

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS

"MISCIBILIDAD DE ÉSTERES CELULÓSICOS CON
POLIÉSTERES AROMATICOS Y OTROS POLÍMEROS
SINTÉTICOS."

TESIS

Que presenta:

M. en Q. Humberto Vázquez Torres

Matrícula: 85266159; correo: hvto@xanum.uam.mx

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias

(Física)

Asesores:

Dr. Carlos A. Cruz Ramos

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Dr. Roberto Alexander Katz-Kauffmann

Depto. Física, Div. CBI. UAM-Iztapalapa

México, D.F., noviembre de 1994.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

85266159

ACTA NUMERO _____

LIBRO NUMERO _____

HOJA NUMERO _____

DENOMINACION DE LA TESIS

MISCIBILIDAD DE ESTERES

CELULOSICOS CON POLIESTERES

AROMATICOS Y OTROS POLIMEROS

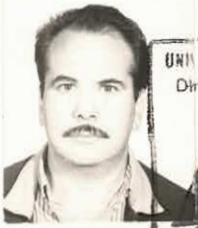
SINTETICOS.

En México, D. F. SE PRESENTARON a las 08:00 horas del día 09 del mes de DICIEMBRE del año 1994 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana. los suscritos miembros del Jurado


DR. ROBERTO ALEXANDER-KATZ KAUFFMANN; DR. LUIS MIER Y TERAN CASANUEVA; DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ; DR. MANUEL AGUILAR VEGA Y DR. CARLOS A. CRUZ RAMOS.

bajo la Presidencia del primero y con el carácter de Secretario el último se reunieron para proceder al examen de grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
Dirección de Estudios Escolares



Casa abierta al tiempo

Humberto Vazquez Torres

FIRMA DEL INTERESADO

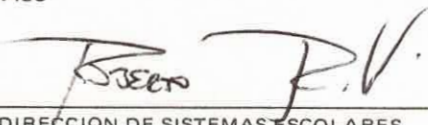
HUMBERTO VAZQUEZ TORRES

quien presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 40, fracciones I III y IV del Reglamento de Estudios de Posgrado de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

aprobarlo

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISO



DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

R. Alexander

DR. ROBERTO ALEXANDER-KATZ K.

PRESIDENTE

Luis Mier y Terán C.

DR. LUIS MIER Y TERAN C.

VOCAL

C. A. Cruz Ramos

DR. CARLOS A. CRUZ RAMOS

SECRETARIO

Roberto Olayo

DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ

VOCAL

Manuel Aguilar Vega

DR. MANUEL AGUILAR VEGA

VOCAL

Luis Mier y Terán C.

DR. LUIS MIER Y TERAN C.

DIRECTOR DE DIVISION

AGRADECIMIENTOS

Al **Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., CICY**, por darme la oportunidad de inscribirme en la UAM-Iztapalapa en los estudios de Doctorado, mientras desempeñaba mis labores normales de Investigador Asociado, para desarrollar mi proyecto de Doctorado en sus instalaciones.

A la **Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa**, por aceptarme como alumno de Doctorado simultáneamente con el desarrollo de mis labores de investigación en el CICY, y por facilitarme la conclusión de mis estudios mientras disfrutaba de una estancia sabática en el Departamento de Física de la UAM-I.

Al **Dr. Carlos A. Cruz Ramos**, por su participación como asesor externo (en el CICY), por inducirme al mundo de los polímeros, especialmente en el estudio de las mezclas poliméricas, con la formalidad, minuciosidad y entusiasmo que le caracteriza.

Al **Dr. Roberto Alexander Katz-Kauffman**, por su generosidad al aceptar su participación como asesor interno para que se me aceptara como alumno de la UAM-Iztapalapa.

Al **Dres. Roberto Olayo González**, por su apoyo generoso durante el desarrollo experimental de esta tesis y por el tiempo dedicado a la revisión del manuscrito.

Al **Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega** y al **Dr. Luis Mier y Terán Casanueva**, por el tiempo dedicado a la revisión del manuscrito de esta tesis.

A todos mis amigos y colegas que, de una u otra forma, han contribuido al desarrollo y consecución del proyecto de tesis que, aun siendo de naturaleza académica, constituyó buena parte de mi aventura vital.

Gracias especiales a mi familia, mi esposa **Ruth U. García Álvarez**, y nuestras hijas **Eunice Ruth** y **Patricia Marcela**, por su apoyo incondicional y su amor, y por ser y estar en mi vida.

CONTENIDO

Cap. 1. INTRODUCCION	Pág.
1.1. Derivados Celulósicos	1
1.2. Mezclas Poliméricas	1
1.3. Objetivos de la Presente Investigación	3
Cap. 2. ANTECEDENTES GENERALES	
2.1. Preparación, Propiedades y Usos de los Materiales	5
2.1.1. Ésteres Celulósicos (ECs)	5
2.1.2. Poliésteres Aromáticos de Anhídrido Ftálico y Glicoles.....	11
2.2. Miscibilidad de los Derivados Celulósicos con Polímeros Sintéticos.	12
2.3. Métodos de Preparación de Mezclas Poliméricas	13
2.4. Fundamentos Teóricos	14
Cap. 3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1. Materiales	23
3.2. Criterio de Miscibilidad Polimérica Basado en la Temperatura de Transición Vítrea Medida por DSC y por DMA.....	26
3.3. Preparación del PEOP y Poliésteres Similares	27
3.4. Caracterización de los Polímeros	28
3.5. Preparación de las Mezclas Poliméricas	29

CONTENIDO (Continuación)

3.6. Caracterización de las Mezclas Poliméricas	29
---	----

Cap. 4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Caracterización del PEOP y sus Poliésteres Análogos	34
--	----

4.2. Resultados Preliminares de la Caracterización de las Mezclas.....	35
--	----

4.2.3. Mezclas de ECs con PCL y PDVF	37
--	----

4.2.4. Mezclas de ECs con SAN(75/25).....	37
---	----

4.2.5. Mezclas de Ecs con PVP y PEOx	38
--	----

4.2.6. Mezclas de PEOP y PDEOP.	38
--------------------------------------	----

4.2.7. Mezclas de ECs con PTrEOP y con PTeEOP.....	39
--	----

4.3. Resultados de la caracterización detallada de las mezclas de los ECs con otros polímeros.	39
--	----

4.3.1. Mezclas de los ECs con la PCL.	39
--	----

4.3.1.1. Miscibilidad de PCL, y de los ECs, con otros Polímeros.	39
---	----

4.3.1.2. Mezclas de PCL-ABC.	41
-----------------------------------	----

4.3.1.2.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PCL-ABC.	41
--	----

4.3.1.2.2. Resultados de DMA de las Mezclas de PCL- ABC.	50
---	----

4.3.1.2.3. Resultados de W AXS de las Mezclas PCL-ABC.	52
---	----

4.3.1.2.4. Observaciones de las Mezclas de PCL-ABC Mediante Microscopía Óptica.	56
---	----

4.3.1.2.5. Espectroscopía de ¹³ C-NMR de las mezclas PCL-ABC.....	62
--	----

CONTENIDO (Continuación)

4.3.1.3. Mezclas de PCL-DAC.	64
4.3.1.3.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PCL-DAC.	64
4.3.1.3.2. Resultados de WAXS de las Mezclas de PCL-DAC.	66
4.3.1.3.3. Observaciones Microscópicas de las Mezclas de PCL-DAC.	69
4.3.1.4. Mezclas de PCL-TAC.	72
4.3.1.4.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PCL-TAC.	72
4.3.1.4.2. Resultados de DMA de las Mezclas de PCL-TAC.....	75
4.3.1.4.3. Resultados de WAXS de Mezclas de PCL-TAC	75
4.3.1.4.4. Observaciones Microscópicas de las Mezclas de PCL-TAC.	77
4.3.1.5. Comparación del Comportamiento de las Mezclas Binarias de PCL con TAC, DAC y ABC.	82
4.3.2. Mezclas Binarias de PVDF con ABC y DAC.	85
4.3.2.1 Polimorfismo del PVDF.	85
4.3.2.2. Miscibilidad del PVDF con Otros Polímeros.	86
4.3.2.3. Mezclas de PVDF-ABC.	87
4.3.2.3.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PVDF con ABC.	87
4.3.2.3.2. Resultados de WAXS de las Mezclas de PVDF con ABC.	91
4.3.2.3.3. Estudios de Espectroscopía de FTIR de las Mezclas	

CONTENIDO (Continuación)

de PVDF con ABC.	95
4.3.2.4. Mezclas de PVDF con DAC.	99
4.3.2.4.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PVDF con DAC.....	99
4.3.2.4.2. Resultados de WAXS de las Mezclas de PVDF con DAC.....	101
4.3.2.4.3. Espectroscopía de FTIR de las Mezclas de PVDF con DAC.	103
4.3.3. Mezclas de ECs con PEOx y PVP.	105
4.3.3.1. Miscibilidad de la PEOx y la PVP con Otros Polímeros....	105
4.3.3.2. Resultados de DSC de las Mezclas de los ECs con la PEOx..	106
4.3.3.3. Resultados de DSC de las Mezclas de los ECs con la PVP...	106
4.3.3.4. Absorbencia y Extracción Acuosa de las Mezclas de los ECs con la PEOx y la PVP.	112
4.3.3.5. Pruebas Reológicas en las Mezclas de ABC con la PEOx y la PVP.....	115
4.3.4. Mezclas de ECs con PEOP y PDEOP.	121
4.3.5. Mezclas de ECs con PTrEOP y con PTeEOP.	122
4.4. Comparación de la (In)miscibilidad Mostrada por Cada una de Mezclas Binarias Estudiadas aquí.	123
4.4.1. Comparación de los parámetros de solubilidad.	124

CONTENIDO (Continuación)

4.4.2. Comparación de la razón del contenido de carbonos.	125
4.4.3. Comparación de la naturaleza de aceptor-donador de protones.	128
4.4.4. Consideraciones finales.	129
Cap. 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	131
REFERENCIAS.	134

Capítulo 1

INTRODUCCION

1.1. Derivados Celulósicos.

En las últimas dos décadas se ha reactivado el interés en la investigación científica y tecnológica sobre los recursos naturales renovables, debido parcialmente a la crisis petrolera mundial de 1973. Particularmente la celulosa y sus derivados, y otros polímeros y resinas de origen vegetal, que fueron parcialmente desplazados en diversos usos por los derivados petroquímicos, han sido objeto de estudios más detallados en el marco de los conocimientos acumulados en las últimas décadas. Consecuentemente, ahora se conoce más sobre las propiedades físicas y químicas implicadas en las nuevas y antiguas aplicaciones de la celulosa y sus derivados (1,2,3). Esto nos ha conducido a revalorarlos más racionalmente como polímeros aplicables en usos similares a los de otros polímeros sintéticos. Esta revaloración de la celulosa, y de otros polímeros naturales, deberá contribuir a ahorrar parte del petróleo que se usaría para la síntesis de polímeros sintéticos.

1.2. Mezclas Poliméricas.

Por otro lado, las mezclas poliméricas han resultado ser una excelente ruta para desarrollar nuevos materiales cuyas propiedades son generalmente una combinación de las de sus componentes puros. La importancia tecnológica de estas mezclas de homopolímeros (y/o copolímeros) ha sido cada vez mayor en las últimas dos décadas (4-8) debido a que son una alternativa para obtener materiales más baratos y con ciertas propiedades deseadas. En cambio, si se tienen que diseñar y preparar nuevos

homopolímeros para lograr las mismas propiedades, los materiales resultan generalmente más caros. Algunas propiedades de las mezclas poliméricas son frecuentemente superiores a las de sus componentes (efecto sinérgico), i.e., muestran desviaciones positivas a la regla de aditividad de las propiedades de sus componentes puros (9). El desarrollo y la aplicación espectacular de estos materiales ha sido la base de la expansión y el fortalecimiento de muchas compañías fabricantes de materiales termoplásticos, cuyo creciente dinamismo se manifiesta por el número de patentes registradas en este campo tecnológico (9).

Las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas, químicas y fisicoquímicas, de las mezclas poliméricas dependen no solamente de las de los componentes, sino también del estado de miscibilidad que guarden los polímeros que las constituyen (4,9). Dicho estado se encuentra determinado por la termodinámica de la interacción que ocurra entre tales componentes, la que a su vez depende estrechamente de sus respectivas estructuras químicas. En este contexto destaca la importancia que tiene el estudio de las mezclas poliméricas de los derivados celulósicos, pues representan una alternativa promisoría para combinar sus buenas propiedades mecánicas y de transparencia con las de otros polímeros totalmente sintéticos.

Los ésteres celulósicos orgánicos, tales como los acetatos (triacetato y diacetato) y el acetato-butirato de celulosa, entre otros, pueden interactuar formando puentes de hidrógeno entre sus carbonilos, y/o sus hidroxilos no substituidos, con ciertos grupos funcionales de otros polímeros (5,10,11). De hecho, la interacción vía puente de hidrógeno también ocurre entre las mismas cadenas de los ésteres celulósicos (ECs); por lo cual es necesario que

la interacción atractiva de las cadenas del EC con las del otro polímero sea más fuerte que la de las propias cadenas del EC en cuestión, a fin de que exista algún grado de miscibilidad de los ECs con el otro polímero.

1.3. Objetivos de la Presente Investigación.

El objetivo principal del presente estudio es determinar el grado de miscibilidad (o inmiscibilidad) en mezclas de ésteres celulósicos con polímeros sintéticos cuya estructura química contiene carbonilos o grupos funcionales muy polares.

Para lograr el objetivo propuesto se usaron principalmente las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (differential scanning calorimetry, DSC) y de espectroscopía de infrarrojo (IR). Además, en los casos en que el polímero sintético mezclado era semicristalino, se aplicaron las técnicas de dispersión de rayos-X en ángulo grande (WAXS, wide angle X-ray scattering), para determinar la variación del grado de cristalización, y la microscopía óptica de polarización (MOP) para observar la morfología. También, cuando fue necesario y posible, se efectuaron mediciones en algunas mezclas aplicando otras técnicas: (a) análisis dinámico mecánico (DMA, dynamic mechanical analysis) en calentamiento, para mezclas de poli(caprolactona) (PCL) con acetato butirato de celulosa (ABC) y con triacetato de celulosa (TAC); (b) resonancia magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C -NMR) de las mezclas de ABC con PCL; y (c) reología de las mezclas del ABC con la poli(vinil pirrolidona) (PVP) o la poli(etil oxazolona) (PEOx), ambas en solución.

Los objetivos secundarios son:

- (a) contribuir al conocimiento de las mezclas poliméricas.
- (b) coadyuvar a diversificar el uso de los derivados celulósicos.

Los ésteres celulósicos (ECs) que se usaron fueron el diacetato de celulosa (DAC), el triacetato de celulosa (TAC), y el acetato-butirato de celulosa (ABC). Los polímeros sintéticos que se mezclaron con los ECs fueron poliésteres aromáticos y polímeros carbonilados o muy polares. La estructura química de todos los polímeros usados se describe en la parte experimental de este trabajo.

Capítulo 2

ANTECEDENTES GENERALES

2.1. Preparación, Propiedades y Usos de los Materiales.

2.1.1. Ésteres Celulósicos (ECs).

Los ECs se preparan comercialmente mediante la esterificación de los grupos hidroxilo de la celulosa con el ácido o anhídrido correspondiente (acético, propiónico, butírico, etc.). La reacción de esterificación es catalizada con ácido sulfúrico en fase heterogénea en presencia de ácido acético (2,12).

En general, los ECs con menor grado de sustitución se obtienen a partir de la hidrólisis ácida controlada de los ECs con mayor grado de esterificación. Muchos factores influyen en las propiedades del producto: la temperatura y el tiempo de reacción, la concentración del catalizador, así como el tipo y el tiempo de activación a que haya sido sometida la celulosa antes de efectuarse la esterificación. Las propiedades del ECs también dependen de la fuente de donde se obtuvo la celulosa y el proceso de extracción de la misma (2,12). Todo esto se debe a que el peso molecular del material disminuye más o menos en cada una de las etapas de preparación: extracción de la celulosa, esterificación, e hidrólisis.

Debido a que no es alto el rendimiento de la reacción de esterificación de la celulosa, se tiene que usar anhídrido en exceso, elevando los costos del producto. Aunque se han patentado otros métodos para tal esterificación

(2,12,13), el método descrito es el que se usa para obtener comercialmente los ECs.

Las propiedades fisicoquímicas y mecánicas (resistencia a la tensión y al impacto, elongación, flexión, etc.) de los ECs dependen de su grado de sustitución (G.S. = número de substituyentes por unidad anhidroglucosídica), así como del tipo de substituyente y de su grado de polimerización (GP). El TAC (GS = 2.8 - 3.0) es soluble en cloroformo, mientras que el DAC (GS = 2.2 - 2.8) lo es en acetona (Tabla I); el punto de fusión (T_m) del segundo está entre 230 y 250 °C, mientras que el TAC funde entre 270 y 300 °C. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) para el TAC, el tripropionato, el tributirato y el trinitrato, se han reportado de 49-374, 127, 115, y 53 °C, respectivamente (13). En la Tabla II se enlistan otras propiedades importantes de algunos ECs.

En general, las películas de los propionatos y butiratos tienen propiedades similares a las de los acetatos: poco olor, alto punto de fusión, excelente dureza de superficie y alta resistencia a disolventes, pero algunas de sus propiedades mecánicas son pobres (Tabla II). Sin embargo, los ésteres mixtos con acetato son los que hasta la fecha se han usado en recubrimiento de metales y en empaques de alimentos (13), debido a su excelente claridad y alta resistencia a la ruptura. Todos los ECs mencionados, incluyendo los nitratos, son plastificables con ftalatos de dietilo, de dibutilo, y de dioctilo, además del triacetato de glicerol, el trifenilfosfato, y el aceite de ricino (13,14). Los diversos usos de los ECs se incluyen en la Tabla III.

Tabla I. Solubilidad de los Diversos Acetatos de Celulosa (2).

Grado de sustitución (GS) aproximado	disolvente
2.8-3.0 (triacetato), TAC	cloroformo y mezclas de metanol con diclorometano
2.2-2.8 (diacetato), DAC	acetona
1.2-1.8	metil celosolve
0.6-0.8	agua
0.0-0.6	solventes de celulosa

Tabla II. Propiedades Físicas y Mecánicas de Triésteres Celulósicos (13).

Ester	Puntode Fusión (T _m), °C.	Tolerancia al agua (*)	Densidad (g/cc)	Resistencia a la tensión, MPa.
Acetato	306	54.4	1.28	71.6
Propionato	234	26.9	1.23	48.0
Butirato	183	16.1	1.17	30.4

(*) Este valor es la mínima cantidad de mililitros de agua necesarios para iniciar la precipitación del éster en 125 mL de su solución acetónica al 1%.

Tabla III. Usos de los Ésteres Celulósicos (2,13,14,15).

USOS	TAC	DAC	APC	ABC	NC
Láminas transparentes	+	+	+	+	
Película fotográfica	+		+	+	+
Textiles	+		+		
Plástico moldeable	(*)	+	+	+	
Aislante eléctrico	+		+		
Artículo de fantasía					+
Membrana de ósmosis inversa		+			+
Filtro de cigarrillos		+		+	
Utensilios personales (cepillos dentales, armazón de lentes, etc.)		+			
Varnices y lacas	+	+	+	+	+
Adhesivos			+	+	+
Tintas para impresión					+

(*) No se ha logrado plastificar suficientemente para ser moldeado. APC es acetato propionato de celulosa. Los otros acrónimos se describen en texto.

A mediados de la década de los setentas se descubrió que varios de los derivados celulósicos (DCs), incluyendo los ECs, forman cristales líquidos en algunos disolventes (16), lo cual tiene consecuencias interesantes: la viscosidad de estas soluciones no aumenta monotónicamente con la disminución de la temperatura, ni con el incremento de la concentración del polímero (16, 17), sino que dicha propiedad disminuye drásticamente cuando se logra la concentración crítica, en la cual se forman sus cristales líquidos liotrópicos. La posibilidad de que estas soluciones anisotrópicas puedan aprovecharse para preparar fibras de excepcional resistencia mecánica, así como nuevos materiales ópticos y materiales compuestos moleculares, ha provocado un gran interés en su estudio (17). De hecho, la presencia de cristales líquidos en las soluciones de acetato-butirato de celulosa (ABC) y de diacetato de celulosa (DAC) (18), o de hidroxipropilcelulosa (19), mejora las propiedades mecánicas de las películas obtenidas de dichas soluciones.

En la Tabla IV se enlistan los DCs que forman cristales líquidos en los disolventes de la Tabla V. Un aspecto muy interesante de algunos DCs es que forman cristales líquidos termotrópicos (cristales en el mismo polímero fundido) (20) y que éstos pueden ser mezclados con otros polímeros para producir fibras de alta resistencia mecánica (21). Todo esto demuestra contundentemente que el estudio de los DCs y sus mezclas es de enorme importancia, desde el punto de vista académico y tecnológico.

Tabla IV. Soluciones Anisotrópicas de Algunos Derivados Celulósicos (17).

Ester	Disolventes	Ref.
Triacetato	1, 2, 4, 16, 23, 28, 33, 41, 42, 44, 45	(1)
	10, 48	(2-4)
	8, 10, 12, 15, 16, 19, 48, 49, 50	(5)
	10, 11, 48, 49	(6)
Acetato	1, 3, 10, 15, 25, 32, 40	(7)
	2, 16, 23, 33, 44, 48	(3)
Acetato-butirato	48	(4)
	1, 7, 8, 10, 15, 16, 19, 21, 22, 23, 25 26, 27, 31, 33, 38, 39, 47, 49, 50, 51	(5)
	1, 19, 29	(2,3)
	25, 38, 48	(5)

(*) Los disolventes están numerados en la Tabla V y las referencias se anotan abajo de la misma.

Tabla V. Disolventes en los que forman Cristales Líquidos los Ésteres Celulósicos (Véase la Tabla IV).

1. Acido acético	27. Hexafluoroisopropanol
2. Acetona	28. Acetato de metilo
3. Acido acrílico	29. Metil etilcetona
4. Anilina	30. Metil propilcetona
5. Acetato de n-butilo	31. n-Metil pirrolidona
6. g-butirolactona	32. Naftol
7. p-Clorofenol	33. Nitrometano
8. m-Cresol	34. 2-Octanona
9. Ciclopentanona	35. 1-Pentanol
10. Acido dicloroacético	36. 3-Pentanona
11. Diclorometano	37. Acetato de n-pentilo
12. Diclorometano/metanol	38. Fenol
13. Acetato de dietilo	39. Fenol/diclorometano
14. Dietilacetona	40. Acido fosfórico
15. Acido difluoroacético	41. 3-Picolina
16. N,N-Dimetilacetamida	42. 4-Picolina
17. Carbonato de dimetilo	43. Acetato de n-propilo
18. Dimetil cianamida	44. Piridina
19. Dimetilformamida	45. Tetracloroetano
20. Dimetil maleato	46. Tetrafluoro n-propanol
21. 1,5-Dimetil-2-pirrolidona	47. Tetrafluoro isopropanol
22. Dimetilsulfóxido	48. Acido trifluoroacético
23. 1,4-Dioxano	49. Acido trifluoroacético con diclorometano
24. Acetato de etilo	50. Trifluoroetanol
25. Acido fórmico	51. Trifluoroetanol con diclorometano
26. Glicolsulfito	

(*) Refs:

- (1) S.M. Aharoni, Polym. Prepr. **22**(1), 116 (1981).
- (2) J. Bheda et al., Colloid Polym. Sci., **258**, 1335 (1980).
- (3) J. Bheda et al., J. Appl. Polym. Sci., **26**, 3955 (1981).
- (4) S. Dayan et al., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn. **20**, 33 (1982).
- (5) M. Panar y O.B. Willcox, Belg. Pat. Appl. 656,359 (1976).
- (6) D.L. Patel y R.D. Gilbert, J. Polym. Sci. Phys. Ed. **19**, 1449 (1981).
- (7) S.M. Aharoni, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters), **56**, 237 (1980).

2.1.2. Poliésteres Aromáticos Derivados del Anhídrido Ftálico y Glicoles.

Estos poliésteres se preparan mediante la polimerización, por condensación en masa, del anhídrido ftálico con un glicol, catalizada por ácido para-toluén sulfónico (12,22). Los poliésteres obtenidos son amorfos, con una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a los 25 °C; se descomponen arriba de los 250 °C y se disuelven en los mismos disolventes en que lo hacen los ECs. El poli(orto-ftalato de etileno), PEOP, que es un poliéster aromático, es miscible en todo el rango de composición con el PVAc. Esta miscibilidad probablemente sea el resultado de una posible interacción específica entre los carbonilos del segundo con el anillo aromático del primero (22). Esta mezcla mostró una temperatura crítica mínima de solución (LCST, lower critical solution temperature), como lo hacen otras mezclas poliméricas (5).

En un primer enfoque, basado simplemente en la analogía de las estructuras químicas, se puede esperar que los DCs interactúen con el PEOP a través de sus carbonilos. Esta expectativa se refuerza si consideramos la similitud estructural del PEOP y sus análogos con la de los ésteres aromáticos que son usados para plastificar a los DCs. En efecto, dichos plastificantes son diésteres (dioctilo, o dibutilo-octilo, etc.) del anhídrido ftálico. Con base en estas observaciones, el PEOP y sus poliésteres análogos se perfilan como candidatos adecuados para probar su miscibilidad con los ECs.

2.2. Miscibilidad de los Derivados Celulósicos con Polímeros Sintéticos.

A pesar de que los derivados celulósicos (DCs) se cuentan entre los primeros polímeros conocidos, son muy pocas las mezclas poliméricas estudiadas en las que tomen parte los DCs (5). La nitrocelulosa (NC) parece ser parcialmente miscible con poli(metacrilato de metilo), PMMA, (23), con poli(acetato de vinilo), PVAc, y con algunos copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, SMMA, y estireno-acrilonitrilo, SAN (5). La NC parece también parcialmente miscible con la etilcelulosa y el éster mixto acetato-propionato de celulosa (24). La NC que contiene 12% de nitrógeno es miscible en todo el rango de composición con la poli(caprolactona), PCL, (25); aunque otros estudios han evidenciado que en el mismo sistema, a niveles mayores del 50% de PCL, ocurre separación de fases (26), i.e., el sistema sería parcialmente miscible. Asimismo, la PCL muestra cierto grado de miscibilidad con el propionato y el butirato de celulosa (27), supuestamente como resultado de una débil interacción específica que ocurre entre los hidroxilos libres de estos ECs y los carbonilos de la PCL (28).

Por su parte, el diacetato de celulosa (DAC) mostró miscibilidad con la poli(4-vinilpiridina) (P4VPy) (29), mediante análisis dinámico mecánico (DMA), probablemente como resultado de una interacción entre el anillo piridínico con los hidroxilos libres del DAC. En contraste, el mismo ABC muestra incompatibilidad con el polihidroxitirato de bisfeno A (Fenoxy), aún cuando se intentó compatibilizarlos con ftalato de dioctilo, que es un plastificante común de ambos (30). Esto pone en evidencia que la termodinámica del sistema ABC-Fenoxy-compatibilizante es más compleja que la suma de los efectos de ABC-compatibilizante y Fenoxy-compatibilizante. Resultados

similares ocurren frecuentemente en las mezclas poliméricas y ésto hace que sean objeto de diversos estudios, tanto teóricos como experimentales.

2.3. Métodos de Preparación de Mezclas Poliméricas.

Las mezclas poliméricas se preparan de diversas maneras (4,5): (a)

Mezclado mecánico: los componentes se calientan y se funden para ser mezclados en extrusores, mezcladores, etc.

(b) Mezclado en solución: los polímeros se disuelven previamente, por separado, en un disolvente de ambos; se mezclan las soluciones y se evapora el disolvente. La mezcla queda generalmente en forma de película.

(c) Mezclado de látex: los componentes emulsificados en forma de látex se mezclan y se deja evaporar el medio de emulsión.

(d) Mezclado y polimerización: un polímero se dispersa o se disuelve en un monómero y, posteriormente, se polimeriza éste.

En general, las instalaciones de las plantas industriales donde se procesan los homopolímeros se pueden usar también, con ligeras modificaciones, para el procesamiento de materiales basados en el uso de mezclas poliméricas. Las ventajas que ofrecen estas mezclas son (4,5,9):

(a) Obtención de una mayor tasa de beneficio a costo.

(b) Adaptación del rendimiento conforme al desarrollo del mercado.

(c) Extensión del rendimiento de las resinas caras y, en consecuencia, el abaratamiento de los materiales que se producen con éstas.

(d) Posibilidad de volver a usar (reciclar) los desechos y desperdicios de materiales termoplásticos.

(e) Generación de materiales únicos en alguna propiedad, tanto como lo permitan la procesabilidad y/o el desempeño de los componentes usados.

2.4. Fundamentos Teóricos.

La energía libre, ΔG_m , del proceso de formación de una mezcla polimérica, a partir de los componentes puros, se expresa en términos del cambio de la entalpía, ΔH_m , y de la entropía, ΔS_m , a una temperatura T en la escala Kelvin:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

La miscibilidad de una mezcla se encuentra determinada por la ecn. (1) y, evidentemente, por la forma en que ΔH_m y ΔS_m son afectadas por la composición y la temperatura. Así, para que una mezcla sea miscible se requiere que ΔG_m sea negativa y que satisfaga además la exigencia siguiente:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

donde la concentración se expresa como ϕ_i (la fracción volumen del componente i) aunque puede expresarse en cualquier otra forma.

La gran mayoría de las investigaciones realizadas en mezclas, en lo que va del presente siglo, han tenido como meta describir su termodinámica en términos de las propiedades de los componentes puros. Esto se ha logrado para mezclas de moléculas pequeñas que no presentan interacciones significativas entre ellas (soluciones regulares y atómicas). Sin embargo, para las mezclas cuyos componentes interactúan fuertemente no se dispone aún de una teoría general que describa su comportamiento en forma precisa. Por lo tanto, no sorprende que el marco teórico general para la descripción de las mezclas poliméricas, en donde se tienen altos pesos moleculares, sea también incompleto hasta la fecha. No obstante, se han desarrollado modelos que permiten la estimación de cada uno de los términos de la Ecn. (1).

El modelo más simple, que toma en cuenta los aspectos más importantes necesarios para describir el comportamiento termodinámico de las fases en mezclas poliméricas, es el de Flory y Huggins que fué propuesto originalmente para el tratamiento de polímeros en solución (31). En dicho modelo se supone que la única contribución entrópica en una mezcla formada por dos polímeros, A y B, monodispersos para mayor simplicidad, es de tipo combinatorio y puede expresarse así:

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left(\frac{\phi_A}{\bar{V}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\bar{V}_B} \ln \phi_B \right) \quad (3)$$

En esta ecuación, V_A y V_B se refieren al volumen del polímero A y del polímero B, respectivamente, presentes en la mezcla binaria; \bar{V}_i y ϕ_i representan el volumen molar y la fracción volumen de los segmentos de cada componente i de la mezcla.

Se supone que la entalpía sigue una relación de tipo van Laar:

$$\Delta H_m = (V_A + V_B)B\phi_A\phi_B \quad (4)$$

donde B es la energía de interacción para los segmentos de ambos componentes y, alternativamente, se expresa como un parámetro de interacción, con la constante de los gases R :

$$\chi_{AB} = \frac{\chi_A}{V_A} = \frac{\chi_B}{V_B} = \frac{B}{RT} \quad (5)$$

Debido al alto peso molecular que tienen los polímeros, el valor de ΔS_m , que en la teoría de Flory-Huggins es únicamente de origen combinatorio, es extremadamente pequeño.

Con base en lo anterior, es evidente que el signo y el valor de ΔG_m está generalmente determinado por el valor del término entálpico, ΔH_m . Así, para sistemas que comprenden polímeros relativamente apolares, el calor de mezclado es generalmente positivo (endotérmico). Y, siendo relativamente altos los pesos moleculares, la contribución del término entrópico (de signo negativo, según la ecn. (1)) es casi siempre insuficiente para compensar el valor positivo de ΔH_m . Por lo tanto, la mezcla es inmisible. Así, la teoría de Flory-Huggins predice que una mezcla será miscible siempre que $B < 0$ (mezclado exotérmico) en la ecuación (4) o (5); en cambio, la mezcla será inmisible cuando $B > 0$.

En algunas mezclas poliméricas reales, aunque ΔH_m sea negativa (calor de mezclado exotérmico) pero pequeña, puede ocurrir que se tenga una entropía de exceso, ΔS^E (que representa las desviaciones respecto de la idealidad) con valores muy pequeños, positivos o aún negativos (32). En este caso, la mezcla será también inmiscible.

La entropía combinatoria es prácticamente cero para mezclas poliméricas comerciales, debido a que sus pesos moleculares son altos. Así, con base en la ecn. (1), una mezcla polimérica es miscible (i.e, $\Delta G_m < 0$) solamente cuando se tiene un valor negativo de la entalpía ($\Delta H_m < 0$), o un valor positivo de la entropía ($\Delta S_m > 0$). Suponiendo que la entalpía es aproximadamente independiente del peso molecular, y que depende principalmente de los cambios energéticos asociados con los contactos ocurrentes entre segmentos más cercanos, los cuales pueden ser de tipo dispersivo (tipo Van der Waals), entonces se puede expresar la entalpía en función de los parámetros de solubilidad de los componentes puros, δ_i , como sigue:

$$\Delta H_m = V(\delta_A - \delta_B)^2 \phi_A \phi_B \quad (6)$$

Según esta ecuación, la entalpía de mezclado será alternativamente positiva (parámetros δ_i diferentes), haciendo inmiscible a la mezcla, o cero (parámetros δ_i iguales). En el segundo caso, la ΔH_m es despreciable (mezcla atérmica) y el mezclado ocurre debido únicamente a la contribución entrópica de exceso, ΔS_m , a una temperatura dada. La entropía de exceso resulta de los cambios positivos de volumen por mezclado (efectos de ecuación de estado) en mezclas de dos polímeros de muy baja polaridad; pero

en las mezclas típicamente miscibles se observa generalmente una contracción del volumen, contribuyendo con entalpía negativa a la miscibilidad del sistema. Si el modelo implicado en la ecn. (6) tuviera validez general, el número de mezclas miscibles sería muy reducido, en clara contradicción con muchos de los resultados experimentales.

En efecto, se conocen cientos de mezclas poliméricas miscibles (5,33), cuyos componentes tienen generalmente estructuras químicas disimilares y parámetros de solubilidad diferentes entre sí. Debido a esta discrepancia entre los modelos sencillos y los resultados experimentales, se han desarrollado modelos más o menos complejos para describir y tratar de predecir el comportamiento termodinámico de las mezclas poliméricas. Con base en esto, se pretende poder anticipar el grado de su miscibilidad a partir del conocimiento de las propiedades de los componentes puros. Los modelos basados en **ecuaciones de estado** como los de Flory (34), Sanchez y Lacombe (35,36) y de Simha y Jain (37) son los que, por su generalidad, han sido más aplicados para la predicción de la miscibilidad.

Desafortunadamente, estos modelos tienen algunas limitaciones: (i) no se dispone de valores de los parámetros, con la precisión necesaria, de muchos de los polímeros conocidos; (ii) no se consideran interacciones fuertes ni, consecuentemente, las probables orientaciones preferenciales de los segmentos poliméricos asociadas a dichas interacciones; (iii) aún se discute si son válidas a temperaturas inferiores de la temperatura de transición vítrea (T_g) de las mezclas.

Paralelamente a los desarrollos teóricos anteriores, la extrapolación del comportamiento termodinámico estudiado en mezclas de compuestos de bajo peso molecular (compuestos modelo) ha permitido comparar la miscibilidad entre polímeros con el signo de la entalpía de mezclado de sus compuestos análogos. A partir de esto, se ha establecido que la entalpía favorable a la miscibilidad entre polímeros proviene generalmente de interacciones específicas, las cuales ocurren entre los grupos funcionales presentes en las cadenas poliméricas de los componentes mezclados (38-40).

Las interacciones más importantes que favorecen la miscibilidad entre polímeros son: (a) la formación de puentes de hidrógeno; y, (b) la del tipo π - π que ocurre entre los grupos funcionales que contienen enlaces π , tales como los carbonilos y los anillos aromáticos (41-43). Los criterios generales derivados de estas investigaciones han servido de guía para seleccionar grupos de polímeros con posibilidades de mostrar cierto grado de miscibilidad y, al tiempo que se amplían los conocimientos básicos sobre la bondad o poder de predicción de los anteriores y nuevos modelos, se establecen criterios particulares para desarrollar materiales de gran versatilidad en sus aplicaciones con base en formulaciones de las mezclas poliméricas (44).

La evidencia experimental de la presencia de las interacciones específicas mencionadas se ha expresado en ecuaciones empíricas; las cuales resultan de modificar la ecuación de Flory-Huggins por inclusión de términos que representan la magnitud de la exotermicidad observada en el sistema formado por compuestos modelo de bajo peso molecular. La extrapolación a los sistemas poliméricos correspondientes, sin embargo, se

ve afectada por la complejidad asociada con las geometrías de los diferentes grupos atómicos constituyentes de los polímeros y la conformación de las cadenas de los mismos (45). A pesar de esto, se han desarrollado modelos ininteresantes en los que las interacciones específicas se tratan desde el punto de vista del equilibrio químico, logrando así una mejor explicación del comportamiento termodinámico de varias de las mezclas totalmente miscibles (46-50)

Entre los esfuerzos más recientes por establecer criterios de mayor predictibilidad de la miscibilidad entre polímeros, a partir de las propiedades de sus componentes puros, destaca el criterio establecido por Coleman y colaboradores (50-57). Estos investigadores han separado arbitrariamente las contribuciones entálpicas asociadas con varios tipos de interacción, cuya energía se estima a través del conocido método de contribución de grupos funcionales presentes en los polímeros involucrados, pero no predice el valor correcto del cambio de H_m . El procedimiento no es novedoso, pues es el mismo que se sigue para estimar el valor de los parámetros de solubilidad poliméricos a partir de la contribución de grupos (58-61). El éxito de este modelo empírico se debe, principalmente, a que las contribuciones de grupos se recalcularon usando recursos computacionales modernos y la gran cantidad de información disponible actualmente sobre las propiedades de disolventes y monómeros conocidos.

Las mezclas poliméricas en las que uno o más de sus componentes son semicristalinos son particularmente importantes, desde el punto de vista científico y tecnológico, debido a que más de la mitad de los polímeros son parcialmente cristalinos o cristalizables. El criterio aplicado para determinar

el grado de miscibilidad, en este tipo de mezclas, se basa en la determinación de la magnitud del abatimiento del punto de fusión, ΔT_m , que sufre la fase cristalina del polímero semicristalino contenido en la mezcla, respecto del valor del T_m determinado en el mismo polímero puro. Nishi y Wang (62) han desarrollado la ecuación que relaciona dicho abatimiento con el grado en que se mezclan las respectivas fases amorfas de los componentes, cuyo parámetro de interacción es χ . Una versión simplificada, en la que se ha eliminado la contribución entrópica, debido a que ésta es prácticamente cero cuando los polímeros mezclados tienen altos pesos moleculares, es la siguiente (62):

$$\frac{1}{T_m^{of}} - \frac{1}{T_m^o} = - \frac{R\bar{V}_c}{\Delta H_{fc}^o \bar{V}_a} \chi_{AB}(1-\phi_a^2) \quad (7)$$

donde T_m^{of} y T_m^o son las temperaturas de fusión del polímero semicristalino en la mezcla y puro, respectivamente, en condiciones de equilibrio; V_c es el volumen molar de la unidad repetida de la fase cristalina, ΔH_{fc}^o es su entalpía de fusión; V_a y ϕ_a^2 son el volumen molar y la fracción de la unidad repetida del polímero amorfo. Según esta ecuación, cuando $\chi < 0$, ocurre un abatimiento del punto de fusión; mientras menor sea el valor de χ , mayor será la interacción polímero-polímero, y mayor resultará la magnitud del abatimiento. Al contrario, si $\chi = 0$, la mezcla es inmisible. Asimismo, T_m^{of} será menor cuanto mayor sea ϕ_a . Sin embargo, las técnicas experimentales que se usan para determinar la temperatura y la entalpía de fusión, tal como la calorimetría diferencial de barrido, DSC, son dinámicas y, si ocurre

reorganización del material durante el experimento, el abatimiento de la temperatura se verá afectado. Este problema se resuelve casi siempre siguiendo el procedimiento de Hoffmann-Weeks (63), el cual consiste en determinar las temperaturas de fusión de la mezcla y del material semicristalino puro, después de que estos materiales hayan sido sometidos a diferentes temperaturas de cristalización inferiores a la temperatura de fusión observada. Ambos conjuntos de puntos se ajustan a sendas rectas y se extrapolan hasta el cruce, donde sus valores son iguales; este valor corresponde a la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico. Debido a que en algunas mezclas pueden ocurrir cambios morfológicos de la fase cristalina con la composición, es conveniente caracterizar el material con dispersión de rayos-x a ángulo pequeño para detectar si ésto sucede. Adicionalmente, resulta útil determinar la cinética de cristalización de los materiales, pues ésta se modifica cuando los componentes de las mezclas poliméricas muestran algún grado de miscibilidad.

