueron colocados en placas de Petri de 10 cm en una campana a temperatura ambiente. Para facilitar la evaporación las placas de Petri se dejaron abiertas para el secado que varió entre 2 – 4 días. El lavado de las películas se realizó con agua para eliminar el polvo sobre la superficie.

3.6 PROCESAMIENTO DE MATERIALES.

El procesamiento de materiales para obtener las geometrías para caracterizar se ha realizado mediante moldeo por termocompresión. En este procesamiento se usó una prensa Carver como se muestra en la Figura 3.13a. El molde usado para la fabricación de las probetas es de tipo emparedado como se muestra en la Figura 3.13b y 3.13c, cuyas dimensiones están establecidas en las normas estipuladas para las pruebas mecano-estáticas ASTM D 638 – 03 (probeta tipo IV) y mecanodinámicas ASTM D 4065 – 01.

Las condiciones de procesamiento de temperatura, presión y tiempo para cada una de las tres etapas de precalentamiento, prensado y enfriado se muestran en la Tabla 3.12 y el ciclo como se muestra en la Figura 3.14.

Tabla 3.12. Condiciones del procesamiento para poliestireno, copolímeros estadísticos y copolímeros con gradiente de composición mediante moldeo por compresión.

Código de materiales	Precalentamiento			Prensado			Enfriamiento	
	T ₁ (°C)	P ₁ (psi)	t ₁ (min)	T ₂ * (°C)	P ₂ (psi)	t ₂ (min)	T ₃ (°C)	P ₃ (psi)
PS	170	-	7	170	3200	7	100	2800
SC 50/50	160	-	9	140	1800	7	60	1800
GPP1 50/50	160	-	7	160	2200	7	70	2200
GPP2 50/50	160	-	7	160	2200	7	70	2200
GPH1 50/50	160	-	7	160	2200	7	70	2200
GPH2 50/50	160	-	7	160	2200	7	70	2200
GLL1 50/50	160	-	7	160	2200	7	70	2200
GLL2 50/50	160	-	7	160	2200	7	70	2200
GLH1 50/50	160	-	7	160	2200	7	70	2200
GLH2 50/50	160	-	7	160	2200	7	70	2200
GPE1 50/50	170	-	9	160	3200	7	80	3200
GP2 50/50	170	-	9	160	2200	7	100	2200
SC 70/30	170	-	9	170	3200	7	80	3200
GPP1 70/30	170	-	7	170	2200	7	100	2200
GPH1 70/30	170	-	7	170	2200	7	100	2200
GLL2 70/30	170	-	7	170	2200	7	100	2200
GLH1 70/30	170	-	7	170	2200	7	100	2200
GPE1 70/30	170	-	7	170	2200	7	100	2200

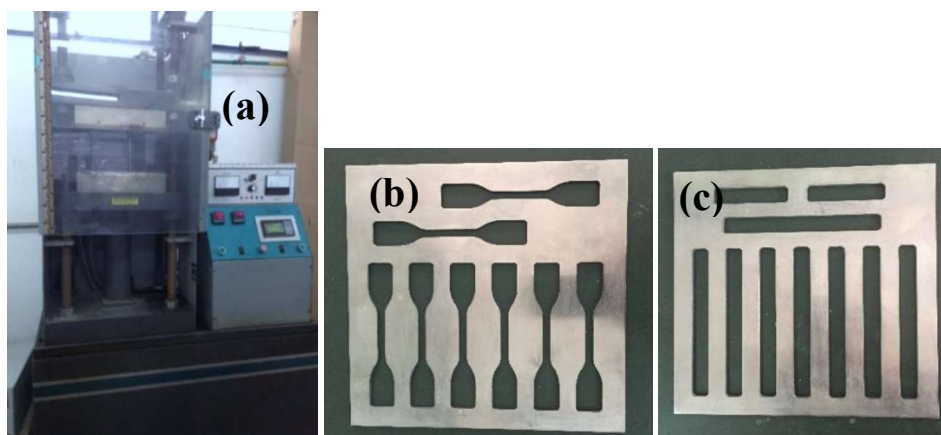


Figura 3.13. (a) Prensa Carver y moldes tipo emparedado usados para la obtención de las geometrías para las pruebas (b) mecano-estáticas y (c) mecanodinámicas.

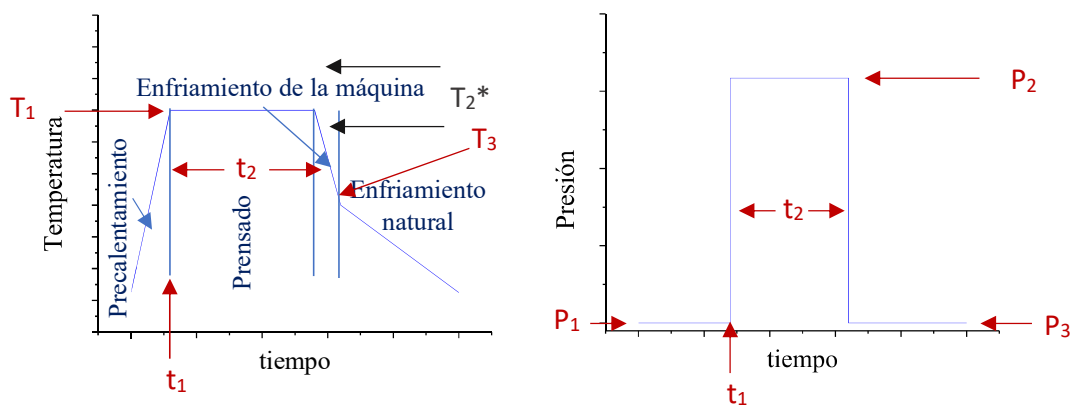


Figura 3.14. Ciclo de compresión en el procesamiento de los materiales. *El valor de T_2 , puede ser más alta o baja que T_1 porque T_1 es usada para acomodar manualmente el material dentro de las cavidades mientras T_2 para su procesamiento.

Las condiciones y metodologías usadas en las técnicas instrumentales para la caracterización de los materiales obtenidos en esta investigación se describen a continuación.

3.7 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN.

Se realizó resonancia magnética nuclear de protón para determinar la composición de los materiales poliméricos con gradiente de composición, en líquidos para el material GPP1 50/50 como prueba preliminar.

La cantidad de muestra para el análisis fue de 50 mg disuelta en cloroformo deuterado ($CDCl_3$). Esto fue preparado en un tubo de vidrio para el RMN. El equipo de resonancia magnética usado fue un JEOL 600SS como se muestra en la Figura 3.15

durante la búsqueda de condiciones y en la Figura 3.16 se muestra un Avance TM 400WB, Bruker, usado para la caracterización de todos los materiales.



Figura 3.15. Equipo de resonancia magnética nuclear de JEOL 600 SS.

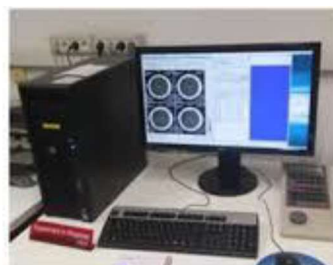


Figura 3.16. Equipo de resonancia magnética nuclear Avance TM 400WB, Bruker.

3.8 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL.

La determinación de pesos moleculares se realizó con la muestra al final de la reacción correspondiente. Se disolvieron 50 mg de polímero por 5 mL de tetrahidrofurano grado HPLC. Una vez preparadas las soluciones se hicieron pasar a través de microfiltros con jeringa de vidrio con abertura de 0.22 μm .

El cromatógrafo de permeación en gel (o separación por exclusión de tamaños) se muestra en la Figura 3.17. El equipo está conectado a un índice de refracción con estándares de poliestireno.



Figura 3.17. Cromatógrafo de permeación en gel marca Waters, modelo 1525.

3.9 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.

La estimación del tamaño de partícula y su evolución a lo largo de la polimerización en proceso semicontinuo se realizó con las muestras al final de las etapas pares (etapas 2, 4, 6 y 8) y la muestra al final de la polimerización. Las muestras se prepararon con una gota del látex extraído directamente del reactor y su dilución 1/100 con agua destilada; en el caso que se requiera mayor dispersión, se puede hacer uso de ultrasonido por 10 min antes de introducir la solución en el DLS de la Figura 3.18.



Figura 3.18. Dispersor dinámico de luz Zetasizer ZS90.

3.10 PRUEBAS DE TRACCIÓN.

Las pruebas de tracción se realizaron en un equipo UNITED SFM – 10, como se muestra en la Figura 3.19 para los copolímeros de gradiente y en la Figura 3.20 el INSTRON 3366 para los copolímeros de bloques. La geometría de las probetas a ensayar corresponde a las de la norma ASTM D 638 – 03, cuya velocidad de cruceta fue de 5 mm/min a 23 ± 2 °C. La celda usada para realizar la prueba fue de 2,000 lbf para los materiales rígidos mientras que una de 200 lbf fue usada para los materiales blandos. El tipo de probeta usada fue la tipo IV de acuerdo con las dimensiones especificadas por la norma antes citada. Se corrieron por lo menos 5 probetas de cada material a la temperatura seleccionada.



Figura 3.19. Equipo de Pruebas Universales UNITED (SFM - 10).



Figura 3.20. Equipo de tracción INSTRON 3366 con cámara ambiental.

3.11 PRUEBAS MECANODINÁMICAS.

La caracterización mecanodinámica se realizó en un analizador mecanodinámico de la marca TA Instruments modelo Q800, como se observa en la Figura 3.21a y 3.21b. Se usó la mordaza para deflexión en tres puntos, ver Figura 4.7c. El ensayo se realizó a amplitud de deformación y frecuencia constantes a $10\ \mu\text{m}$ y $1\ \text{Hz}$, respectivamente. Los módulos de almacenamiento y pérdida fueron obtenidos en función de la temperatura haciendo un barrido de $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde -70°C hasta la temperatura de caída de los módulos para cada material, tal que la fuerza medida por el equipo no fuese menor a $10^{-3}\ \text{N}$ o la rigidez del material no fuese inferior a $10^{-2}\ \text{N/m}$. El equipo operó con una precarga de $0.01\ \text{N}$. Las probetas se diseñaron de acuerdo con la norma ASTM D 5023.

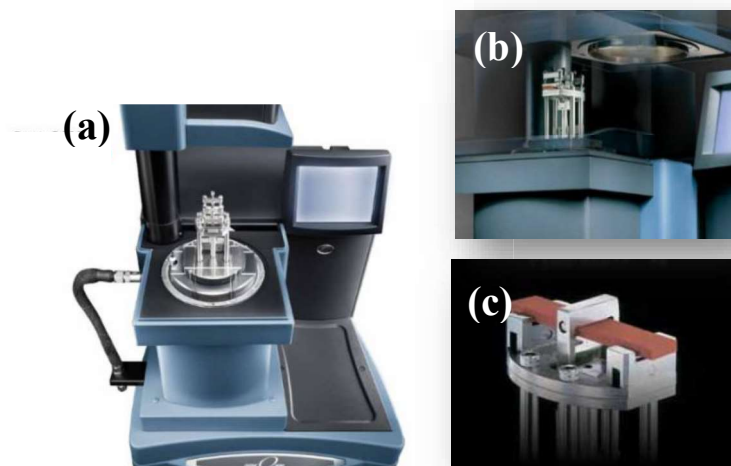


Figura 3.21. (a) Analizador mecanodinámico, (b) cámara ambiental del equipo y (c) mordaza de deflexión en tres puntos.

3.12 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Las muestras para el calorímetro diferencial de barrido consistieron en los materiales formulados en las reacciones de síntesis sellados en cápsulas de aluminio con un contenido de muestra de 5 a 7 mg en un equipo Discovery TA Instruments en la Figura 3.22. Las pruebas se corrieron en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 150 °C con un calentamiento en rampa lineal de 20 °C/min.



Figura 3.22. Calorímetro diferencial de barrido Discovery TA Instruments.

3.13 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

La preparación de muestras consistió en preparar un cuadrado a partir de las probetas procesadas con dimensiones menores a 2x2 mm² sin algún tratamiento después del procesamiento del material, siendo pulida mediante el uso de un micrótopo a baja temperatura para asegurar que la superficie estuviese libre de imperfecciones evitando deformaciones.

El microscopio de fuerza atómica operó en modo intermitente (en inglés *tapping mode*) realizando barridos desde 10 micras hasta una micra para asegurar la mejor imagen para cada muestra en particular.



Figura 3.23. Microscopio de fuerza atómica BRUKER.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

“La jerarquía estructural como vía sistematizada de la abstracción de las cualidades esenciales en materiales poliméricos”
Francisco Javier Rivera Gálvez.

El análisis de resultados es presentado a continuación por orden de simplicidad (homopolímeros, copolímeros estadísticos, copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición) para propiedades mecánicas o propiedades eléctricas.

4.1 CINÉTICA DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS PARA PROPIEDADES MECÁNICAS.

4.1.1 CINÉTICA DE LOS HOMOPOLÍMEROS (POLIESTIRENO O POLI (ACRILATO DE BUTILO)) Y COPOLÍMEROS ESTADÍSTICOS.

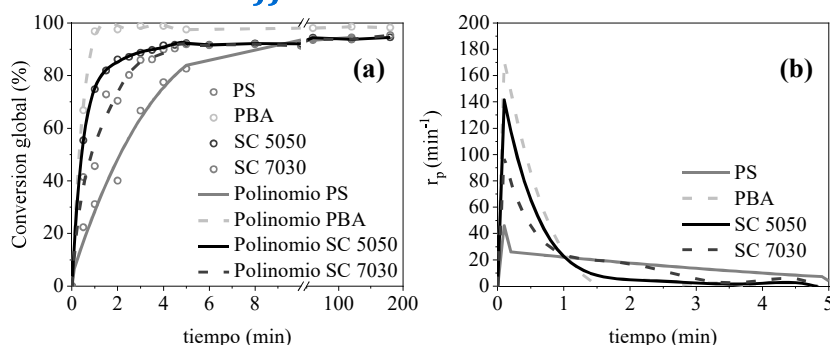


Figura 4.1. (a) Conversión global y (b) velocidad de polimerización para el PS, PBA, SC 50/50 y SC 70/30 % en peso como función del tiempo de reacción. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Los copolímeros estadísticos fueron sintetizados en un proceso de polimerización en emulsión por lotes iniciado por un sistema redox. En la Figura 4.1a, la conversión global, $X\%$, fue obtenida por gravimetría extrayendo muestras a lo largo del proceso semicontinuo en emulsión a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los valores de $X\%$ son superiores al 85% para ambos copolímeros estadísticos a los 3 min alcanzando una conversión final del 95% a los 15 minutos. En la Figura 4.1b la velocidad de polimerización, $R_p = dX/dt$, obtenida a partir de datos experimentales para ambas reacciones muestran el incremento de velocidad en 1 min para disminuir a cerca del cero en el minuto posterior después de alcanzar su pico máximo. La diferencia en la velocidad de polimerización, $R_p = dX/dt$, en la síntesis de los copolímeros estadísticos se explica analizando las líneas ajustadas con polinomios que muestran la tendencia en la velocidad de polimerización de los homopolímeros de PS y PBA, ver Figura 4.1b. El par redox (KPS/TMEDA) muestra mayor afinidad química hacia monómeros de acrilatos que hacia estirénicos¹⁷⁷ debido a la afinidad polar de las aminas terciarias hacia los grupos más polares del BA, por lo que la velocidad de polimerización es superior en la formación de cadenas de PBA (alcanzándose conversión final en 1.5 min) en comparación a las de PS (cuya conversión final se obtuvo a los 10 min). Para la iniciación con este par redox, el incremento (con respecto al estireno) en la pendiente en las curvas de conversión puede explicarse con la afinidad radicalaria primaria de la especie II reportada en la literatura para el acrilato de butilo¹⁷⁸, véase en Figura 4.2.

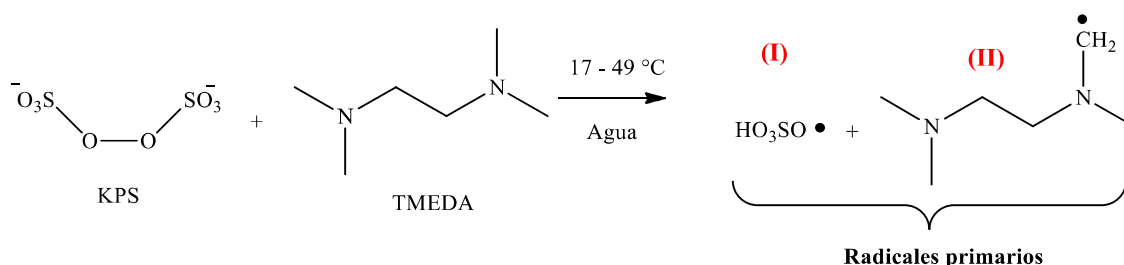


Figura 4.2. Mecanismo de reacción redox entre KPS y TMEDA en el intervalo de temperaturas entre $17 - 49\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁷⁸.

Esto se soporta con una pendiente más vertical en la velocidad de conversión del SC 50/50 % en peso, presentando una mayor concentración de acrilato de butilo en comparación a la síntesis del SC 70/30 % en peso. La R_p usando exclusivamente KPS a través de una descomposición puramente térmica produce únicamente la especie radicalaria (I). En este caso, la velocidad de polimerización se incrementa con el contenido de estireno en el alimento¹⁷⁹ lo cual muestra con claridad la diferencia de afinidades de los radicales primarios hacia los monómeros entre una iniciación puramente redox y una térmica haciendo a las reacciones de polimerización completamente distinto y no comparables por los efectos consecuentes que conlleva, por ejemplo, la distribución de composición de las unidades de repetición en las

cadena polimérica será más rica en acrilato de butilo al inicio cuando se use una iniciación redox con el sistema KPS/TMEDA y más rica en estireno usando KPS en una iniciación puramente térmica. A lo anterior, debe agregarse que una concentración más alta de radicales libres primarios puede inducir una terminación bimolecular, la cual sería esperado, en reacciones de estireno y acrilato de butilo, promoviendo que la dispersidad de los pesos moleculares sea ligeramente más estrecha en una iniciación puramente redox que en una térmica.

4.1.2 CINÉTICA DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

4.1.2.1 CINÉTICA DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.

Las condiciones para la síntesis de los copolímeros multibloque fueron obtenidas a partir de las condiciones de síntesis de un copolímero dibloque en el que se varió la relación molar de macro agente RAFT e iniciador KPS, buscando una iniciación puramente térmica en un proceso en emulsión por múltiples adiciones que mantuviera alta conversión con una estrecha dispersión de pesos moleculares, esto último de utilidad para mostrar la elevada eficiencia de la polimerización en emulsión RAFT. Las conversiones finales se observan en la Figura 4.3.

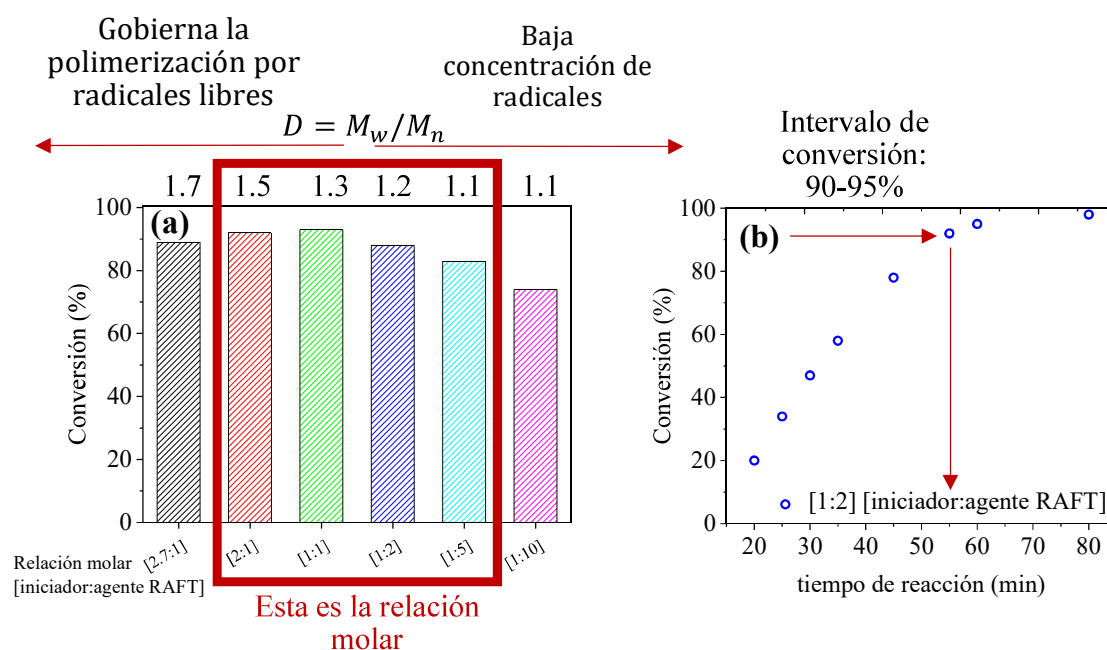


Figura 4.3. (a) Conversión global final para copolímeros dibloque usando KPS como iniciador por descomposición térmica variando la relación molar KPS:agente RAFT y (b) conversión por bloque como una función del tiempo de reacción para una relación molar [1:2] [iniciador:agente RAFT], para una composición global 50/50 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

En las pruebas preliminares, la relación molar que mantiene una estrecha distribución de pesos moleculares con una alta conversión se muestra dentro de la caja roja en la Figura 4.3a. Para evitar que el sistema de polimerización RAFT sea gobernado por la polimerización por radicales libres, como se observa a la izquierda del cuadro en rojo o tener una baja conversión por bloque (ver a la izquierda del cuadro en rojo), las condiciones apropiadas para sintetizar copolímeros multibloque se muestran con la relación [1:2] [iniciador:agente RAFT]. La elección se basa en su alta conversión final y la baja dispersidad molecular que es necesaria para aplicar la metodología de polimerización en emulsión RAFT por “múltiples adiciones” de monómero.

La relación molar de iniciador a agente RAFT en los intervalos [2.7:1] a [1:10] muestran valores superiores al 70 % de conversión, aunque en la literatura se encuentran valores de relación [1:5] moles de [iniciador:macro agente RAFT]⁹⁶. Por lo anterior, es entendible que a una relación molar mayor de iniciador con respecto a los moles de macro agente RAFT menor control del crecimiento de las cadenas en polimerización RAFT para un sistema heterogéneo. Para el sistema de monómeros, estireno y acrilato de butilo, la relación óptima en las condiciones en las que se realiza la polimerización en este trabajo se encuentra entre [2:1] y [1:2], como se observa en la Figura 4.3a, lo cual es un valor por encima del utilizado en la literatura posiblemente por contar con una atmósfera inerte menos rigurosa. Por otro lado, una relación menor, como en 1:10, debería asegurar conversiones elevadas de acuerdo con la relación molar [iniciador:monómero], por lo que la disminución en conversión puede atribuirse a la poca pureza en la atmosfera de reacción por el nitrógeno grado industrial que contiene una pureza del 98 % con trazas de gases que eliminan algunos radicales al utilizar cantidades muy pequeñas de iniciador.

Los tiempos de adición de monómero para alcanzar los valores más altos de conversión fueron encontrados para la relación [1:2] [iniciador:agente RAFT] manteniendo por 80 min las condiciones de reacción y extrayendo muestras después de alimentar en un solo disparo todos los componentes reaccionantes. En la Figura 4.3b se obtiene el tiempo de reacción justo a los 55 min, el cual es necesario mantener entre una adición de monómero y la siguiente para que cada bloque alcance una conversión en el intervalo entre 90 y 95 %. El criterio considerado se basa en que, por debajo del 90 % de conversión por bloque n , el monómero remanente contaminaría significativamente el monómero adicionado en la alimentación del bloque $n + 1$. Por otro lado, mantener las condiciones de polimerización por arriba del 95 % induciría la terminación de cadenas poliméricas que se mantienen en el estado durmiente, por lo que se obtendrían cadenas muertas que no podrán incorporar más monómero a la cadena y provocaría que polimericen por el mecanismo convencional por radicales libres, observándose como consecuencia un ensanchamiento en la distribución de pesos moleculares.

4.1.2.2 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN REDOX.

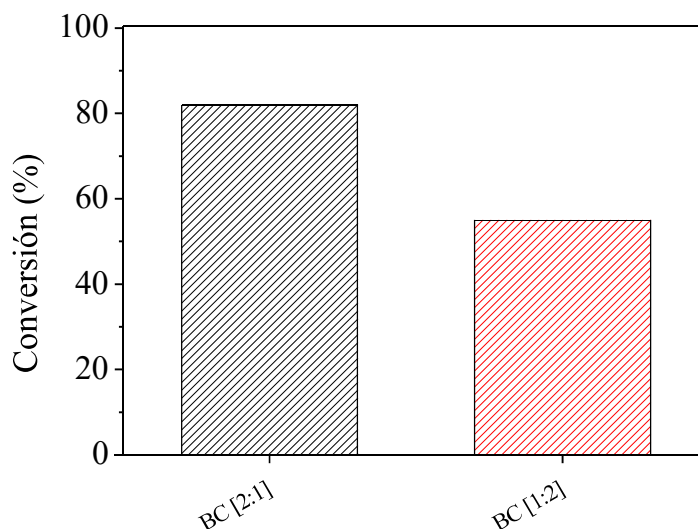


Figura 4.4. Conversión final en función de la relación [2:1] y [1:2] molar [iniciador:macro agenteRAFT] para los copolímeros dibloque de composición global 50/50 sintetizados con iniciador redox KPS/TMEDA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Para un sistema de polimerización RAFT usando el sistema de iniciación redox KPS y TMEDA, se partió de la relación [1:2] [iniciador_agente RAFT] y se obtuvo una conversión del 55 % y de un 82 % para la relación [2:1] [iniciador:agente RAFT]. Aunque el producto no coaguló, la baja conversión no vuelve de utilidad el sistema de par redox. Además, en el proceso de solubilización del polímero en tetrahidrofurano y cloroformo se presentó un gel, por lo que reacciones secundarias entre el agente RAFT y la amina terciaria pudo conducir a un entrecruzamiento intrapartícula.

El valor máximo de conversión alcanzado puede estar asociado con el manejo del TMEDA en relaciones muy pequeñas al 0.8 % en peso respecto al monómero añadido, manteniendo la relación [1:2] y [2:1] [KPS:agente RAFT]. No obstante, la relación molar de iniciador a macro agente RAFT de BC_{redox} [2:1] en la síntesis permitiría valores de conversión suficientemente elevados para el desarrollo de copolímeros de bloque en cortos periodos de tiempo a temperaturas ambiente. No obstante, la dispersión molecular a lo largo de la reacción es superior al 1.5 al final del segundo bloque, lo cual vuelve inviable para su uso en la síntesis de copolímeros multibloque.

Otro factor para considerar es la fracción de cadenas muertas obtenidas en la síntesis del primer bloque, estas reacciones secundarias se podrían evitar cambiando

el agente RAFT. Más estudios deben continuarse para acortar los tiempos en la polimerización RAFT usando una iniciación redox.

4.1.2.3 EFECTO DEL pH EN LA SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.

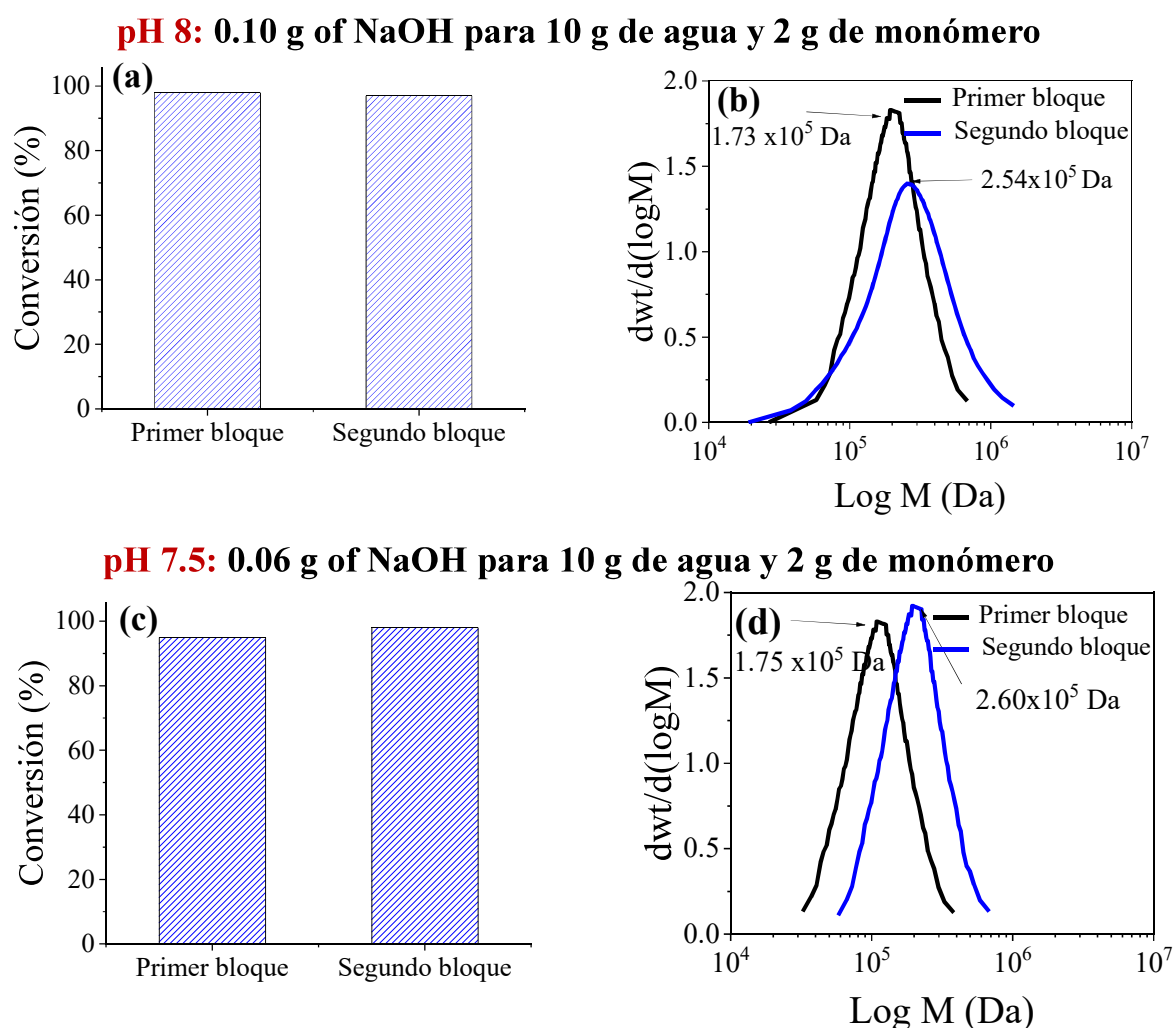


Figura 4.5. Efecto del pH en la polimerización RAFT en emulsión a un (a-b) pH 7.5 y (c-d) pH 8.0 en la conversión por bloque y distribución del peso molecular para la relación [1:2] [iniciador:agente RAFT]. para un copolímero dibloque a una composición global 50/50 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

En la polimerización RAFT utilizando KPS como iniciador en una descomposición térmica a 72 °C otra variable importante a considerar es la neutralización de los grupos OH atados a las unidades de repetición del ácido acrílico en el agente macro-RAFT utilizado para formar las micelas. A valores de pH inferiores

a 6 la polimerización RAFT se inhibe mientras a valores de pH superiores a 8.5 se produce coagulación por desestabilización de la emulsión.

Para regular el pH en un valor óptimo en el que no haya afecciones se probó a un valor de 8 y 7.5 y se evaluaron los efectos de la conversión, la distribución de las cadenas copoliméricas y la conservación del efecto durmiente que mantiene abierta el ingreso de más monómero en la cadena.

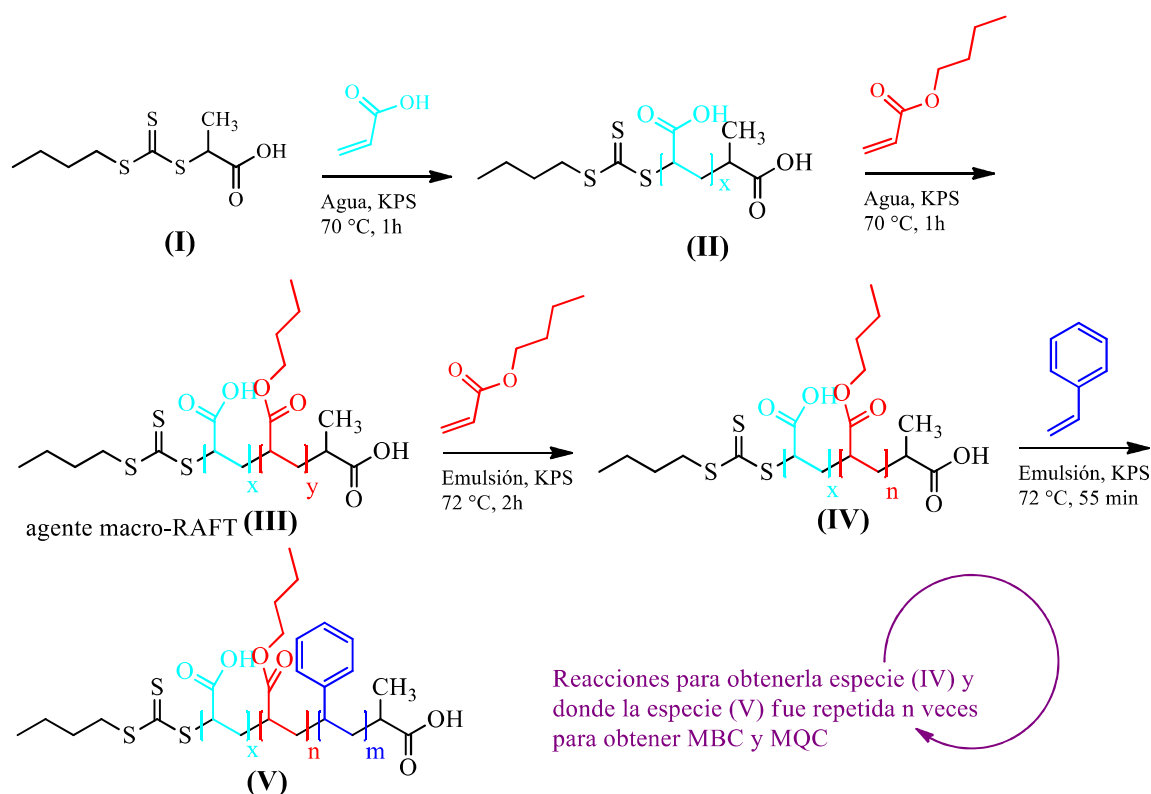
El valor de pH del medio de reacción para neutralizar los grupos fue modificado añadiendo hidróxido de sodio. Cuando el valor fue llevado a un pH de 8 se obtuvo una conversión superior al 95 % en la síntesis del primer bloque donde se añadió el acrilato de butilo y del segundo bloque para el estireno, ver Figura 4.5a. La coagulación obtenida fue del 4.8 % de toda la masa adicionada de monómeros con una dispersión de pesos moleculares, $D_M = 1.6$, ver Figura 4.5b. Por otro lado, cuando el valor de pH del medio de reacción se mantenía en 7.5 la conversión se mantuvo superior al 95 % en la síntesis del primer y segundo bloque como se observa en la Figura 4.5c con una coagulación inferior al 2 % y un valor de $D_M = 1.2$, ver Figura 4.5d.

Para ambos casos el peso molecular se mantiene creciente en un valor promedio cercano, sin embargo, para un pH más básico la estabilidad micelar del agente macro-RAFT se mantiene más inestable produciendo mayor cantidad de coágulos que conducen a un descontrol en el peso molecular. Si la reacción se realiza a un pH neutro el producto polimérico muestra insolubilidad y dificultad durante el procesamiento por temperatura por la repulsión por puentes de hidrógeno que se obtiene al final de la polimerización en emulsión RAFT en el que las partículas poliméricas quedan cubiertas de una región delgada de las unidades de repetición del ácido acrílico.

Las condiciones de reacción para la síntesis de copolímeros dibloque estireno/acrilato de butilo de la Figura 4.5(c-d) fueron utilizadas para obtener los copolímeros dibloque. Para entender el mecanismo de reacción durante la formación de los copolímeros dibloque y multibloque se presenta el Esquema 1, en el que todas las reacciones se realizan en una atmósfera inerte utilizando nitrógeno grado industrial con una pureza del 98 %.

4.1.2.4 MECANISMO DE REACCIÓN EN LA SÍNTESIS DEL AGENTE MACRO-RAFT Y LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.

La síntesis de los copolímeros multibloque (MBC) y copolímeros multi(quasi)bloques (MQC) parten de la reacción del agente RAFT (especie I) con el monómero de ácido acrílico en agua, usando KPS como iniciador a 70 °C por 1 h de reacción para obtenerla especie II. Posteriormente, desde una fase acuosa en la que todos los componentes son solubles, se añade monómero de acrilato de n-butilo por goteo más la especie II y KPS y se mantiene a 72 °C por 2 h.



Esquema 1. Polimerización RAFT donde la especie (I) es el agente RAFT, (II) el agente macro-RAFT hidrofílico, (III) el agente macro-RAFT anfifílico para obtener (IV) el poli (acrilato de n-butilo) y el (V) poli (acrilato de n-butilo) - b - poliestireno (BC1 100/0).

Fenomenológicamente, la polimerización del acrilato de n-butilo con la especie II parte de un sistema de polimerización en solución con todos los componentes solubles hacia una polimerización en la interfase. En esta, el monómero de acrilato de n-butilo es absorbido desde la interfase monómero-agua para reaccionar con el agente macro-RAFT que contiene únicamente ácido acrílico en la cadena durmiente. Hacia el final de la polimerización, el bloque hidrófilo compuesto por el ácido acrílico y el bloque hidrófobo compuesto por el acrilato de n-butilo en el agente macro-RAFT, que ahora es un agente macro-RAFT anfifílico, mantiene la polimerización en emulsión hasta que todo el monómero de acrilato de n-butilo es consumido. La especie III, es un copolímero anfifílico que en solución acuosa forma una micela útil para realizar una polimerización en emulsión RAFT.

La síntesis de los copolímeros dibloque, MBC y MQC parte de la especie III en la que se forman micelas y se añade acrilato de n-butilo como monómero, el proceso de emulsificación es instantáneo. Entonces, KPS es añadido cuando el sistema alcanza una temperatura de 72 °C y las condiciones de reacción se mantienen por 2 h, debido a que la formación del primer bloque es el más lento. Para el segundo bloque de poliestireno, manteniendo las condiciones de reacción del primer bloque, se añade monómero de estireno en una sola alimentación al inicio y la reacción se mantiene por 55 min más.

En el caso de síntesis de MBC, la reacción continuó inmediatamente después del tiempo necesario para obtener la especie IV añadiendo acrilato de n-butilo conservando las condiciones de reacción por 55 min más. Para insertar un cuarto bloque, se añadió monómero de estireno manteniendo las condiciones de reacción por 55 min más y así sucesivamente alternando entre monómero de acrilato de n-butilo y estireno hasta alcanzar el número de bloques deseado. En la síntesis de copolímeros multi(quasi)bloques en el que bloques copoliméricos son añadidos, una mezcla % en peso era añadida al inicio a la composición deseada, conservando los 55 min de tiempo de reacción y alternando entre alimentaciones ricas en acrilato de n-butilo o de monómero de estireno.

4.1.3 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN REDOX EN UN PROCESO SEMICONTINUO EN EMULSIÓN.

Las condiciones de síntesis fueron encontradas estudiando el comportamiento cinético y caracterizando los copolímeros estadísticos en una polimerización en emulsión usando iniciación por descomposición redox operando el reactor por lotes. Posteriormente, las condiciones óptimas en el reactor por lotes fueron utilizadas operando el reactor en un proceso semicontinuo para ajustar el tiempo de alimentación de monómeros.

4.1.3.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE ALIMENTACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN USANDO INICIACIÓN POR DESCOMPOSICIÓN REDOX.

Debe recordarse que el sistema de iniciación redox KPS/TMEDA produce dos especies radicalarias primarias en el intervalo de temperaturas entre 17 °C – 49 °C, ver Figura 4.2. La síntesis de copolímeros estadísticos con una composición global 50/50 % en peso S/BA muestran un incremento en la velocidad de polimerización, r_p , con el incremento de la temperatura desde 20 hasta 40 °C para los copolímeros estadísticos (SC), ver Figura 4.6. Para alcanzar el 90 % de conversión global los tiempos fueron de 7, 5 y 4 min para 20 °C, 30 °C y 40 °C, respectivamente. Como era previsto, una mayor generación de radicales primarios se obtiene a más alta temperatura (procurando que se mantenga por debajo de los 50 °C para una descomposición puramente redox) e incrementa alrededor de 20 min en la síntesis de copolímeros estadísticos iniciados por una descomposición puramente por descomposición térmica, usando solamente KPS a 70 °C^{179,180}.

Para los copolímeros con gradiente de alimentación sintetizados con perfiles parabólico-parabólico del tipo 1, se aprecia un periodo de inducción de algunos minutos en la primera etapa, a diferencia de lo que ha sido reportado para el monómero de BA¹⁸¹.

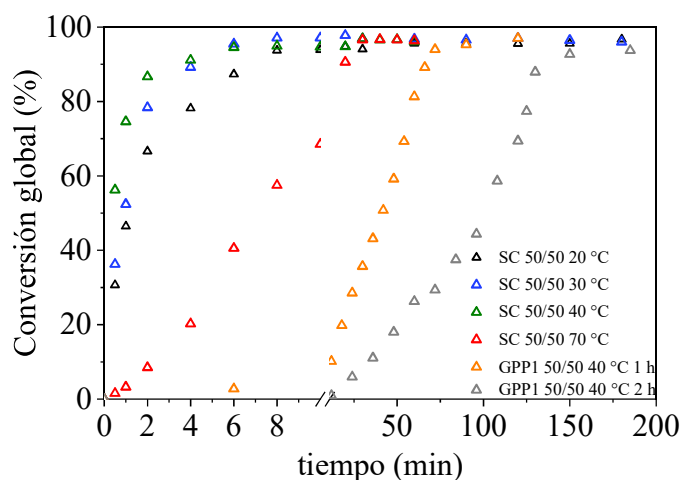


Figura 4.6. Conversión global en función de la temperatura para copolímeros estadísticos y copolímeros con gradiente de composición como una función del tiempo de reacción. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Tanto para los copolímeros estadísticos como los copolímeros con gradiente de composición la conversión global fue superior al 95 % sin presentar gel durante el proceso de solubilización del producto final. El peso molecular y la dispersidad de pesos moleculares se aprecia en la Tabla 4.1. El incremento del peso molecular promedio y la disminución de la amplitud de pesos moleculares con el incremento de la temperatura muestran que en una polimerización por lotes con una alta generación de radicales primarios con una homogénea reacción tienen un efecto significativo en las características moleculares con variaciones ligeras con la temperatura. Esto puede explicarse si a mayor temperatura más concentración de radicales primarios se generan y presenta esta concentración de radicales producidos una mayor homogeneidad en el tiempo. Por esta sensibilidad de las características de las cadenas poliméricas obtenidas como función de la temperatura de polimerización, es de esperarse que variaciones del tiempo de alimentación en un reactor operando en un proceso semicontinuo también induzca cambios. A partir de las condiciones previas a 40 °C de la síntesis de copolímeros estadísticos en la que se alcanza la mayor velocidad de polimerización con el peso molecular más alto, se sintetizaron los copolímeros con gradiente de composición. Dos diferentes tiempos fueron utilizados para maximizar el control de la composición de las cadenas a través de los perfiles de alimentación de acuerdo con el principio “a largos tiempos de reacción se alcanzan las conversiones más altas”.

Para sintetizar los copolímeros con gradiente de composición, se utilizó un tiempo de alimentación de 1 o 2 h dividiendo la alimentación en 10 etapas (en donde el flujo de alimentación fue constante) siguiendo el perfil de alimentación parabólico-parabólico de tipo 1 para analizar el efecto de la temperatura y el tiempo de alimentación en las propiedades finales del material polimérico. La diferencia radica en

el tiempo de cada etapa de alimentación, para la alimentación de 1 h cada etapa tuvo una duración de 6 min mientras en la alimentación de 2 h la etapa de alimentación de monómero fue de 12 min. Para evitar que el valor de la $\bar{D}_M$ se amplíe la concentración de radicales primarios, $[R^\bullet]$, debe mantenerse en una relación molar aproximadamente constante con la relación de monómero a lo largo del tiempo de polimerización. Existe una rápida generación de especies (I) y (II) generada por el par redox KPS/TMEDA que es alimentado al inicio de cada etapa de alimentación para hacer más sencilla la operación de alimentación de los ingredientes hacia el reactor. Debido a esto, la concentración de radicales producidos sigue una función delta de Dirac o función impulso en los primeros minutos de cada etapa, vea la Figura 4.1. Esto es, a largos tiempos de reacción se promueven una mayor variación en la relación molar de la concentración de radicales primarios con la concentración de monómero, induciendo una variación más significativa en la dispersidad de pesos moleculares como función del tiempo de polimerización, como se aprecia en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Pesos moleculares promedio y dispersión de pesos moleculares para copolímeros estadísticos y copolímeros con gradiente de composición estireno/acrilato de n-butilo con una composición 50/50 % en peso. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Materiales	M_w ($Da \times 10^{-5}$)	M_n ($Da \times 10^{-5}$)	$\bar{D}_M = M_w/M_n$
Copolímeros estadísticos			
20 °C	1.5	0.6	2.5
30 °C	1.8	0.8	2.3
40 °C	2.2	1.1	2.0
70 °C†	2.1		
Copolímeros con gradiente de composición			
1 h	2.6	1.4	1.9
2 h	4.3	1.5	2.9

† El valor de referencia fue obtenido por un grupo independiente del Institut National Polytechnique de Lorraine en Francia¹⁷⁹.

