

TESIS

00579 4
29

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA ES PRESENTADA POR

ALICIA DEL REAL LOPEZ

Alicia Del Real

DIRIGIDA POR :

DR. ROBERTO ALEXANDER-KATZ

DR. WALTER RAMÍREZ MÁRQUEZ

R. Alexander
W. Ramirez

CON EL NOMBRE DE :

"SINTESIS Y CARACTERIZACION

DE

POLIESTIRENO - POLI(ACRILATO DE METILO)

EN ULTRASONIDO"

DESARROLLADA EN :

ÁREA DE POLÍMEROS, U.A.M.-I.

INSTITUTO DE FÍSICA, U.N.A.M.

FACULTAD DE QUÍMICA, U.N.A.M.

ANTE EL SIGUIENTE JURADO:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PRESIDENTE

1er. VOCAL

SECRETARIO

SUPLENTE

SUPLENTE

DR. LEONARDO RÍOS GUERRERO

DR. ROBERTO ALEXANDER-KATZ

M. en C. AMELIA CRUZ ESCÁRCEGA

DR. OCTAVIO MANERO BRITO

DR. WALTER RAMÍREZ MÁRQUEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página
RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	ii
INTRODUCCION	1
DESARROLLO EXPERIMENTAL	4
EMULSIFICACIÓN DE UN MONÓMERO SOLUBILIZADO EN AGUA POR LA ACCIÓN DE UN BAÑO ULTRASÓNICO	6
PRIMERA ETAPA	
Síntesis de látex semilla de PS	11
Caracterización de látex de PS	11
SEGUNDA ETAPA	
Cálculo de jabón de cobertura	17
Cálculo de velocidad de polimerización de AM	18
LÁTEX CSLA01-CSLA06	19
LÁTEX CSLA07-CSLA10	23
LÁTEX CSLA11-CSLA14	27
LÁTEX CSLA15-CSLA26	28
LÁTEX CSLA30-CSLA53	32

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Preparación de muestras de látex	38
Metodo 1	42
Metodo 2	44
Metodo 3	45
Metodo 4	46
Metodo 5	48
Metodo 6	50
Metodo 7	51
Microscopía de látex de PS puro	54
Resultados esquemáticos de microscopia	60

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Morfología	61
Metodología	63

APENDICE A

"Polimerización en Emulsión"	66
------------------------------	----

APENDICE B

"Termodinámica de la solvatación de partículas de látex"	69
----------------------------------------------------------	----

APENDICE C

"Dispersión de Luz"	73
---------------------	----

BIBLIOGRAFIA

80

RESUMEN

Este trabajo es un estudio exploratorio del efecto que tienen la cantidad de iniciador, el emulsificante y la utilización de una señal ultrasónica sobre la morfología de las partículas de Poliestireno/Poli(acrilato de metilo), obtenidas por un proceso de polimerización en dos etapas. En la primera de éstas se utilizó una formulación libre de emulsificante, polimerizando el poliestireno en un proceso por lote (Batch), a 70°C con agitación de 400 rpm, por 28 h, utilizando persulfato de potasio como iniciador, para obtener un látex con partículas esféricas de 300 nm de diámetro, con una distribución estrecha y bajo contenido de sólidos. Para la segunda etapa, se polimerizó acrilato de metilo sobre el látex obtenido en la primera etapa (látex semilla) en un proceso batch, variando el porcentaje de jabón de cobertura (sulfato de laurilo sódico), la cantidad de iniciador (persulfato de potasio). En esta etapa se utilizó un baño ultrasónico convencional como medio de agitación.

Los látex semillas fueron estudiados por DLD, DLE y MET para conocer el tamaño y distribución de tamaños de las partículas. Los látex de la segunda etapa, fueron analizados por DLD y MET, encontrando que las partículas de éstos tenían estructuras anisotrópicas y que se tenía la formación de nuevas partículas.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Victor Castaño y al Fis. Roberto Hernández por su colaboración y su enseñanza, disposición y sugerencias en el manejo del microscópio, así como sus opiniones acerca de las técnicas de preparación de muestras.

A la Ing. Luz Maria Ruiz por los estudios de calorimetría realizados.

A mis asesores Dr. Roberto Alexander-Katz y al Dr. Walter Ramírez, por su apropiada y valiosa dirección para el desarrollo de este trabajo.

Al Área de Polímeros, del Departamento de Física de la Unidad Iztapalapa de la U.A.M. y al Instituto de Física de la U.N.A.M. por el apoyo brindado al permirtirme usar sus instalaciones y equipos para la realización de los estudios necesarios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo económico brindado.

A mis compañeros y amigos, que estuvieron conmigo a lo largo de todo el trabajo.

A Gerardo y a mis Padres por toda la paciencia y el amor que me ofrecieron estos años.

INTRODUCCION

En los años recientes los procesos de polimerización en emulsión, han despertado un gran interés, especialmente aquellos en los que resultan partículas con cierta estructura controlada (celular, núcleo-cáscara, multicapas, etc.). Existe una basta literatura [1 - 14], en la que se explica detalladamente los procesos y parámetros principales que permiten obtener el tipo de estructuras antes mencionadas. En términos generales, los procesos de polimerización en emulsión que permiten el control de la estructura de las partículas obtenidas se definen como: Polimerización con carga inicial y Polimerización en dos etapas o con semilla¹. Esta definición se identifica en función de la forma de adición de los monómeros.