Capítulo 3

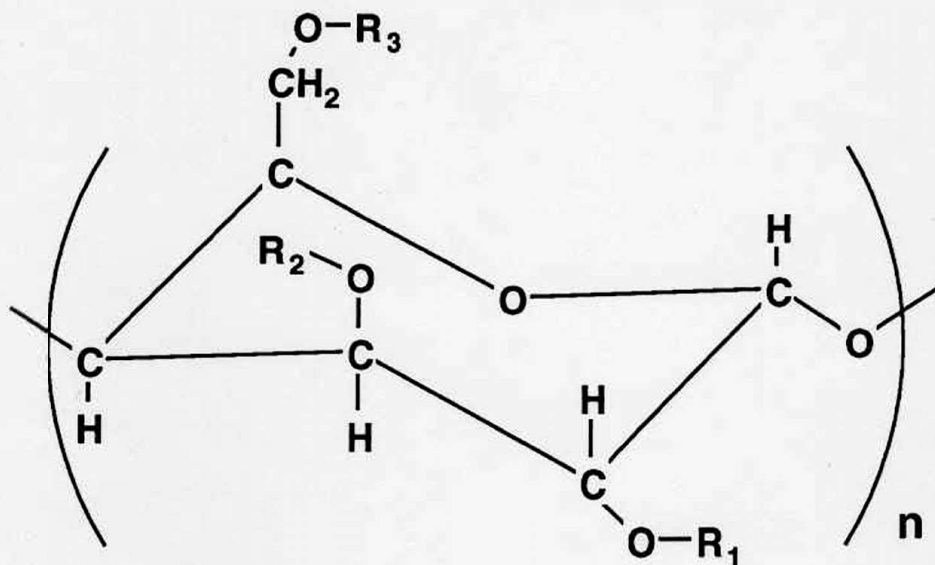
PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales.

Los acrónimos y nombres de los polímeros usados en el presente trabajo se enlistan a continuación:

DAC, diacetato de celulosa
TAC, triacetato de celulosa
ABC, acetato-butirato de celulosa
PCL, policaprolactona
PVDF, poli(fluoruro de vinilideno)
PVP, polivinilpirrolidona
PEO_x, polietiloxazolina
SAN(75/25) copolímero de estireno-acrilonitrilo
PVAc, poli(acetato de vinilo)
PEOP, poli(orto-ftalato de etileno)
PDEOP, poli(orto-ftalato de dietileno)
PTrEOP, poli(orto-ftalato de trietileno)
PTeEOP, poli(orto-ftalato de tetraetileno)

En la siguiente figura (Fig. 1) se pueden apreciar las estructuras químicas de los polímeros que se usaron aquí. Esta figura será muy útil en la discusión de los resultados de miscibilidad de las mezclas estudiadas en relación a la factibilidad de la interacción favorable en las mismas.



ABC: R₁, R₂, y R₃ son acetilos (2.1) y/o butirilos (0.7)
y/o protones (0.2).

Acetilo: $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_3$; Butirilo: $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; Hidrógeno: -H

DAC: R₁ y R₂ son acetilos; R₃ es hidrógeno.

TAC: R₁ y R₂ son acetilos; R₃ es acetilo o hidrógeno (0.02)

Nota: El número entre paréntesis es la fracción de cada grupo por unidad repetitiva.

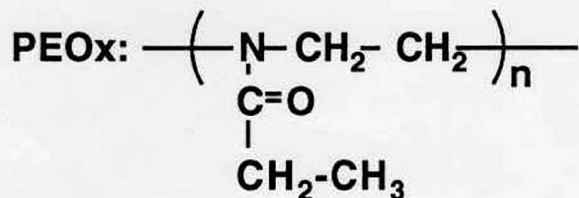
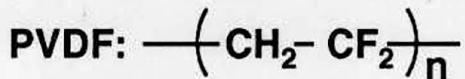
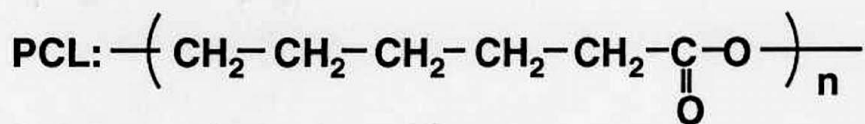
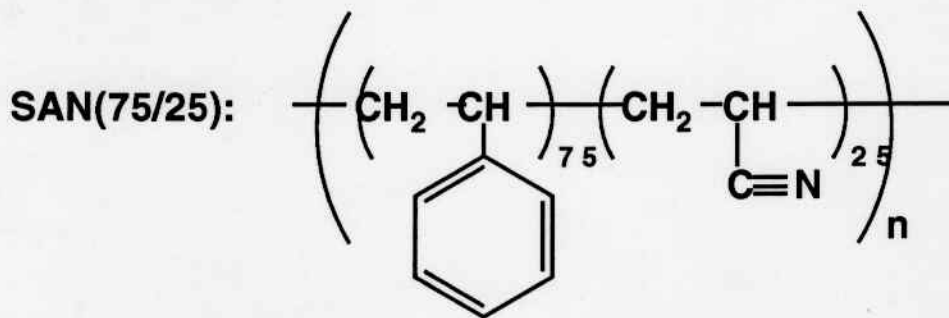
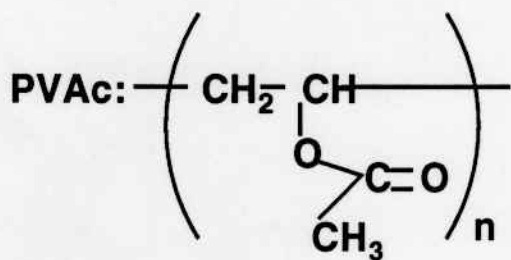
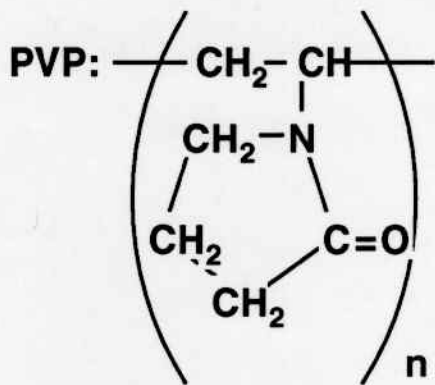
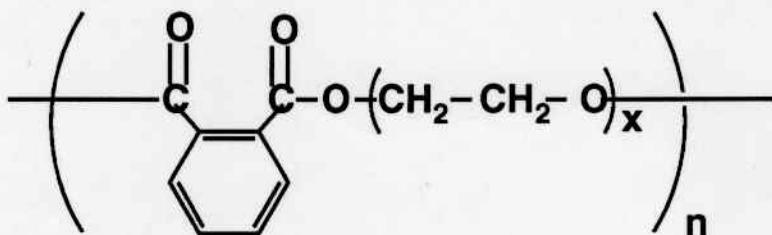


Fig. 1. Acrónimos y Estructura Química de los Polímeros Usados.



PEOP y polímeros de estructura análoga:



PEOP: $x = 1$

PDEOP: $x = 2$

PTeEOP: $x = 3$

PTeEOP: $x = 4$

Fig. 1. (continuación)

Los disolventes utilizados para preparar las soluciones de las mezclas poliméricas fueron: Dimetilformamida (DMF) de Aldrich Chem. Co. (USA) para las mezclas de los tres ECs con el PVDF, diclorometano (Merck, México) con todos los demás polímeros. Para las mezclas de DAC/PCL se usó también acetona (J.T. Baker, México). El polímero SAN se adquirió de Aldrich Chem. Co., la PEOx fue donada por Dow Chem. (USA), y el PVAc se adquirió de Hoechst (México). Todos los demás polímeros, excepto el PEOP y sus homólogos, se adquirieron de Polysciences, Inc. Co. (USA). En la preparación del PEOP y homólogos se utilizó anhídrido ftálico (Merck, México) y etilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol y tetraetilén glicol, los cuales se adquirieron de Aldrich Chem. Co. (USA). Todos los reactivos y disolventes fueron de grado reactivo; se usaron sin purificación adicional, al igual que los polímeros.

3.2. Criterio de Miscibilidad Polimérica Basado en la temperatura de Transición Vítrea por DSC y por DMA.

A partir de la información obtenida por DSC se determinaron los diagramas de fase de cada mezcla y, aplicando el criterio basado en la Tg, se determinó su grado de miscibilidad. De acuerdo con este criterio (4,5,64), una mezcla polimérica es: (i) totalmente miscible cuando en sus termogramas se observa una sola Tg, cuyo valor depende de la composición de la mezcla; el valor de la Tg de los componentes puros debe diferir al menos en 15 - 20 °C. (ii) parcialmente miscible cuando se observan dos Tg's, pero sus valores cambian, uno hacia otro, y son diferentes a los de los componentes puros. (iii) inmiscibles cuando se observan dos Tg's, cuyos valores son independientes de la composición y son prácticamente iguales a los de los componentes. El mismo criterio se aplica cuando se mide la temperatura de transición vidrio-

hule, T_{α} , por DMA. La espectroscopía IR se usó para detectar posibles cambios químicos estructurales de los componentes, puros o mezclados, que pudieran ocurrir debido a los tratamientos térmicos impuestos durante el desarrollo experimental. Asimismo, un desplazamiento de la posición de las bandas de absorción correspondientes a los carbonilos indicaría, generalmente, una interacción de éstos con otros grupos funcionales. Lo cual se usa también como criterio para determinar la miscibilidad en algunas mezclas poliméricas.

3.3. Preparación del PEOP y Poliésteres Similares .

El procedimiento usado es similar al reportado previamente (22) para la preparación del mismo PEOP. El anhídrido ftálico (1 mol) se mezcló con el correspondiente etilén glicol (1.05 mol), ácido p-toluénsulfónico (0.005 mol) y decahidronaftaleno (200 mL) en un reactor de vidrio de tres bocas, igual al usado en la preparación de resinas, equipado con: refrigerante de reflujo, una trampa de Dean-Stark para separar el agua producida durante la condensación, y con agitador mecánico. Se hizo pasar una corriente de nitrógeno gas desde 30 min antes de calentarse y hasta el término de la reacción y se enfrió el producto. La mezcla se calentó hasta 180 °C aproximadamente y se mantuvo en agitación hasta que se tornó muy viscosa (1 h aproximadamente). Se dejó enfriar la mezcla y la resina, después de ser separado el decahidronaftaleno por decantación; se dejó durante 2 h en un horno de vacío a 150°C para eliminar el decahidronaftaleno residual y favorecer, además, un incremento del grado de esterificación, i.e. un aumento del peso molecular. Posteriormente, la resina se disolvió en diclorometano (1.5 L) conteniendo 5% de etanol y se precipitó con éter dietílico (3.0 L) a una temperatura de 10-15 °C. Después de separar la mezcla

de disolventes por decantación, se sometió nuevamente a vacío durante 48 h, a una temperatura de 60 °C, para eliminar totalmente los residuos del disolvente.

3.4. Caracterización de los polímeros.

El peso molecular del PEOP, y el de sus homólogos que fueron preparados en este trabajo, se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel usando un equipo GPC Perkin-Elmer Serie-2 , con 2 columnas en serie: Styragel de 10^4 y 10^5 Å, respectivamente, y una rapidez de flujo de 1 mL/min de tetrahidrofurano (THF) usado como disolvente y eluyente.

Para confirmar la estructura de los poliésteres preparados, se obtuvieron espectros de infrarrojo (IR) usando un Espectrómetro IR Perkin-Elmer 683, entre 4000 y 400 cm^{-1} , en condiciones operativas estándar. Las muestras de los polímeros fueron disueltas en diclorometano (1% en peso del polímero) y se depositaron en forma de película delgada en ventanas de KBr, poniendo 2 o 3 gotas en la superficie de la ventana y dejando evaporar el disolvente residual en vacío a 50°C . Las bandas características del PEOP y sus homólogos se revisaron en sus espectros de IR: La vibración de tensión de los enlaces C=O y C-O del grupo éster (1720 y 1120 cm^{-1} , respectivamente); las vibraciones del anillo aromático (1590 y 1560 cm^{-1}) y del metileno (flexión a 1575 y 1440 cm^{-1} , y aleteo a 1330 cm^{-1}). Con el mismo propósito, se obtuvieron los espectros de RMN protónica, usando un equipo NMR Varian 390 a una frecuencia de 60 MHz y desplazamiento de 10 ppm. El disolvente usado fue CDCl_3 y el cero de referencia se marcó con TMS.

La temperatura de descomposición de los polímeros se determinó usando un Analizador Termogravimétrico TGA Perkin-Elmer, desde 40 hasta 500 °C, en muestras de 5-7 mg. Los datos obtenidos fueron almacenados y analizados en una Estación de Datos (TADS) Perkin-Elmer 1600.

3.5. Preparación de las Mezclas Poliméricas.

Las mezclas poliméricas (1 g) se prepararon mezclando las respectivas soluciones de los polímeros, previamente disueltos por separado (al 1% en peso) en un disolvente común a ambos. Los mejores disolventes para cada par de polímeros se seleccionaron después haber efectuado pruebas de solubilidad para cada polímero. Las mezclas disueltas se transfirieron a cajas Petri y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente; posteriormente se mantuvieron en vacío durante 48 h a 80 °C para eliminar totalmete el disolvente residual. En el caso de las mezclas que contenían PVDF, con DMF residual, la evaporación inicial del disolvente se hizo a 50 °C y después se mantuvieron en vacío a 110 °C durante una semana.

3.6. Caracterización de las mezclas poliméricas.

Las mezclas poliméricas binarias de composición diversa, libres del disolvente, se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo marca Perkin-Elmer DSC-2C, previamente calibrado con indio y estaño metálicos. Las muestras (22-34 mg) de cada mezcla binaria se encapsularon semiherméticamente en portamuestras de aluminio (Perkin-Elmer). Las corridas de DSC se efectuaron por duplicado o triplicado, en el intervalo de -60-240°C, a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min, bajo un flujo fijo de nitrógeno de 20 cc/min. En cada una de las muestras se efectuaron tres corridas consecutivas para confirmar su reproducibilidad.

La adquisición y el análisis de los datos se efectuó con una Estación de Datos (TADS) de Perkin-Elmer 1600. La temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) o punto de fusión se midieron en el inicio (onset) del cambio que ocurre en el ΔC_p y en el máximo del pico endotérmico del termograma, respectivamente.

Los experimentos de dispersión de rayos-X de ángulo amplio (WAXS) se llevaron a cabo sobre películas de 0.1 mm de espesor, de las mezclas que contenían PCL o PVDF. Para ésto se usó un goniómetro horizontal Philips (Modelo PW-1140/60) acoplado a un tubo de rayos-X con ánodo de $CuK\alpha$, el cual fue operado a 40 kV y 30 mA. La monocromatización se efectuó mediante la difracción de Bragg por un cristal de grafito, y la intensidad de difracción se registró con un contador proporcional acoplado a un sistema de medición (Ratemeter), en el rango de 2θ desde 5 hasta 60° , a una rapidez de $1^\circ/\text{min}$. El índice de cristalinidad se midió en los difractogramas aplicando el método de la razón de áreas:

$$\text{Índice de Cristalinidad} = (\text{área de picos}/\text{área total}) \times 100.$$

Los estudios de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se efectuaron en películas muy delgadas (10-20 μm de espesor) con un espectrofotómetro FTIR (Perkin-Elmer 1600), en transmisión, desde 4000 hasta 200 cm^{-1} . Estas películas se obtuvieron depositando 2 o 3 gotas de la respectiva solución polimérica (al 2 %) en ventanas de KBr, y secándolas en vacío a 80°C durante 24 h. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente en las películas libres de disolvente residual. Las películas de las mezclas que contenían PVDF se obtuvieron depositando 2 o 3 gotas de la solución en portaobjetos de vidrio o en teflón, dependiendo de la composición. Los espectros de FTIR de estas películas se

obtuvieron antes y después de ser calentadas hasta 240 °C, luego tratadas a 200 °C durante 30 min y enfriadas hasta temperatura ambiente a una rapidez de 40 °C/min. Los espectros FTIR fueron el resultado de 64 barridos con una resolución de 2 cm⁻¹. Estas mezclas también fueron observadas mediante microscopía óptica de polarización (MOP) usando un microscopio de Microscopios S.A. (México) en transmisión y en reflexión con un objetivo de 40x y una plaquita λ .

Las mezclas de PCL-ABC y de PCL-TAC fueron también caracterizadas por análisis dinámico mecánico (DMA) en calentamiento. Para ésto, se usó un aparato DMA (TA Instruments) que trabaja en modo de flexión, aplicando una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde -75 hasta 200 °C. Los datos se capturaron automáticamente con una estación de datos acoplada al DMA. Los módulos viscoelásticos G' (de almacenamiento), G'' (de pérdida), y $\text{Tan } \delta = G''/G'$ (tangente de ángulo de fase) se calcularon mediante los programas correspondientes (TA Instruments) y se graficaron automáticamente en función de la temperatura.

Adicionalmente, muestras (0.5 g) de las mezclas formadas por los ECs y la PVP o la PEOx fueron sometidas a pruebas de extracción e hinchamiento mediante su inmersión en agua destilada durante 24 h. Después se eliminó el agua superficial por contacto de ambas caras de la película con papel filtro. La cantidad de agua absorbida se determinó por diferencia de peso: al peso de la muestra hinchada se le restó el peso de la misma muestra, pero secada otra vez después de su inmersión en agua. También se determinó la pérdida de peso que sufrieron las muestras debida a la extracción acuosa: al peso de las muestras secadas a 100 °C, antes de la inmersión, se les restó el

peso de la mismas, pero después de la inmersión y de haber sido secadas a la misma temperatura anterior.

Otros estudios preliminares efectuados en algunas muestras fueron:

(a) Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C -NMR) en muestras de 50/50 y 25/75 % de PCL-ABC, antes y después de ser calentadas durante la primera corrida en el DSC. Para ésto se usó un espectrómetro GEMINIS de 300 MHz en un campo desde 0 hasta 200 ppm, en muestras disueltas en cloroformo deuterado, con el objetivo de revisar si había ocurrido una reacción de transesterificación entre el ABC y la PCL durante su análisis en DSC.

(b) Medidas reológicas en las mezclas poliméricas disueltas en un disolvente común a ambos componentes (sistemas ternarios del tipo polímero-1/polímero-2/disolvente). Para ésto se usó un reómetro rotacional Bohlin VOR con la geometría de cilindros concéntricos (Couette), copa de 14 mm de radio y un transductor de 10 g-cm de torca. Las medidas se hicieron a 25 °C, variando la rapidez de corte desde 0.1459 hasta 461 s^{-1} . Los disolventes usados fueron: dioxano para las mezclas de PEO_x-ABC, y diclorometano para las muestras de PVP-ABC. La pérdida del disolvente, por evaporación del mismo durante las corridas, se redujo cubriendo la superficie de la muestra, ya puesta dentro de la geometría, con 5 o 6 gotas de una micropipeta de: (a) dioxano en el caso de las soluciones en dioxano, y (b) agua en el caso de las soluciones en diclorometano. La eficacia de este procedimiento se comprobó al obtenerse una buena reproducibilidad de los resultados logrados en dos experimentos consecutivos efectuados sobre una misma muestra.

TABLA VI: Parámetros Fisicoquímicos de los polímeros usados (66,67)

Polímero	δ (J/cm ³) ^{1/2}	n	T _g (°C)	T _m (°C)	ρ (g/cc)
TAC	32.02	1.46-1.50	190-205	270-300	1.22-1.34
DAC	23.22	1.46-1.50	190-205	230-250	1.22-1.34
ABC	24.7-25.9	1.46-1.49	-----	140	1.15-1.22
PVDF	24.7	-----	-32, -9	165	-----
PCL	19.20	-----	-(60-50)	60	-----
PVP	30.8*	1.53	85, 145-175	-----	1.21
SAN	19.0	-----	90-95	-----	-----
PEO _x	26.2*	-----	58-64	-----	1.19
PEOP	25.4	1.52	17	-----	1.33
PDEOP	24.1*	1.51	-13	-----	1.30
PVAc	19.3	1.47	39	-----	1.19

(*) Valor estimado por contribución de grupos (ref. 67); n es el índice de refracción.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Caracterización del PEOP y sus Poliésteres Análogos.

Los pesos moleculares numeral y ponderal promedio obtenidos por GPC para los poliésteres sintetizados resultaron comparables al reportado previamente (22) para el PEOP. Los valores correspondientes están en el intervalo del peso molecular típico de polímeros obtenidos por polimerización de condensación (12), como se puede ver en la Tabla VII, en la cual se incluye el peso molecular promedio numeral proporcionados por los proveedores para los otros polímeros usados.

Los resultados de espectroscopía de IR confirmaron cualitativamente la estructura esperada del PEOP y sus homólogos. Los espectros de RMN-H permiten apreciar mejor la variación de la intensidad de los picos correspondiente a los diferentes grupos de protones; el pico de los protones aromáticos es cada vez menos intenso conforme aumenta el peso molecular del glicol usado en la preparación de los poliésteres, i.e., el número de protones aromáticos disminuye proporcionalmente, como se esperaba, en las estructuras de los poliésteres, en el orden PEOP, PDEOP, PTrEOP, PTeEOP.

TABLA VII. Grado de Substitución y Peso Molecular de los Polímeros Usados.

Polímero	Grado de sustitución (GS)	M_n
TAC	2.98	35 000-42 000
DAC	2.0	35 000-42 000
ABC	Ac (2.1), Bu(0.7)	35 000-42 000
PCL	-----	35 000-45 000
PVDF	-----	35 000
PVP	-----	40 000
PEO _x	-----	439 000
PVAc	-----	318 000
PC	-----	20 000-25 000
SAN (75/25)	-----	50 000
PEOP	-----	40 000
PDEOP	-----	41 000
PTrEOP	-----	42 000
PTeEOP	-----	39 000

4.2. Resultados Preliminares de la Caracterización de las Mezclas.

Como se puede observar en la Tabla VIII, algunas mezclas indican claramente incompatibilidad, mientras que otras podrían ser total o parcialmente miscibles, pues son flexibles y transparentes en parte o en toda la región de composición. Si los índices de refracción de una mezcla transparente fueran iguales, o muy similares, podría ser transparente sin ser miscible, aún teniendo separación macroscópica de fases; pero ninguna de las mezclas de la Tabla VIII está en este caso.

TABLA VIII: Aspecto Visual de las Películas de las Mezclas de los Esteres de Celulosa con Otros Polímeros.

Mezcla (Solvente)	Composición (% en Peso) 75/25	Composición (% en Peso) 50/50	Composición (% en Peso) 25/75
DAC-PCL (Diox.)	Lig. opaca y lig. frágil	Lig. opaca y lig. frágil	Fragmentada, muy opaca y frágil
TAC-PCL (DM)	Regiones blanquecinas, flexible	Lig. opaca y flexible	Opaca y consistencia irregular.
ABC-PCL (AC)	Lig. opaca y lig. frágil	Lig. opaca y lig. frágil	Fragmentada, opaca
DAC-SAN (DM)	Translúcida y frágil	Sepn. de fases en soln., doble película	Sepn. de fases en soln., doble película
TAC-SAN (DM)	Lig. opaca y flexible	Sepn. de fases en soln., doble película	Lig. opaca y frágil
ABC-SAN (DM)	Separación fases	Sepn. de fases en soln., doble película	Lig. opaca y frágil
TAC-PVP (DM)	Transp. y flexible	Lig. opaca, lig. frágil	Lig. opaca y flexible
ABC-PVP (DM)	Transp. y flexible	Transp. y flexible	Lig. opaca y flexible
DAC-PVP (DM)	Transp. y flexible	Transp. y flexible	Transp. y flexible
ABC-PVDF (DMF)	Opaca y flexible	Opaca y flexible	Opaca y frágil
TAC/PEOx (DM)	Transp. y flexible	Transp. y flexible	Lig. opaca y flexible
DAC-PEOx (DM)	Transp. y flexible	Transp. y flexible	Lig. opaca y flexible
ABC-PEOx (DM)	Transp. y flexible	Transp. y flexible	Transp. y flexible
DAC-PVDF (DMF)	Opaca y lig. frágil	Opaca y lig. frágil	Muy opaca, muy frágil e irregular

Todas estas mezclas se analizaron preliminarmente por DSC, aunque mostraran ser sospechosas de inmiscibilidad, pues el aspecto que presentan las mezclas con polímeros semicristalinos podría inducirnos a clasificarlas erróneamente como inmiscibles, sin serlo realmente. Tal parece ser el caso

de las mezclas preparadas con PCL y con PVDF, cuyos resultados preliminares de DSC se mencionan enseguida.

4.2.3. Mezclas de ECs con PCL y PVDF.

Aunque estas mezclas resultaron quebradizas, generalmente opacas y de aspecto superficial irregular, la T_g de los derivados celulósicos (particularmente la del ABC) parece mostrar un abatimiento de su valor en sus mezclas con la PCL o con PVDF. Vale la pena mencionar aquí que, en estos estudios preliminares de DSC, el peso de la muestra usada fue de 12-15 mg. Esto originó que en algunas muestras las T_g 's no pudieran ser asignadas inequívocamente en los termogramas correspondientes. De todas formas, estos experimentos sirvieron de base para efectuar una preselección de las mezclas que se estudiarían en más detalle.

4.2.4. Mezclas de ECs con SAN(75/25).

En general, las mezclas resultaron de aspecto irregular y translúcidas, generando dos películas fácilmente separables. Esto se debió a que la mezcla en solución se separó en dos fases líquidas (soluciones claras) desde el momento de hacer la mezcla de las soluciones respectivas o durante el proceso de evaporación del disolvente. Los termogramas de las películas superior e inferior mostraron las dos T_g 's de los componentes, de valores similares a las de los componentes puros (por ejemplo, 90 °C para el SAN y 178-180 °C para el TAC). La magnitud de los ΔC_p en las T_g respectivas indicó que la composición de ambas películas era diferente. Debido al comportamiento de esta mezcla con el disolvente (sistema tricompente) su estudio parece interesante, pero se sale del contexto del presente trabajo.

4.2.5. Mezclas de ECs con PVP y PEO_x.

Las películas de TAC/PVP y de DAC/PVP resultaron transparentes cuando la composición de la PVP era baja e intermedia; mientras que las de ABC/PVP fueron transparentes en todo el intervalo de composición. Las películas de las tres mezclas mostraron apreciable flexibilidad. Los resultados obtenidos del estudio preliminar con DSC, no son claros debido a que la T_g de sus componentes tienen valores cercanos. En efecto, para el caso de la mezcla ABC/PVP la diferencia en sus T_g es solamente 10 °C, i.e., está en el límite de resolución de la técnica DSC.

Por su parte, las películas formadas por la PEO_x con TAC y con ABC resultaron transparentes en todo el rango de composición; pero con el DAC solamente fueron transparentes las de mayor contenido de PEO_x. En pruebas preliminares, se observaron dos T_g 's en cada una de las mezclas de PEO_x-TAC y PEO_x-DAC; mientras que las de PEO_x-ABC parecieron mostrar una sola T_g en ciertas composiciones, indicando probable miscibilidad parcial.

4.2.6. Mezclas de ECs con PEOP y con PDEOP.

Todas las películas resultaron transparentes y flexibles. En la región de mayor contenido de PEOP o PDEOP, las películas son ligeramente pegajosas como consecuencia del predominio de las características de estos dos polímeros.

4.2.7. Mezclas de ECs con PTrEOP y con PTeEOP.

Las películas resultaron de consistencia irregular, ligeramente opacas en la región de alto contenido del EC y franca separación de fases, observable en microscopio óptico, y generalmente pegajosas en la superficie inferior de la película. En sus termogramas de DSC aparecieron ambas T_g 's, una de cada componente, invariantes con la composición de la mezcla.

4.3. Resultados de la caracterización detallada de las mezclas de los ECs con otros polímeros.

Con base en la caracterización preliminar anterior se seleccionaron las mezclas con mayor probabilidad de ser miscibles, para ser caracterizadas en mayor detalle y en un intervalo más amplio de composición. Los resultados se analizan a continuación.

4.3.1. Mezclas de los ECs con la PCL.

4.3.1.1. Miscibilidad de PCL, y de los ECs, con otros Polímeros.

La mayoría de los estudios de miscibilidad polimérica comprenden sistemas cuyos componentes poliméricos son amorfos. Sin embargo, en los últimos diez años, se ha mostrado un creciente interés en los sistemas que contienen al menos un polímero cristizable. Esto se debe parcialmente a que la mitad o las dos terceras partes de los polímeros comercialmente importantes son cristalinos o cristalizables. Por lo cual, las mezclas de estos polímeros con otros polímeros, ya sean amorfos o cristalizables, representan una promisoriosa ruta para obtener diversos y nuevos materiales.

Un ejemplo bien conocido de mezcla polimérica miscible, en la que toma parte un polímero semicristalino, es la mezcla formada por la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) con poli(cloruro de vinilo) (PVC) (68,69). La PCL es también miscible con otros polímeros tales como el poli(hidroxiéter de bisfenol-A) (70) y con los copolímeros de estireno-co-anhídrido maléico (SMA) (71) y estireno-co-acrilonitrilo (SAN)(72), entre otros. La fuerza de atracción responsable de la miscibilidad en todos estos sistemas se ha atribuido a la formación de puentes de hidrógeno entre grupos funcionales de ambos componentes (5).

Los ECs, por su parte, tienen una alta concentración de hidroxilos, y/o carbonilos, susceptibles de interactuar específicamente con otros grupos funcionales a través de puentes de hidrógeno. Sin embargo, debido a que las cadenas del mismo EC forman generalmente puentes de hidrógeno entre sí, es necesario que la entalpía de interacción del EC con el otro polímero sea mayor que la del mismo EC en cuestión, de forma tal que el sistema EC-polímero sea miscible. Aunque pueden existir ciertas combinaciones de ΔH_m y ΔS_m , como ya se mencionó, que originarían excepcionalmente miscibilidad en un sistema cuya ΔH_m fuera ligeramente positiva. Se ha destacado el hecho de que la miscibilidad se favorece si el polímero autoasociado por puentes de hidrógeno (como la celulosa y algunos derivados de ésta) se mezcla con otro polímero débilmente autoasociado por puentes de hidrógeno (51). Al parecer, estas condiciones se cumplen en muy pocos casos y, como consecuencia, en la literatura se conocen pocas mezclas miscibles de los ECs. Por ejemplo, se ha informado que el poli(estireno) y el poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno), ambos fosforilados, son miscibles con el DAC, el ABC, el butirato de celulosa, y el nitrato de celulosa (5,73). Similarmente, el nitrato de celulosa forma

mezclas miscibles con la PCL (74,75) y con el poli(acrilato de metilo) (PMA) (76), entre otros, cuya interacción por puente de hidrógeno se ha determinado directamente por FTIR. El ABC, a su vez, es también parcialmente miscible con el copolímero poli(etileno-co-acetato de vinilo) (77), y con la PCL (75) en concentraciones intermedias. Sin embargo, el sistema PCL-ABC muestra comportamientos térmicos y morfológicos que requieren ser estudiados más detalladamente.

En la siguiente sección se presentan los resultados de la caracterización de las mezclas PCL-ABC, PCL-DAC, y PCL-TAC, y se analiza comparativamente su comportamiento, en cuanto a su miscibilidad, en relación a las respectivas estructuras químicas.

4.3.1.2. Mezclas de PCL-ABC.

4.3.1.2.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PCL-ABC.

En la Figura 2 se muestran los termogramas de DSC representativos de estas mezclas. Como se puede notar en esta figura, la T_g del ABC no se distingue claramente en los termogramas obtenidos de la primera corrida para las mezclas 50/50 y 25/75 %, pero aparece bien definida en la segunda corrida. Es importante mencionar que la forma de la curva de DSC de la segunda corrida se reprodujo en las subsecuentes corridas. En contraste, las mezclas que contenían menos del 40 % de ABC no mostraron claramente la T_g , aunque la forma del pico endotérmico exhibió muy buena reproducibilidad. La falta de definición de la T_g en las mezclas pobres en ABC se debe muy posiblemente al pequeño valor del ΔC_p en la T_g del ABC. No obstante, es evidente que la T_g de las mezclas PCL-ABC depende del

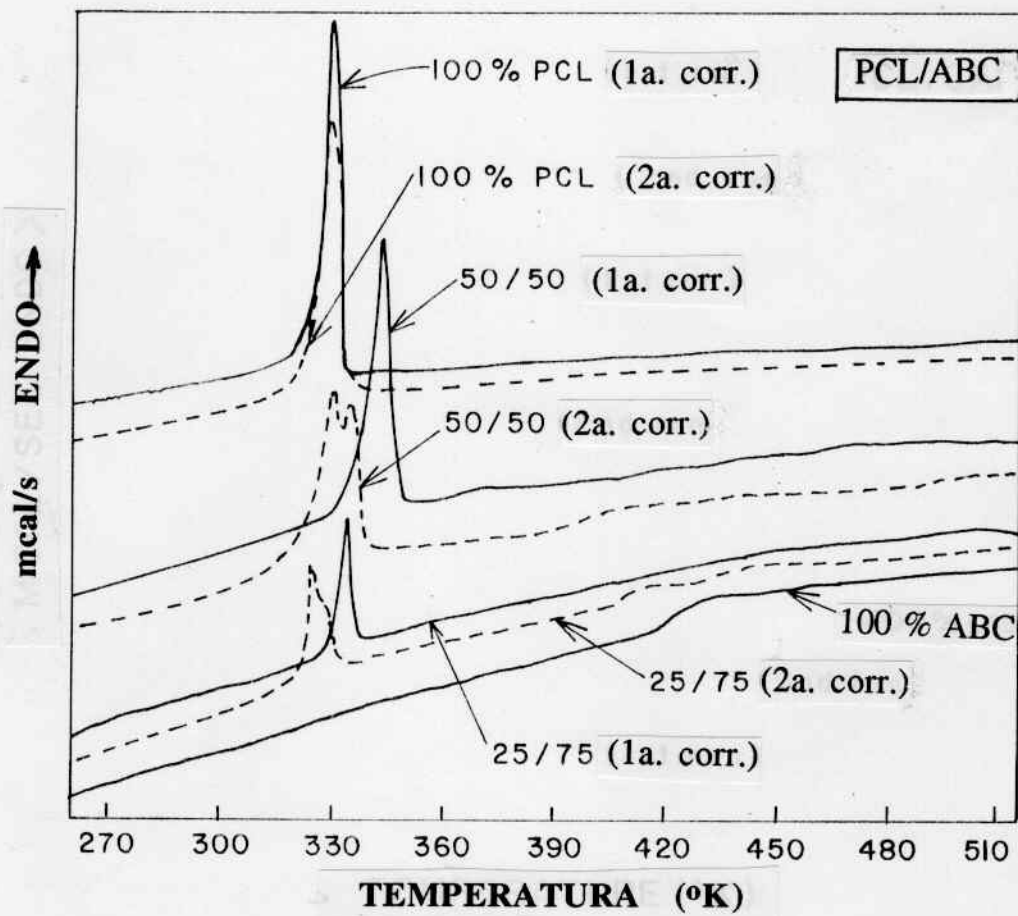


Fig. 2. Termogramas de DSC típicos de las mezclas PCL-ABC.

contenido de PCL (Fig. 2), lo cual se aprecia mejor en la Figura 3, donde se muestra que la T_g disminuye gradualmente desde 148 °C para el 100 % de ABC hasta 114 °C para la mezcla que contiene 60 % de PCL.

Como puede notarse, la variación de la T_g no obedece a la regla de aditividad lineal respecto de la composición, aún cuando la composición en la Figura 3 se corrigió tomando en cuenta la parte amorfa efectiva de la PCL en las mezclas, i.e. f estando el peso de la parte cristalina de la PCL al peso nominal de la PCL usado para cada mezcla. El peso de la parte cristalina de la PCL se calculó usando el cociente entre cada uno de los valores de ΔH_f experimentales y el valor de la entalpía de fusión, ΔH_u , de la PCL 100 % cristalina, cuyo valor es de 32.4 cal/g, medido a partir de experimentos de abatimiento del punto de fusión de la PCL en benzonato de etilo (78).

A primera vista, la variación de la T_g en estas mezclas contradice los resultados reportados por Hubbell y Cooper (75) para las mezclas PCL-ABC. Sin embargo, es importante aclarar que estos autores usaron una muestra de ABC que contenía 1.2 grupos butirilo y 1.0 grupos acetilo por unidad repetitiva, contrastando con 0.7 y 2.1, respectivamente, para el ABC usado el presente trabajo. Esta diferencia en grados de sustitución origina diferencias en la T_g , siendo de 48 °C (75) para el primero y de 148°C para el segundo (Fig. 3), lo cual se puede explicar tomando en cuenta que los grupos butirilo contribuyen más que los grupos acetilo a la flexibilidad del ABC. Asimismo, debe esperarse que el mayor volumen de los grupos butirilo reduzca la interacción intermolecular en el mismo ABC, abatiendo así su T_g . Los mencionados autores reportaron una variación no lineal de la T_g con la composición, desde -58 hasta -25 °C para las mezclas que contenían desde 25

hasta 80 % de ABC. Este comportamiento es similar al que se muestra en la Figura 3, aunque Hubbell y Cooper reportan la variación de la T_g en un intervalo de temperatura más estrecho que en nuestro caso.

En la Figura 2 se pueden apreciar otras diferencias cuya importancia debe hacerse destacar. En efecto, se aprecia claramente un doble pico de fusión en el termograma de DSC de la segunda corrida para la mezcla de 50/50 % de PCL-ABC, mientras que el pico a mayor temperatura aparece como un hombro del pico más intenso (a menor temperatura) para la mezcla 25/75 %. El comportamiento de doble pico de fusión, observado en experimentos de DSC sobre algunos polímeros, es resultado de dos causas alternativas, según se ha discutido en la literatura (79): (i) efecto de recristalización, el cual ocurre después de la fusión de los cristalitas imperfectos (primer pico), seguida de una mejor recristalización del material y una subsecuente fusión a mayor temperatura (segundo pico) de estos segundos cristalitas; (ii) efecto morfológico, el cual implica la fusión de dos poblaciones de cristalitas que difieren tanto en tamaño como en espesor y, consecuentemente, se funden a distintas temperaturas.

