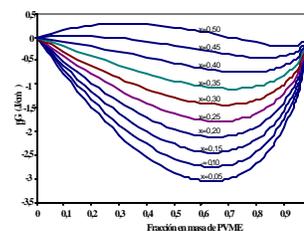


Fabricación de mezclas reactivas mediante la estrategia de separación de fase inducida por una reacción (RIPS)

Antonio García Loera
Catedrático- Investigador en la FIME
loera@caramail.com

ABSTRACT

The Reaction Induced Phase Separation (RIPS) technique is an interesting way to blend thermoset networks with diverse additives. In such method the resulting morphologies are controlled by the polymerization and phase separation kinetics and by the viscosity evolution of the system. Usually, this technique is used to improve the mechanical properties of thermoset networks. An alternative application is the synthesis of porous thermosets.



KEYWORDS:

Thermosets, phase separation, reaction, blend, morphology.

RESUMEN

La estrategia denominada Separación de Fase Inducida por una Reacción (RIPS por sus siglas en inglés) es una alternativa interesante para la fabricación de mezclas poliméricas reactivas. En dicha estrategia las morfologías obtenidas son controladas por la evolución de la viscosidad del sistema y por las cinéticas de polimerización y de separación de fases. Generalmente esta estrategia es utilizada para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros termofijos. Una aplicación alternativa es la fabricación de materiales porosos.

PALABRAS CLAVES

Mezclas, separación de fases, polimerización, termofijos, morfología.

INTRODUCCIÓN

Dentro del área de los materiales macromoleculares, podemos distinguir dos grupos principales de polímeros: a) termoplásticos, este tipo de polímeros pueden procesarse y reutilizarse mediante la aplicación de calor y presión b) termofijos, estos se distinguen por su estructura en forma de red tridimensional reticulada (*network*) que impide su reutilización.

Las estructuras reticuladas son obtenidas por la polimerización de uno o varios monómeros con funcionalidades superiores a dos. La síntesis de los polímeros termofijos puede efectuarse por medio de diferentes reacciones químicas como: la policondensación y la polimerización en cadena (radicálica, iónica catiónica...).¹

Actualmente el desarrollo de nuevos materiales es gobernado por 3 parámetros claves: peso, tamaño y velocidad. Dichos parámetros han implantado nuevas exigencias dentro de la industria del transporte, electrónica, óptica etc. Frecuentemente los nuevos protocolos de producción son tan severos que un solo polímero no puede cubrir con todos los requisitos de fabricación de un componente estructural, electrónico y/o térmico.

Una estrategia para cumplir con los nuevos protocolos de producción es la utilización de mezclas de 2 ó más polímeros. No obstante el empleo de mezclas poliméricas requiere un control preciso de las morfologías debido a que sus propiedades (físicas y químicas) dependen de la distribución, del tamaño y de la geometría de las fases implicadas. Por lo anterior, el estudio y desarrollo de técnicas de mezclado se ha convertido en un tema de investigación de gran interés.

El objetivo principal de la presente publicación es el de exponer los principios básicos de la fabricación de mezclas a base de polímeros termofijos mediante la estrategia de separación de fase inducida por una reacción (RIPS).

SISTEMAS TERMOFIJOS

Respecto a los polímeros termoplásticos, los sistemas termofijos presentan una mejor estabilidad termomecánica así como una mayor resistencia a los solventes, esto debido a su estructura reticulada. Sin embargo la fragilidad (baja resistencia al impacto y la fisuración) de estos materiales limita el área de aplicaciones.