Denominaremos Polimerización en dos etapas a una secuencia de dos polimerizaciones independientes entre si, es decir cada una de éstas puede tener diferentes condiciones, iniciador, monómero, etc. Al látex obtenido de la primera polimerización (primera etapa) se denomina "látex semilla", éste se utiliza como medio de reacción para la segunda polimerización (segunda etapa) del proceso.

En este trabajo en particular, se hace uso del proceso de polimerización en dos etapas, con el objeto de realizar un estudio exploratorio del efecto de varios parámetros de la polimerización sobre la estructura, así como también el efecto de una señal de ultrasonido sobre el proceso de polimerización (la utilización de ésta, como medio de agitación en su segunda etapa de polimerización), sobre la formación de partículas con una estructura definida, o la posibilidad de generar nuevas estructuras y morfologías (estructura interna y forma exterior).

¹ En el apéndice A se hace una explicación de las diferentes etapas en que consisten estos dos procesos generales, así como los parámetros que influyen sobre cada una de las diferentes estructuras de las partículas obtenidas por estos procesos.

La elección de la señal ultrasónica como medio de agitación, se debió al hecho de ser un medio novedoso, y conveniente para nuestro sistema particular. Ya que como es conocido, en la polimerización en emulsión el monómero utilizado es insoluble o parcialmente soluble en la fase continua, y se encuentra suspendido en gotas (emulsificado) por la acción de un medio mecánico (con aspas giratorias) o por medio de un emulsificante o ambos. Por el contrario, para nuestro caso, el monómero se encuentra completamente solubilizado en la fase continua (agua), por lo que la acción de la señal ultrasónica sobre el medio permitirá la dispersión del monómero en pequeñas gotitas en la fase continua, lográndose un medio emulsificado. Los detalles del proceso de emulsificación con ultrasonido y su verificación por dispersión de luz se discutirán en el siguiente apartado.

Un aspecto importante que hay que tomar en cuenta, cuando se utiliza el proceso de polimerización en dos etapas para la obtención de látex con partículas estructuradas, es el hecho de que, el área superficial total del látex semilla es un parámetro que influye drásticamente sobre la generación de nuevas partículas en la polimerización de la segunda etapa. La generación de nuevas partículas en esta etapa, se contrapone a la creación de partículas con estructura.

El área superficial total esta determinada por el número y tamaño de partículas del látex. El porcentaje de sólidos es una medida indirecta de este parámetro, ya que se puede considerar, en general, que cuando se tiene un látex con porcentajes de sólidos altos (superiores al 10%), se tendrá una área superficial total igual a la requerida para evitar la formación de nuevas partículas (área superficial total de $226 \text{ m}^2/\text{dl}$ (12)).

Cuando la tasa de sólidos de las semillas sobre las que se pretende polimerizar es baja, normalmente hay formación de nuevas partículas, en especial cuando el monómero de la segunda etapa es soluble en la fase continua (agua). Esto ocurre debido a que el área superficial total de las partículas semillas es muy pequeña y por lo tanto no captan eficientemente los radicales libres haciendo que la polimerización ocurra en la fase continua, dando lugar a nuevas partículas de la segunda componente.

Se considera, que una de las contribuciones del presente estudio, es la exploración de la segunda polimerización via agitación ultrasónica de un proceso en dos etapas, de un látex con bajo contenido de sólidos, para la obtención de partículas estructuradas. Así es posible evitar la generación de nuevas partículas, considerando, que el ultrasonido puede dispersar al monómero en pequeñas gotas del mismo orden de magnitud en tamaño que las semillas, y aunque el área superficial de las semillas seguiría siendo pequeña la correspondiente a la segunda componente también sería pequeña, por lo que la formación de nuevas partículas en el régimen de bajas concentraciones de semilla sería indiferente a la tasa de sólidos empleada ya que los únicos sitios de polimerización serían las propias gotas (con muy baja probabilidad de polimerización) y las semillas.

Otro parámetro que puede ser utilizado para evitar la formación de nuevas partículas es la variación de la cantidad de emulsificante, ya que entre menos emulsificante libre, se tendrá una baja estabilidad de estas nuevas partículas. Sin embargo éste es requerido para estabilizar a la partícula con la posible estructura formada, es por esto que se varió la proporción del emulsificante (% de cobertura) en la segunda etapa de la polimerización, considerando que el 100% de cobertura es la cantidad de emulsificante requerido para estabilizar a las partículas finales con morfología "núcleo-cáscara".

Por otro lado, en este trabajo se muestra el estudio realizado a las partículas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, mostrando los problemas en la interpretación de las imágenes que pueden surgir, al utilizar las técnicas de preparación de muestras, generalmente empleadas, en la observación de la morfología de las partículas.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como el desarrollo de este trabajo está encaminado a obtener látex con partículas estructuradas, se utiliza un proceso de polimerización en emulsión en dos etapas, en el cual, las condiciones en que se realiza la segunda polimerización de este proceso (bajo contenido de sólidos y monómero soluble) son adversas a este fin (por un método de polimerización tradicional). Para eliminar algún factor no deseado al realizar la segunda polimerización se utilizó en la primera etapa, una técnica de polimerización libre de emulsificante, que permite obtener un látex con partículas monodispersas en tamaño y libre de emulsificante.