El pico de fusión a mayor temperatura corresponde a los cristalitas menos imperfectos, formados durante la cristalización primaria del polímero semicristalino, mientras que el de menor temperatura se origina de la fusión de los cristalitas más imperfectos, formados durante la cristalización secundaria. Este segundo proceso tiene lugar en las regiones amorfas que contienen ambos componentes, hacia las cuales emigra el polímero no cristalizable (en nuestro caso es el ABC) durante la cristalización primaria.(79). Aunque puede haber efectos cinéticos durante una rapidez de

calentamiento relativamente baja, generando dificultades para asignar la causa de un comportamiento de doble pico de fusión (79,80), generalmente se pueden distinguir ambos efectos variando la rapidez de calentamiento en experimentos de DSC. Así, cuando ocurre el efecto de recristalización, la posición de los picos de fusión depende de la rapidez de calentamiento; en cambio, cuando está presente el efecto morfológico, dicha posición es independiente de la rapidez de calentamiento.

El doble pico de fusión ha sido observado en polietileno (81) y poli(éter éter cetona) (82), entre otros, y se ha explicado como resultado del efecto de recristalización. Asimismo, se ha observado doble pico de fusión en mezclas binarias miscibles de PCL con el poli(hidroxiéter de bisfenol-A) (70), con copolímeros estireno-co-anhidrido maléico (71), y con el poli(estireno-co-acrilonitrilo) (72), y se ha atribuido al efecto morfológico (dos poblaciones de cristales). Debe hacerse notar que, según la información de que disponemos, no se han confirmado directamente la existencia de estas dos poblaciones de cristales mediante WAXS. En el caso del doble pico de fusión presentado por la mezcla PCL-ABC, se puede suponer que el pico observado a menor temperatura corresponde a los cristallitos formados durante la cristalización secundaria, la cual ocurriría después de que una parte del ABC hubiera sido segregado de las esferulitas en formación (cristalización primaria) hacia las regiones amorfas. Para corroborar esta suposición, se efectuaron corridas en DSC a diferente rapidez de calentamiento: 2.5, 5, 10, 20, y 60 °C/min, en muestras pequeñas (5.0-3.0 mg) de las mezclas 25 y 50 % de ABC. La posición de los picos de fusión de estas mezclas se mantuvo sin cambio para cada rapidez de calentamiento aplicada; por lo cual, y con base en el referido criterio experimental de DSC,

se refuerza la hipótesis de la existencia de dos poblaciones de cristales (efecto morfológico) como causa del doble pico de fusión observado en la mezcla PCL-ABC. La confirmación (o refutación) directa de tal hipótesis se podría lograr mediante estudios cuantitativos detallados de los patrones de dispersión de rayos-X de ángulo amplio (WAXS); generalmente, un ensanchamiento de los picos de difracción a mayores valores de 2θ es consecuencia de la modificación del tamaño de los cristales y de distorsiones cristalinas de segundo orden. Similarmente, la dispersión de rayos-X en ángulo pequeño (SAXS) proporciona información que permite calcular las dimensiones de los cristalitas. No obstante, en ausencia de tales estudios cuantitativos, se puede discutir cualitativamente este comportamiento térmico con base en los resultados obtenidos por microscopía óptica de polarización (MOP), como se hace más adelante.

Respecto a las posiciones del máximo del pico endotérmico (temperatura de fusión, T_m) para la mezcla de PCL-ABC, es importante destacar que la T_m es mayor en las mezclas que contienen una cantidad relativamente baja de ABC (hasta 50 % en la primera corrida y 25 % en la segunda) que la T_m de la PCL pura (Fig. 4). El mismo efecto se puede observar en la entalpía de fusión ΔH_f . Este inesperado comportamiento de la T_m y de la ΔH_f para mezclas que contienen un componente polimérico semicristalino es un fenómeno poco frecuente, pero ha sido observado en dos sistemas, por lo menos: poli(ciclohexano dimetanol tere-ftalato) con poli(carbonato de bisfenol-A) (83) y poli(fluoruro de vinilideno) con poli(acetato de vinilo) (84). En estas mezclas parece que el polímero semicristalino cristaliza más que cuando está solo, en aparentemente contradicción con los modelos que predicen el abatimiento del punto de fusión para mezclas miscibles o parcialmente miscibles.

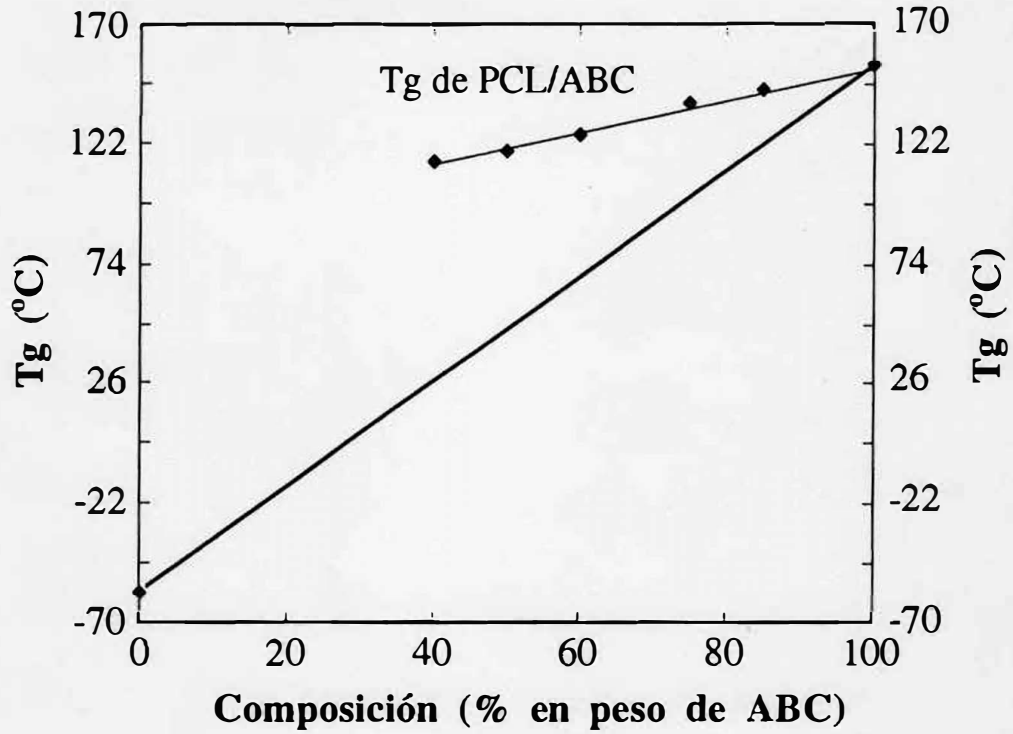


Fig. 3. Variación de la Tg del ABC en sus mezclas con PCL. La línea gruesa corresponde a la Tg estimada suponiendo aditividad lineal de las Tg's de los componentes.

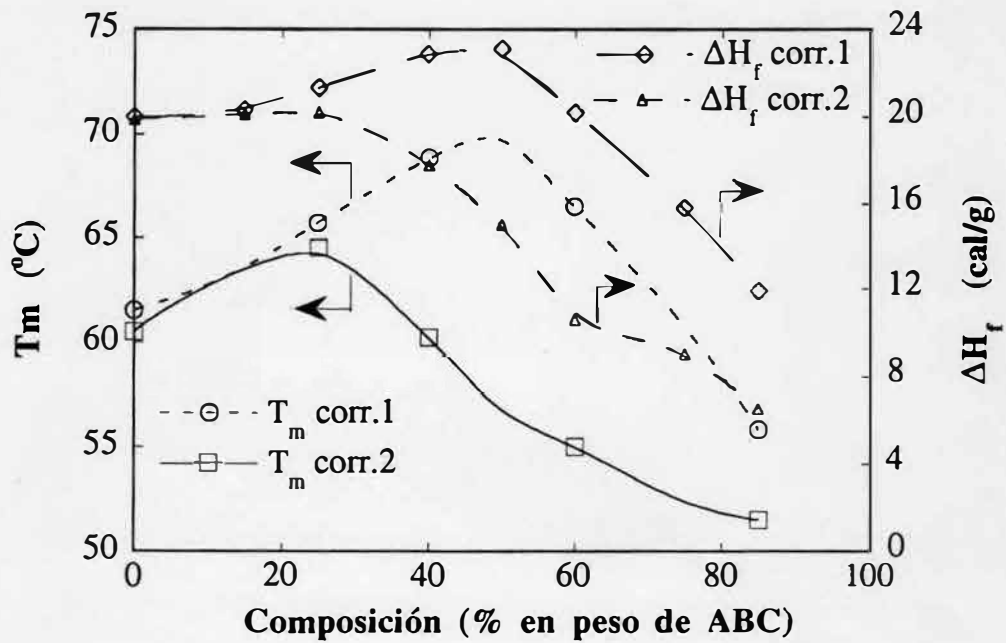


Fig. 4. Temperatura y entalpía de fusión, T_m y H_f normalizada, de las mezclas PCL-ABC en función del contenido de ABC.

Se ha conjeturado que este anómalo comportamiento sería resultado de un engrosamiento de las lamelas (84). Esto parece razonable, pues la viscosidad de la mezcla disuelta aumenta lentamente conforme se evapora el solvente durante la formación de las películas y, en consecuencia, las cadenas del polímero cristalizable tendrían suficiente tiempo para cristalizarse en lamelas mejor formadas (de mayor T_m). El pequeño aumento en el ΔH_f de los cristales, medido en los termogramas de DSC (parte superior de la Fig. 4, curva discontinua) parece servir de apoyo, grosso modo, a esta conjetura. Sin embargo, no se tiene una explicación del por qué se observa también este fenómeno en la segunda corrida de DSC, a pesar de que se eliminó la historia del disolvente durante la primera corrida de DSC. Para confirmar o refutar la suposición de engrosamiento de las lamelas se requiere una detallada caracterización del tamaño y espesor de las mismas por SAXS.

Para mezclas de contenido intermedio y mayor de ABC se observa una disminución de la T_m : 9 K desde 50 hasta 75 % de ABC en la primera corrida, y de 11 K desde 25 hasta 75 % de ABC en la segunda corrida. Asimismo, se observa una drástica disminución de la T_m en la segunda corrida, para muestras de más de 25 % de ABC, en comparación a las correspondientes T_m 's de la primera corrida (Fig. 4), siendo la mezcla de 50 % de ABC la que mayor disminución muestra. La ΔH_f también muestra un comportamiento similar, pero en un más estrecho intervalo de composición (Fig. 4). Este comportamiento también ha sido informado para mezclas de nylon-6 con PCL (85). Es importante mencionar que los datos de la Figura 4 fueron normalizados con respecto al contenido de la PCL en cada muestra. De esta forma, las curvas de la Figura 4 muestran un real decaimiento en los

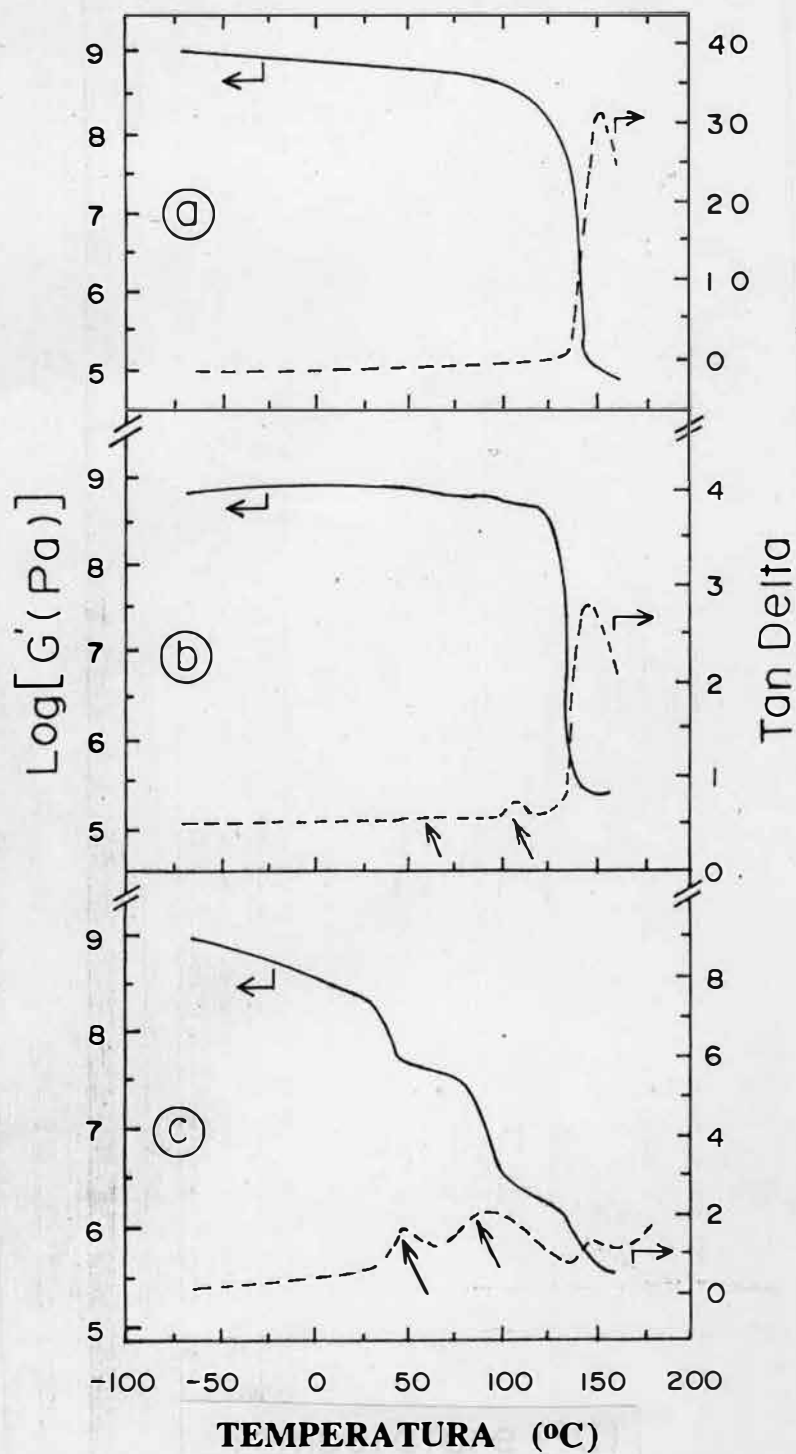


Fig. 5. Módulo de corte (—), G' , y Tan Delta (----) de los termogramas obtenidos por DMA: (a) ABC puro, (b) 25/75 PCL-ABC, y (c) 50/50 PCL-ABC.

valores de ΔH_f con la composición. De no ser así, los datos se hubieran ajustado a una línea horizontal.

Los resultados anteriores armonizan con la idea de que el sistema PCL-ABC es parcialmente miscible en la región de composición mayor o igual al 50 % de ABC, lo cual es más evidente en las segundas corridas de DSC debido a que la historia del disolvente ya se hubo eliminado durante las primeras corridas. Esto concuerda muy bien con los resultados de DMA y WAXS, como se discute más adelante.

4.3.1.2.2. Resultados de DMA de las Mezclas de PCL-ABC.

En la Figura 5 se pueden observar los termogramas representativos de las medidas efectuadas con DMA en las mezclas de PCL-ABC. Las Figuras 5(a), 5(b), y 5(c), corresponden al ABC puro, a la mezcla de 25/75, y a la de 50/50 %, respectivamente. El ABC puro exhibe un pico en la curva de $\text{Tan } \delta$ cuyo máximo está en 155 °C (Fig. 5(a)), el cual es solamente 7°C mayor que la T_g obtenida por DSC. El ABC puro también muestra una caída de cerca de 3.5 décadas en el módulo de corte (G') en el rango de temperatura de 115-145 °C. Cuando el ABC contiene 25 % de PCL (Fig. 5(b)) aparecen dos picos adicionales en la curva de $\text{Tan } \delta$ en los rangos de temperatura de 50-60 y 100-115 °C, y la caída correspondiente en el módulo de corte (G') a una temperatura ligeramente menor. Un comportamiento similar es mostrado por la mezcla de 50/50 % (Fig. 5(c)), pero en este caso los dos picos adicionales en $\text{Tan } \delta$ aparecen más anchos y más grandes. En contraste, el pico observado previamente en el ABC puro se desplaza levemente a menor temperatura, tornándose más pequeño, en la mezcla 50/50 % de PCL-ABC.

De estas observaciones se infiere que el pico que aparece alrededor de 50 °C corresponde a la fusión de la fase cristalina de la PCL, siendo mayor en la muestra de 50 % de PCL que en la de 25 % de ésta. Estos resultados concuerdan cualitativamente con la mencionada dependencia de la ΔH_f respecto del contenido de PCL en la mezcla (Fig. 4) y del índice de cristalinidad, como se discutirá más adelante para el sistema PCL-ABC. Además, es claro que el pico ancho que aparece en el intervalo de temperatura de 75-125 °C corresponde a la temperatura de transición de vidrio a hule, denominada $T_{\alpha 1}$ para esta mezcla, y disminuye desde 105 °C para la mezcla de 25 % de PCL hasta 90 °C para la de 50 % de PCL. En cambio, la transición a mayor temperatura, $T_{\alpha 2}$, la cual disminuye en tamaño con el contenido de PCL y se mantiene en la misma posición, corresponde al ABC que se encuentra separado de la PCL en la misma mezcla. Como es esperable, este pico tiende a desvanecerse en las mezclas ricas en PCL.

En la Tabla IX se anotan las temperaturas de transición T_{α} obtenida por DMA para cada mezcla de PCL-ABC, en la que se aprecia una dependencia no lineal de T_{α} respecto de la composición. Este hallazgo indica claramente que el sistema PCL-ABC es parcialmente miscible y concuerda con la discusión anterior basada en los datos obtenidos por DSC.

Tabla IX. Temperatura de Transición Vidrio-Hule para las Mezclas de PCL-ABC Medida con DMA^a

Composición:	0/100	10/90	25/75	50/50	60/40
T _{α1} , °C	---	130	105	90	80
T _{α2} , °C	155	15	152	148	?

^a T_{α1} y T_{α2} son los máximos de los picos de la transición vidrio-hule observada en las curvas de Tan δ y corresponden, respectivamente, a los polímeros mezclados y al ABC que permanece sin mezclarse bien en el sistema. No fué posible obtener termogramas de DMA reproducibles para las mezclas de contenido mayor de 60 % de PCL.

El ensanchamiento del pico a 90 °C (Fig. 5(c)), y de la ΔT en la Tg (Fig. 2), podría deberse a la posible existencia de microdominios amorfos de diversa composición distribuidos en las mezclas de PCL-ABC, confirmando la existencia de dos, si no tres, fases amorfas. De hecho, el pico que aparece en 148 °C en la Fig. 4(c) indica que no todo el ABC se encuentra íntimamente asociado con la PCL en estas mezclas, al menos hasta una composición de 50 % de PCL. Por ésto, parece interesante caracterizar la morfología de estas mezclas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y aplicar los modelos basados en medidas de DMA para predecir sus detalles morfológicos (86).

4.3.1.2.3. Resultados de WAXS de las Mezclas PCL-ABC.

Los difractogramas de WAXS de las mezclas PCL-ABC se encuentran en las Figuras 6 y 7, en donde se observa que la cristalinidad disminuye ligeramente con el contenido de ABC en las muestras de películas formadas

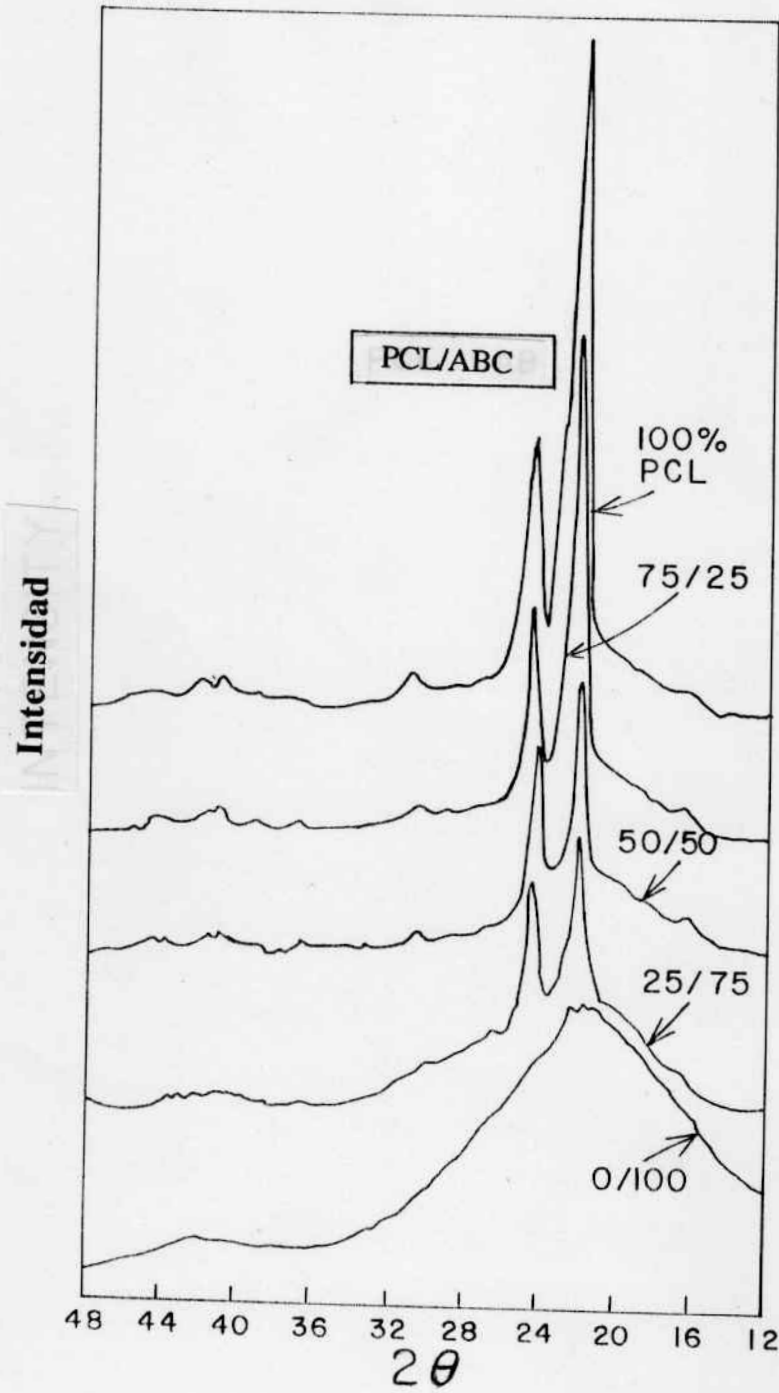


Fig. 6. Patrones de difracción típicos de WAXS de las mezclas PCL-ABC.

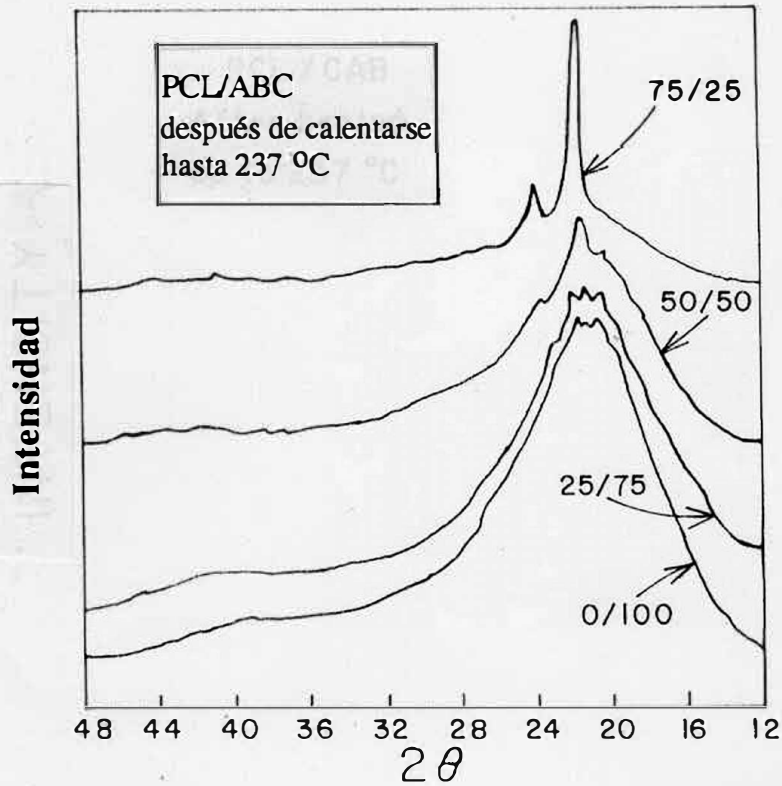


Fig. 7. Patrones de difracción típicos de WAXS de las mezclas PCL-ABC después de la primera corrida en DSC.

por evaporación del disolvente (Fig. 6), lo cual coincide con lo observado en los correspondientes termogramas de DSC (ΔH_f de la primera corrida en la Fig. 4). Esto se nota más claramente en la Figura 8 (parte superior) en la que el índice de cristalinidad sigue una dependencia lineal con el contenido de PCL (curva continua). En contraste, se tiene una situación muy diferente después de que las muestras fueron calentadas hasta 237 °C y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente: todos los picos del difractograma de WAXS disminuyen en su intensidad (Fig. 7), como ocurre con los picos endotérmicos de las curvas de DSC (ΔH_f de la segunda corrida, Fig. 4). Es interesante que un comportamiento similar muestra la ΔH_f del sistema formado por la PCL con el copolímero de estireno-co-acrilonitrilo (PCL-S-co-AN) (71). Este resultado puede ser explicado razonablemente suponiendo que hay un fuerte efecto de χ que el disolvente restringe la interacción entre los componentes durante la formación de la película de la mezcla polimérica. El tratamiento térmico elimina la historia del solvente y posiblemente permite que ambos componentes se aproximen más a su estado termodinámico definido por estas condiciones, debido a que se pueden difundir más rápidamente entre sí. Estos resultados coinciden con los obtenidos por DSC y DMA, discutidos anteriormente.

En los difractogramas de WAXS del sistema PCL-ABC, la intensidad del pico a $2\theta = 21.6^\circ$ disminuye con el contenido de ABC (Fig. 6). Dicha disminución es drástica para ambos picos (21.6 y 24.2°) en las muestras sometidas al tratamiento térmico (Fig. 7), pero no cambia la anchura media de los picos. Esto puede ser explicado tomando en cuenta el concepto de paracristales (87), según el cuál existen dos clases de distorsiones cristalinas: Las distorsiones de primera clase se encuentran en la red cristalina en la que

varían estadísticamente tanto las dimensiones de la celda como las posiciones ideales de equilibrio de celda a celda, pero se preserva la periodicidad (orden) de largo rango. Las distorsiones de segunda clase se caracterizan por cambios en los puntos de la red cristalina respecto de las de sus vecinos más cercanos, más que respecto a la posición ideal de los puntos de la red, originando pérdida de orden de largo rango. Se ha mostrado (88) que las distorsiones de primera clase provocan una caída de la intensidad de picos, pero no ensanchamiento, de una serie de reflexiones en los perfiles de WAXS. Las de segunda clase, a su vez, provocan una disminución de la intensidad y además un ensanchamiento de los picos conforme mayor es el ángulo de dispersión.

Con base en la información anterior, es razonable suponer que la caída de intensidad de los picos en los difractogramas de WAXS de la mezcla PCL-ABC, particularmente en los de las muestras térmicamente tratadas (Fig. 7), se debe a distorsiones de primera clase. La confirmación de esta suposición requiere de un estudio cuantitativo de los difractogramas de WAXS, aplicando las ecuaciones derivadas para el caso (89).

4.3.1.2.4. Observaciones de las Mezclas de PCL-ABC Mediante Microscopía Óptica.

Las fotomicrografías de las películas delgadas de la mezcla PCL-ABC se muestran en las Figuras 9(a) hasta 9(e). La película de PCL pura, tal como se obtuvo después de evaporar el disolvente, exhibe esferulitas poligonales bien definidas (Fig. 9(a)) y similares a las que típicamente se forman en los procesos de cristalización primaria terminada en polímeros (89,90). Estas esferulitas se distorsionaron en su forma y tamaño como resultado del

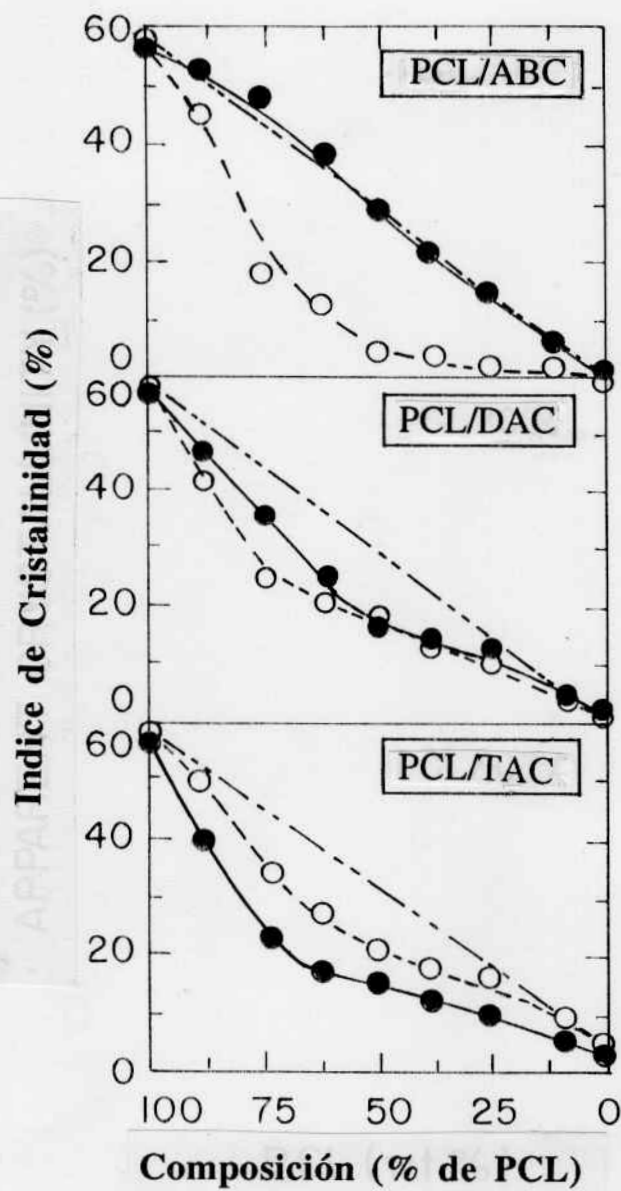


Fig. 8. Indice de cristalinidad (%) medido en los difractogramas de WAXS de las mezclas de PCL con (a) ABC, (b) DAC, y (c) TAC, respectivamente. En cada caso, se tienen las curvas para las muestras antes (—●—) y después (--○--) de ser tratadas térmicamente en DSC, y la línea estimada (---) suponiendo aditividad lineal de la cristalinidad de los componentes.

calentamiento (Fig. 9(b)). Un comportamiento similar mostró la mezcla de 75/25 % de PCL-ABC, exhibiendo un ligero aumento en el tamaño de las esferulitas y en la uniformidad de las mismas con el tratamiento térmico (Fig. 9(c)) en comparación con las que no se trataron térmicamente (Fig. 9(d)). Debido a que la morfología de la PCL depende mucho de su historia térmica y de la temperatura de cristalización (90), no se trató de hacer un seguimiento de los cambios mostrados por las mezclas de bajo contenido de ABC. En contraste, la muestra de 50/50 % exhibió grupos de esferulitas pequeñas, cuya microfotografía no se muestra aquí porque su fotoimpresión no resultó lo suficientemente clara. Dichas esferulitas desaparecieron después de que fueron calentadas (hasta 237 °C) y enfriadas hasta temperatura ambiente. Sin embargo, como resultado de la aplicación de recocido (annealing) a 40°C durante 12 h, aparecieron axialitas muy refringentes pero en número muy reducido y aisladas (no formando grupos) en esta mezcla. Estos cambios morfológicos se observaron en mayor grado en la mezcla de 25/75 % de PCL-ABC, pues mostró axialitas muy irregulares y solamente tres o cuatro puntos brillantes (Fig. 9(e)), y con el tratamiento térmico se formaron áreas grises bien definidas (material amorfo) en una matriz muy pálida (no mostrada aquí). Es importante destacar el hecho de que no se formaron esferulitas con el recocido a 40 °C durante 12 h.

En resumen, es evidente que un alto contenido de ABC causa una marcada disminución en el número y en el tamaño de las esferulitas de la PCL mezclada, y que tal efecto se exacerba con el tratamiento térmico. Asimismo, la formación de esferulitas por recocido es relativamente más baja, para muestras de composición intermedia, comparada con muestras de composición similar de PCL con DAC oTAC, como se notará más adelante.

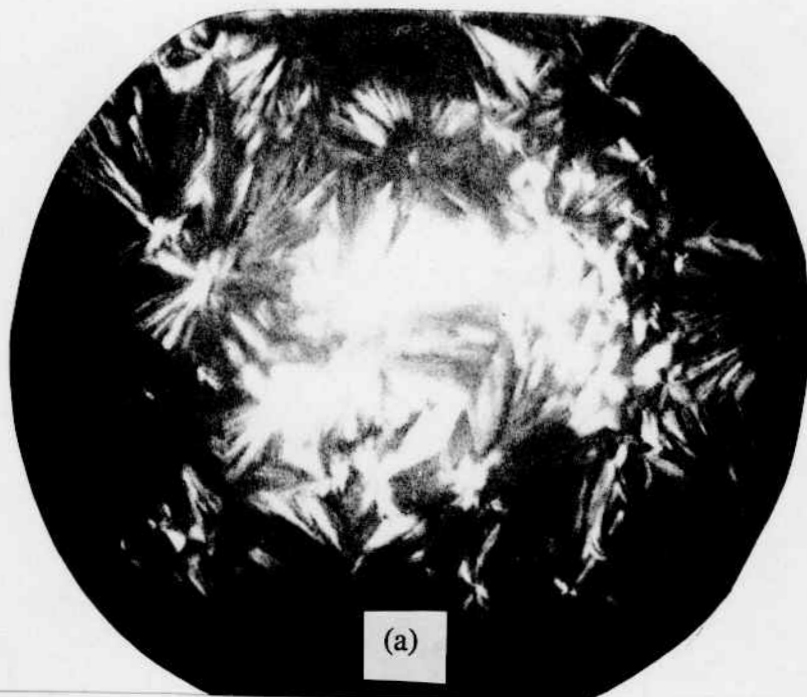
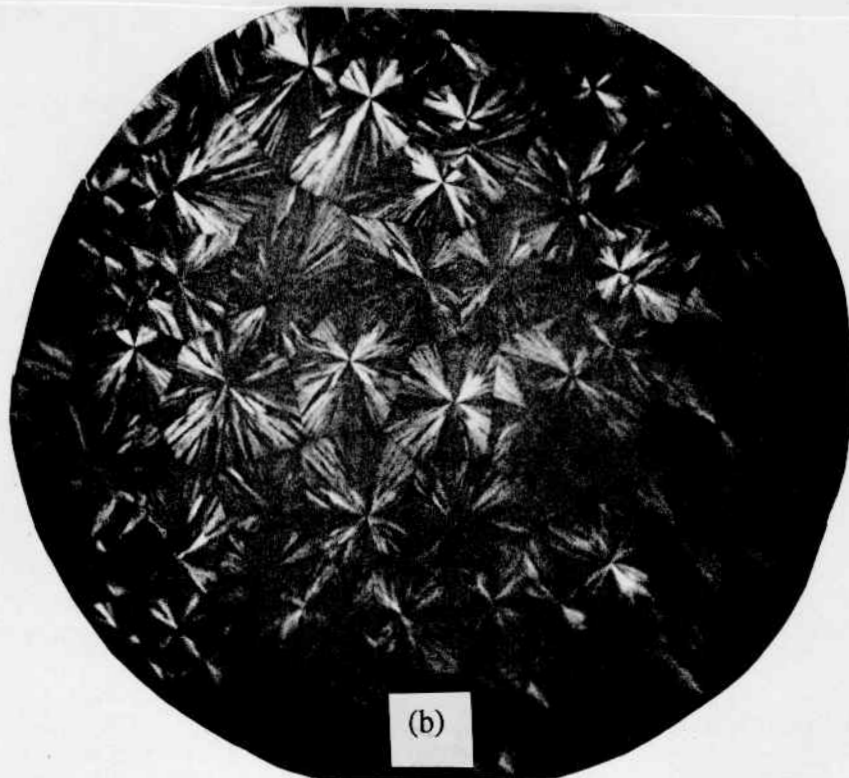


Fig. 9. Fotomicrografías polarizadas de las mezclas PCL-ABC: (a) PCL tal como se obtuvo al evaporar el solvente; (b) PCL térmicamente tratada; (c) 75/25 PCL-ABC; (d) 75/25 PCL-ABC térmicamente tratada; y (e) 25/75 PCL-ABC. Estas fotomicrografías se obtuvieron en luz incidente y usando un objetivo M 40/ y un filtro rojo de primer orden.



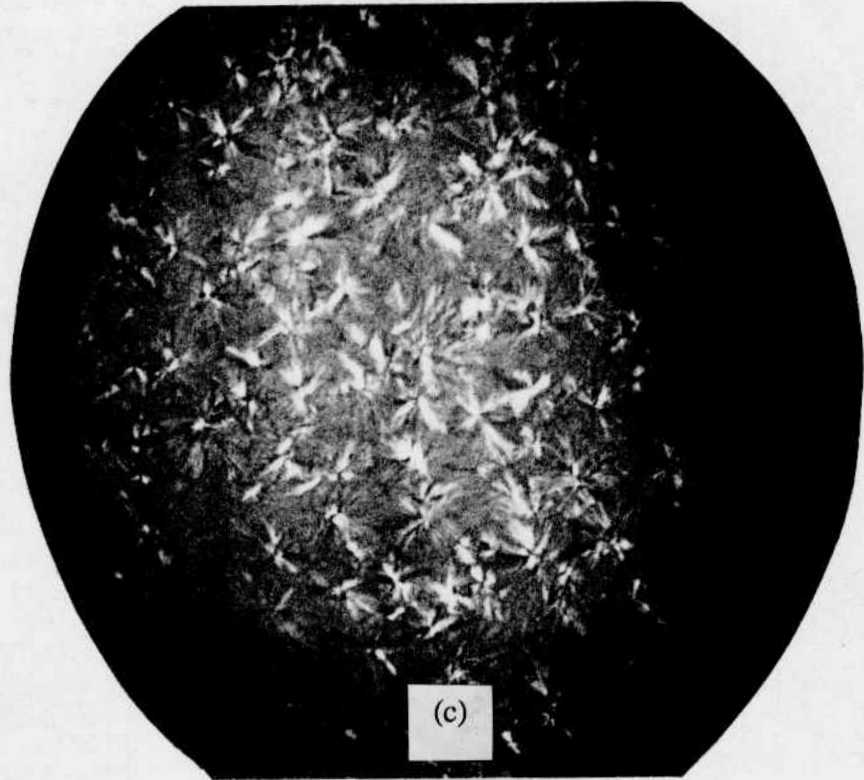
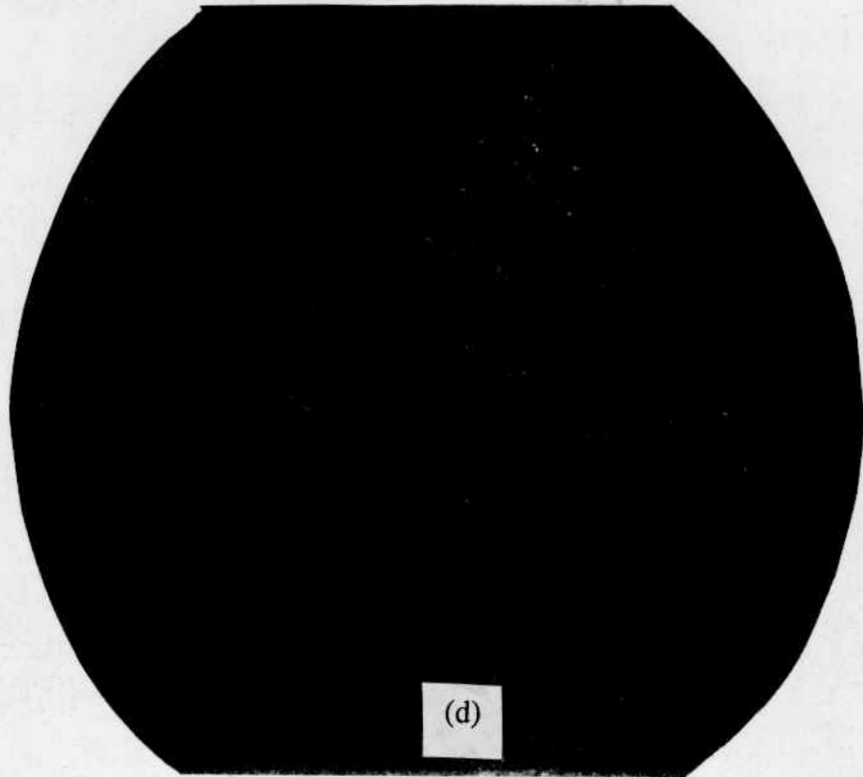


Fig. 9. (continuación).