Una estrategia para mejorar las propiedades físicas de las redes termofijas es la fabricación de materiales heterogéneos o bifásicos. Dichos materiales están constituidos por una matriz termofija dentro de la cual una segunda fase ha sido dispersada (figura 1). La segunda fase puede ser un

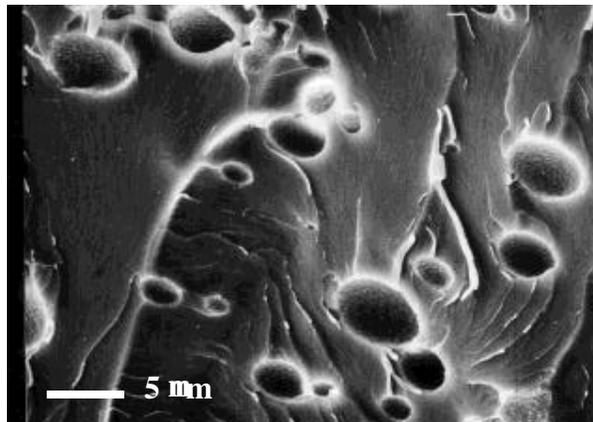


Fig. 1.- Micrografía de una mezcla polimérica policianurato/polióxido de metileno.

termoplástico, un elastómero, una carga mineral o bien simplemente aire (materiales porosos).

Dentro de la fabricación de mezclas a base de materiales termofijos es importante considerar los cambios estructurales que experimentan los polímeros termofijos. La importancia de dichas transformaciones reside en los cambios fisicoquímicos y viscoelásticos que modifican las interacciones con el resto de las fases implicadas. Dos transformaciones estructurales importantes han sido observadas durante la reacción de polimerización de los sistemas termofijos:

- A) *La gelación* marca el pasaje del estado líquido al estado elastomérico, esto debido a la formación de la primera molécula tridimensional que ocupa todo el volumen de reacción. Una vez que el material alcanza esta transformación, sus propiedades reológicas serán de carácter elástico.
- B) *La vitrificación* se define como el pasaje de un estado elastomérico a un estado sólido vítreo. Este fenómeno se produce cuando la temperatura de transición vítrea (T_g) del sistema parcialmente polimerizado alcanza la temperatura de reacción, de manera general la aparición de la vitrificación retrasa la reacción de polimerización.

Estas dos transformaciones pueden ser representadas sobre un diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT).² En este tipo de gráfica, el tiempo necesario para alcanzar la vitrificación o gelación es trazado en función de diferentes temperaturas isoterma de reacción.

SISTEMAS TERMOFIJOS HETEROGÉNEOS (BIFÁSICOS)

Inicialmente la elaboración de sistemas bifásicos tenía como objetivo principal el incremento de las propiedades mecánicas, especialmente la tenacidad y la resistencia al impacto.³ Posteriormente el interés de estos materiales se ha diversificado, por ejemplo: Massod-Siddiqi y col.⁴ utilizaron resinas epóxicas como matrices dentro de las cuales fueron dispersadas moléculas funcionales (cristales líquidos) o bien polímeros conductores.⁵ Hedrick y col.⁶ así como Kieffer y col.⁷ se han interesado a la elaboración de matrices termofijas porosas, esto con la finalidad de disminuir la constante dieléctrica de dichas matrices.

De manera global la síntesis de materiales termofijos bifásicos puede ser clasificada en dos grandes grupos:

- Dispersión de partículas preformadas (no miscibles) dentro de los monómeros.
- Utilización de aditivos inicialmente miscibles con los monómeros, posteriormente dichos aditivos serán segregados durante la reacción de polimerización (Estrategia *RIPS*).⁸

La ventaja de la técnica *RIPS*, con respecto a las demás técnicas, es la de poder obtener y controlar diversos tipos de morfologías (nodulares e interconectadas), esto debido a que esta estrategia está gobernada por el equilibrio termodinámico de las diferentes fases.