Como se verá más adelante, en esta misma sección, la acción del ultrasonido sobre un monómero que se encuentra totalmente solubilizado en el medio, permite la emulsificación de éste en pequeñas gotas. En base a esto consideraremos las siguientes hipótesis sobre posibles mecanismos, en la segunda etapa, para la obtención de las partículas estructuradas.

Si el monómero utilizado en la segunda etapa, por el efecto del ultrasonido, se encuentra parcialmente soluble en la fase continua y si además las gotas de éste son del mismo orden de magnitud que el de las semillas, entonces existirán dos mecanismos que afectarán la formación de nuevas partículas²: el primero, es por un proceso de nucleación homogénea, y el segundo, por un proceso de nucleación coagulativa.

Por otro lado, si consideramos una solvatación total de la semilla por el monómero, provocada por el abatimiento del potencial de Thompson al utilizar el ultrasonido sobre el medio de reacción (que permite que

² Los mecanismos de nucleación de partículas se describen en el apéndice A

los radios de las partículas y de las gotas sean del mismo orden), se tendrá otro mecanismo, que evitará o disminuirá la nucleación, en el cual, el monómero será exclusivamente polimerizado en la semilla. Dicho mecanismo, mostrado por Gary Poehlein (26), se basa en la solvatación de las partículas de látex semilla³.

Los dos mecanismos de nucleación propuestos para nuestro sistema, tenderán a formar nuevas partículas. Y se llevarán a cabo, uno u otro, dependiendo del emulsificante disponible para estabilizar a las partículas creadas, así como la cantidad de monómero que se encuentre soluble. Si la reacción se realiza a tasas de emulsificantes que estén por debajo de la necesaria para cubrir a las semillas, y si se tiene un mínimo de monómero solubilizado, se provocará un proceso coagulativo, en el que también participan las semillas, creando así partículas con morfologías no isotrópicas y algunas nuevas partículas.

El mecanismo de solvatación, como se señaló, incrementará el flujo de monómero a la partícula semilla provocando que la polimerización ocurra en ésta. En principio éste debería conducir a partículas finales con morfologías isotrópicas, contrarrestando la creación de nuevas partículas, debido a que al utilizar el ultrasonido los radios de las partículas y de las gotas son del mismo orden de magnitud, y de esta forma el gradiente de potencial químico del monómero entre las gotas de éste y las semillas es grande, generando un flujo del monómero hacia las semillas. Por esta razón, la semilla absorbe una mayor cantidad de monómero que en el caso tradicional de agitación con aspas, donde las gotas de monómero son grandes.

Estos dos mecanismos pueden ser regulados en parte por la solubilidad del segundo componente en la fase continua y los campos externos que provoquen la formación de pequeñas gotas del segundo componente. Aun si el monómero estuviera totalmente solubilizado en la fase continua, el campo externo (ultrasonido) induciría la formación de gotas de la segunda componente por diversos mecanismos, ya que las tensiones superficiales del agua y del segundo monómero no son idénticas.

3 En el apéndice B se encuentran las bases de esta teoría.

Con todo esto, no queremos decir que el trabajo aquí desarrollado sea un estudio de la cinética o mecanismos de polimerización, solo es un estudio exploratorio de dicho proceso.

EMULSIFICACIÓN DE UN MONÓMERO SOLUBILIZADO EN AGUA POR LA ACCIÓN DE UN BAÑO ULTRASÓNICO

Para verificar si de alguna manera un baño ultrasónico convencional de laboratorio podía inducir una separación de fases de un solvente soluble en el agua, se realizaron los siguientes experimentos. Se agitó en un baño ultrasónico (modelo B-220 Shelton de 125 watts) por 5 minutos agua ultraclarificada⁴ y posteriormente se observó en dispersión de luz inelástica (Apendice C), que el tiempo de relajación de las fluctuaciones en la constante dieléctrica, (fluctuaciones en densidad) decaían como se muestra en la figura 1. Esto indicaba la presencia de microburbujas de aire solubilizado originalmente en agua que ya sea migraban o bien se resolubilizaban en agua nuevamente.

Al utilizar un solvente parcialmente soluble en el agua como es el acrilato de metilo se observó una diferencia al comportamiento anterior. Se mezcló acrilato de metilo filtrado en agua ultraclarificada en una proporción de 1:99 en volumen, que está por debajo de la concentración máxima soluble en el agua del acrilato que es de 5.2% a 30°C. Se agitó por 5 min. en ultrasonido y posteriormente se observó que el tiempo característico de relajación de las fluctuaciones en la constante dieléctrica (fluctuaciones en concentración) seguía un comportamiento singular ya que no relajaba motónicamente a su valor de equilibrio sino aumentaba como un orden de magnitud para después decaer hacia éste como se muestra en la fig. 2. Esto era indicador de que regiones segregadas de acrilato de metilo de alguna manera coalescían dando origen a gotas grandes que antes de resolubilizarse dispersaban la luz en forma dominante sobre los otros procesos y por lo tanto lo que observábamos era la dinámica de dichas gotas que es lenta comparativamente hablando.