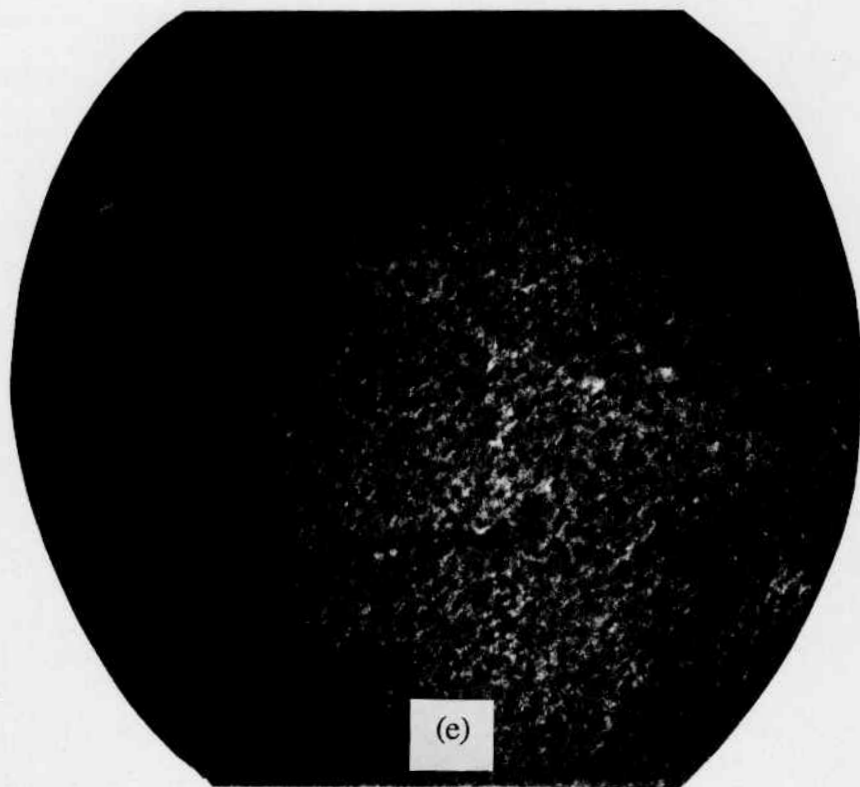


Fig. 9. (continuación).

Estas observaciones microscópicas coinciden cualitativamente con los resultados de DSC, DMA, y WAXS, discutidos anteriormente. Tal coincidencia refuerza el hallazgo de miscibilidad parcial de las mezclas de PCL-ABC.

4.3.1.2.5. Espectroscopía de ^{13}C -NMR de las Mezclas de PCL-ABC.

Las mezclas de poliésteres son susceptibles de sufrir transesterificación a alta temperatura (91). Cuando ésto ocurre en una mezcla inmiscible, se modifica gradualmente su comportamiento con el grado de avance de la transesterificación hasta convertirse generalmente en una mezcla miscible. En este caso, la mezcla final sería realmente distinta de la inicial, pues la transesterificación produce la transformación parcial de ambos componentes en un polímero de estructura intermedia a la de éstos (91), y la interpretación basada solamente en los resultados logrados con DSC y DMA sería errónea. Debido a la posibilidad de reacción de transesterificación, las mezclas de 50/50 % y de 25/75 % de PCL-ABC, antes y después de ser térmicamente tratadas en las mismas condiciones experimentales usadas en DSC, se analizaron mediante la técnica de ^{13}C -NMR, la cual ha sido útil, entre otras técnicas (91), para detectar transesterificación en mezclas de poliésteres.

Las bandas de los espectros de ^{13}C -NMR de las mezclas anteriores no se desplazaron de su posición ni variaron en su intensidad relativa con el tratamiento térmico. De hecho, los espectros de las mezclas tratadas y sin tratar térmicamente resultaron prácticamente idénticos. En la Figura 10, se comparan los espectros representativos de los componentes puros y de la

Intensidad

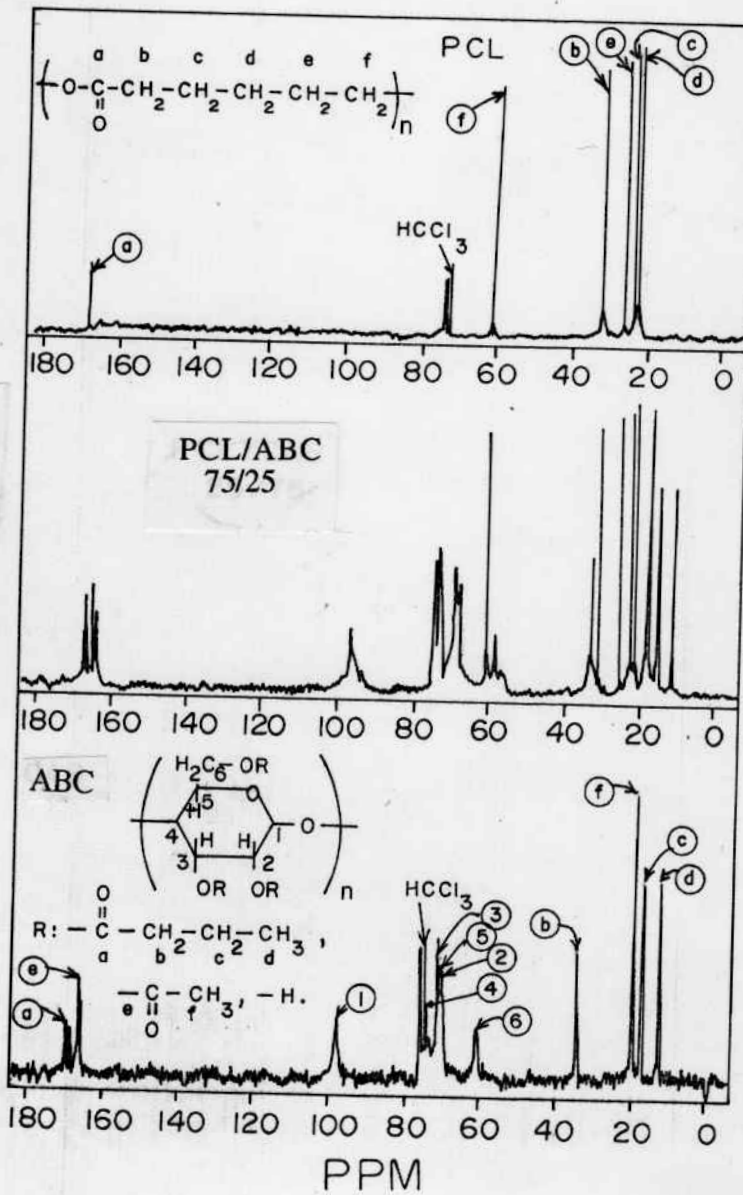


Fig. 10. Espectros de ^{13}C -NMR de PCL, ABC, y la mezcla 25/75 de PCL-ABC.

mezcla de 25/75 % de PCL/ABC. Es importante enfatizar que tanto las mezclas sin tratamiento como las tratadas se disolvieron fácilmente en diclorometano y en cloroformo, y no se detectaron geles en estas soluciones. Además, debe recordarse que las curvas de DSC obtenidas en la segunda, tercera y cuarta corridas sucesivas resultaron idénticas entre sí; solamente se detectó una disminución en el tamaño del pico endotérmico en la curva de la quinta corrida y en las subsiguientes. Con base en estas observaciones y la ausencia de cambios en los espectros de ^{13}C -NMR, se tiene la seguridad de que no ocurrió transesterificación ni descomposición en el sistema PCL-ABC, al menos hasta la tercera o cuarta corrida. En consecuencia, el hallazgo de miscibilidad parcial en el sistema PCL-ABC por DSC y DMA queda plenamente confirmado.

4.3.1.3. Mezclas de PCL-DAC.

4.3.1.3.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PCL-DAC.

Las mezclas PCL-DAC, exhiben un comportamiento térmico similar, en algunos aspectos, al de las mezclas de PCL-ABC. Esto puede ser observado en la Figura 11, en donde se tienen termogramas de DSC representativos para este sistema. La T_g no está claramente definida en las curvas de DSC de las primeras corridas, pero sí se distingue en las curvas de las segundas corridas, como ocurrió en las mezclas de PCL-ABC. Sin embargo, esta T_g solo acusa una ligera dependencia respecto del contenido de PCL (desde 453 K para el DAC puro hasta 440 K para la mezcla con 50 % de PCL), y un rango de temperatura más amplio que el del sistema PCL-ABC. Además, no se aprecia claramente la T_g de la PCL en las mezcla PCL-DAC, probablemente porque gran parte de este polímero esté cristalizado en la

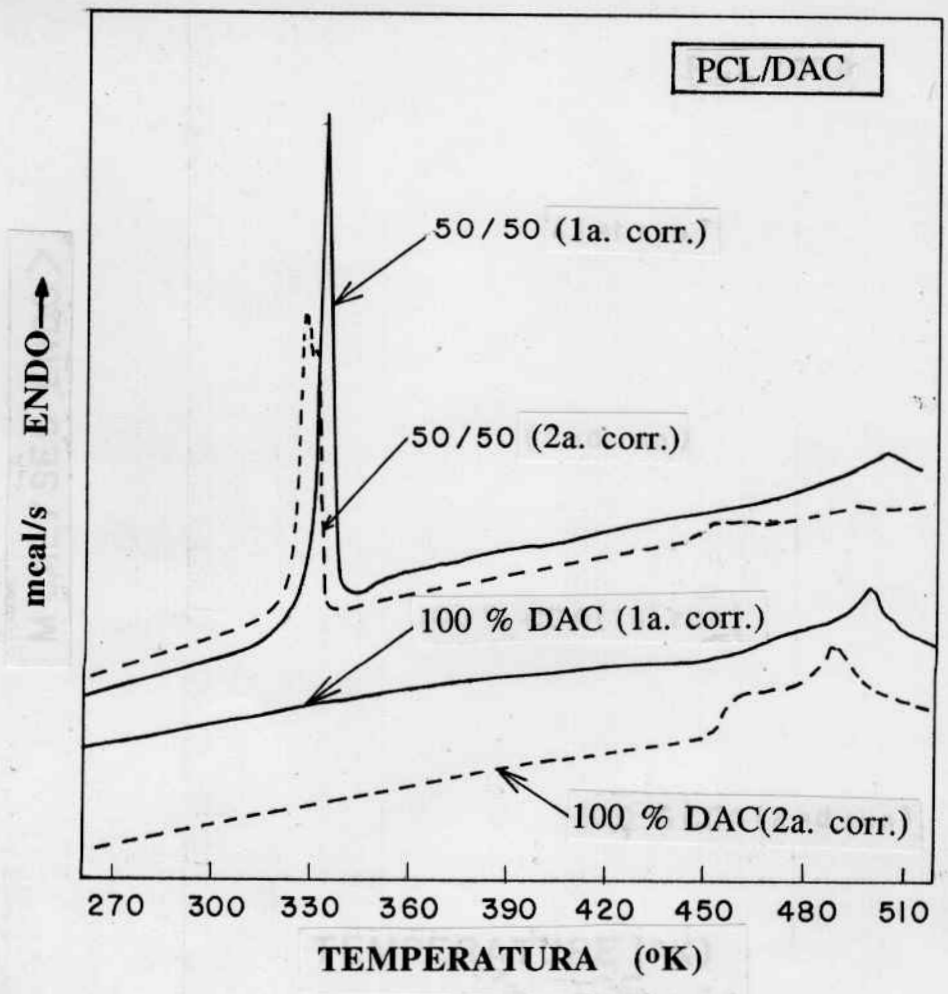


Fig. 11. Termogramas de DSC típicos de las mezclas PCL-DAC.

mezcla. De esto se ve claramente que la T_g del DAC prácticamente es independiente de la composición (Tabla 11) y, con base en el criterio de la T_g mencionado anteriormente, se debe concluir que el sistema PCL-DAC es inmisible.

Respecto al comportamiento de la fusión de la PCL, la mezcla de 50/50 % exhibe también una depresión en el valor de la T_m , y el doble pico de fusión solamente se muestra, muy incipiente, después del calentamiento a 237°C y enfriamiento hasta temperatura ambiente (Fig. 11). La disminución de los parámetros térmicos, T_m y ΔH_f , con el contenido de DAC en las mezclas, se puede apreciar en la Figura 12. La forma de las curvas en esta figura se parece mucho a la de las curvas del sistema PCL-ABC (Fig. 4), pero la disminución en los valores de T_m y ΔH_f en las mezcla ricas en DAC es significativamente menor que la observada para la mezclas PCL-ABC.

4.3.1.3.2. Resultados de WAXS de las Mezclas de PCL-DAC.

Por otro lado, el grado de cristalinidad de la PCL se abate con la adición de DAC (Figs.13, y parte media de la Fig. 8), a diferencia de la monótona disminución observada en las mezclas de PCL-ABC sin tratamiento térmico (parte superior de la Fig. 8, curva continua). El tratamiento térmico causó solamente una ligera disminución en la cristalinidad del sistema PCL-DAC, como se puede observar en la mezcla 25/75 % (Fig. 13) y para todas mezclas (Fig. 8, curva discontinua en el centro). Este comportamiento contrasta con la drástica caída de cristalinidad observada en las muestras de PCL-ABC térmicamente tratadas.

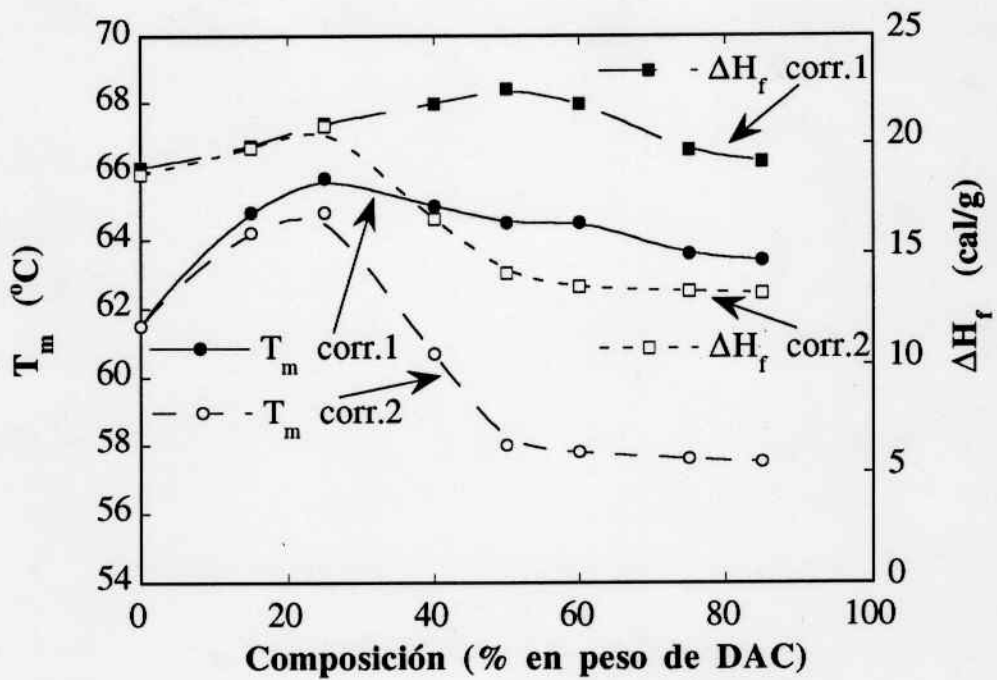


Fig. 12. Temperatura y entalpía de fusión, T_m y ΔH_f respectivamente, de las mezclas PCL-DAC.

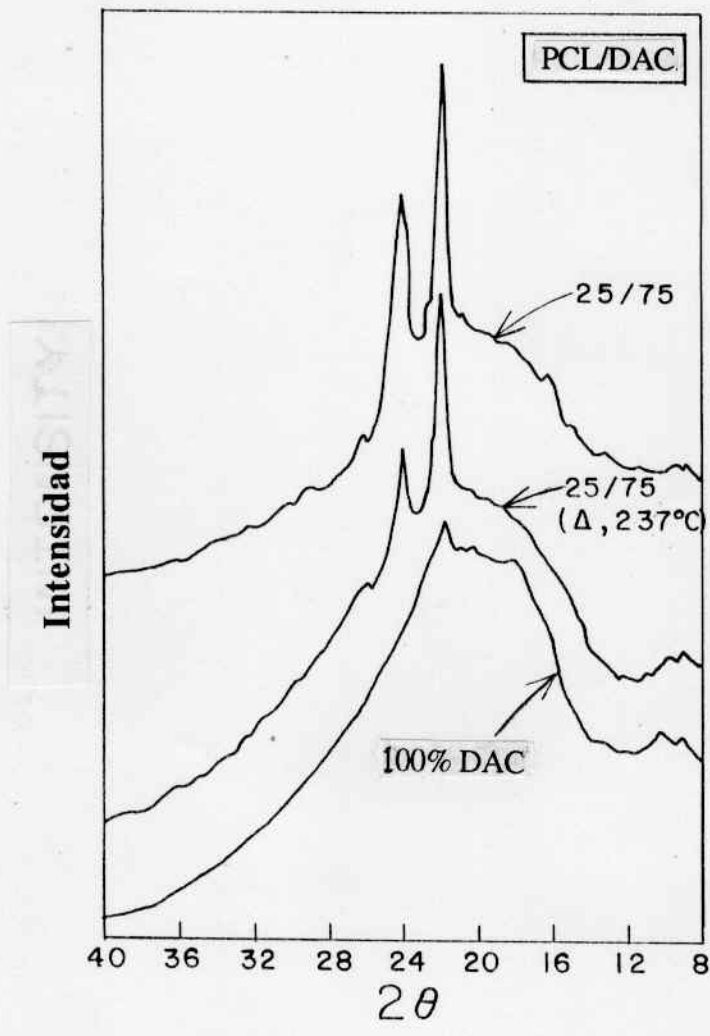


Fig. 13. Difractogramas de WAXS típicos de las mezclas PCL-DAC.

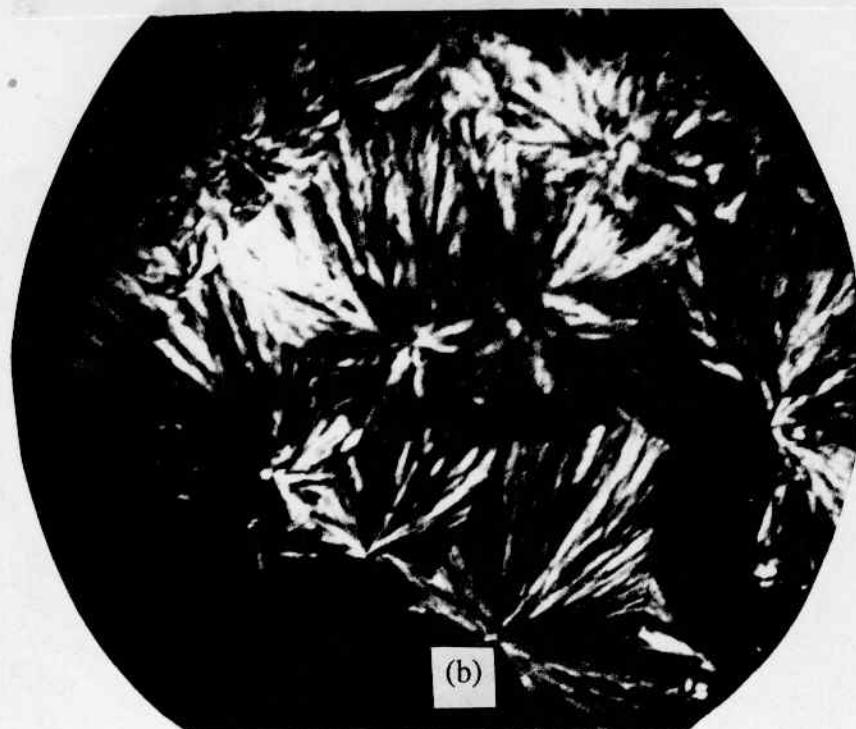
4.3.1.3.3. Observaciones Microscópicas de las Mezclas de PCL-DAC.

En general, estos resultados anteriores coinciden cualitativamente con las observaciones efectuadas mediante microscopía óptica de polarización. Así, las esferulitas que se forman en la mezcla de 25 % de DAC, tal como se obtuvo al evaporar el disolvente, se encuentran más o menos uniformemente distribuidas (Fig. 14(a)), pero se tornan altamente impedidas en su crecimiento por sus vecinas (impinged), al competir entre sí, después del calentamiento hasta 237 °C y subsecuente enfriamiento hasta temperatura ambiente (Fig. 14(b)). Asimismo, las zonas blancas que aparecen en esta figura, probablemente constituidas de cristallitos pequeños acumulados, se tornan grises y opacas, lo cual coincide con el abatimiento en el índice de cristalinidad después del tratamiento térmico.

Cuando las muestras que habían sido térmicamente tratadas se sometieron a un recocido, a 40 °C durante 12 h, se formó una apreciable cantidad de esferulitas muy pequeñas en estas zonas grises. Estos resultados indican que el DAC solamente dispersa a la PCL y restringe parcialmente el crecimiento de las esferulitas, tal como se puede apreciar mejor en la fotomicrografía de la mezcla de 25/75 % (Fig. 14(c)). Las pequeñas axialitas, que en esta figura tienen forma de propelas, desaparecen prácticamente como resultado del tratamiento térmico. Sin embargo, a temperatura ambiente y después de 24 h, surgieron puntos brillantes y coloridos (que pueden ser axialitas pequeñísimas) en esta mezcla, tal como ocurrió en la mezcla de PCL-ABC con alto contenido de PCL. Posteriormente, en un intento para inducir crecimiento de estas axialitas, la muestra se dejó recociendo a 40 °C durante 12 h, resultando un aumento significativo en el número de



Fig. 14. Fotomicrografías polarizadas de las mezclas PCL-DAC: Mezcla 75/25, tal como se obtuvo después de evaporar el solvente (a) y después de ser tratada térmicamente (b); mezcla de 25/75 PCL-DAC después de evaporar el solvente.



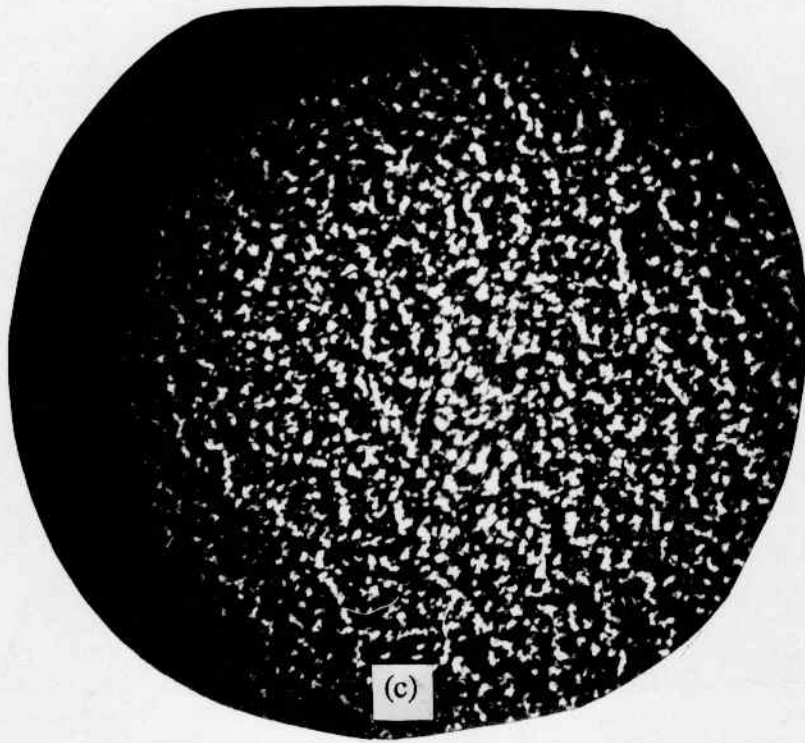


Fig. 14. (continuación).

de tamaño prácticamente uniforme e invariable.

Con base en estas observaciones y los resultados anteriores, se infiere que el DAC dispersa a la PCL y, debido a ésto, restringe y retarda el proceso de cristalización primaria de la PCL. Esto se puede entender más claramente si recordamos que la temperatura de cristalización de la PCL es muy inferior a la T_g del DAC; lo cual implica que la PCL está inmersa en una matriz rígida de naturaleza vítrea, en donde probablemente existen microdominios amorfos de ambos componentes interactuando solo interfacialmente.

4.3.1.4. Mezclas de PCL-TAC.

4.3.1.4.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PCL-TAC.

Este sistema muestra un comportamiento interesante en comparación con el de los otros sistemas similares discutidos anteriormente. (i) Las curvas de DSC no exhiben una T_g claramente definida en la primera corrida ni en la segunda corrida (Fig. 15), por lo cual no podemos llegar a conclusiones contundentes respecto a la miscibilidad de este sistema, si nos basamos únicamente en los resultados de DSC; (ii) el doble pico de fusión de la PCL aparece también en este sistema, siendo más pequeño el pico de menor T_m (Fig. 15); (iii) los parámetros térmicos T_m y ΔH_f sufren una marcada disminución con el contenido de TAC en las películas tal como se obtuvieron por evaporación del disolvente (Figs. 15 y 16), en comparación con lo observado en los sistemas que contenían DAC o ABC. Además, estos parámetros (T_m y ΔH_f) aumentaron su valor después de haber sido calentados en la primera corrida de DSC (Fig. 16). Este último

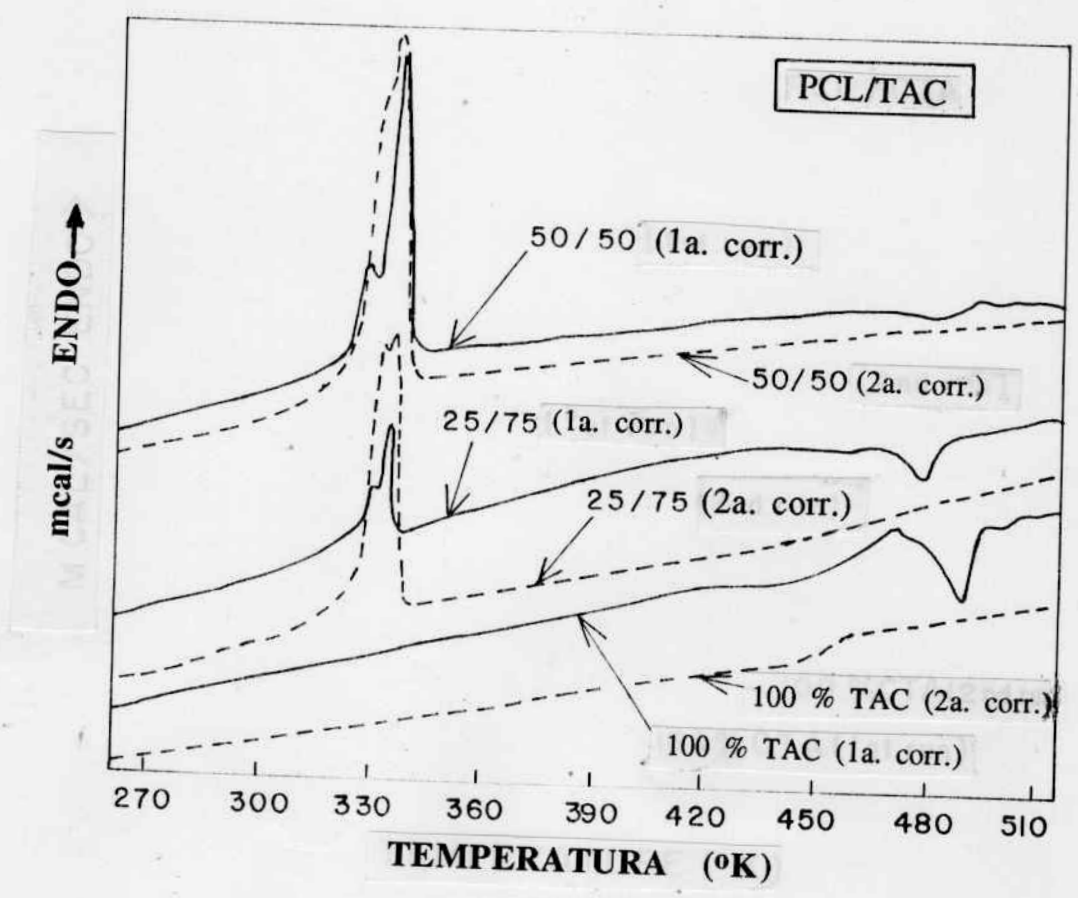


Fig. 15. Termogramas de DSC típicos de las mezclas PCL-TAC.

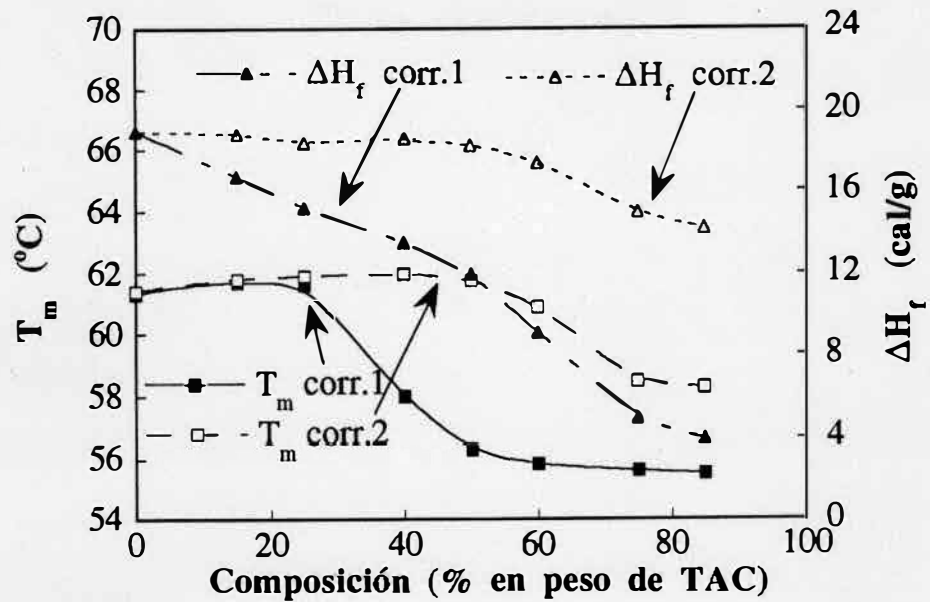


Fig. 16. Temperatura y entalpía de fusión, T_m y ΔH_f respectivamente, de las mezclas PCL-TAC.

comportamiento contrasta marcadamente con lo observado previamente en los otros sistemas anteriores. Un evento térmico adicional que mostró el sistema PCL-TAC fue un pico exotérmico de cristalización durante el calentamiento, la cual es una característica peculiar del TAC. Aunque este fenómeno ocurre en pocos polímeros, no se estudió en detalle porque su posición no cambió notablemente con la composición.

4.3.1.4.2. Resultados de DMA de las Mezclas de PCL-TAC.

Debido a la poca utilidad de los resultados de DSC para conocer el grado de miscibilidad en el sistema PCL-TAC, se efectuaron experimentos de análisis dinámico mecánico (DMA). En las Figuras 17(a)-17(b) se reportan los datos de DMA para las mezclas PCL-TAC, en donde se aprecia claramente que la T_{α} del TAC a 205 °C (Fig. 17(a)) permanece prácticamente constante con el contenido de PCL (Fig. 17(b)), aún para muestras ricas en PCL (fig. 17(c)). La T_{α} de la PCL, por su parte, no es evidente en la muestra de 40/60 %, pero aparece alrededor de -40 °C en la de 60/40 % (Fig. 17(c)). El pequeño pico que aparece aproximadamente a 65 °C, en esta figura, se debe a la fusión de la fase cristalina de la PCL. Por lo tanto, con base en la independencia que muestra la T_{α} del TAC respecto al contenido de PCL en sus mezclas, se concluye que el sistema PCL-TAC es inmisible.

4.3.1.4.3. Resultados de WAXS de las Mezclas de PCL-TAC.

El comportamiento de la entalpía del sistema PCL-TAC coincide cualitativamente con los resultados obtenidos por WAXS. En efecto, como

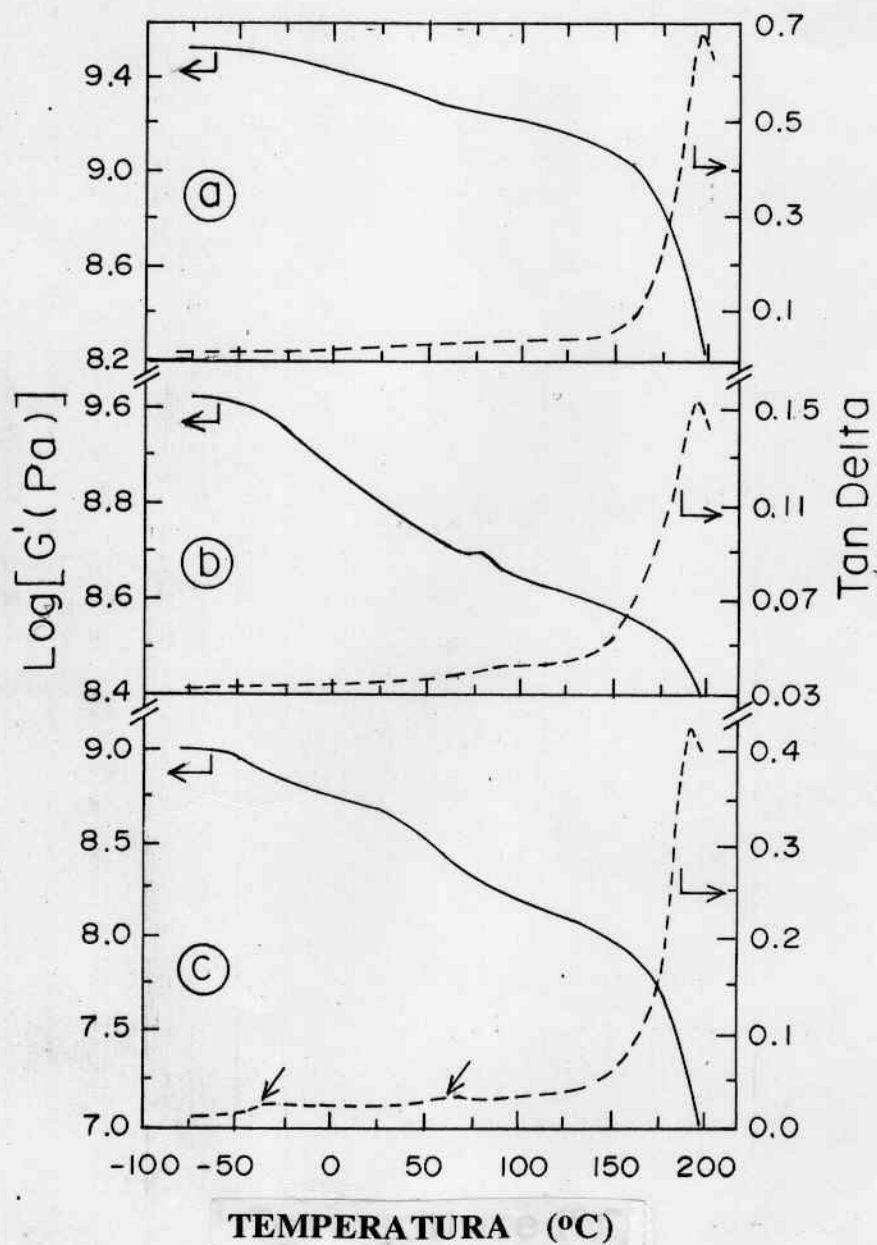


Fig. 17. Módulo de corte (—), G' , y Tan Delta (----) de las medidas en DMA: (a) TAC puro, (b) 40/60 PCL-TAC, y (c) 60/40 PCL-TAC.

puede verse en las Figuras 18 y 19, la cristalinidad aparente de la PCL disminuye con el contenido de TAC, pero aumenta después del tratamiento térmico. Este último efecto puede ser mejor apreciado en los difractogramas de la mezcla de 50/50 % (Fig. 19): Los dos picos a $2\theta = 21.6$ y 24.6 (principales picos de difracción causado por los cristales de PCL) tienen prácticamente la misma intensidad antes del calentamiento en DSC. Sin embargo, después del calentamiento y enfriamiento, aumentó la intensidad del pico a $2\theta = 21.6$ y disminuyó la del pico a $2\theta = 24.2$ o (Fig. 18), en contraste con lo observado para las mezclas PCL-ABC. De hecho, el difractograma obtenido después del calentamiento en DSC se parece mucho más al difractograma de la PCL pura que al de la mezcla tal como se obtuvo al evaporar el disolvente. Esto indica que el calentamiento contribuye a que la PCL recupere parcialmente la morfología inicial en mezclas que contienen intermedias y bajas cantidades de TAC. No obstante, cuando la mezcla es más rica en TAC que de PCL, la cristalinidad aparente de las mezclas es afectada realmente antes y después del calentamiento (Fig. 19 y Fig. 7, parte inferior).