4.1.3.2 CONVERSIÓN Y VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN GLOBAL DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN SINTETIZADOS POR INICIACIÓN REDOX.

Las conversiones globales se observan en la Figura 4.7(a-c) para los flujos de Tipo 1, en la Figura 4.7(d-f) para los flujos de Tipo 2, con una composición global 50/50 % en peso S/BA. En las Figuras 4.7a y 4.7c se presenta el flujo comonomérico global alimentado anexada como referencia para seguir las tendencias y su relación con la conversión global y la velocidad de polimerización global.

Los copolímeros con gradiente de composición o copolímeros de composición forzada son esencialmente cadenas de copolímeros estadísticos sintetizados en un proceso semicontinuo en emulsión por radicales libres. En la Figura 4b y la Figura 4e se aprecian las conversiones globales para una composición 50/50 % en peso S/BA, donde

los primeros 10 puntos corresponden al tiempo al final de cada una de las 10 etapas de alimentación de los perfiles de alimentación. El número de etapa se puede elegir de acuerdo con el tiempo global de alimentación como una variable para dar mayor resolución a los pequeños cambios en los perfiles de alimentación, maximizando el control de la distribución de composición en peso (DCP) a través de los perfiles de alimentación (de acuerdo con la relación de velocidad de polimerización con la velocidad de alimentación de monómero) y para asegurar un bajo valor en la dispersión de pesos moleculares.

Establecidos por los experimentos previos a una temperatura de 40 °C y 1 h de alimentación, se usaron 10 etapas en la polimerización utilizando KPS/TMEDA como par redox. La conversión global para los copolímeros con gradiente de composición es de al menos 94 % al final de la polimerización y muestran valores superiores al 80 % a los 60 min (al final de la alimentación monomérica), alcanzado la conversión final *ca* 10 min después del final de alimentación.

Al inicio de las curvas de conversión global para los copolímeros con gradiente de composición sintetizados con los perfiles tipo 1 y 2, al menos tres puntos muestran un ligero incremento de conversión debido al comportamiento típico del intervalo I en una polimerización en emulsión, marcada por la nucleación de las micelas. Las trayectorias de la conversión como función del tiempo de polimerización en los copolímeros con gradiente de composición están relacionada con la velocidad de alimentación del monómero, r_a , hacia el reactor y a la velocidad de polimerización. En este sentido, las pendientes de la conversión global/tiempo en la Figura 4.7b y la Figura 4.7e son aproximadamente lineales con cambios progresivos por la rapidez de formación de cadenas debido a la rápida iniciación redox en combinación con el mecanismo de reacción por radicales libres.

En un proceso semicontinuo, la mayor afinidad del par redox con el monómero de BA monómero en relación con el monómero de S son más significativas si en el proceso de polimerización se trabaja cerca de condiciones saturadas de monómero y minimizadas en condiciones de avidez de monómero, esto es, a bajas concentraciones de monómero durante la polimerización. Por otro lado, las variaciones en la pendiente de conversión global se pueden atribuir al flujo global de monómeros añadidos al reactor, como se aprecia para GPE1 50/50 y GPE2 50/50, con una inversión de los flujos de monómero, como se ve en la Figura 3.6e. El orden de las pendientes en las curvas de conversión global desde la más alta hacia la más baja es: GPP1 50/50, GLH1 50/50, GPH1 50/50, GLL1 50/50 y GPE1 50/50 para los perfiles de alimentación tipo 1 y para los perfiles de alimentación tipo 2: GPE2 50/50, GPP2 50/50, GLH2 50/50, GLL2 50/50 y GPH2 50/50 para un tiempo de 18 min, cuando el sistema de polimerización en emulsión se encuentre fuera del intervalo 1. El mismo orden de tendencia se mantiene para las curvas de flujo de monómero excepto para GPP1 50/50, una excepción que podría explicarse por el alto contenido de monómero de BA en las etapas primarias que pudo reaccionar con más rapidez debido a su alta afinidad con el par redox.

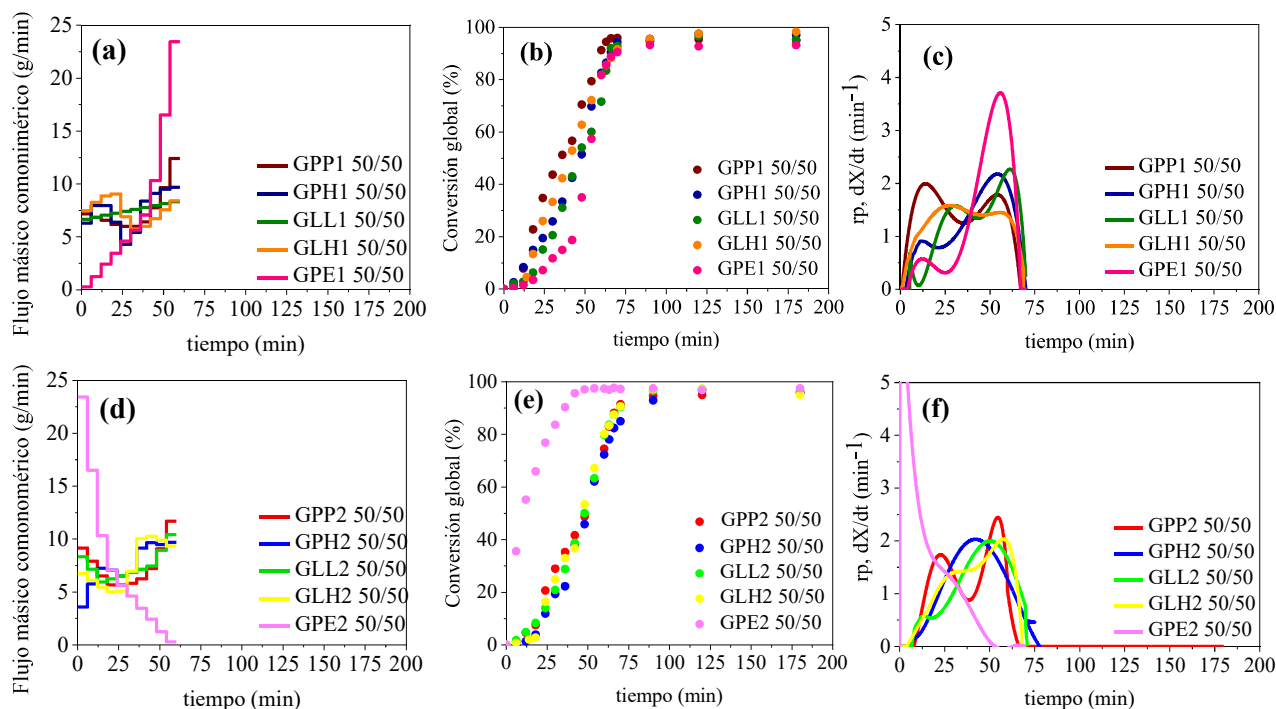


Figura. 4.7. Flujo de masa comonomérico para (a) tipo 1 y (d) tipo 2, conversión global para (b) tipo 1 y (e) tipo 2 y velocidad de polimerización para (c) tipo 1 y (f) tipo 2, como una función del tiempo en la síntesis de copolímeros con gradiente de composición para una composición global 50/50 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

En la Figura 4.7c y la Figura 4.7f se grafica la velocidad de polimerización obtenida después de ajustar un polinomio n a las curvas de conversión global y derivando para conservar la tendencia del comportamiento. Aquí, GPE1 50/50 y GPE2 50/50 muestran la clara dependencia de r_p con r_a . La amplitud de los picos es debido principalmente a la variación máxima total de monómero hacia el reactor. Por otro lado, los picos en la velocidad de polimerización corresponden a la concentración de monómero máxima alcanzada dentro del reactor que es promovido por cada uno de los perfiles de alimentación, como se muestra para GPE1 50/50 y GPE2 50/50 en la Figura 4.7c y la Figura 4.7f. Para GPE1 50/50, un bajo flujo másico es introducido hacia el reactor mientras incrementa hacia el final del tiempo de alimentación. Esto conduce a una baja velocidad de polimerización al inicio en comparación con el final de la adición de monómero. A los 60 minutos (el fin de la velocidad de alimentación de monómero) se observada una disminución de r_p hacia ca 13 min después.

Los efectos en las curvas de adición de monómero, conversión global y velocidad de polimerización muestran una fuerte influencia por la cercanía a las condiciones de aidez. La forma bimodal del flujo de masa comonomérico (flujo global másico: estireno y acrilato de n-butilo por etapa) usado en la síntesis de copolímeros con gradiente de composición requiere ser estudiado en trabajos futuros. Esto requerirá comprender la

relación del intervalo (I) de polimerización en emulsión en proceso semicontinuo con una variación del flujo total de comonomeros y posteriormente con una variación de composición para encontrar una función con la velocidad de polimerización considerando una iniciación redox.

Para los copolímeros de composición global 70/30 % en peso S/BA, los flujos globales de comonomero se observan en la Figura 4.8a como referencia del comportamiento global del flujo másico usado en la síntesis de los copolímeros con gradiente de composición. La conversión final para todos los materiales fue de al menos 75 % al final del tiempo de alimentación a los 60 min y la conversión final se alcanzó *ca* 13 min después de finalizar la adición de monómeros al reactor, como se muestra en la Figura 4.8b. En los primeros tres puntos, la pendiente incrementa lentamente debido nuevamente al intervalo I en la polimerización en emulsión. En la composición 70/30 % en peso S/BA se espera una r_p inferior en comparación con sus análogos de composición 50/50 % en peso S/BA. Sin embargo, la disminución no es tan significativa y el sistema muestra relativamente una alta velocidad de polimerización como se aprecia en la Figura 4.8c, mostrando una mayor dependencia en r_p por los perfiles de alimentación que por la composición del alimento. Esto puede explicarse si los sistemas de polimerización en semicontinuo operan dentro o cerca de las condiciones de avidez de monómero.

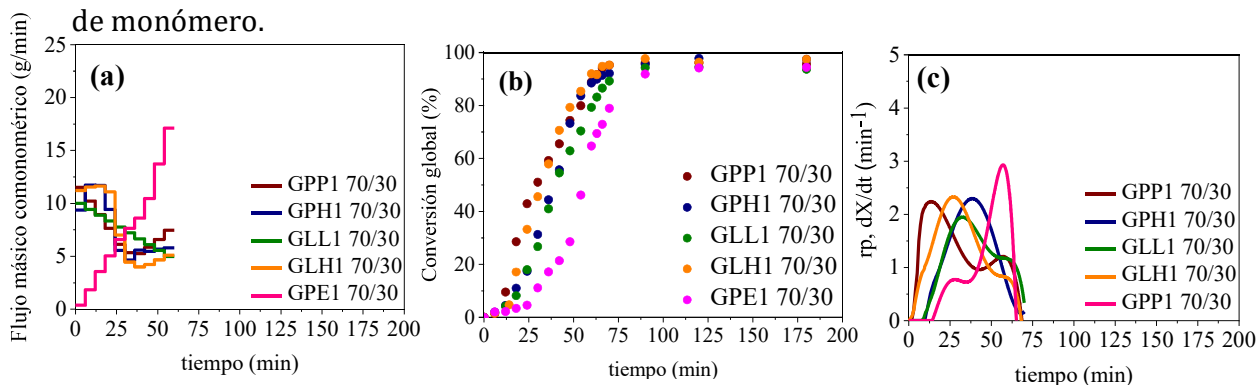


Figura. 4.8. (a) Flujo de masa comonomérico, (b) conversión global y (c) velocidad de polimerización, como una función del tiempo en la síntesis de copolímeros con gradiente de composición para una composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Las condiciones del sistema de polimerización muestran que puede seguir diversos perfiles de alimentación con cambios en la composición a lo largo de la reacción y así, diseñar materiales con diferentes comportamientos mecánicos, un sistema de reacción que es conveniente para la síntesis de copolímeros con gradiente de composición. Las pendientes en las curvas de conversión tienen una relación con la aparición de los picos en r_p .

Para ambas composiciones globales el porcentaje en peso de coágulos obtenidos al final de la polimerización fue menor al 3 % y no fue observado contenido de fracción gel en el proceso de solución utilizando tetrahidrofurano y cloroformo.

4.1.3.3 RELACIÓN DE VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN Y DE ADICIÓN DE MONÓMERO PARA COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN SINTETIZADOS POR INICIACIÓN REDOX.

Buscando incrementar el control de la composición de las cadenas que se van formando y la calidad molecular a través de los perfiles de alimentación para los copolímeros con gradiente de composición, la relación r_p/r_a desde estar cercana o dentro de las condiciones de avidez, es decir, $r_p/r_a > 0.9$ o cercano a este valor para evitar variaciones importantes en la relación de concentración entre monómeros y radicales primarios. Debido a los cambios en los flujos globales, hay variaciones significativas de r_p/r_a incluso cuando los flujos de los perfiles de alimentación son perfiles lineales como se observa para GLL1 y GLL2, pero alejado el mayor tiempo de las condiciones de avidez a lo largo de la polimerización. Por otro lado, GPP1 50/50 y GPE2 50/50 se encuentran dentro de las condiciones de avidez y el resto de los perfiles de alimentación están dentro o cercana a estas sólo en algunas etapas, como se observa en la Figura 4.9.

En Figura 4.9a para los copolímeros con gradiente de composición sintetizados usando los perfiles de alimentación de tipo 1. En esta, la relación r_p/r_a para GPE1 se inicia con una condición de avidez elevada debido al poco monómero entrante al reactor y posteriormente el incremento en el flujo de comonómeros hacia el reactor baja ligeramente la velocidad de polimerización por el dominio del intervalo I en emulsión. Por otro lado, GPH1 50/50, GLL1 50/50 y GLH1 50/50 incrementan lentamente hacia el final de la polimerización, manteniendo valores entre 0.6 – 0.9 la mitad de la alimentación comonomérica.

En la Figura 5.9b, los perfiles de alimentación tipo 2 muestran una aproximación hacia un valor de $r_p/r_a = 0.75$ al final de la alimentación, excepto para GPE2 50/50, cuyo monómero fue alimentado a alta velocidad por lo que se acerca a una polimerización en condiciones de avidez por la alta velocidad de generación de radicales primarios. Los perfiles de alimentación como el utilizado en GPE2 50/50 pueden ser utilizados para diseñar distribuciones de composición más precisas. Los perfiles de alimentación lineal- lineal, parabólico – hiperbólico y lineal – hiperbólico de tipo 1 y tipo 2 están lejos de las condiciones de avidez, por lo que puede esperarse un pobre control en el diseño de la distribución de composición de cadenas bajo las condiciones usadas en este trabajo. Esta lejanía a las condiciones de avidez puede explicar el retraso entre los picos de velocidad de polimerización y la velocidad de adición de monómeros, la cual podría evitarse en el trabajo a futuro en dos sentidos: (1) manteniendo un flujo global comonomérico constante en los perfiles de alimentación o (2) forzando a operar con la reacción a altos flujos iniciales como sucede

para los perfiles PP y PE. En la Figura 4.11c, la relación r_p/r_a alcanzó las condiciones de avidez para GP1 y GPH1 para una composición 70/30 % en peso, aunque los perfiles GLH1 y GLL1 se aproximan a las condiciones de avidez sólo al final de la alimentación. No obstante, para el perfil utilizado para sintetizar el material GPE1 50/50 la baja velocidad de polimerización con un flujo igualmente menor en relación con el final de comonomeros alimentados hacia el final produce un valor de r_p muy cercano al de r_a . El uso de la iniciación redox con el sistema KPS/TMEDA mantiene la velocidad de polimerización cercana a la velocidad de alimentación de monómero incluso con abruptos cambios en el flujo global comonomeros. Otro factor importante a considerar para trabajos futuros es la disminución en r_p por el intervalo I y el efecto de los cambios de composición del alimento en la velocidad de polimerización. Con una composición 70/30 % en peso también se puede apreciar nuevamente que la velocidad de polimerización y su cercanía a las condiciones de avidez puede aproximarse con la manipulación de los flujos de alimentación.

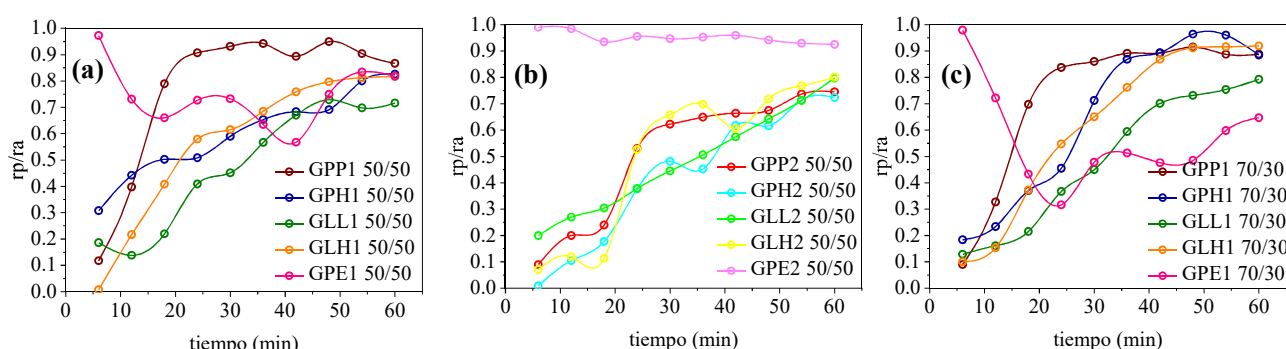


Figura 4.9. Relación r_p/r_a para (a) tipo 1, (b) tipo 2 de composición global 50/50 % en peso S/BA y (c) tipo 1 para una composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.1.3.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE DIÁMETRO DE LAS PARTÍCULAS OBTENIDAS EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

4.1.3.4.1 TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE LA SEMILLA DE POLIESTIRENO, HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS ESTADÍSTICOS.

En la determinación de tamaños de partículas esféricas se usó como referencia la semilla de poliestireno ($PS_{semilla}$) obtenido en un reactor por lotes usando KPS por descomposición térmica a 70 °C. El diámetro de la $PS_{semilla}$ usada para la síntesis de los copolímeros con gradiente de composición es de 75 ± 25 nm y para los homopolímeros de PS y PBA sintetizados con el par redox KPS/TMEDA de 72 ± 24 y 109 ± 39 nm, respectivamente. Las nanopartículas de copolímeros estadísticos sintetizados con el

mismo par redox tuvieron una composición de 83 ± 18 nm y 82 ± 21 nm para una composición 50/50 y 70/30 % en peso S/BA. La distribución de composición que se observa en la Figura 4.10 muestra un único y estrecho pico tanto para los homopolímeros como para los copolímeros estadísticos y en estos últimos no se aprecian diferencias significativas con la composición. El diámetro menor de la semilla de poliestireno es necesario para promover el recubrimiento con monómero en la polimerización semicontinua en emulsión, razón por la que es utilizada en el sistema de iniciación redox.

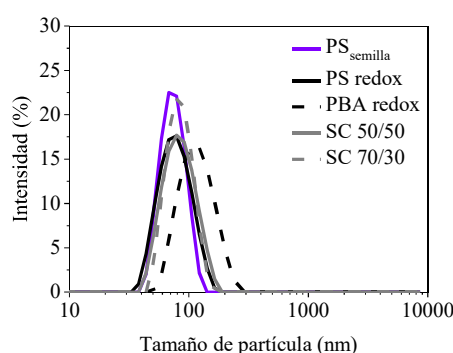
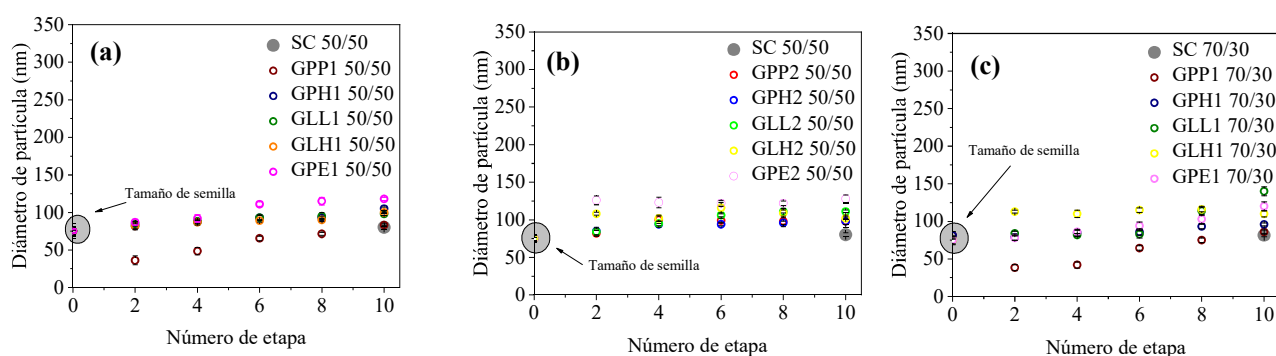


Figura. 4.10. Curvas de distribución del tamaño de partícula para la semilla de poliestireno con iniciador por descomposición térmica, poliestireno, poli (acrilato de n-butilo) sintetizados y los copolímeros estadísticos de composición 50/50 y 70/30 % en peso S/BA obtenidos con iniciador redox. Para códigos, ver Tabla 3.1.

4.1.3.4.2 TAMAÑOS DE LAS PARTÍCULAS PARA LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

En la Figura 4.11 se observa el crecimiento del tamaño de partícula para los copolímeros con gradiente de composición y como referencia se anexa el diámetro de la partícula de la semilla de poliestireno, punto de partida para todos los materiales sintetizados. Para la composición 50/50 % en peso, el incremento en diámetro de partícula se produce desde los 75 nm (diámetro de la semilla) excepto para GPP1 que disminuye desde las etapas iniciales. El incremento en el diámetro de partícula para los materiales GPH1, GLL1 y GLH1 es aproximadamente lineal, con diámetros de partícula finales promedios de alrededor de los 100 nm para los tres, ver Figura 4.11a. El incremento desde los 30 nm en el radio desde la etapa inicial a la final sugiere que la semilla controla el diámetro de partícula posiblemente por la cercanía a las condiciones de avidez del sistema de polimerización, esto debido a que la síntesis en condiciones de avidez mantiene sin crecimiento el tamaño de partícula en una polimerización en emulsión¹⁸². Por lo tanto, la nucleación ocurre en las micelas en el intervalo I como en un proceso de polimerización en emulsión típico al inicio de la reacción. Por otro lado, GPE1 50/50 incrementa su diámetro de partícula después de la Etapa 6 como consecuencia del incremento del flujo de monómero hacia el final de la alimentación y su lejanía a las condiciones de avidez.

En la Figura 4.11b existe un incremento rápido para GPE2 50/50 en el tamaño de partícula como consecuencia del elevado flujo másico de monómeros al sistema al inicio de la polimerización. Para GPP2 50/50 y GLL2 50/50 hay un crecimiento del diámetro de partícula lineal hasta ~ 100 nm, en el que la nucleación sucede en las partículas sembradas. Para GPH2, GLH2 y GPE2 50/50 se alcanzaron diámetros superiores a los 100 nm entre las etapas 2 – 6 manteniendo este tamaño hasta el final de la reacción. El incremento o disminución del tamaño de partícula polimérica está asociado al flujo global de monómeros al sistema. Cuando el sistema alcanza *ca* 60 g/etapa (considerando que cada etapa aquí es de 6 min), la polimerización se da lejos de las partículas de semilla y preformadas y el diámetro decrece en las primeras etapas. Este comportamiento se puede observar para GPP1 y GLH1 50/50 en la Figura 4.11a. En la Figura 4.11c se aprecian los diámetros de partícula para las composiciones globales 70/30 % en peso S/BA. En estos se aprecia un crecimiento del tamaño de partícula desde el tamaño de la semilla, excepto para GPP1 70/30 cuyo final es de 80 nm. Para GPH1, GLL1 y GPE1 70/30 el incremento es lineal hasta los 110 nm, como es de esperarse debido a que a mayor hidrofobicidad se obtienen partículas más pequeñas que a una composición 50/50 % en peso S/BA debido a una afinidad más fuerte para formar agregados¹⁸³. Para GPP1 70/30 el tamaño promedio de las partículas disminuye en las etapas tempranas del mismo modo que en GPP1 50/50, la nucleación sucede dentro de las micelas recién formadas y conduce a obtener un tamaño inicial de 39 nm.



El efecto observado durante la polimerización en semicontinuo en los tamaños de partícula sugiere que lo más apropiado para mantener una menor variación en la velocidad de polimerización se mantenga estrictamente un flujo global comonomérico constante. De no proporcionar mayor uniformidad durante la alimentación comonomérica las variaciones en la velocidad de polimerización tenderán a alejarse más del perfil de alimentación propuesto y por consecuencia alejarse de las condiciones de aidez.

La uniformidad del flujo de alimentación comonomerico requiere ser la columna vertebral en el diseño de perfiles de alimentación en trabajos en los que se requiera partir desde las condiciones aquí establecidas.

La evolución del tamaño de partícula para GPP1 50/50 en la Figura 4.12a muestra uno de los mecanismos de crecimiento de partícula en la polimerización en emulsión sembrada en proceso semicontinuo con gradiente de alimentación, donde el monómero adicionado se introduce en una micela alejada de las partículas preexistentes (siembra), posiblemente en las etapas tempranas bajo condiciones que posiblemente favorezcan la nucleación secundaria por los tres picos que se observan en la Etapa 2. La formación de nuevas partículas se da principalmente en las etapas tempranas del proceso en emulsión y el crecimiento del tamaño de partícula se mantiene hasta la Etapa 6, posteriormente el diámetro es aproximadamente constante hasta el final de la polimerización. Por otro lado, en la Figura 4.12b GLH1 muestra un tamaño uniforme de partículas con una distribución de diámetros de partícula que se mantiene constante durante las etapas de alimentación de monómero, esto sugiere un control del tamaño de partícula por la siembra, posiblemente por un mecanismo que incluye el recubrimiento de la siembra por monómero el cual es polimerizado en estas capas externas, razón por la que incrementa de tamaño, aunque en menor grado con respecto a la evolución de partícula de GPP1 50/50. El incremento del diámetro inferior en GLH1 50/50 con respecto a GPP1 50/50 sugiere la formación de nuevas partículas a partir de micelas alejadas de las partículas preexistente como mecanismo principal.

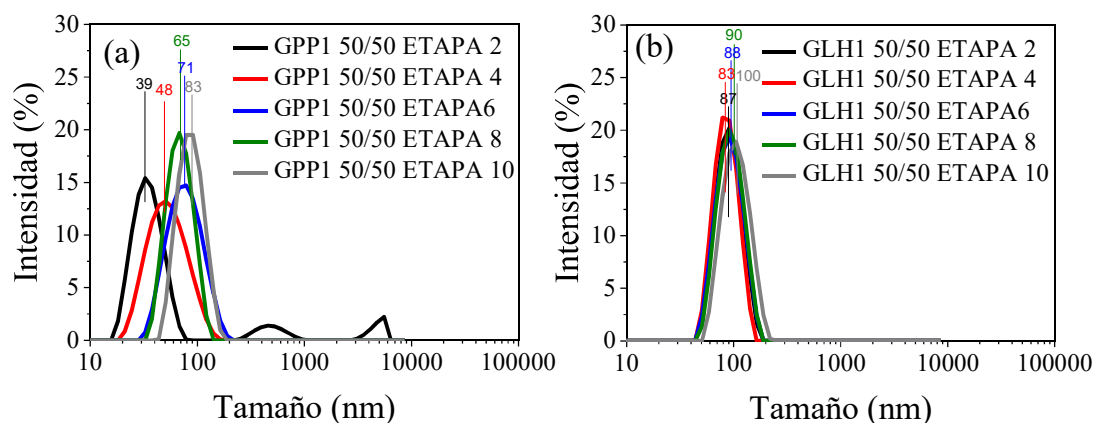


Figura. 4.12. Distribución de tamaños de partícula en las etapas de alimentación para los copolímeros con gradiente de composición (a) GPP1 50/50 y (b) GLH1 50/50 obtenidos con iniciador redox. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.2 ANÁLISIS A NIVEL MOLECULAR.

4.2.1. EFECTO DEL NÚMERO DE DISPAROS DE MONÓMERO EN EL PESO MOLECULAR Y LA DISPERSIÓN DE PESOS MOLECULARES EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

La conversión en la síntesis de cada bloque fue superior al 94 %, asegurando una conversión casi completa del monómero alimentado en cada disparo con una conversión global mayor al 95 % para copolímeros dibloque y multibloque que asegura la conversión casi completa de todo el monómero alimentado.

El porcentaje en peso obtenido en coágulos fue inferior al 3 % del total de monómero y no fue observado gel durante el proceso de solubilización. En la Figura 4.13, se observa que un peso molecular superior a los 100 kDa es obtenido al final de la polimerización en emulsión RAFT para todos los casos (excepto para BC4 100/0), asegurando una dependencia poco significativa en las propiedades mecánicas entre las variaciones de peso molecular. En la Figura 4.13a, un consistente crecimiento de cadena para bloques homopoliméricos se muestra con un incremento cercano al lineal en M_n mientras el número de disparos de monómero y la dispersidad molecular aumentan, véase Figura 4.6c, especialmente para el copolímero de 8 bloques llamado BC8 100/0 con un valor $\bar{D}_M = 1.6$. Este incremento en la variación de la dispersidad molecular que se aprecia en función del incremento en el número de bloques en la cadena puede explicarse por la exposición de la cadena creciente a bajas concentraciones de monómero que se presenta a altas conversiones al final de la síntesis de cada bloque. Mientras la generación de radicales se mantiene por el tiempo de vida media del KPS, se generan más cadenas muertas que consecuentemente amplían el valor de la $\bar{D}_M$ cuando más veces se expongan los radicales primarios a las cadenas durmientes. Esto es, a mayor número de bloques insertados más se pierde el control de la polimerización en emulsión RAFT y más domina la polimerización por radicales libres debido a la muerte de cadenas durmientes.

En el caso de copolímeros multibloque con un número de bloques ≤ 6 , el crecimiento de la cadena se mantiene aproximadamente lineal y para bloques copoliméricos con una composición 90/10 % en peso y 80/20 % en peso los valores de $\bar{D}_M$ se mantuvieron por debajo de 1.5 para cada alimento disparado a lo largo de la reacción. La “técnica de múltiples disparos”²⁰ permite obtener un crecimiento continuo con un valor relativamente bajo en la dispersidad molecular inferior a 1.4 hasta los 6 bloques para el sistema S/BA. En otro trabajo realizado por Guo y colaboradores, el valor de dispersidad molecular se mantuvo por debajo de 1.5 hasta con 8 bloques posiblemente porque la atmósfera inerte tenía una pureza más elevada²⁰, lo cual es útil para obtener una estrecha distribución de pesos moleculares pero poco atractivo en aplicaciones industriales. Con una distribución baja de pesos moleculares, el robusto autoensamblaje de las cadenas copoliméricas depende exclusivamente del número de bloques (es decir, del tamaño de los diferentes segmentos de la cadena) y de la

composición de los bloques (de acuerdo con la relación de composición) por debajo de un valor de dispersidad molecular de 1.5⁴².

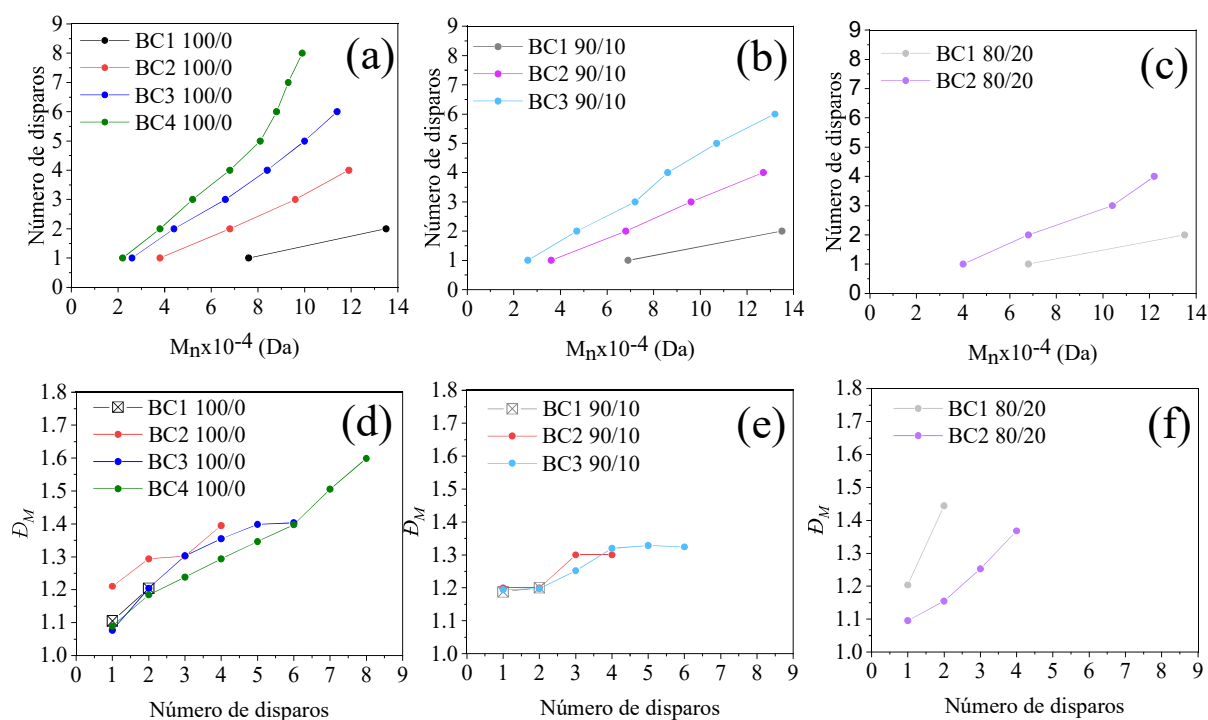


Figura 4.13. (a-c) Peso molecular promedio en número y (d-f) dispersidad molecular de copolímeros dibloque, MBC y MQC. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.2.2. EFECTO DEL NÚMERO DE BLOQUES EN LA COMPOSICIÓN DEL BLOQUES EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

La capacidad de la “técnica de múltiples disparos” para mantener con cercanía la composición de los bloques a partir de una composición de comonómeros alimentado se observa en la Figura 4.14, determinada por resonancia magnética nuclear de protón. RMN ¹H al analizar la composición de una muestra extraída al final de la síntesis de cada bloque. Considerando la baja dispersidad molecular para copolímeros de bloque con un número de bloques ≤ 6 y una alta conversión en la síntesis de cada bloque, la composición de bloques homopoliméricos muestra una tendencia en el incremento de contaminación de los bloques a mayor número de bloques insertados en la cadena, conduciendo a la copolimerización entre los monómeros remanentes de S y BA al final de cada disparo de monómero (ver cambios de BC1 100/0 a BC3 100/0).

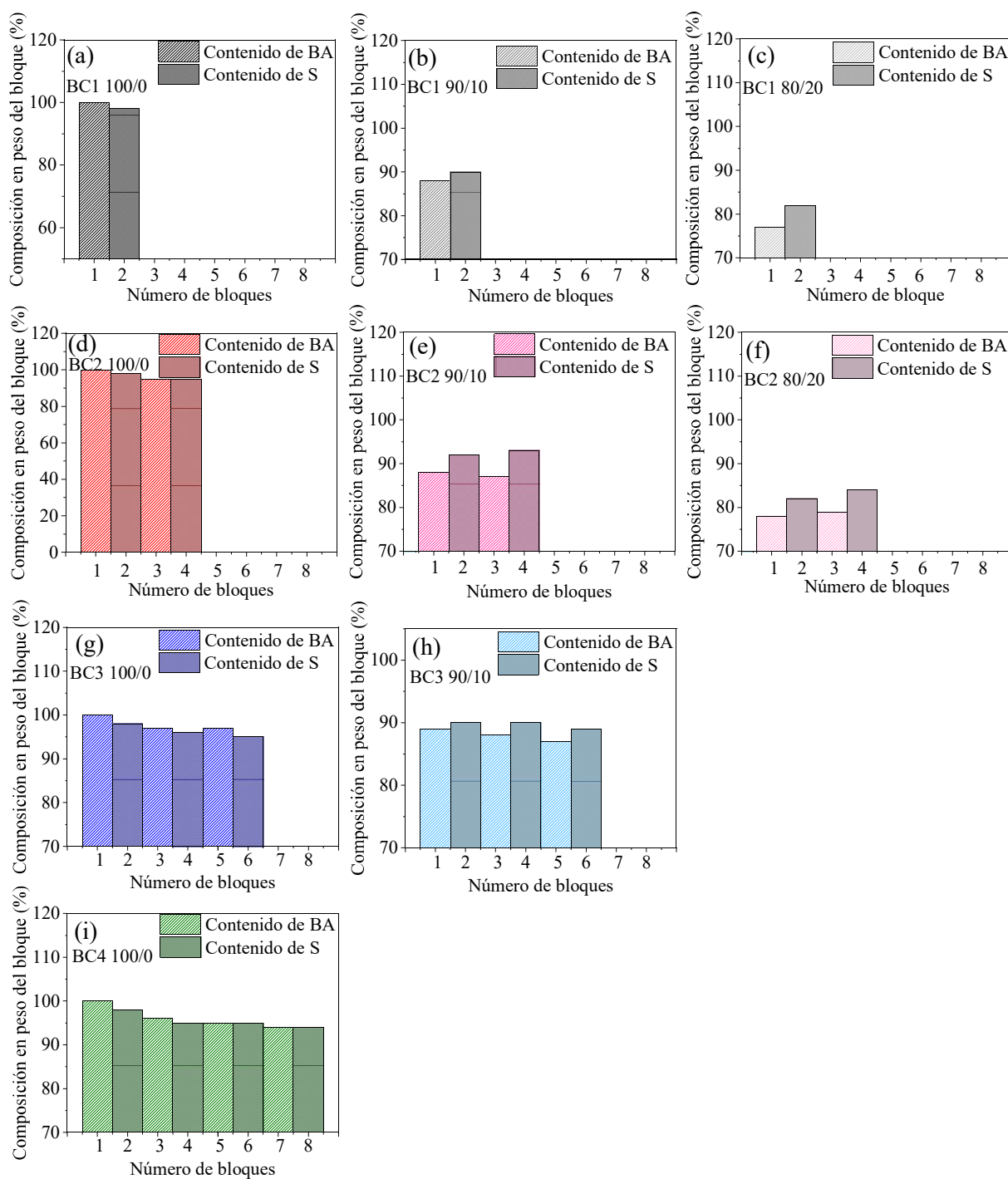


Figura 4.14. Composición de los bloques para copolímeros dibloque, MBC y MQC. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Esta diferencia apreciable se debe a las diferencias en la velocidad de polimerización entre el monómero de S y el BA, siendo el monómero de BA más lento a reaccionar con el KPS como iniciador en una descomposición térmica debido a que es más polar. Para BC3 100/0 y BC4 100/0, la composición en peso del bloque presenta diferencias del 5 y 6 % respecto a la composición de alimento. Con esta lejanía entre la composición del bloque y la del alimento además de la amplitud en $\bar{D}_M$ se aprecia que un alto número de bloques contribuye a disminuir la pureza del bloque mientras se amplía continuamente la dispersión de pesos moleculares porque la baja concentración de monómero conduce a la terminación de cadena.

Cuando los bloques copoliméricos son sintetizados, la composición de los bloques incrementa ligeramente para una composición 90/10 y 80/20 % en peso cuando el disparo de monómero alimentado es rico en estireno. En la Figura 4.14c, la composición del primer bloque en BC1 80/20 es de 77 % de BA y ligeramente superior a 80 % en S para el segundo bloque, debido al monómero remanente de S en el primer bloque. Además de que el monómero de S presenta mayor afinidad con el KPS, el agente RAFT también presenta más compatibilidad con monómeros estirénicos como se observa en la composición global. Esto explica porque los alimentos ricos en estireno presentan conversiones ligeramente superiores, aunque en términos prácticos son casi insignificantes. No obstante, otras opciones para sintetizar copolímeros multibloque incluyen en el proceso de síntesis la purificación por extracción del monómero residual del sistema de polimerización. En este caso, la reacción se detiene y después vuelve a iniciarse con la adición de más iniciador y nuevo monómero es añadido para continuar con el crecimiento de la cadena y la inserción de nuevos bloques en la cadena copolimérica⁴². El procedimiento anterior implica largos tiempos de reacción y purificación que pueden ser evitados con aplicando la “técnica de múltiples disparos” para sintetizar hasta 6 bloques en un proceso semicontinuo en emulsión.

4.2.3. PESOS MOLECULARES Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES OBTENIDAS EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

En las Figuras 5.15a, b y c se presentan las curvas de pesos moleculares para los copolímeros con gradiente de composición y como referencia las de los copolímeros estadísticos. Al proponer un método de síntesis nuevo como en este trabajo es necesario asegurar que se alcanza un peso molecular suficientemente alto para que no exista una dependencia significativa en propiedades mecánicas en polímeros³², por ejemplo en su temperatura de transición vítrea¹⁷⁹. En ambas composiciones globales para copolímeros estadísticos y en copolímeros de composición forzada la polimerización iniciada por descomposición redox muestra que el producto final tiene un peso molecular y dispersidad molecular similar, vea Tabla 4.2.

La aparente linealidad molecular (es decir, sin ramificaciones o imperfecciones en la cadena que pueden surgir al usar una iniciación puramente redox) puede atribuirse a la metodología propuesta aquí y a la cercanía de la polimerización a las

condiciones de avidez, en el que las variaciones de flujo en la estructura molecular de las cadenas son atenuadas con una rápida iniciación redox. El ajuste del tiempo de alimentación de comonomeros y la conservación de la relación molar de comonomeros alimentados con el par redox mantienen una baja dispersidad molecular. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de M_n , M_w y $\mathcal{D}_M$ para todos los materiales incluyendo los copolímeros estadísticos. Los valores de los copolímeros con gradiente de composición con mayor dispersidad son relacionadas con bajos valores de r_p/r_a .

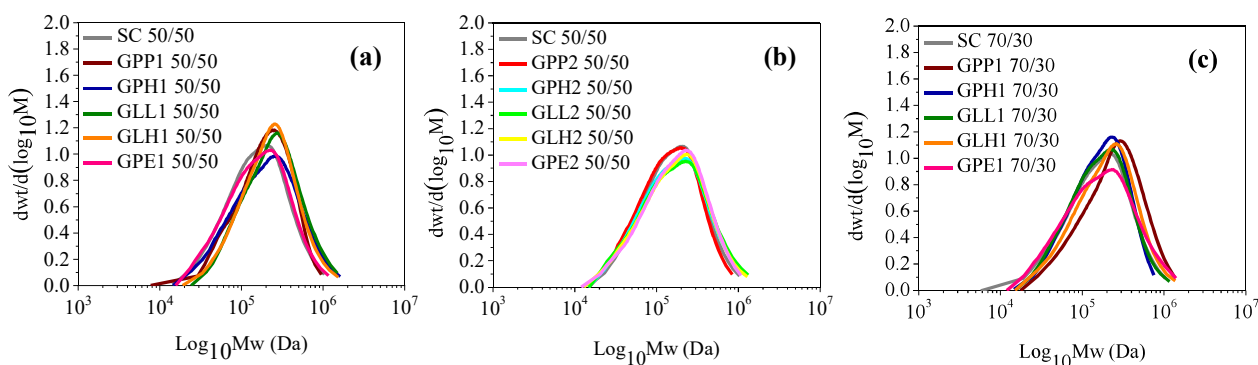


Figura 4.15. Pesos moleculares obtenidos para los copolímeros con gradiente de composición y los copolímeros estadísticos de composición 50/50 y 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Table 4.2. Pesos moleculares promedios y dispersidad molecular para copolímeros con gradiente de composición y los copolímeros estadísticos de composición 50/50 y 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Material	M_w (Da/10 ⁵)	M_n (Da/10 ⁵)	Dispersidad ($\frac{M_w}{M_n}$)
SC 50/50	2.2	1.1	2.0
GPP1 50/50	2.6	1.4	1.9
GPH1 50/50	2.9	1.3	2.2
GLL1 50/50	2.5	1.1	2.3
GLH1 50/50	3.1	1.6	1.9
GPE1 50/50	2.3	1.1	2.1
GPP2 50/50	2.0	1.0	2.0
GPH2 50/50	2.4	1.1	2.2
GLL2 50/50	3.2	1.7	1.9
GLH2 50/50	2.5	1.1	2.3
GPE2 50/50	2.3	1.1	2.1
SC 70/30	2.2	1.0	2.2
GPP1 70/30	3.2	1.5	2.0
GPH1 70/30	2.1	1.2	1.8
GLL1 70/30	2.3	1.1	2.0
GLH1 70/30	2.7	1.3	2.1
GPE1 70/30	2.5	1.0	2.5

4.2.4. ESTRUCTURA MOLECULAR Y COMPOSICIÓN DE COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

La comparación de la estructura molecular entre los perfiles parabólico – parabólico de tipo 1 y 2 para ambas composiciones globales que se aprecian en la Figura 4.16a. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón muestran una gran similitud entre estructuras de la misma composición global integrando el área bajo la curva y dividiendo el número de protones por cada enlace. Los valores en composición global son muy cercanos a la composición de alimentación y los picos se pueden identificar con las estructuras de las unidades de repetición del estireno y el acrilato de n-butilo que están como referencias en la Figura 4.16c. Los espectros pueden seguirse como una función de la composición global como se observa en la Figura 4.16b estando bajo condiciones de avidez, como se aprecia para GPP1 50/50. Durante esta reacción no se detectaron reacciones laterales usando el par redox. Lo que explica que no haya presencia de gel en el producto durante en proceso de solubilización. La señal de los espectros es asignada a las estructuras de la unidad de repetición y no muestran señales de otro tipo de estructuras.