⁴ La clarificación se discutirá en la sección de determinación de D_p por dispersión de luz.

Posteriormente se sonificó la misma muestra por media y una hora y se realizó el mismo experimento de seguir los tiempos característicos de la relajación de las fluctuaciones de la constante dieléctrica⁵.

Como se puede ver en la figura 3 y 4, estos oscilan indicando como un proceso de coalescencia-ruptura, o bien coalescencia-resolubilización hasta que el metil acrilato queda totalmente solubilizado en el medio obteniendo el valor de equilibrio del tiempo característico de relajación de las fluctuaciones en la constante dieléctrica de esta mezcla. Todo este proceso para alcanzar el equilibrio puede tomar del orden de 4000 seg, y por lo tanto consideramos como suficiente evidencia, aunque no una comprobación, de que a pesar de que el monómero de metil acrilato era totalmente soluble en el agua en las proporciones del experimento, el campo ultrasónico es capaz de inducir un proceso de emulsificación del monómero en agua.

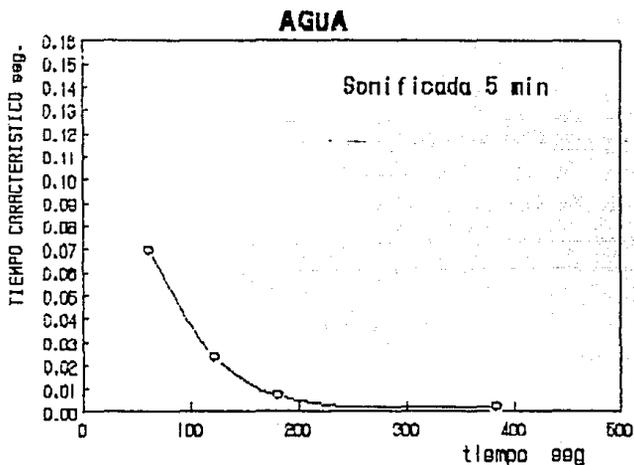


FIGURA 1. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS DE RELAJACION DE LAS FLUCTUACIONES EN LA CONSTANTE DIELECTRICA.

⁵ Las fluctuaciones en la constante dieléctrica, son causadas por los cambios locales, en densidad y en concentración. Para el caso de un líquido puro, la constante dieléctrica solo depende de la densidad.

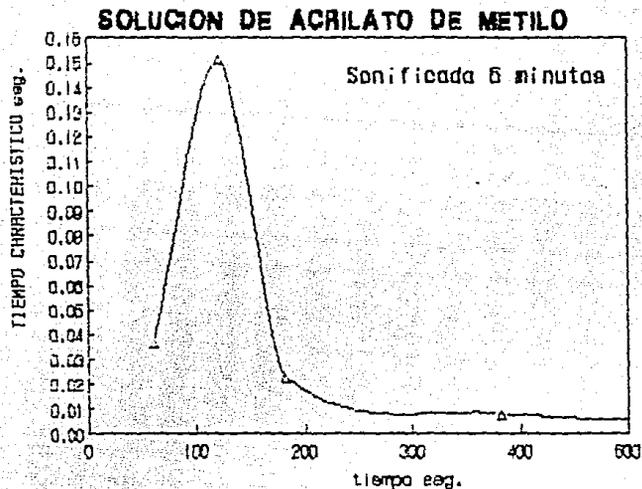


FIGURA 2. TIEMPOS CARACTERISTICOS DE RELAJACION DE LAS FLUCTUACIONES EN LA CONSTANTE DIELECTRICA.

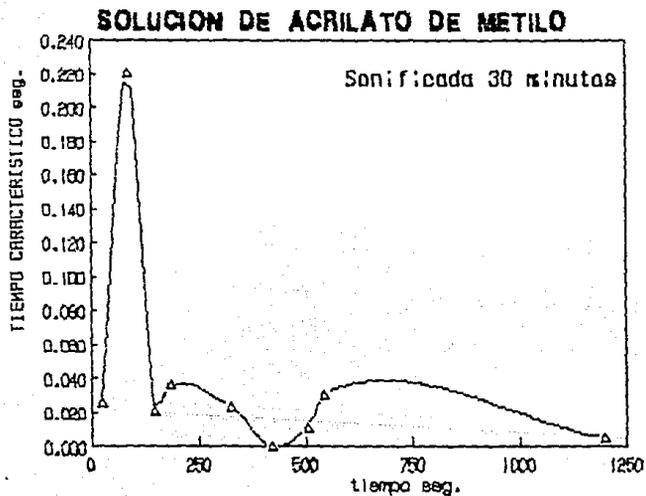


FIGURA 3. TIEMPOS CARACTERISTICOS DE RELAJACION DE LAS FLUCTUACIONES EN LA CONSTANTE DIELECTRICA.