4.3.1.4.4. Observaciones Microscópicas de las Mezclas de PCL-TAC.

Mediante microscopía óptica de polarización (MOP) se distinguió una gran población de esferulitas muy pequeñas en la mezcla de 75/25 de PCL-TAC (Fig. 20(a)) y no se detectaron cambios importantes inducidos por el calentamiento (Fig. 20(b)). En contraste, la gran población de axialitas observada en la mezcla de 25/75 % (Fig. 20(c)) se tornó en una matriz clara y birrefringente después del calentamiento (Fig. 20(d)). Esta matriz clara contiene un número pequeño de zonas oscuras que pueden ser mezclas heterogéneas de la fase amorfa de ambos componentes. Después de que esta

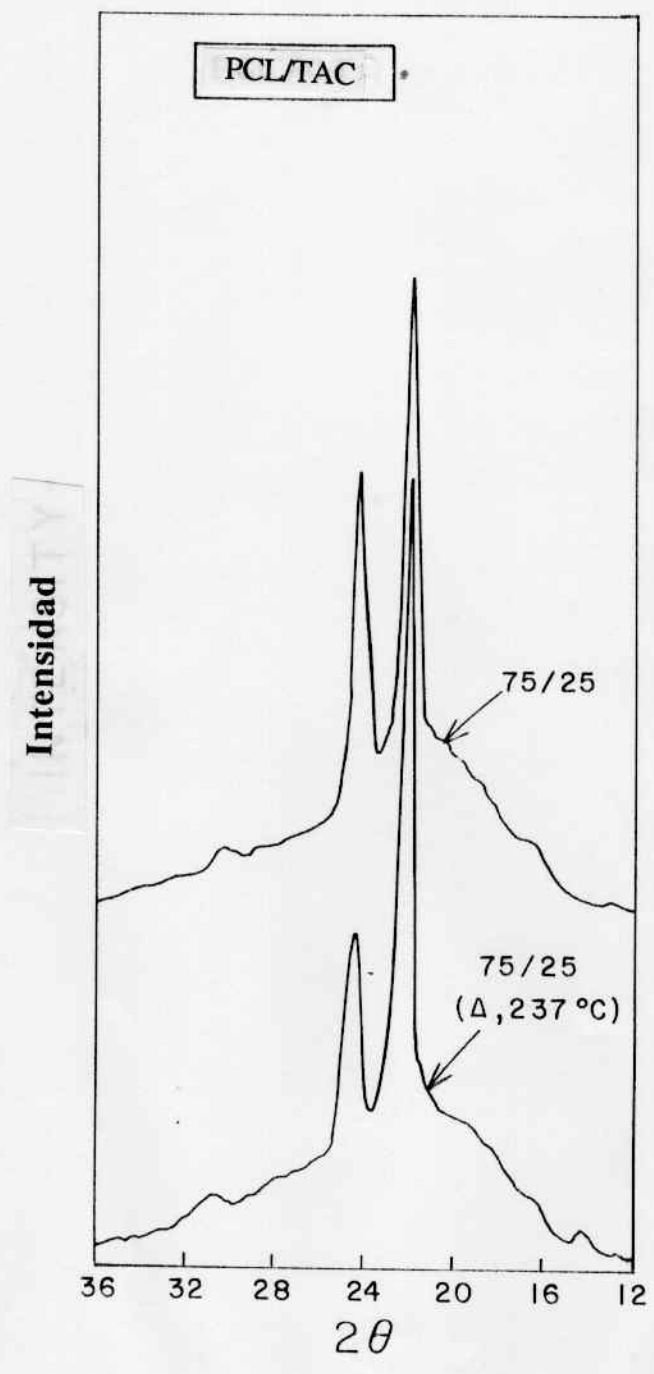


Fig. 18. Difractogramas de WAXS típicos de las mezclas PCL-TAC.

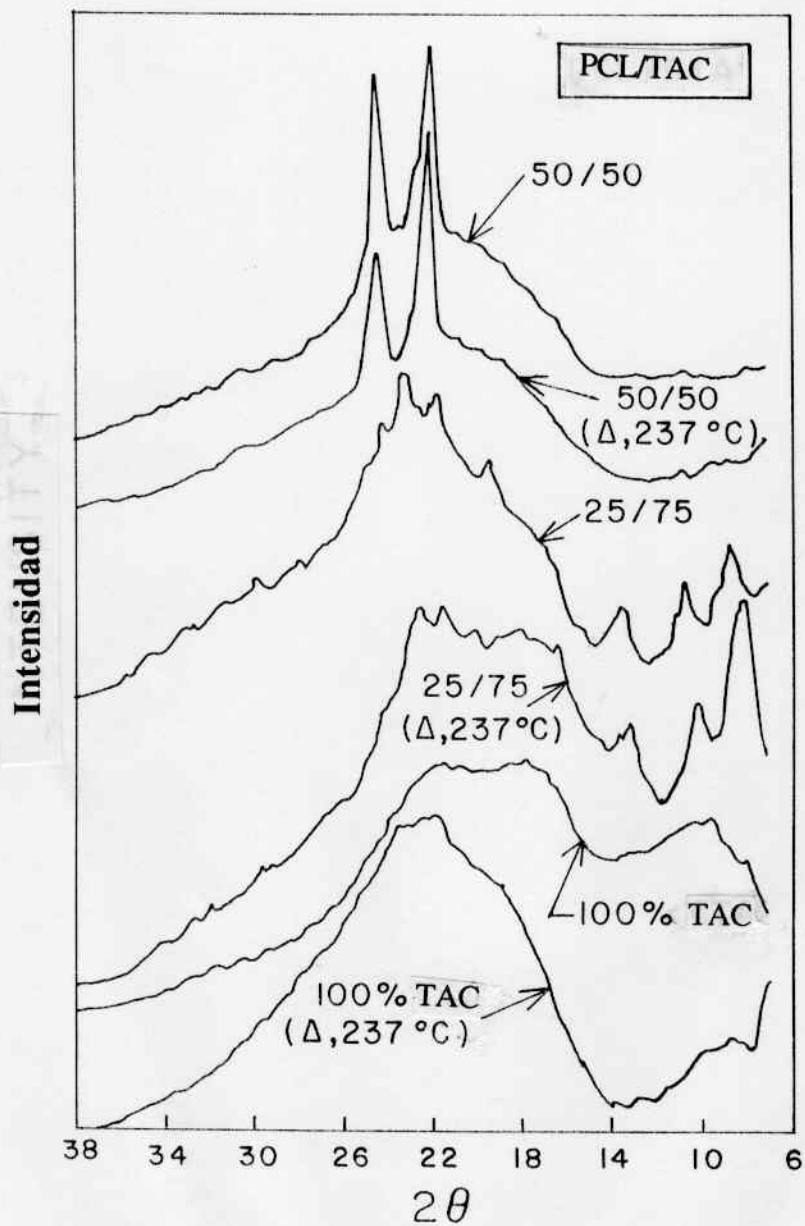


Fig. 19. Difractogramas de WAXS de las mezclas PCL-TAC, antes y después de ser calentadas (237°C) y enfriadas en el DSC.

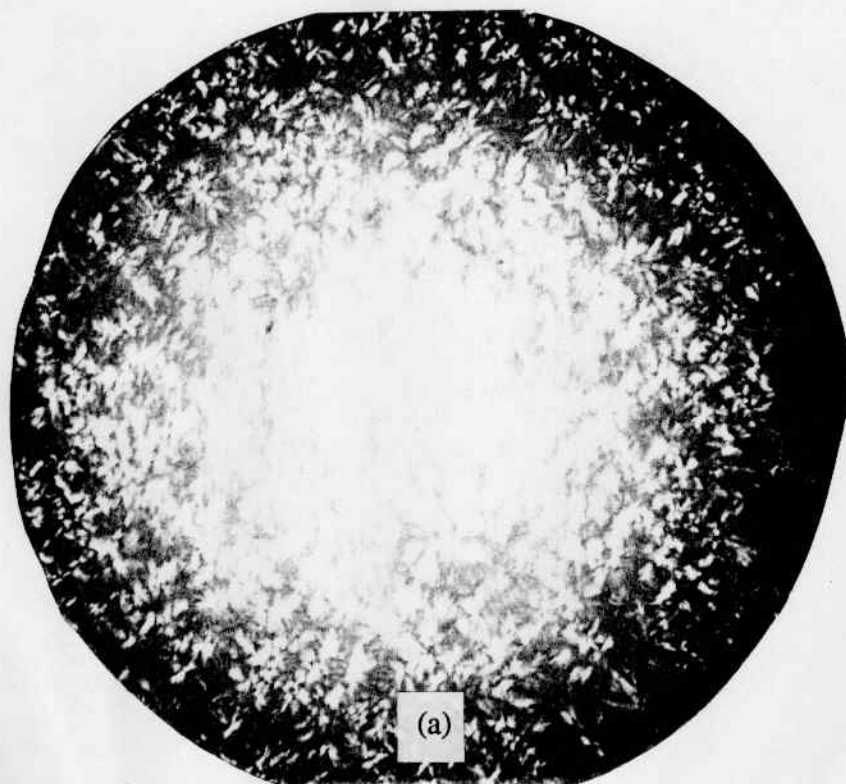
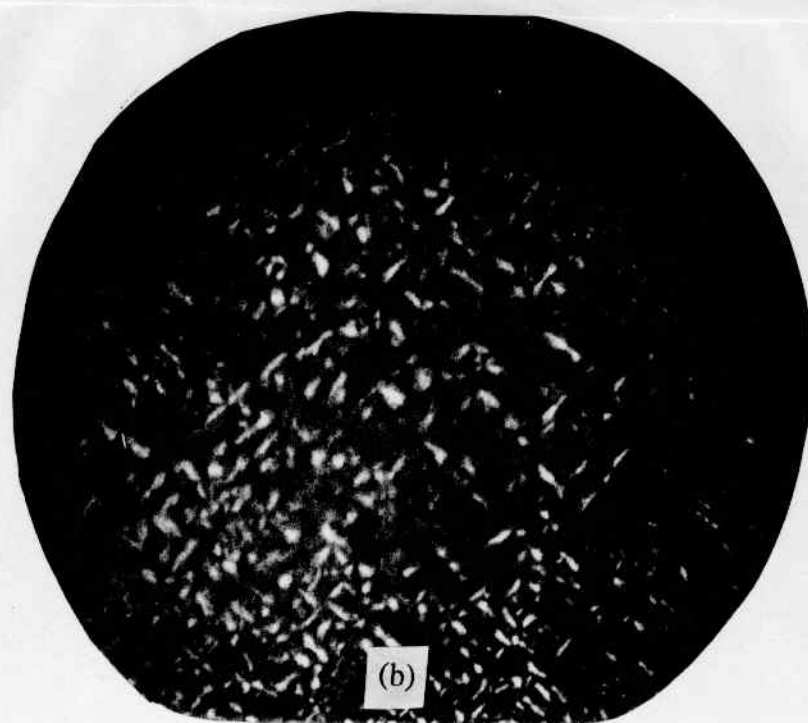


Fig. 20. Fotomicrografías polarizadas de las mezclas PCL-TAC: Mezcla 75/25, tal como se obtuvo después de evaporar el solvente (a) y después de ser tratada térmicamente (b); mezcla 25/75 antes (c) y después (d) del calentamiento (237°C) en DSC.



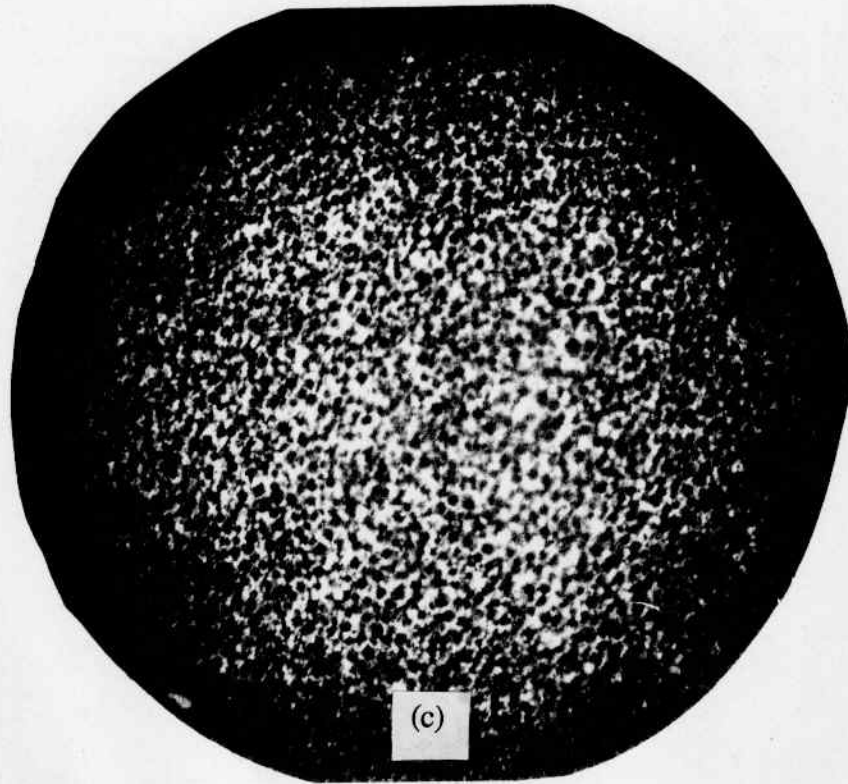


Fig. 29c

Fig. 20. (continuación).

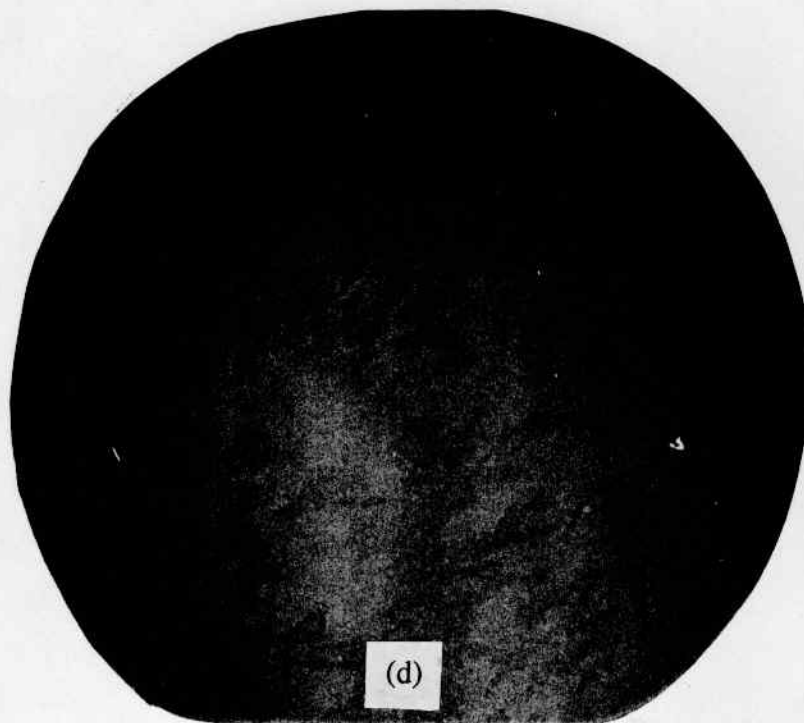


Fig. 29d

mezcla se recoció, a 40 °C y 12 h, se formó un significativo número de esferulitas, indicando que una parte de la cristalinidad se recobra con este tratamiento, en concordancia cualitativa con la cristalinidad aparente medida en las mismas mezclas de la Figura 7 (parte inferior, curva discontinua) y con la inmiscibilidad determinada con DMA.

4.3.1.5. Comparación del Comportamiento de las Mezclas Binarias de PCL con TAC, DAC y ABC.

Un fenómeno muy interesante que ocurre en la mezcla de 75/25 % de PCL-DAC es la formación de estructuras hexagonales en toda la superficie de la película, después de que se hubo evaporado el disolvente a 36°C aproximadamente (Fig. 21). Esta estructura, observable solamente con microscopía óptica de polarización, por lo cual debe ser de naturaleza cristalina, es muy semejante a una red de celdillas de panal de abejas. Una estructura similar se observó en la muestra de 25/75 % de PCL-TAC, pero los hexágonos no estaban tan definidos como en el caso anterior.

Este fenómeno, con una definición similar a la que muestra la mezcla de PCL-TAC, se observó también cuando se estudiaba la separación de fases en mezclas de celulosa con polímeros sintéticos (92). Vale la pena llamar la atención en el hecho de que ninguna de las mezclas de PCL-ABC mostró la formación de dicha estructura hexagonal, aún cuando las condiciones experimentales aplicadas fueron las mismas en los tres sistemas. De esto se infiere que la formación de tal estructura se encuentra asociada con la separación de fases de las mezclas de PCL-DAC y de PCL-TAC.

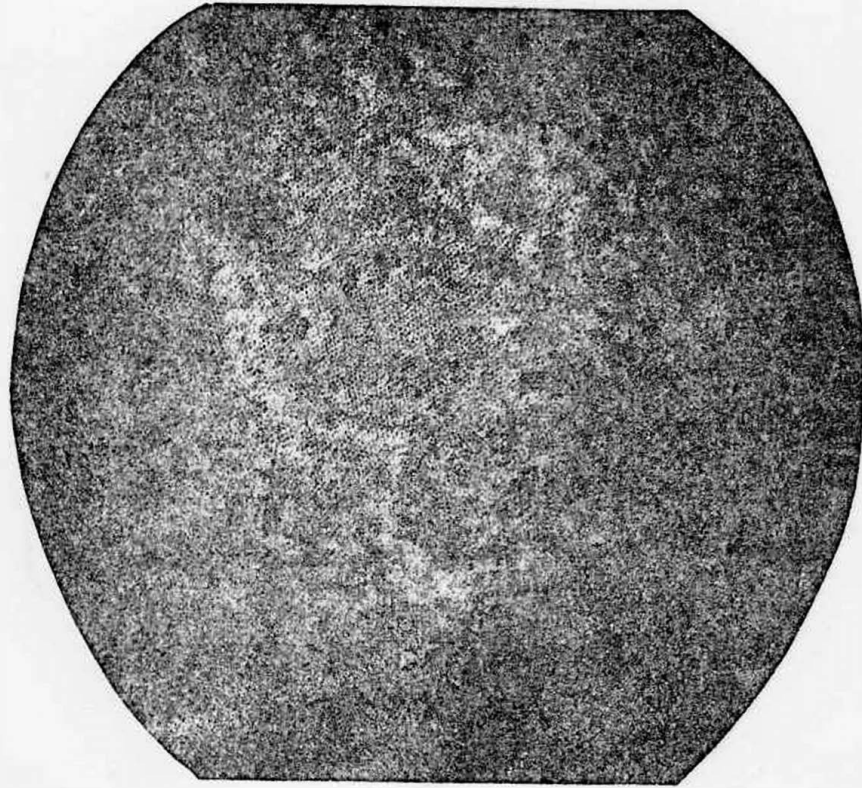


Fig. 21. Fotomicrografía polarizada de la mezcla 25/75 PCL-DAC, tal como se obtuvo después de evaporar el disolvente a 55° . Se puede apreciar una estructura hexagonal redificada semejante a las celdillas de un panal de abejas en la superficie.

Respecto a la miscibilidad parcial exhibida por el sistema PCL-ABC y de la inmiscibilidad mostrada por los sistemas PCL-DAC y PCL-TAC, es importante enfatizar que el ABC usado en este trabajo tiene un promedio de 0.2 grupos hidroxilo por cada unidad repetitiva, valor intermedio al del TAC y el DAC según la secuencia: TAC (0.02) ABC (0.2) DAC (1.0). Obviamente, esta secuencia no corresponde al orden del estado de miscibilidad mostrado por los ECs usados aquí. Debido a la complejidad de estos polímeros, se requiere de estudios conformacionales para entender más claramente la causa del estado de miscibilidad determinado en estas mezclas. No obstante, considerando los estudios conformacionales efectuados en celulosa (93) y en triacetato de celulosa (94-96), se puede suponer razonablemente que las estructuras tridimensionales del DAC y del ABC son muy similares a la del TAC. Esta última, según Zugenmaier (95), tiene los acetilos primarios en orientación alternada a lo largo de la cadena. Así, sabiendo que los ésteres celulósicos de $G.S. < 3$ se obtienen por hidrólisis de los que tienen $G.S. \approx 3$ y, por éso, el hidroxilo no substituido debe ser primario, tendremos: (i) un hidroxilo por cada dos U.R. en el DAC, i.e. todos los hidroxilos hacia un mismo lado; (ii) un hidroxilo por cada cinco U.R. en el ABC, i.e. en orientación alternada cuando se ven a lo largo de la cadena principal de extremo a extremo. Esta configuración probablemente favorece una mayor interacción intermolecular en el DAC que en el ABC y, por ésto, podría interactuar este último más intensamente con otro polímero en comparación con el DAC. Más aún, el mayor volumen y mayor número de metilenos del substituyente butirilo comparado con el del acetilo, debe estar contribuyendo a la reducción de la interacción dipolar o de puente de hidrógeno intermolecular del entre las adeninas del ABC.

4.3.2. Mezclas Binarias de PVDF con ABC y DAC.

4.3.2.1. Polimorfismo del PVDF.

El PVDF puede cristalizar en una variedad de formas cristalinas que funden a diferentes temperaturas (97-103). El desarrollo preferencial de una u otra forma cristalina depende de las condiciones experimentales aplicadas: temperatura de recocido, campos eléctricos fuertes, compresión, y combinaciones de estas variables. Las formas cristalinas más estudiadas son las denominadas α , β and γ . La forma α no es polar y está presente en las muestras comerciales de PVDF, mientras que la forma β se produce después de recocer el PVDF a temperaturas superiores a los 147 °C o cuando se preparan películas partiendo de sus soluciones en DMF o DMAc. La forma γ , por su parte, proviene de la nucleación del PVDF previamente fundido.

Las películas de PVDF que se han obtenido de soluciones de DMF, o de DMAc, exhiben respuestas piezoeléctricas (alrededor de 20-30 pC/N) y piroeléctricas después de ser calentadas y sometidas simultáneamente a un fuerte campo eléctrico. Este comportamiento se debe precisamente a la presencia de las formas cristalinas β y γ , cuya naturaleza es polar y, en consecuencia, son susceptibles de orientación por campos eléctricos fuertes. Las técnicas que más se han aplicado para estudiar el polimorfismo del PVDF son: dispersión de rayos-X de ángulo grande (WAXS), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía de infrarrojo (IR), microscopía óptica de polarización (MOP), y relajación dieléctrica (97-107).

4.3.2.2 Miscibilidad del PVDF con Otros Polímeros.

El PVDF forma mezclas miscibles con otros polímeros sintéticos (62, 108-113). La fuerza que favorece la miscibilidad en el sistema PVDF-PMMA se supone proveniente de interacciones específicas fuertes, en las cuales participan los grupos vinilideno del PVDF y los grupos carbonilo del PMMA (111). El PVDF también es miscible con el poli(alcohol vinílico), PVA, supuestamente como resultado de interacciones específicas de los grupos vinilideno con los grupos hidroxilo del PVA (108). Aunque las cadenas de los ésteres celulósicos, por su parte, interactúan entre sí a través de la formación de puentes de hidrógeno (5) y por eso mismo son poco miscibles con otros polímeros (5, 114,115), parece importante investigar si exhiben algún grado de miscibilidad con el PVDF. En efecto, en un primer enfoque es razonable suponer que ocurran interacciones específicas, similares a las mencionadas, entre ambos componentes, pues los ECs contienen grupos carbonilo en cantidad variable.

Se ha estudiado ampliamente tanto el polimorfismo del PVDF sólo como su comportamiento piezoeléctrico asociado con las fases cristalinas polares. En contraste, existen muy pocos reportes sobre este comportamiento en el PVDF mezclado con otros polímeros (112,116,117). Así, este polimorfismo ha sido tomado en cuenta para calcular el parámetro de interacción de la mezcla PVDF-PMMA, a partir del abatimiento del punto de fusión del medido con DSC (118). Hasta la fecha, parece que hay solo dos mezclas poliméricas del PVDF en las que se ha observado que un bajo contenido de otro polímero, PMMA (116) o PVF (119), causa un aumento en la cantidad de la fase cristalina β .

En esta sección se discuten los resultados obtenidos de la caracterización de las mezclas de PVDF-ABC y de PVDF-DAC. Mediante la técnica de DSC se estudió el grado de miscibilidad de estos sistemas, y con WAXS y FTIR se estudiaron las transformaciones que sufren las diferentes fases cristalinas del PVDF en las mezclas sometidas a tratamientos térmicos.

4.3.2.3. Mezclas de PVDF-ABC.

4.3.2.3.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PVDF con ABC.

En la Figura 22 se incluyen los termogramas típicos de DSC obtenidos para los polímeros puros PVDF y ABC, y para su mezcla de 50/50 %. La curva de la primera corrida del PVDF puro muestra un aumento en el ΔC_p alrededor de 120 °C, el cual se ha atribuido a la fusión de cristales de conformación distorsionada (cristales condis) (120), además de un pico endotérmico cuyo máximo está en 164 °C y que corresponde a la T_m de la fase cristalina del PVDF. En la curva de la segunda corrida se repite esta T_m a 164 °C y se evidencia una T_g a una temperatura de -10 °C. El ABC, a su vez, muestra su T_g a 149 °C y un pico endotérmico a 227 °C en la primera corrida. La presencia del pico a 227 °C indica la fusión de cristales cuya formación se indujo necesariamente por la DMF durante su evaporación. En la curva de la segunda corrida del ABC se aprecia la esperada T_g a 149 °C, pero desapareció el pico de fusión a 227 °C, indicando que el ABC no cristalizó durante el enfriamiento en el DSC.

El comportamiento térmico del sistema PVDF-ABC resultó muy interesante. En efecto, en la primera corrida de DSC, además de los picos de

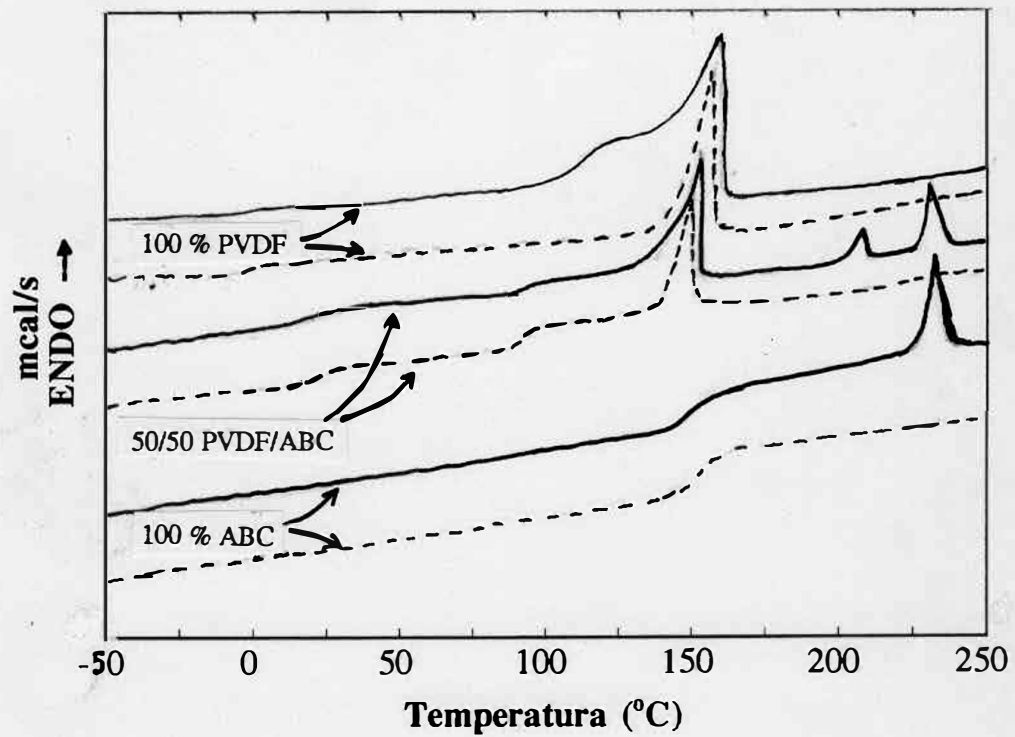


Fig. 22. Termogramas típicos de DSC de las mezclas PVDF-ABC y de los polímeros puros: (—) 1a. y (---) 2a. corridas.

fusión que muestran sus componentes puros (a 164 °C para el PVDF, y a 227 °C para el ABC) las mezclas presentan un nuevo pico endotérmico (a una temperatura de 206 °C) de origen impreciso. Esto se puede apreciar claramente en el termograma de DSC obtenido en la primera corrida para la mezcla de 50/50 % de PVDF-ABC (Fig. 22). Debido a que este pico endotérmico a 206 °C solamente aparece en las mezclas (Fig. 22) y a que su ΔH_f disminuye conforme se aumenta el contenido de ABC (Fig. 23) puede asignarse confiablemente a la fusión de un cierto tipo de cristales del PVDF. En esta misma figura se ve que la entalpía del tercer pico aumenta, como era de esperarse, con el contenido de ABC. Los cristales que funden a 206 °C se formaron posiblemente bajo la influencia combinada del ABC y de la DMF durante la evaporación de esta última. Esta suposición se refuerza con el hecho de que tal pico ya no aparece en la segunda corrida de DSC de la misma mezcla. La naturaleza de esta fase cristalina se discutirá más adelante a la luz de los resultados obtenidos por WAXS y FTIR.

En los termogramas de DSC de la mezcla de 50/50 % de PVDF-ABC se aprecian dos T_g 's. La que corresponde al PVDF se desplazó hacia mayor temperatura, hasta en 15 °C, mientras que la del ABC se abatió desde 149 hasta 110 °C (Fig. 23). Esta segunda T_g se observa más claramente en la segunda corrida porque está ausente la ligera elevación de la curva, observada en la primera corrida y causada por la fusión de cristales conditos del PVDF, alrededor de esta temperatura. Debido a esto último, y a la buena reproducibilidad de la segunda y tercera corridas, se usaron los resultados de la segunda corrida para discutir el comportamiento de la miscibilidad de las mezclas de PVDF-ABC. Así, es claro que las dos T_g 's de la Figura 24 son dependientes de la composición, variando hacia valores intermedios entre

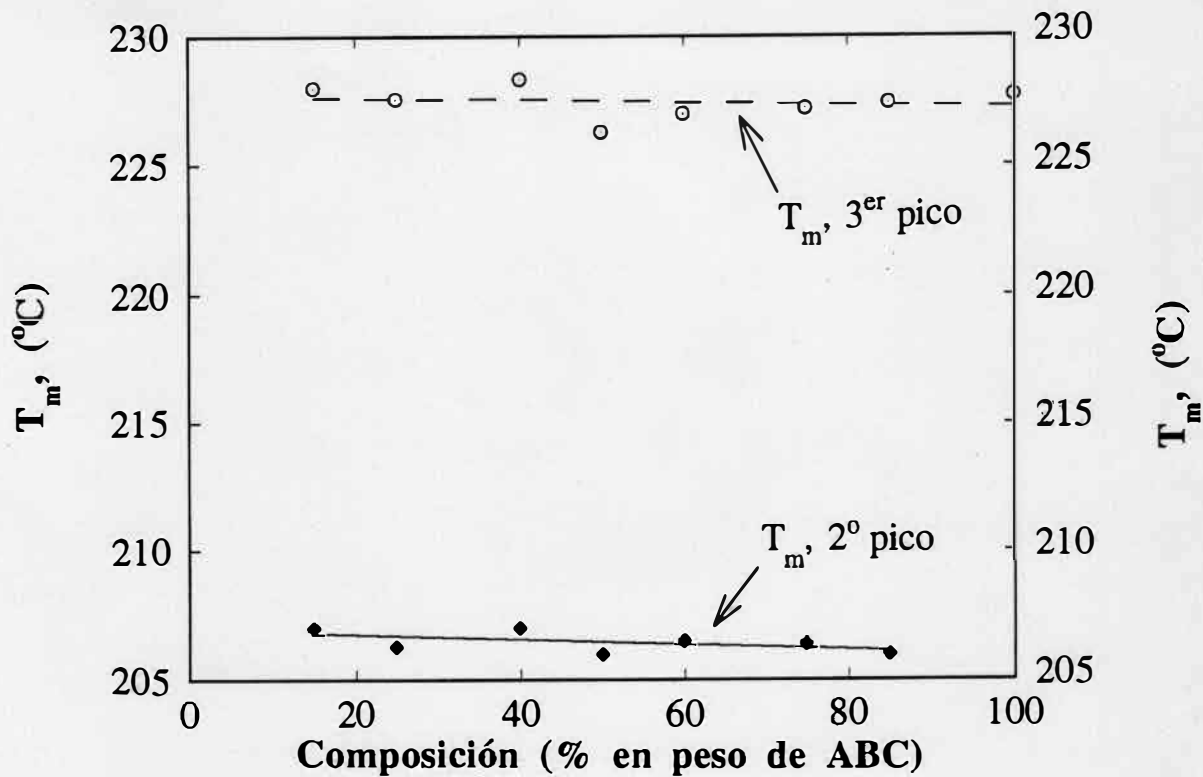


Fig. 23. Temperaturas de fusión del 2º y 3º picos de la mezcla PVDF-ABC.

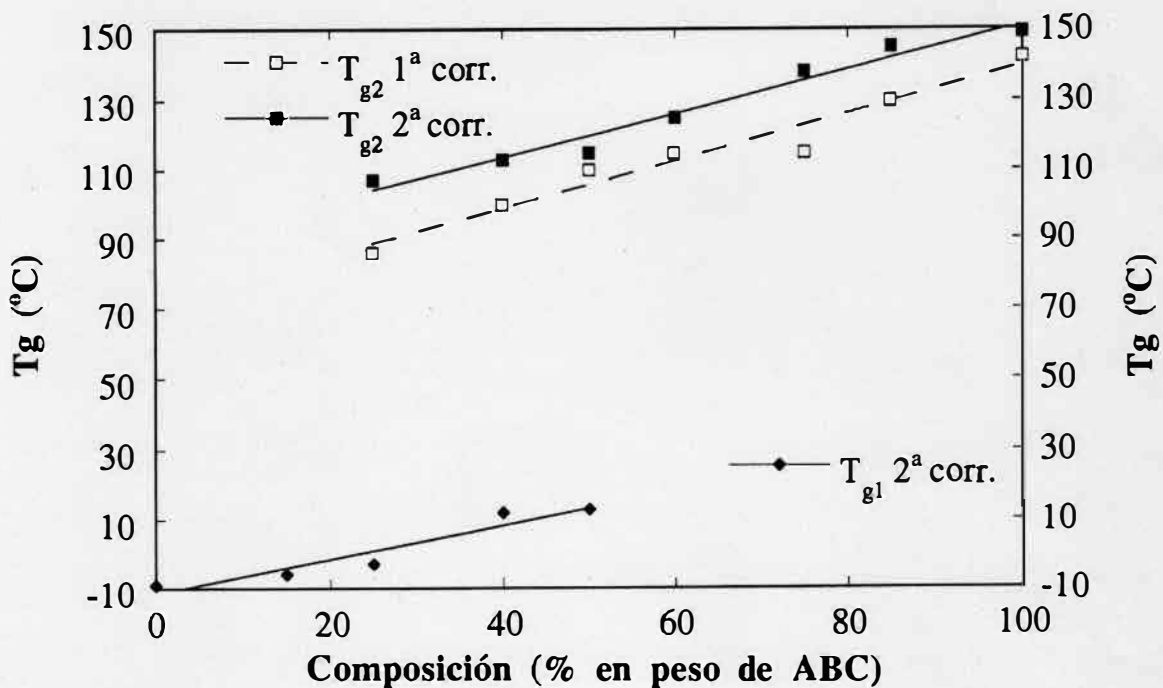


Fig. 24. Temperaturas de transición vítrea de las mezclas de PVDF-ABC.

ambas. También se puede observar claramente que la entalpía de fusión (ΔH_f) y la temperatura de fusión (T_m) del PVDF disminuyen drásticamente en la segunda corrida con el contenido de ABC en las mezclas (Figs. 25). Es pertinente enfatizar que estos valores de ΔH_f se normalizaron con respecto al peso de PVDF contenido en cada mezcla. De esta forma, si ΔH_f no dependiera del contenido de ABC se tendría una línea horizontal en la Figura 25. Con base en estos resultados, y principalmente en la variación observada en las T_g 's con la composición, se infiere que la mezcla de PVDF/CAB es parcialmente miscible.

4.3.2.3.2. Resultados de WAXS de las Mezclas de PVDF con ABC.

Los difractogramas de WAXS exhiben cambios interesantes para las mezclas de PVDF-ABC que han sido calentadas en las condiciones de las corridas de DSC (hasta 237 °C) en comparación con las mezclas obtenidas después de la evaporación del solvente (Fig. 26). Debe mencionarse que en la región comprendida entre 17° y 21° aparecen los picos de dispersión de las formas cristalinas α , β , and γ , y que el pico a $2\theta = 27^\circ$ corresponde exclusivamente a la forma cristalina α (119). Puesto que el difractograma del PVDF puro, tal como se obtuvo después de la evaporación de la DMF, no muestra ningún pico a $2\theta = 27^\circ$ (Fig. 26) y es muy similar al del PVDF que contiene esencialmente cristales β (119), se puede suponer que los cristales α están prácticamente ausentes en estas películas. Sin embargo, debido a que ambas formas cristalinas, la β y la γ , dispersan a los rayos-X en la misma región del difractograma de WAXS, no es posible distinguirlas entre sí cuando están

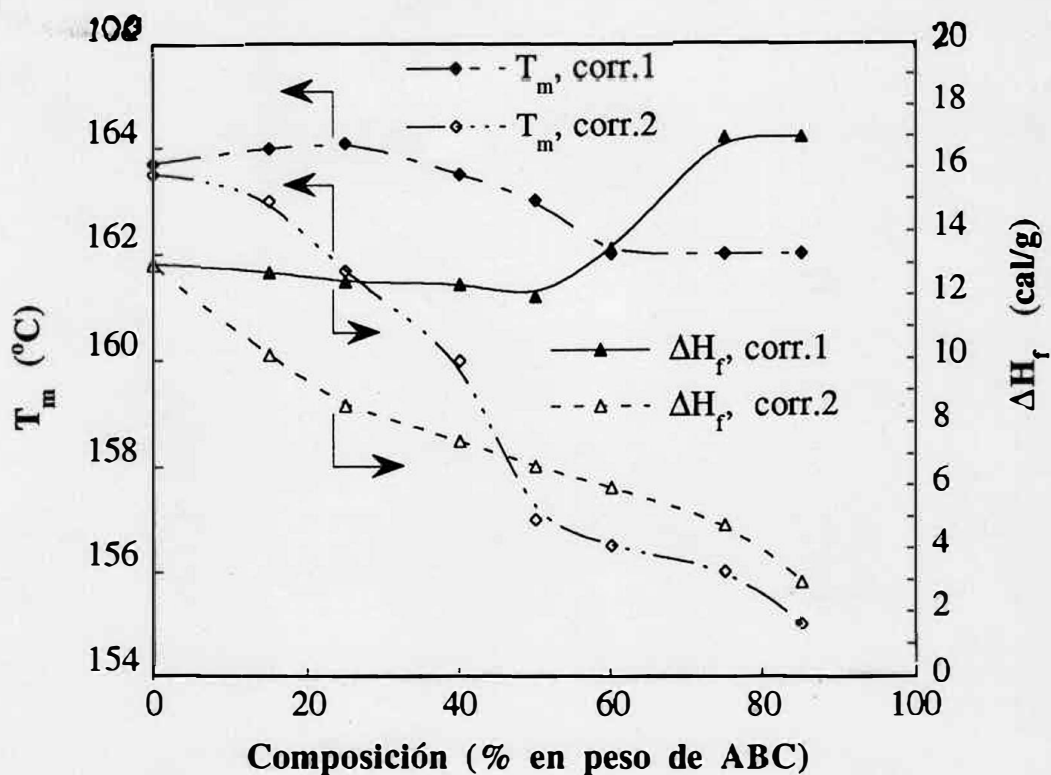


Fig. 25a. Temperatura y entalpía de fusión de la mezcla PVDF-ABC.