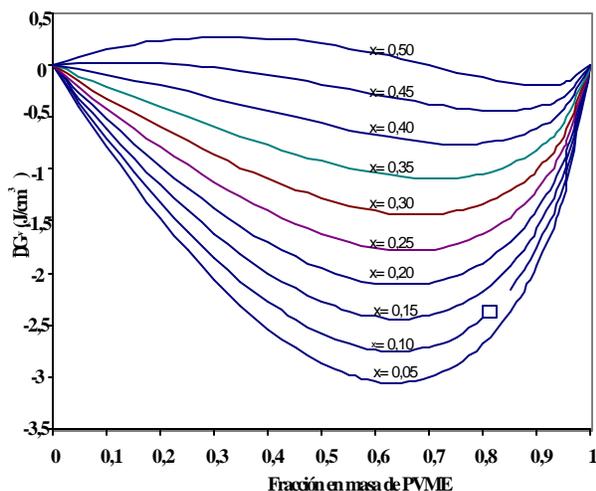


Fig. 2. Evolución de la energía libre de Gibbs (ΔG_m) en función de la conversión (x) de una mezcla reactiva.

PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA ESTRATEGIA *RIPS*

En la técnica de *RIPS*, el sistema inicial es miscible y está constituido por monómeros y/o comonómeros así como de un aditivo (termoplásticos, elastómeros, solventes...). Durante la reacción de polimerización una separación de fases es inducida por un desequilibrio en la evolución de la energía libre de la mezcla (ΔG_m), figura 2.

Usualmente este desequilibrio es atribuido a la disminución de la entropía de la mezcla (ΔS_m).⁹ La figura 3 esquematiza la fabricación de materiales heterogéneos a partir de la técnica *RIPS*.

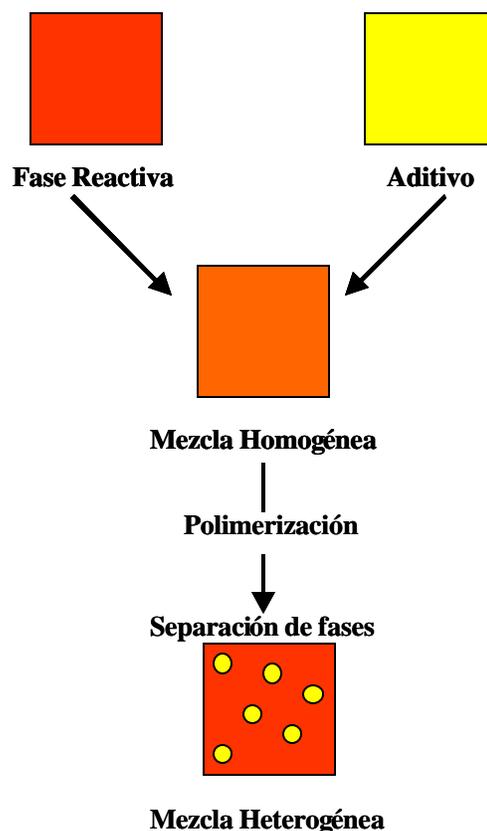


Fig. 3. Esquema de la estrategia de fabricación de materiales heterogéneos *RIPS*.

Debido a que la estrategia *RIPS* es controlada por la miscibilidad de sus componentes es importante mencionar algunos conceptos básicos de los diagramas de fases utilizados en el estudio de los polímeros.

Dos tipos de diagramas de fases son normalmente utilizados para el estudio de mezclas de polímeros.¹⁰ El primer diagrama es el llamado Temperatura-

Composición, este tipo de diagramas son utilizados sobre todo para determinar el comportamiento de la miscibilidad con respecto a la temperatura. Si la miscibilidad se incrementa con la temperatura, entonces hablaremos de un comportamiento de tipo UCST (*Upper Critical Solution Temperature*); por otra parte si la miscibilidad disminuye con la temperatura entonces hablaremos de un comportamiento de tipo LCST (*Lower Critical Solution Temperature*). Dentro del estudio de las mezclas reactivas, los diagramas Temperatura-Composición se limitan a la determinación de la miscibilidad inicial de los componentes, es decir antes de que la polimerización dé inicio.

El segundo tipo de diagramas es conocido como Conversión-Composición,¹¹ estos gráficos son más apropiados para el estudio de mezclas reactivas. La obtención de dichos diagramas se efectúa a través de las cinéticas de polimerización isotermas de los monómeros.