BOLUCION DE ACRILATO DE METILO

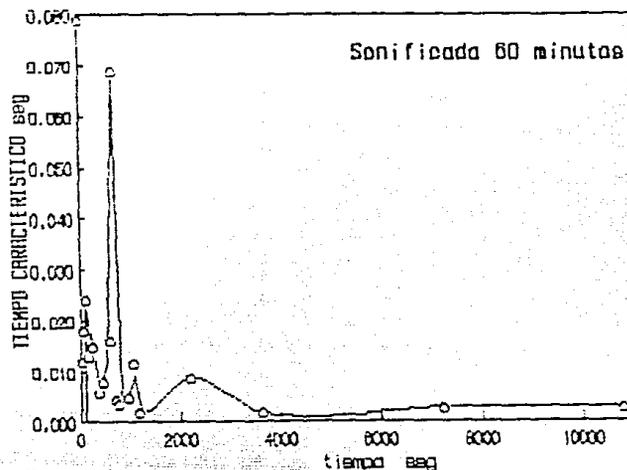


FIGURA 4. TIEMPOS CARACTERISTICOS DE RELAJACION DE LAS FLUCTUACIONES EN LA CONSTANTE DIELECTRICA.

REQUERIMIENTOS DE NUESTRO ESTUDIO

Para realizar nuestro estudio, así como para facilitar la observación de las morfologías formadas necesitamos :

1. Que el monómero a utilizar en la segunda etapa de la polimerización sea muy soluble, para que bajo las condiciones del experimento se encuentre solubilizado en la fase continua.

2. Que los polímeros formados en ambas etapas tengan densidades electrónicas muy diferentes, para facilitar la observación en el microscópio electrónico de las morfologías creadas en la segunda polimerización, sin necesidad de utilizar agentes de contraste y que

tengan índices de refracción bien contrastados para facilitar la caracterización por métodos ópticos y que tengan Tgs diferentes para contar con otro método adicional para diferenciar los dos polímeros.

3. Que el látex obtenido en la primera etapa esté libre de emulsificante y estable, para identificar con mayor precisión el papel del emulsificante en la segunda etapa.

4. Que las partículas obtenidas en la primera etapa sean monodispersas, para facilitar la caracterización del producto así como la detección de nuevas partículas.

En base a estos requerimientos se escogió al estireno para la primera etapa ya que para este monómero se cuenta con una gran cantidad de formulaciones libres de emulsificante para generar partículas monodispersas. Para la segunda etapa se decidió utilizar al acrilato de metilo ya que la diferencia en densidad electrónica del poliácrlato y el poliestireno es grande y la solubilidad del acrilato es alta.

" SINTESIS DE LATEX SEMILLA DE PS "

En esta etapa se siguió una técnica de polimerización libre de emulsificante (Kotera (23)), para la síntesis del látex semilla de poliestireno. La polimerización se llevó a cabo en proceso Batch, a 70 °C, con agitación de 400 rpm durante 28 h, se utilizó estireno destilado a presión reducida, persulfato de potasio grado reactivo y agua MilliQ. burbujeada con Nitrógeno para eliminar el Oxígeno disuelto.

La formulación es la siguiente:

Estireno	20.45 g
Agua	1016.6 g
$K_2S_2O_8$	0.1636 g

CARACTERIZACION DE LOS LATEX SEMILLA

CÁLCULO DE % DE SOLIDOS

Esta determinación se realizó de la manera tradicional, secando cierta cantidad de látex para conocer sus sólidos y los resultados fueron:

Látex	% sólidos	% conversión
A	1.559	78.3
2A	0.827	41.17

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

Las observaciones fueron realizadas en un microscopio Jeol-100CX, utilizando el método convencional de microscopia de transmisión de campo claro, a 100 kv . Las muestras fueron preparadas sobre rejillas que contenían una película delgada de carbón, sobre éstas se colocó una gota de látex diluido, a continuación se les sumergió en nitrógeno líquido por unos segundos y se dejaron secar al aire. Las fotografías obtenidas para los dos látex se muestran a continuación :

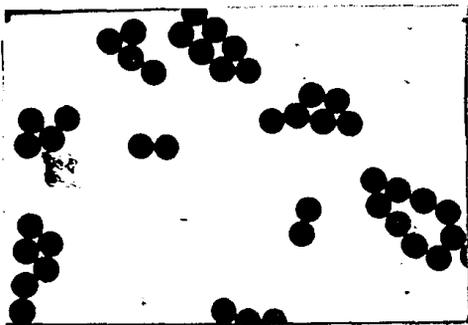


Fig.5
LATEX A

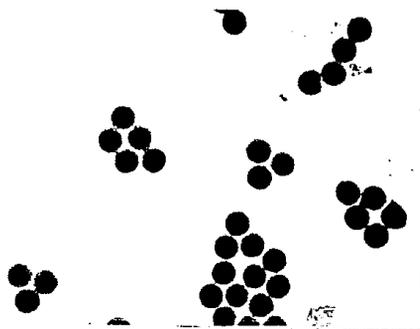


Fig.6
LATEX 2A

Se midieron los diámetros de 30-40 partículas, directamente sobre el negativo con un microscopio viajero, de cada uno de los látex para sacar el diámetro promedio y su desviación estandar. Los resultados son:

Látex	Dp NM	DesS
A	273.5	3.44
2A	263.4	7.95

DETERMINACION DE DIAMETRO DE PARTICULA POR DISPERSION DE LUZ

Para esta determinación se utilizaron las técnicas de dispersión de luz dinámica y estática⁶. Cuando se trabaja con dispersión de luz es necesario tener condiciones libres de polvo, ya que éste por su tamaño dispersa mucho provocando un aumento en el valor del diámetro promedio obtenido. Asimismo se requiere trabajar en un intervalo de concentración inferior a la concentración que presenta efectos de múltiple dispersión y superior a la concentración mínima necesaria para detección. Bajo el criterio de que la turbidez debe ser lineal con la concentración cuando no hay efectos de múltiple dispersión, ésta determina el intervalo de concentración en el cual se debe trabajar.