La principal ventaja del par redox KPS/TMEDA es que la reacción de los radicales primarios sucede directamente con el doble enlace $C = C$, por lo que cercano a condiciones de avidez no hay monómero residual suficiente para que sea apreciado en el espectro. Además, la conservación del grupo lateral $C = O$ en la unidad de repetición del acrilato de n-butilo es una clara indicación de que la ramificación típica de este monómero al reaccionar fue eludida.

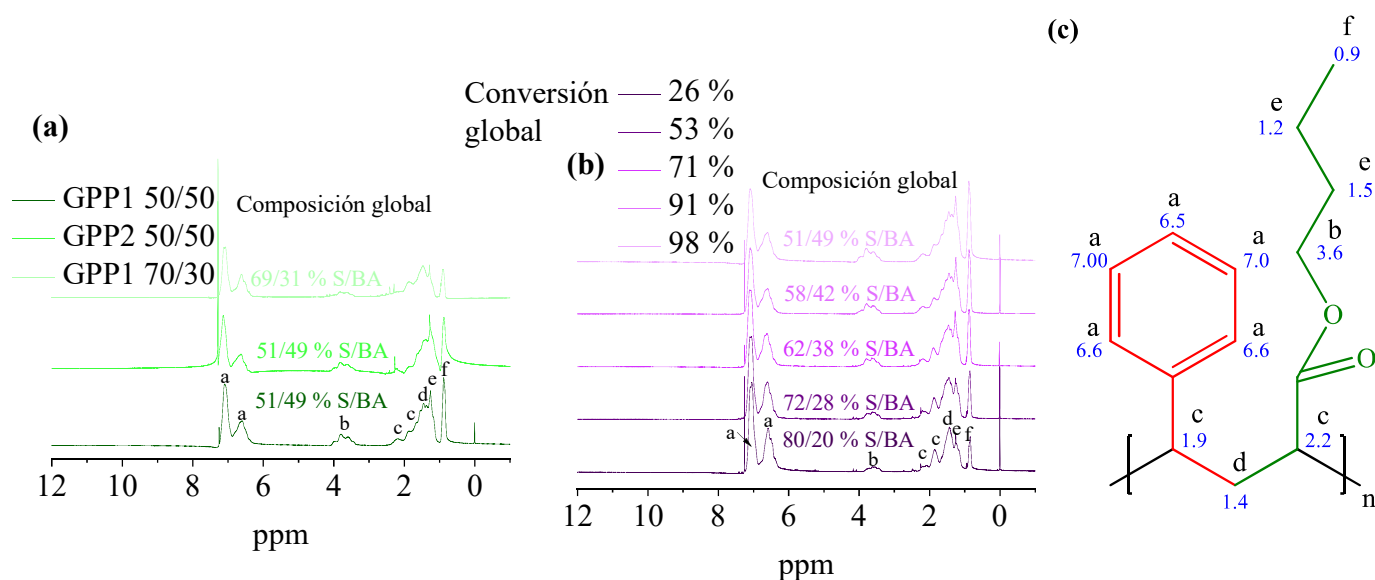


Figura. 4.16. Espectro de 1H RMN de (a) GPP1 50/50, GPP2 50/50 y GPP1 70/30 % en peso S/BA, (b) evolución del espectro para GPP1 50/50 y (c) estructuras de las unidades de repetición del estireno, acrilato de n-butilo. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.2.5. EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN GLOBAL DURANTE LA SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN FORZADA.

Desde el inicio de la polimerización el cambio de composición global puede ser monitoreizada. Para este propósito se extrajeron 10 muestras durante la síntesis para obtener su composición global mediante resonancia magnética nuclear de protón. La composición global de las cadenas se ha graficado colocando como referencia el % en peso de estireno en las cadenas, aunque también podría elegirse para la unidad de repetición originada por el acrilato de n-butilo. Debido a que la semilla de poliestireno está compuesta por un 100 % de esta unidad de repetición, las trayectorias han sido construidas a partir de la determinación de la composición trazando un polinomio que marca experimentalmente la ruta de la composición global de las cadenas copoliméricas durante la polimerización en función de la conversión global.

Las trayectorias presentadas en la Figura 4.17 son promovidas por los perfiles de alimentación. Para las composiciones 50/50 % en peso S/BA de la Figura 4.17a y 4.17b se tiene una mayor capacidad para diseñar rutas respecto a la Figura 4.17c para la composición 70/30 % en peso S/BA por tener una composición equilibrada entre ambos monómeros. El origen de la composición en todos los materiales parte del 100 % en estireno y terminan en el % de estireno (componente rígido) correspondiente a su composición global 50/50 o 70/30 % en peso de estireno, correspondiente a la masa de esta unidad dentro de las cadenas copoliméricas. Para las composiciones de tipo 1 en la Figura 4.17a, GPH1 50/50, GLH1 50/50 y GPE1 50/50 se obtiene una alta producción de copolímeros estadísticos al 20 % de la composición global, seguido por GLL1 50/50 y GPP1 50/50 cuya similitud en el cambio de su composición global se debe a la similitud en los perfiles de alimentación. Para los copolímeros de la misma composición global sintetizados con el perfil de tipo 2, las trayectorias muestran similitudes en el cambio de la composición global entre GLL2 50/50, GPH2 50/50, GLH2 50/50, GPP2 50/50 desde el inicio con separaciones significativas mayores al 10 % (por ejemplo, para GPP2 50/50) a partir del 40 % de conversión global y se mantiene con tendencias distintas hasta el final de la polimerización, marcada por la incorporación de más acrilato de n-butilo (componente ahulado) en las cadenas copoliméricas sintetizadas hacia el final de la reacción. Para analizar la capacidad de construcción de cualquier ruta usando iniciadores con una rápida descomposición redox para acelerar la velocidad de polimerización, el material GPE2 50/50 fue alimentado con un perfil en el que los comonómeros son adicionados rápidamente en las etapas tempranas del perfil de alimentación. Con éste, el contenido de estireno disminuye rápidamente, como se aprecia en la Figura 4.17b con un valor inferior al 40 % de estireno a alrededor del 40 % de conversión global.

En la Figura 4.17c, el gradiente de composición cambia desde el 100 % hasta el 70 % de contenido de estireno. Las trayectorias con mayor riqueza de estireno descienden con la siguiente tendencia: GPH170/30, GLH1 70/30, GPE1 70/30, GLL1 70/30 y GPP1 70/30 % en peso S/BA, dando una orientación de aquellos materiales

que introducen mayor contenido del acrilato de n-butilo en las cadenas, aportando mayor flexibilidad por la incorporación de esta unidad de repetición. Las trayectorias descendentes y ascendentes muestran la capacidad de cambios grandes o pequeños que pueden alcanzarse al incorporar un par redox como el KPS/TMEDA que reacciona a condiciones de aidez, para obtener una alta velocidad de polimerización sin efecto considerable por el cambio de composición inducido por la elección de los perfiles de alimentación comonomérica. Sin embargo, para describir con mayor precisión la contribución de las distintas composiciones formadas de cadenas copoliméricas estadísticas se requiere analizar con base en un histograma de distribución de composición. Las condiciones de polimerización y ajuste de composiciones pueden mejorarse para obtener resultados mecánicos más atractivos.

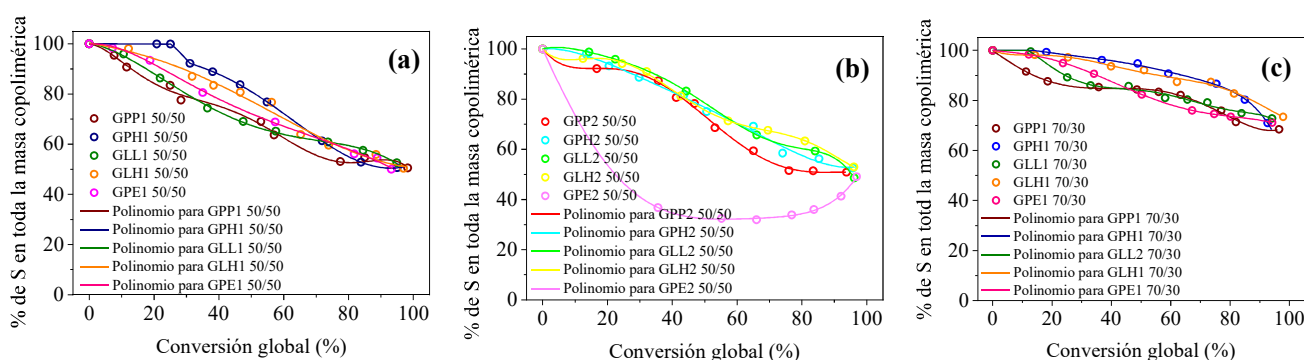


Figura. 4.17. Evolución del % de estireno en toda la masa de cadenas copoliméricas como una función de la conversión global para (a) tipo 1, (b) tipo 2 de 50/50 % en peso S/BA y (c) tipo 1 de composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.2.6. HISTOGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE COMPOSICIÓN EN PESO DE LOS COPOLÍMEROS DE COMPOSICIÓN FORZADA.

Los histogramas de distribución en peso parten de la premisa que las relaciones de reactividad del estireno y el acrilato de butilo producen copolímeros estadísticos como previamente se ha demostrado. Sin embargo, considérese que un equipo de resonancia magnética nuclear no es capaz de identificar si la composición de una mezcla de monómeros produce un copolímero estadístico o una mezcla de homopolímeros. Para construir los histogramas, se integran las áreas bajo las curvas de cada uno de los puntos muestreados vistos en la Figura 4.17 para obtener la composición global. Entonces, la curva de composición para el porcentaje de estireno en toda la masa en función de la conversión global fue ajustado con un polinomio con un valor de $R^2 \geq 0.98$. Usando un balance de masa simple con cada uno de los polinomios ajustados en el cambio de la composición se puede partir la siguiente expresión:

$$W_1x_1 + W_2x_2 = W_3X_3 \quad (4-1)$$

donde W_1 es la cantidad conocida en gramos (por ejemplo, 50 g de poliestireno al inicio de todas las polimerizaciones) y x_1 es la composición a un tiempo de alimentación (por ejemplo, 100 % estireno en la semilla de poliestireno al inicio) t_1 , W_2 es la cantidad conocida en gramos. Por ejemplo, si hay un 10 % de conversión global y considerando que se añaden 450 gramos de monómeros, entonces hay 45 gramos de cadenas copoliméricas en la que x_2 es la composición desconocida (que depende de la dinámica de alimentación con la relación r_p/r_a al momento exacto de reacción), ambas a un tiempo t_2 ; en el que $t_2 = t_1 + \Delta t$. W_3 es la suma de la masa total obtenida en t_1 y t_2 es decir, la masa inicial correspondiente a 50 g de poliestireno más 45 g de copolímeros estadísticos de composición desconocida con una composición conocida x_3 , la cual es medida por $^1\text{H NMR}$ y se corresponde a un punto. Por lo tanto, la composición de W_3 representa la composición que se obtiene cuando una masa W_2 se añade a la masa inicial W_1 que mueve la composición desde x_1 hasta x_3 debido a la composición x_2 de W_2 que se genera en una etapa.

Usando la Ecuación 4 – 1 y estableciéndose como realista la trayectoria ajustada con el polinomio en cada una de las síntesis de los materiales, se conoce la composición de las cadenas generadas instantáneamente dentro del reactor a lo largo de la polimerización por intervalos. En este trabajo se utilizaron intervalos de 0.5 en 0.5 % de composición global para hacer el balance desde cero hasta conversión final en cada una de la síntesis de los materiales. Posteriormente, los valores de composición de las cadenas copoliméricas estadísticas se agruparon en intervalos de 5 % en 5 % de estireno dentro de las cadenas copoliméricas y graficadas con la fracción de cadenas copoliméricas como se aprecia en la Figura 4.18.

Para las composiciones globales 50/50 % en peso S/BA, 5 diferentes perfiles con dos variantes cada una en sus pendientes de trayectorias fueron utilizadas generando las trayectorias de composición de las curvas en las Figura 4.17 y las distribuciones de composición de las cadenas copoliméricas apreciadas en los histogramas de la Figura 4.18. A partir de lo anterior, los dominios a nivel microestructural son resultado de los histogramas de composición en peso y estos dos niveles (el molecular por la estructura de la unidad de la repetición y el microestructural obtenido por la separación de fases dadas por el histograma) definen las propiedades mecánicas de los materiales.

En líneas generales, es necesario explicar que de los dominios obtenidos por potenciales separaciones de fases y las propiedades mecánicas generan la rigidez o flexibilidad de todo el conjunto de las cadenas distribuidos en el dominio ahulado y el rígido cuando son ensayados a una temperatura de prueba. Adicionalmente, las propiedades mecánicas también son influenciadas por la fracción masa de cadenas copolímeros que hace una transición gradual de composición entre los extremos del histograma, como se muestra en GLH1 50/50 % en peso S/BA en la Figura 4.18a, en el que la unión de cadenas se da aproximadamente entre 25 – 85 % de estireno en las cadenas. Si este material es considerado como un sistema para su estudio, los dominios rígidos compuestos por la unidad de repetición del estireno en las cadenas, contribuye

a la oposición de la deformación e incrementan el módulo de Young a mayor contenido. Por otro lado, la riqueza de acrilato de n-butilo en las cadenas otorga mayor capacidad de deformación en el punto de rotura, así como una tenacidad superior. Las composiciones intermedias median o equilibran la dureza o blandura que aportan los dominios a la respuesta mecánica al conectar los extremos, pero también funcionan como compatibilizante entre los dominios.

En la Figura 4.18a, se observa que los perfiles PP, PH, LH y PE a las condiciones de polimerización y el par redox producen distribuciones de composición bimodales. Esta forma es básica para obtener dos fases bien definidas por una fuerte separación de fases (dada por cadenas ricas en S y otras en BA) controladas y compatibilizadas a través de puentes de cadenas. En la Figura 4.18b, la forma bimodal se aprecia en el histograma de distribución de composición con un puente de extremo a extremo con diferentes valores de fracción de cadena que promueven distintos grados de compatibilidad entre fases. Para ordenar de mayor a menor la posible separación de fases usando únicamente los histogramas para tipo 1 se tendría: GPH1 50/50 > GPE1 50/50, GLL1 50/50 > GLH1 50/50 > GPP1 50/50 y para tipo 2: GLH2 50/50, GPE2 50/50 > GLL2 50/50 > GPP2 50/50 > GPH2 50/50, con un menor orden en el grado de la diferencia de amplitud para los materiales de tipo 2 respecto a los perfiles de tipo 1, considerando las fracciones masa. Debe considerarse que esta suposición no es precisa porque no hay evidencia de una relación entre fracción de cadenas y la composición en la que aparezca la separación de fases, por esto, la separación puede darse en una separación de composición del 40 % para una fracción de cadenas, pero para una diferente fracción de cadenas la separación podría aparecer en un intervalo de composición superior o inferior. No obstante, la similitud en la forma de los distintos tipos de conexión o puente entre los dos picos permite analizar cierto grado de interacción entre las fases de cada material. A diferencia de los materiales sintetizados con iniciadores que se descomponen térmicamente y en condiciones inundadas de monómero, la distribución de composición depende más de las relaciones de reactividad que de los perfiles de alimentación, en este trabajo se aprecian las tendencias en las que a mayor separación en las pendientes de los flujos de alimentación mayor separación de las cadenas copoliméricas se aprecia en los histogramas, colocándolas en los extremos.

A la derecha de los histogramas Figura 4.18a, b y c, hay al menos 0.1 de la fracción peso correspondiente a la semilla de poliestireno para todos los materiales, el resto son distribuciones obtenidas como consecuencia de los perfiles de alimentación y la composición global. Los histogramas de distribución de composición con picos más separados en la composición o mayor altura en los extremos para los tipos 1 y 2 son obtenidas donde las trayectorias de alimentación fueron más alejadas unas con otras con la siguiente tendencia: GPP2 50/50 > GPP1 50/50, GPH1 50/50 > GPH2 50/50, GLL2 50/50 > GLL1 50/50, GLH1 50/50 > GLH2 50/50, GPE1 50/50 > GPE2 50/50. Los materiales GPE1 50/50 y GPE2 50/50 fueron sintetizados invirtiendo los flujos de

alimentación comonomérica en espejo y en condiciones de avidez, lo que se observa con la poca diferencia en las distribuciones de composición, cuyas diferencias principales se deben a la afinidad del sistema de iniciación con el monómero de BA y el retraso del tiempo de reacción en el inicio de la polimerización en emulsión semicontinua.

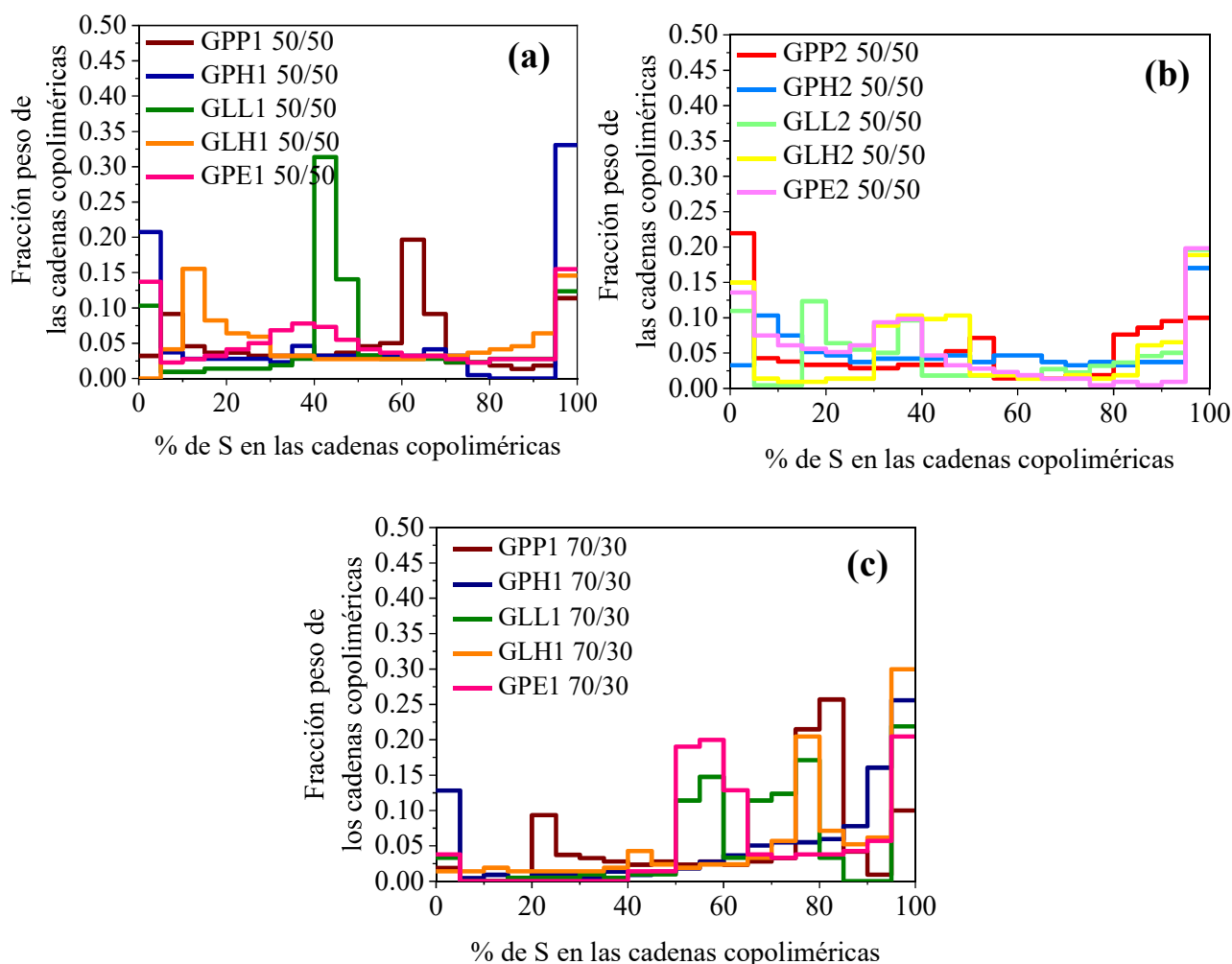


Figura. 4.18. Fracción peso de las cadenas copoliméricas de los copolímeros con gradiente de composición como una función del porcentaje de estireno en las cadenas copoliméricas, para (a) tipo 1 y (b) tipo 2 para una composición global 50/50 % en peso S/BA y (c) tipo 1 para una composición global 70/30 % en peso S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Incrementando la composición global a 70/30 % en peso S/BA para los mismos 5 perfiles de alimentación de tipo 1, el comportamiento mecánico es modificado hacia la rigidez porque a mayor cantidad de estireno dentro del sistema copolimérico, la distribución se moverá hacia la derecha, como se observa en la Figura 4.18c. El efecto

de este incremento en la composición mueve los picos hacia la derecha manteniendo una forma similar a la obtenida en la composición 50/50 % en peso S/BA para el caso de GPP1 70/30, GPH1 70/30, mientras GLL1 70/30 es ampliada la riqueza en las composiciones intermedias del histograma y desplazada hacia la derecha alrededor de 20 % en el contenido de estireno. Para GLH1 70/30 y GPE1 70/30 la forma de la distribución binomial se conserva. En los materiales 70/30 % en peso S/BA, la distribución en peso de los histogramas con picos más distanciados o más altura en los extremos son: GPH1 70/30 > GPP1 70/30 > GPE1 70/30 > GLH1 70/30 > GLL1 70/30.

La cantidad de masa crítica y la temperatura de transición vítrea para comenzar la deformación (transición rígido-dúctil, t_{b-d}) a las pruebas de tracción son examinadas por la composición como una función de la distribución de composición en peso. Con esto como base, es posible diseñar propiedades a la medida con la forma del histograma de distribución de composición a partir de los distintos perfiles de alimentación. Teniendo como premisa que la cercanía en las trayectorias de los monómeros puede generar histogramas de distribución de composición en peso más estrechos (eligiendo apropiadamente el perfil de alimentación) y desplazados con tendencias por efectos de la composición global para obtener propiedades mecánicas con más precisión.

4.3 ANÁLISIS A NIVEL NANO/MICROESTRUCTURAL.

4.3.1. ANÁLISIS A NIVEL NANO/MICROESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

Cuando los bloques copoliméricos son sintetizados y pasan de una composición de 100/0 a 80/20 % en estireno, incrementa la riqueza de acrilato de butilo en el primer bloque desde 0 hasta 20 % en acrilato de n-butilo, mientras en el bloque adyacente sucede el fenómeno inverso. Esto es importante debido a que los homopolímeros de poliestireno y poli (acrilato de n-butilo) se segregan en fases porque presentan un bajo nivel de compatibilidad. Sin embargo, es lógico esperar que los bloque copoliméricos sean más miscibles si la composición de los bloques adyacentes se acerca más entre sí.

Para determinar la capacidad de un robusto auto-ensamblaje de MBC y MQC, la separación de fases en estos materiales se examinó por AFM. En la Figura 4.19a, fases bicontinuas son observadas con un tamaño de dominio de 80 nm – 140 nm en BC1 100/0, el cual es un copolímero dibloque tradicional de estireno y acrilato de n-butilo. Para este material, los dominios muestran un débil ensamblado si hay un incremento del número de bloques, los cuales son segmentos más cortos en BC2 100/0 que en BC1 100/0. Adicionalmente, el ensamblado es superior cuando se preparan muestras por solución y no en el estado fundido como es el caso de este trabajo. La fase bicontinua se mantiene en BC2 100/0 (ver Figura 4.19b) cuando se dobla el número de bloque con un tamaño de 100 – 180 nm, algo esperado por la disminución de la fuerza de segregación respecto a BC1 100/0. Para BC3 100/0 los dominios son amorfos e incluso con una fuerza de asociación más débil, con un tamaño de 80 nm – 170 nm con interfases difusas similares a BC2 100/0. Para un copolímero multibloque de 8 bloques

el valor de la dispersidad molecular es tan amplia al final de los últimos disparos de monómero que la presencia de cadenas muertas promueve la formación de nuevas cadenas para producir una mezcla de copolímeros de bloque con nuevas cadenas formadas como se observa en la Figura 4.13d. Por esta razón, se aprecian grandes dominios como se espera en mezclas completamente o parcialmente inmiscibles entre polímeros.

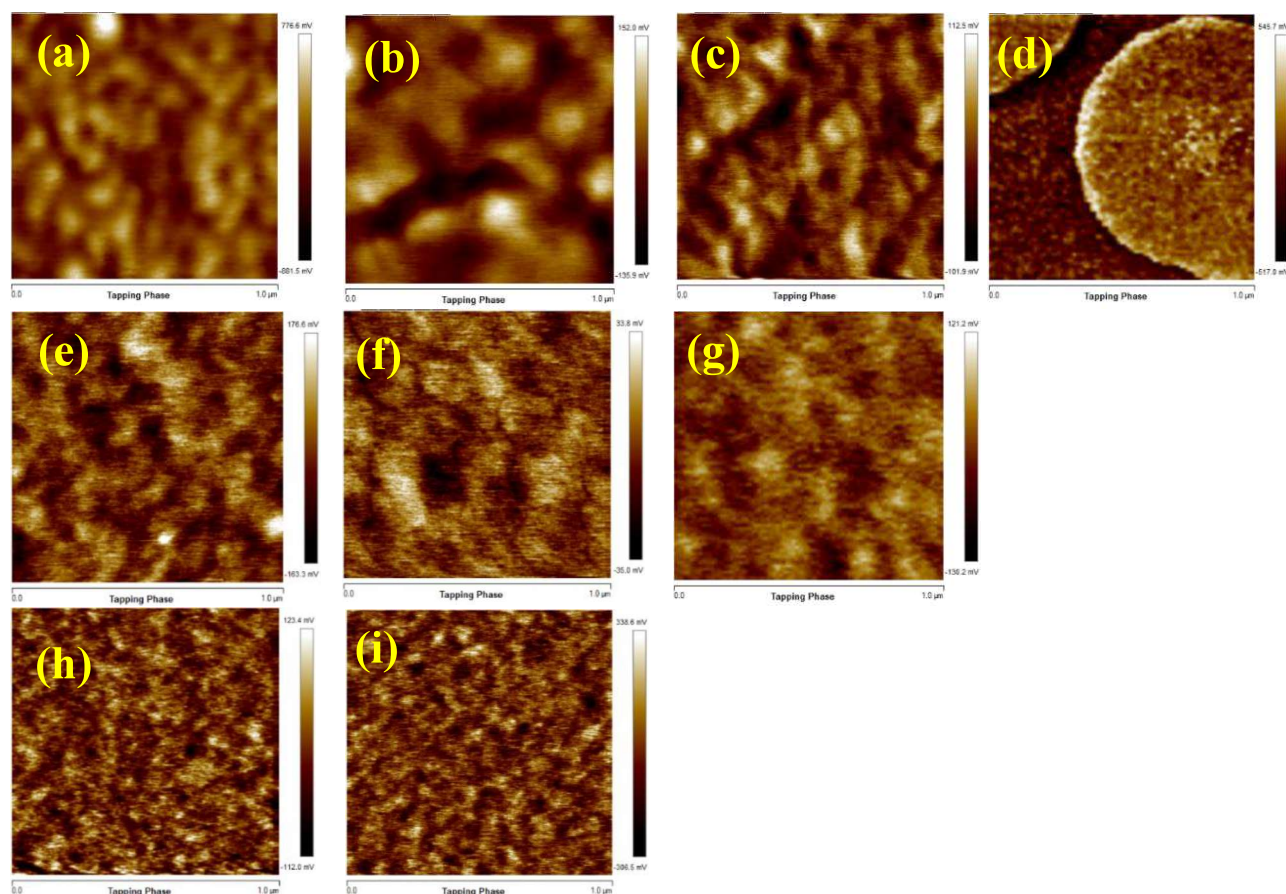


Figura. 4.19. Imágenes de fase de AFM a $1\ \mu\text{m}$ para (a) BC1 100/0, (b) BC2 100/0, (c) BC3 100/0, (d) BC4 100/0, (e) BC1 90/10, (f) BC2 90/10, (g) BC3 90/10, (h) BC1 80/20 y BC2 80/20. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Pequeños dominios de 50 nm – 100 nm pueden apreciarse en BC1 90/10 por el debilitamiento de la fuerza de segregación, en este caso promovido por una composición del 10 % p/p en cada bloque, es decir, en los bloques rígidos y ahulados. Este bloque copolimérico incrementa la compatibilidad entre bloque y bloque y cuando se incrementa el número de bloques para BC2 90/10 mayor compatibilidad es esperada por el incremento del número de bloques. Para BC3 90/10 la segregación de fase es más débil que 90/10, con un tamaño de dominio grande por la disminución en la repulsión de fases por la composición más cercana de los bloques adyacentes, lo cual permite la

desaparición más rápida de los dominios en BC1 y BC2 90/10 % p/p S/BA. La disminución del tamaño de dominios se aprecia más en la composición 80/20 % p/p S/BA sin diferencia significativa en la morfología debido a que no hay una separación de fases clara.

Las imágenes de AFM muestran una tendencia a reducir la fuerza de auto-ensamblaje cuando el número de bloques incrementa a 6 y un importante efecto en la pérdida de la capacidad de separación de fase cuando la composición de los bloques es 80/20 % p/p. Para asegurar una interacción sinérgica de los dominios rígido y ahulado buscando optimizar las propiedades mecánicas por contribución a nivel nano/microestructural, una separación de fases debe ser promovida con un número de bloques menor a 6 bloques homopoliméricos y 2 para una composición 90/10 % p/p de acuerdo con lo observado en imágenes de AFM. No obstante, es bien conocido que una fuerte segregación de fases presentada en copolímeros dibloque, como se aprecia en BC1 100/0 muestra una pobre interacción de los dominios, incluso aunque los dominios sean algo menores.

Contrario a lo que podría esperarse, para este sistema la disminución del tamaño de dominio no está altamente relacionada al número de bloques, sino a la fuerza de segregación que puede verse en BC1 100/0 con interfases más definidas. Por lo tanto, las fuerzas de segregación moderadas son las más atractivas en búsqueda de sinergia de los dominios rígidos y ahulados.

4.3.2. ANÁLISIS A NIVEL NANO/MICROESTRUCTURAL EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

Las mezclas de poliestireno y poli (acrilato de n-butilo) tienen una fuerte segregación de acuerdo con el parámetro Flory-Huggins, debido a esto se espera una segregación como función de la distribución de composición en peso. Los copolímeros con gradiente de composición son mezclas de cadenas copoliméricas estadísticas obtenidas aquí por un proceso semicontinuo en emulsión por iniciación redox (como se observa por la aparición de la T_g en la Sección 4.4), cuya segregación de fases incrementa mientras la distribución de composición en peso se amplía y una mayor riqueza de cadenas está presente en los extremos del histograma.

En la Figura 4.20b a 4.20k se observan los diferentes tipos de morfologías que presentan los dominios de los 10 copolímeros con gradientes de composición con una composición global 50/50 % p/p S/BA, obtenidas con diferentes tipos de distribución de composición en peso; el copolímero estadístico SC 50/50 % p/p S/BA fue añadido como material de referencia. En todas las figuras se aprecian algunos fragmentos de cristales correspondientes al tensoactivo, persulfato de potasio y/o el bicarbonato de sodio residual usado en el procedimiento de síntesis. Los 10 copolímeros con gradiente de composición tienen en común la misma composición global, valores muy cercanos en la dispersidad molecular y pesos moleculares, además, todos presentan al menos dos microfases debido al cambio de la composición gradual en los histogramas que se

aprecia con diferentes formas de área. Como se aprecia en la Figura 4.20a, la copolimerización para obtener copolímeros estadísticos no promueve una separación de fases por sí misma para el sistema de estireno/acrilato de n-butilo, es decir, por la relación de reactividades, como se espera para copolímeros con distribuciones de las unidades de repetición que siguen funciones estadísticas en la secuencia de la cadena. Una característica en todos los copolímeros con gradiente de composición es la interfaz difusa y una interfase inexistente.

Los copolímeros sintetizados con los perfiles PP (vea Figura 4.20b y 4.20g) muestran una distribución de composición en peso con una zona abundante en el medio para GPP1 50/50 y desplazados hacia la derecha (para el intervalo 60 % – 70 % de S en las cadenas copoliméricas), un 0.15 de la fracción peso de las cadenas copoliméricas (incluyendo la semilla de PS) y una pequeña fracción de la riqueza hacia la izquierda entre 0.5 y 0.15 mientras para GPP2 50/50 la distribución de composición en peso esta inclinada hacia la izquierda. Para estos perfiles PP, se nota una tendencia de fases bicontinuas manteniendo casi la misma forma en la distribución de composición por la separación de los picos en el histograma. El valor estrecho en la distribución de composición en GPP1 50/50 permite una compatibilización más alta para éste con un tamaño de dominios menor porque la miscibilidad entre las cadenas se incrementa en comparación a GPP2 50/50.

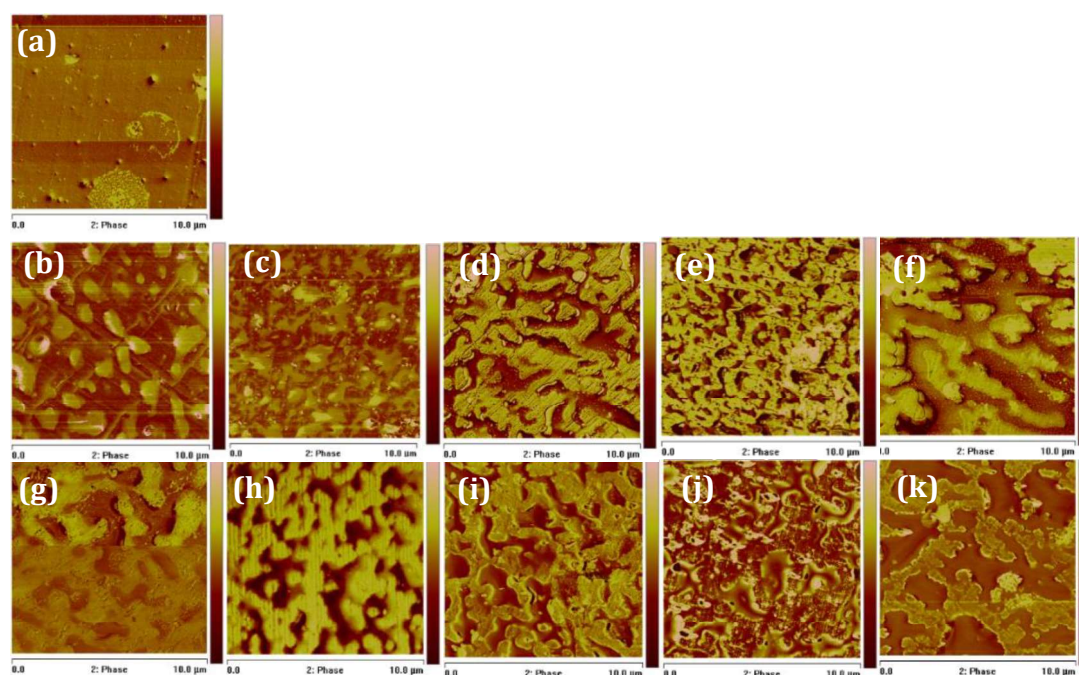


Figura. 4.20 Imágenes de fase de AFM a 10 μm para (a) SC 5050, (b) GPP1 5050, (c) GPH1 5050, (d) GLL1 5050, (e) GLH1 5050, (f) GPE1 5050, (g) GPP2 5050, (h) GPH2 5050, (i) GLL2 5050, (j) GLH2 5050, (k) GPE2 5050. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Una fuerte compatibilidad es observada en GPH1 50/50 en comparación a GPH2 50/50 en la Figura 4.20c y 4.20h, considerando la separación de fases en los extremos de los histogramas. La similitud en los tipos de morfologías de GLL1 50/50 y GLL2 50/50 son ocasionadas por una forma predominante de la distribución de composición en peso hacia la izquierda para ambos materiales. Para los perfiles GLH es observada una inversión de fases por el cambio en la forma de la distribución de composición en peso y un menor tamaño para GLH1 50/50 porque es claramente distribuida en una forma bimodal entre 10 a 100 % de S en las cadenas copoliméricas. GPE1 50/50 y GPE2 50/50 muestran una separación de fases, morfología, tamaño y distribución similares entre éstas como se observa en la Figura 4.20f y 4.20k. A la misma composición global, la estrecha distribución de composición tiene un tamaño de fase pequeña como se espera debido a que la repulsión de fases disminuye, como en GPP1 50/50, GLH1 50/50 en las Figuras 4.20b y 4.20e. Formas similares en la distribución de composición pueden presentar inversión de fases como se puede esperar si están cerca de este valor. Otros copolímeros con gradiente de composición que presentan formas similares de la distribución de composición como GLH2 50/50 y GPE2 50/50 tienen morfologías de los dominios similares. El comportamiento de separación de fase puede relacionarse con el sesgo del histograma, si se carga hacia la derecha predomina la fase rígida y ésta es la fase continua mientras la dispersa es la ahulada o semirrígida.

En la composición 70/30 % p/p S/BA para un copolímero estadístico se observa una sola fase en la imagen de AFM, vea Figura 4.21a. A diferencia de este material de referencia, GLL1 70/30, hay cambios morfológicos como en un material heterogéneo con una variación local de la composición por las fluctuaciones ocasionadas por una separación de fases con una distribución de composición ligeramente abierta. Por otro lado, GLH1 70/30 muestra una distribución de composición más abierta, abriendo una posibilidad para que los dominios sean más ahulados que en el material anterior y que en GLL1 70/30, con esto, un mayor tamaño de separación de fases puede esperarse como se aprecia en la Figura 4.21c. Tamaños de dominios de fase superiores se observan en la Figura 4.21b, 4.21c y 4.21f como consecuencia de una amplia distribución de composición.

El efecto de la restricción de separación de fases resulta en una heterogeneidad microestructural que afectará la temperatura de transición vítrea en los copolímeros que contienen acrilatos como unidad de repetición distribuida de manera no uniforme.

Para obtener un material tenaz lo apropiado es que haya mayor contenido de la fase ahulada o semirrígida. Para predecir con precisión las morfologías, tamaños y la inversión de fases se necesitan desarrollar análisis termodinámicos y reológicos en el estado fundido que además puedan conducir a encontrar la miscibilidad como una función de las composiciones y de la fracción peso de las cadenas copoliméricas que están mezcladas en un gradiente de composición.

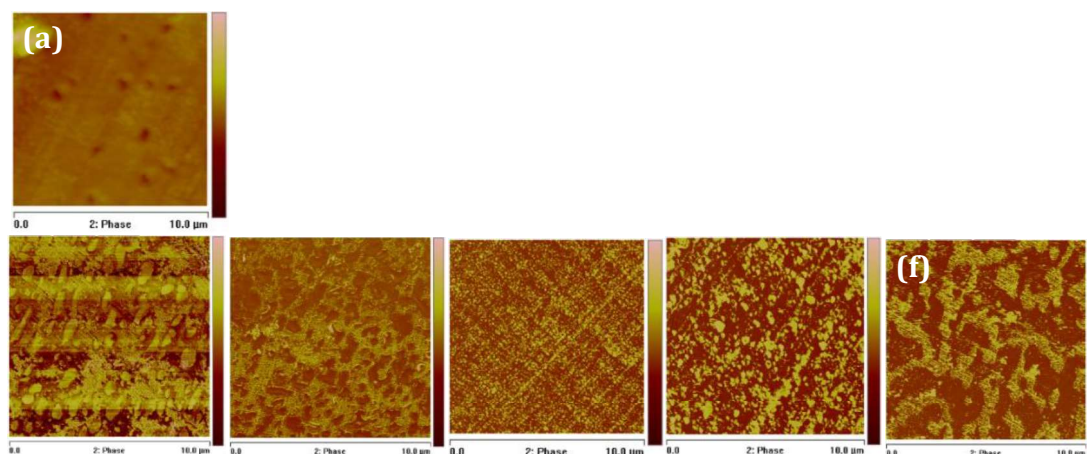


Figura. 4.21. Imágenes de fase de AFM a 10 μm para: (a) SC 7030, (b) GPP1 7030, (c) GPH1 7030, (d) GLL1 7030, (e) GLH1 7030 y (f) GPE1 7030. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.4 ANÁLISIS MECANODINÁMICO Y MECANO-ESTÁTICO.

4.4.1 ANÁLISIS MECANODINÁMICO Y MECANO-ESTÁTICO EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

4.4.1.1 ANÁLISIS MECANODINÁMICO EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

Hay una relación de los módulos de almacenamiento y de pérdida con los dominios, el efecto de los bloques y su composición global, que se aprecian como función del cambio de temperatura. Indirectamente también se aprecia el efecto de la composición de los bloques y la fuerza de segregación. En la Figura 4.22 ha sido añadido un copolímero estadístico (SC) y una mezcla polimérica (PB) de poliestireno y poli(acrilato de n-butilo) con la misma composición global como materiales de referencia.

En la Figura 4.22a se aprecia el material BC1 100/0 con dos caídas correspondientes a los dos dominios que se esperan típicamente en copolímeros dibloque. En estos, la primera caída a $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ se corresponde al dominio formado por el bloque elastomérico que a su vez está compuesta por unidades de acrilato de n-butilo y una segunda a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente al dominio rígido dado por el bloque que contiene estireno como unidad de repetición. Aquí se aprecia el desempeño mecanodinámico sinérgico de un copolímero dibloque contra una mezcla de PS/PBA, al analizar la diferencia en alturas del módulo de almacenamiento, E' . Una optimización en la contribución de los dominios puede esperarse en BC1 100/0 con respecto a PB 50/50 debido a la reducción del tamaño de los dominios porque los segmentos en copolímeros dibloque no producen comúnmente microseparaciones sino nanoseparaciones de fase. Esta limitación se debe al radio de giro y la longitud de los bloques. Por esto, BC1 100/0 presenta una alta compatibilidad de dominios en

comparación a PB en el intervalo de temperaturas entre -40 hasta 100 °C. La sinergia incrementa para BC2 100/0 después de la primera caída a -38 °C y una segunda a 84 °C, al inicio la interacción entre dominios rígidos y blandos es superior por lo que el valor de E' es más alto que en BC1 100/0 y decrece rápidamente como una función de la temperatura debido a que se pierde fuerza de segregación con ésta por el incremento del número de bloques y se incrementa la miscibilidad como se apreció en la Figura 4.19b. Esta reducción en la fuerza de segregación se aprecia más en BC6 100/0, cuya primera caída se desplaza hasta -29 °C y la segunda caída más marcada a una temperatura de 56 °C. Con una caída continua en E' puede esperarse una disminución de la fuerza de segregación en BC4 100/0, con una tendencia a presentar una única temperatura de transición vítrea. En este material, E' presenta una caída continua desde -22 °C hasta 52 °C como el comportamiento típico de una mezcla polimérica parcialmente miscible o como una tendencia hacia un SC como se observa por la línea negra.

El efecto con bloques copoliméricos como en BC1 90/10, E' muestra una débil segregación de fases con una primera caída a *ca* -30 °C y una segunda caída a partir de los 30 °C. Por otro lado, BC2 90/10 presenta una única caída ligeramente más extendida que para BC3 90/10, ambos con una tendencia marcada hacia un SC de la misma composición global.

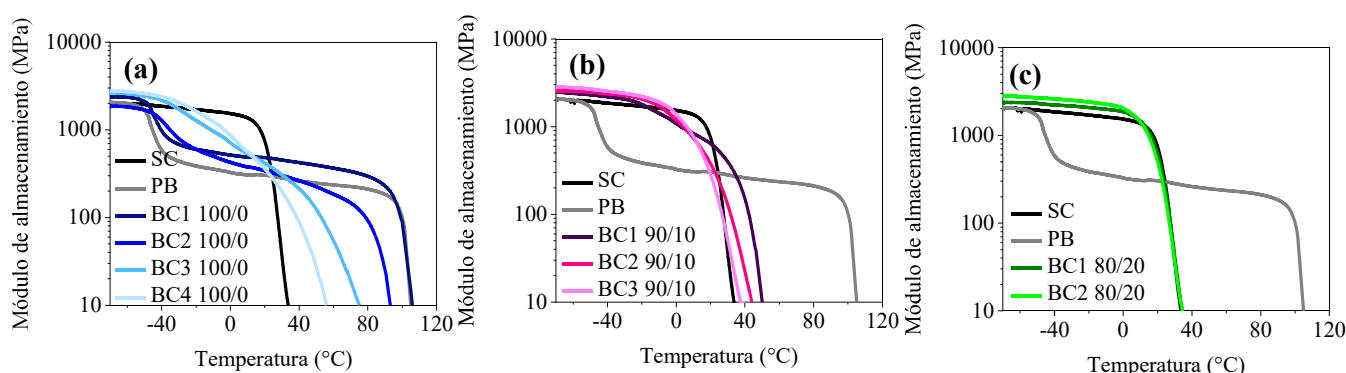


Figura. 4.22. Módulo de almacenamiento de copolímeros con bloques (a) homopoliméricos con una composición 100/0 % p/p, (b) copoliméricos con una composición 90/10 % p/p and (c) copoliméricos con una composición 80/20 % p/p, como una función de la temperatura con una rampa de 1.5 °C/min y frecuencia de 1 Hz. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Para ambas composiciones de bloque 80/20 % p/p se aprecia una sola caída en E' con un comportamiento cercano a un SC. El comportamiento por contribución sinérgica de los dominios que a su vez son formados por los segmentos disminuye como decrece la repulsión de fases y sucede rápidamente para copolímeros vinílicos debido a las pobres interacciones intermoleculares entre las unidades de repetición en las cadenas copoliméricas.