MISCIBILIDAD Y TERMODINÁMICA DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS

De manera general y a una temperatura fija, la miscibilidad puede ser analizada a partir de la forma de la curva de ΔG_m en función de la composición de la mezcla. La figura 4 muestra los 3 posibles casos que pueden presentarse dentro del análisis de una muestra polimérica.

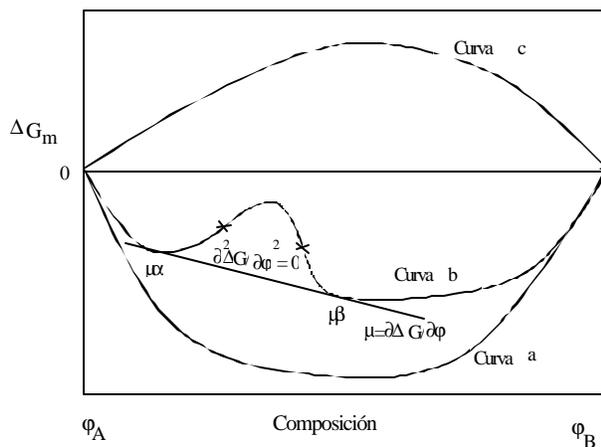


Fig. 4. Evolución del ΔG_m en función de la composición de una mezcla A+B

1^{er} Caso.- Los componentes son completamente miscibles en toda proporción si los valores de ΔG_m son negativos para toda la gama de composiciones. Ningún punto de inflexión se presenta en esta trayectoria (curva A).

2^{do} Caso.- La inmiscibilidad total corresponde a la curva C donde todos los valores de ΔG_m son positivos.

3^{er} Caso.- La mezcla es parcialmente miscible (aparición de una separación de fases). En este caso la curva de ΔG_m describe una trayectoria (curva B) que es caracterizada por la presencia de 2 puntos con una tangente común, así como por 2 puntos de inflexión.

Los dos puntos de inflexión corresponden a los valores donde la segunda derivada tiende a cero:

$$\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 = 0$$

Esta expresión corresponde a la condición termodinámica para inducir una descomposición de tipo espinodal. Dicha descomposición está caracterizada por tener una baja amplitud en las fluctuaciones de las concentraciones. Para las mezclas con composiciones comprendidas entre estos 2 puntos ($\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 < 0$), la separación de fases tendrá lugar de manera espontánea. Este tipo de descomposición corresponde a un estado inestable y no requiere energía de activación para desarrollarse.¹²

La descomposición binodal es un proceso de separación de fases gobernado por un mecanismo de nucleación y crecimiento (no espontáneo). El fenómeno de nucleación y crecimiento está asociado a la metaestabilidad del sistema, esto implica la existencia de una barrera energética así como presencia de amplias fluctuaciones en la composición. La presencia de partículas de un tamaño crítico llamadas *núcleos* es igualmente necesaria para inducir una separación de fases de este tipo. Gráficamente los límites de la descomposición binodal corresponden a los 2 puntos que tienen una tangente común.¹³ Estos 2 puntos pueden ser determinados a partir de la igualdad de potenciales químicos de cada componente $\Delta \mu_i$:

$$\Delta \mu_A \alpha = \Delta \mu_A \beta$$

$$\Delta \mu_B \alpha = \Delta \mu_B \beta$$

$$\Delta \mu_i = \partial \Delta G / \partial \phi_i$$

donde α y β son respectivamente las fases ricas en los componentes A y B.

El punto donde la descomposición binodal y spinodal se unen es llamado punto crítico o composición crítica ϕ_{crit} . La determinación de dicha composición es de gran utilidad práctica, ya que la naturaleza de la fase continua y de la fase dispersa dependen de la composición de A y B con respecto al ϕ_{crit} .

En el caso de una mezcla a base de componentes monodispersos, el ϕ_{crit} puede ser calculado a partir de:⁸

$$1 / (1 - \phi_{crit}) = 1 + (V_{mono} / V_{adit})^{1/2}$$

Donde V_{mono} y V_{adit} son respectivamente los volúmenes molares de los monómeros y del aditivo.