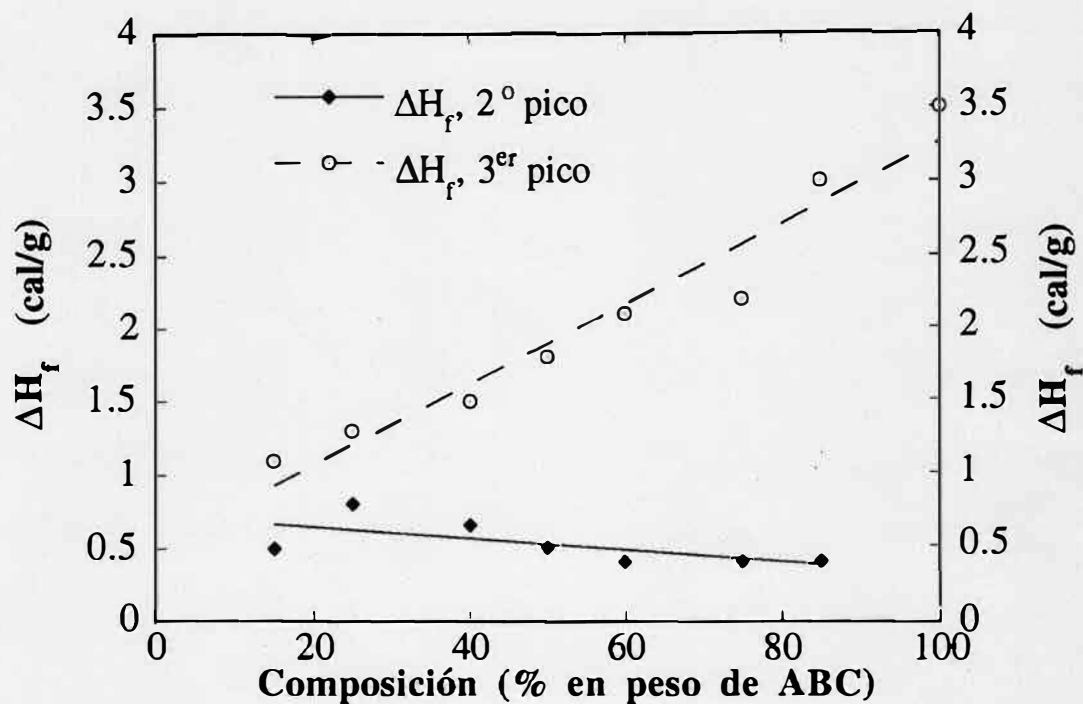


Fig. 25b. Entalpías de fusión, ΔH_f , del 2º y del 3º picos de las mezclas de PVDF-ABC.

presentes simultáneamente las dos formas. En la misma figura destaca el hecho de que el calentamiento de las muestras, bajo las condiciones aplicadas en los experimentos de DSC, originó la aparición de un pico a 270 (forma de cristales α) y probablemente se destruyeron las formas cristalinas β y/o γ . Esto es una consecuencia de que la cristalización de la forma α del PVDF se favorece, por su mayor estabilidad termodinámica, a temperaturas de cristalización relativamente bajas (140 -162 °C). En contraste, la formas cristalinas β y γ son favorecidas cinéticamente a temperaturas superiores a 170 °C (121).

La intensidad de los picos de difracción de la Figura 26 se torna menor con el contenido de ABC, lo que puede deberse a la restricción parcial impuesta por el ABC en la cristalización del PVDF, tal como se aprecia en el cambio del índice de cristalinidad, IC (Tabla X y Fig. 28). El cambio del IC para las mezclas coincide cualitativamente con la disminución de T_m y de ΔH_f observada al aumentar el contenido de ABC (Figs. 26). Aunque el PVDF puro cristaliza más en las mezclas que han sido calentadas y enfriadas que en las que se obtuvieron inmediatamente después de evaporar la DMF, el IC disminuye drásticamente con el contenido de ABC en las muestras calentadas y enfriadas hasta temperatura ambiente.

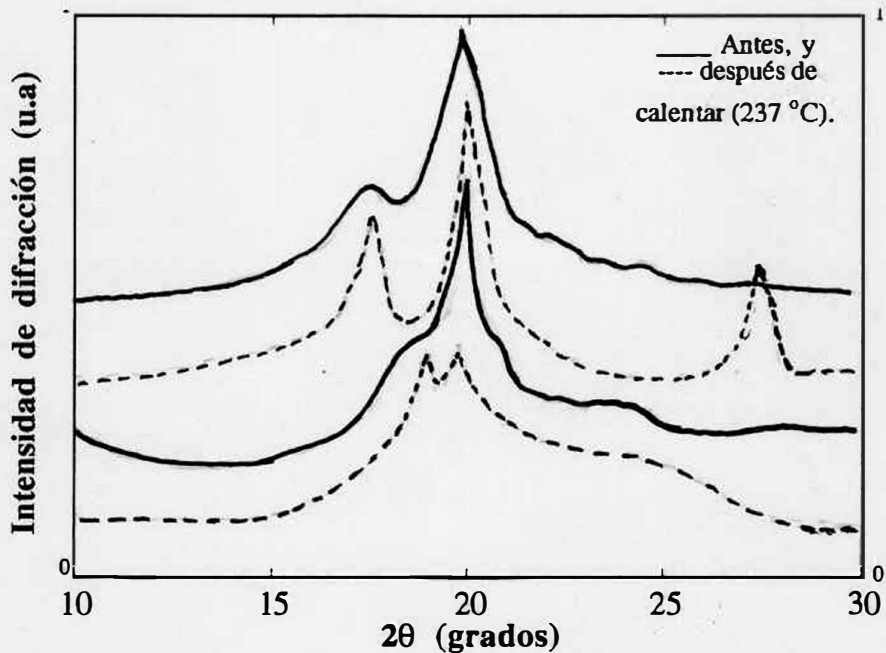


Fig. 26. Patrones de difracción de rayos-X (WAXS) de las mezclas PVDF-ABC.

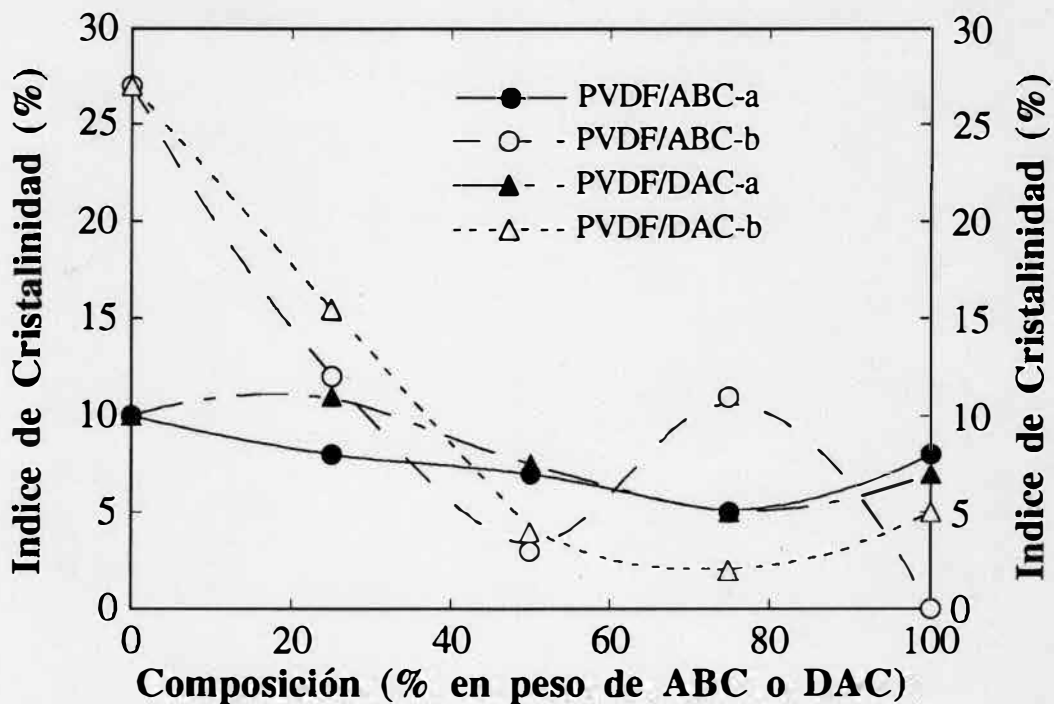


Fig. 27. Índice de cristalinidad de las mezclas PVDF/ABC y PVDF/DAC: (a) antes de calentar y, (b) después de calentar hasta 237°C.

Tabla X. Índice de Cristalinidad (IC) Determinado por WAXS en la Mezclas de PVDF/ABC y PVDF/DAC.

Mezclas	Composición (% en peso)				
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
PVDF/CAB-1	11	8 (10)	7 (9)	5 (9)	8
PVDF/CAB-2	27	12 (20)	4 (14)	6 (8)	0
PVDF/DAC-1	11	10 (10)	8 (9)	5 (8)	7
PVDF/DAC-2	27	16 (21)	4 (15)	6 (7)	0

Los valores dentro de los paréntesis representan el IC que se esperaría si el ABC o el DAC no hubieran afectado la cristalización del PVDF. Los números 1 y 2 significan que las medidas fueron tomadas antes y después de la primera corrida en el DSC, respectivamente.

4.3.2.3.3. Estudios de Espectroscopía de FTIR de las Mezclas de PVDF con ABC.

La espectroscopía FTIR ha sido muy útil para estudiar los procesos de transformación de una fase cristalina en otra en el PVDF (102-104,106). En la interpretación de los resultados de FTIR se han usado (122) las bandas que aparecen en los espectros a 795 cm^{-1} (absorción de cristales α) y la localizada a 840 cm^{-1} (absorción de cristales β). Sin embargo, la región de $550\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ parece la más adecuada para identificar las formas cristalinas α , β , y γ , aún cuando estas coexistan en la misma muestra (105,106). Las bandas localizadas en 532 y 490 cm^{-1} se han asignado a la conformación helicoidal TGTG (cristales α), y la de 471 cm^{-1} a la estructura planar en zigzag (cristales β) (105,106). Asimismo, la ausencia de estas bandas y la presencia de otras en 511 y 484 cm^{-1} indican la presencia de los cristales de la forma γ .

Como puede observarse en la Figura 28, las bandas a 511 y 484 cm^{-1} (cristales γ) son predominantes en el espectro FTIR del PVDF puro, y las que aparecen a 532 y 490 cm^{-1} (cristales α) son de muy baja intensidad; de hecho, la de 490 cm^{-1} aparece solamente como un hombro de la banda a 484 cm^{-1} . La ausencia de la banda a 471 cm^{-1} en el espectro del PVDF, tal como se obtuvo al evaporar el solvente, indica que no existen cristales β en esta muestra. Esta observación coincide con el informe sobre la formación de cristales γ (116) en películas de PVDF obtenidas de soluciones de DMF. En las mezclas obtenidas inmediatamente después de evaporar la DMF, la banda a 490 cm^{-1} aparece más intensa y la de 484 cm^{-1} se torna en hombro. En estas mezclas, conforme aumenta el contenido de ABC, disminuye la intensidad de las bandas a 511 y 484 cm^{-1} (cristales γ) al tiempo que permanece casi constante la intensidad de la que aparece a 532 cm^{-1} y aumenta un poco más la de 490 cm^{-1} (cristales α).

Estos resultados indican lo siguiente: (i) en el PVDF obtenido de DMF predomina la fase γ , pero existe una pequeña proporción de α ; (ii) en las mezclas aumenta el contenido de α , y disminuye el de γ , conforme mayor es el contenido de ABC. Esto significa que WAXS tiene menor resolución para la fase α en $2\theta=27^\circ$, pues no se observó ningún pico de difracción alrededor de ese punto para las muestras obtenidas de DMF. El origen del pico endotérmico que se observó en 206 $^\circ\text{C}$ en la primera corrida de DSC podría suponerse debido a la fusión de la fase γ , pero hay dos datos que impiden hacer dicha asignación contundentemente: (a) no se observó este pico en el termograma del PVDF puro, y (b) no se ha reportado un punto de fusión tan alto para cristales γ . En efecto, Morra y Stein (116) han reportado que las mezclas recocidas de PVDF/PMMA exhiben varios picos endotérmicos debido a la fusión de diversas formas cristalinas, cuyos valores para T_m

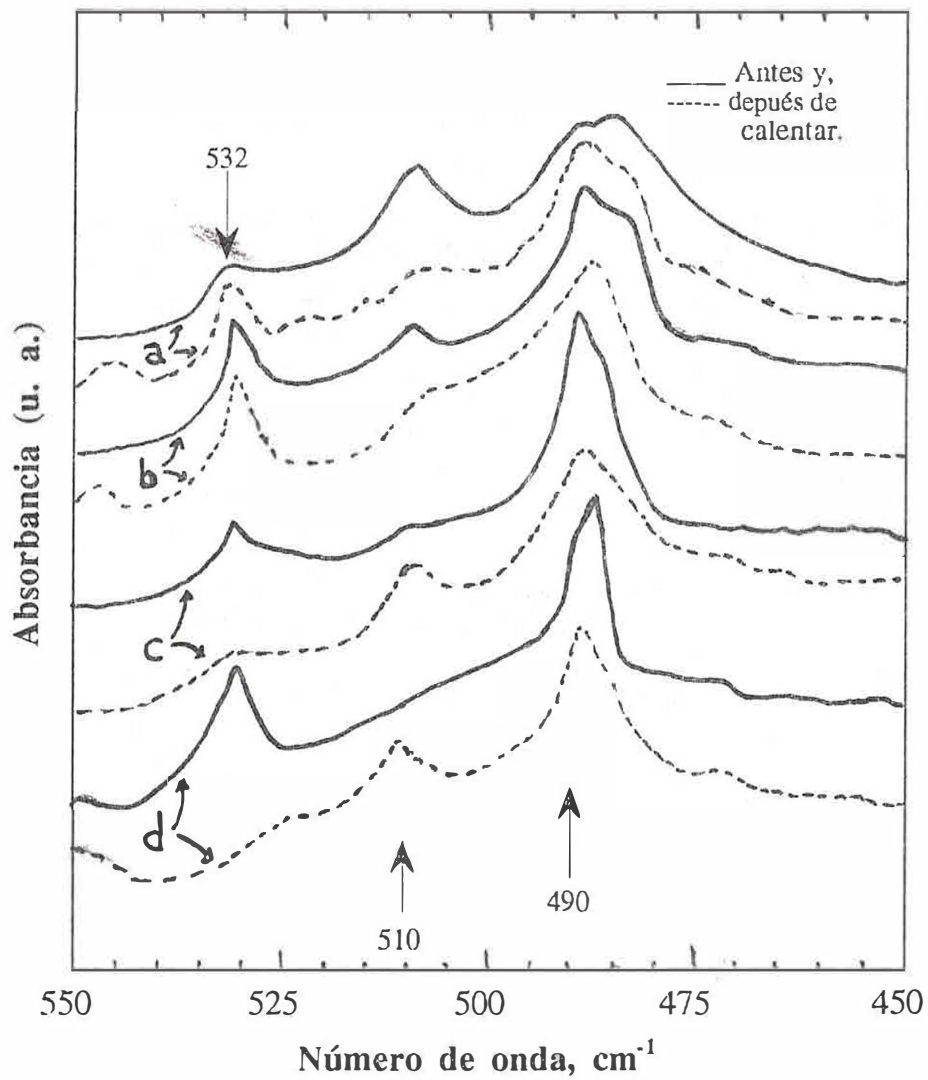


Fig. 28. Absorbancia en IR (en la región de 450 a 550 cm^{-1}) de las mezclas PVDF-ABC, antes y después de calentar (200°C , 30 min.): (a) PVDF puro; y mezclado con ABC: (b) 20, (c) 40, (d) 60 %.

siguen el orden: $\alpha < \gamma < \gamma'$, siendo la más alta temperatura de fusión (192 °C) la que corresponde a los cristales γ' . Además, Osaki e Ishida han informado que se forman cristales γ' con punto de fusión de 199 °C en el PVDF que ha sido recocido a 185.8 °C (121); este punto de fusión es muy cercano al de 206°C observado aquí. Así, a la luz de estos hallazgos, se puede suponer que el ABC induce la formación de los cristales γ' en las películas formadas por evaporación de la DMF. Este sería un efecto muy poco frecuente, pues se ha establecido que los cristales γ' provienen de la transformación, sólido a sólido, de los cristales α . Precisamente por ésto es importante estudiar sistemáticamente el pico a 206 °C de los termogramas de las mezclas de PVDF-ABC sometidas a diversas condiciones de recocido.

En la Figure 28 se pueden ver también los espectros de FTIR de las mezclas de PVDF-ABC después de que fueron térmicamente tratadas a 200 °C for 30 min. La intensidad de las bandas que corresponden a los cristales α (532 y 490 cm^{-1}) aumenta para el PVDF y para la mezcla que contiene 20 % de ABC. En contraste, para mayores contenidos de ABC (40 a 60 %) el tratamiento térmico provocó que se desvaneciera la banda a 532 cm^{-1} (cristales α) y que aumentara marcadamente la intensidad de la banda a 511 cm^{-1} (cristales γ). Estos resultados indican que el tratamiento térmico permite prácticamente la recuperación de todos los cristales γ que se observan en las muestras sin tratamiento térmico. Este resultado indica que el ABC favorece la transición de la forma cristalina α a la forma γ (o γ') durante la cristalización del PVDF fundido. Un aumento similar al observado aquí, pero en la cantidad de la fase cristalina β , se ha informado para la mezcla de PVDF-PVF que contenía aproximadamente 10 % en peso de PVF (119).

Todo lo anterior nos permite suponer que ocurre una significativa interacción, probablemente polar, entre el ABC y el PVDF cuando ambos polímeros están en estado líquido. Esta posible interacción puede ser similar a la que ocurre entre el PVDF y los solventes polares como la DMF y la DMAc.

4.3.2.4. Mezclas de PVDF con DAC.

4.3.2.4.1. Resultados de DSC de las Mezclas de PVDF con DAC.

En general, en la primera corrida de DSC, el sistema PVDF-DAC mostró un comportamiento térmico parecido al de los sistemas PCL-DAC y PVDF-ABC, pues la T_m y la ΔH_f no cambian drásticamente con la composición en la primera corrida (Fig. 29). Sin embargo, es importante hacer notar que la T_m muestra un aumento, poco común en las mezclas poliméricas, alrededor de 25 % de DAC. Este fenómeno es parecido al que presentaron los sistemas PCL-ABC y PCL-DAC, sobre el que ya se discutió su posible origen. En la segunda corrida de DSC los parámetros térmicos T_m y ΔH_f del sistema PVDF-DAC exhiben una caída drástica solamente en las mezclas que contienen más del 60 % de DAC (Fig. 30a y 30b), en contraste con el sistema PVDF-ABC que mostró dicha caída desde un bajo contenido de ABC. Esto se pone de manifiesto si comparamos la magnitud del abatimiento del T_m que sufrieron las mezclas que contienen 60 % del ABC o DAC, respecto del valor de T_m exhibido por el PVDF puro: con el DAC, dicho abatimiento fue prácticamente despreciable (aproximadamente de 1 °C) (Fig. 30a), mientras que con el ABC fue de 8°C (Fig. 25). Es importante hacer notar que el sistema PVDF-DAC no muestra

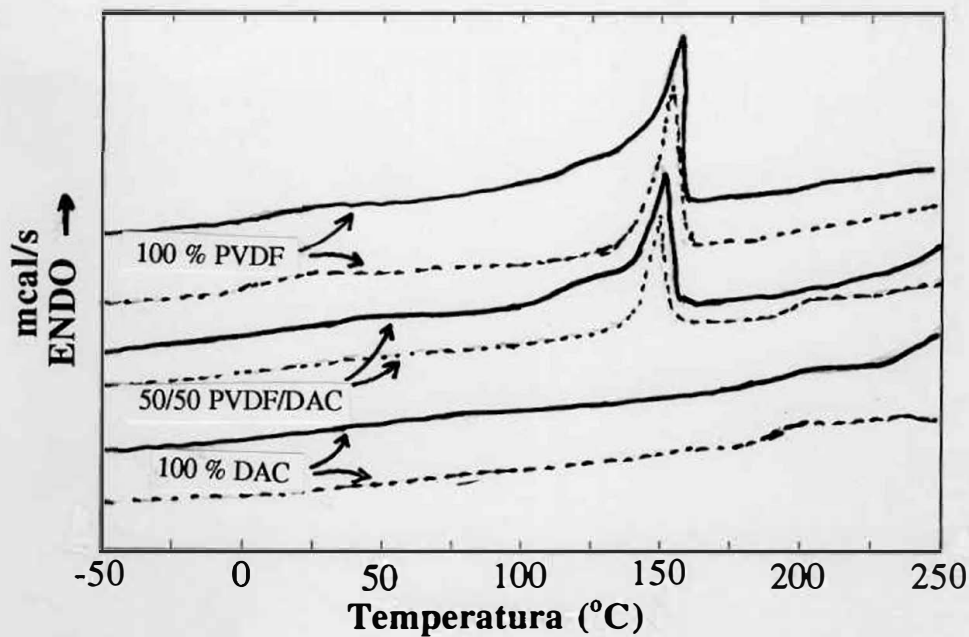


Fig. 29. Termogramas típicos de DSC de las mezclas PVDF-DAC y de los polímeros puros: (—) 1a. y (---) 2a. corridas.

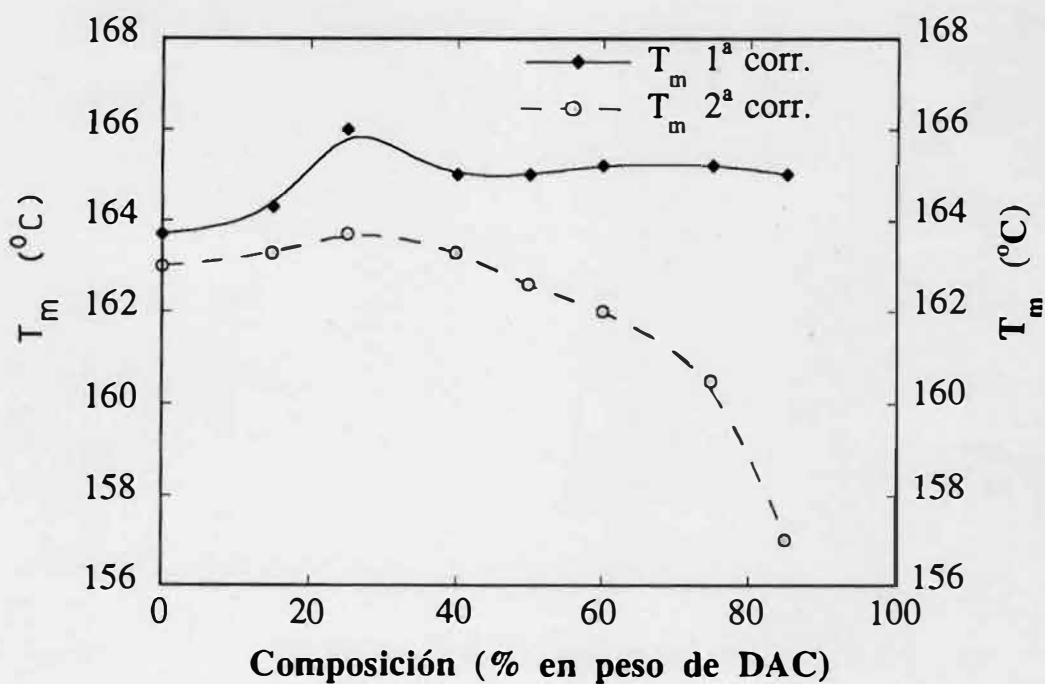


Fig. 30a. Temperatura de fusión de la mezcla PVDF/DAC: 1a y 2a corridas de DSC.

ningún pico endotérmico cercano a la posición del que exhibe el sistema PVDF-ABC a 206 °C, lo que confirma la singularidad de este último sistema respecto de los sistemas similares estudiados en el presente trabajo.

La T_g del PVDF en las mezclas de PVDF-DAC se mantuvo prácticamente invariable con la composición y, desafortunadamente, no se pudo apreciar si la T_g del DAC (182-187 °C) se abatió, pues, si hubiera sido así, se traslaparía con el pico endotérmico de la fusión del PVDF (Fig. 30b). No obstante, con base en el comportamiento de los parámetros T_m y ΔH_f , se puede suponer que el sistema PVDF-DAC es prácticamente inmiscible, aunque ésto debe probarse por otras técnicas.

4.3.2.4.2. Resultados de WAXS de las Mezclas de PVDF con DAC.

Los difractogramas de WAXS de las mezclas de PVDF-DAC muestran cambios en la intensidad y en la posición de los picos, después de ser calentadas en DSC, similares a los exhibidos por las mezclas de PVDF-ABC, aunque con algunas diferencias: antes del calentamiento existe un pequeño pico de difracción en 27° (fase α) en las mezclas de composición intermedia, a diferencia del sistema PVDF-ABC en que prácticamente no existía dicho pico. Después del calentamiento, la intensidad del pico en 27° aumentó (Fig. 31) como ocurrió en el sistema de PVDF-ABC. Esto indica que el PVDF cristalizó principalmente en la fase β (o γ , según se discutió anteriormente sobre el sistema PVDF-ABC) al prepararse las películas, pero, después del calentamiento en DSC, cristalizó prácticamente sólo en la fase α . La variación del índice de cristalinidad del sistema PVDF-DAC con la composición, antes y después de la primera corrida en DSC (Tabla X y Fig. 27), es similar, en general, al

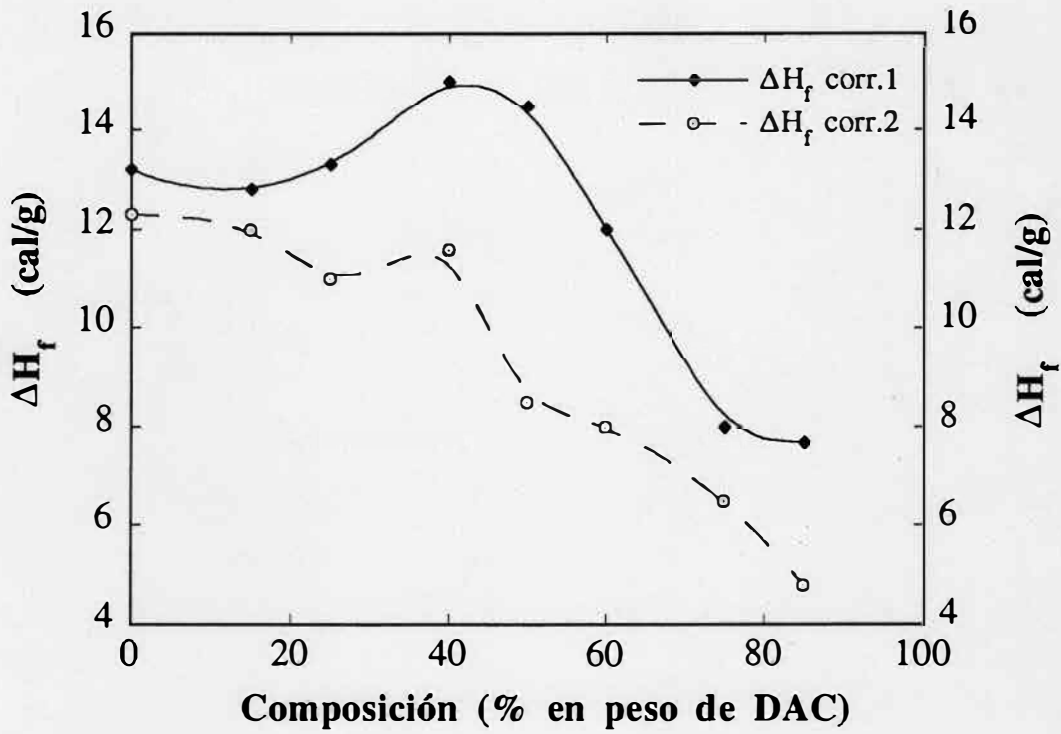


Fig. 30b. Entalpías de fusión de las mezclas PVDF-DAC: 1a y 2a corridas en DSC.

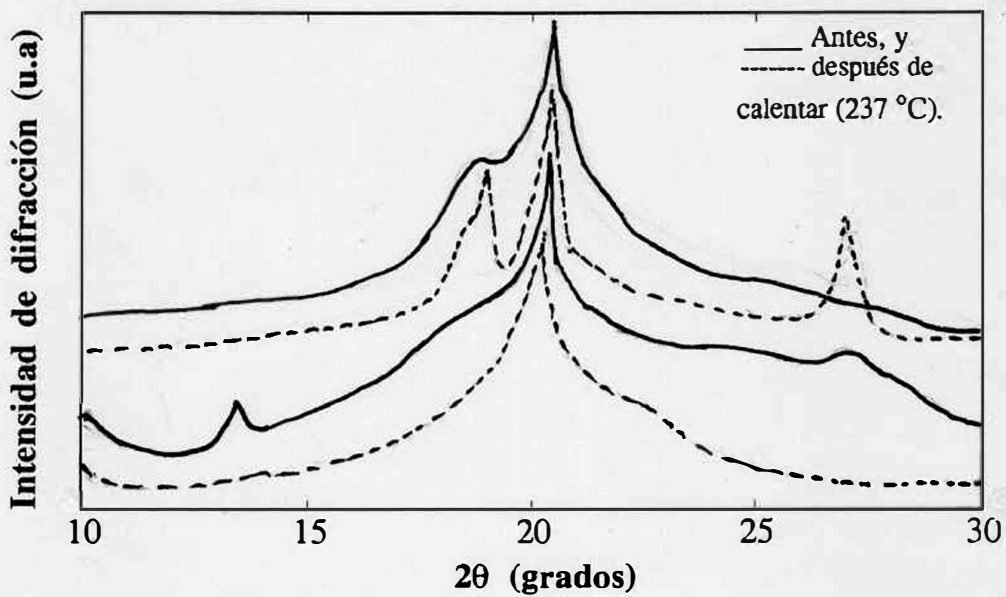


Fig. 31. Patrones de difracción de rayos-X (WAXS) típicos de las mezclas PVDF-DAC.

que muestra el sistema PVDF-ABC. Sin embargo, es claro que en las muestras ricas en DAC no aumenta dicho índice después del calentamiento, como sí ocurre en el sistema PVDF-ABC.

4.3.2.4.3. Espectroscopía de FTIR de las Mezclas de PVDF con DAC.

Lo anterior coincide con los resultados de FTIR, pues las bandas de absorción de IR que corresponden a la fase β (o γ), y que se aprecian en los espectros de las mezclas de PVDF-DAC antes de ser calentadas (Fig. 33), desaparecen prácticamente con el calentamiento en DSC, y simultáneamente aparecen las de 532 cm^{-1} (fase α). Asimismo, en la Figura 32 se puede apreciar que el tratamiento térmico a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min no propició la formación de otra fase cristalina diferente a la forma α , en contraste con lo ocurrido al sistema PVDF-ABC.

Es importante mencionar que parece haber una contradicción entre estos resultados y los reportados para el sistema PVDF-PVF. En efecto, este sistema mostró un aumento de la cantidad de la fase cristalina β en las muestras de bajo contenido de PVF, después de ser tratadas térmicamente (116), y fue caracterizado como inmiscible. Ahora bien, el sistema PVDF-ABC resultó parcialmente miscible y mostró dicho aumento en la fase β (o γ) con el tratamiento térmico, mientras que el sistema PVDF-DAC, que resultó prácticamente inmiscible, no cristalizó en β , sino que lo hizo en α después del tratamiento térmico. Desde un punto de vista simple, si la inmiscibilidad es el único factor que influye en la forma de cristalización del PVDF en sus mezclas con otros polímeros, entonces se deberían haber obtenido resultados contrarios entre sí para los sistemas estudiados aquí; ésto es, que la formación

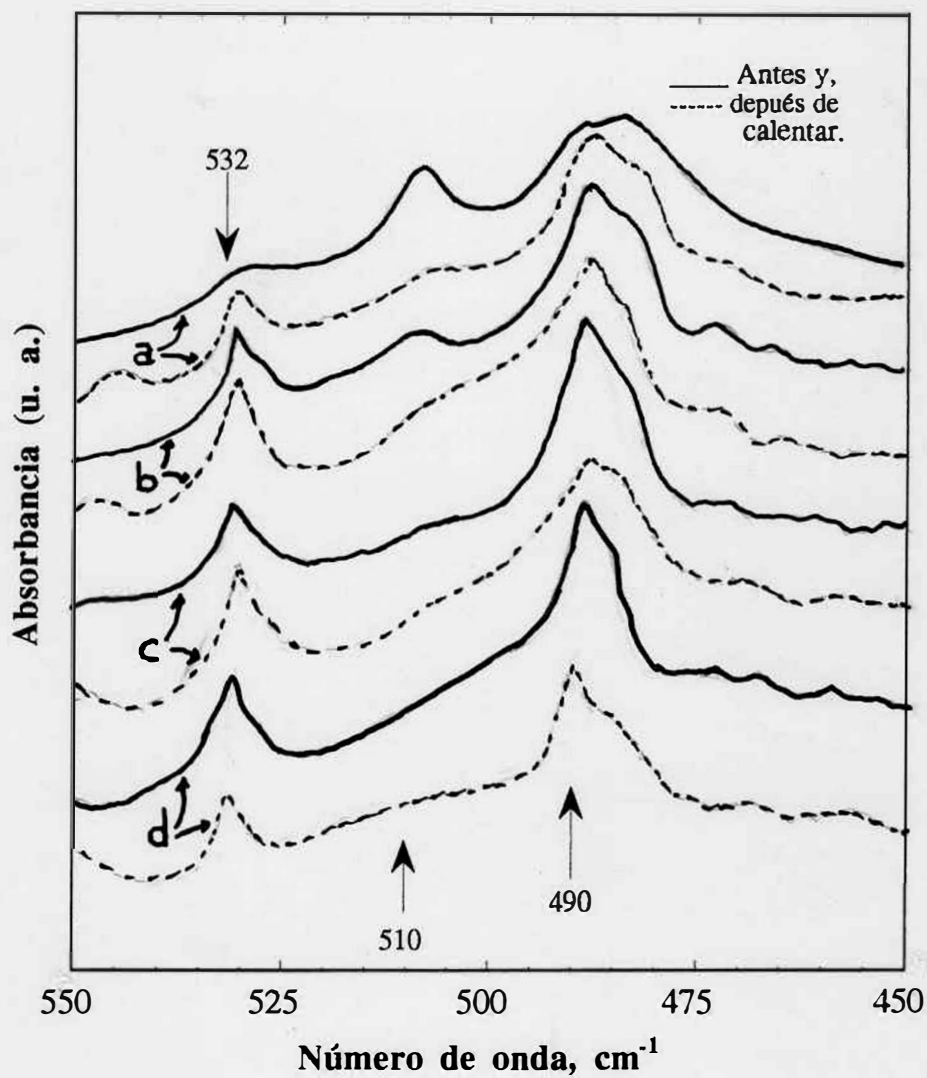


Fig. 32. Absorbancia en IR (en la región de 450 a 550 cm^{-1}) de las mezclas PVDF-DAC, antes y después de calentar (200°C , 30 min): (a) PVDF puro, y mezclado con DAC: (b) 20, (c) 40, (d) 60%.

de la fase β (o γ) por tratamiento térmico debería haberse dado en el sistema PVDF-DAC y no en el PVDF-ABC. Otra posibilidad es que el sistema PVDF-PVF no sea realmente inmisible, sino parcialmente miscible. De cualquier manera, este comportamiento del PVDF requiere ser estudiado más detalladamente en sistemas típicamente miscibles y en los que son indudablemente inmiscibles, para conocer el papel que desempeña el otro polímero mezclado con el PVDF en relación al polimorfismo de éste.

4.3.3. Mezclas de ECs con PEOx y PVP.

Como ya se mencionó anteriormente, los polímeros que contienen carbonilos, como la PEOx y la PVP, son buenos candidatos para ser mezclados con los ésteres celulósicos (ECs) que tengan hidroxilos sin substituir para probar favorecer su miscibilidad. La PEOx y la PVP son polímeros particularmente interesantes debido a que son anfífilicos y las propiedades de sus mezclas con los ECs, tanto mecánicas como de permeabilidad acuosa, podrían presentar cambios peculiares dependiendo de la composición y, evidentemente, de su grado de miscibilidad.

4.3.3.1. Miscibilidad de la PEOx y la PVP con Otros Polímeros.

La PEOx interactúa fuertemente con el poli(ácido acrílico) disuelto en agua, metanol y dioxano, formando complejos estables (123, 124) y es miscible con poli(estireno-co-acrilonitrilo) que contenga entre 20 y 40 % de acrilonitrilo y con el poli(hidroxiéter de bisfenol-A) (125,126). La PVP, por su parte, también interactúa favorablemente con polímeros que contienen grupos donantes de protones (5) y es totalmente miscible con poli(alcohol vinílico) (127). A continuación se discute sobre los resultados de DSC, así

como de absorbencia y de extracción acuosas, para las mezclas binarias formadas por los ECs con PVP y PEOx.

4.3.3.2. Resultados de DSC de las Mezclas de los ECs con la PEOx.

Todas las mezclas binarias de PEOx con TAC y con ABC resultaron transparentes, pero con DAC se produjeron mezclas muy opacas. El análisis de los resultados de DSC mostró la existencia de dos Tg's, bien definidas, en las mezclas de TAC-PEOx (Fig. 33) y DAC-PEOx (Fig. 34) cuyos valores son prácticamente iguales a los valores de Tg de los componentes puros. Esto indica que ambos sistemas son inmiscibles. En contraste, el sistema ABC/PEOx mostró claramente que es parcialmente miscible cuando el contenido de PEOx era igual o menor al 30% aproximadamente (Fig. 35, 36). En efecto, en esta región disminuye marcadamente la Tg del ABC, mientras que la Tg de la PEOx se incrementa ligeramente con el contenido de ABC. Esta miscibilidad parcial se confirma con los resultados de la Fig. 37, en la que se observa un aumento del intervalo de las Tg's, i.e., el $\Delta T(T_g)$, para ambos polímeros, debido probablemente a que el mezclado no ocurre a nivel molecular, sino solamente a nivel segmental.

4.3.3.3. Resultados de DSC de las Mezclas de los ECs con la PVP.

Las películas de las mezclas TAC/PVP y ABC/PVP resultaron transparentes cuando el contenido de PVP era de 50% o menos, contrario a las de DAC/PVP que resultaron translúcidas en todo el intervalo de composición. Con base en estas observaciones, se puede suponer que las dos

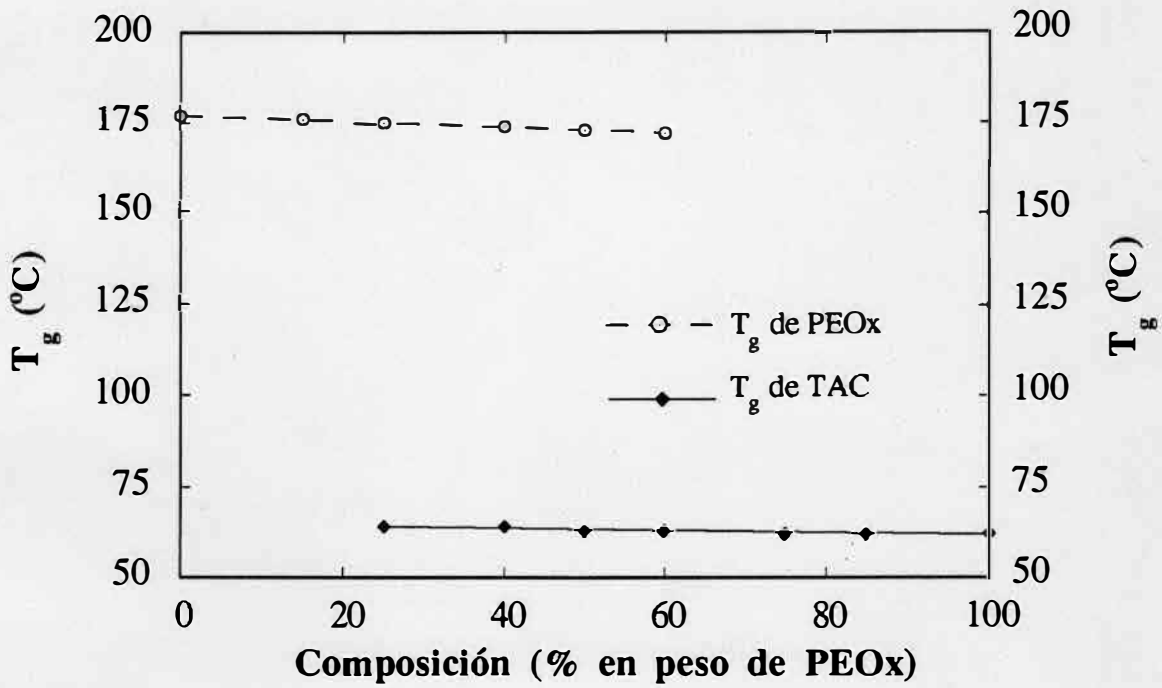


Fig. 33. Temperatura de transición vítrea de las mezclas TAC/PEOx.