En los módulos de pérdida, E'' , el máximo en la curva es un resultado de la temperatura de transición vítrea y su efecto indirecto en la fuerza de repulsión de los dominios y composición de los bloques. En la Figura 4.23a, los copolímeros dibloque muestran dos picos correspondientes a las dos T_g como se espera para copolímeros de bloques largos, en los mismos valores que una mezcla polimérica con la misma composición global. Por otro lado, cuando el número de bloques es duplicado la temperatura de transición vítrea los picos están más cerradas en E'' , como consecuencia del incremento de miscibilidad por el acortamiento de la distancia entre los bloques de la cadena y contar con bloques de pesos moleculares más bajos. Para 6 bloques, el módulo de pérdida incrementa debido a la T_g de los dominios rígidos y ahulados son estrechos. En este sentido, la disipación de energía (área bajo la curva de E'') incrementa para el intervalo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y superior cuando se incrementa a 6 bloques como se aprecia para BC3 100/0.

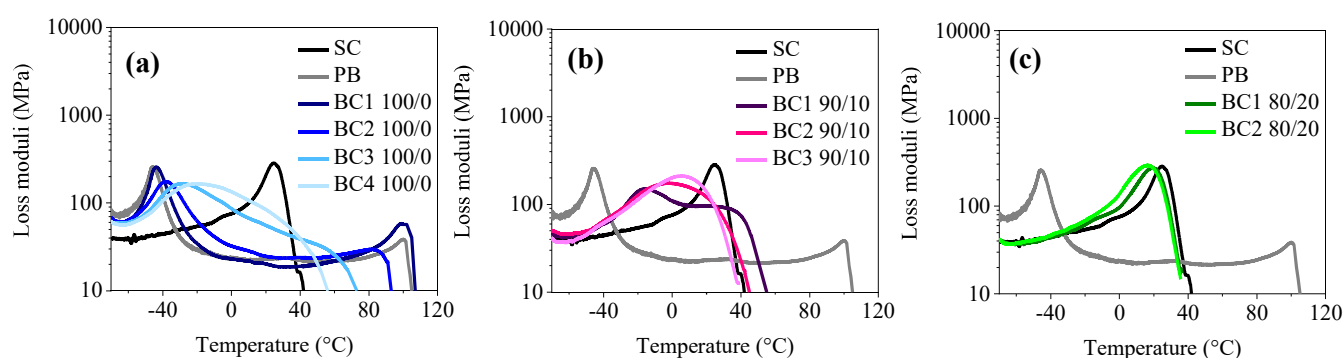


Figura 4.23. Módulo de pérdida de copolímeros con bloques (a) homopoliméricos con una composición 100/0 % p/p, (b) copoliméricos con una composición 90/10 % p/p and (c) copoliméricos con una composición 80/20 % p/p, como una función de la temperatura con una rampa de $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y frecuencia de 1 Hz . Para códigos, vea Tabla 3.1.

Una amplia y continua temperatura de transición vítrea se observa en BC8 100/0 debido a la mezcla del copolímero de bloques y las nuevas creadas hacia el final de la reacción, con un comportamiento semejante al de una mezcla parcialmente miscible. Cuando la composición de los bloques cambia a 90/10 % p/p, los picos se acercan a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, las cuales son muy útiles para aplicaciones reales a temperaturas no muy altas. Sin embargo, si el número de bloques incrementa a 4 o 6 una amplia temperatura de transición vítrea es apreciada (vea Figura 4.23b) debido a la tendencia de pérdida en la fuerza de segregación de fases. Con una composición 80/20 % p/p en los bloques copoliméricos se obtiene únicamente un pico que se va moviendo ligeramente por efecto de la compatibilidad de los bloques hacia temperaturas ligeramente inferiores. Además, el ensanchamiento del pico se

incrementa como el número de bloque aumenta en la cadena debido al comportamiento de un copolímero segmental y por el incremento del dominio de las nanofases que a su vez está dado por la disminución de la fuerza de segregación de los bloques. Por esto, una compatibilidad elevada conduce hacia el comportamiento de un SC mientras una compatibilización moderada de los dominios a la optimización de los bloques que alcanza efectos sinérgicos.

4.4.1.2 ANÁLISIS MECANO-ESTÁTICO EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

Para probar el efecto del tamaño y composición del bloque en un ensayo a la tracción el comportamiento de una mezcla polimérica y de un copolímero estadístico a la misma composición global fueron añadidas. Para un copolímero dibloque es esperable un módulo de Young más alto que para una PB debido a una fuerte interacción entre dominios, lo cual da a BC1 100/0 el doble de deformación y un esfuerzo máximo 20 % superior que en PB. Para incrementar la compatibilidad entre dominios una estrategia consiste en hacer cercanas las T_g incrementando el número de bloques. Con esto un efecto sinérgico significativo se aprecia para BC4 100/0 en la deformación de rotura alcanzando un valor de alrededor de 300 % y un esfuerzo máximo de *ca* 10 MPa. Cuando el número de bloques incrementa a 6 bloques la deformación es < 600 %. Una alta deformación de 800 % se obtiene para el material BC4 100/0, en la que la fase elastomérica domina sobre la rígida posiblemente porque durante la síntesis los bloques formados fueron tan pequeños que presentaron un comportamiento como el de un copolímero segmental o estadístico. El módulo de Young en los copolímeros de bloques disminuye inversamente proporcional con el incremento del número de bloques como es esperado por las imágenes de AFM y los resultados mecanodinámicos.

En los copolímeros de bloque con bloques copoliméricos de composición 90/10 % p/p el módulo de Young es estadísticamente similar al de la PB, pero con una deformación muy superior, vea Figura 4.24a. Es esperado que BC2 90/10 % p/p presente un comportamiento tenaz debido a un incremento de compatibilidad entre ambas fases que se aprecia en la Figura 4.23b. La interacción sinérgica para bloques multicomponente se preserva como consecuencia de la moderada repulsión de fases que se observa en la Figura 4.19e. Cuando disminuye la fuerza de repulsión de los dominios e incrementa el número de bloques con un peso molecular similar, entonces aparece un comportamiento mecánico puramente elástico. El mismo comportamiento se obtiene para copolímeros de bloque con una composición 80/20 % p/p para ambos materiales, en los que módulos de Young más altos que en SC se obtienen con deformaciones inferiores a este copolímero estadístico de la misma composición global debido a la oposición de las nanofases rígidas que se aprecian en la Figura 4.19h y 4.19i. Los datos de las propiedades mecánicas de los materiales se aprecian en la Tabla 4.3.

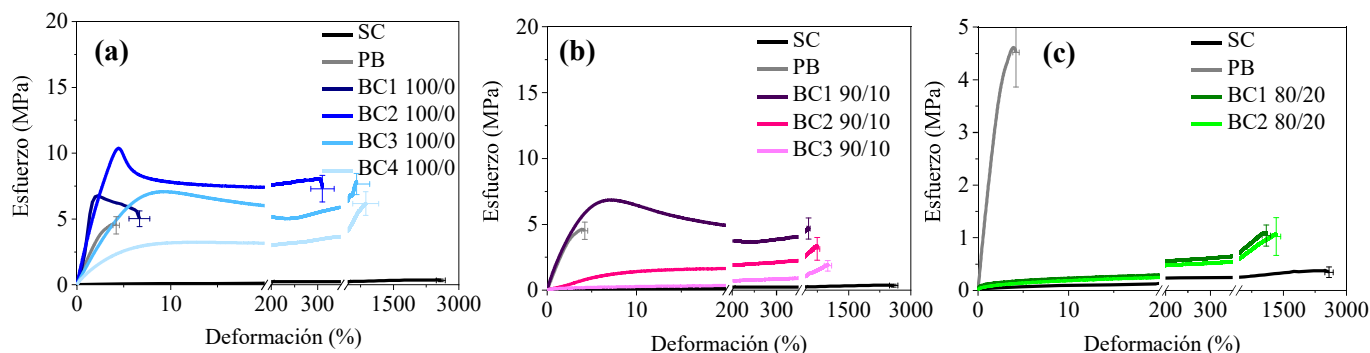


Figura 4.24. Curvas esfuerzo-deformación de copolímeros con bloques (a) homopoliméricos con una composición 100/0 % p/p, (b) copoliméricos con una composición 90/10 % p/p and (c) copoliméricos con una composición 80/20 % p/p, con una velocidad de cruceta de 5 mm/min a 23 ± 2 °C. Para códigos, vea Tabla 3.1.

La amplia variación de comportamientos mecano-estáticos dados por los MBC y MQC está dado aquí únicamente por variar el número de bloques y su composición. Estas pueden ser una llave para el diseño mecanodinámico y como en el caso de BC2 100/0, con sólo 4 bloques o con 2 bloques en el caso de BC1 90/10 se alcanzan fuerzas de repulsión moderadas de los dominios que optimizan la contribución sinérgica de las fases conservándose una compatibilidad significativa. A través de las modificaciones a nivel molecular (durante la polimerización en emulsión RAFT) y los ensamblados producidos por éste a niveles nano/microscópicos se pueden obtener comportamientos específicos.

Tabla 4.3. Propiedades mecánicas a la tracción para copolímeros de bloques a 23 ± 2 °C para una composición global 50/50 o 70/30 % p/p S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Material	Módulos de Young (MPa)	Esfuerzo a fluencia (MPa)	Deformación a fluencia (%)	Esfuerzo a rotura (MPa)	Deformación a rotura (%)	Tenacidad (MPa)
SC 50/50	1.2 ± 0.3	-	-	0.4 ± 0.0	2584.2 ± 98.0	798.2 ± 32.5
PB 5050	184.7 ± 7.9	-	-	4.5 ± 0.7	4.2 ± 0.3	12.6 ± 1.1
BC1 100/0	448.6 ± 37.7	6.7 ± 1.0	2.1 ± 0.1	5.0 ± 0.6	6.7 ± 1.1	35.6 ± 2.22
BC2 100/0	300.7 ± 12.1	10.4 ± 0.7	4.5 ± 0.6	7.3 ± 1.0	310.0 ± 25.1	2333.6 ± 241.2
BC3 100/0	126.8 ± 10.5	6.7 ± 1.1	8.2 ± 0.9	7.7 ± 0.8	652.7 ± 55.2	3856.4 ± 277.7
BC4 100/0	68.8 ± 6.4	3.1 ± 0.5	7.2 ± 1.1	6.16 ± 0.9	864.6 ± 63.7	3626.3 ± 347.4
BC1 90/10	183.2 ± 13.6	6.8 ± 0.7	6.4 ± 0.5	4.7 ± 0.8	533.7 ± 40.4	2184.9 ± 149.5
BC2 90/10	19.5 ± 2.4	1.4 ± 0.2	10.0 ± 0.9	3.1 ± 0.9	741.2 ± 65.0	1759.6 ± 154.2
BC3 90/10	8.4 ± 1.3	-	-	1.9 ± 0.4	998.9 ± 89.1	1147.8 ± 143.2
BC1 80/20	5.1 ± 0.8	-	-	1.1 ± 0.2	1095.4 ± 98.8	842.9 ± 80.6
BC2 80/20	3.1 ± 0.4	-	-	1.0 ± 0.4	1327.3 ± 110.8	953.4 ± 15.8

4.4.2 ANÁLISIS MECANODINÁMICO Y MECANO-ESTÁTICO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

4.4.2.1 ANÁLISIS MECANODINÁMICO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

En la Figura 4.25 se tienen los valores de módulo de almacenamiento de los copolímeros con gradiente de composición con una composición global 50/50 y 70/30 % p/p S/BA. Como materiales de referencia se han añadido mezclas poliméricas de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) y copolímeros estadísticos con la misma composición global. Un SC de composición 50/50 o 70/30 contiene una distribución de composición estrecha en comparación a los copolímeros con gradiente de composición. Un efecto directo de esto se aprecia en la caída vertical de E' en los SC en comparación con copolímeros con gradiente de composición, cuya caída depende de la variación de distribución de composición dada en los histogramas. La curva de E' de SC 50/50 en la Figura 4.25a presenta una caída que inicia a los 15 °C mientras la caída del módulo de almacenamiento en SC 70/30 comienza a los 56 °C. A diferencia de éstos, PB 50/50 y PB 70/30 presentan dos caídas a -55 °C y 100 °C debido a las T_g de los dominios de poliestireno y poli (acrilato de n-butilo). La superioridad en los valores de E' de las composiciones 70/30 con respecto a aquellas de composición global 50/50 se debe a la incorporación de más estireno que contribuye a la rigidez global del material.

En la 4.25b el módulo de almacenamiento disminuye inmediatamente alrededor de los -40 °C para GLH1 50/50 y GPH1 50/50 seguida por GLL1 50/50 debido a la abundancia de cadenas copoliméricas a la izquierda de la distribución de composición que se aprecia en los histogramas de la Figura 4.18a. No obstante, la masa de las cadenas copoliméricas para GPE1 50/50 no muestra una caída hasta los 0 °C, posiblemente por la compatibilización con la masa en la región de 40 % de S, como se aprecia en la Figura 4.18a. Aunque GPP1 50/50 inicia caída a la misma temperatura que GLH1 50/50 y GPH1 50/50 se mantiene un alto valor del módulo de almacenamiento debido a la distribución de composición cargada hacia la derecha.

Los copolímeros con gradiente de composición de tipo 2 con una composición global 50/50 % p/p S/BA se presentan en la Figura 4.25b. En esta, GPE2 50/50 disminuye inicialmente a una temperatura de -20 °C y caen en el orden de GLL2 50/50, GLH2 50/50, GPP2 50/50 y GPH2 50/50 desde -10 a 0 °C con un valor final de 90 °C en promedio, superando por 10 °C en promedio a los materiales de tipo 1 para la misma composición global.

Los perfiles de alimentación GLL, GPH y GLH de tipo 1 y 2 utilizados en este trabajo tienen una gran resistencia a la temperatura porque a mayor contenido de masas de cadenas en los extremos del histograma se mantienen más constantes en E' con los cambios de temperatura. Por otro lado, se espera GPP, GPE son relativamente más sensibles que el resto de los materiales porque la masa está más centralizada en el histograma. Considerando como referencia el valor de 1000 MPa en E' , el material GPP1

50/50 tiene una resistencia a la temperatura en congruencia con el histograma por la riqueza de estireno que se encuentra cargado al lado derecho.

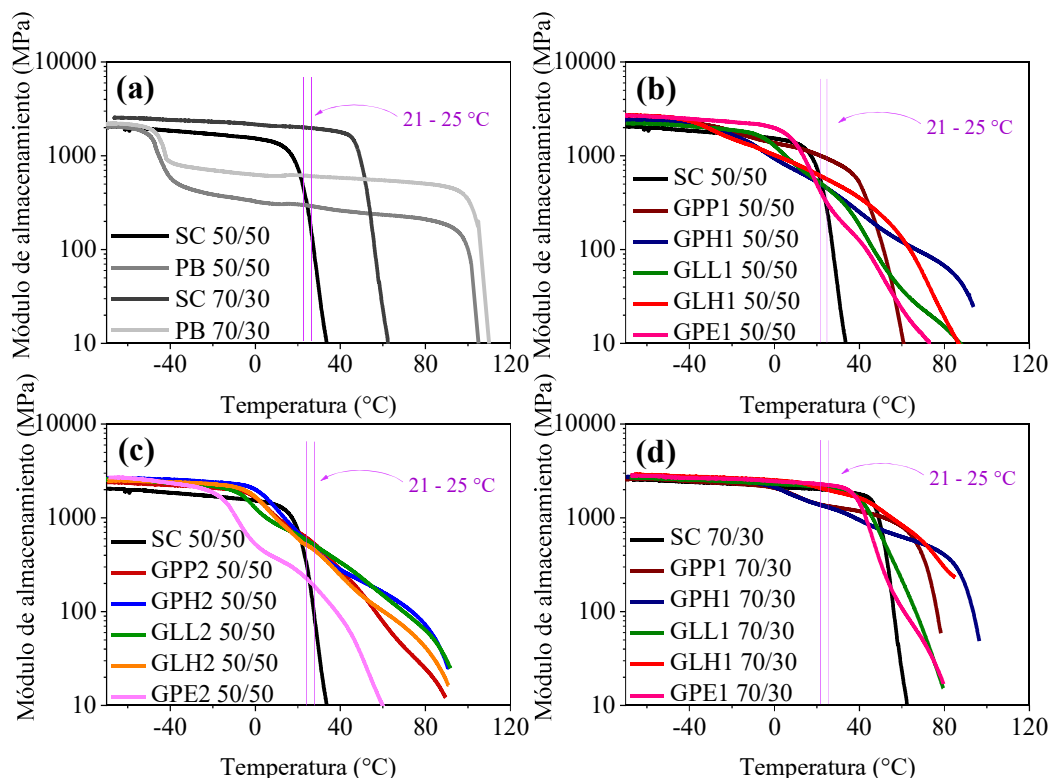


Figura. 4.25. Módulo de almacenamiento para (a) copolímeros estadísticos y mezclas de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) de composición 50/50 y 70/30 % p/p, copolímeros con gradiente de composición sintetizando perfiles de alimentación (b) de tipo 1, (c) de tipo 2 para una composición 50/50 % p/p y (d) de tipo 1 para una composición 70/30 % p/p, como una función de la temperatura con una rampa de 1.5 °C/min y frecuencia de 1 Hz. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Cuando la composición se incrementa a 70/30 % p/p S/BA la caída del módulo inicia a los -40 °C y lo hace más rápido para GPH1 70/30 y GPP1 debido a la carga de cadenas ahuladas a la izquierda del histograma, seguido por GPE1 70/30, GLL1 70/30 y GLH1 70/30. No obstante, la caída en el valor de E' es más significativa para GPP1 70/30 y GPH1 70/30, abriendo la posibilidad de que presenten una deformación superior que el resto de copolímeros con gradiente de composición a la misma composición global. Entre GPP1 70/30 y GPH1 70/30 se aprecia que por una caída más sostenida en este último podría exhibirse una deformación superior. La tendencia en el módulo de almacenamiento entre 21 – 25 °C puede encontrarse en las pruebas de tracción en la Sección 4.4.2.2.

En la Figura 4.26a se muestra un solo pico estrecho para SC 70/30 % p/p S/BA como se espera para una distribución de composición estrecha si la distribución de composición de las cadenas es relativamente estrecha. Por otro lado, los copolímeros con gradiente de composición presentan diferentes picos debido a las aglomeraciones de fracciones de cadenas presentadas en el histograma. Si la dispersidad molecular es aproximadamente la misma en todas las muestras, la apertura en los picos y su aparición a una temperatura se debe exclusivamente a la distribución de composición de las cadenas. Cuando un perfil de alimentación se aproxima a la alimentación de un copolímero estadístico la forma y aparición del pico es similar a éste. En este sentido, se debe considerar el corrimiento de la T_g por efectos de miscibilidad en cada material.

En SC 50/50, el módulo de pérdida muestra una disminución suavizada por la izquierda y una caída más vertical por la derecha como consecuencia de la variación gradual de composición de las cadenas estadísticas dada por la relación de reactividades. Esta forma se explica porque el par redox KPS/TMEDA tiene mayor afinidad al reaccionar con el acrilato de butilo y se forman al inicio cadenas más ricas en esta unidad de repetición. El pico máximo a 23 °C implica que por arriba de este valor el comportamiento sea ahulado. Con 3 picos en GPP1 50/50 y GLH1 50/50 a diferentes temperaturas, incluyendo un valor superior a 23 °C, aquellos máximos por encima de este valor se corresponden a las T_g de dominios más rígidos que contribuyen a sostener los módulos a temperaturas más altas. Por otro lado, la variación en altura de los picos se corresponde con la masa de cadenas que pasan por el máximo de relajación de segmentos largos de las cadenas copoliméricas. La aparición de picos a una temperatura inferior a 23 °C contribuye la flexibilidad superior en los ensayos de tracción de la siguiente sección. Los valores de GPP1 50/50 y GLH1 50/50 presentan los valores de disipación de energía en el intervalo desde -40 °C a 50 °C.

En la Figura 4.26c, los materiales GLL2 50/50, GPP2 50/50, GLH2 50/50 y GPH2 50/50 presentan un pico dominante que se desplaza a la derecha como la fracción de cadenas se desplaza hacia la derecha en el histograma de distribución de composición. La forma de la curva en E'' es muy similar en estos materiales, mostrando que, aunque hay diferencias en la distribución de composición en peso y en las morfologías, se presenta un comportamiento mecanodinámico similar que se mueve en función de la temperatura hacia la derecha. Además, la similitud entre GPP2 50/50 y GLH2 50/50 muestra como a partir de dos distribuciones de composición distintas se pueden obtener comportamientos mecanodinámicos cercanos.

El material GPH1 70/30 de la Figura 4.26d es superior a GPP1 70/30 por el pico intermedio que aparece a 40 °C y el último a mayor temperatura. El diseño de propiedades en copolímeros con gradiente de composición puede adecuarse por variaciones promovidas por la cercanía entre máximos en los histogramas. De este modo, la aparición de un pico por debajo de la temperatura de uso aportará deformación al material si existe una compatibilidad entre ese dominio ahulado o semirrígido con el dominio rígido. Es esperado que SC, GLL1 70/30, GPE1 70/30 no

tendrán deformación porque los picos dominantes de la T_g aparecen sobre la temperatura de ensayo a 23 °C en los ensayos de tracción. Otra característica importante de las composiciones globales 70/30 % p/p S/BA es la obtención de dos picos en E'' que es clave para obtener contribuciones sinérgicas entre dominios.

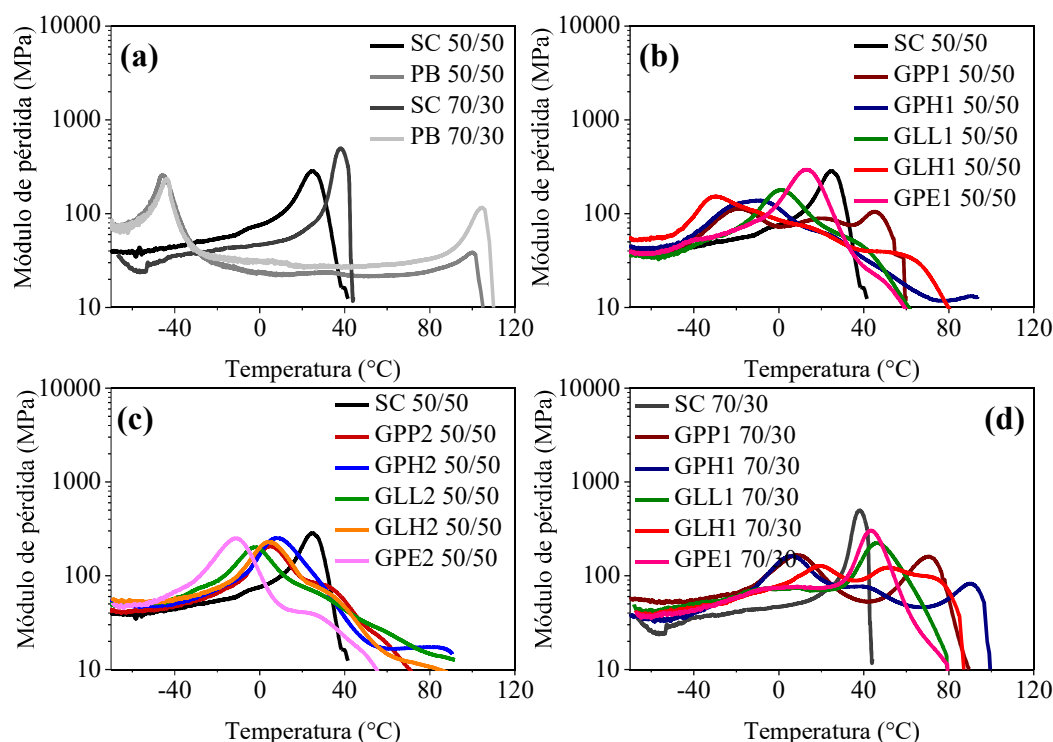


Figura. 4.26. Módulo de pérdida para (a) copolímeros estadísticos y mezclas de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) de composición 50/50 y 70/30 % p/p, copolímeros con gradiente de composición sintetizando perfiles de alimentación (b) de tipo 1, (c) de tipo 2 para una composición 50/50 % p/p y (c) de tipo 1 para una composición 70/30 % p/p, como una función de la temperatura con una rampa de 1.5 °C/min y frecuencia de 1 Hz. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.4.2.2 ANÁLISIS MECANO-ESTÁTICO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

Como referencia del comportamiento mecánico a la tracción han sido añadidas las curvas de copolímeros estadísticos y mezclas poliméricas de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) a las mismas composiciones globales. Altas deformaciones son obtenidas para SC 50/50 en la curva negra cerca del eje x mientras para SC 70/30 un comportamiento rígido debido al estado vítreo presente en este material. La separación de fase en PB 50/50 y en PB 70/30 muestran la incompatibilidad entre los dominios de poliestireno y poli (acrilato de n-butilo) y su disminución en función de la composición como se observa en la Figura 4.27a.

La variación en las curvas esfuerzo – deformación de los copolímeros con gradiente de composición es debida sólo al efecto de la distribución de composición en peso de las cadenas que se presenta en los histogramas debido a la similitud en la distribución molecular y a la morfología e interacción de fases mostradas en los análisis por AFM. El valor promedio de la T_g es de 23 °C y a partir de ésta aparece una deformación apreciable. Debido a esto, se entiende que las cadenas copoliméricas con una composición por arriba de 50 % de S en las cadenas tendrán un comportamiento rígido y sólo cambiarán por efecto de miscibilidad con las cadenas de copolímeros adyacentes. Un comportamiento mecánico que se aproxime al de SC 50/50 se puede obtener por dos causas: (1) altas fracciones de copolímero de composición intermedia (análogo a SC 50/50) como presenta GLL1 50/50 y (2) una fracción de cadenas con composiciones menores al 20 % de estireno en las cadenas como en GPH2 50/50 para una alta contribución elastomérica. Considere sólo como referencia que la distribución de composición estrecha en los copolímeros con gradiente de composición conduce a más uniformidad en la composición y a su vez esto a una aproximación en comportamiento con los copolímeros estadísticos. Por esto, GPE1 y GPE2 presentan módulos de Young bajos con tendencia hacia los SC.

Los perfiles de alimentación LL promueven la creación abundante de cadenas de composición y presenta una deformación superior por la causa (1) explicada previamente, mientras GLL2 50/50 presenta una deformación inferior por la incompatibilidad entre dominios. Los perfiles GLH cambian la fracción peso de las cadenas desde la derecha hacia la izquierda en los histogramas de distribución de composición y su deformación incrementa en GLH2 50/50. Esta deformación superior se debe al alto contenido de las cadenas copoliméricas con una composición menor al 50 % en las cadenas. Por otro lado, la deformación inferior de GPP1 50/50 respecto a GPP2 50/50 se debe a la forma gaussiana a la derecha del 50 % de estireno, promoviendo mayor rigidez en el comportamiento mecánico por la composición en el medio de las cadenas elastoméricas. En GPE1 50/50 se nota un material con un comportamiento tenaz en comparación con GPE2 50/50 con una forma gaussiana hacia la izquierda del histograma de distribución de composición. La amplia separación de las cadenas en los extremos del histograma produce incompatibilidad entre dominios.

En la Figura 4.27c, GLL2 50/50 y GPH2 50/50 tiene una tenacidad superior a GPP2 50/50 y a GLH2 50/50 y la tendencia en la altura en el esfuerzo y la deformación depende de la riqueza de fracción de cadenas copoliméricas a la derecha como oposición a la fuerza de deformación en comparación y una buena compatibilidad promovida por un punto entre los picos del histograma de distribución de composición a diferencia de GPE2 50/50 cuya fracción está cargada hacia la izquierda y presenta una pobre compatibilidad y por esto baja deformación. Con un perfil de alimentación en el centro, el estireno y el acrilato de n-butilo tienden a copolimerizar como en un SC, permitiendo que se obtenga una deformación significativa. Para los perfiles de alimentación GPP, los flujos separados de S y BA cambian drásticamente las

propiedades, respecto a los perfiles de tipo 1 y tipo 2, posiblemente por efectos de incompatibilidad. En la Tabla 4.4 se presentan las propiedades mecánicas a la tracción de todos los materiales. El material GPH1 50/50 presenta un módulo de Young similar a GPH2 50/50 con comportamientos mecánicos similares que varían únicamente por un incremento en la deformación de 80 % a 200 % por efecto de la composición cargada hacia la izquierda en el histograma.

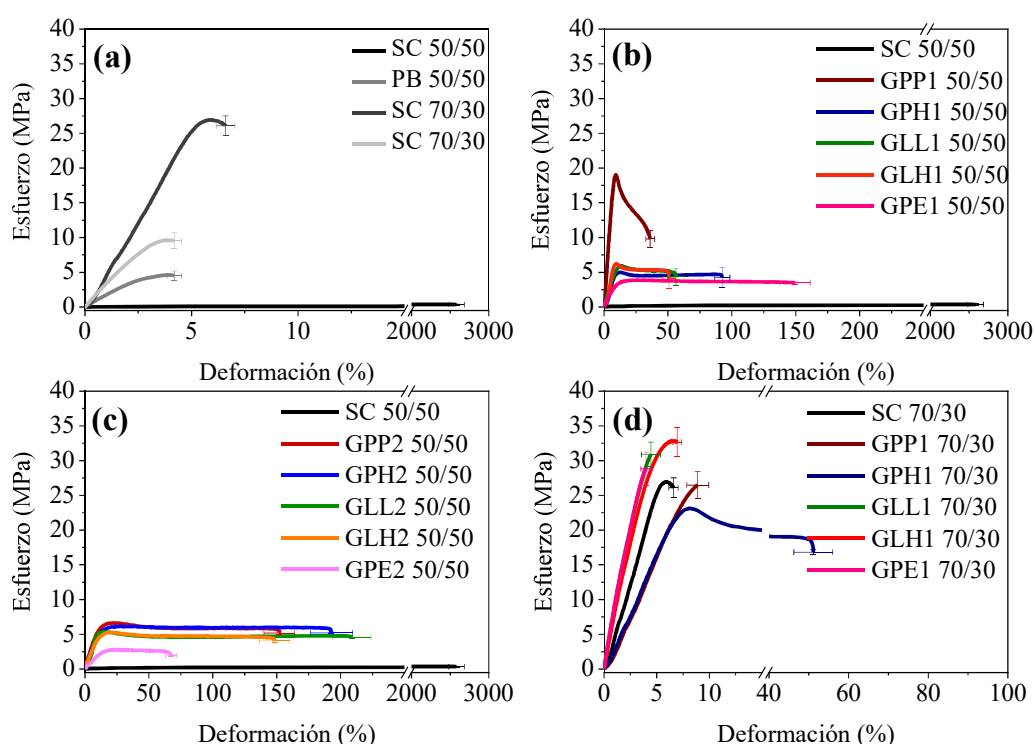


Figura. 4.27. Curvas esfuerzo-deformación para (a) copolímeros estadísticos y mezclas de poliestireno/poli (acrilato de *n*-butilo) de composición 50/50 y 70/30 % p/p, copolímeros con gradiente de composición sintetizando perfiles de alimentación (b) de tipo 1, (c) de tipo 2 para una composición 50/50 % p/p y (c) de tipo 1 para una composición 70/30 % p/p, con una velocidad de cruceta de 5 mm/min a 23 ± 2 °C. Para códigos, vea Tabla 3.1.

En las composiciones GPE1 70/30 y GLL1 70/30, las propiedades a la tracción presentan comportamientos estadísticamente idénticos aunque los dos materiales presentan una distribución de composición en peso distintas. A esta temperatura de prueba el módulo de Young del SC 70/30 es superior en rigidez. Con un módulo de Young comparables a los dos copolímeros con gradiente de composición previamente descritos GLH1 70/30 muestra un alto esfuerzo a la rotura respecto al resto de materiales, lo que indica un incremento en compatibilidad orientado hacia el esfuerzo. Por otro lado, GPP1 70/30 no presenta fluencia debido a la abundancia de fracciones

de cadenas copoliméricas hacia la derecha del histograma, lo que no permite una deformación mayor que las del resto de materiales y presenta aparentemente incompatibilidad entre fases de acuerdo con los resultados analizados en los ensayos mecanodinámicos. El material GPH1 70/30 es el único que presenta fluencia y una deformación del 50 % en el punto de rotura, con alta tenacidad que lo hace muy útil en aplicaciones prácticas reales a temperatura ambiente.

Tabla 4.4. Propiedades mecánicas a la tracción para copolímeros con gradiente de composición a 23 ± 2 °C para una composición global 50/50 o 70/30 % p/p S/BA. Para códigos, vea Tabla 3.1.

Material	Módulos de Young (MPa)	Esfuerzo a la fluencia (MPa)	Deformación a la fluencia (%)	Esfuerzo a la rotura (MPa)	Deformación a la rotura (%)	Tenacidad (MPa)
SC 50/50	1.2 ± 0.3	-	-	0.4 ± 0.0	2584.2 ± 98.0	798.2 ± 32.5
PB 5050	184.7 ± 7.9	-	-	4.5 ± 0.7	4.2 ± 0.3	12.6 ± 1.1
GPP1 50/50	276.1 ± 19.7	17.8 ± 1.3	8.8 ± 0.3	9.9 ± 0.2	37.7 ± 3.4	481.7 ± 46.4
GPH1 50/50	75.0 ± 2.9	5.1 ± 0.2	13.4 ± 0.9	4.3 ± 0.3	94.7 ± 9.3	424.7 ± 40.8
GLL1 50/50	51.5 ± 5.0	15.0 ± 1.3	5.6 ± 0.3	4.3 ± 0.3	56.2 ± 5.5	284.1 ± 19.6
GLH1 50/50	106.7 ± 6.4	6.1 ± 0.4	9.9 ± 0.7	4.3 ± 0.3	51.0 ± 5.0	217.7 ± 19.7
GPE1 50/50	29.4 ± 2.8	3.3 ± 0.3	35.3 ± 2.7	3.5 ± 0.1	149.4 ± 12.8	453.8 ± 38.9
GPP2 50/50	53.5 ± 1.2	6.4 ± 0.2	24.3 ± 2.3	5.5 ± 0.4	157.4 ± 8.7	920.2 ± 68.9
GPH2 50/50	46.5 ± 3.9	5.9 ± 0.3	31.0 ± 2.5	5.1 ± 0.4	192.6 ± 18.3	995.6 ± 93.6
GLL2 50/50	72.8 ± 2.2	4.5 ± 0.6	15.8 ± 0.7	4.6 ± 0.5	212.1 ± 19.0	868.8 ± 61.9
GLH2 50/50	41.5 ± 2.6	5.1 ± 0.2	20.2 ± 1.6	3.9 ± 0.3	146.3 ± 7.2	648.0 ± 48.8
GPE2 50/50	19.1 ± 1.2	2.7 ± 0.2	22.4 ± 1.8	1.9 ± 0.1	67.4 ± 5.5	124.5 ± 9.6
SC 70/30	554.0 ± 20.4	26.2 ± 0.9	5.8 ± 0.3	24.8 ± 1.4	6.6 ± 0.4	100.7 ± 8.9
PB 7030	339.9 ± 18.4	9.6 ± 0.4	3.9 ± 0.5	9.5 ± 1.2	4.2 ± 0.3	25.4 ± 1.8
GPP1 70/30	339.4 ± 22.9	-	-	25.9 ± 1.2	8.9 ± 1.0	107.7 ± 10.7
GPH1 70/30	314.6 ± 14.4	22.7 ± 0.5	8.6 ± 0.5	16.9 ± 0.4	50.5 ± 4.9	1025 ± 100.3
GLL1 70/30	882.7 ± 37.1	-	-	30.7 ± 0.2	4.2 ± 0.8	84.4 ± 8.2
GLH1 70/30	811.4 ± 20.5	-	-	35.0 ± 0.9	6.1 ± 0.5	138.7 ± 10.0
GPE1 70/30	931.8 ± 18.3	-	-	28.8 ± 0.9	4.1 ± 0.3	65.3 ± 6.1

4.5 SINERGIA EN PROPIEDADES MECÁNICAS EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN ANALIZADAS A NIVEL MOLECULAR Y NANO/MICROESTRUCTURAL.

Establecer un desempeño mecánico como sinérgico requiere construir un marco de referencia, en este caso se utilizan datos reales de las propiedades de los homopolímeros de poliestireno y poli (acrilato de n-butilo) para alimentar dos modelos sencillos, el modelo de Voigt para una interacción cooperativa típica de copolímeros estadísticos y el modelo de Reuss para interacciones secuenciales como las que se obtienen en interacciones de mezclas de polímeros.

Los modelos micromecánicos de Voigt y Reuss consideran materiales compuestos por microláminas basadas en expresiones de leyes de las mezclas. Otros modelos micromecánicos modificados como el modelo de Abolin'sh, Chamis, Halpin-Tsai, Hopkins & Chamis y Puck (ver expresiones en anexos) se presentan aquí abajo tomando los valores de PS = 1270 y PBA = 0.045²², de trabajos previos para obtener los

límites que se muestran en la Figura 4.28. En ésta se aprecia el modelo de Voigt alimentado con los valores experimentales marcando el límite superior con la línea negra y el de Reuss con la línea roja inferior. Los modelos modificados se presentan de arriba hacia abajo a una composición 50/50 % p/p en el orden siguiente: Puck, Chamis, Abolin'sh, Halpin-Tsai, Hopkins & Chamis. Estos modelos consideran morfologías esféricas, láminas o longitudinales y se acercan al modelo de Voigt. Para demostrar que los valores son o no sinérgicos serán utilizados los modelos de Voigt y Reuss como referencia en la comparación de copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición en las propiedades de módulo de Young, esfuerzo y deformación de rotura y tenacidad, considerando la contribución a nivel molecular y nano/microestructural. Se añaden los puntos del SC 50/50 (punto negro debajo de las líneas de color) y PB 50/50 en el que el punto PB 50/50 queda dentro del área delimitada por el modelo de Voigt y Reuss. Por esta maximización para delimitar cuando una propiedad supera lo estimado a través de las leyes de las mezclas los modelos de Voigt y Reuss se usarán para el análisis de las propiedades mecánicas a la tracción de los copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición.

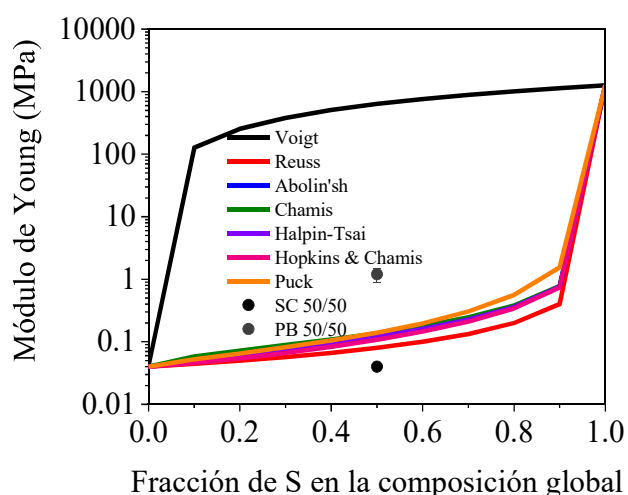


Figura 4.28. Modelos micromecánicos de Voigt, Reuss, Abolin'sh, Chamis, Halpin-Tsai, Hopkins & Chamis y Puck aplicado al módulo de Young para un copolímero estadístico y una mezcla polimérica de poliestireno/poli (acrilato de n-butilo) usando los datos $PS = 1270$ y $PBA = 0.045^{22}$. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.5.1 SINERGIA EN EL MÓDULO DE YOUNG EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

Estableciendo como límite superior el módulo de Young de acuerdo con el modelo de Voigt y al límite inferior por la línea roja dada por el modelo de Reuss se grafican en la Figura 4.29 los módulos de todos los copolímeros de bloque en la Figura

4.29a y los copolímeros con gradiente de composición en la Figura 4.31b con la misma composición global 50/50 % p/p S/BA. Los puntos de los materiales de MBC y MQC con diferentes colores en la Figura 4.29a se acercan al límite superior dado por el modelo de Voigt de lo que se esperaría de acuerdo con su comportamiento basado en leyes de las mezclas. En este caso, sólo BC1 100/0, BC2 100/0 y BC1 90/10 tienen una aproximación al valor del módulo de Young sin llegar a superarlo, es decir, ninguna supera el límite superior y la sinergia en el módulo de Young no se obtiene. Estos comportamientos mecánicos se obtienen a altos valores de longitud de bloque y con un número de bloques que no es superior a 4 cuando la composición no sobrepasa el 90/10 % p/p para conservar la capacidad de auto-ensamblaje bajo condiciones de moderada repulsión. No obstante, en la Sección 2.8 se estableció el módulo de Young como una propiedad secundaria debido a que la combinación de componentes no tiene interacciones significativas. En este caso, para los copolímeros de bloque se obtiene una interacción cooperativa, mientras para BC3 100/0, BC4 100/0, BC2 90/10, BC3 90/10, presentan interacción cooperativa/secuencial y BC1 80/20 y BC2 80/20 una interacción secuencial. Para el resto de los materiales el incremento del número de bloques y de la composición sobrepasó la repulsión y la compatibilidad incrementó significativamente.

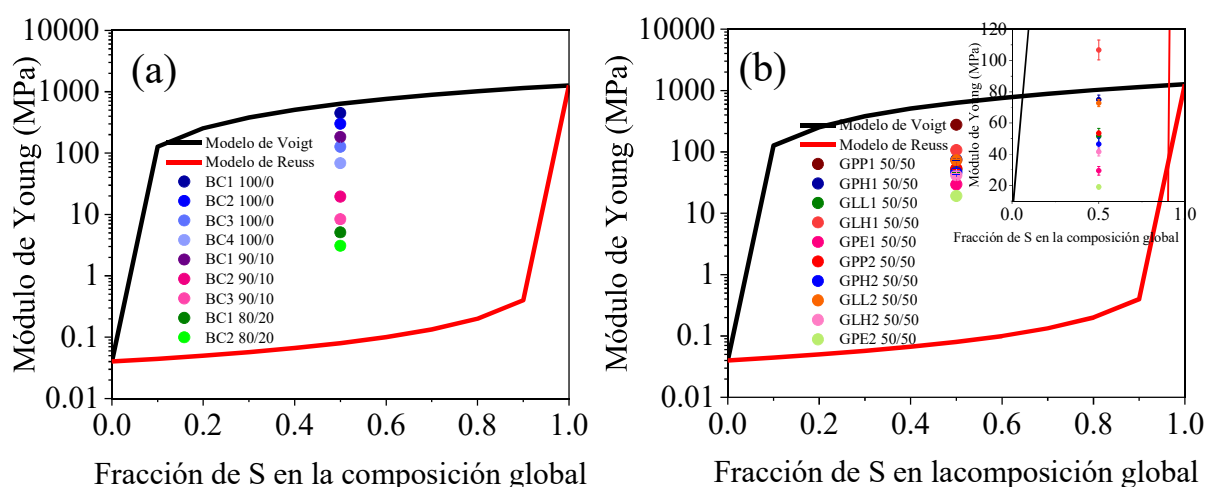


Figura 4.29. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado al módulo de Young para copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición de composición global 50/50 % p/p S/BA usando los datos $PS = 1270 \text{ MPa}$ y $PBA = 0.045 \text{ MPa}^{22}$. Para códigos, vea Tabla 3.1.

En la Figura 4.29b se presentan graficados todos los copolímeros con gradiente de composición, en esta los materiales GPP1 50/50, GLH1 50/50 son los materiales que más se acercan al límite superior y sucede cuando la forma de distribución de composición es bimodal y sesgada hacia la derecha. Por otro lado, GPH1 50/50, GLL2 50/50 continúan debajo de GPP1 50/50 y de GLH1 50/50. Seguido de estos materiales

se encuentran los demás sin variaciones superiores a más de un orden de magnitud. Esta similitud en los módulos de Young es esperada en un material compuesto de cadenas heterogéneas que mantienen la misma composición global debido a que la distribución de composición que presentan la mayoría de estos materiales es bimodal y relativamente centradas en el histograma.

Las variaciones en el módulo elástico son más significativas en los copolímeros de bloque porque el cambio en el número de bloques conduce con más rapidez a los cambios morfológicos. En ese sentido, esta es la causa por la que una interacción superior en copolímeros de bloque se obtiene con respecto a los copolímeros con gradiente de composición. Los dominios en copolímeros de bloque son más pequeños restringidos por la longitud de bloque y con una capacidad de auto-ensamblaje superior a nivel nanoscópico en comparación a una mezcla de cadenas copoliméricas que se tiene en copolímeros con gradiente de composición.

En el caso especial en el que los copolímeros con gradiente de composición tienen una composición global 70/30 % p/p S/BA la interacción de los dominios formados por la segregación de cadenas copoliméricas estadísticas tienen una interacción cooperativa muy cerca de la sinergia para GLL1 70/30, GLH1 70/30 y GPE1 70/30 encontrándose casi uno sobre otro sobre la línea superior. Con valores más abajo se encuentran GPP1 70/30 y GPH1 70/30 alejándose de los valores que predice el modelo de Voigt debido a su sesgo hacia la izquierda en los histogramas de distribución de composición, como se aprecia en la Figura 4.30.