CLARIFICACION DEL AGUA

Las muestras fueron preparadas en celdas de dispersión lavadas varias veces en ultrasonido con agua Millipore pasada a través de un filtro de 0.10μ para desprender cualquier partícula de polvo adherida a las paredes. Se verificó la ausencia de polvo en el agua de la celda colocando ésta en el haz de un laser. Se agrega una una gota de látex, se tapa y se agita para homogenizar, se tira la mitad del contenido de las celdas y se les agrega nuevamente agua, esto se repite hasta obtener la concentración deseada. Con esta técnica de preparación se reduce la contaminación por polvo que pudieran contener las jeringas o pipetas que usualmente se utilizan para adicionar la muestra a la celda.

DISPERSION DE LUZ DINAMICA

Las medidas fueron realizadas a un ángulo de 90 grados, a 21°C , a una longitud de onda de 6328 \AA para un tiempo total de muestreo de 300 seg.

Látex	Dp NH
A	299.5
2A	287

⁶ La teoría de dispersión de luz se presenta en el apéndice C

DISPERSIÓN DE LUZ ESTÁTICA

Las medidas de intensidad de la luz dispersada se realizaron, primeramente, cada 5 grados desde 90° a 160° para localizar la zona del mínimo. Una vez conocida ésta, se tomaron las medidas cada grado en esta zona (de 100° a 130°). La intensidad medida fué multiplicada por el seno del ángulo de observación para corregir el efecto del volumen dispersor.

Para el cálculo del diámetro de partícula se grafican los logaritmos naturales de la intensidad contra el ángulo. Utilizando la teoría de Mie se puede determinar el radio de la partícula conociendo la posición del mínimo, el índice de refracción de la partícula y del medio (agua) y la longitud de onda en el mismo medio ($\lambda_{ef} = \lambda/n$), en las tablas de Panagonis se localiza el valor de $\alpha = 2\pi r/\lambda_{ef}$.

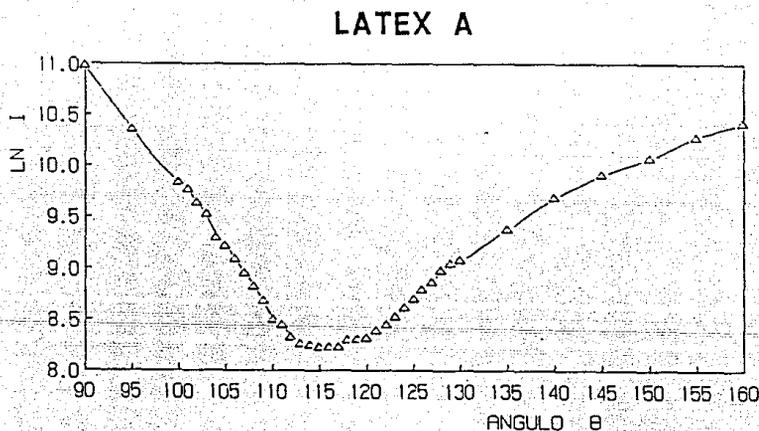


Fig.7 PATRON DE DISPERSION DE LUZ ESTATICA PARA EL LATEX A

LATEX 2A

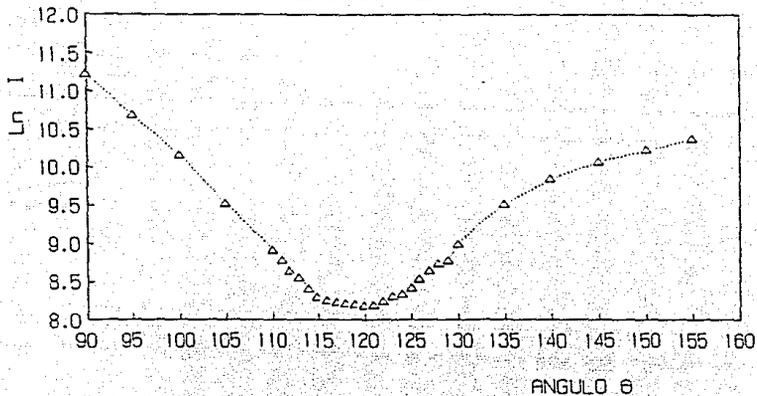


Fig.8 PATRON DE DISPERSION DE LUZ ESTATICA PARA EL LATEX 2A

Como puede observarse en la figura 3 (Látex A) el mínimo aparece en el ángulo 116 que de acuerdo a la teoría mencionada corresponde a una partícula de diámetro de 278 nm. Mientras que para la figura 4 (Látex 2A) el mínimo se localiza en 120 dando un diámetro de 268 nm.

Las diferencias en los radios obtenidos en cada una de las determinaciones, para el caso de látex monodispersos, se debe a que cada una de las técnicas mide diferentes propiedades físicas. La dispersión de luz dinámica mide el coeficiente de difusión de las partículas mientras que la estática corresponde al patrón de interferencia producido por la suma de los campos electromagnéticos provenientes de las moléculas que componen la partícula. En la microscopía electrónica de transmisión se observa la imagen generada por los electrones que atraviesan la muestra.