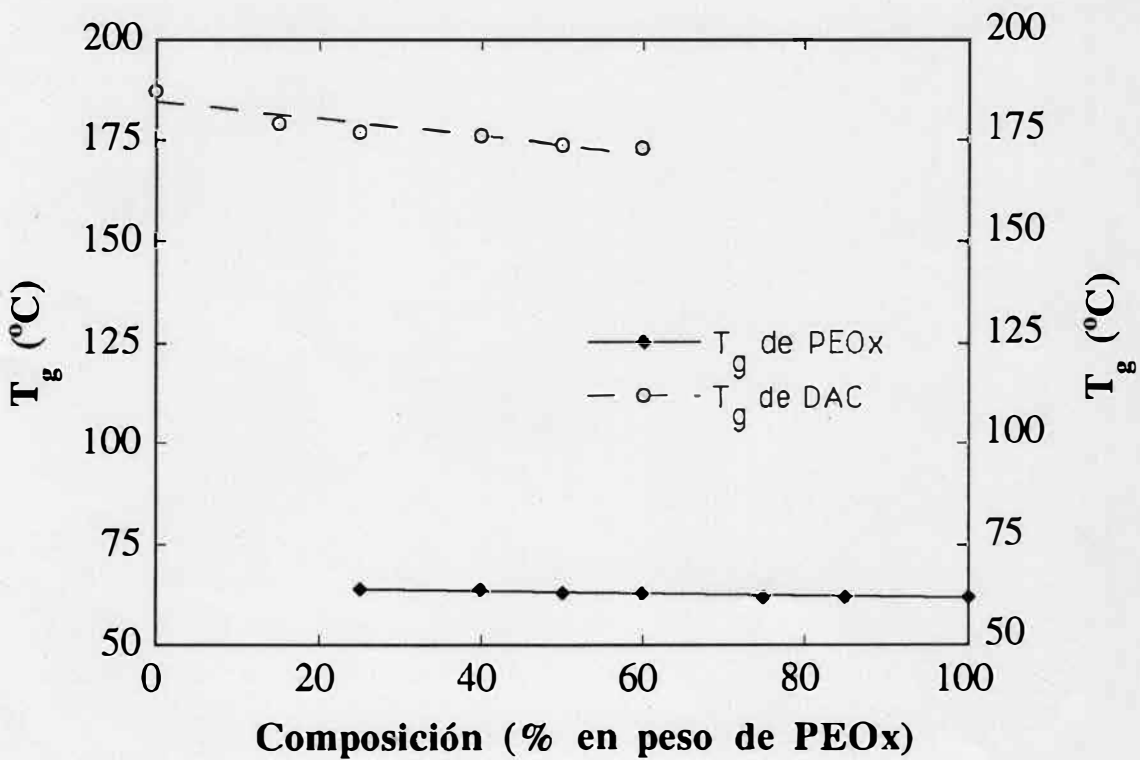


Fig. 34. Temperatura de transición vítrea de las mezclas PEOx-DAC.

primeras mezclas serían al menos parcialmente miscibles a bajo contenido de PVP. Sin embargo, no resultaron determinantes los resultados de DSC para confirmar categóricamente esta suposición respecto a las mezclas de ABC/PVP y TAC/PVP, pues los valores de las T_g 's de sus componentes puros difieren solamente en 10 °C (Fig. 38); esta diferencia es justamente el límite resolutivo de la técnica de DSC para las T_g 's. En el caso de la mezcla DAC/PVP, cuyas T_g 's difieren en 25 °C, deberían poderse apreciar las dos T_g 's, pero no resultó así (Fig. 39 y Tabla XI). No obstante, aunque es muy leve la variación de la T_g en la Tabla XI, debe notarse que el intervalo de temperatura en que se inicia y termina la T_g , denominado $\Delta T(T_g)$, es siempre más pequeño que el tamaño estimado al considerar que ambos polímeros son inmiscibles. En otras palabras, el intervalo $\Delta T(T_g)$ de cada mezcla de la Tabla XI es siempre menor a la suma de los rangos $\Delta T(T_g)$'s de cada polímero por separado. Esta suma, desde el inicio (onset, 162 °C) de la T_g de PVP hasta su término (196 °C) de la T_g del DAC, es de 34 °C. Este resultado requiere corroborado con otra técnica, como el análisis dinámico mecánico (DMA), en combinación con SEM y extracciones acuosas de la PVP, para determinar el grado de miscibilidad del sistema PVP-DAC.

Tabla XI. Variación de la T_g en mezclas de PVP-DAC.

Mezcla	Composición (% en peso)				
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
T_g (°C)	185	182	178	167	162
$\Delta T(T_g)$ (°C)	9	19	17	15	8

$\Delta T(T_g)$ es el intervalo de temperatura en que se inicia y termina la T_g .

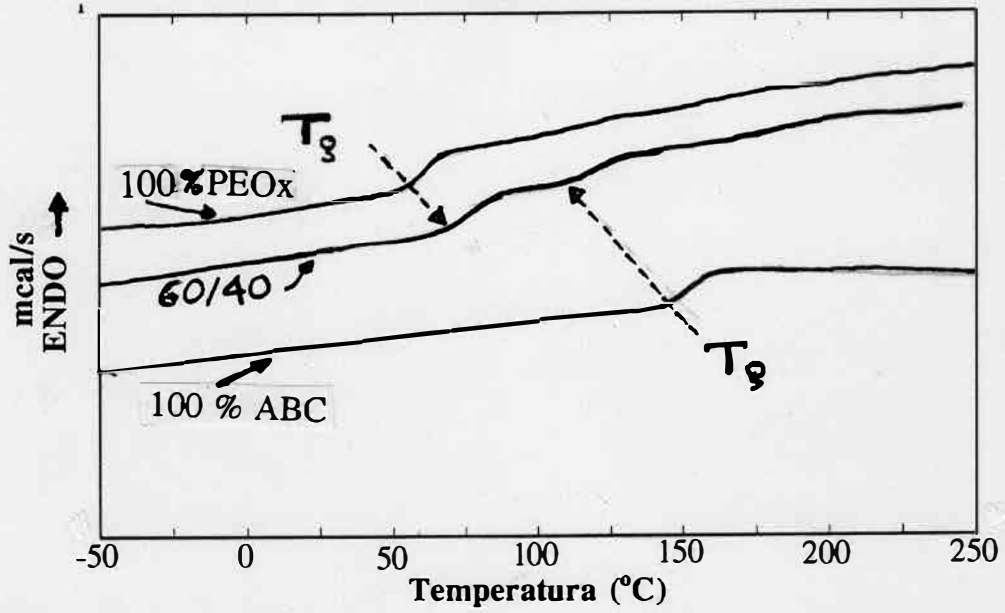


Fig. 35. Termogramas típicos de la segunda corrida de DSC de la mezcla 60/40 PEOx-ABC y de los polímeros puros.

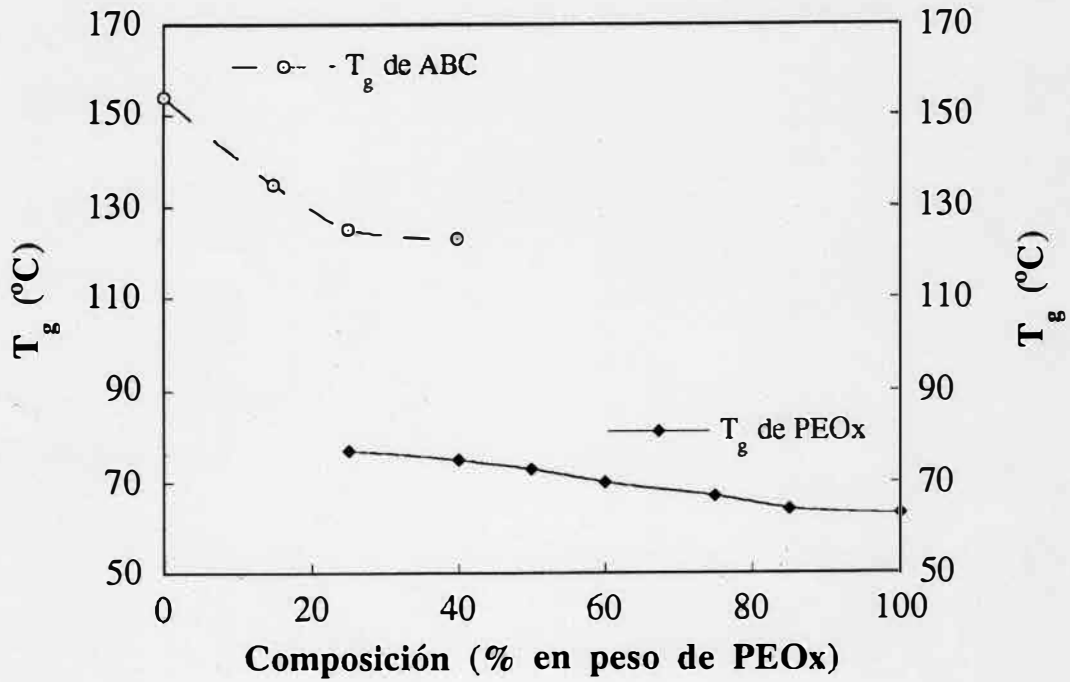


Fig. 36. Dependencia de las T_g 's con la composición de las mezclas PEOx-ABC.

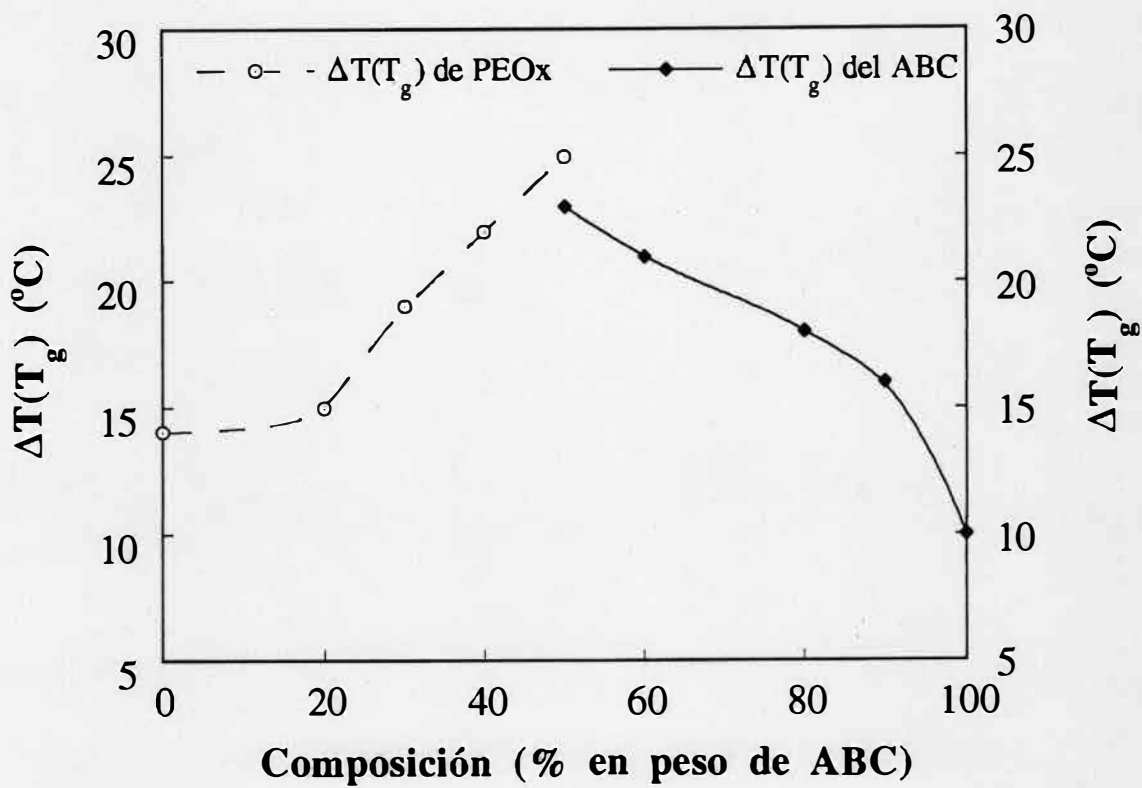


Fig. 37. Intervalo de temperatura de las Tg's de las mezclas PEOx-ABC.

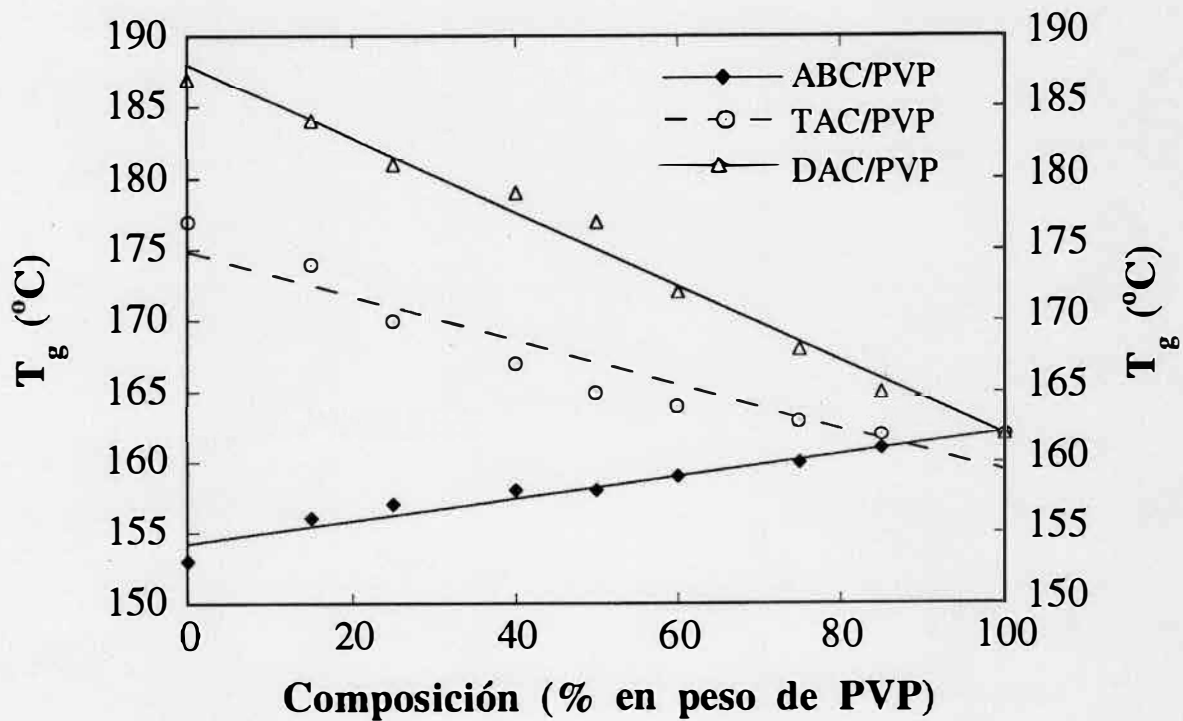


Fig. 38. Temperaturas de transición vítrea de las mezclas de ésteres celulósicos con PVP.

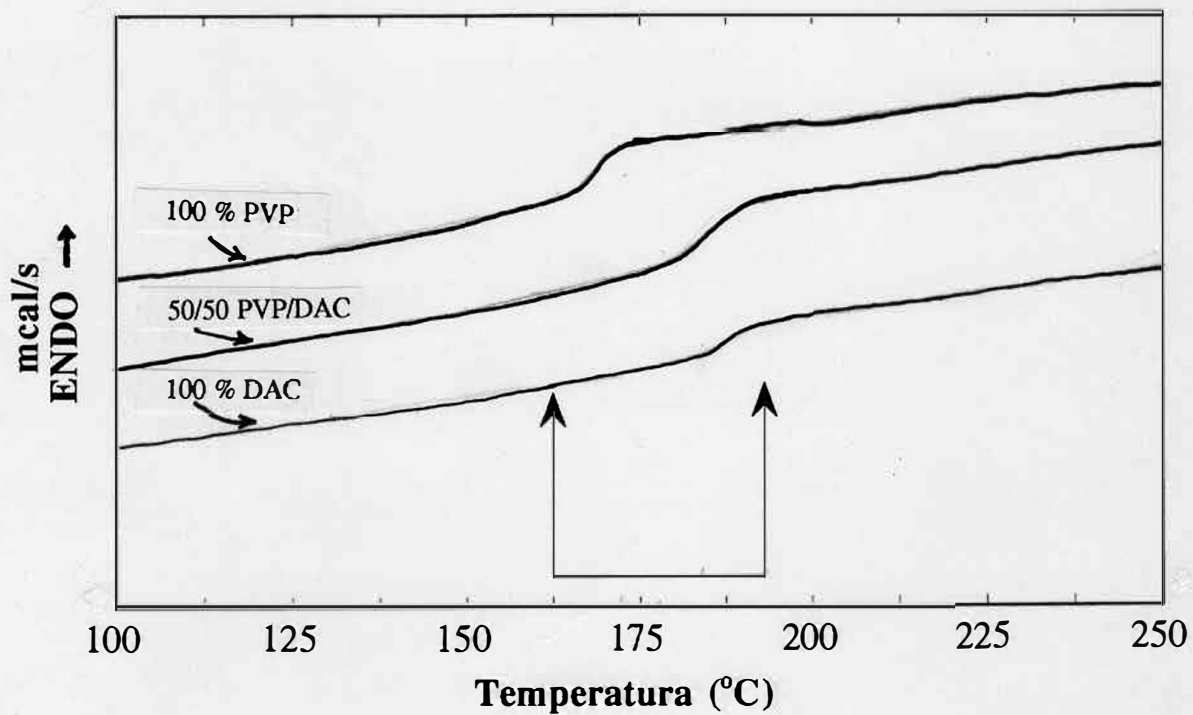


Fig. 39. Termogramas de DSC de la mezcla 50/50 de PVP-DAC y de los polímeros puros. Las flechas indican el rango de temperatura desde el inicio de la T_g de la PVP hasta el final de la T_g del DAC.

4.3.3.4. Absorbencia y Extracción Acuosa de las Mezclas de los ECs con la PEOx y la PVP.

El carácter anfifílico de la PEOx y la PVP, al disolverse tanto en agua como en solventes orgánicos, ofrece ventajas para caracterizar sus mezclas con polímeros insolubles en agua. Así, midiendo la absorbencia acuosa, y la pérdida de masa por extracción, de sus mezclas formadas con otros polímeros como los ésteres celulósicos, se puede estimar cualitativamente la miscibilidad de las mismas mezclas; tal como ha sido informado para mezclas de PEOx con SAN (125). En efecto, estas mezclas, preparadas de sus soluciones en solventes orgánicos, y que fueron identificadas como miscibles por estudios con DSC, exhibieron valores muy bajos tanto de absorbencia (peso del agua absorbida/peso de la muestra seca) como de pérdida de masa después de que se sumergieron en agua durante 24 h. Este comportamiento contrastó marcadamente con la baja absorbencia y el alto porcentaje de la masa extraída que mostraron las mezclas caracterizadas por DSC como inmiscibles, y puede usarse en membranas. Es fácilmente explicable que la miscibilidad entre ambos polímeros impida la extracción del que es soluble en agua, pues gran parte de éste nunca se extrae porque se lo impide el componente insoluble en agua. Esto debe ocurrir aún en el caso de que sean parcialmente miscibles y que formen microdominios.

La anterior estrategia experimental se aplicó a las mezclas de PVP-ECs para poder evaluar cualitativamente su grado de miscibilidad. Los resultados de absorbencia obtenidos para las mezclas que contenían PEOx se muestran en la Figura 40, y los de pérdida de masa en la Figura 41. Comparando ambas figuras, nos damos cuenta que la mayor absorbencia correspondió al sistema

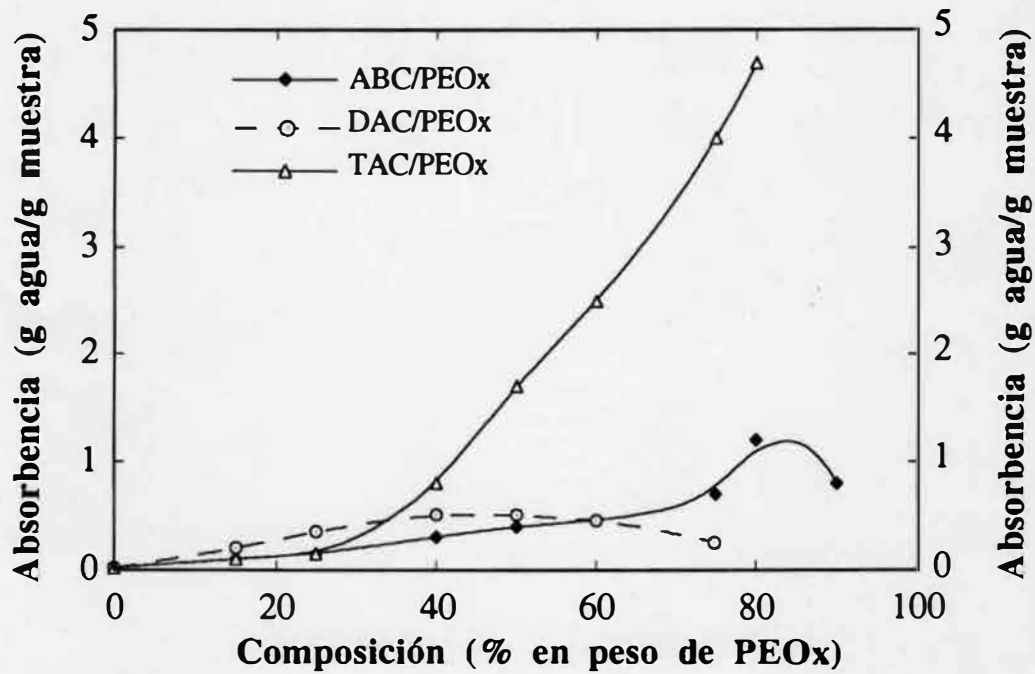


Figura 40. Extracción de masa sufrida por las mezclas de los ésteres celulósicos, como función del contenido de PEOx, después de su inmersión en agua.

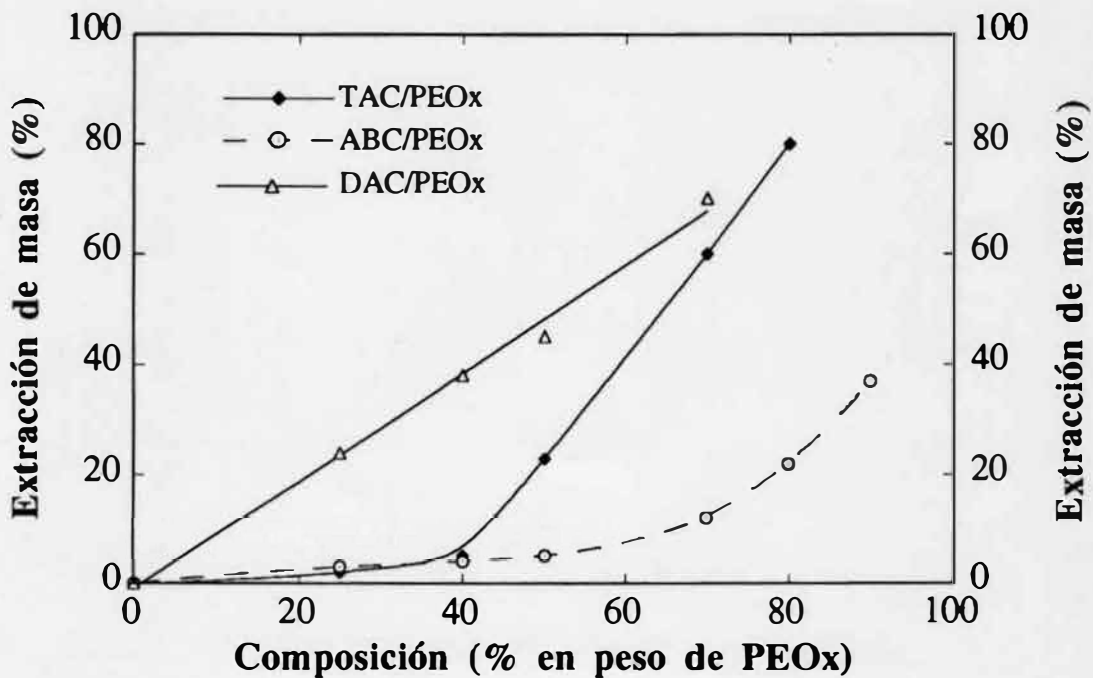


Figura 41. Extracción de masa de las mezclas de los ésteres celulósicos, en función del contenido de PEOx, después de su inmersión en agua.

PEOx-TAC, la cual aumentó abruptamente desde un contenido de 25 % de PEOx. La curva de pérdida de masa tiene una forma muy similar, aumentando drásticamente desde casi 0 % para 25 % de PEOx, hasta 80 % aproximadamente para la mezcla de 80 % de PEOx; Esto significa que se extrajo casi el 100 % de la PEOx contenida inicialmente en la mezcla (!!), e indica claramente que la mayor absorbencia del sistema PEOx-TAC se debió a que el agua llenó prácticamente todo el volumen que ocupaba la PEOx dentro del TAC. Estos resultados nos llevan a suponer que ambos polímeros forman un sistema bifásico (probablemente bicontínuo), cuyo comportamiento coincide con su inmiscibilidad determinada por DSC (Fig. 34). Respecto al sistema PEOx-DAC, inmisible según lo indican los resultados de DSC en la Figura 34, exhibió generalmente una baja absorbencia que aumenta ligeramente hasta un 50 % de PEOx; a partir de esta composición decae hasta un contenido de 75 % de PEOx (Fig. 40). Esto se comprende si vemos que se extrajo aproximadamente el 90 % del contenido de PEOx en cada muestra (Fig. 41) lo que indica que ambos polímeros formaron fases separadas, y coincide con su inmiscibilidad determinada por DSC. Al respecto, se debe mencionar que las muestras con 60 % o más de PEOx se fragmentaron después de las 24 h de su inmersión en agua. En contraste con estos dos sistemas, las mezclas de PEOx-ABC tuvieron una baja absorbencia que aumentó levemente con el contenido de PEOx (Fig. 40). Si comparamos esta curva con la que resulta de la pérdida de masa (Fig. 41) vemos que la muestra de 80 % de PEOx perdió aproximadamente 17 % de la misma. Cuando el contenido es mayor al 80 %, la pérdida aumenta más rápidamente, a la vez que disminuye su absorbencia. Es evidente que, tanto la absorbencia como la pérdida de masa, son más bajas en el sistema PEOx-ABC que en PEOx-TAC y PEOx-DAC debido a su

miscibilidad parcial determinada por DSC (Figs. 37 y 36); en estrecha coincidencia con los resultados obtenidos para el sistema miscible PEOx-SAN (125).

En las Figuras 42 y 43 se pueden apreciar los resultados de las pruebas de absorbencia y pérdida de masa de las mezclas de los ECs con la PVP. La absorbencia aumentó aproximadamente en forma exponencial en los tres sistemas con el contenido PVP, pero decayó cuando éste llegó hasta 75-80 %. Se puede observar que la absorbencia fue ligeramente menor en el sistema PVP-TAC que en los otros dos. Asimismo, su pérdida de masa fue apreciable solamente a partir del 40 % de PVP aproximadamente. Con base en estos resultados podemos sospechar que el sistema PVP-TAC es parcialmente miscible, aunque su comportamiento se parece solamente un poco al mostrado por el sistema PEOx-ABC. Es claro que estos resultados no son suficientemente sólidos para concluir sobre la (in)miscibilidad de los tres sistemas que contienen PVP (Fig. 38), pero sí refuerzan los hallazgos relativos a los sistemas que contienen PEOx.

4.3.3.5. Pruebas Reológicas en las Mezclas de ABC con la PEOx y la PVP.

Algunas mezclas poliméricas que han sido caracterizadas como miscibles por DSC, entre otras técnicas, muestran desviaciones positivas a la regla de aditividad lineal en el logaritmo de la viscosidad de sus componentes, extrapolada a la rapidez de corte cero, haciendo variar la composición de la mezcla. Esta regla se puede expresar como sigue (128):

$$\log(\eta_m) = \phi_1 \log(\eta_1) + \phi_2 \log(\eta_2) \quad (8)$$

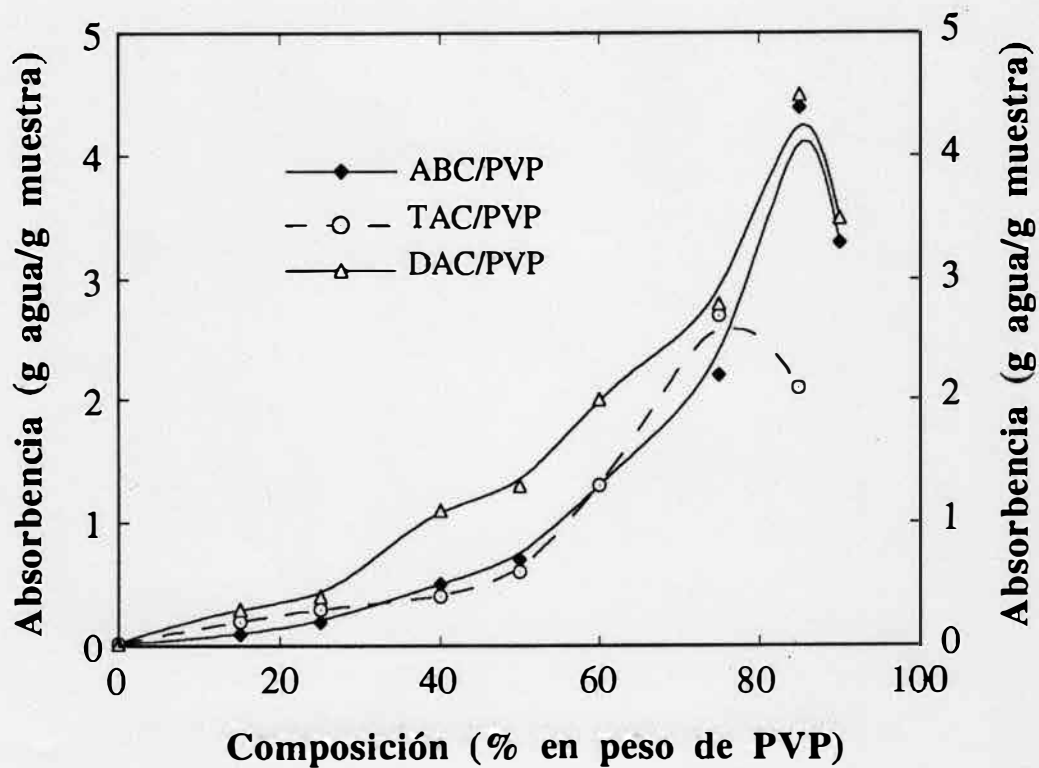


Fig. 42. Absorbencia acuosa de las mezclas de los ésteres celulósicos, en función del contenido de PVP, después de su inmersión en agua.

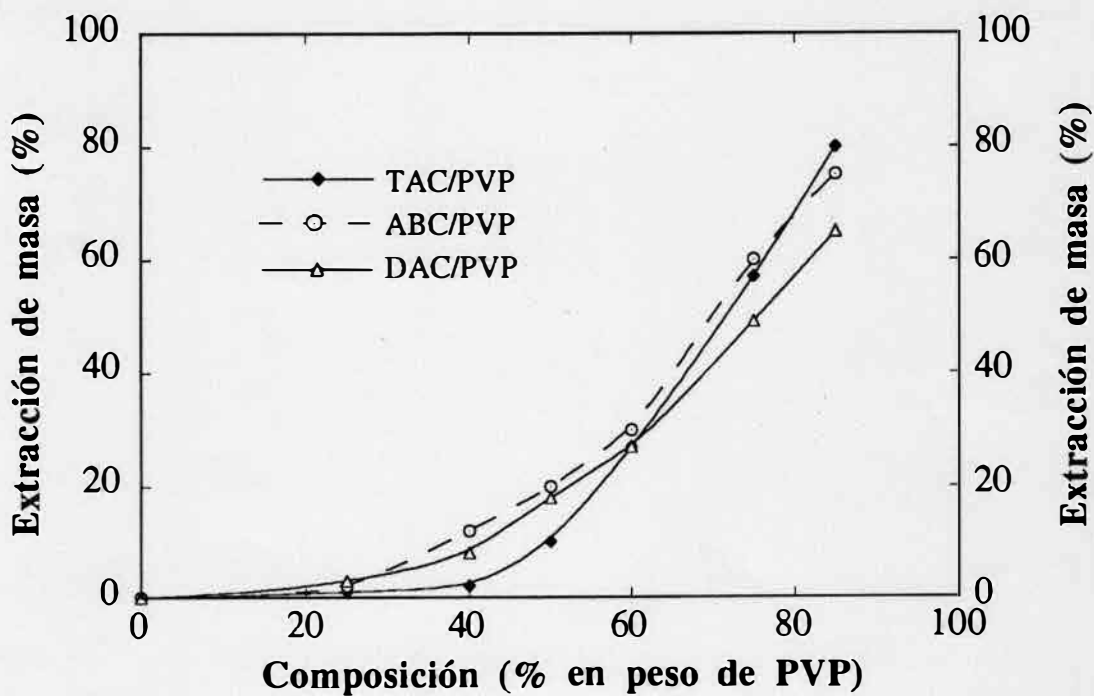


Fig. 43. Extracción de masa de las mezclas de los ésteres celulósicos, en función del contenido de PVP, después de su inmersión en agua.

En esta ecuación, η_m es la viscosidad de la mezcla, y η_1 y η_2 son las viscosidades de los componentes 1 y 2, respectivamente, extrapoladas a velocidad de corte cero. Las mezclas poliméricas inmiscibles presentan desviaciones negativas a la regla expresada en la ecuación anterior, aunque existen excepciones de algunos sistemas que muestran un comportamiento más complejo (129,130,131). Por su parte, las mezclas miscibles generalmente exhiben desviaciones positivas a la regla de aditividad expresada en la ecuación anterior. Con base en esta información, podemos suponer que en enfoque que un sistema ternario, formado por dos polímeros total o parcialmente miscibles y un disolvente común a ambos, muestre también desviaciones positivas en el $\log(\eta_m)$, siempre y cuando se cumplan los dos requisitos siguientes: (i) que la contribución del disolvente a la viscosidad total del sistema ternario cumpla la aditividad logarítmica de la viscosidad para cada polímero disuelto por separado; (ii) que no exista segregación de fases en ninguna de las soluciones por separado.

Con base en este simple esquema se hicieron pruebas reológicas preliminares en soluciones de las mezclas de PVP-ABC y de PEOx-ABC, disueltas en diclorometano y en dioxano, respectivamente. El comportamiento de la viscosidad de la solución con respecto a la rapidez de corte indica que es un fluido newtoniano. Además, todas las soluciones eran transparentes antes y después de haber sido efectuadas las medidas de viscosidad, indicando que se cumple la segunda exigencia. La viscosidad de las soluciones de los polímeros por separado mostró una dependencia lineal con la concentración hasta un valor de 30 % en peso del polímero, indicando que se cumple el primer requisito, al menos en el rango de concentración

usado aquí. Esto se muestra en las Figuras 44 y 45, donde se aprecia que la viscosidad de las soluciones depende linealmente de la concentración de ABC y de PEOX, por separado, en dioxano. Cuando ambos polímeros están mezclados en dioxano, en diversas composiciones uno respecto al otro exhiben una desviación positiva, aunque ligera, en la viscosidad de dos distintas concentraciones de sólidos (7 y 15 %). Esto ocurre en la región de composición desde 20/80 hasta 50/50 % de la mezcla PEOx-ABC (Fig. 46). Debe recordarse que precisamente en esta región de composición se había notado que las T_g de ambos polímeros cambiaban un poco hacia valores intermedios. En cambio, en la región donde se observó inmiscibilidad por DSC, la desviación de la viscosidad respecto de la linealidad es negativa o no existe.

Respecto a las mezclas de PVP-ABC en diclorometano, se puede apreciar claramente que la viscosidad sufre desviaciones positivas, en todo el rango de composición y para dos concentraciones distintas de sólidos (9.7 y 15 %) (Fig. 47). En este caso las curvas son suaves y no presentan irregularidades como en el sistema anterior. Se nota claramente que el comportamiento de cada sistema es más marcado cuando se aumenta la concentración de sólidos, i.e. se reduce la concentración del solvente, lo cual es razonable porque aumenta la probabilidad de interacción entre ambos polímeros. Es significativo que se presenten dichas desviaciones cuando la concentración de los polímeros mezclados es aún menor o igual a la mitad de la usada en los polímeros puros. Esto debe estar reflejando el tipo (repulsivas o atractivas) predominante de interacción entre ambos polímeros en sistema ternario. Se ha desarrollado un modelo para soluciones polímero-solvente, y se ha extendido para sistemas ternarios polímero-polímero-solvente (132)

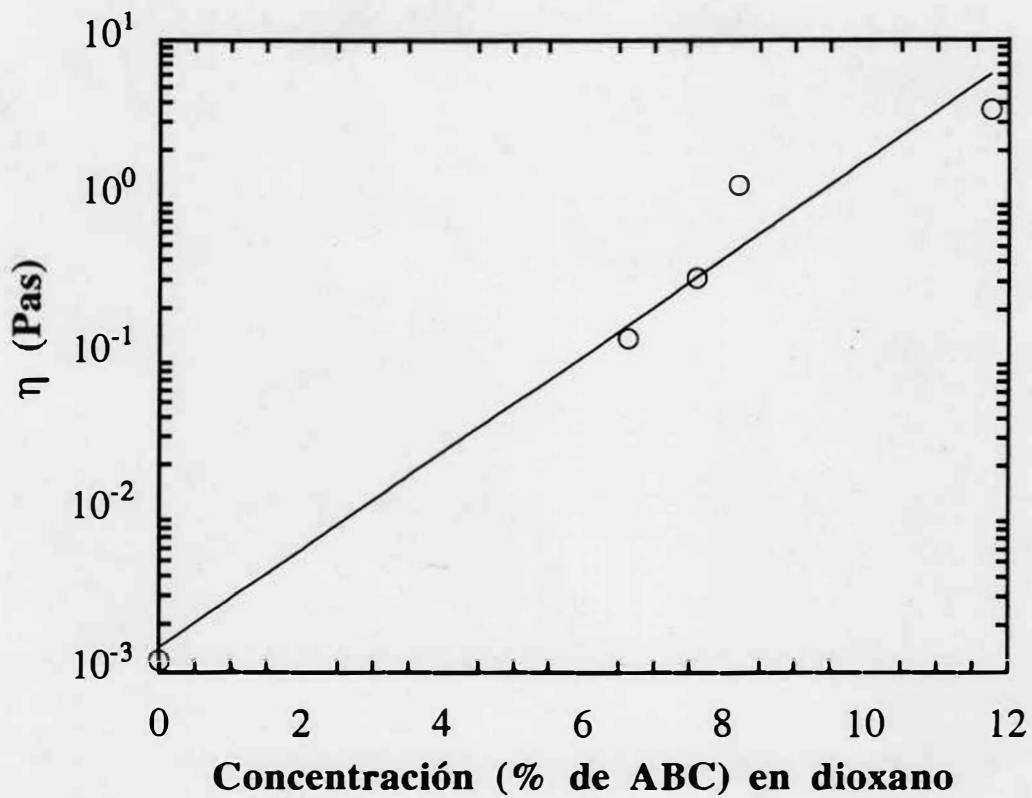


Fig. 44. Dependencia de la viscosidad respecto de la concentración de ABC disuelto en dioxano.