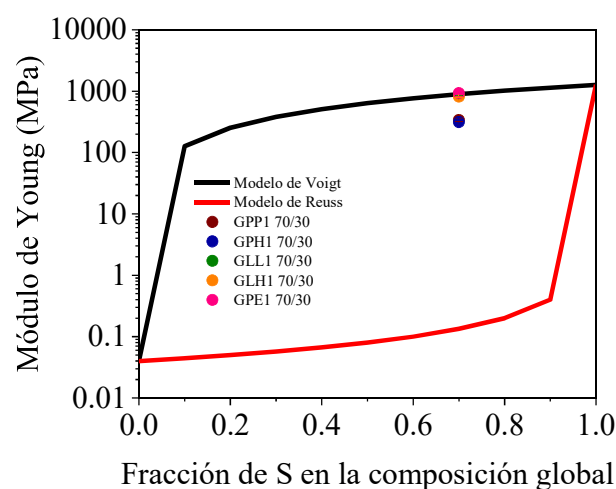


Figura 4.30. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado al módulo de Young para copolímeros con gradiente de composición de composición global 70/30 % p/p S/BA usando los datos $PS = 1270 \text{ MPa}$ y $PBA = 0.045 \text{ MPa}^{22}$. Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.5.2 SINERGIA EN EL ESFUERZO DE ROTURA EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

El efecto sinérgico se aprecia más significativamente en propiedades primarias que son más sensibles a los efectos de la interacción de componentes. Considérese que debido a que los modelos aplican para la zona elástica cuando se supera esta zona la predicción puede alejarse de la realidad por efectos geométricos y de interacción. Por este motivo, aquí se presentan únicamente con efectos comparativos. En la Figura 4.31 se tienen los esfuerzos a la rotura para los copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición con una composición global 50/50 % p/p S/BA. En la Figura 4.31a se aprecia la variación significativa con el número de bloques y la composición de los bloques. En este caso, a mayor cercanía en la composición entre bloques adyacentes más compatibilidad se tiene porque disminuye la fuerza de repulsión y los dominios comienzan a ser parcialmente miscibles en escalas nanoscópicas. Este efecto sucede también a un número de bloques de 6 o superior en bloques homopoliméricos y a partir de 4 bloques cuando la composición copolimérica es 90/10.

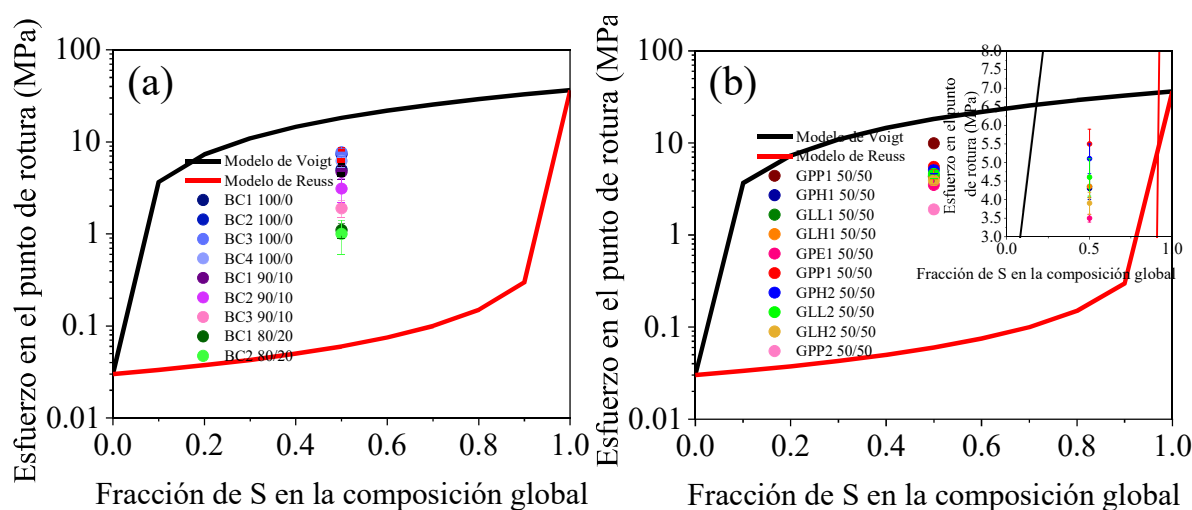


Figura 4.31. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado al esfuerzo en el punto de rotura para copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición de composición global 50/50 % p/p S/BA usando los datos PS = 33 MPa y PBA = 0.03 MPa²². Para códigos, vea Tabla 3.1.

En la Figura 4.31b de nuevo se aprecia una cercanía entre los valores de esfuerzo a la rotura en la mayoría de los materiales sin variaciones muy significativas. El material GPP150/50 que destaca en el esfuerzo de rotura en este tipo de copolímeros tiene una distribución sesgada hacia la derecha de su distribución de composición. Siendo ésta rica en estireno que provee rigidez a la cadena. Las distribuciones de composición pueden analizarse en intervalos de 25 % en 25 % de S en las cadenas porque a 50 % de

composición en S sucede la transición rígido – dúctil en las cadenas de copolímeros de S/BA que son ensayadas a 23 ± 2 °C y en los intervalos de 0 % – 25 % domina un comportamiento puramente ahulado que suele ser repulsivo mientras en el intervalo 75 % – 100 % domina el comportamiento puramente rígido que suele actuar sólo como una carga que se opone a la deformación en un valor menos significativo si no se acompaña junto con el intervalo 50- 75 % S superior al 50% en volumen tal que comience a dispersarse como una fase continua o al menos bicontinua.

En una comparación entre copolímeros de bloque y los de gradiente no hay una diferencia significativa en el tipo de interacción obtenida en el esfuerzo de rotura, en este caso, entre cooperativa y secuencial para el sistema estireno/acrilato de n-butilo.

En una composición 70/30 % p/p S/BA con los copolímeros con gradiente de composición sí se obtienen efectos sinérgicos en el esfuerzo de rotura para GLH1 70/30, GLL1 70/30 y GPE1 70/30. Esto se obtiene debido a que más del 50 % del volumen dentro del material se corresponde a material semirrígido y rígido por arriba del 50 % de S en las cadenas copoliméricas que tienen una alta afinidad por interacciones intermoleculares con los dominios ahulados, lo que permite alcanzar esfuerzos en el punto de rotura por encima de lo esperado por el modelo de Voigt. No obstante, para GPP1 70/30 se tiene una interacción cooperativa y para GPH1 70/30 entre cooperativa y secuencial debido al alto contenido de cadenas en la región intermedia.

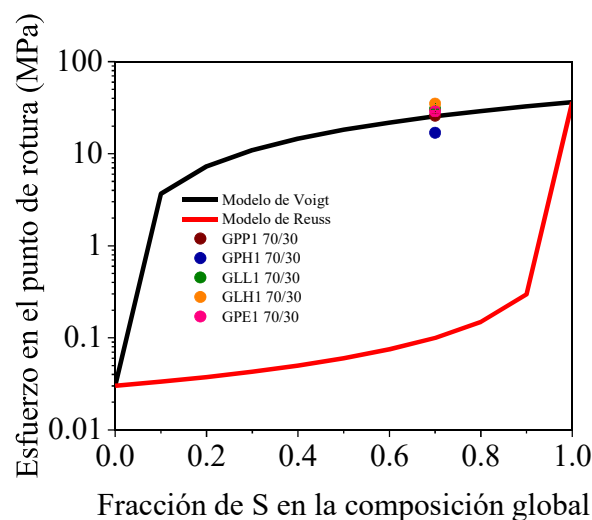


Figura 4.32. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado al esfuerzo de rotura para copolímeros con gradiente de composición de composición global 70/30 % p/p S/BA usando los datos $PS = 33$ MPa y $PBA = 0.03$ MPa²². Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.5.3 SINERGIA EN LA DEFORMACIÓN DE ROTURA EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

La deformación es otra propiedad primaria altamente sensible a la interacción entre componentes y en la Figura 4.33 se presentan los valores de los copolímeros de bloque y los copolímeros con gradiente de composición. En la Figura 4.33a se obtiene sinergia en la deformación en el punto de rotura para BC1 80/20 y BC2 80/20 mientras una interacción cooperativa aparece para BC3 90/10. El resto de los materiales presentan una interacción cooperativa/secuencial excepto para BC1 100/0 que es un copolímero dibloque estireno/acrilato de n-butilo típicamente señalada por su repulsión de fases. No obstante, se observa aquí como la variación del número de bloques incrementa exponencialmente su compatibilidad y que un efecto similar se alcanza con bloques copoliméricos sin necesidad de obtener un alto número de estos en la cadena.

En la Figura 4.33b se grafican los copolímeros con gradiente de composición con una composición global 50/50 % p/p S/BA. Nuevamente se aprecia que la variación de distribución de composición mantiene a los materiales con cercanía entre estos en comparación con los copolímeros de bloque. No obstante, la alimentación de estos materiales se centró más en obtener materiales con altos módulos de Young y con una tenacidad elevada. Por lo que una discusión sobre la imposibilidad de obtener materiales más elásticos con esta composición global podría no ser útil con base en el objetivo de enfoque en los copolímeros con gradiente de composición.

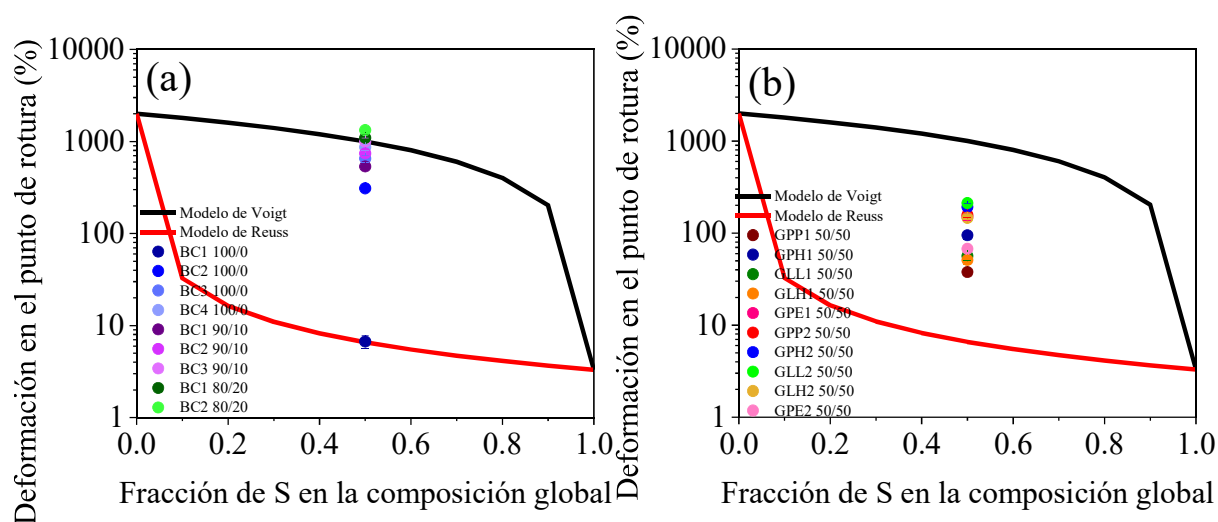


Figura 4.33. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado a la deformación en el punto de rotura para (a) copolímeros de bloque y (b) copolímeros con gradiente de composición de composición global 50/50 % p/p S/BA usando los datos PS = 3.3 % y PBA = 2000 %²². Para códigos, vea Tabla 3.1.

Las pocas fracciones de cadenas ricas en acrilato de n-butilo con las que se forman los pocos dominios ahulados para GPP1 70/30 y GPH1 70/30 (ver Figura 4.34) son una limitación para alcanzar un elevado esfuerzo en el punto de rotura. No obstante, en términos de deformación a la rotura GPH1 70/30 y GPP1 70/30 que se grafican en la Figura 4.34, contienen una distribución de cadenas más sesgada hacia la izquierda, así como dominios que conducen a estos materiales hacia una interacción cooperativa mientras GLH1 70/30 presenta una interacción secuencial. Los materiales GLL1 70/30 y GPE1 70/30 presenta una interacción antagonística, es decir, de repulsión entre dominios que conduce a una muy baja deformación del material en el ensayo mecánico.

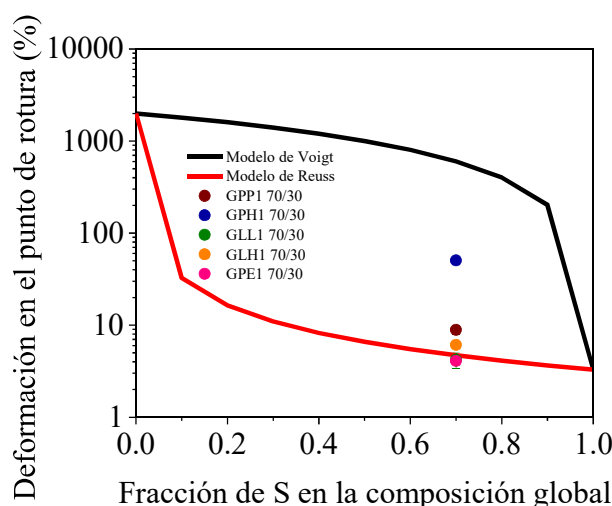


Figura 4.34. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado a la deformación para copolímeros con gradiente de composición de composición global 70/30 % p/p S/BA usando los datos PS = 3.3 % y PBA = 2000 %²². Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.5.4 SINERGIA EN LA TENACIDAD EN COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

Posiblemente la propiedad más sensible a las interacciones entre componentes es la tenacidad y se grafican aquí en la Figura 4.37 para los copolímeros de bloque y los copolímeros con gradiente de composición. En la Figura 4.35a todos los copolímeros de bloque excepto BC1 100/0 (que representa a un copolímero dibloque) presentan una tenacidad como resultado de una interacción sinérgica de los dominios rígidos y ahulados de los bloques. Esto es esperado debido a que la interacción entre los dominios en copolímeros de bloque es tan cercana por la disminución de los tamaños de fases debido a que se fuerza por el ensamblaje de los copolímeros de bloques.

Con un resultado similar, los copolímeros con gradiente de composición 50/50 % p/p S/BA muestran una interacción sinérgica en la tenacidad en todos los casos, debido a que la variación gradual disminuye la repulsión de fases que se puede encontrar típicamente en mezclas poliméricas de poliestireno y poli (acrilato de n-butilo), ver Figura 4.35b. La miscibilidad de algunas fracciones de cadenas copoliméricas con aquellas cadenas de composiciones adyacentes forma dominios que en la interfaz cambian gradualmente de composición y por esta razón no hay interfases presentes, es decir, espacios vacíos entre dominio y dominio, lo que permite responder en conjunto a las fases rígidas y ahuladas y no individualmente como sucede en mezclas poliméricas de poliestireno y poli (acrilato de n-butilo).

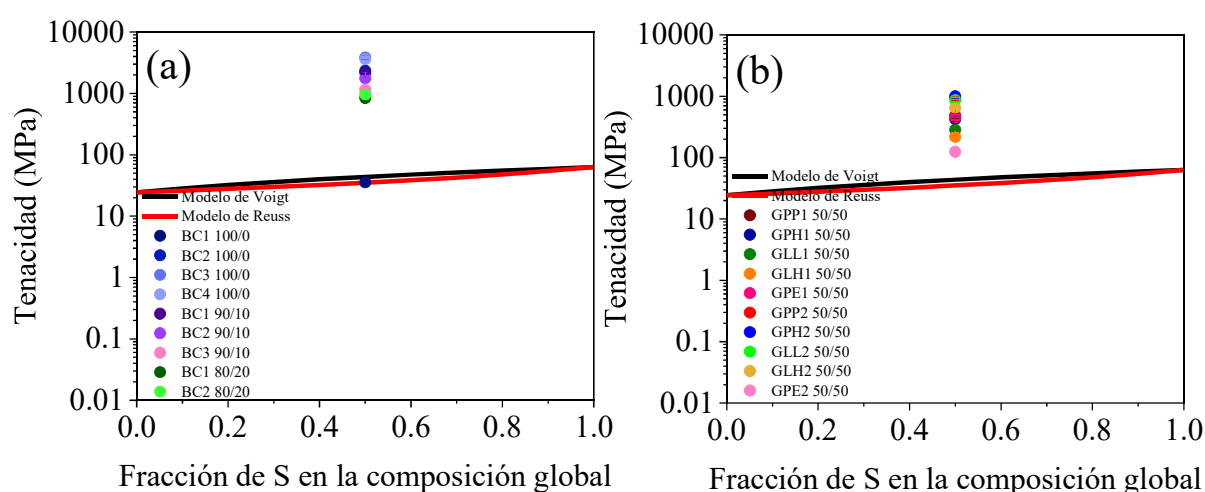


Figura 4.35. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado a la tenacidad para (a) copolímeros de bloque y (b) copolímeros con gradiente de composición de composición global 50/50 % p/p S/BA usando los datos $PS = 62.9$ MPa y $PBA = 24.4$ MPa²². Para códigos, vea Tabla 3.1.

La comparación entre copolímeros de bloque y los copolímeros con gradiente de composición muestra que la interacción sinérgica es superior en los copolímeros de bloque principalmente porque al disminuir el tamaño de los dominios se incrementa el área de interacción entre fases. Esta interacción sinérgica no se alcanza con la compatibilidad por la variación gradual de composición para ninguno de los copolímeros de gradiente sintetizados en este trabajo. En los copolímeros de bloque no existe un espacio entre fase rígida y ahulada porque hay una conexión química que une a los dominios rígidos y ahulados dado por los bloques ahulados de acrilato de n-butilo que se segregan en las fases elastoméricas y los bloques de estireno en las fases rígidas.

De forma análoga a lo que se obtiene en copolímeros de gradiente 50/50 % p/p S/BA para una composición 70/30 % p/p S/BA se tiene una tenacidad con efecto sinérgico excepto para GPE1 70/30 y posiblemente también en GLL1 70/30 en las que existe una interacción cooperativa debido a la riqueza de cadenas cercanas al 50 % de

S, haciéndolos más cercanos a copolímeros estadísticos. No obstante, a una composición distinta se prueba que el principio general basado en que “un dominio rígido variado gradualmente en composición hacia uno ahulado” permite mediar la rigidez y deformación del material con interacción sinérgica, como se puede establecer al superar el límite superior establecido por el modelo de Voigt en la Figura 4.36.

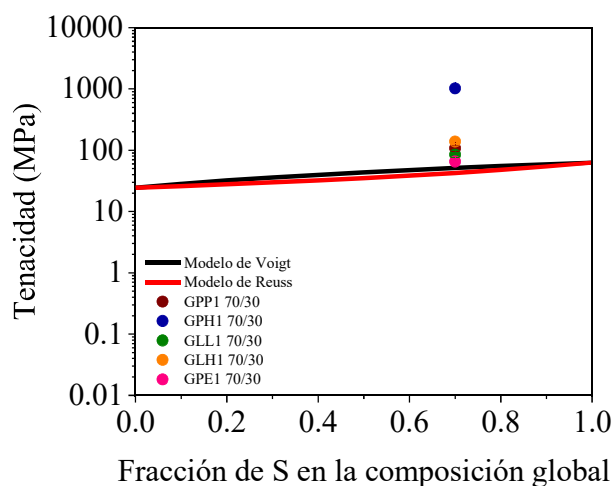


Figura 4.36. Modelos micromecánicos de Voigt y Reuss aplicado a la tenacidad para copolímeros con gradiente de composición de composición global 70/30 % p/p S/BA usando los datos PS = 62.9 MPa y PBA = 24.4 MPa²². Para códigos, vea Tabla 3.1.

4.6 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS PARA PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

La búsqueda de condiciones de polimerización con N-vinilcarbazol requiere considerar los siguientes aspectos para obtener copolímeros de bloque fotoluminiscentes: (1) su complejidad para sintetizarlos debido a las restricciones del grupo carbazol que aparecen durante el crecimiento de la cadena y (2) a la sensibilidad a la oxidación del grupo carbazol en presencia con oxígeno, incluso en pequeñas trazas. La oxidación del grupo carbazol en cualquier modo conduce a tener unidades de N-vinilcarbazol con estructuras heterogéneas que puede percibirse en un ennegrecimiento del material o coloraciones azul-moradas. No obstante, cuando el monómero se inhibe por cualquier ruta la masa de polímero toma un aspecto arcilloso con puntos minúsculos brillantes debido a los cristales del N-vinilcarbazol sin reaccionar. A pesar de que la polimerización RAFT en emulsión ha sido utilizada ampliamente para obtener copolímeros de bloque para el sistema estireno y acrilato de n-butilo, cada especie utilizada como agente reversible de cadena (para mantener durmiente la cadena buscando introducir nuevos bloques) requiere ser probada para cada sistema de monómeros. Por esto, no todos los sistemas de monómeros con sus

respectivos agentes RAFT tienen la capacidad para sintetizar copolímeros de multibloque (v. g., cuatro o más bloques).

La síntesis de copolímeros a partir de un sistema de monómeros como el estireno/N-vinilcarbazol o acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol es muy complejo y no existen muchos reportes. Los materiales obtenidos de estos sistemas permiten discernir aquellos copolímeros que presentan emisión de luz bajo un diseño “jerárquico estructural”, que busca ser una plataforma para la selección a nivel molecular, microscópico y macroscópica de las características que presenten la mayor funcionalidad en cada nivel.

4.6.1 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE Y COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN PARA PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

Los copolímeros de bloque que muestran fotolumiscencia no suelen alcanzar elevados pesos moleculares durante la síntesis debido a las restricciones del grupo carbazol y la sensibilidad que presenta durante la síntesis a reacciones laterales de oxidación. Esta oxidación conduce a la polimerización de carbazol en cualquier posición del monómero, lo que conduce a unidades de N-vinilcarbazol con estructuras heterogéneas.

La polimerización RAFT en emulsión ha sido utilizada ampliamente para obtener copolímeros de bloque para el sistema estireno y acrilato de n-butilo en propiedades mecánicas para copolímeros multibloque. No obstante, cada especie utilizada como agente reversible de cadena que mantiene durmiente la cadena para introducir nuevas secuencias de bloques requiere ser probada para cada nuevo sistema de monómeros. Por lo anterior, no todos los sistemas de monómeros con su respectivo agente RAFT exhiben las condiciones para sintetizar copolímeros de bloque con un alto número de bloques.

El agente RAFT Triticarbonato (ácido 2 – {[(butilsulfanil) – carbonotiol] sulfanil} propanoico permitiría sintetizar copolímeros de bloque para el sistema estireno/N-vinilcarbazol y acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol si al menos dos bloques son sintetizados. Sin embargo, el monómero N-vinilcarbazol presenta reacciones de oxidación en múltiples reacciones que involucran mecanismos de reacción con radicales cuando no hay una atmósfera inerte durante la reacción de polimerización usando un tapón septum. De este modo, el sistema síntesis de monómeros: estireno/ N-vinilcarbazol y acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol requiere analizarse en dos aspectos, la capacidad del sistema de monómeros más el agente RAFT para producir un elevado número de bloques y el comportamiento aislado del N-vinilcarbazol en las reacciones de múltiples bloques.

Los copolímeros con gradiente de composición formados a partir de mezclas de cadenas de copolímeros estadísticos que son formadas instantáneamente durante una alimentación en semicontinuo no son el mecanismo más apropiado debido a la sucesión de alimentaciones que, a pesar de que podrían desinhibirse por separado para disminuir los riesgos de ingresar oxígeno al reactor, no fue posible alcanzar debido a que incluso en trazas de oxígeno se observó la decoloración del sistema por las reacciones de oxidación-reducción del monómero fotoluminiscente. Por lo anterior, copolímeros de gradiente que pueden sintetizarse hasta con 6 disparos con cambios de composición gradual a lo largo de la cadena copolimérica son más fácilmente manejables a nivel práctico. Para sintetizar estos copolímeros con gradiente de composición primero deben asegurarse las condiciones para copolímeros con al menos hasta 6 disparos para aplicar un gradiente de composición.

La síntesis de copolímeros de bloque se realizó en un sistema en solución debido a que los procesos en emulsión con agua como medio continuo no permiten el manejo apropiado del monómero VK porque es un sólido a temperatura ambiente. Así, 1,4-dioxano anhidro fue usado como medio de reacción porque solubiliza a todos los componentes, por su elevada estabilidad a elevadas temperaturas y bajo riesgo de toxicidad durante un uso controlado.

Las pruebas fueron realizadas para una composición global 50/50 % en peso N-vinil carbazol/acrilato de n-butilo o 50/50 % en peso N-vinil carbazol/estireno variando el número de bloques. Para encontrar las condiciones de polimerización RAFT en solución y realizando las pruebas sintetizando un copolímero dibloque; obteniendo un total de hasta 6 g al final de la reacción. Se probaron tres sistemas de iniciación: con iniciador por descomposición térmica empleando KPS o AIBN y con un iniciador por descomposición redox con el sistema KPS/TMEDA, manteniendo una relación molar 2:1 que fue previamente encontrada en la homopolimerización del monómero VK en solución. El orden de alimentación de los monómeros en ambos sistemas también fue probado como se observa en la Tabla 4.5.

El sistema de iniciación redox KPS/TMEDA mostró reacciones secundarias entre los radicales de las aminas terciarias con el monómero VK, eliminando los radicales que se producían inicialmente. Debido a esto, se alcanzó un máximo de 25 % de conversión global. Por otro lado, el iniciador KPS al ser una sal, no se disolvía completamente en el medio de reacción, alcanzando una conversión final de 48 %. Finalmente, el AIBN logró diluirse completamente y producir conversiones de hasta 99 % medido por resonancia magnética nuclear de protón en cloroformo deuterado como se aprecia en la Figura 4.37, descrita en la Sección 4.6.2.

Tabla 4.5. Conversiones globales y conversiones por bloque para el sistema fotoluminiscente estireno/N-vinilcarbazol o acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol.

Conversiones		
Material	Conversions (%)	
PVK _{KPS}	48	
PVK _{KPS/TMEDA}	25	
PVK _{AIBN}	99	
Conversiones por bloque	Primer bloque de BA o S	Segundo bloque de VK
	(%)	(%)
Copolímero de dos bloques donde el S como primer bloque	96	94
Copolímero de dos bloques donde el BA como primer bloque	98	97
Conversiones por bloque	Primer bloque de VK	Segundo bloque de S o BA
	(%)	(%)
Copolímero de dos bloques donde el S como segundo bloque	99	89
Copolímero de dos bloques donde el BA como segundo bloque	98	91

En el proceso en solución en 1,4 dioxano, el iniciador de AIBN se disolvía con mayor rapidez que el KPS, indicando la mayor afinidad de este iniciador en el solvente. Esto contribuye a una alta conversión cuando la descomposición térmica del AIBN se presentaba, homogeneizando la presencia de los radicales primarios en el sistema de reacción. Además, presenta una buena afinidad hacia el monómero N-vinilcarbazol, así como con el acrilato de n-butilo y el estireno. Una mayor afinidad del AIBN se presentó con el monómero de acrilato de n-butilo en comparación con el estireno debido posiblemente a una afinidad polar del AIBN. Además, se observó un efecto de impedimento estérico con el monómero de estireno que puede restringir la inserción del monómero de N-vinilcarbazol lo que inducía una conversión más baja. Este efecto era más significativo cuando el primer bloque se formaba con N-vinilcarbazol, lo que conducía a mayor número de cadenas muertas como se observa en la Tabla 4.6 de pesos moleculares.

El orden de alimentación en la síntesis de copolímeros dibloque también mostró que la alimentación de monómero de estireno o de acrilato de n-butilo después del N-vinilcarbazol conducía a conversiones ligeramente inferiores en el segundo bloque posiblemente por reacciones secundarias entre el monómero VK y el iniciador que se alimenta una sola vez al inicio de la reacción. Buscando maximizar el número de bloques a introducir, el monómero de VK fue alimentado en cada prueba como segundo bloque.

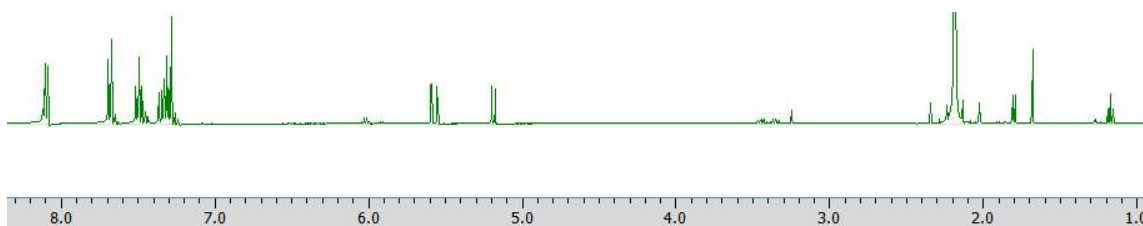
Para que la síntesis del copolímero dibloque con el monómero N-vinilcarbazol alcance la máxima conversión se requiere primero la purificación por cristalización del monómero VK, en caso de no realizarlo la conversión global es inferior al 50 % porque el 2 % de impurezas del monómero sólido puede interactuar con el agente RAFT o el los radicales primarios que son generados por el iniciador (para el caso del AIBN). A mayor número de recristalizaciones más incrementa la conversión. Para este caso, la tonalidad de los cristales del N-vinilcarbazol cambia de una tonalidad beige a una blanca, ver Figura 3.8.

4.6.2 ANÁLISIS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN DEL POLI (N-VINILCARBAZOL) Y SU MONÓMERO.

Debido a que el monómero VK es un sólido no puede medirse la conversión global mediante gravimetría, sino que es necesario evaluar la desaparición del enlace $C=C$. Por esto se utilizó resonancia magnética nuclear de protón como se muestra en la Figura 4.37. La estructura del agente RAFT (ver Figura 5.2) es útil para la síntesis de copolímeros estireno o acrilato de n-butilo junto con el N-vinilcarbazol.

En la síntesis del poli (N-vinilcarbazol) se obtuvo una alta conversión superior al 98 %. La desaparición de los picos en la región de 4.2 y 4.7 en la Figura 4.37a con respecto a la Figura 4.37b se debe a la reacción de polimerización a través de los enlaces vinílicos del monómero VK. La integración del área bajo la curva y la relación entre ambos espectros muestran que la conversión global del homopolímero ha sido del 98.6 %. Del mismo modo que la conversión del bloque de N-vinilcarbazol fue obtenida por 1H RMN para su bloque fue para los monómeros de estireno y acrilato de n-butilo y confirmada por gravimetría porque estos monómeros se volatizan únicamente durante un secado corto en presencia de oxígeno.

(a)



(b)

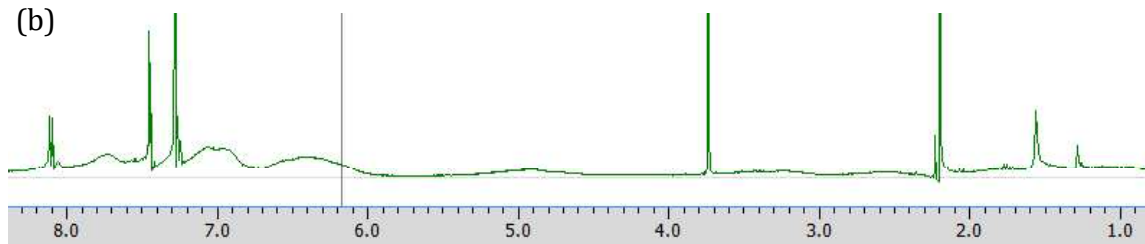


Figura 4.37. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón de (a) monómero de *N*-vinilcarbazol y (b) poli (*N*-vinilcarbazol) en cloroformo deuterado.

4.6.3 ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

El peso molecular para el poli (N-vinilcarbazol) se aprecia con diferentes iniciadores para la misma relación molar de iniciador a monómero [1:2]. En el caso del poli (N-vinilcarbazol) sintetizado con KPS como iniciador, el peso molecular fue de 5,000 g/mol por la baja conversión global, para la iniciación redox fue inferior conduciendo posiblemente a reacciones laterales entre el agente RAFT y la amina terciaria utilizada en el par redox. Por otro lado, una baja dispersidad molecular con un alto peso molecular fue obtenido para el monómero obtenido con el AIBN como iniciador, ver Tabla 4.6.

Cuando la síntesis se iniciaba con el monómero de VK como primer bloque el agente RAFT perdía eficiencia y se obtenían copolímero dibloque de bajo peso molecular, teniendo al PVK como referencia tanto para la síntesis de bloque con estireno como en presencia del monómero de acrilato de n-butilo. No obstante, utilizando los monómeros de estireno y acrilato de n-butilo para sintetizar el primer bloque el peso molecular obtenido se acercaba al del homopolímero con una alta conversión global. Las conversiones globales utilizando los monómeros de estireno y acrilato de n-butilo no cambian significativamente si son usados al inicio o al final. La discrepancia entre alta conversión y diferencias en pesos moleculares puede explicarse si se presentaron reacciones laterales entre el agente RAFT/AIBN y el N-vinilcarbazol por el orden de polimerización. Durante el proceso de solución no se apreció la formación de gel, descartándose posibles reacciones de entrecruzamiento.

Tabla 4.6. Pesos moleculares finales en la síntesis de poli (N-vinilcarbazol) y copolímero dibloque de estireno/N-vinilcarbazol o acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol para el sistema fotoluminiscente.

Material	Mn (Da)	Dispersidad $\left(\frac{M_w}{M_n}\right)$
PVK _{KPS}	5,355	1.1
PVK _{KPS/TMEDA}	2,279	1.1
PVK _{AIBN}	35,468	1.1
Copolímero de dos bloques donde el S como primer bloque	24,689	1.3
Copolímero de dos bloques donde el BA como primer bloque	33,598	1.2
Copolímero de dos bloques donde el S como segundo bloque	29,588	1.3
Copolímero de dos bloques donde el BA como segundo bloque	23,245	1.3

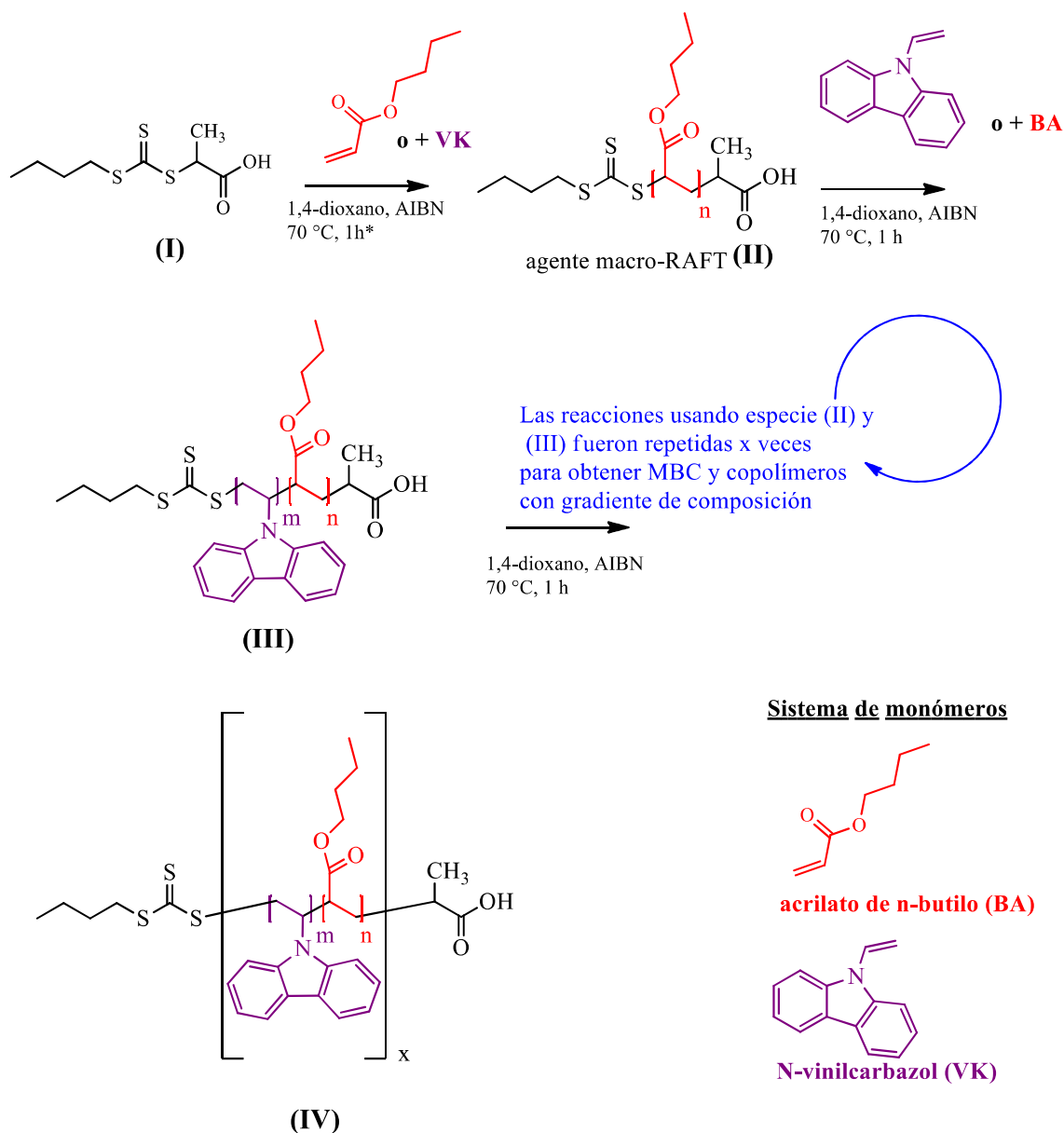
4.6.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS MULTIBLOQUE Y COPOLÍMEROS DE GRADIENTE.

La síntesis de copolímeros multibloque se realizó con el sistema acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol debido a que con él se podrían producir fibras poliméricas flexibles, translúcidas que son de mayor interés en la industria electrónica.

Las conversiones de la reacción se siguieron por resonancia magnética nuclear de protón y el crecimiento de la cadena por cromatografía de permeación en gel iniciando la síntesis con la adición de monómero de BA e intercalando con monómero de VK hasta un máximo de 6 bloques obteniéndose los resultados de conversión global y los de peso molecular. Por otro lado, se utilizaron 2 perfiles lineal-lineal con diferencias en la pendiente de la alimentación de los monómeros y un perfil de alimentación lineal-hiperbólico basado en los utilizados en la síntesis de copolímeros con gradiente de composición como se observa en la Figura 3.9, cuyos resultados se observan en la Tabla 4.7.

El Esquema de reacción 2 muestra la polimerización RAFT en solución en el que se inicia con agente RAFT, AIBN más BA en 1,4-dioxano anhidro a 70 °C para formar el primer bloque ahulado (especie II). Posteriormente, a este agente macro-RAFT se le adiciona monómero VK disuelto en 1,4-dioxano previamente burbujeado en condiciones de reacción para obtener copolímeros dibloque (especie III). Para obtener los copolímeros multibloque se repiten los pasos para obtener la especie II y la especie III x veces, que en el caso de copolímeros de 6 bloques x = 3.

La síntesis de copolímeros con gradiente se explica con el Esquema 2 añadiendo los monómeros de BA y VK en un solo disparo al inicio de la reacción siguiendo la composición comonomérica de los perfiles mostrados en la Figura 3.9.



Esquema 2. Polimerización RAFT donde la especie (I) es el agente RAFT, (II) el agente macro-RAFT con acrilato de n-butilo, (III) el copolímero dibloque (IV) el poli (acrilato de n-butilo) – b – poli (N-vinilcarbazol) (BC1 100/0).

En la Tabla 4.7 las conversiones mostraron que al incrementar el número de bloques a sintetizar existía una reducción significativa en la conversión por bloque contrastando que se alcanzan altos valores de conversión en copolímeros dibloque para

el mismo sistema a las mismas condiciones. Adicionalmente, se observa que los pesos moleculares que se alcanzan son muy inferiores debido a que existe muerte de cadena. Pueden existir dos causas detrás de la muerte de cadena basadas en efectos de transferencia de cadena hacia el monómero VK o hacia el solvente utilizado como medio de reacción en donde el AIBN es usado como iniciador.

Tabla 4.7. Conversión por bloque e incremento del peso molecular durante la síntesis de copolímero de bloque acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol.

Material	Conversión					
	Bloque 1 o etapa 1	Bloque 2 o etapa 2	Bloque 3	Bloque 4	Bloque 5	Bloque 6
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
PVK	99					
BC2	98	97				
BC4	99	98	94	89		
BC6	99	99	95	92	34	23
GLL1 50/50 BA/VK	97	94	91	84	39	12
GLL2 50/50 BA/VK	95	93	86	77	42	19
GLH 50/50 BA/VK	98	95	90	69	50	5
	Mn (Da)					
	PVK	35,468				
	BC2	16,457	17,141			
	BC4	8,251	7,690	7,483	7,007	
	BC6	5,522	5,685	4,316	3,698	2,915
	GLL1 50/50 BA/VK	5,692	6,287	5,873	3,400	1,506
	GLL2 50/50 BA/VK	6,149	4,233	5,782	4,899	1,888
	GLH 50/50 BA/VK	6,906	5,660	4,734	5,741	1,503
						347

El tiempo de vida media del AIBN es de 8.5 h, es decir, el tiempo en el que se producen la mitad de los radicales primarios. Sin embargo, la transferencia de cadena hacia el solvente puede eliminarse porque no existe evidencia de bajas conversiones en 4 bloques o en copolímeros de bloque sintetizados en tiempos de reacción de 6 horas. Por lo anterior, el monómero VK puede ser uno de los principales sitios donde los

radicales primarios y los radicales de las cadenas crecientes podrían robarse un electrón desapareado o aniquilarse mutuamente. No obstante, no es simple saber si esto es así porque al ser un proceso en solución cualquier reacción que conduzca a entrecruzamiento será disminuida drásticamente o los cambios en la estructura del grupo lateral del monómero VK sea tan baja que podría por la baja concentración no ser detectada en los análisis de RMN, porque sólo se daría por cada extremo de la cadena.

La disminución en la conversión y en el incremento del peso molecular también se aprecia en los copolímeros con gradiente de composición para los 3 perfiles a probar. No obstante, la caída es un poco menos notable posiblemente por la copolimerización del N-vinilcarbazol junto al BA. La esencia que conduce a la reacción de terminación usando la técnica de múltiples disparos está relacionado con el tiempo en el que escasea monómero al final de la reacción en cada bloque. Finalmente, en un proceso de polimerización en solución es más probable que se encuentre los radicales primarios con la cadena creciente (en la fase de equilibrio generando radicales libres para mantener la cadena durmiente) en comparación a uno en emulsión. Por tal motivo, en un futuro podría detenerse la reacción a la mitad de la conversión del bloque, precipitar y volver a iniciar en un proceso de reacción nuevo para evitar la muerte de cadena.

4.6.5 CARACTERIZACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS COPOLÍMEROS DE DIBLOQUE.

La caracterización térmica del poli (N-vinilcarbazol) es útil para conocer su aporte mecánico y su estabilidad térmica. El homopolímero necesita presentar estabilidad térmica en una atmosfera de aire convencional para su utilización en dispositivos electrónicos.

La estructura de los copolímeros dibloques y tetrabloques que se presenta en el Esquema 2 producen películas flexibles. Una forma de mediar las propiedades mecánicas desde el diseño molecular es la copolimerización por bloque del BA junto con el S para desplazar la T_g del bloque más flexible como se aprecia en la Figura 4.38. No obstante, para aplicaciones en electrónica el reemplazo del estireno por metacrilato de metilo podría ser una opción más viable por sus propiedades ópticas. Si el copolímero dibloque estaba compuesto por estireno y N-vinilcarbazol se obtenía un material rígido y fotoluminiscente mientras si el diseño molecular se componía por acrilato de n-butilo de N-vinilcarbazol se obtiene un material semiahulado. En este último caso, la película obtenida es atractiva para su uso en dispositivos y pantallas flexibles, mientras para el primer caso para pantallas más rígidas, contribuyendo con sus propiedades a la rigidez y durabilidad.

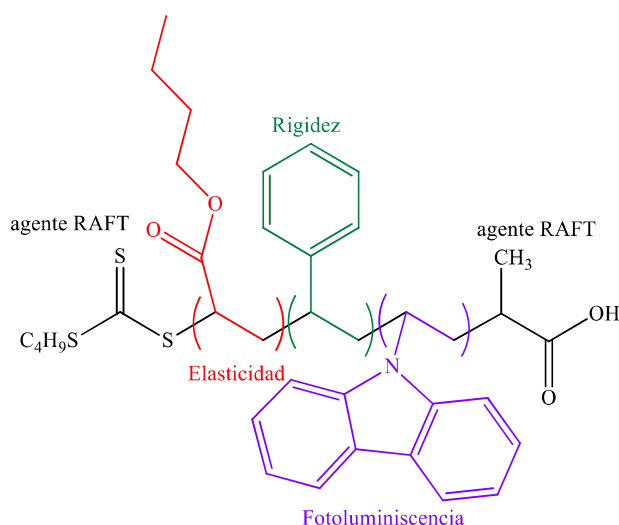


Figura 4.38. Diseños del copolímero dibloque con bloque copolimérico estireno/acrilato de n-butilo.

El termograma del poli (N-vinilcarbazol) muestra la temperatura de transición vítrea del material a 120 °C y su pico de fusión a 164 °C en atmósfera de aire, ver Figura 4.39. Esta rigidez de la cadena aporta al copolímero dibloque compuesto de acrilato de n-butilo y N-vinilcarbazol dureza y al mismo tiempo propiedades fotoluminiscentes lo vuelven atractivo para aplicaciones electrónicas. No obstante, el PVK es un polímero rígido y quebradizo por las bajas interacciones entre los grupos carbazol.