El diámetro promedio obtenido por microscopía siempre será el mas pequeño y el obtenido por dispersión de luz dinámica el mas grande, quedando siempre el calculado por dispersión de luz estática en medio de estos dos.

Para el caso de látex polidispersos , además de estas diferencias, el tipo de promedio obtenido en cada una de las determinaciones es diferente. En microscopía electrónica, se mide un diámetro promedio en número.

$$\bar{D}_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i}$$

En dispersión el promedio que se realiza es un promedio z, las partículas de mayor volumen influyen mayormente en el promedio final.

$$\bar{D}_w = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2}$$

" POLIMERIZACION DE AM SOBRE EL LATEX SEMILLA "

Los primeros parámetros que se estudiaron, fueron la variación en el % de jabón de cobertura y la velocidad de adición del monómero (v_a). Para esto, se calcularon la cantidad de emulsificante necesario para cubrir a las partículas y la velocidad de polimerización.

Los cálculos de % de cobertura del emulsificante y velocidad de polimerización (v_p) fueron calculados a partir de los datos del látex semilla así como de la cantidad de monómero adicionado para esta etapa, utilizando las siguientes expresiones.

CALCULO DE JABON DE COBERTURA :

El jabón de cobertura es la cantidad de emulsificante que se necesita para recubrir el área superficial total de las partículas finales de látex y se calcula a partir de la superficie de cobertura por molécula de emulsificante. El jabón de cobertura se calcula con la siguiente ecuación [22]:

$$JC = \frac{N_p \pi D_p^2 M_e}{A_s N_a}$$

donde : N_p es el número de partículas en el volumen de látex
 D_p es el diámetro de las partículas del látex
 M_e es el peso molecular del emulsificante
 N_a es el número de Avogadro
 A_s es el área superficial del emulsificante

El área superficial A_s del laurilsulfato de sodio para el poliestireno es de $0.51 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ y para el poli(acrilato de metilo) es de $1.40 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ de emulsificante, su peso molecular es 288.38 g y su concentración micelar crítica es a 2.25 g/l a 25°C .

Para el látex semilla A, con D_p de 299 nm y una concentración de látex de 0.0153 g/ml se tienen un N_p de 1.051×10^{12} partículas por ml. Para un volumen de acrilato de metilo de 0.0084 ml por ml de látex semilla, el volumen de la partícula final esperado es de $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3$, para un diámetro de partícula final de 338 nm . El jabón necesario para cubrir totalmente a todas las partículas finales de un ml de látex es de $1.3 \times 10^{-4} \text{ g}$.

CALCULO DE VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DE AMe :

La velocidad de polimerización se calculó usando la siguiente ecuación [22] :

$$R_p = K_p [M]_p^{0.5} N_p / N_a \dots$$

donde : K_p es la constante de velocidad aparente global por unidad de volumen de fase reaccionante l/mol seg .

$[M]_p$ es la concentración de monómero en el sitio de la polimerización mol/l

N_p número de partículas por unidad de volumen

Como R_p es la velocidad de polimerización por unidad de volumen de emulsión podemos escribir

$$\frac{dM}{dt} = V_E R_p$$

en la cual dM/dt es la velocidad de polimerización en mol/seg

V_E es el volumen de emulsión (11)

Para el cálculo de la velocidad era necesario estimar la cota superior en el valor de saturación de la semilla y por lo tanto se realizaron experimentos de solvatación de la semilla en acrilato de metilo. Para esto se hicieron medidas de diámetro de partícula del látex semilla hinchada con el acrilato de metilo a saturación. El látex se dejó solvatar por espacio de 2h agitado en un vibrador. El diámetro encontrado fué de 439 nm con una distribución estrecha.

El valor de la constante de propagación K_p es la de homopolimerización del acrilato de metilo obtenido experimentalmente (τ_1) $K_p = 335$ l/mol seg.

La velocidad de polimerización calculada es :

$$R_p = 6.842 \times 10^{-6} \text{ mol/l seg}$$

SINTESIS DE LATEX CSLA01-CSLA06

Con el objeto de que todas las polimerizaciones se realizaran con el mismo lote de látex semilla, se escogió trabajar con un volumen de 10 ml de dicho látex para cada una de las pruebas. La reacción se llevó a cabo a 50 °C en un tubo de ensayo de 11 x 1.5 cm; éste fué tapado con un "tapón septum" al cual se le colocó una aguja hipodérmica y un capilar de vidrio por el cual se burbujeó N_2 por unos minutos, para eliminar oxígeno disuelto en el agua. Antes de terminar de burbujear, fué colocado un globo pequeño en la boca del aguja que se permitió inflar, este globo fué colocado para asegurar una atmósfera de nitrógeno, así como ver si existía alguna fuga en el tubo. A continuación se extrajo el capilar y se selló el orificio.

El método de agitación que se escogió fué ultrasonido. El tubo de reacción se colocó en el baño ultrasónico con agua termostatada, y por medio de una jeringa micrométrica, se adicionó la solución del iniciador, y la del emulsificante, previamente preparadas con agua Millipore burbujeada con nitrógeno, y el monómero se adicionó a razón de 10 o 20 μ l/min.