La ecuación precedente nos muestra la dependencia del ϕ_{crit} con respecto a los volúmenes molares de los componentes, dentro de la figura 5 se ilustra dicha influencia.

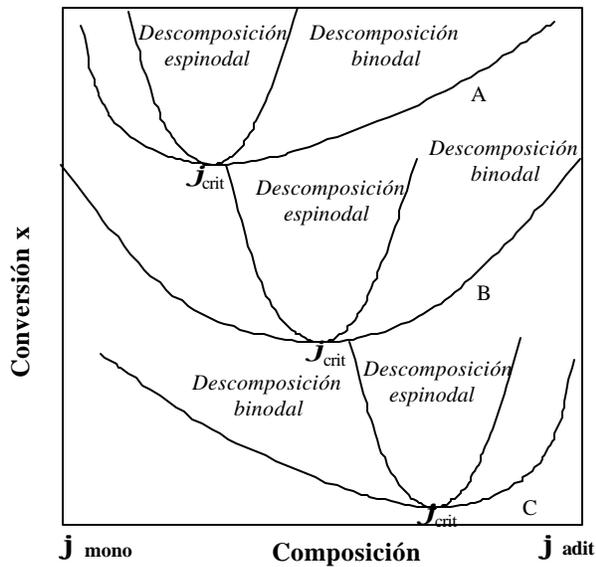
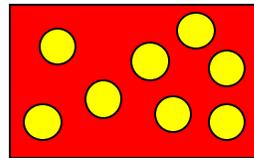


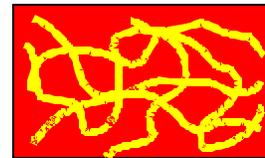
Fig. 5. Diagramas de fases Conversión-Composición de mezclas con aditivos de diferente volumen molar $V_A > V_B > V_C$

En base a la figura anterior, podemos constatar que el ϕ_{crit} de las mezclas a base de aditivos de bajo volumen molar (agua, alcanos etc.) se sitúa a altas concentraciones de aditivo. Por otra parte las mezclas a base de aditivos de alto volumen molar (termoplásticos) presentan un ϕ_{crit} a altas concentraciones del monómero.

Respecto a las morfologías es conveniente señalar que las estructuras obtenidas por la descomposición binodal y espinodal son claramente diferentes inmediatamente después de la separación de fases. La descomposición binodal (nucleación y crecimiento) conduce a la formación de una fase dispersa en forma de nódulos, por otra parte la descomposición espinodal da como resultado una estructura continua o interconectada (figura 6).



Descomposición binodal



Descomposición espinodal

Fig. 6. Esquema de las estructuras obtenidas inmediatamente después de la separación de fases

La evolución de las estructuras obtenidas por una descomposición binodal no presentan cambios significativos respecto a la geometría de las morfologías, es decir al final de la reacción de polimerización se obtendrán estructuras nodulares. En el caso de la descomposición espinodal, Girard-Reydet¹⁴ demostró que las estructuras pueden evolucionar para minimizar su interfase, de manera que al final de la polimerización se obtienen morfologías de tipo nodular. Este tipo de fenómeno (*coarsening*) está directamente relacionado con la viscosidad de la mezcla así como del porcentaje de la fase dispersa (figura 7).

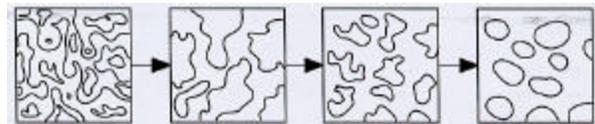


Fig. 7. Evolución de una estructura interconectada en función del avance de la reacción de polimerización.

Para evitar la coalescencia de las partículas, y por consecuencia mantener la morfología al momento de la separación de fases, es recomendable que dicha separación se lleve a cabo a un tiempo cercano al tiempo de gelación del termofijo; sin embargo la separación de fases debe ocurrir antes de la

vitrificación ya que una vez que ésta es alcanzada es posible que las fases no se separen y por tanto se obtendrá una red interpenetrada y no un material heterogéneo.