En la Figura 4.40, se aprecia en el termograma del copolímero dibloque acrilato de n-butilo/N-vinilcarbazol que nos muestra la estabilidad térmica. En esta se aprecia que a las 200 °C comienza a existir la pérdida de peso por las reacciones de descomposición del grupo carbazol que es altamente sensible a oxidarse en presencia de oxígeno a altas temperaturas. Debido a esto, no es conveniente su procesamiento a temperaturas superiores, sino que los procesos de preparación de películas usando solventes son más apropiados. Adicionalmente, estos procesos aseguran una mejor segregación de fases en escalas nanométricas en copolímeros de bloque. De acuerdo con la literatura se sabe que la reacción de descomposición de las cadenas de carbono – carbono inicia a los 400 °C como se aprecia en la Figura 4.40, en la que los desperdicios producen dióxido de carbono y otros compuestos volátiles. Con lo anterior, la rigidez por el bloque de poli (N-vinilcarbazol) se conserva hasta una temperatura de 100 °C debido a su T_g y su estabilidad térmica es superior a los 200 °C.

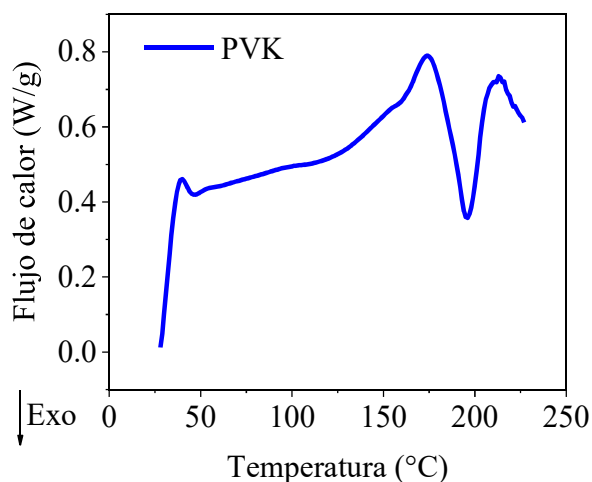


Figura 4.39. Termograma del poli (N-vinilcarbazol) obtenido por calorimetría diferencial de barrido a 20 °C/min en aire.

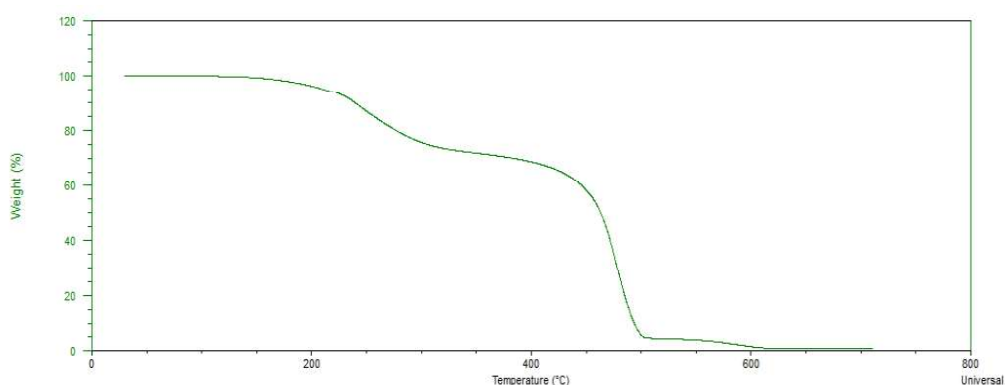


Figura 4.40. Termograma del poli (N-vinilcarbazol) obtenido por termogravimetría a 20 °C/min en aire.

4.6.6 CARACTERIZACIÓN DE ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA Y FOTOLUMINISCENCIA DE LOS COPOLÍMEROS DE DIBLOQUE.

La emisión de luz del copolímero dibloque y del homopolímero puede medirse en el ultravioleta. Si en un copolímero dibloque hay emisión de luz entonces las condiciones de síntesis y la composición del material son atractivas para su uso en aplicaciones técnicas en dispositivos de emisión de luz.

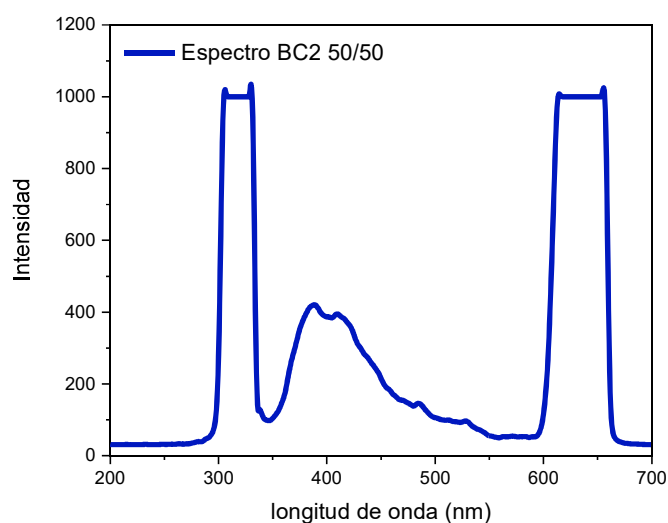


Figura 4.41. Espectro UV del copolímero dibloque de composición global 50/50 % p/p BA/VK.

En la Figura 4.41 se aprecia el espectro de UV del copolímero dibloque y la región en la que más emisión de luz hay es en las zonas de 300 nm – 350 nm, 360 nm – 450 nm y en la región de 600 nm – 650 nm en las regiones de la luz visible. Esto se puede probar colocando el material bajo una lámpara azul a 230 nm de longitud de onda en el espectro visible. Esto hace atractivo el dopaje del material para usarlo en la emisión de los tres colores primarios. Si la emisión de luz se hace en las nanofases obtenidas por el auto-ensamblaje de los dominios del bloque de poli (N-vinilcarbazol) una alta eficiencia de emisión y de resolución se puede alcanzar.

Para que el homopolímero de poli (N-vinilcarbazol) y sus copolímeros presenten emisión de luz por inducción eléctrica o por absorción de luz en el UV la estructura del grupo carbazol debe permanecer intacta después de la síntesis y el secado del material. La emisión de luz bajo una lámpara en el PVK muestra la conservación de la estructura del grupo carbazol, ver Figura 4.42.

Si la oxidación que el monómero presenta comúnmente en la polimerización se evita, un material con separación de fases se obtiene al final de la polimerización que a nivel nanoscópico es traslúcido y no opaco como en materiales con separación de fases microscópicas. En caso de que exista baja conversión del monómero el material final presenta la apariencia de una arcilla y es opaco, normalmente con un color beige hacia el final de la reacción y con la muestra sólida con partículas que brillan por los cristales sin reaccionar del monómero VK. En este caso, el copolímero dibloque presenta tonalidad amarilla por el agente RAFT y traslúcido debido a que las nanofases a una escala pequeña en la que la luz visible no tiene interacción con estas, ver Figura 4.43.



Figura 4.42. Emisión de luz del poli (N-vinilcarbazol) bajo una lámpara UV a 230 nm.



Figura 4.43. Emisión de luz del copolímero dibloque de composición global 50/50 % p/p BA/VK bajo una lámpara UV a 230 nm.

Los dispositivos fotoluminiscentes compuestos únicamente por poli (N-vinilcarbazol) muestran una alta eficiencia de emisión de luz por la alta concentración de grupos carbazol en sus cadenas como se aprecia en la Figura 4.44, del material BC2 50/50 BA/VK sintetizado. El homopolímero puro tiene la desventaja de ser muy frágil y quebradizo, por lo que comúnmente los grupos son añadidos preferentemente como moléculas discretas y no atados en un polímero. Al copolimerizar este material con el acrilato de n-butilo, la emisión de luz es muy alta como se aprecia en la imagen.

Cuando el copolímero tetrabloque BC4 50/50 BA/VK está formado por acrilato de n-butilo y N-vinilcarbazol se puede fabricar una película muy delgada como la que se aprecia en la Figura 4.44 que presenta emisión de luz bajo una composición global 50/50 % p/p BA/VK.



Figura 4.44. Copolímero tetrabloque BA/VK de composición global 50/50 % p/p (a) expuesto a luz común y (b) bajo una lámpara UV a 230 nm.

La muestra de un copolímero dibloque acrilato de n-butilo y N-vinilcarbazol se muestra abajo sin iluminación UV y bajo iluminación con una lámpara que emite luz a 230 nm. Bajo esta longitud de onda el material absorbe luz y la emite hacia el receptor como se aprecia en la imagen en azul.

Finalmente, la estructura semiflexible del copolímero acrilato de n-butilo y N-vinilcarbazol fue variado en la síntesis para obtener un mayor número de bloques y con estas condiciones sintetizar copolímeros de gradiente sin tener éxito. No se logró obtener un número de bloques superior a 4 conservando el crecimiento de cadena, lo que podría explicarse con el fenómeno de muerte de cadena que se presentaba cuando el N-vinilcarbazol se alimentaba al inicio como primer bloque y expuesto a una baja concentración de monómero al final de la síntesis de cada bloque. Para resolver este problema es necesario realizar una búsqueda más exhaustiva de agentes RAFT, solventes y nuevas condiciones de polimerización en solución.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

“La comprensión y relación de los efectos de la secuenciación y asociación macromolecular son la antesala de una revolución de materiales poliméricos”

Francisco Javier Rivera Gálvez.

Se ha encontrado una metodología de síntesis para obtener un agente RAFT para polimerizaciones de precisión, así como las condiciones para realizar la polimerización RAFT en emulsión con valores de conversión suficientemente altos para el diseño de copolímeros dibloque o multibloque usando iniciadores térmicos. La iniciación redox en polimerización RAFT podría ser una alternativa para sintetizar materiales con mayor rapidez a temperaturas inferiores. Bajo estas condiciones y con este agente RAFT utilizado no se lograron sintetizar copolímeros de más de 6 bloques. Tres tamaños de bloques fueron relacionados con sus cambios a nivel molecular y nanoestructural (en la separación de fases) para evaluar las interacciones entre dominios y los cambios en propiedades mecánicas.

La técnica de “múltiples adiciones” de monómero es una herramienta muy robusta para la síntesis de copolímeros multibloque en el que la muerte de cadena en la etapa de equilibrio de la cadena no es un paso crítico para el sistema estireno/acrilato de n-butilo. Por esto, podría aplicarse en una enorme variedad de monómeros vinílicos no funcionalizables y funcionalizables para la expansión de propiedades y usos apuntando principalmente hacia aplicaciones de alta especialidad y precisión.

La variación en el número de bloques para un peso molecular aproximadamente constante muestra que a mayor disminución de la longitud del bloque se fuerza más la interacción entre fases incrementando la miscibilidad parcial y conduciendo a la contribución sinérgica en propiedades de las fases ahuladas y rígidas en algunas propiedades. También se observó en el que si el número de bloques se incrementa en los materiales procesados desde el estado fundido no hay una disminución considerable en el tamaño de las fases sino un debilitamiento en las fuerzas de repulsión, conduciendo hacia la miscibilidad de las fases y observándose más como un

comportamiento con tendencia hacia los copolímeros estadísticos. Adicionalmente, los copolímeros con bloques copoliméricos presentan una compatibilidad facilitando alcanzar efectos sinérgicos para un menor número de bloques respecto a los copolímeros de bloque con bloques homopoliméricos, haciéndolos atractivos en su aplicación industrial.

En pruebas mecanodinámicas en el módulo de almacenamiento se observa un comportamiento similar al de mezclas poliméricas haciendo de interés a estos materiales para su uso en amplios intervalos de temperatura sin la disminución significativa de propiedades dentro de este intervalo. Este fenómeno se confirma con el módulo de almacenamiento en el que la aparición clara de dos picos que se acercan entre sí en función del incremento del número de bloques y su composición. Por lo anteriormente descrito, el diseño de la aparición de la temperatura de transición vítrea en los dominios y el grado de interacción es fácilmente ilustrada para copolímeros de bloque. Las propiedades mecánicas a la tracción también revelaron la amplia gama de propiedades, desde materiales rígidos a completamente elastoméricos en función de este mismo efecto previamente discutido.

En este trabajo se relacionaron las propiedades mecánicas de los copolímeros vinílicos compuestos de estireno y acrilato de n-butilo en copolímeros de bloque y se establecieron los límites de contribución en el módulo de Young, esfuerzo y deformación en el punto de rotura, así como la tenacidad descritos a nivel molecular y nanoscópico. La interacción sinérgica se examinó en diferentes propiedades mecánicas usando los modelos micromecánicos como límites superior e inferior establecido en leyes de las mezclas.

La metodología con una rápida iniciación redox a las condiciones de polimerización en este trabajo permite obtener una gran variedad de distribuciones de composición con los perfiles de alimentación para los copolímeros con gradiente de composición. Además, se disminuyeron los tiempos de reacción lo cual lo hace útil para ampliar la gama de monómeros a usar por la disminución de temperatura. Los efectos en los flujos de monómero durante la alimentación de monómero tienen un efecto importante en la dispersión de los dominios de los materiales procesados.

En copolímeros con gradiente de composición se estudió por primera vez el sistema de iniciación redox KPS/TMEDA cercano o bajo condiciones de avidez de monómero buscando orientar la distribución de composición de las cadenas copoliméricas para sintetizar materiales con propiedades orientadas en una dirección específica. El sistema de iniciación permite preparar materiales con cualquier distribución de composición de acuerdo con las trayectorias del flujo de alimentación y la composición global elegida manteniendo una elevada conservación de la estructura molecular, altos pesos moleculares con una baja presencia de coágulos al final de la polimerización en emulsión con variaciones significativas del flujo másico comonomérico.

La metodología de síntesis para obtener copolímeros con gradiente de composición podría ser utilizada con monómeros que puedan formar copolímeros estadísticos excepto con

aquellos en los que haya reacciones secundarias con el par redox (por ejemplo, cuaternización con aminas y grupos halógenos en los monómeros o con las cadenas formadas), que conduciría a una gran diversidad de propiedades. Estos principios y estudios de la cinética de reacción pueden ser utilizados para obtener los tiempos de alimentación y diseñar con más conveniencia los flujos másicos comonoméricos para optimizar la calidad molecular y propiedades mecánicas. Además, los efectos de los flujos durante la alimentación tienen efectos importantes en la dispersión de los dominios cuando son procesados por la distribución de composición que se puede obtener.

Diferentes variedades en las formas de la distribución de composición en peso fueron obtenidas, conduciendo a morfologías que abren el diseño a jugar con sus formas y tamaños de acuerdo con las distribuciones de composición para buscar modificar las propiedades e incrementar la compatibilidad a través de gradientes discontinuos de composición en los dominios nano/microestructurales con separación entre una fase dispersa y una continua, así como bicontinuas.

En los copolímeros con gradiente de composición los módulos de almacenamiento mostraron el desempeño del módulo a diferentes temperaturas haciendo útiles a estos materiales de gradiente desde un amplio intervalo de temperaturas hasta caídas graduales respecto a copolímeros estadísticos y mezclas de homopolímeros a las mismas composiciones. Esto es, la distribución de composición facilita variar la temperatura de uso del material para diversas aplicaciones de uso del material. La variedad en los comportamientos del módulo de pérdida muestra el efecto de las distintas distribuciones de composición en propiedades mecánicas. Los diferentes comportamientos observados en los análisis mecanodinámicos se refleja en el abanico de comportamientos de las curvas en las pruebas de tracción dadas por las distintas distribuciones de composición. Aunque la sinergia encontrada en algunos materiales en las propiedades a la tracción a una sola temperatura es de interés industrial, las propiedades observadas en el módulo de almacenamiento muestran la diversificación de aplicaciones mecánicas en un intervalo atractivo de temperaturas en las que un comportamiento tenaz es esperado.

La interacción sinérgica fue analizada a nivel molecular y microestructural para presentar una metodología base que podría usarse como plataforma para el diseño de materiales de ingeniería y de especialidad en copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición. Los copolímeros de bloque alcanzaron un mayor número de veces interacciones sinérgicas entre las fases rígidas y ahuladas para un mayor número de propiedades mecánicas mientras en términos de tenacidad las interacciones sinérgicas se alcanzaron en casi todos los copolímeros con gradiente de composición. No obstante, por el uso de agentes de transferencia de cadena en copolímeros de bloque y por la complejidad de control técnico en copolímeros con gradiente de composición, los hace materiales de ingeniería muy costosos de aplicar en la vida real para aplicaciones mecánicas. Por otro lado, la polimerización RAFT usada en este trabajo si es de utilidad en otras aplicaciones más avanzadas en aplicaciones de liberación de fármacos, regeneración de tejidos, cosmética, de

almacenamiento de energía, entre otras. El análisis jerárquico estructural es un catálogo de efectos muy útil como estrategia de diseño y análisis de propiedades para discernir las contribuciones de los efectos a nivel atómico, molecular, nano/microscópico y macroscópico en diversas propiedades de polímeros, con posibilidades de expandirse por debajo del nivel atómico y de considerar efectos en niveles macroscópicos poco explorados por los diseñadores de materiales.

En propiedades eléctricas se logró la homopolimerización del monómero N-vinilcarbazol con el agente RAFT aquí propuesto por primera vez hasta donde se conoce. La conservación de la estructura del grupo carbazol en el homopolímero a estas condiciones de síntesis permite su interacción con la absorción y emisión de luz para su aplicación en propiedades fotoluminiscentes. Adicionalmente copolímeros dibloques y tetrabloques fueron obtenidos al incorporar bloques de acrilato de n-butilo con bloques de N-vinilcarbazol que frecuentemente es rígido y quebradizo aportando flexibilidad a las cadenas.

Los copolímeros de bloques obtenidos por la estrategia antes mencionada produjeron películas flexibles para que podrían ser potencialmente utilizadas en dispositivos electrónicos flexibles o con movilidad ya que conservan las propiedades fotoluminiscentes (que se logra sólo si se mantiene la semiconductividad de los dominios formados por el poli (N-vinilcarbazol)) por la aparente segregación de fases. La elevada estabilidad térmica en los copolímeros fotoluminiscentes expande su uso en muchos dispositivos electrónicos que suelen operar por debajo de las temperaturas de degradación. Finalmente, el amplio espectro en donde hay absorción y emisión de luz los vuelve atractivo para el dopaje para generar los colores primarios en pantallas.

No se alcanzaron las condiciones necesarias para la síntesis de copolímeros con gradiente de composición mediante polimerización RAFT o empleando la alimentación con gradiente de composición comonomérica. Sin embargo, la polimerización de monómero hasta una conversión del 50 % o inferior es una estrategia posible para evitar la muerte de cadenas en la reacción de equilibrio que mantiene la cadena durmiente. De este modo, más trabajo sobre la etapa de síntesis es requerido para el manejo apropiado del monómero de N-vinilcarbazol en una polimerización RAFT en solución.

Las interacciones sinérgicas son resultado de la aplicación direccionada y más eficiente de cada elemento para maximizar su contribución con el menor gasto energético durante su preparación y uso buscando crear nuevas alternativas.

CAPÍTULO 6. TRABAJO A FUTURO.

“La prudencia como guía en el diseño de materiales poliméricos”
Francisco Javier Rivera Gálvez.

Los objetivos que podrían surgir a partir de este trabajo se puede basar en el diseño de histogramas a la medida a través de metodologías de síntesis alternas que permita inferir mediante modelos matemáticos la contribución de propiedades por una distribución de composición específica. No obstante, el sistema estireno/acrilato de n-butilo a una composición 60/40 % p/p es muy conveniente para uso en propiedades porque maximiza el aporte en propiedades. Buscando optimizar propiedades usando un único sistema de monómeros, la ampliación de diferentes sistemas de comonómeros que formen copolímeros estadísticos y con distintas temperaturas de transición vítreas pueden ser probadas. A propuesta de este autor, las condiciones fueron usadas a una composición global más atractiva (60/40 % p/p S/BA) en dos trabajos independientes de tesis de licenciatura en las que se incrementaron las propiedades sinérgicas respecto a sus copolímeros de referencia, sintetizándose a temperaturas más bajas (20 °C y 30 °C) para los mismos tiempos de reacción^{184,185}. Adicionalmente, la variación en las pendientes de los copolímeros (efecto que surgió como enfoque de estudio en este trabajo) y la construcción de las distribuciones de composición graficadas individualmente a diferentes valores de conversiones mostró como se iban formando las distribuciones de composición en diferentes tiempos de reacción conduciendo a su publicación científica del trabajo por el incremento en las variables de orientación en propiedades de copolímeros con gradiente de composición³⁸.

Otro trabajo a futuro se basaría en el estudio de la miscibilidad y los efectos de desplazamiento de la temperatura de transición vítrea o de propiedades con base en las fracciones de cadenas adyacentes a los picos más importantes en las distribuciones de composición. Un análisis termodinámico y reológico también permitiría inferir el tipo de morfología y la intensidad cuantitativa de repulsión o atracción entre los dominios ahulados.

A modo comparativo, sería útil aplicar una metodología que permita diseñar histogramas de distribución de composición a la medida para diferentes sistemas monoméricos para estudiar simultáneamente el efecto de las unidades de repetición con una misma distribución de composición y así analizar la capacidad de este principio de gradiente de mediar y compatibilizar distintos sistemas monoméricos. Conociendo que las cadenas analizadas en las distribuciones de composición son esencialmente copolímeros estadísticos, técnicas de copolímeros de composición forzada podrían aplicarse para obtener copolímeros estadísticos de una sola composición a condiciones de avidez para después ser mezcladas con otras composiciones distintas para analizar sus efectos en histogramas diseñados a la medida.

En copolímeros con propiedades fotoluminiscentes es necesario regresar al estudio de las condiciones de síntesis para alcanzar por lo menos 6 bloques para obtener suficientes variaciones en copolímeros multibloque y copolímeros de gradiente y su aplicación en dispositivos electrónicos con diversidad en comportamientos mecánicos y fotoluminiscentes. Se requiere una caracterización eléctrica, lumínica, mecánica y termo-oxo-degradativa más exhaustiva. Las estrategias de dopaje son de interés si se busca llevar a su utilización en la electrónica real.

Por último, la metodología en la síntesis de copolímeros de bloque y copolímeros con gradiente de composición podrían utilizarse con monómeros que permitan obtener propiedades distintas que sean comercialmente atractivas en la industria moderna. Sin embargo, cada cambio en los reactantes usados requiere estudios especializados incluso para las mismas propiedades mecánicas o fotoluminiscentes analizados aquí partiendo siempre desde las propiedades intrínsecas de los monómeros y su comportamiento como homopolímeros. La fenomenología que se presenta en este trabajo puede presentar diferencias radicales en otros monómeros a las condiciones de reacción y comportamiento durante la formación de polímeros de precisión o polímeros para aplicaciones de ingeniería.

CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. I.Hamerton MSBJHDJW. Prediction of the char formation of polybenzoxazines: The effect of heterogeneities in the crosslinked network to the prediction accuracy in quantitative structure-properties relationship (QSPR) model. *React Funct Polym.* 2017.
2. Van Krevelen DW, Nijenhuis K te. *Properties of Polymers : Their Correlation with Chemical Structure ; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Fourth Edi. Amsterdam: Elsevier; 2009.
3. Bicerano J. *Prediction of Polymer Properties*. Third Edit. Michigan: Marcel Dekker; 2002.
4. LI Xinhua YQ and ZL. An improved molecular connectivity index. *Sci CHINA (Series B)*. 2000;43(3):288-294.
5. Holder AJ, Ye L, Eick JD, Chappelow CC. A Quantum-Mechanical QSAR Model to Predict the Refractive Index of Polymer Matrices. *QSAR Comb Sci.* 2006;25(10):905-911. doi:10.1002/qsar.200510203
6. Frederick Ignatz-Hoover #, Ruslan Petrukhin §, Mati Karelson ‡ and, Alan R. Katritzky* §. QSRR Correlation of Free-Radical Polymerization Chain-Transfer Constants for Styrene. 2001. doi:10.1021/CI0000528
7. N. DTAUWS. Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses. *Macromolecules*. 1986;19(1):139-154.
8. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch and HLF. Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks 4. Volume Resistivity Behavior of Polyurethane- Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks. *Macromolecules*. 1977;10(6):1191-1193. doi:10.1021/ma60060a005
9. TAKAYANAGI, M. Viscoelastic behavior of polymer blends and its comparison

- with model experiments. *Mem Fac Eng Kyushu Univ.* 1963;23(1):????
<https://ci.nii.ac.jp/naid/40018691452/>. Accessed April 11, 2018.
10. Buxton GA, Balazs AC. Predicting the Mechanical and Electrical Properties of Nanocomposites Formed from Polymer Blends and Nanorods. *Mol Simul.* 2004;30(4):249-257. doi:10.1080/08927020310001659142
 11. Baeurle SA, Usami T, Gusev AA. A new multiscale modeling approach for the prediction of mechanical properties of polymer-based nanomaterials. *Polymer (Guildf).* 2006;47(26):8604-8617. doi:10.1016/J.POLYMER.2006.10.017
 12. Fayt R, Jérôme R, Teyssié P. Molecular design of multicomponent polymer systems. XIV. Control of the mechanical properties of polyethylene–polystyrene blends by block copolymers. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 1989;27(4):775-793. doi:10.1002/polb.1989.090270405
 13. Wang H, Chen L, Feng Y, Chen H. Exploiting Core–Shell Synergy for Nanosynthesis and Mechanistic Investigation. *Acc Chem Res.* 2013;46(7):1636-1646. doi:10.1021/ar400020j
 14. Kambour RP. Flammability resistance synergism in BPA polycarbonate–silicone block polymers. *J Appl Polym Sci.* 1981;26(3):861-877. doi:10.1002/app.1981.070260311
 15. Picchioni F, Aglietto M, Passaglia E, Ciardelli F. Blends of syndiotactic polystyrene with SEBS triblock copolymers. *Polymer (Guildf).* 2002;43(11):3323-3329. doi:10.1016/S0032-3861(02)00103-9
 16. Massimo Lazzari, Guojun Liu SL. *Block Copolymers in Nanoscience*. First Edit. Darmstadt: Wiley – VCH; 2006.
 17. Arnez-Prado AH, González-Ortiz LJ, Aranda-García FJ, Jasso-Gastinel CF. The variation of comonomers feeding profile to design the distribution of chains composition for the optimization of the mechanical properties in copolymer systems. *e-Polymers.* 2012;12(1):814-828. doi:10.1515/epoly.2012.12.1.814
 18. Jasso-Gastinel CF, Kenny JM. *Modification of Polymer Properties*. First Edit. Oxford: Elsevier; 2017.
 19. Núñez-Pérez FA, González-Ortiz LJ, López-Dellamary Toral FA, Jasso-Gastinel CF. Enhancement of Mechanical Properties of Emulsion Copolymers by Gradual Variation in Feed Composition. I: Effect of Particle Size in the Butyl Acrylate-Styrene System. *Int J Polym Anal Charact.* 2012;17(6):417-427. doi:10.1080/1023666X.2012.668656
 20. Guo Y, Zhang J, Xie P, Gao X, Luo Y. Tailor-made compositional gradient copolymer by a many-shot RAFT emulsion polymerization method. *Polym Chem.* 2014;5(10):3363-3371. doi:10.1039/c4py00003j
 21. Jasso-Gastinel C, Arnez-Prado A, Aranda-García F, et al. Tailoring Copolymer Properties by Gradual Changes in the Distribution of the Chains Composition Using Semicontinuous Emulsion Polymerization. *Polymers (Basel).* 2017;9(3):72-83.

doi:10.3390/polym9020072

22. Rivera Gálvez FJ. Síntesis y caracterización de terpolímeros sintetizados en emulsión con gradiente de alimentación. 2016.
23. Jasso-Gastinel C, Arnez-Prado A, Aranda-García F, et al. Tailoring Copolymer Properties by Gradual Changes in the Distribution of the Chains Composition Using Semicontinuous Emulsion Polymerization. *Polymers (Basel)*. 2017;9(3):72. doi:10.3390/polym9020072
24. Luo F, Wang J, Bai H, et al. Synergistic toughening of polypropylene random copolymer at low temperature: β -Modification and annealing. *Mater Sci Eng A*. 2011;528(22):7052-7059. doi:10.1016/j.msea.2011.05.030
25. Zhang Y-Q, Fan Z-Q, Feng L-X. Influences of copolymerization conditions on the structure and properties of isotactic polypropylene/ethylene-propylene random copolymer in situ blends. *J Appl Polym Sci*. 2002;84(2):445-453. doi:10.1002/app.10415
26. Hara M, Sauer JA. Synergism in Mechanical Properties of Polymer/Polymer Blends. *J Macromol Sci Part C Polym Rev*. 1998;38(2):327-362. doi:10.1080/15583729808544529
27. Ramiro J, Eguiazábal JI, Nazábal J. Synergistic mechanical behaviour and improved processability of poly(ether imide) by blending with poly(trimethylene terephthalate). *Polym Adv Technol*. 2003;14(2):129-136. doi:10.1002/pat.340
28. Ishida H, Lee Y-H. Synergism observed in polybenzoxazine and poly(ϵ -caprolactone) blends by dynamic mechanical and thermogravimetric analysis. *Polymer (Guildf)*. 2001;42(16):6971-6979. doi:10.1016/S0032-3861(01)00051-9
29. Meijer HEH, Govaert LE. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. *Prog Polym Sci*. 2005;30(8-9):915-938. doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2005.06.009
30. Luzinov I, Xi K, Pagnouille C, Huynh-Ba G, Jérôme R. Composition effect on the core-shell morphology and mechanical properties of ternary polystyrene/styrene-butadiene rubber/polyethylene blends. *Polymer (Guildf)*. 1999;40(10):2511-2520. doi:10.1016/S0032-3861(98)00468-6
31. Pérez-Carrillo LA, Puca M, Rabelero M, et al. Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly(butyl acrylate) core/shell polymers. *Polymer (Guildf)*. 2007;48(5):1212-1218. doi:10.1016/J.POLYMER.2007.01.001
32. Odian G. *Principles of Polymerization*. 4th Editio. New Jersey: John Wiley & Sons; 2004.
33. Ledezma R, Esther Treviño M, Elizalde LE, et al. Semicontinuous heterophase polymerization under monomer starved conditions to prepare nanoparticles with narrow size distribution. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2007;45(8):1463-1473. doi:10.1002/pola.21916

34. Bates FS. Polymer-polymer phase behavior. *Science*. 1991;251(4996):898-905. doi:10.1126/science.251.4996.898
35. Gardiner J, Martinez-Botella I, Tsanaktsidis J, Moad G. Dithiocarbamate RAFT agents with broad applicability – the 3,5-dimethyl-1H-pyrazole-1-carbodithioates. *Polym Chem*. 2016;7(2):481-492. doi:10.1039/C5PY01382H
36. Spontak RJ, Smith SD. Perfectly-alternating linear (AB)_n multiblock copolymers: Effect of molecular design on morphology and properties. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2001;39(9):947-955. doi:10.1002/polb.1070
37. Su W-F. Chain Copolymerization. In: Springer, Berlin, Heidelberg; 2013:233-265. doi:10.1007/978-3-642-38730-2_10
38. Sandoval-Diaz JM, Rivera-Galvez FJ, Fernandez-Garcia M, Jasso-Gastinel CF. Redox initiation in semicontinuous polymerization to search for specific mechanical properties of copolymers. *E-Polymers*. 2020;20(1):613-623. doi:10.1515/epoly-2020-0065
39. Norman D. *The Design of Everyday Things: Revised and Expanded Edition*. Basic books; 2013.
40. Muthukumar M, Ober CK, Thomas EL. Competing Interactions and Levels of Ordering in Self-Organizing Polymeric Materials. *Science* (80-). 1997;277(5330):1225-1232. doi:10.1126/science.277.5330.1225
41. Bédoui F, Diani J, Régnier G, Seiler W. Micromechanical modeling of isotropic elastic behavior of semicrystalline polymers. *Acta Mater*. 2006;54(6):1513-1523. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2005.11.028
42. Lutz J-F, Lehn J-M, Meijer EW, Matyjaszewski K. From precision polymers to complex materials and systems. *Nat Rev Mater*. 2016;1(5):16024. doi:10.1038/natrevmats.2016.24
43. Kricheldorf H. *Polycondensation. History and New Results*. First Edit. New York: Springer; 2014.
44. Su W-F. Chapter 11 Ring-Opening Polymerization. In: *Principles of Polymer Design and Synthesis*. First Edit. Taiwan: Springer; 2013:314.
45. Sui A, Shi X, Tian H, Geng Y, Wang F. Suzuki–Miyaura catalyst-transfer polycondensation with Pd(IPr)(OAc)₂ as the catalyst for the controlled synthesis of polyfluorenes and polythiophenes. *Polym Chem*. 2014;5(24):7072-7080. doi:10.1039/C4PY00917G
46. Ciferri A, ed. *Supramolecular Polymers, Second Edition*. CRC Press; 2005. doi:10.1201/9781420027921
47. Billmeyer FW. *TextBook of Polymer Science*. (Edition T, ed.). New York: John Wiley & Sons; 1984.
48. Davis KM and TP. *Handbook of Radical Polymerization*. (Matyjaszewski K, Davis TP, eds.). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2002.

doi:10.1002/0471220450

49. Andrzejewska E. Calorimetric study of photopolymerisation of divinyl monomers. *Macromol Symp.* 2001;171(1):243-252. doi:10.1002/1521-3900(200106)171:1<243::AID-MASY243>3.0.CO;2-1
50. Andrzejewska E, Bogacki MB. Monomolecular and bimolecular termination in the polymerization of di(meth)acrylates. *Macromol Chem Phys.* 1997;198(5):1649-1664. doi:10.1002/macp.1997.021980525
51. Chemistry IU of P and A. *Gold Book.*; 2014.
52. Ribelli TG, Lorandi F, Fantin M, Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization: Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems. *Macromol Rapid Commun.* 2019;40(1):1800616. doi:10.1002/marc.201800616
53. Krys P, Matyjaszewski K. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization. *Eur Polym J.* 2017;89:482-523. doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2017.02.034
54. Rivera Gálvez FJ. *Macromoléculas.*
55. Perrier S. *50th Anniversary Perspective : RAFT Polymerization—A User Guide.* *Macromolecules.* 2017;50(19):7433-7447. doi:10.1021/acs.macromol.7b00767
56. Maximiano P, Mendonça P V., Costa JRC, et al. Ambient Temperature Transition-Metal-Free Dissociative Electron Transfer Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization (DET-RAFT) of Methacrylates, Acrylates, and Styrene. *Macromolecules.* 2016;49(5):1597-1604. doi:10.1021/acs.macromol.5b02647
57. Zhang Z, Wang W, Xia H, Zhu J, Zhang W, Zhu X. Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization (SET–LRP) of Methyl Methacrylate (MMA) with a Typical RAFT Agent as an Initiator. *Macromolecules.* 2009;42(19):7360-7366. doi:10.1021/ma901064h
58. Wang Y, Fantin M, Park S, Gottlieb E, Fu L, Matyjaszewski K. Electrochemically Mediated Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Polymerization. *Macromolecules.* 2017;50(20):7872-7879. doi:10.1021/acs.macromol.7b02005
59. Soeriyadi AH, Boyer C, Nyström F, Zetterlund PB, Whittaker MR. High-Order Multiblock Copolymers via Iterative Cu(0)-Mediated Radical Polymerizations (SET-LRP): Toward Biological Precision. *J Am Chem Soc.* 2011;133(29):11128-11131. doi:10.1021/ja205080u
60. Vorobii M, Pop-Georgievski O, de los Santos Pereira A, et al. Grafting of functional methacrylate polymer brushes by photoinduced SET-LRP. *Polym Chem.* 2016;7(45):6934-6945. doi:10.1039/C6PY01730D
61. Aksakal R, Resmini M, Becer CR. Pentablock star shaped polymers in less than 90 minutes via aqueous SET-LRP. *Polym Chem.* 2016;7(1):171-175. doi:10.1039/C5PY01623A
62. Wang L, Li Z, Huang P, Ding W. Synthesis of an Acrylamide Copolymer

- Containing Nano-SiO₂ by Ex Situ Cu(0)-Mediated SET-LRP. *Int J Polym Sci.* 2019;2019:1-7. doi:10.1155/2019/7379368
63. Konkolewicz D, Wang Y, Zhong M, et al. Reversible-Deactivation Radical Polymerization in the Presence of Metallic Copper. A Critical Assessment of the SARA ATRP and SET-LRP Mechanisms. *Macromolecules.* 2013;46(22):8749-8772. doi:10.1021/ma401243k
64. Krzysztof Matyjaszewski *, Nicolay V. Tsarevsky, Wade A. Braunecker, et al. Role of Cu0 in Controlled/"Living" Radical Polymerization. 2007. doi:10.1021/MA0717800
65. Truong NP, Dussert M V., Whittaker MR, Quinn JF, Davis TP. Rapid synthesis of ultrahigh molecular weight and low polydispersity polystyrene diblock copolymers by RAFT-mediated emulsion polymerization. *Polym Chem.* 2015;6(20):3865-3874. doi:10.1039/C5PY00166H
66. Rzaev J, Penelle J. HP-RAFT: A Free-Radical Polymerization Technique for Obtaining Living Polymers of Ultrahigh Molecular Weights. *Angew Chemie Int Ed.* 2004;43(13):1691-1694. doi:10.1002/anie.200353025
67. Wade A. Braunecker KM. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog Polym Sci.* 2008;Vol. 33(Issue 1):94-146.
68. Moad G, Rizzardo E, Thang SH. Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update. *Aust J Chem.* 2009;62(11):1402. doi:10.1071/CH09311
69. Moad G, Rizzardo E, Thang SH. Living Radical Polymerization by the RAFT Process ? A Third Update. *Aust J Chem.* 2012;65(8):985. doi:10.1071/CH12295
70. Keddie DJ, Moad G, Rizzardo E, Thang SH. RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules.* 2012;45(13):5321-5342. doi:10.1021/ma300410v
71. Moad G, Solomon DH (David H, Moad G. *The Chemistry of Radical Polymerization.* Elsevier; 2006.
72. Barner-Kowollik C. *Handbook of RAFT Polymerization.*
73. Matyjaszewski K, ed. *Controlled/Living Radical Polymerization.* Washington, DC: ACS SYMPOSIUM SERIES 768; 2000.
74. Matyjaszewski K, ed. *Advances in Controlled/ Living Radical Polymerization.* Washington, DC: ACS Symposium Series; American Chemical Society; 2003.
75. Massimo Benaglia #,*, Ezio Rizzardo ‡, Angelo Alberti # and, Guerra# M. Searching for More Effective Agents and Conditions for the RAFT Polymerization of MMA: Influence of Dithioester Substituents, Solvent, and Temperature. 2005. doi:10.1021/MA0480650
76. Roshan T. A. Mayadunne *, Ezio Rizzardo *, John Chiefari, et al. Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps. 2000. doi:10.1021/MA991451A

77. Roshan T. A. Mayadunne *, Ezio Rizzardo *, John Chiefari, Yen Kwong Chong, Graeme Moad and, Thang SH. Living Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents. 1999. doi:10.1021/MA9906837
78. Benaglia M, Chiefari J, Chong YK, Moad G, Rizzardo E, Thang SH. Universal (Switchable) RAFT Agents. *J Am Chem Soc.* 2009;131(20):6914-6915. doi:10.1021/ja901955n
79. Ferdinand Rodríguez, Claude Cohen, Christopher K. Ober LAA. *Principles of Polymer Systems*. Sixth Edit. New York; 2015.
80. Peter A. Lovell MSE-A. *Emulsion Polimerization and Emulsion Polymers*. First Edit. New York: John Wiley & Sons; 1997.
81. Thickett SC, Gilbert RG. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer (Guildf)*. 2007;48(24):6965-6991. doi:10.1016/j.polymer.2007.09.031
82. Esumi K. *Polymer Interfaces and Emulsions*. First Edit. New York: Marcel Dekker; 1999.
83. Herk MA Van. *Chemistry and Technology of Emulsion Polimerization*. First Edit. Oxford: Blackwell Publishing; 2005.
84. GÁLVEZ FJR. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN COPOLIMÉRICA DEL NÚCLEO EN MATERIALES TIPO NUCLEO-CORAZA MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN. COMPONENTES: ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO/ACRILATO DE BUTILO O ESTIRENO-METACRILATO DE METILO/ACRILATO DE BUTILO. 2014.
85. Fitch RM, Shih L. Emulsion polymerization: Kinetics of radical capture by the particles. In: *Interface Chemistry*. Darmstadt: Steinkopff; 1975:1-11. doi:10.1007/BFb0117110
86. Dunn, A. S. & P. *Emulsion Polymerization*. Piirma; 1982.
87. Grancio MR, Williams DJ. The morphology of the monomer–polymer particle in styrene emulsion polymerization. *J Polym Sci Part A-1 Polym Chem*. 1970;8(9):2617-2629. doi:10.1002/pol.1970.150080927
88. Napper DH. Particle morphology in emulsion polymerization. *J Polym Sci Part A-1 Polym Chem*. 1971;9(7):2089-2091. doi:10.1002/pol.1971.150090726
89. Gardon JL. Evidence for and against concentration gradients in polymerizing latex particles. *J Polym Sci Polym Chem Ed*. 1973;11(1):241-251. doi:10.1002/pol.1973.170110120
90. Keusch P, Williams DJ. Equilibrium encapsulation of polystyrene latex particles. *J Polym Sci Polym Chem Ed*. 1973;11(1):143-162. doi:10.1002/pol.1973.170110112
91. Williams DJ, Grancio MR. The application of continuously uniform latices to kinetic studies of “ideal” emulsion polymerization. *J Polym Sci Part C Polym Symp*.