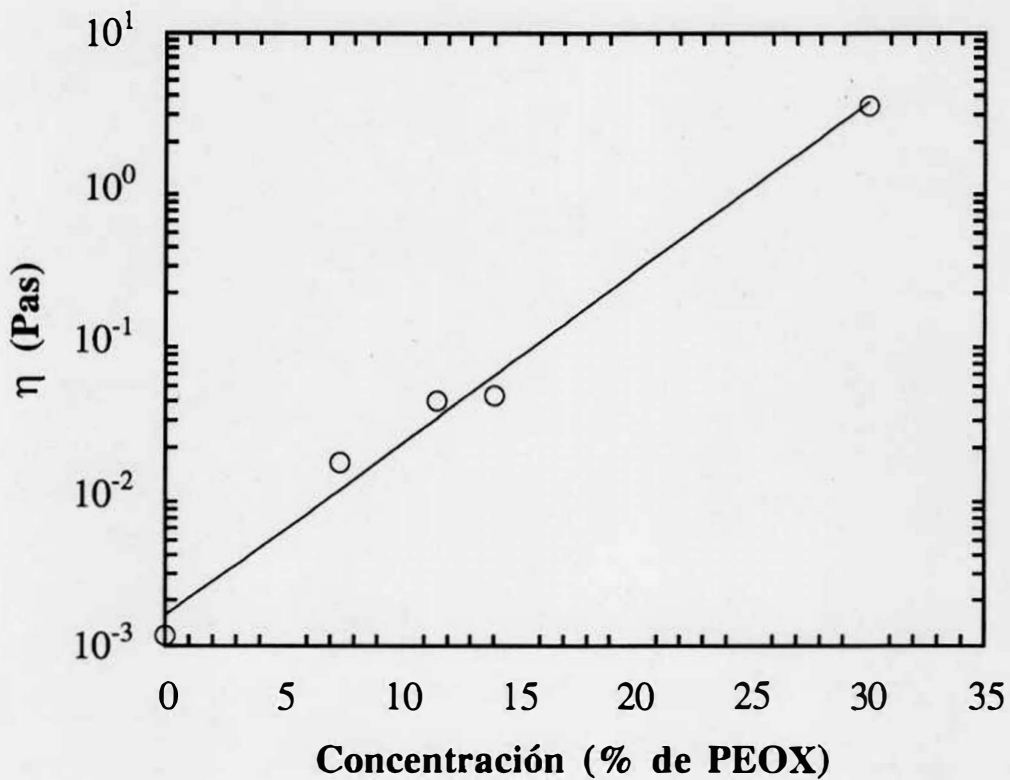


Fig. 4. Dependencia de la viscosidad respecto de la concentración de PEOx disuelto en dioxano.

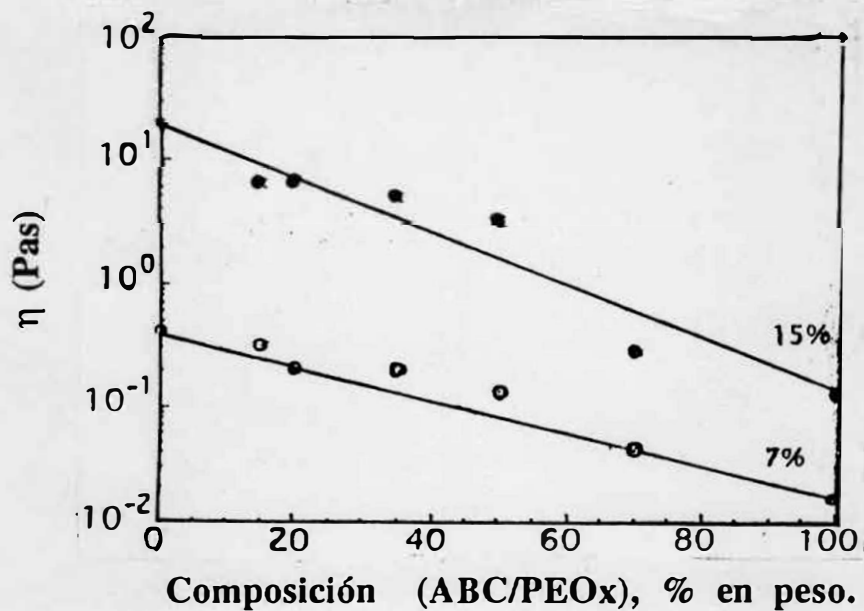


Fig. 46. Viscosidad, η , extrapolada a velocidad de corte cero, del sistema ABC-PEOx-dioxano, a 7% y 15% de polímeros en dioxano, variando la proporción entre ambos.

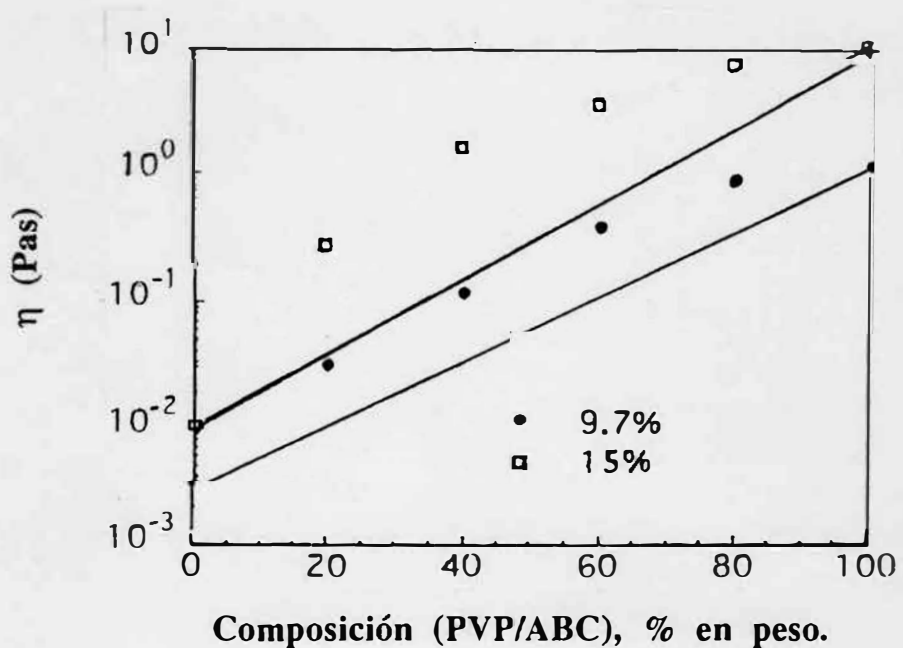


Fig. 47. Viscosidad, η , extrapolada a velocidad de corte cero, del sistema PVP-ABC-diclorometano, a 9.7% y 15% de polímeros, variando la proporción entre ambos.

haciendo algunas simplificaciones que dan origen a una ecuación semiempírica lo convierten en

Estos resultados reológicos, coinciden con la miscibilidad parcial observada por DSC en las mezclas PEO_x-ABC, y nos sugieren que las mezclas de PVP-ABC son miscibles en todo el rango de composición. Sin embargo, debe mencionarse que no pueden ser categóricas las conclusiones sobre la miscibilidad en mezclas poliméricas cuando se basan únicamente en estudios reológicos, pues éstos no se han establecido como técnica adecuada para determinar dicha miscibilidad.

4.3.4. Mezclas de ECs con PEOP y PDEOP.

Estos sistemas mostraron un comportamiento térmico también interesante: Los rangos de las Tg's de los ésteres celulósicos se amplían, dependiendo de la composición, de tal forma que resulta imposible determinar sus valores con precisión; ésto ocurre a pesar de que las Tg's de los poliésteres PEOP y PDEOP solamente aumentan ligeramente con el contenido de los ésteres celulósicos. La consecuencia de éste fenómeno puede resultar interesante y útil, desde el punto de vista práctico, por la probable modificación de las propiedades mecánicas, particularmente la resistencia al impacto, que sufrirían los ésteres celulósicos en cuestión. Actualmente se están caracterizando estas mezclas mediante DMA y, si se obtienen resultados interesantes, se efectuarán estudios de tensión-deformación y de resistencia a la ruptura por impacto.

En los espectros de infrarrojo (FTIR) no se detectó ningún cambio apreciable en la banda de los carbonilos, el cual pudiera atribuirse a la

ocurrencia de interacciones que originaren la desaparición de la T_g de los ésteres celulósicos mencionados.

4.3.5. Mezclas de los ECs con PTrEOP y PTeEOP.

Como ya se indicó en el apartado sobre resultados preliminares, las mezclas binarias de cada uno de los tres ECs con los ésteres aromáticos PTrEOP y PTeEOP exhibieron consistencia mecánica irregular y aspecto no uniforme a simple vista. En los termogramas de DSC de todas estas mezclas aparecieron dos T_g ' independientes de la composición. Estos resultados se comparan más adelante al discutirse la miscibilidad que mostró cada uno de los ésteres celulósicos (ABC, DAC y TAC) con los diversos polímeros usados en la presente investigación.

4.4. Comparación de la (In)miscibilidad Mostrada por Cada una de las Mezclas Binarias Estudiadas aquí.

Los resultados de la determinación de la miscibilidad de las mezclas estudiadas en el presente trabajo se muestran resumidos en la tabla siguiente:

Tabla XII. Resumen de la determinación de miscibilidad de las mezclas de los ésteres celulósicos con polímeros sintéticos.

POLIMERO SINTETICO	TAC	DAC	ABC
PVDF	----	Inmisc.	Misc. Parcial
PCL	inmisc.	inmisc	Misc. Parcial
PVP	?	?	?
SAN	Inmisc.	Inmisc.	Inmisc.
PEO _x	Inmisc.	Inmisc.	Misc. Parcial
PEOP	Inmisc.	Inmisc.	Inmisc.
PDEOP	Inmisc.	Inmisc.	Inmisc.
PT _r EOP	Inmisc.	Inmisc.	Inmisc.
PT _e EOP	Inmisc.	Inmisc.	Inmisc.
PVAc	Inmisc.	Inmisc.	Inmisc.

Los resultados anotados en esta tabla se pueden discutir en términos de algunos criterios que permiten esperar cierto grado de miscibilidad, tal como el que se basa en los parámetros de miscibilidad.

4.4.1. Comparación de los parámetros de solubilidad

Podemos ver que los pares de polímeros parcialmente miscibles ABC-PVDF y ABC-PEOx tienen los valores de sus parámetros de solubilidad un poco cercanos entre sí: 24.27-25.9 para el ABC, 24.7 para el PVDF y 26.2 para la PEOx. En contraste, los de ABC-PCL difieren en $5.5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ (!), tomando el valor mínimo de la Tabla XII para el ABC. Es importante hacer notar que esta diferencia es mucho mayor que las de los anteriores pares (Tabla XIII) y, sin embargo, también son parcialmente miscibles. Este tipo de contradicciones son frecuentes cuando se compara la miscibilidad en mezclas poliméricas con los parámetros de solubilidad de sus componentes. De hecho, casi ya no se menciona únicamente el parámetro de interacción global en las publicaciones en que se analizan las causas de miscibilidad o inmiscibilidad de mezclas poliméricas. Cuando se invoca el criterio de parámetros de solubilidad, se usan más bien los parámetros de solubilidad tricomponentes, formados por los componentes dispersivos, polares, y puentes de hidrógeno. Desafortunadamente, para los derivados celulósicos no existen reportados estos parámetros, ni pueden ser estimados por contribución de grupos, pues éstos no se han podido calcular para la compleja estructura de la celulosa o sus derivados.

TABLA XIII: Parámetros de Solubilidad de los polímeros Usados (66,67).

Polímero	δ (J/cm ³) ^{1/2}
TAC	32.02
DAC	23.22
ABC	24.7-25.9
PVDF	24.7
PCL	19.2
PVP	30.8*
SAN	19.0
PEO _x	26.2*
PEOP	25.4
PDEOP	24.1*
PVAc	19.3

(*) Valor estimado por contribución de grupos (ref: 67).

4.4.2. Comparación de la razón del contenido de carbonos alifáticos a grupos éster.

En el caso de las mezclas poliméricas binarias de poliésteres lineales con policarbonato (Lexan) (PC), el cual contiene grupos interactivos con los carbonilos, se ha encontrado una buena correlación entre la razón del número de carbonos alifáticos (generalmente metilenos) al número de grupos éster (C. Alif./C(O)O) por unidad repetitiva y la miscibilidad de tales mezclas (133): los poliésteres cuya razón C.Alif./C(O)O está en el rango de

2 a 5 fueron miscibles, y uno de 7 resultó parcialmente miscible con el PC. Dicha correlación se da también para la entalpía de mezclado de compuestos modelo, representativos de los pares de polímeros en cuestión. En efecto, los ésteres modelo cuya razón C.Alif./C(O)O era de 2 a 6 fueron miscibles con el difenilcarbonato (análogo del PC), con ΔH_m negativa. La miscibilidad en estos sistemas se atribuyó las interacciones específicas que sufren los grupos polares complementarios de sendos polímeros. La presencia de un mayor número de carbonos alifáticos diluye la contribución entálpica de tales interacciones.

Aunque se ha establecido claramente que la correlación anterior existe solamente para poliésteres lineales, podemos hacer una comparación de la mencionada razón de grupos con la miscibilidad determinada en las mezclas estudiadas aquí. Como se puede ver en la figura 1, el polímero PCL, así como el PEOP y sus homólogos, contienen carbonilos en su cadena principal, i.e. son poliésteres lineales; mientras que la PVP, la PEOx y el PVAc tienen carbonilos solamente en los grupos laterales a la cadena principal. En la Tabla XIV se anota la razón C.Alif./C(O)O para cada uno de los polímeros anteriores. Aunque la PVP y la PEOx no tienen propiamente grupos éster, se incluyen en esta tabla para comparar su comportamiento con los otros, pues tienen carbonilos en sus grupos laterales.

Tabla XIV. Razón carbonos alifáticos/grupos éster en los polímeros sintéticos mezclados con los ECs.

Polímero	C. Alif./C(O)O
PEOP	1
PDEOP	2
PTrEOP	3
PVAc*	3
PEOx**	3
PTeEOP	4
PCL	5
PVP**	5

Notas: (*) tiene éster en el grupo lateral;
 (**) tiene carbonilo unido al nitrógeno terciario.

Observando la Tabla XIV notamos que los polímeros parcialmente miscibles con el ABC tienen una razón C.Alif./C(O)O de 3 (PEOx) y de 5 (PCL). En contraste, los polímeros PEOP, PDEOP, PTrEOP, PVAc, y PTeEOP, cuya razón C.Alif./C(O)O es de 1, 2, 3, 3, y 4, respectivamente, resultaron inmiscibles con los ECs. Evidentemente, la presencia de los grupos éster y de los anillos aromáticos requiere ser considerada para entender el comportamiento de éstos polímeros con los ECs. Similarmente, debe tomarse en cuenta que el grupo éster del PVAc no es estrictamente equivalente a los ésteres que forman parte de la cadena principal, como en los poliésteres lineales. En el caso de la PEOx, el nitrógeno terciario está probablemente contribuyendo a la miscibilidad, al menos parcial, con el ABC. En efecto, no obstante que su

carbonilo está cerca de la cadena y que el grupo etilo es más voluminoso comparado con el metilo del PVAc, la PEOx es parcialmente miscible y el PVAc es inmisible con el ABC. Respecto a la PVP no podemos discutir mucho, pues no se logró conocer su estado de miscibilidad con los ECs con las técnicas aplicadas en el presente trabajo.

4.4.3. Comparación de la naturaleza de aceptor-donador de protones.

De acuerdo con la capacidad de los grupos funcionales para aceptar o donar protones, los polímeros estudiados en el presente trabajo se pueden agrupar como sigue:

Aceptores: PVAc, PEOP y sus análogos, PCL, PVP, PEOx, y el mismo DAC.

Donadores: Los ésteres celulósicos cuyos hidroxilos no están totalmente substituidos, como el DAC.

Estrictamente, todos los ésteres celulósicos incompletamente substituidos, como el DAC, se pueden comportar como aceptores y donadores, dependiendo de los grupos con los cuales interactúe. Sin embargo, el contenido de hidroxilos no substituidos en el TAC es tan bajo (aproximadamente uno por cada 50 unidades repetitivas) que prácticamente se puede considerar como aceptor. El ABC, por su parte, conteniendo un hidroxilo sin substituir por cada 5 unidades repetitivas, puede manifestarse como donador frente a algunos aceptores, aunque se espera que predomine su carácter de aceptor debido a su mayor contenido de carbonilos de ésteres.

4.4.4. Consideraciones finales

Comparando los resultados experimentales con el esquema anterior, se observa que el comportamiento de la miscibilidad de estos sistemas no corresponde a lo esperado. Así, el DAC debería haber sido miscible o parcialmente miscible con la PCL (y con algunos análogos del PEOP), mientras que el ABC debería haber mostrado menor miscibilidad o exhibido clara inmiscibilidad con la PCL. Respecto a los sistemas ABC-PEOx y DAC se puede comentar exactamente lo mismo. Respecto a la PEOx, debe enfatizarse que muestra un carácter de aceptor en los dos grupos característicos, la amina terciaria y el carbonilo, frente al ácido poliacrílico, formando complejos diasociados y triasociados, i.e. con uno o con dos grupos carboxilo del PAA (134). Por éso, debería esperarse que los hidroxilos no sustituidos del DAC interactuaran con la PEOx; a menos que dichos hidroxilos sufran algún impedimento estérico para interactuar.

El análisis comparativo anterior revela claramente que la miscibilidad de los ésteres celulósicos con otros polímeros entra en contradicción con esquemas predictivos que, si bien son simples, han permitido un mayor entendimiento de las interacciones causantes de la miscibilidad en ciertos grupos de sistemas poliméricos. Esta contradicción pone en evidencia, por otro lado, la necesidad de realizar investigaciones sistemáticas de las mezclas de los ésteres celulósicos, cuya variación estructural sea gradual, para determinar las posibles ventanas de miscibilidad con otros polímeros, así como la identificación y la cuantificación (si es posible) de las interacciones ocurrientes en tales sistemas.

El tipo de sistemas que deberían estudiarse, para dar continuidad al presente trabajo, pueden ser los siguientes:

(a) Mezclas de ABC, conteniendo diversas proporciones de substituyentes acetilo y butirilo, formadaa con la PCL y con otros poliésteres como la poli(pivalolactona), el poli(succinato de etileno), el poli(adipato de etileno), y el poli(adipato de butileno), entre otros. Aquí debería incluirse también a la PEOx.

(b) Mezclas de DAC y otros acetatos de celulosa, de diversos grados de substitución, con los poliésteres del inciso anterior.

(c) Mezclas de TAC con PVDF; pues su similitud con el sistema miscible PVA-PVDF aumenta las expectativas de miscibilidad, al menos parcial de dichas mezclas.

(e) En el caso de las mezclas PVDF-ABC, debería continuarse el fenómeno de polimorfismo en diversas condiciones experimentales, y comparar su comportamiento con otro sistema como el PVDF-PMMA, en las mismas condiciones aplicadas para el PVDF-ABC.

El estudio de las mezclas incluidas aquí conlleva serias dificultades; entre las cuales se pueden destacar: (a) el restringido número de solventes de cada uno de los ésteres celulósicos; y, (b) la poca procesabilidad de los ésteres celulósicos que evita o restringe su mezclado en fundido; (c) la compleja estructura química y conformacional de los mismos ésteres celulósicos.

De todo lo antrior, es evidente que la maravillosa macromolécula, la celulosa, y sus derivados, siguen presentando facinantes retos a los científicos de ahora, así como sucedió desde su descubrimiento como polímero en el inicio de la ciencia de los polímeros. Permanecen muchas cuestiones cuya solución y esclarecimiento reclaman el esfuerzo creativo de los científicos.

Capítulo 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. El comportamiento térmico (en DSC) y la magnitud de la cristalinidad (en DSC y en WAXS) de las mezclas formadas por la PCL y los ésteres celulósicos ABC, TAC, y TAC, fueron afectadas por la presencia del solvente durante la formación de las películas. Este efecto del solvente deja de ser evidente después del calentamiento y enfriamiento en el DSC. Debido a ésto, los termogramas obtenidos de la segunda o tercera corridas son los más apropiados para el estudio comparativo de los tres sistemas por DSC.

2. Con base en los resultados obtenidos por DSC y DMA, concluimos que el sistema de PCL-ABC es parcialmente miscible en la región de composición rica en ABC. Al contrario, los sistema de PCL-TAC y de PCL-DAC son claramente inmiscibles. No obstante, la cristalización de la PCL en éstos sistemas (particularmente en el PCL-TAC) es restringida por los ECs, probablemente debido a que la PCL se encuentra finamente dispersa en éstos.

3. Las observaciones mediante microscopía óptica de polarización refuerzan los resultados anteriores. La formación de una red superficial de celdas hexagonales en mezclas de PCL-DAC, ricas en el componente celulósico, permiten inferir que tal comportamiento está asociado con la separación de fases ocurrente en estas mezclas. Este fenómeno amerita ser estudiado más detalladamente.

4. Los resultados obtenidos por ^{13}C -NMR indican claramente que no ocurrió alguna reacción de transesterificación en el sistema de PCL-ABC; por lo tanto, se confirma la miscibilidad parcial de estas mezclas.

5. El doble pico endotérmico mostrado por el sistema de PCL-ABC parece estar asociado con la probable existencia de dos poblaciones de cristales, diferentes en tamaño y/o imperfección, de la PCL. Esta suposición se sustenta en los resultados de DSC, pues la posición de dichos picos no cambió al variar la rapidez de calentamiento aplicada en los experimentos por DSC.

6. El sistema de PVDF-ABC es parcialmente miscible; mientras que el sistema de PCL-PVDF es inmiscible, de acuerdo con los resultados de DSC. El primer sistema exhibe dos T_g 's dependientes de la composición, así como un drástico abatimiento del T_m y de la ΔH_f del PVDF con el contenido de ABC. En contraste, el sistema de PVDF-DAC resultó inmiscible. Estos resultados se refuerzan con los obtenidos por WAXS.

7. El comportamiento polimórfico del PVDF exhibió interesantes diferencias al comparar ambos sistemas (con ABC y con DAC). En ambos parece predominar la forma cristalina β y/o γ cuando se han obtenido las películas, y después del calentamiento y enfriamiento subsecuentes predomina la forma α . En contraste, después de un tratamiento térmico a 200°C , predomina la forma cristalina γ en las mezclas de PVDF-ABC de composición intermedia; pero en las mezclas PVDF-DAC siguió predominando la forma α . Al parecer, el ABC induce la formación de la fase γ en el PVDF cuando ambos polímeros están mezclados y fundidos, probablemente en forma similar a la de los disolventes DMF y DMAc que inducen la formación de la fase β . Este fenómeno amerita un estudio más sistemático y detallado, variando la temperatura del tratamiento térmico aplicado a las mezclas, y caracterizándolas por WAXS, SAXS, y FTIR.

8. Este último hallazgo es de importancia científica, y probablemente también de interés tecnológico, pues en la región donde aparece este segundo pico es donde funde la fase cristalina γ , a la cual se le ha atribuido la responsabilidad de la piezoelectricidad mostrada por el PVDF. La formación de dicha fase cristalina se induce por recocido (annealing) del PVDF.

9. Las mezclas de PEOx-ABC resultaron parcialmente miscibles, pues exhibieron dos T_g 's dependientes de la composición. La T_g del ABC, en las mezclas ricas en éste, se vió particularmente disminuida por la PEOx. Este resultado se refuerza con la baja absorbencia y extracción acuosa que mostró el sistema de PEOx-ABC, así como por la desviación positiva que se observó en la viscosidad del mismo sistema disuelto en dioxano, aunque éste no es contundente.

10. Las mezclas de PEOx-DAC y PEOx-TAC mostraron una franca inmiscibilidad, pues ambos exhibieron dos T_g 's independientes de la composición, y tanto su absorbencia como su extracción acuosa son similares a las de los sistemas típicamente inmiscibles.

11. No se tienen resultados contundentes sobre los sistemas de PVP-ABC, PVP-DAC, y PVP-TAC, pues las T_g 's no se resolvieron debido a que sus respectivos valores están muy cercanos entre sí. Sin embargo, las pruebas de viscosidad parecen indicar una posible miscibilidad parcial del sistema PVP-ABC.

12. Los poliésteres PEOP y PDEOP plastifican parcialmente a los ésteres celulósicos TAC, DAC y ABC, pues provocan un significativo ensanchamiento de las T_g 's de éstos celulósicos y no modifican su transparencia. Esto puede ser de gran utilidad para modificar las condiciones de procesamiento de los ésteres celulósicos, particularmente del TAC y DAC que son difícilmente moldeables. En contraste, los poliésteres PTrEOP y PTeEOP, análogos del PEOP, son francamente inmiscibles con los ésteres celulósicos estudiados aquí.

13. La miscibilidad de los ECs con los polímeros sintéticos estudiados en este trabajo no concuerda con el criterio basado en el parámetro de solubilidad; lo cual es explicable considerando la complejidad estructural de éstos polímeros.

14. La miscibilidad parcial mostrada por el sistema PCL-ABC está en concordancia con la correlación que se ha establecido entre la razón de carbonos alifáticos a grupos éster en poliésteres lineales y su miscibilidad con el policarbonato. En contraste, los poliésteres aromáticos, como el PEOP y sus análogos, no cumplen con este criterio, probablemente por la presencia de los anillos aromáticos y de los grupos éster en estos polímeros.

15. Las recomendaciones para continuar en la línea del presente trabajo, son:

(a) Determinar la miscibilidad del ABC, conteniendo diversas proporciones de substituyentes acetilo y butirilo, con la PCL y con otros poliésteres como la poli(pivalolactona), el poli(succinato de etileno), el poli(adipato de etileno), y el poli(adipato de butileno), entre otros. Aquí debería incluirse también a la PEOx.

(b) Caracterizar las mezclas de DAC y otros acetatos de celulosa, de diversos grados de substitución, con los poliésteres del inciso anterior.

(c) Determinar la miscibilidad de las mezclas de TAC con PVDF; pues su similitud con el sistema miscible PVA-PVDF aumenta las expectativas de miscibilidad, al menos parcial, de dichas mezclas.

(e) Estudiar más sistemáticamente el polimorfismo del PVDF en las mezclas PVDF-ABC, y comparar su comportamiento con otro sistema como el PVDF-PMMA, en diversas condiciones aplicadas a ambos sistemas.

REFERENCIAS

1. C.E. Carraher, Jr. y L.H. Sperling, Eds., **Polymer Applications of Renewable-Resource Materials**. Vol. 17, Polym. Sci. and Technol. Series, Plenum Press, New York, 1983.
2. R.M. Rowell y R.A. Young, Eds., **Modified Cellulosics**, Academic Press, New York, 1978.
3. I.S. Goldstein, **Organic Chemicals from Biomass**, CRC Press, Boca Raton, 1981.
4. D.R. Paul y S. Newman, Eds., **Polymer Blends**, Academic Press, New York, 1978.
5. O.Olabisi, L.M. Robeson y M.T. Shaw, **Polymer-Polymer Miscibility**, Academic Press, 1979.
6. E. Martuscelli, R. Palumbo y M. Kryszewski, **Polymer Blends**, Plenum Press, New York, 1980.
7. J.A. Manson y L.H. Sperling, **Polymer Blends and Composites**, Plenum Press, New York, 1976.
8. L.H. Sperling, **Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials**, Plenum Press, New York, 1981.
9. L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.* **22**(17), 1166 (1982).
10. M.T. Shaw, *Polym. Eng. Sci.* **22**(2), 115 (1982).
11. R. Casper y L. Morbitzer, *Angew. Makromol. Chem.* **58/59**, 1 (1977)
12. E.L. McCaffery, **Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry**, McGraw-Hill, New York, 1970. P. 57
13. R.T. Bogan, C.M. Kuo y R.J. Brewer, en **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol.**, 3a. Edn., John Wiley, New York, 1979. Vol. 5. Pp. 118-143
14. **Applications des Nitrocelluloses Industrielles**. Folleto Informativo de la Societe Nationale des Poudres et Explosifs-Bergerac, Francia.
15. G.D. Hiatt y W.J. Rebel, en **Cellulose and Cellulose Derivatives**, N.M. Bikales y L. Segal, Eds., John Wiley, New York, 1971. Vol. V, Parte V. Cap. XVII-B.
16. R.S. Werbowyj y D.G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters)*, **34**, 97 (1976).
17. D.G. Gray, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **37**, 179 (1983).
18. J. Bheda, J.F. Fellers y J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3955 (1981).
19. G. Charlet y D.J. Gray, *Macromolecules* **20**, 33 (1987).
20. T.-S. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **26**(13), 901 (1986).
21. A.V. Volokhina, *Fibres Chem.* **18**(3), 155 (1986).
22. H. Vázquez-Torres y C.A. Cruz-Ramos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6095 (1986).
23. V.A. Kargin, *J. Polym. Sci., Parte C-4*, 1601 (1963).
24. R.J. Petersen, R.D. Corneliussen y L.T. Rozelle, *Polym. Prepr., Am Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **10**, 385 (1969).
25. G.L. Brode y S.V. Koleske, *J. Macromol. Sci., Chem. Edn.* **6**(6), 1109 (1972).
26. D.S. Hubbell y S.L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **15**, 1143 (1977).
27. J.V. Koleske, C.J. Withworth, Jr. y R.D. Lundberg, **Pat. U.S. 3,922,239** (1975).
28. O.Olabisi, L.M. Robeson y M.T. Shaw, **Polymer-Polymer Miscibility**, Academic Press, 1979. P. 231.
29. I. Cabasso, *Prepr. 182nd National Meeting, Div. Org. Coat. Plast. Chem., Am. Chem. Soc.* Vol. **45**, New York, 1981.
30. M.J. Jurado, M. Gaztelumendi, J. Nzabal e I. Mondragón, *Materials Chemistry and Physics* **18**, 343 (1987).
31. P. J. Flory, **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953, Cap. 12.

32. I. Prigogine y R. Defay, **Chemical Thermodynamics**, Longmans, Green and Co. Ltd., London, 1954.
33. K. Solc, **Polymer Compatibility and Incompatibility**, MMI Press Symp. Series, Vol. 2, Harwood, N. Y., 1982.
34. P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**(9), 1833 (1965).
35. I.C. Sanchez y R.H. Lacombe, *J. Phys. Chem.* **80**(21), 2351 (1976).
36. R.H. Lacombe y I.C. Sanchez, *J. Phys. Chem.* **80**(23), 2569 (1976).
37. R.K. Jain y R. Simha, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Edn.* **20**, 1399 (1982).
38. J.E. Harris, S.G. Goh, D.R. Paul y J.W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 839 (1982).
39. D.R. Paul, J.W. Barlow, R.E. Bernstein y D.C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 1255 (1978).
40. J.W. Barlow y D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **21**(15), 985 (1981).
41. C.A. Cruz, **Ph.D. Dissertation**, The Univ. Texas, Austin, 1978.
42. C.A. Cruz, D.R. Paul y J.W. Barlow, *Macromolecules* **12**, 726 (1979).
43. R.E. Bernstein, C.A. Cruz, D.R. Paul y J.W. Barlow, *Macromolecules* **10**, 681 (1977).
44. H. Rudolph, *Polym. J.*, **17**(1), 13 (1985).
45. C.A. Cruz-Ramos y D.R. Paul, *Macromolecules* **22**, 1289 (1989).
46. M. M. Coleman, C.J. Serman, D.E. Bhagwagar y P.C. Painter, *Polymer* **31**, 117 (1990).
47. T. Sulzberg y R.J. Cotter, *Macromolecules* **1**, 554 (1968).
48. T. Sulzberg y R.J. Cotter, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2717 (1970).
49. H.A. Schneider, H.J. Cantow y V. Percec, *Polymer Bull. (Berlin)* **6**, 617 (1982).
50. J.M. Rodriguez-Parada y V. Percec, *Macromolecules* **19**, 55 (1986).
51. M.M. Coleman, D.J. Skrovanek, J. Hu y P.C. Painter, *Macromolecules* **21**, 59 (1988).
52. P.C. Painter, Y. Park y M.M. Coleman, *Macromolecules* **21**, 66 (1988).
53. P.C. Painter, Y. Park y M.M. Coleman, *Macromolecules* **22**, 570 (1989).
54. P.C. Painter, Y. Park y M.M. Coleman, *Macromolecules* **22**, 580 (1989).
55. M.M. Coleman, A. M. Lichkus y P.C. Painter, *Macromolecules* **22**, 586 (1989).
56. M.M. Coleman, J. Hu, Y. Park y P.C. Painter, *Polymer* **29**, 1659 (1988).
57. M.M. Coleman, J.Y. Lee, C. J. Sernan, Z. Wang y P.C. Painter, *Polymer* **30**, 1298 (1989).
58. P.W. van Krevelen, **Properties of Polymers**, Elsevier, Amsterdam, 1972.
59. K.J. Hoy, *J. Paint Technol.* **42**, 76 (1970).
60. P.A. Small, *J. Appl. Chem.* **3**, 71 (1953).
61. M. J. Brandrup y E.H. Immergut, Eds., **Polymer Handbook**, 2a. Edn., John Wiley, 1975. Pp. 111-179.
62. T. Nishi y T.T. Wang, *Macromolecules* **9**, 603 (1976).
63. Hoffman y Weeks, *Adv. Chem. Ser.* 1969.
64. D. R. Paul, en ref. 33.
65. C.A. Cruz-Ramos, *Memorias del I Congreso Nacional de Polímeros, Soc. Polim. Mexicana*, México, 1982. Pp. 22-30.
66. M. J. Brandrup y E.H. Immergut, Eds., **Polymer Handbook**, 2a. Edn., John Wiley, New York, 1975.
67. P.W. van Krevelen, **Properties of Polymers**, Elsevier, Amsterdam, 1972.
68. J. V. Koleske, in **Polymer Blends**, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic, New York, 1978, Cap. 22.
69. O. Olabisi, L. M. Robeson y M. T. Shaw, **Polymer-Polymer Miscibility**, Academic, New York, 1979. Chap. 5, p. 219, y referencias citadas quí.
70. G. Defieuw, G. Groeninckx y H. Reynaers, *Polymer* **30**, 2164 (1989).
71. G. Defieuw, G. Groeninckx y H. Reynaers, *Polymer* **30**, 2158 (1989).
72. P. B. Rim y J. P. Runt, *Macromolecules* **16**, 762 (1983).

73. I. Cabasso, *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem.*, Pap. **37**(1), 110 (1977).
74. G. L. Brode y J. V. Koleske, *J. Macromol. Sci., Chem.* **6**(6), 1109 (1972).
75. D. S. Hubbell y S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3035 (1977).
76. V. A. Kargin, *J. Polym. Sci. Part C* **4**, 1601 (1963).
77. R. Casper y L. Morbitzer, *Angew. Makromol. Chem.* **58/59**, 1 (1977)
78. V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari y C. Borri, *Eur. Polym. J.*, **8**, 449 (1972).
79. J. P. Runt y I. R. Harrison, in **Methods of Experimental Physics 16B**, R. Fava, Ed.; Academic Press, New York, 1980. Cap. 9.
80. P. B. Rim y J. P. Runt, *Macromolecules* **17**, 1550 (1984).
81. I. R. Harrison y J. Runt, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **17**, 321 (1979).
82. Y. Lee y R. S. Porter, *Macromolecules*, **20**, 1336 (1987).
83. R. N. Mohn, D. R. Paul, J. W. Barlow y C. A. Cruz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 575 (1979).
84. R. E. Bernstein, D. R. Paul y J. W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 683 (1978).
85. Y. Nishio y R. St.-J. Manley, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 71 (1990).
86. J.Y. Cavaillé, C. Jourdan y J. Perez, *Makromol. Chem. Symp.* **16**, 341 (1988).
87. R. Hosemann, *J. Polym. Sci., Part C*, **20**, 11 (1967).
88. B. Crist y J.B. Cohen, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1001 (1979).
89. L. E. Alexander, **X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science**. Krieger Publ. Co., Huntington, New York, 1979. Chap. 3.
90. P. J. Phillips, G. J. Rensch y K. D. Taylor, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Edn.*, **25**, 1725 (1987).
91. R.S. Porter y L.-H. Wang, *Polymer* **33**, 2019 (1992), y referencias citadas aquí.
92. B. Morgenstern y H. W. Kammer, *Polym. Bull.* **22**, 265 (1989).
93. A. Sarko, *Tappi*, **61**, 59 (1978)
94. A. J. Stipanovic y A. Sarko, *Polymer* **19**, 3 (1978).
95. P. Zugenmaier, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **37**, 223 (1983).
96. C. M. Buchanan, J. A. Hyatt y D. W. Lowman, *Macromolecules* **20**, 2750 (1987).
97. J.B. Lando, H.G. Olf y A. Peterlin, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 941 (1966).
98. Y. Takahashi, M. Kohyama y H. Tadokoro, *Macromolecules* **9**, 870 (1976).
99. A.J. Lovinger y H.D. Keith, *Macromolecules* **12**, 919 (1979).
100. A.J. Lovinger, *Polymer* **21**, 1317 (1980).
101. W.A. Prest y D.J. Luca, *J. Appl. Phys.* **46**, 4136 (1975).
102. A.J. Lovinger, *Macromolecules* **15**, 40 (1982).
103. Y. Takahashi, Y. Matsubara y H. Tadokoro, *Macromolecules* **15**, 334 (1982).
104. M. Kobayashi, K. Tashiro y H. Tadokoro, *Macromolecules* **8**, 158 (1975).
105. M.A. Bachmann, W.L. Gordon, J.L. Koenig y J.B. Lando, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6106 (1979).
106. E. Benedetti, A. D'Alessio, C. Bertolutti, P. Vergamini, N. Del Fanti, M. Pianca y G. Moggi, *Polym. Bull.* **22**, 645 (1989).
107. P. Cebe y D.T. Grubb, *Macromolecules*, **17**, 1370 (1984).
108. R.E. Bernstein, D.R. Paul y J.W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 683 (1978).
109. D.C. Wahrmund, R.E. Berstein, J.W. Barlow y D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 677 (1978).
110. E. Roerdink y G. Challa, *Polymer* **21**, 1161 (1980).
111. D.R. Paul, J.W. Barlow, R.E. Berstein y D.C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 1225 (1978).
112. B.S. Morra y R.S. Stein, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **20**, 2243 (1982).
113. G.L. Brode y J.V. Koleske, *J. Macromol. Sci.: Chem.* **6**, 1109 (1972).
114. D.S. Hubbell y S.L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 3035 (1977).
115. R. Bakhshandchfar y H. Marand, *Bull. Am. Phys. Soc.* **36**, 794 (1991).
116. B.S. Morra y R.S. Stein, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **20**, 2261 (1982).
117. R.M. Briber y F. Khoury, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **31**, 2253 (1993).
118. J. Plans, J.W. MacKnight y F.E. Karasz, *Macromolecules* **17**, 1100 (1984).

119. H. Lee, R.E. Salomon y M.M. Labes, *Macromolecules* **11**, 171 (1978).
120. K.Loufakis y B. Wunderlich, *Macromolecules* **20**, 2474 (1987).
121. S. Osaki y Y. Ishida, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **13**, 1071 (1975).
122. D. Naegele, D.Y. Yoon y M.G. Broadhurst, *Macromolecules* **11**, 1297 (1978).
123. A.M. Lichkus, P.C. Painter y M.M. Coleman, *Macromolecules* **21**(8), 2635 (1988)
124. P. Lin, C. Clash, E.M. Pearce y T.K. Kwei, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Edn.*, **26**, 603 (1988)
125. J.-L.G. Pfennig, H. Keskkula y D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 3667 (1986).
126. H. Keskkula y D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 1189 (1986)
127. Y. Nishio, T. Haratani y T. Takahashi, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Edn.*, **28**, 355 (1990)
128. L.A. Utracki, "**Polymer Alloys and Blends**", Hanser Pub., Munich, 1989.
Cap.3.
129. L.A. Utracki y M.R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.* **22**, 96 (1982).
130. L.A. Utracki y B. Schlund, *Polym. Eng. Sci.* **27**, 1512 (1987).
131. D. Acierno, D. Curto, F.P. LaMantia y A. Valenza, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 28 (1986).
132. V.P. Budtov, *Eur. Polym. J.*, **17**, 191, (1981).
133. C.A. Cruz, J.W. Barlow y D.R. Paul, *Macromolecules* **12**(4), 726 (1979).
134. A.M. Lichkus, P.C. Painter y M.M. Coleman, *Macromolecules* **21**(8), 2636 (1988).