CONCLUSIONES

La estrategia RIPS permite elaborar mezclas reactivas con morfologías nodulares e interconectadas, esta particularidad hace que dicha estrategia sea uno de los procesos de mezclado más versátiles.

La utilización de la estrategia RIPS requiere un control preciso de las cinéticas de polimerización (tiempos de gelación y vitrificación) así como de los parámetros termodinámicos (entálpicos y entrópicos) que gobiernan la miscibilidad de los componentes.

La evolución de la miscibilidad de los sistemas reactivos está representada dentro de los diagramas pseudo binarios de Conversión-Composición. Estos diagramas definen el tipo de morfología así como el mecanismo de separación de fases. La masa molar del aditivo es importante ya que nos permite desplazar la posición de punto crítico y por tanto definir cual será la fase continúa.

La inversión de fases (nódulos del polímero termofijo dentro de una fase continua de aditivo) se sitúa a altas concentraciones del aditivo si este es de baja masa molar, esto significa que podemos incrementar la cantidad de aditivo dentro de una matriz termofija si utilizamos un aditivo de baja masa molar.

REFERENCIAS

1. Goodman S.H., "Handbook of thermoset plastics", Westwood: New Jersey, Noyes Publications, 1998, pp. 542.
2. Enns J.B., Gillham J.K., "Time- Temperature- Transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets", J. Appl. Polym. Sci., 1983, Vol. 28, pp. 2567-2591
3. Bucknall C.B., Partdridge I.K., "Phase separation in epoxy resins containing polyethersulfone" Polymer, 1983, Vol. 24, pp. 639-644
4. Masood-Siddiqi H., Dumon M., Pascault J.P., "Polymer-dispersed liquid crystals based on epoxy networks: 1. Effects of the liquid crystal addition on the epoxy-amine reaction", Polymer, 1996, Vol. 37, pp. 20-27
5. West J.L., "Phase separation of liquid crystals in polymers", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1988, Vol. 157, pp. 427-441
6. Hedrick J.L., Russell T.P., Hedrick J.C., Hilborn J.G., "Microporous Polycyanurate Networks", J. Polym. Sci.: Part A, 1996, Vol 34, pp. 2879-2888
7. Kiefer J., Hilborn J.G., Manson J.-A.E., Leterrier Y., Hedrick J.L., «Macroporous Epoxy Networks via Chemically Induced Phase Separation», Macromolecules, 1996, Vol 29, pp. 4158-4160
8. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P., "Reaction-Induced Phase Separation in Modified Thermosetting Polymers" in Adv. In Polym. Sci., 1997, Vol. 128, pp. 95-156
9. Pascault J.P., Williams R.J.J., "Formulation and characterization of thermoset-thermoplastic blends" in Polymer Blends, Volume 1, Edited by D.R. Paul, C.B. Bucknall, New York: John Wiley, 2000 pp. 379.
10. Kiefer J., "Macroporous Thermosets via Chemically Induced Phase Separation", thèse, No. 1725, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 1997, p. 176.
11. Mezzenga R., Boogh L., Manson J-A.E., " A Thermodynamic Model for Thermoset Polymer Blends with Reactive Modifiers", J. Polym. Sci. Part B., 2000, Vol 38, pp. 1893-1902
12. Olabisi O., Robeson LL., Shaw M., "Polymer-Polymer Miscibility", New York: Academic Press, 1979, pp. 362
13. Vázquez A., Rojas A.J., Adabbo H.E., Williams R.J.J., "Rubber-modified thermosets: Prediction of the particle size distribution of dispersed domains", Polymer, 1987, Vol. 28, pp. 1156-1164
14. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.P., Keates P., Navard P., Thollet G., Vigier G., "Reaction induced phase separation mechanisms in modified thermosets", Polymer, 1998, Vol. 39, pp. 2269-2278