- 2007;27(1):139-148. doi:10.1002/polc.5070270111
92. Williams DJ. Latex particle morphology during polymerization and at saturation equilibrium. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 1974;12(9):2123-2132. doi:10.1002/pol.1974.170120930
93. Williams DJ. Particle morphology in emulsion polymerization. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 1973;11(1):301-303. doi:10.1002/pol.1973.170110126
94. Uzulina I, Kanagasabapathy S, Claverie J. Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization in emulsion. *Macromol Symp.* 2000;150(1):33-38. doi:10.1002/1521-3900(200002)150:1<33::AID-MASY33>3.0.CO;2-C
95. Charmot D, Corpart P, Adam H, Zard SZ, Biadatti T, Bouhadir G. Controlled radical polymerization in dispersed media. *Macromol Symp.* 2000;150(1):23-32. doi:10.1002/1521-3900(200002)150:1<23::AID-MASY23>3.0.CO;2-E
96. Christopher J. Ferguson †, Robert J. Hughes †, Binh T. T. Pham †, et al. Effective ab Initio Emulsion Polymerization under RAFT Control. 2002. doi:10.1021/MA025626J
97. Prescott SW, Ballard MJ, Rizzardo E, Gilbert RG. RAFT in Emulsion Polymerization: What Makes it Different? *Aust J Chem.* 2002;55(7):415. doi:10.1071/CH02073
98. Cunningham MF. Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems. *Prog Polym Sci.* 2002;27(6):1039-1067. doi:10.1016/S0079-6700(02)00008-4
99. Rieger J, Osterwinter G, Bui C, Stoffelbach F, Charleux B. Surfactant-Free Controlled/Living Radical Emulsion (Co)polymerization of *n*-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate via RAFT Using Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-Based Trithiocarbonate Chain Transfer Agents. *Macromolecules.* 2009;42(15):5518-5525. doi:10.1021/ma9008803
100. Stoffelbach F, Tibiletti L, Rieger J, Charleux B. Surfactant-Free, Controlled/Living Radical Emulsion Polymerization in Batch Conditions Using a Low Molar Mass, Surface-Active Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Agent. *Macromolecules.* 2008;41(21):7850-7856. doi:10.1021/ma800965r
101. Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate/N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine - Feng - 1988 - Die Makromolekulare Chemie - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/macp.1988.021890108>. Accessed January 31, 2020.
102. Guerrero-Sanchez C, O'Brien L, Brackley C, Keddie DJ, Saubern S, Chiefari J. Quasi-block copolymer libraries on demand via sequential RAFT polymerization in an automated parallel synthesizer. *Polym Chem.* 2013;4(6):1857. doi:10.1039/c3py21135e
103. Weiss E, Daoulas KC, Müller M, Shenhar R. Quasi-Block Copolymers: Design,

- Synthesis, and Evidence for Their Formation in Solution and in the Melt. *Macromolecules*. 2011;44(24):9773-9781. doi:10.1021/ma201395h
104. Zhang J, Farias-Mancilla B, Destarac M, et al. Asymmetric Copolymers: Synthesis, Properties, and Applications of Gradient and Other Partially Segregated Copolymers. *Macromol Rapid Commun*. 2018;39(19):1800357. doi:10.1002/marc.201800357
105. Matsen MW, Bates FS. Conformationally asymmetric block copolymers. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 1997;35(6):945-952. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19970430)35:6<945::AID-POLB9>3.0.CO;2-G
106. Jian Xu, Zhishen Ge, Zhiyuan Zhu, Shizhong Luo, Hewen Liu and, Liu* S. Synthesis and Micellization Properties of Double Hydrophilic A2BA2 and A4BA4 Non-Linear Block Copolymers. 2006. doi:10.1021/MA061934W
107. Tritschler U, Pearce S, Gwyther J, Whittell GR, Manners I. *50th Anniversary Perspective* : Functional Nanoparticles from the Solution Self-Assembly of Block Copolymers. *Macromolecules*. 2017;50(9):3439-3463. doi:10.1021/acs.macromol.6b02767
108. Sardelis K, Michels HJ, Allen G, F.R.S. Graded block and randomized copolymers of butadiene-styrene. *Polymer (Guildf)*. 1984;25(7):1011-1019. doi:10.1016/0032-3861(84)90089-2
109. Krstina JG, Ezio MRACLW. Narrow Polydispersity Block Copolymers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Macromonomers. *Macromolecules*. 1995;28(15):5381-5385.
110. Manners I. Polymers and the periodic table: recent developments in inorganic polymer science. *Angew Chemie Int Ed English*. 1996;35(15):1602-1621.
111. Demtröder W. *Molecular Physics : Theoretical Principles and Experimental Methods*. Wiley-VCH; 2005.
112. Hawking S. *Brief Answers to the Big Questions*. First Edit. (Ben Whishaw, Garrick Hagon and LH, ed.). Hodder & Stoughton; 2018.
113. Michael Rubinstein RHC. *Physic Polymer*. First Edit. Great Britain and Northern Ireland: Oxford; 2003.
114. Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*. 1990;347(6293):539-541. doi:10.1038/347539a0
115. Greenham NC, Moratti SC, Bradley DDC, Friend RH, Holmes AB. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature*. 1993;365(6447):628-630. doi:10.1038/365628a0
116. Banerjee S, Malliakas CD, Jang JI, Ketterson JB, Kanatzidis MG. $^{1/\infty}[\text{ZrPSe}_6]^-$: A Soluble Photoluminescent Inorganic Polymer and Strong Second Harmonic Generation Response of Its Alkali Salts. *J Am Chem Soc*. 2008;130(37):12270-12272. doi:10.1021/ja804166m
117. Lee J, Cho H-J, Cho NS, et al. Enhanced efficiency of polyfluorene derivatives:

- Organic–inorganic hybrid polymer light-emitting diodes. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2006;44(9):2943-2954. doi:10.1002/pola.21413
118. Gustafsson G, Cao Y, Treacy GM, Klavetter F, Colaneri N, Heeger AJ. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*. 1992;357(6378):477-479. doi:10.1038/357477a0
119. Han T-H, Lee Y, Choi M-R, et al. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nat Photonics*. 2012;6(2):105-110. doi:10.1038/nphoton.2011.318
120. Lee J, Han T-H, Park M-H, et al. Synergetic electrode architecture for efficient graphene-based flexible organic light-emitting diodes. *Nat Commun*. 2016;7(1):11791. doi:10.1038/ncomms11791
121. Pereira P, Fernandes L, Gaspar H, Bernardo G. Melt processed polyethylene/fullerene nanocomposites with highly improved thermo-oxidative stability. *Polym Test*. 2015;45:124-131. doi:10.1016/J.POLYMERTESTING.2015.06.002
122. Allcock HR, Lampe FW, Mark JE. *Contemporary Polymer Chemistry*. Pearson/Prentice Hall; 2003.
123. Peacock AJ. *Handbook of Polyethylene : Structures, Properties, and Applications*. Marcel Dekker; 2000.
https://books.google.com.mx/books/about/Handbook_of_Polyethylene.html?id=OPuWyxwJwJwC&redir_esc=y. Accessed May 25, 2018.
124. Shang J, Chai M, Zhu Y. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂ as photocatalyst. *J Solid State Chem*. 2003;174(1):104-110. doi:10.1016/S0022-4596(03)00183-X
125. Penwell RC, Ganguly BN, Smith TW. Poly(N-vinylcarbazole): A selective review of its polymerization, structure, properties, and electrical characteristics. *J Polym Sci Macromol Rev*. 1978;13(1):63-160. doi:10.1002/pol.1978.230130102
126. Kido J, Hongawa K, Okuyama K, Nagai K. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N -vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes. *Appl Phys Lett*. 1994;64(7):815-817. doi:10.1063/1.111023
127. Grazulevicius JV, Strohriegel P, Pielichowski J, Pielichowski K. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Prog Polym Sci*. 2003;28(9):1297-1353. doi:10.1016/S0079-6700(03)00036-4
128. Yoon S-J, Chun H, Lee M-S, Kim N. Preparation of poly(N-vinylcarbazole) (PVK) nanoparticles by emulsion polymerization and PVK hollow particles. *Synth Met*. 2009;159(5-6):518-522. doi:10.1016/J.SYNTHMET.2008.11.011
129. Dubois JE, Desbene-Monvernay A, Lacaze PC. Polaromicrotribometric (PMT) and IR, ESCA, EPR spectroscopic study of colored radical films formed by the electrochemical oxidation of carbazoles: Part II. N-vinylcarbazole. *J Electroanal*

- Chem Interfacial Electrochem.* 1982;132:177-190. doi:10.1016/0022-0728(82)85016-X
130. Luo Y, Guo J, Wang C, Chu D. Quaternized poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-vinylbenzyl chloride) membrane for alkaline fuel cells. *J Power Sources.* 2010;195(12):3765-3771. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2009.12.106
 131. JEAN PIERRE MONTHÉARD CJ& MC. Vinylbenzylchloride (Chloromethylstyrene), Polymers, and Copolymers. Recent Reactions and Applications. *J Macromol Sci Part C Polym Rev.* 1999;39(Issue 1):135-174. doi:10.1081/MC-100101418
 132. Tan H, Lin Y, Zheng J, et al. Particle-size dependent melt viscosity behavior and the properties of three-arm star polystyrene-Fe₃O₄ composites. *Soft Matter.* 2015;11(20):3986-3993. doi:10.1039/C5SM00244C
 133. Taddese T, Carbone P, Cheung DL. Thermodynamics of linear and star polymers at fluid interfaces. *Soft Matter.* 2015;11(1):81-93. doi:10.1039/C4SM02102A
 134. Wong EHH, Khin MM, Ravikumar V, Si Z, Rice SA, Chan-Park MB. Modulating Antimicrobial Activity and Mammalian Cell Biocompatibility with Glucosamine-Functionalized Star Polymers. *Biomacromolecules.* 2016;17(3):1170-1178. doi:10.1021/acs.biomac.5b01766
 135. Kottisch V, Gentekos DT, Fors BP. “Shaping” the Future of Molecular Weight Distributions in Anionic Polymerization. *ACS Macro Lett.* 2016;5(7):796-800. doi:10.1021/acsmacrolett.6b00392
 136. Nichetti D, Manas-Zloczower I. Influence of molecular parameters on material processability in extrusion processes. *Polym Eng Sci.* 1999;39(5):887-895. doi:10.1002/pen.11478
 137. Hassell DG, Embery J, McLeish TCB, Mackley MR. An experimental evaluation of the formation of an instability in monodisperse and polydisperse polystyrenes. *J Nonnewton Fluid Mech.* 2009;157(1-2):1-14. doi:10.1016/J.JNNFM.2008.08.010
 138. Hu W. Structure–Property Relationships. In: *Polymer Physics.* Vienna: Springer Vienna; 2013:13-32. doi:10.1007/978-3-7091-0670-9_2
 139. Strobl GR. The Constitution and Architecture of Chains. In: *The Physics of Polymers.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1997:1-11. doi:10.1007/978-3-662-03488-0_1
 140. Oshovsky GV, Reinhoudt DN, Verboom W. Supramolecular Chemistry in Water. *Angew Chemie Int Ed.* 2007;46(14):2366-2393. doi:10.1002/anie.200602815
 141. Lynd, N. A., Meuler, A. J., & Hillmyer MA. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog Polym Sci.* 2008;33(9):875-893. doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.003
 142. Elias H-G. Supramolecular Structures. In: *Macromolecules.* Boston, MA: Springer US; 1977:155-199. doi:10.1007/978-1-4615-7364-7_5

143. Noshay A, McGrath JE. *Block Copolymers : Overview and Critical Survey*. Academic Press; 1977.
https://books.google.com/books/about/Block_copolymers.html?id=WTRRAAAAMAAJ. Accessed May 29, 2018.
144. Ciferri A. *Supramolecular Polymers*. Taylor & Francis; 2005.
145. Pukánszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *Eur Polym J*. 2005;41(4):645-662. doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2004.10.035
146. Mitchell GR, Davis FJ, Olley RH. Scales of Structure in Polymers. In: *Controlling the Morphology of Polymers*. Cham: Springer International Publishing; 2016:1-28. doi:10.1007/978-3-319-39322-3_1
147. Reddy ST, Chung KK, McDaniel CJ, Darouiche RO, Landman J, Brennan AB. Micropatterned Surfaces for Reducing the Risk of Catheter-Associated Urinary Tract Infection: An *In Vitro* Study on the Effect of Sharklet Micropatterned Surfaces to Inhibit Bacterial Colonization and Migration of Uropathogenic *Escherichia coli*. *J Endourol*. 2011;25(9):1547-1552. doi:10.1089/end.2010.0611
148. Sitti, M., & Fearing RS. Synthetic gecko foot-hair micro/nano-structures as dry adhesives. *J Adhes Sci Technol*. 2003;17(8):1055-1073.
149. Tojeira A, Biscaia SS, Viana TQ, Sousa IS, Mitchell GR. Controlling Morphology in 3D Printing. In: *Controlling the Morphology of Polymers*. Cham: Springer International Publishing; 2016:181-207. doi:10.1007/978-3-319-39322-3_7
150. Turner AJ. Low-Velocity Impact Behavior of Sandwich Panels with 3D Printed Polymer Core Structures. 2017.
https://etd.ohiolink.edu/pg_10?0::NO:10:P10_ACCESSION_NUM:wright1496345616948541. Accessed May 29, 2018.
151. Stansbury JW, Idacavage MJ. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *Dent Mater*. 2016;32(1):54-64. doi:10.1016/j.dental.2015.09.018
152. Brown R. *Handbook of Polymer Testing*. Crewe: Rapra Technology; 2002.
153. Andrews EH. *Fracture in Polymers*. London: Oliver and Boyd Ltd; 1968.
154. Klompen ETJ. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. Eindhoven; 2005.
155. Cheremisinoff NP. *Polymer Characterization . Laboratory Techniques and Analysis*. First Edit. New Jersey: Noyes Publications; 1996.
156. Mohammad Shafiur Rahman, Insaaf Mohd Al-Marhubi AA-M. Measurement of glass transition temperature by mechanical (DMTA), thermal (DSC and MDSC), water diffusion and density methods: A comparison study. *Chem Phys Lett*. 2007;Vol. 440(Issue 4-6):372–377.
157. K.C. Manikandan Nair, Sabu Thomas GG. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. *Compos Sci Technol*. 2001;Vol. 61(Issue 16):2519–2529.

158. Rieger J. The glass transition temperature T_g of polymers Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum). *Polym Test*. 2000;Vol. 20(Issue 2):199–204.
159. Martin CR. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. *Acc Chem Res*. 1995;28(2):61-68.
160. Sanetra J, Armatys P, Chrzaszcz R, Pielichowski J, Barta P, Nizioł S. Light Emitting diodes of the multilayer structures with modified PVK polymers. *Synth Met*. 1999;102(1-3):1115. doi:10.1016/S0379-6779(98)01397-6
161. Holliday BJ, Swager TM. Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching. *Chem Commun*. 2005;0(1):23. doi:10.1039/b408479a
162. Deng H, Lin L, Ji M, Zhang S, Yang M, Fu Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Prog Polym Sci*. 2014;39(4):627-655. doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.07.007
163. Shi Y, Peng L, Ding Y, Zhao Y, Yu G. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. *Chem Soc Rev*. 2015;44(19):6684-6696. doi:10.1039/C5CS00362H
164. Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*. 1990;347(6293):539-541. doi:10.1038/347539a0
165. Greczmiel M, Pösch P, Schmidt H-W, et al. Polymer light emitting diodes. *Macromol Symp*. 1996;102(1):371-380. doi:10.1002/masy.19961020144
166. Ying L, Ho C-L, Wu H, Cao Y, Wong W-Y. White Polymer Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting: Materials, Devices, and Recent Progress. *Adv Mater*. 2014;26(16):2459-2473. doi:10.1002/adma.201304784
167. Bernius MT, Inbasekaran M, O'Brien J, Wu W. Progress with Light-Emitting Polymers. *Adv Mater*. 2000;12(23):1737-1750. doi:10.1002/1521-4095(200012)12:23<1737::AID-ADMA1737>3.0.CO;2-N
168. Electrical Properties of Materials. In: *Understanding Materials Science*. New York: Springer-Verlag; :185-222. doi:10.1007/0-387-26691-7_11
169. Chien JCW. *Polyacetylene : Chemistry, Physics, and Material Science*. Elsevier Science; 1984.
170. Snook GA, Kao P, Best AS. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J Power Sources*. 2011;196(1):1-12. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2010.06.084
171. Schärfl W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Springer; 2007.
172. Menard KP. *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS. A Practical Introduction*. First Edit. New York: CRC Press; 2000.

173. Koichi Hatada TK. *NMR Spectroscopy of Polymers*. First Edit. New York: Springer; 2004.
174. IBBETT RN. *NMR Spectroscopy of Polymers*. First Edit. New Delhi: SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V; 1993.
175. H. N. Cheng, Tetsuo Asakura ADE. *NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules*. First Edit. New York: Oxford University Press; 2011.
176. Brandolini, Anita J. DDH. *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*. First Edit. New York: Marcel Dekker; 2000.
177. Huang H, Zhang H, Li J, Cheng S, Hu F, Tan B. Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature-preparation and polymerization of miniemulsion. *J Appl Polym Sci*. 1998;68(12):2029-2039. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980620)68:12<2029::AID-APP17>3.0.CO;2-W
178. Redox initiator systems for emulsion polymerization of acrylates Part A Polymer chemistry - PubAg. <https://pubag.nal.usda.gov/catalog/2176462>. Accessed January 14, 2021.
179. Ginsburger E, Pla F, Fonteix C, et al. Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate. *Chem Eng Sci*. 2003;58(19):4493-4514. doi:10.1016/S0009-2509(03)00320-8
180. Feng X De, Guo XQ, Qiu KY. Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate/N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine. *Die Makromol Chemie*. 1988;189(1):77-83. doi:10.1002/macp.1988.021890108
181. Kohut-Svelko N, Pirri R, Asua JM, Leiza JR. Redox initiator systems for emulsion polymerization of acrylates. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2009;47(11):2917-2927. doi:10.1002/pola.23362
182. Ledezma R, Esther Treviño M, Elizalde LE, et al. Semicontinuous heterophase polymerization under monomer starved conditions to prepare nanoparticles with narrow size distribution. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2007;45(8):1463-1473. doi:10.1002/pola.21916
183. Alb AM, Reed WF. Online monitoring of molecular weight and other characteristics during semibatch emulsion polymerization under monomer starved and flooded conditions. *Macromolecules*. 2009;42(21):8093-8101. doi:10.1021/ma901434w
184. García-Cerda G. S. Síntesis y caracterización fisicoquímica de copolímeros de alimentación en emulsión con iniciación redox. 2019.
185. Meza Ramírez G. Desempeño mecánico de copolímeros sintetizados con gradiente de alimentación en un proceso de emulsión semi-continua con un sistema de iniciación redox. 2019.

CAPÍTULO 8. APÉNDICES.

8.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE RAFT.

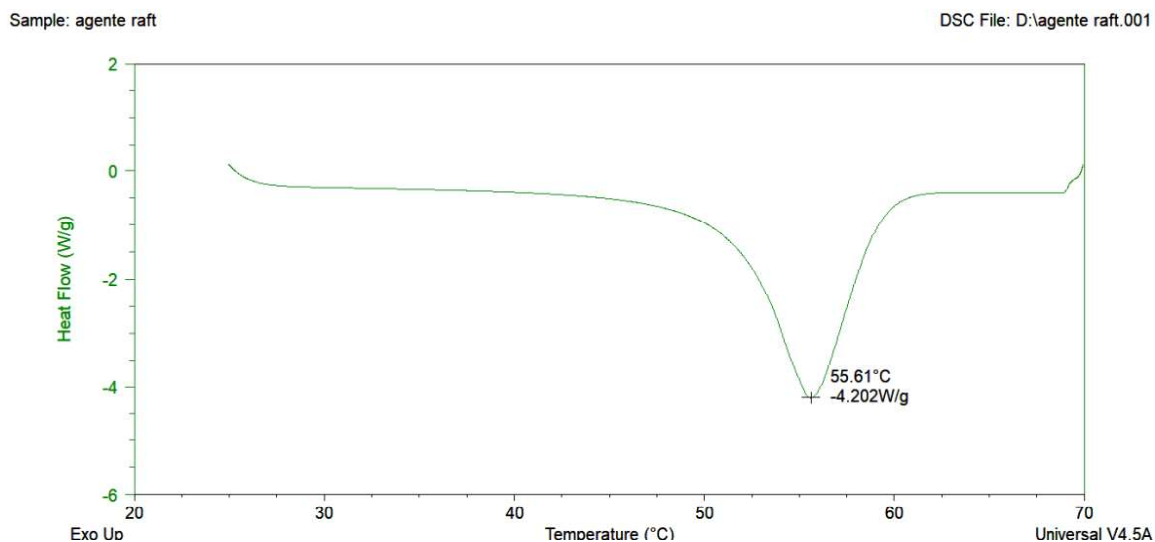


Fig. 8.1. Termograma del agente RAFT.

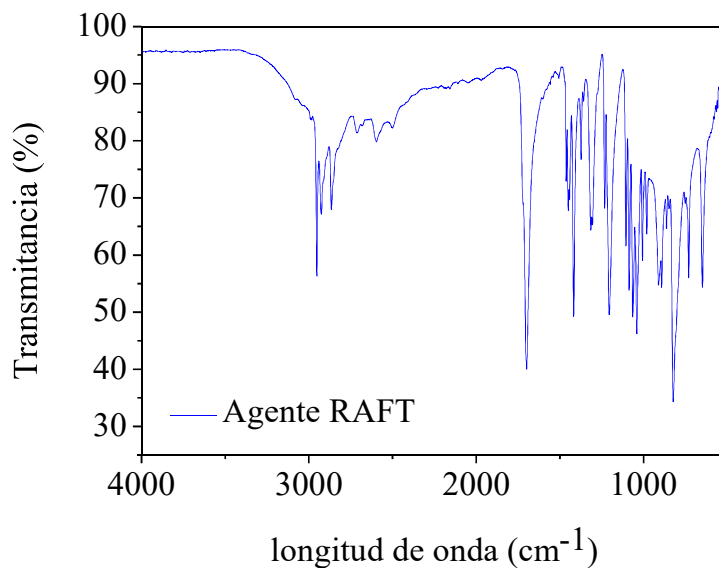


Fig. 8.2. Espectro infrarrojo del agente RAFT.

8.2 MODELOS MICROMECÁNICOS USADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS INTERACCIONES ENTRE COMPONENTES.

Modelo de Reuss.

$$\frac{1}{E} = \frac{v_A}{E_A} + \frac{v_B}{E_B} \quad (8-1)$$

aplicando inversa

$$\left(\frac{1}{E}\right)^{-1} = \left(\frac{v_A}{E_A} + \frac{v_B}{E_B}\right)^{-1} \quad (8-2)$$

$$E = \frac{1}{\frac{v_A}{E_A} + \frac{v_B}{E_B}} = \frac{1}{(E_B v_A + E_A v_B)/E_A E_B} = \frac{E_A E_B}{E_B v_A + E_A v_B} \quad (8-3)$$

Modelo de Abolin'sh.

$$E = E_A \left[\frac{\left(\frac{E_B}{E_A}\right)(1 + v_A) + (1 - v_A)}{\left(\frac{E_B}{E_A}\right)(1 + v_A) + (1 + v_A)} \right] \quad (8-4)$$

Modelo de Chamis.

$$E = \frac{E_A}{(1 - \sqrt{v_A}) \left(1 - \frac{E_A}{E_B}\right)} \quad (8-5)$$

Modelo de Halpin-Tsai.

$$E = E_A \frac{(E_B + E_A) + v_A(E_B - E_A)}{(E_B + E_A) - v_A(E_B - E_A)} \quad (8-6)$$

Modelo de Hopkins & Chamis.

$$E = E_A \left[(1 - \sqrt{v_A}) + \frac{\sqrt{v_A}}{1 - \sqrt{v_A} \left(1 - \frac{E_B}{E_A}\right)} \right] \quad (8-7)$$

Modelo de Puck.

$$E = E_A \left[\frac{1 + 0.4\sqrt{v_A}}{(1 - v_A)^{0.45} + v_A \frac{E_A}{E_B}} \right] \quad (8-8)$$

8.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

Tabla 1. Temperatura a 2, 5 y 50 % de peso residual en mezcla de homopolímeros, copolímeros estadísticos y copolímeros con gradiente de composición 50/50 y 70/30 % S/BA a 10 °C/min en atmosfera de aire. Para códigos vea Tabla 3.1.

Material	2 %	5 %	50 %
PB 50/50	236	302	362
SC 50/50	216	281	362
GPP1 50/50	280	311	349
GPH1 50/50	266	318	367
GLL1 50/50	244	292	354
GLH1 50/50	276	314	354
GPE1 50/50	248	307	352
GPP2 50/50	282	322	354
GPH2 50/50	251	309	353
GLL2 50/50	290	310	348
GLH2 50/50	309	324	362
GPE2 50/50	273	321	357
PB 70/30	296	316	364
SC 70/30	222	274	373
GPP1 70/30	296	320	361
GPH1 70/30	296	322	360
GLL1 70/30	260	319	369
GLH1 70/30	261	317	360
GPE1 70/30	259	318	361

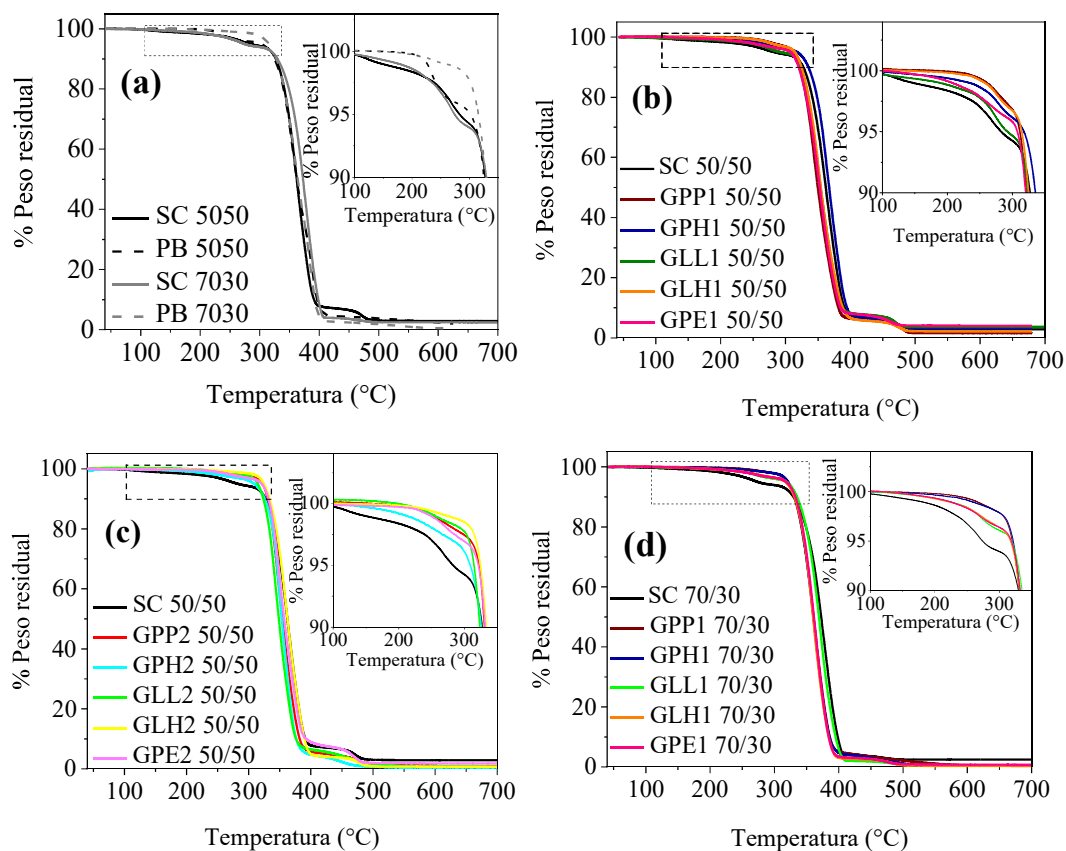


Figura 8.3. Porcentaje del peso residual como función de la temperatura para (a) materiales SC y PB, copolímeros con gradiente de composición (b) tipo 1 y (c) tipo 2, de composición 50/50 y 70/30 % p/p S/BA en aire a 10 °C/min. Para ver códigos vea Tabla 3.1.

8.4 ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO EN COPOLÍMEROS CON GRADIENTE DE COMPOSICIÓN.

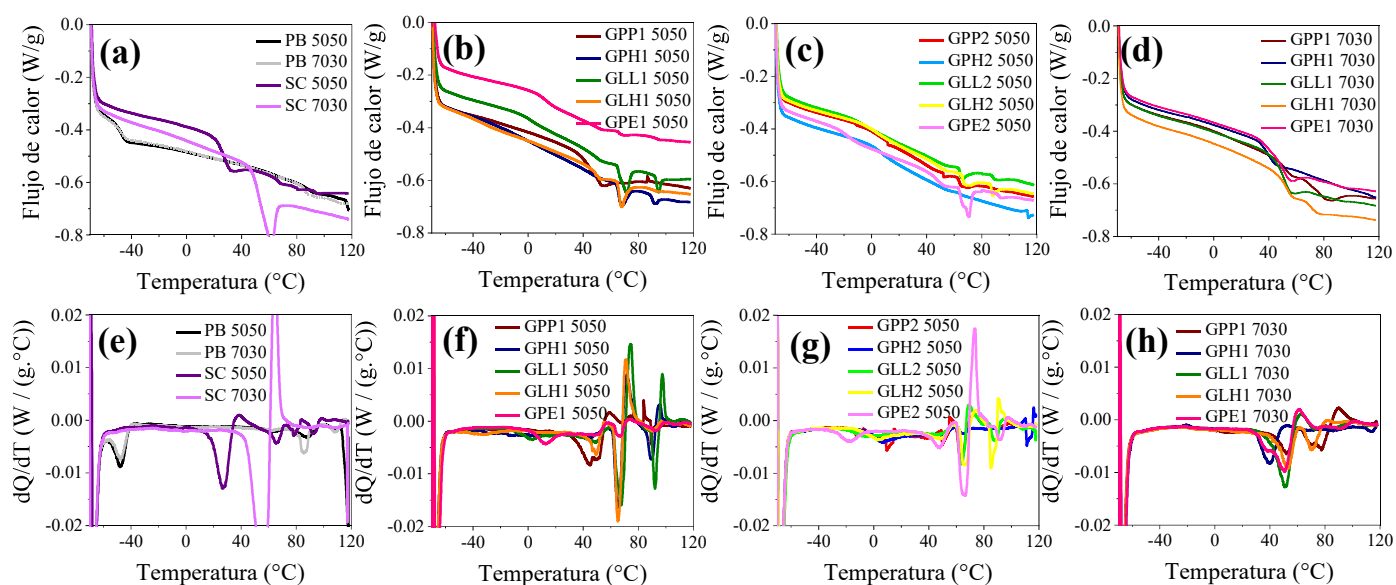


Figura 8.4. Curvas de flujo de calor para copolímeros con gradiente de composición de (a) SC y PB materiales de composición 50/50 y 70/30 % p/p S/BA, (b) perfiles tipo 1 50/50 % p/p S/BA, (c) perfiles tipo 2 50/50 % p/p S/BA, (d) perfiles tipo 1 70/30 % p/p S/BA y derivadas del flujo de calor de (e) SC y PB materiales de composición 50/50 y 70/30 % p/p S/BA, (f) perfiles tipo 1 50/50 % p/p S/BA, (g) perfiles tipo 2 50/50 % p/p S/BA, (h) perfiles tipo 1 70/30 % p/p S/BA. Para códigos vea Tabla 3.1.

8.5 ARTÍCULO PARA LA TITULACIÓN DOCTORAL.

En las siguientes páginas se encuentra el artículo usado para la titulación doctoral enfocado hacia las propiedades mecánicas dinámicas y estáticas vinculando las contribuciones a nivel molecular (dada por la distribución de composición), las separaciones de fases que se observan.



Interrelationship between feeding profiles and chains composition-morphology-mechanical properties for forced composition copolymers synthesized by redox initiation

Francisco Javier Rivera-Gálvez¹ · Miguel Ángel López-Manchado² · Luis Javier González-Ortiz³ · Carlos Federico Jasso-Gastinel¹

Received: 28 September 2020 / Accepted: 19 March 2021 / Published online: 11 May 2021
© The Polymer Society, Taipei 2021

Abstract

A semicontinuous emulsion copolymerization via redox initiation (tetramethylenediamine with potassium persulfate) is used to show how, by variations in the comonomers feeding profile, substantial modifications can be obtained in the composition of the copolymer chains that are formed along the reaction, which in turn modifies in a significant manner the morphology and mechanical properties of the materials. That is, changing the comonomers feeding profile and building a histogram for the composition distribution of the synthesized copolymer chains, changes in mechanical properties can be explained along with changes in morphology. Styrene and n-butyl acrylate 50/50 w/w were used to prepare the copolymers. To study the effect of the aforementioned changes caused by the feeding profiles, three pairs of feeding profiles were considered; the "A profiles" were selected to promote different composition histograms, whereas the "B profiles" represent modified "A profiles". Global conversion was determined by gravimetry and the global copolymer composition along conversion by ¹H NMR. Stress-strain tests and dynamic-mechanical analysis were performed to evaluate their mechanical properties. An equivalent statistical copolymer was the reference material. Using redox initiation, the results show for a semicontinuous process, that a fast reaction at low temperature is very convenient. In addition, the interrelation analysis for feeding profiles-histogram-morphology-mechanical properties performance, allows for the first time, the understanding of copolymers mechanical performance as a whole, which can be used as a basis to ease their tailored design.

Keywords Redox initiation · Weight composition distribution · Bicontinuous phases · Polymer synthesis · Gradient composition

Introduction

As it is well known, synergism cannot typically be achieved with alternate or statistical copolymers, because their structure favors the weighted properties response of the two components, depending on their global composition. In systems where a gradient in the copolymers composition is reached, a clustering proclivity of chains having compositions around a certain value occurs, and therefore, a thermodynamic tendency towards phase separation is generated, which may be useful to improve the mechanical performance if such separation occurs at micro/nano level.

In accordance with the law of mixing for polymers miscibility [1], the styrene/n-butyl acrylate (S/n-B-A, Fig. 1a) chemical system is considered a weakly to moderately segregating system showing small positive values for the interaction parameter as the molecular weight of the polymer is

Carlos Federico Jasso-Gastinel
carlos.jasso@cucei.udg.mx

Francisco Javier Rivera-Gálvez
franciscodr10@outlook.com

Miguel Ángel López-Manchado
lmanchado@ictp.csic.es

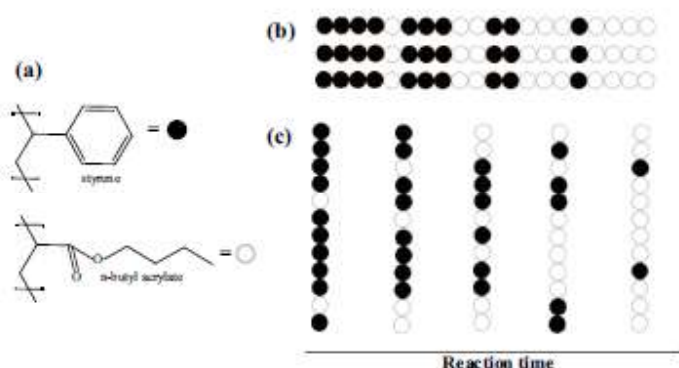
Luis Javier González-Ortiz
ljglez@yahoo.com.mx

¹ Chemical Engineering Department, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, 44430 Guadalajara, Mexico

² Institute of Polymer Science and Technology, ICTP-CSIC, Juan de La Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

³ Chemistry Department, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1421, 44430 Guadalajara, Mexico

Fig. 1 Schematic representation of styrene and *n*-butyl acrylate structures as comonomer units (a), and copolymer chains with gradients in composition as a function of reaction time, formed in semicontinuous polymerizations performed by means of: (b) Reversible Deactivation Radical Polymerization (RDRP) and, (c) Conventional Free Radical Polymerization (FRP)



increased [2, 3]. In fact, there is experimental evidence that for this chemical system, chains cluster formation starts the phase separation during the second stage of a seeded emulsion polymerization in composite particles [4]; it also occurs during the formation of gradient polymeric nanoparticles [5]. In addition, the phase separation continues during the latex drying process at room temperature, and the processing required to prepare samples for mechanical testing. In the end, depending on the polymer processing used [6], the final equilibrium morphology will basically be determined by thermodynamic factors, such as interfacial energy [7], where the generated interphases have a high or low level of interaction, depending on the chemical system involved. In fact, for the S/n-BA system, experimental studies on gradient copolymeric materials, have been reported showing two phases, where the materials were prepared by compression molding [8] or by film casting [9].

One way to promote synergistic effects, is by the preparation of gradient copolymers. That is, using RDRP [2, 10]. Ideally, in these types of reactions, the progressive modification (along the reaction) of the comonomeric ratio in the polymerization locus, yields a progressive modification on the relative content of each comonomeric unit along the copolymer chain (Fig. 1b). Nevertheless, equivalent valuable effects can also be obtained by means of FCC, which have been synthesized by using FRP [11]. In this type of reaction, the changes on the feeding comonomeric ratio, are forced through conversion, to promote the formation of copolymer chains where the relative content of each comonomeric unit is progressively modified through the reaction (Fig. 1c). For the resultant copolymer bulk, its final mechanical properties can be visualized by the determination of the composition distribution of the copolymer chains [12]. For such determination, the cumulative copolymer composition can be followed throughout the

reaction, to construct a composition histogram. The procedure to construct such type of histogram is explained in the experimental section.

For the FCC systems, a convenient gradient in copolymer composition can be reached if at the beginning of a reaction, copolymer chains that are rich in one component (A) can be formed, to then change gradually the composition of the copolymer chains up to a relatively high conversion value, to finally form some other chains that are rich in the other component (B); for high molecular weight copolymer chains, the richness of one component in a chain provides the specific characteristic properties contribution of that component [13].

In this kind of system, the final polymer mass will be constituted by chains of different compositions, covering practically the whole composition spectrum, where chains with similar compositions will tend to form clusters, to then produce domains (generating phases) within the polymer bulk [14, 15].

Since the final mechanical properties of two-phase systems are determined by the global mechanical behavior of the involved phases, as well as by the mutual interaction between them, and both characteristics are strongly determined by the shape of the composition histogram characterizing the system, the specific shape of the composition histogram arises as the key factor for the mechanical behavior design, being the global aim to control such shape by the modification of the comonomer feeding profiles [12, 14].

Thus, in two-phase systems where phase 1 is formed by a rigid material, and phase 2 is constituted by an elastomeric material, certain level of synergistic performance may be expected [15–17]. The aforementioned behavior is specially favored when a strong interaction between both phases is promoted (e.g., increasing the interfacial area, like in systems that present bicontinuous phases

morphology, or those presenting a dispersed phase separated at micro or nano level) [18, 19].

Additionally, to promote that the molecular weight distribution (MWD) is not a determining factor for mechanical behavior, reaction conditions that favor the formation of suitable high molecular weights must be used; in that way, the mechanical behavior is not really dependent on the number-average molecular weight (M_n) value and/or the molecular-weight dispersity (D_M).

Using thermal initiators, it was possible to show that the mechanical performance properties performance can vary substantially even maintaining the same global composition; e.g. remarkably, a stress-strain failure envelope was reported, showing important variations in modulus and deformation capacity obtained at constant temperature and strain rate [14]. Furthermore, the feeding composition variation technique, was extended to propose a new method, to synthesize a three-component polymer with improved properties [20], comparing it with a material obtained using a typical industrial process.

In systems where the added comonomers do not accumulate in the reaction system in an important manner (e.g., the system operates close to starved reaction conditions), the effect of the comonomer feeding profiles on the ratio of their instantaneous concentrations in the polymerization locus is maximized. Consequently, the desired change in copolymer composition can likely be reached, because such ratio is univocally related to the composition of the polymer chains formed at a given reaction time [21, 22].

The above-described principles have been applied in experimental systems thermally initiated (e.g., using potassium persulfate as initiator) [5, 6], forming materials that may be applied as toughened plastics [12], or thermoplastic elastomers [17]. However, in such type of systems the achievement of starved reaction conditions involves long reaction times, which are not convenient and demotivate their use for industrial applications. Thus, better results can be expected if a faster comonomers reaction response is achieved within the polymerization system, pursuing the desired composition histogram.

Under those circumstances, to improve the control level on the composition histogram, it is advisable to use an oxidization-reduction (redox) initiation system, which provides reaction conditions near to the starved situation, at lower reaction times (compared with thermal initiators); an additional advantage that the redox initiation system offers, is that lower temperatures can be used [23–27]. With such panorama, as an advancement for this type of reactions, the redox initiation system represents an attractive process to make polymer products with specific properties at industrial level.

Based on the aforementioned perspective, a synthesis methodology to obtain a series of FCC is proposed here, using a semicontinuous seeded emulsion polymerization initiated with a redox system at 40 °C. To select the feeding profiles to be used, the knowledge developed with reactions at 70 °C (using thermal initiators) was considered [14, 15]. To achieve convenient composition histograms with different shapes, three representative types of feeding profiles are proposed in this work (coded as type “A” profiles in the experimental section). Additionally, to study their effect in the composition histogram and the correspondent effects of the histogram in the changes produced in morphology and mechanical properties, a modification of each “A” type profile is also proposed (coded as type “B” profiles). For the three pairs of feeding profiles, it is relevant to establish that the use of high values for the relationship of the monomers concentration at the beginning of the reaction and an “equivalent” converse ratio at high conversion, contributes significantly to the formation of chains rich in S at the beginning, and rich in BA at high conversion.

For the FCC syntheses, a polystyrene (PS) seed is used (which represents 10% of the total polymer mass). The relevance of the changes promoted in the respective composition histogram by changing profile type “A” to “B” and its effect in morphology-mechanical properties is examined in this work.

The global composition of all synthesized materials is 50/50 w/w S/BA. Such composition was chosen to easily obtain significant changes in histograms and properties for the solid materials [11, 14]. As a reference, a statistical copolymer (SC) with the same global composition is synthesized to state the great significance that the FCC synthesis approach represents.

The conversion of all FCC reactions is followed by gravimetry up to total conversion ($\geq 95\%$). The gradual changes in the cumulative global composition as the conversion advances are measured by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), and from such information the respective composition histograms are built. For the copolymer product, M_n and weight-average molecular weight (M_w) values are determined by size exclusion chromatography (SEC). For the first time in this type of copolymers, phase separation at microlevel is detected by atomic force microscopy (AFM). The mechanical performance is characterized by dynamic mechanical analysis (DMA), and tensile tests are performed using samples processed by compression molding. Those mechanical tests are used to determine their properties, to visualize potential applications as engineering materials (for cases where rigid and elastomeric properties are combined).

Thus, in addition to the presentation of a novel initiation system for the synthesis of FCC copolymers (that allows a fast reaction at low temperature for semicontinuous

conventional free radical polymerization), as the main contribution to the copolymers field, this is the first work where the interrelationship between feeding profiles, composition histograms, morphology and mechanical properties is established, explaining with such interrelations the final mechanical performance.

Experimental

Materials

Styrene and *n*-butyl acrylate monomers (both from Sigma-Aldrich, purity $\geq 99\%$) were disinhibited with ionic exchange resins (both disinhibitors from Sigma-Aldrich), removing methyl ester hydroquinone in BA, and 4-*tert*-butylcatechol in S. As surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS; Sigma-Aldrich, purity $> 98\%$) was used. Potassium persulfate (KPS; Sigma-Aldrich, purity $\geq 99\%$) and tetramethylethylenediamine (TMEDA; Sigma-Aldrich, purity $\geq 99\%$) were used as the initiation system (both from Sigma Aldrich, purity $\geq 99\%$). Sodium bicarbonate (SB; from Arm and Hammer) was used as pH buffer during a reaction. Dimethylformamide (DMF; from Sigma-Aldrich, HPLC grade) was used as solvent for size exclusion chromatography (SEC) measurements. Bidistilled water was used in every polymerization reaction. In all polymerizations, nitrogen gas (Infra S.A.) was used to purge the reaction system and preserve an inert atmosphere in each reaction.

Synthesis

Synthesis of statistical copolymer

1400 g of bidistilled water were charged to the reactor and were heated up to $40 \pm 2^\circ\text{C}$. Then, 300 mL of water with 25 g of SDS were added under stirring (400 ± 5 rpm). Nitrogen gas was fed to the reactor during 1 h before the reaction and was maintained until the end of the reaction. Then, 250 g of S mixed with 250 g of BA were fed to the reactor, adding afterward 300 mL of water with 15 g of KPS and 15 g of SB. To start the reaction 15 g of TMEDA were added immediately to the reactor. To maximize conversion (e.g., $> 95\%$), a reaction time of 2 h was used.

Synthesis of forced composition copolymers

At the start of each copolymerization reaction, a 4 L glass reactor was charged with a seed latex containing 50 g of PS (synthesized according to the procedure explained in a previous work [14]) and the amount of bidistilled water required to complete 1200 g of water. The reaction system was heated and maintained at $40 \pm 2^\circ\text{C}$, while stirring at

400 ± 5 rpm. The used semicontinuous process was constituted by 10 addition stages. At the beginning of each one of them, a solution containing 80 g of water and the required amount of KPS, SDS and NaHCO_3 was added to the system, immediately followed by the required amount of TMEDA. The amount of KPS to be added corresponded to 3% of the total amount of monomers to be added in the correspondent stage (the sum of S and BA); the same mass of NaHCO_3 (3%) and TMEDA (3%) was also added, but, for the SDS, the mass to be added corresponded to 5% of the total amount of monomer to be added in the correspondent stage. During each stage, the monomers were added following one of the six feeding profiles presented in Figs. 2–4. The profiles coded as A were selected on the basis of previous works [12, 15], to promote the accomplishment of three clearly different composition histograms, whereas the profiles coded as B were generated by means of a slight modification (described in the results section) on the respective profiles coded as A. The monomers flow was modified at the start of each stage (before the addition of the initiator system), pumping the monomers into the reactor with a peristaltic pump (Masterflex L/S 7528–10). The six previously mentioned profiles were calculated to obtain at the end of a reaction 500 g of polymer material (estimating 100% conversion), where the theoretical global content of S is 50 wt % and the rest is BA. To maximize conversion (e.g., $> 95\%$), the reaction time was of 2 h. Data for the reaction ingredients can be seen in Table 1.

Molecular weight measurement

Number-average molecular weight and molecular-weight dispersity were determined by SEC (Waters 1515, using a refractive index detector with autosampler) in DMF (5 mg of dried sample were dissolved in 1 mL of DMF). The M_n and D_M values were derived from a calibration curve based on polystyrene standard samples (Table 2).

Analysis by proton nuclear magnetic resonance

The copolymer compositions were measured by ^1H NMR with a Varian Mercury equipment of 400 MHz, using a 5 mg sample dissolved in 1 mL of chloroform-*d* (from Sigma-Aldrich, purity ≥ 99.8 atom % D). The samples to be characterized were extracted along conversion at the end of selected stages and at the end of the reaction.

Composition histogram construction

The evolution of the cumulative composition in the reactor was estimated using 8–10 samples extracted from the reaction system as the conversion proceeded. Following the procedure of a previous report [12, 14], such evolution was

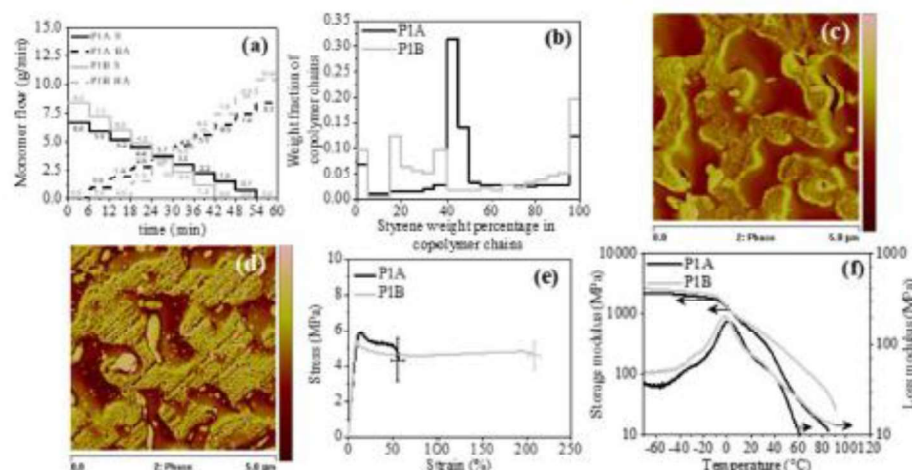


Fig. 2 (a) Linear-linear feeding profiles type A and B (pair 1), (b) Weight fraction of copolymer chains as a function of styrene weight percentage in copolymer chains, (c-d) AFM phase images of materials P1A and P1B respectively, (e) stress-strain behavior at 23 ± 2 °C

with a crosshead speed of 5 mm/min, and (f) storage and loss moduli as a function of temperature with a heating ramp of 1.5 °C/min and frequency of 1 Hz. For materials code, see [Synthesis of ICC in the experimental section](#)

represented by means of a polynomial, using for each reaction, the most suitable order (usually third or fourth order); the correspondent polynomial was obtained by using the least squares method. To determine the composition of the instantaneously formed chains throughout conversion, the reaction was discretized in more than 190 equivalent intervals (using for each one, a width of 0.5% of global conversion).

During the semibatch process of the seeded reaction, for each conversion interval, the correspondent mass balances and the following considerations were applied: a) at the start of the second stage, the global styrene content was given by the seed composition; b) all chains produced within a particular conversion interval, have the same composition; c) the global composition assigned to each composition interval is obtained by means of the proposed adjustment equation; d) the calculations were performed up to the respective final experimental conversion values (in all reactions higher than 95%).

The amount of estimated copolymer obtained in each one of the above-mentioned conversion intervals, were classified attending to its styrene content. Therefore, to estimate the amount of copolymer that corresponds to each composition interval in the respective histogram (e. g. 0–5% S, 5–10% S, ..., 95–100% S; Figs. 2b, 3b, and 4b), such amounts were respectively added along conversion, to build the final histogram.

Materials purification and processing

The latexes were dried in a chamber at ambient conditions in a glass tray, to obtain the solid copolymer. Afterward, the surface of the solid material was washed several times with distilled water and dried again in the chamber. Then, small polymeric fragments were obtained by manual cutting, maintaining the intrinsic characteristics of the material. The respective fragmented material was confined in the correspondent cavities of a mold to then process it by compression molding (Carver Press model 3895) at 15 MPa, using a 19 min cycle time at 160 °C, to perform mechano-dynamic and tensile tests in accordance to ASTM procedures.

Atomic force microscopy

The samples processed by compression molding were morphologically observed by atomic force microscopy (AFM, Bruker MultiMode® 8); the free surface to be observed was "polished up" with a cryomicrotome (Leica EM UC 6) operated at -35 °C, until a mirror finish was obtained. AFM images were taken using the tapping mode, obtaining the R_q value (root mean square average) as a representation of roughness. For the characterized 3 mm thick samples, an average R_q value of 50 nm was obtained.

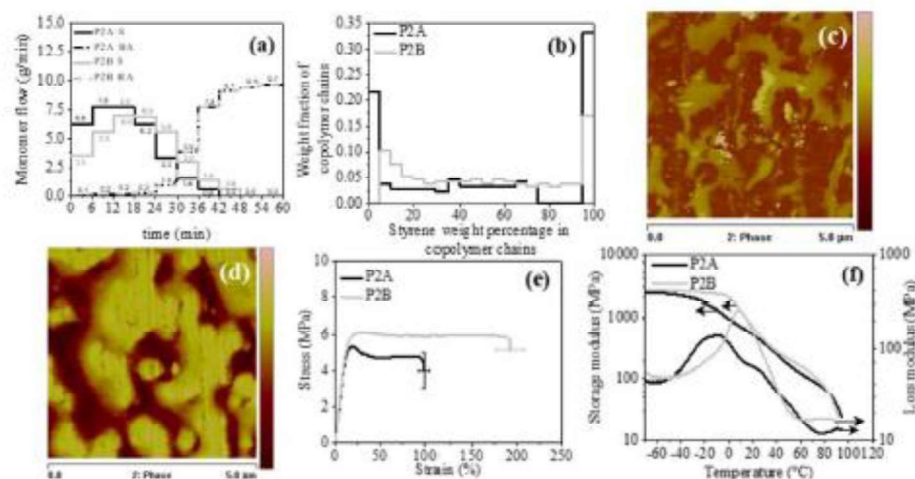


Fig. 3 (a) Parabolic-hyperbolic feeding profiles type A and B (pair 2), (b) Weight fraction of copolymer chains as a function of styrene weight percentage in copolymer chains, (c-d) AFM phase images of materials P2A and P2B respectively, (e) stress-strain behavior at 23

± 2 °C with a crosshead speed of 5 mm/min, and (f) storage and loss moduli as a function of temperature with a heating ramp of 1.5 °C/min and frequency of 1 Hz. For materials code, see [Synthesis of FCC](#) in the experimental section

Dynamic mechanical analysis

Mechano-dynamic tests as a function of temperature were performed in a dynamic mechanical analyzer (TA instruments Q800) following ASTM 4065-01 (samples dimensions: 60 mm $\times$ 12 mm $\times$ 3 mm), using a three-point bending clamp with an amplitude of 10 μ m at 1 Hz, and a heating rate of 1.5 °C/min.

Tensile tests

Tensile tests were carried out at 23 ± 2 °C, using a temperature chamber and crosshead speed of 5 mm/min, using a United SFM Electro Mechanical Series Universal Testing Machine, following ASTM D 638-03 with type IV (dog-bone) specimens (samples dimensions: 33 mm $\times$ 6 mm $\times$ 3 mm).

Results and discussion

Since all the polymeric materials were processed at the same conditions (time, temperature, pressure and cycle time), and for all synthesized materials the M_n values are higher than 1×10^5 Da, which practically give independence of mechanical properties on molecular weight [28], then, it can be considered that the fundamental parameter that causes the differences in copolymer chains composition, morphology

and mechanical properties of the 50/50 w/w materials is the synthesis method (i.e. SC vs FCC), including the differences between feeding profiles for the FCC.

In this work, the morphology comparison provides an important contribution to the results discussion, because it helps to observe and understand that the modifications on the histograms (due to changes in feeding profiles) cause changes in the whole polymer bulk, increasing/decreasing the level of molecular interaction and therefore, may or may not enhance the contribution of the components to the global properties of the respective polymeric material (e.g., a system with bicontinuous phases vs a system with one discontinuous phase immersed in a continuous phase). Here, variations in the two-phase morphology can be expected, along with variations in mechanical properties; both, intimately related with the shape of the corresponding histogram.

For the first pair of FCC, both monomers (S and BA) were fed following linear profiles (descendent for S and ascendant for BA; P1A system); for the second profile (P1B system), the main difference consisted in the number of feeding stages for the components (Fig. 2a); in the P1A system, the S comonomer was fed from stage 1 to 9, and the BA from stage 2 to 10, whereas in P1B, the S was fed from stage 1 to 7 and the BA comonomer was added from stage 4 to 10.

Due to such profile changes (Fig. 2a), it can be expected that the copolymer chains formed in the first part of the

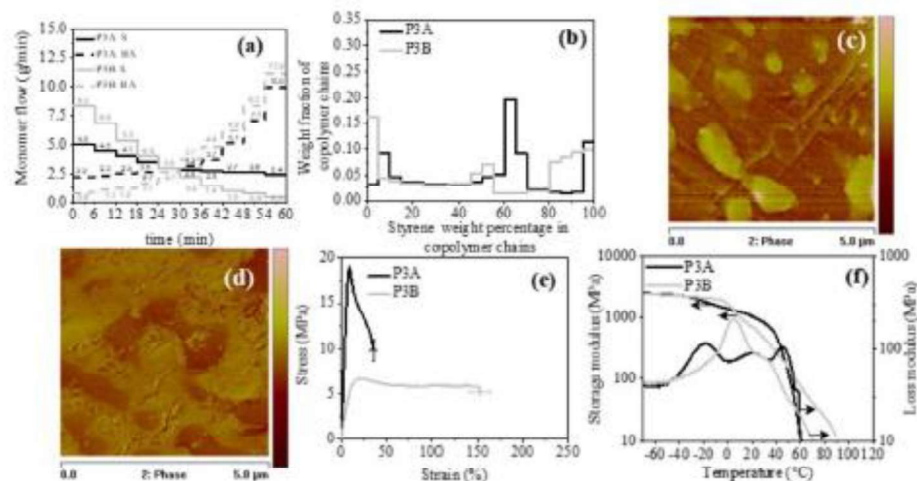


Fig. 4 (a) Parabolic-parabolic feeding profiles type A and B (pair 3), (b) Weight fraction of copolymer chains as a function of styrene weight percentage in copolymer chains, (c–d) AFM phase images of materials P3A and P3B respectively, (e) stress-strain behavior at 23

± 2 °C with a crosshead speed of 5 mm/min and (f) storage and loss moduli as a function of temperature with a heating ramp of 1.5 °C/min and frequency of 1 Hz. For materials code see [Synthesis of FCC in the experimental section](#)

reaction are richer in S for the PIB system, than for the P1A material. This situation would be reflected in the high S content region of the respective histograms which have a strong influence in moduli (e.g., % S ≥ 75; Fig. 2b). There, globally speaking, it can be noticed that the relative amounts of polymer chains having that S content are respectively 36% and 23% for the PIB and P1A systems. Conversely, for the chains that are formed as the reaction advances with the second part of the fed comonomers, the relative content of S

must be lower for the PIB system, comparing with the P1A material. This effect can be confirmed in Fig. 2b, where it can be seen that, the shape of the respective histograms in the rich BA region are clearly different. For the P1A system, 45 wt % of the total polymer mass has an S content between 40 and 50 wt % and only 9% has an S content among 15 and 40 wt %, whereas for the PIB material, the 39 wt % of the total polymer is formed by chains that contain 15–40 wt % of S (region that contributes significantly to deformation), and only 4 wt % of the synthesized polymer present a styrene content between 40 and 50 wt %.

Table 1 Weight content of the ingredients used for the synthesis of polymer seed, SC and FCC

Ingredient	PS Seed	Statistical copolymer	Forced composition copolymers
	Load added (g)	Load added (g)	Load added (g)
Latex*	-	-	250
S	500	250	200
BA	-	250	250
SDS	10.0	25.0	22.5
KPS	10.0	15.0	13.5
TMEDA	-	15.0	13.5
SB	10.0	15.0	13.5
Distilled water	2000	2000	1800

* The solid polymer content in the latex was 20 wt %

Table 2 Average molecular weights and molecular-weight dispersity for SC and FCC and for material codes, see [Synthesis of FCC in the experimental section](#)

Material	M_w (Da/10 ³)	M_n (Da/10 ³)	Molecular-weight dispersity ($\frac{M_w}{M_n}$)
P1A	2.6	1.4	1.9
P1B	2.9	1.3	2.2
P2A	2.5	1.1	2.3
P2B	2.0	1.0	2.0
P3A	2.4	1.1	2.2
P3B	3.2	1.7	1.9
SC	2.2	1.1	2.0

Regarding phase separation for this system, in Figs. 2c and 2d it can be noticed that, the morphologies of the P1A and P1B systems are basically similar, showing both the formation of two bicontinuous phases, which indicates in principle, a strong interaction between the phases involved. Therefore, to explain the changes in mechanical properties, the modifications in the composition histograms have to be considered (Fig. 2b). In Figs. 2e and 2f and Table 3, it can be observed that the Young and storage moduli values measured at 23 °C are slightly higher in the P1B system compared to the P1A material; that is in accordance with the above-mentioned explanation for the 75–100% S region. Focusing now on the dependence of the storage modulus (E') with temperature, practically along the whole temperature interval considered, the system P1A exhibited E' values lower than the other synthesized system. However, the differences were progressively increasing at temperatures higher than 20 °C, where the higher amount of rich-in-styrene chains contained in the P1B system allowed it to clearly exhibit higher E' values from there on, up to the E' decay value.

The main difference between this pair of systems is the considerable higher deformation capacity and toughness exhibited by the system P1B at 23 ± 2 °C; for deformation capacity, almost 4 times higher (Fig. 2e) and, for toughness, approximately 3 times higher (Table 3). The increments before mentioned were mainly produced by the presence in the P1B system of an important amount of chains with a composition between 15 and 40 wt % S (as explained before), rather than that of the chains highly concentrated between 40 and 50 wt % of styrene within the P1A system (45 wt % of the total polymer mass). Additionally, as it can

be observed in Figs. 2b–d, the better chains distribution for the chains rich in BA shown by the P1B material (Fig. 2b), allowed the formation of larger domains for chains rich in BA (yellow greenish area in online version or light gray area in the printed version, covering 62% in Fig. 2d), compared to the P1A material (yellow greenish area in online version or light gray area in the printed version covering 46% in Fig. 2c). In that way, for the tensile test, there is more capacity for deformation in the P1B system, even though both systems are bicontinuous, because there is more capacity to distribute the applied load in the polymer bulk for plastic deformation while the sample is elongated.

Regarding to the loss modulus (E'') plots, the similarity between the behavior shown by these materials is in accordance with the similarity observed in the correspondent E' plots in the low temperature interval (e.g., $T < 40$ °C); in fact, both polymeric materials exhibited a unique peak temperature, whose respective values are close to each other (0 °C for the P1A system and -2 °C for the P1B material). Besides, in the high temperature interval of the plot (e.g., $T > 40$ °C), the differences exhibited in the respective curves for E'' are also in agreement with the correspondent ones in the E' plot.

Guo et al. also reported bicontinuous morphology for S/BA, using a 55/45 w/w global composition block and gradient copolymers, using linear and V shaped feeding profiles [9] to prepare the gradient copolymers synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization [10]. They specifically concluded that the different behaviors could be ascribed to “the different types of nanodomains and smaller nanodomains of the gradient copolymers”. Nevertheless, in this work, the relevance of the histogram shape [12, 14, 15] is considered in combination with the resultant morphology to explain in detail the mechanical performance of the copolymer system. Such statement is confirmed with the copolymer pairs that will be discussed ahead along with Table 4.

Concerning the second pair of systems (P2A and P2B), for the S comonomer a parabolic type profile was used, varying the number of feeding stages; for the system P2A, this monomer was fed during the stages 1–7, whereas for the system P2B, the monomer was added during the stages 1–8 (Fig. 3a). Because of such modification, the maximum feeding was transferred from stage two for the P2A system, to stage 3 of the P2B system. Besides, the amount of monomer fed in stage 3 for the P2B system was 9% lower than the correspondent one in stage 2 of the P2A system (41 g vs 46 g). Regarding the feeding profile for the BA, in both systems the same type of hyperbolic profile was used (Fig. 3a), to just use one feeding change type for this pair.

With the above-mentioned flow modification, the S relative content in the copolymer chains formed in the first part of the process decreases for the P2B system with respect to the P2A material. The magnitude of this effect can mainly be estimated in the region with high S content (e.g., % S >

Table 3 Young modulus, storage modulus, toughness, energy dissipation capacity and glass transition temperatures of the different polymeric materials. For codes, see [Synthesis of ICC in the experimental section](#)

Material	Young's modulus* (MPa)	Storage modulus** (MPa/10 ²)	Toughness (MPa/10 ²)	Energy dissipation capacity*** (GPa) (°C)
P1A	55 ± 2	4.9	2.8 ± 0.2	7.7
P1B	62 ± 15	6.0	8.7 ± 0.6	8.6
P2A	47 ± 3	4.8	4.2 ± 0.4	7.6
P2B	49 ± 4	5.9	10.0 ± 0.9	9.6
P3A	276 ± 20	9.3	4.8 ± 0.4	8.2
P3B	54 ± 1.2	5.9	9.2 ± 0.7	8.4
SC	1.2 ± 0.3	4.0	8.0 ± 0.3	7.6

* Young modulus at 23 ± 2 °C. Crosshead: 5 mm/min

** Storage modulus at 23 °C. Heating ramp: 1.5 °C/min. Frequency of 1 Hz

*** Energy dissipation capacity between -40 and 60 °C (data from loss modulus)

Table 4 Report specifications of gradient forced composition copolymers obtained by semicontinuous processes, that include mechanical properties characterization

Type of material/ Chemical system	Copolymerization mechanism/ Polymeri- zation process	Global chemical com- position (by ¹ H-NMR)	Characterization types (in produced copolymers)			T _g determination (D)	Analyzed interrelation- ships
			Chemical (A)	Morphological (B)	Mechanical (C)		
Gradient copolymer/ St-Bz or, St-4-hydroxystyrene [8]	Nitroxide-mediated radical poly- merization (NMP)/ semicontinuous bulk process (feeding the second monomer only; at constant or increasing flow rate)	55, 59 or 62 S mol %	Cumulative com- position along the reaction*	—	Mechano-dynamic properties	DMA	A vs C (descriptive only)
Gradient copolymer/ N,N-dimethyl acryl- amide (DMA) and St-Bz [30]	NMP/ semicontinuous solution process (feeding monomer I only; at constant flow rate)	40, 43 or 46 Monomer I, mol %	Cumulative com- position along the reaction*	AFM (bicontinuous or one dispersed phase were observed)	—	DSC and DMA	A vs B B vs D A vs D (descriptive only)
Gradient copolymer/ St-Bz and others [2]	NMP/ semicontinuous bulk process (feeding n-Bz only; at con- stant or increasing flow rate)	59, 62 or 73 S mol %**	Cumulative com- position along the reaction*	—	—	DSC	A vs D (explaining "T _g modifi- cation" by DSC curves trajectory)
Gradient copolymer/ St-Bz [9, 10]	RAFT polymerization/ semicontinuous emul- sion process (feeding both monomers at about with prede- signed profiles—one linear and one V shaped)	~ 55 S wt %	Cumulative com- position along the reaction*	AFM (bicontinuous phases were observed)	stress-strain prop- erties + mechano-dynamic properties	DSC	A or B vs mechanical performance (C); (A+B) vs D (shallow discussion)
Forced composition copolymers/ St-Bz [This work]	Conventional free radi- cal polymerization (initiated by a redox system)/ semicontinuous emul- sion process (feeding both monomers at variable flow rate, using six preab- labeled profiles)	50 S wt %	Composition hys- togram (distribution of copolymer chains composition, S wt frac vs copolymer composition)	AFM (bicontinuous or one dispersed phase were observed)	stress-strain prop- erties + Mechano-dynamic properties	DMA	Feeding profiles vs composition hysogram (A). Additionally, (A+B+D) vs perfor- mance (C) (Detailed analysis over the effect of initiators on morphology, and of both of them on mechanical perfor- mance)

* Due to reaction mechanism characteristics, it is ideally equivalent to cumulative composition along the copolymer chains, **Values for the St-Bz system.

75) of the respective histograms (Fig. 3b). There, for the P2A material, an extremely high amount of polymer chains in the 95–100 composition zone (that practically represents one-third of the total copolymer mass) is presented, and almost it does not contain chains in the 75–95 composition zone, whereas the P2B material contains 14 wt % of its mass classified in the 75–95 composition zone, that is able to interact with the 17% that pertains to the 95–100 composition zone, which is in fact close to one half of the value for the equivalent region of the P2A system. Another important difference between the respective histograms can be observed in the region with high content of BA (e.g., 0–35% in the horizontal axis). There, it can be observed that in such composition zone, the system P2B practically does not contain chains in the 0–5 histogram bar, but contains more than one-third of the total polymer mass (36%) in the 5–35 region, whereas in the system P2A a great amount of polymer chains is grouped in the 0–5 histogram bar (22% of the total mass) and only 17% of the total polymer has an S content between 5 and 35 wt %, which is practically one half of the equivalent mass contained in the other system. The above-described results agree with the higher ratio $[S]/[BA]$ that can be expected in the polymerization locus during the second half of the feeding period for the P2B system with respect to the one in the P2A system.

As in the pair of systems compared in the previous copolymer pair (P1A and P1B), in this case it was demonstrated once more that simple modifications on the feeding profile can be used to promote modifications in the histogram shape obtained for a given experimental system. Furthermore, for this pair, the introduced changes also produced noticeable changes in the phase morphology. Thus, comparing the AFM images presented in Figs. 3c–d, considerable differences between the respective morphologies can be noticed. The image for the P2B system clearly stands as a practically bicontinuous phase system. However, this statement cannot be applied to the P2A system, which presents one continuous phase and a discontinuous although profuse second phase.

Regarding the mechanical properties, analyzing the Young and storage moduli of these systems at 23 ± 2 °C (Figs. 3e–f and Table 3), it can be observed that the system P2B compared to the P2A material presents a similar Young modulus (for the P2A system: 47 MPa and for the P2B material: 49 MPa), but a higher storage modulus (24% higher). Additionally, considering the whole E' curve trajectory (Fig. 3f), it is evident that the superiority in modulus of the P2B system occurs in practically all the studied temperature interval, reaching the maximum difference around 0 °C (2000 vs 940 MPa).

With respect to interaction, it must be considered that an interphase between domains, contains chains which are roughly of intermediate compositions, between the boundaries of the compositions of the near domains (and maybe

even overlap with those compositions). Such interphase zone (interfacial zone) facilitates the interaction between domains under the application of a load. The higher the interfacial area, the higher the interaction effect. In that sense, the interphases play an important role for the interaction between components of a chemical system. Such interaction may be enhanced by the presence of copolymer chains covering the whole composition spectrum. Overall, when a load is applied, the stronger chains help to support the load (rigid domain); as deformation increases, chains at the interphase act as bridges connecting with the softer domain (completing a full interaction between phases), which in turn are able to support higher deformation before breakage. Under that circumstance, a bicontinuous phases system will present higher deformation capacity (P2B) than one which contains a soft dispersed phase within a rigid continuous phase (P2A).

That situation can be explained as follows: even though in the 75–100% S region the chains content is close to each other but in favor of P2A (0.332 for P2A and 0.315 for P2B), they are conversely close to each other in the whole region that basically contributes to the modulus, which is 50–100% S (0.503 for P2A and 0.513 for P2B). Thus, the whole composition balance for the moduli, is in favor of P2B, and there is an additional factor for the slight E' superiority of P2B for this case; it has to do with phase separation, which occurs for the P2A material as it was mentioned before; its absence of chains in the 80–95% styrene, along with the high mass value in the 95–100% S region contribute significantly to phase separation, decreasing global interaction. That is, there is a higher phase interaction for the P2B material, because the change in chains composition along the histogram is more gradual, which also allows the bicontinuity of the phases (the regions 5–35 and 75–95% S along with the chains formed along the whole histogram for the P2B system contribute substantially to conform the bicontinuous phases). Such higher phase interaction does contribute to a better load share when a force is applied, retarding failure.

For E'' , the similarity in behavior for both materials is in accordance with the E' plot (Fig. 3f). Both show one clear peak, presenting P2B a narrow crest (compared to P2A), which is in accordance with the behavior presented with the materials of pair one, which also presented bicontinuous morphology. However, the E'' variation at both sides of the respective peak presents an inclined trajectory indicating a wide composition of copolymer chains, which in turn is a result of the chains distribution in the histogram. The tendency of P2A to form a shoulder at approximately 27–30 °C indicates that there is a significant amount of copolymer chains whose glass transition temperature (T_g) is around that value (such group of chains contributes to phase separation).

For the previously analyzed systems (P1A-B and P2A-B), the changes in feeding profiles were focused on the

number of feeding stages to modify the histograms, having obtained more differences with the parabolic profile for S (pair 2). In that way, to promote higher differences in morphology and properties by means of the feeding profiles, a parabolic modification for the two comonomers was used for pair three, varying the mass to be fed in each stage. The modifications can be simply observed as how the mass ratio for a particular stage with respect to stage 1 is changing (e.g., M_{10}/M_1 ; M_i represents the monomer mass fed in stage "i"). The feeding comonomer trends were monotonic (decreasing for S and increasing for BA). In the P3A system, the M_{10}/M_1 ratios were 0.5 for S and 4.6 for BA, whereas in the P3B system, such ratios were 0.07 for S and 13.5 for BA (Fig. 4a).

Under that circumstance, using a smooth parabolic profile in the P3A system, for the P3B system a steeper change in S content for the copolymer chains synthesized at the beginning of the reaction is chosen, maintaining a parabolic profile. As a consequence, a higher enrichment in the BA content was obtained for the chains formed at the end of the P3B material.

The variation effects of the feeding profiles can be observed in Fig. 4b; there, looking at the global content for each half of the histograms, the values for the 0–50% S region (chains rich in BA), are 41% for P3A and 49% for P3B, whereas for the 50–100% S region (chains rich in S), the respective values for P3A and P3B are 59% and 51%. That is, for the P3A system a significant amount of chains is rich in styrene (which favors moduli for P3A), while for the system P3B, the situation is practically equilibrated. That situation promotes significant differences in morphology and properties. Furthermore, for the 60–100% S region the values are 0.498 and 0.424 respectively for the P3A and P3B, while for the left side of the histogram, the major difference appears on the chains that are very rich in BA; that is, for the 0–25% S region the chain amount values are 24% for P3A and 31 for P3B, which favors higher elasticity for P3B.

Looking at the AFM images, for the P3A material basically the high content of copolymer chains rich in S conform a continuous dark phase occupying 70% of the area and a dispersed phase conformed by particles of 1–2 microns of irregular shape can be observed (Fig. 4c), while for the P3B material a bicontinuous two phase morphology showing 64% content of yellow greenish area in online version or light gray area in the printed version (that basically contributes for deformation and toughness) is formed (Fig. 4d).

For P3B, as in some of the formerly analyzed materials, a similar amount of chains rich in S and BA appears in the histogram. Globally, its histogram shape is not too different with respect to the one obtained with P2B which is also bicontinuous; it seems that the quasi-smooth copolymer chains composition change along the histogram dominates the scene to form a bicontinuous morphology.

With respect to mechanical performance, the remarkable difference for P3A consists in its very high E value (Fig. 4e and Table 3) due to the high S content in the 50–100% [S], while the moderate deformation capacity is a consequence of the relatively low content of chains rich in BA, including the 0–25% [S]. Overall, the P3A material can be taken as a semirigid 50/50 w/w polymer with moderate toughness (essentially attributed to the contribution of the BA content in the 0–25% S that is reflected as the rubbery dispersed phase shown in Fig. 4c, whose rubbery particles contribute to delay failure when a load is applied). For P3B, a moderate Young modulus value with good deformation capacity can be observed (Fig. 4e and formerly explained using Fig. 4b), along with the expected interaction that promotes deformation due to the bicontinuous morphology (Fig. 4d and Table 3). Comparing both materials, it is noteworthy to see that the P3A modulus is 5.16 times higher than that of the P3B value, while keeping a moderate deformation capacity.

Concerning the dynamic behavior (Fig. 4f), for the P3A material a small decrease in E' starts at -20 °C, continuing

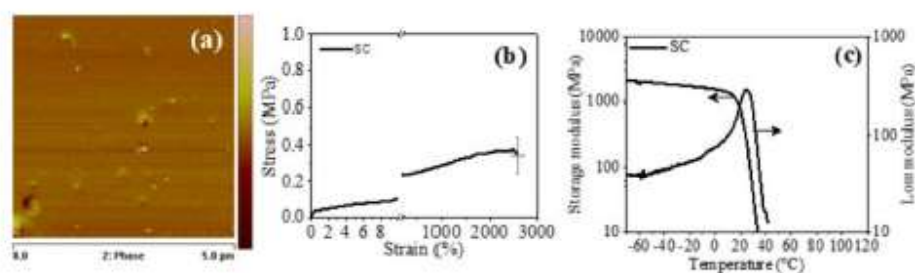


Fig. 5 (a) AFM phase image of SC, (b) stress-strain behavior at 23 ± 2 °C with a crosshead speed of 5 mm/min and (c) storage and loss moduli as a function of temperature with a heating ramp of

1.5 °C/min and frequency of 1 Hz. For materials code see [Synthesis of SC in the experimental section](#)

with a slight decline (due to the composition variation of the copolymer chains) up to 40 °C where it starts to present a nearly vertical decay. Such trajectory indicates the presence of one T_g at -20 °C before the major T_g at approximately the middle value of the final E' decay. For the P3B material, after an almost horizontal trajectory, at 0 °C, it initiates a markedly inclined decay, showing clearly the continuous change in copolymer chains composition, with a small variation at 33 °C. Such behavior is similar to the other materials that present bicontinuous morphology.

The different behavior in E' for this pair of materials is also reflected in E'' . Two clear peaks (at -20 and 50 °C) appear for P3A, with a considerable bump at 30 °C that almost joins the second peak (Fig. 4f). Such peaks and bump appear due to the presence of copolymer chains whose T_g corresponds to their respective chains composition values. Conversely, for P3B at both sides of the peak (which appears at 4 °C, Fig. 4f) the E'' varies in accordance with the composition variation in the histogram that promotes a broad transition with bicontinuous morphology. For the E'' evaluation, there is also a relevant effect to mention for the comparison between P3A and P3B materials because the high E'' value between -40 and 60 °C for P3A denotes a high energy dissipation capacity of the material for that temperature range, which is only 3.3% below the value of the P3B material, but shows much higher E' at room temperature, and E' from 23 to 50 °C. The high energy dissipation capacity that can be produced by variations in chains composition for redox copolymers as it has been described here with the P3A material, has also been obtained for gradient copolymers [2], demonstrating that the feeding profile variation technique [2, 11, 13] can be used to design properties of copolymers using different synthesis methods.

In Figs. 5a – c, the morphology, static and dynamic mechanical properties are respectively presented along with Table 3 to compare the behavior of the reference material with the results obtained for the FCC. Basically, for the morphology, in contrast with the FCC, the SC presents one phase (Fig. 5a) because there are no chains rich in S or BA that could contribute to phase separation (like it happens in long block, graft or copolymers with gradient composition). For static properties, the Young modulus of the FCC varies between 39 and 230 times the value of the SC (Table 3), while for toughness their values oscillate between 0.36 and 1.25 times. That is, the great advantage of the FCC approach is that it represents an easy way to obtain materials with high modulus and high toughness (e.g. P2B and P3B materials). Such combination of properties applies also for dynamic properties; for E' at low temperatures (e.g. < 0 °C), the SC presents lower values (Fig. 4c) than the B series materials, and for the temperature decay, the P3A material retains the plateau at higher temperature than the SC. For the energy dissipation capacity measured from -40 to 60 °C, all the

materials possess equivalent or higher value than the SC material. Overall, the FCC materials synthesis procedure, allows the possibility to obtain an enhanced particular property while being able to keep adequate values for the rest of the parameters.

To give a panorama of the potential that the semicontinuous process approach offers to the copolymer field, Table 4 is presented as a brief description and comparison of the two types of methods that are being used at the present, looking for gradients in copolymer composition, attaining a new class of materials to improve properties. Nevertheless, very few reports appear on the literature, where mechanical characterization is shown, to see if the final objective is being fulfilled. In the five reports of such table, a semicontinuous polymerization process is used, but just in four of them a RDRP was used. As a result of the polymerization mechanism used in those reactions [29], the composition ratio of the comonomeric units that are progressively incorporated in the growing chains can be chosen, by the variation of the comonomeric feed ratio along a reaction, obtaining in this way the desired gradient.

For the last report of the previously mentioned table, a conventional FRP with redox initiation was used (this work); there, since the high molecular weight copolymer chains are formed instantaneously, by means of a suitable modification of the feed composition along conversion, a progressive change in copolymer chains composition along the reaction can be obtained.

As it can be seen, by both mechanistic approaches, changes in properties can be attained, to search for mechanical synergism and, consequently, to look for tailor-made copolymers. With respect to the above-mentioned objective, because of the fundamental differences in the synthesis reactions and the obtained structure of the copolymer chains, the comparison should be made only by the advances that have been reported by each method.

In Table 4, regarding mechanical characterization, in the first three reports (between 2007 and 2009), the results are somehow limited. Nevertheless, Karaky et al., added morphological observations, and included descriptive relationships between several pairs of parameters [30]. Among the RDRPs, the broader study was presented by Guo et al. in two reports, characterizing chemically [10] and mechanically [9] two types of gradient copolymers, showing shallow discussions for the different parameters (marked in the last column of Table 4); nevertheless, a deeper global analysis of the results would have been useful (e.g. explaining the relation of the obtained particular gradient copolymers with the final morphology and, of those parameters with the mechanical performance).

About the synthesis methodology used in this work, since the first pioneering report using a semicontinuous process [11], the objective was to obtain an improvement in mechanical performance with respect to equivalent core-shell

materials. Now, as an advancement, it has been shown how the feeding profiles may be manipulated to pursue desired variations in the copolymer composition distribution. Additionally, as a contribution to the field, for the first time in this type of copolymers, the complex global interrelationship of such copolymer composition distribution (histogram) with the morphology of the system, along with their interconnection, are used to explain the final thermomechanical performance of the materials.

As a corollary of results, it has been established that the redox semicontinuous emulsion copolymerization used here, can be very useful as a method to easily vary the morphology and mechanical properties of solid copolymers in a significant manner. For the three different types of feeding profiles presented here, simple controllable modifications in each case produced changes in the distribution of chains composition and hence in mechanical properties, along with significant changes in two of the three cases for morphology. The variation panorama in Young modulus and E'' moduli at 20 °C respectively goes from 47.0 to 276.0 and 480.0 to 930.0 (Table 3). The wide variations obtained for the moduli values indicate the capability of the method to look for specific properties.

The E'' trajectory can show basically one intermediate peak for the copolymers with bicontinuous morphology or one with multiple peaks (e.g., P3A material) that can be useful to make copolymers with high energy dissipation capacity for a considerable temperature range [2, 14]. Further thermomechanical studies within wide domains in the future could be useful to disclose specific morphologies and performance for phase regions. Additionally, the main T_g peak (the one that dictates the useful temperature range) can be increased with respect to the SC copolymer, as well as the useful temperature range for high energy dissipation capacity. The changes in morphology help to understand and explain the interactions of the components, and to visualize particular synergic effects (e.g. high deformations in bicontinuous materials, or high modulus while keeping certain toughness). Furthermore, this methodology can be easily scaled up and applied for industrial applications.

Conclusions

From the methodological point of view, it has been clearly shown that by controllable feeding profile modifications, significant changes in the final properties can be attained with the redox synthesis process used here. Thus, by selecting a suitable feeding profile, a particular mechanical property can be enhanced or optimized (moduli or yield stress for example), while maintaining others (toughness, energy dissipation capacity or temperature resistance), within the potential offered by the used components. Additionally, it

has been shown through histogram changes, that a suitable combination of chains with different compositions is the key parameter to promote the formation of a particular morphology, which joins with the chains composition distribution to determine the final properties of the copolymer.

It has also been shown that the chains composition distribution allows the reasoning behind phase separation or bicontinuity for the morphology of a copolymer system.

Overall, this work represents a contribution in the area of mechanical properties enhancement for two component polymers, because it clearly shows that the histogram-morphology interrelationship can be conveniently modified designing the feeding profiles to promote synergism in copolymer properties that can be useful in diverse applications (where tailor-made copolymers are useful).

Acknowledgements Francisco Javier Rivera Gálvez thanks CONA-CyT for the scholarship during the Ph.D. Program, and all authors thank the Universidad de Guadalajara and Institute of Polymer Science and Technology, ICTP-CSIC for the financial support to carry out the experimental research.

References

- Robeson LM (2007) Chapter 2. Hanser publishers, Fundamentals of Polymer Blends. Polymer Blends
- Mok MM, Kim J, Wong CL, Marrou SR, Woo DJ, Dettmer CM, Nguyen ST, Ellison CJ, Shull KR, Torkelson JM (2009) Glass transition breadths and composition profiles of weakly, moderately, and strongly segregating gradient copolymers: Experimental results and calculations from self-consistent mean-field theory. *Macromolecules* 42(20):7863–7876. <https://doi.org/10.1021/ma9009802>
- Chalykh AE, Nikulova UV, Shcherbina AA (2015) Phase equilibria in a polystyrene-poly(butyl acrylate) system. *Polym Sci Ser A* 57(4):445–451. <https://doi.org/10.1134/S0965545X15040069>
- Okubo M, Murakami Y, Fujiwara T (1996) Formation mechanism of anomalous “golf ball-like” composite polymer particles by seeded emulsion polymerization. *Colloid Polym Sci* 274(6):520–524. <https://doi.org/10.1007/BF00655226>
- Jasinski F, Teo VL, Kuchel RP, Mbaila MM, Thickett SC, Brinkhuis RH, Weaver W, Zetterlund PB (2017) Synthesis and characterisation of gradient polymeric nanoparticles. *Polym Chem* 8(3):495–499. <https://doi.org/10.1039/C6PY02063C>
- Ott H, Abetz V, Albstadt V (2001) Morphological Studies of Poly(styrene)-block-poly(ethylene-co-butylene)-block-poly(methyl methacrylate) in the Composition Region of the “Knitting Pattern” Morphology. *Macromolecules* 34(7):2121–2128. <https://doi.org/10.1021/ma0017079>
- Zhang Z, He Z, Bi S, Asare-Yeboah K (2020) Phase segregation controlled semiconductor crystallization for organic thin film transistors. *J Sci Adv Mater Dev* 5(2):151–163. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.05.004>
- Mok MM, Kim J, Torkelson JM (2007) Gradient copolymers with broad glass transition temperature regions: Design of purely interphase compositions for damping applications. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 46(1):48–58. <https://doi.org/10.1002/polb.21341>
- Guo Y, Gao X, Luo Y (2015) Mechanical properties of gradient copolymers of styrene and n-butyl acrylate. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 53(12):860–868. <https://doi.org/10.1002/polb.23709>

10. Guo Y, Zhang J, Xie P, Gao X, Luo Y (2014) Tailor-made compositional gradient copolymer by a many-shot RAFT emulsion polymerization method. *Polym Chem* 5(10):3363–3371. <https://doi.org/10.1039/C4PY00003J>
11. Jasso-Gastinel CF, Reyes-González I, López-Ureña LC, González-Ortiz LJ, Manero-Brito O (2006) Mechanical Performance of Styrene-2-Ethylhexyl Acrylate Polymers Synthesized by Semicontinuous Emulsion Polymerization Varying Feed Composition. *Int J Polym Anal Charact* 11(5):383–402. <https://doi.org/10.1080/10236660600803940>
12. Arnez-Prado AH, González-Ortiz LJ, Aranda-García FJ, Jasso-Gastinel CF (2012) The variation of comonomers feeding profile to design the distribution of chains composition for the optimization of the mechanical properties in copolymer systems. *e-Polymers* 12(1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2012.12.1.814>
13. Jasso-Gastinel CF (2017) Chapter 8. Gradients in Homopolymers, blends, and copolymers. In: *Modification of Polymer Properties*, Elsevier: Oxford, UK, 185–210.
14. Jasso-Gastinel CF, Arnez-Prado AH, Aranda-García FJ, Sahagún-Aguilar LO, Toral LD, Fernando A, Hernández-Hernández ME, González-Ortiz LJ (2017) Tailoring Copolymer Properties by Gradual Changes in the Distribution of the Chains Composition Using Semicontinuous Emulsion Polymerization. *Polymers* 9(2):72–83. <https://doi.org/10.3390/polym9020072>
15. Núñez-Pérez FA, González-Ortiz LJ, López-Dellamary TFA, Jasso-Gastinel CF (2012) Enhancement of Mechanical Properties of Emulsion Copolymers by Gradual Variation in Feed Composition. I: Effect of Particle Size in the Butyl Acrylate-Styrene System. *Int J Polym Anal Charact* 17(6): 417–427. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2012.668636>
16. Rivera-Gálvez FJ, González-Ortiz LJ, López-Manchado MA, Hernández-Hernández ME, Jasso-Gastinel CF (2019) A Methodology Towards Mechanical Properties Optimization of Three-Component Polymers by the Gradual Variation of Feed Composition in Semi-Continuous Emulsion-Free Radical Polymerization. *Polymers* 11(12):2125–2138. <https://doi.org/10.3390/polym11122125>
17. Jasso-Gastinel CF, López-Ureña LC, González-Ortiz LJ, Reyes-González I, López-Dellamary TFA, Manero-Brito O (2007) Synthesis and characterization of styrene-butyl acrylate polymers, varying feed composition in a semicontinuous emulsion process. *J Appl Polym Sci* 103(6):3964–3971. <https://doi.org/10.1002/app.25265>
18. Jinnai H, Yoshida H, Kimishima K, Funaki Y, Hirokawa Y, Ribbe AE, Hashimoto T (2001) Observation of fine structure in bicontinuous phase-separated domains of a polymer blend by laser scanning confocal microscopy. *Macromolecules* 34(15):5186–5191. <https://doi.org/10.1021/ma010190d>
19. Lyngaae-Jørgensen J, Utracki LA (2003) Structuring polymer blends with bicontinuous phase morphology. Part II. Tailoring blends with ultralow critical volume fraction. *Polymer* 44(5): 1661–1669. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00867-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00867-4)
20. Jasso-Gastinel CF, Rivera-Gálvez FJ, González-Ortiz LJ (2018) Process for obtaining three component polymeric materials with oriented variable composition, synthesized by sequential copolymerizations in a semibatch reactor with gradient feed. Patent WO/2018/16799.
21. Van Doremale GH, Schoonbrood HA, Kurja J, German AL (1992) Copolymer composition control by means of semicontinuous emulsion copolymerization. *J Appl Polym Sci* 45(6):957–966. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070450603>
22. Alb AM, Reed WF (2009) Online monitoring of molecular weight and other characteristics during semibatch emulsion polymerization under monomer starved and flooded conditions. *Macromolecules* 42(21):8093–8101. <https://doi.org/10.1021/ma901434w>
23. Kohut-Swelko N, Pirri R, Asua JM, Leiza JR (2009) Redox initiator systems for emulsion polymerization of acrylates. *J Polym Sci Part A: Polymer Chemistry*, 47(11): 2917–2927. <https://doi.org/10.1002/pola.23362>
24. Sarac AS (1999) Redox polymerization. *Prog Polym Sci* 24(8):1149–1204. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00026-X)
25. Huang H, Zhang H, Li J, Cheng S, Hu F, Tan B (1998) Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature: preparation and polymerization of miniemulsion. *J Appl Polym Sci* 68(2):2029–2039. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980620\)68:12%3C2029::AID-APP17%3E3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980620)68:12%3C2029::AID-APP17%3E3.0.CO;2-W)
26. Pan Z, Lv Y, Chen Y, Qian X (2020) Enhanced strength and self-healing properties of CA-Mg2/PVA IPN hydrogel used for shot-membrane waterproofing materials. *J Polym Res* 27(5):1–11. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02105-5>
27. Kuo CY, Don TM, Lin YT, Hsu SC, Chiu WY (2019) Synthesis of pH-sensitive sulfonamide-based hydrogels with controllable crosslinking density by post thermo-curing. *J Polym Res* 26(1):18–27. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1672-6>
28. Ferry JD (1980) Chapter 13. The Plateau and Terminal Zones in Uncross-Linked Polymers. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, New York, 366–403.
29. Alam MM, Jack KS, Hill DJ, Whittaker AK, Peng H (2019) Gradient copolymers—Preparation, properties and practice. *Eur Polymer J* 116:394–414. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.028>
30. Karaky K, Deraill C, Reiter G, Billon L (2008) Tuning the surface/bulk properties by the control of the amphiphilic profile in gradient copolymer. *Macromolecular symposia Weinheim: WILEY-VCH Verlag* 267(1):31–40. <https://doi.org/10.1002/masy.200850706>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

ÍNDICE DE MATERIAS.

- antagonísticas, **13**, 74
- conductividad, 11, 12, 53, 61, 71, 72
- cooperativas, **13**
- copolímeros con gradiente de composición, 1, 3, 4, 5, 8, 12, 37, 42, 43, 54, 55, 60, 61, 83, 84, 94, 95, 98, 99, 101, 109, 118, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 136, 140, 141, 147, 150, 152, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 175, 179, 182, 189, 190, 191, 193, 211, 212, 213
- copolímeros de bloque, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 23, 29, 41, 42, 52, 56, 57, 58, 60, 61, 71, 83, 84, 85, 88, 95, 96, 98, 104, 105, 106, 109, 118, 122, 138, 149, 156, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 181, 183, 189, 190, 193
- copolímeros de gradiente, 11, 12, 42, 55, 83, 84, 86, 106, 114, 172, 175, 187, 193
- copolímeros estadísticos, 3, 4, 6, 8, 12, 83, 94, 95, 118, 119, 126, 127, 128, 133, 134, 140, 141, 143, 144, 145, 151, 158, 159, 161, 162, 163, 164, 166, 171, 173, 175, 189, 190, 192, 193, 211
- copolímeros segmentales, 6
- diseño de estos materiales, 11
- diseño de materiales, 1, 190, 192
- distribución de
 - composición, 1, 4, 5, 8, 9, 12, 42, 43, 60, 119, 129, 132, 134, 144, 146, 148, 150, 151, 152, 158, 160, 162, 163, 166, 167, 168, 170, 189, 190, 192, 193, 213
- estructuras
 - supermoleculares, 3, 11, 54, 58, 60, 61
- fotoluminiscencia, 11, 72
- fotoluminiscentes, 11, 86, 91, 104, 106, 173, 186, 191, 193
- interacción, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 14, 46, 53, 54, 56, 61, 72, 74, 75, 82, 146, 150, 154, 156, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 185, 188, 189, 190, 191
- isotropía, 14
- jerarquía estructural, 1, 3, 4, 5, 13, 44, 62, 73, 118
- miscibilidad, 7, 30, 151, 152, 154, 155, 160, 162, 172, 188, 193
- modelo de contribución de grupos, 3
- morfologías, 3, 4, 5, 36, 55, 56, 58, 77, 150, 152, 160, 165, 190
- nivel macroestructural, 2
- nivel molecular, 2, 4, 5, 6, 12, 14, 44, 47, 53, 73, 74, 145, 157, 165, 174, 188, 189, 190, 213
- nivel
 - nano/microestructural, 4, 54, 150
- nivel nano/microscópico, 2, 54, 74
- perfiles de alimentación, 4, 12, 95, 99, 100, 108, 127, 129, 130, 131, 132, 136, 143, 144, 146, 147, 148, 158, 159, 161, 162, 163, 189
- polimerización por
 - radicales libres, 4, 12, 16, 19, 20, 26, 30, 37, 83, 121, 137
- polimerización radicalica por desactivación

- reversible, 4, 12, 16, 37, 41
- polimerización RAFT, 8, 16, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 37, 38, 83, 95, 97, 98, 100, 104, 106, 121, 122, 123, 173, 174, 175, 179, 188, 190, 191
- propiedades eléctricas, 3, 5, 11, 61, 71, 72, 74, 83, 84, 118, 191
- propiedades físicas, 4, 70
- propiedades mecánicas, 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 44, 45, 49, 53, 55, 56, 61, 62, 74, 83, 84, 85, 95, 109, 118, 137, 140, 145, 148, 150, 156, 163, 165, 174, 182, 188, 189, 190, 193, 213**
- propiedades térmicas, 3
- secuencial, **14, 16, 37, 47, 51, 166, 169, 170, 171**
secuenciales, 5, 13, 15, 74, 164
- simultáneas, **13, 74**
- sinergia, 2, 3, 5, 6, 43, 56, 58, 83, 150, 154, 166, 167, 170, 190
- sinérgica, 1, 2, 3, 9, 154, 157, 171, 172, 173, 188, 189, 190
- sinérgicas, 3, 13, 74, 161, 190, 191, 192
- sinérgicos, **3, 12, 74, 156, 165, 169, 189**
- sinergismo, 1, 4, 11
- temperatura de transición vítrea, 12, 34, 45, 50, 61, 67, 69, 70, 74, 140, 148, 152, 154, 155, 183, 189