La formulación base para esta etapa es:

Látex A	10 ml
Acrilato de metilo	0.084 g
$K_2S_2O_8$	4×10^{-4} g
Lauril sulfato de potasio	1.3×10^{-3} g

Parámetros estudiados:

Látex	%Cobertura	v_a/v_p
CSLA01	100	1
CSLA02	100	1/2
CSLA03	100	1/4
CSLA04	77	1
CSLA05	53	1
CSLA06	71.5	1

CARACTERIZACION DE LATEX CSLA01 - CSLA06

La caracterización de los látex de la segunda etapa fue realizada de la misma manera que para los látex semilla, con pequeñas modificaciones en la preparación de las muestras para eliminar algún tipo de error cometido. Por ejemplo para la determinación del % de sólidos la muestra de látex fue tomada con una jeringa milimétrica con la cual se atravesó el tapón Septum y se extrajeron alrededor de 0.8 ml de látex de los tubos de reacción, la jeringa se pesó con el látex antes y después de vertir su contenido, esto se hizo para conocer la cantidad exacta del látex utilizado en la determinación.

MICROSCOPIA ELECTRONICA

La muestra se preparó de la misma manera que para el látex semilla. Para su observación, se utilizaron diferentes aperturas del objetivo para mejorar el contraste dentro de la partícula. Las fotografías así obtenidas se muestran en las figuras 9 al 13.

En las figuras 9 y 10 pueden observarse la presencia de núcleos oscuros dentro de las partículas, estos núcleos y las partículas fueron medidos y comparados con el tamaño del látex semilla. Se encontró que el tamaño de estos núcleos no correspondían a los látex semilla y que la partícula no había aumentado de tamaño. Como en estas muestras no hubo ninguna polimerización, ni aumento detectado por dispersión, se concluyó que estos núcleos no eran provocados por la polimerización del monómero de acrilato de metilo y que deberían encontrarse en el látex semilla. Por esta razón se observó nuevamente la muestra de látex semilla más detenidamente y usando diferentes aperturas del objetivo para mejorar el contraste. Esta nueva observación mostró que también las partículas del látex semilla tenían dicho núcleo, por lo que la interpretación de los datos de MET no es única y debe tener metodologías complementarias para obtener datos concluyentes. La presencia de estos núcleos aparentes se discutirá más adelante. —

Los resultados de las determinaciones se resumen en la tabla 1. El D_p y la varianza reportados son los calculados por dispersión de luz dinámica, en microscopía no se detectó ningún aumento en el D_p , dando para cada uno de los látex el mismo valor que el del látex semilla.

TABLA 1 : RESULTADOS DE LOS LATEX CSLA01-CSLA06

Látex	%Conversión	D_p (nm)
		Por DLD
CSLA01	1.24	298
CSLA02	CERO	304
CSLA03	4.98	298
CSLA04	4.94	312
CSLA05	CERO	310
CSLA06	83.02	283

Para estos látex el diámetro de partícula esperado es de 338 nm y el del látex semilla es 299.

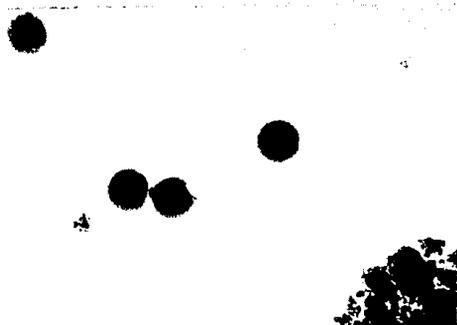


Fig. 9
CSLA01

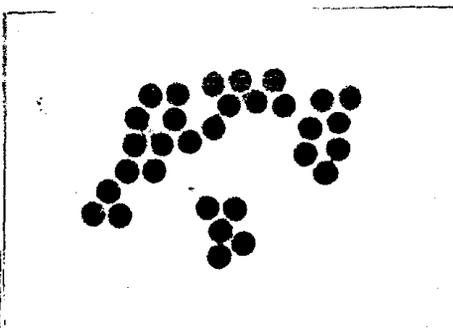


Fig. 10
CSLA02



Fig. 11 CSLA03

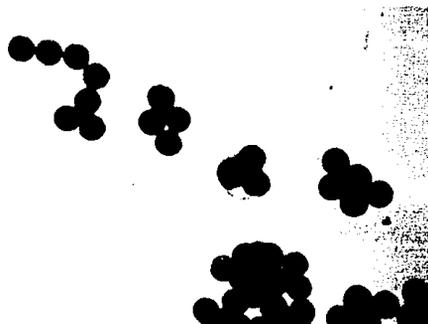


Fig. 12 CSLA04

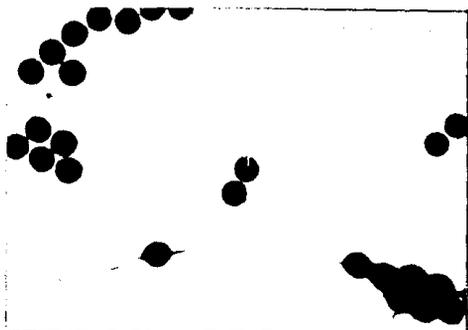


Fig. 13 CSLA06

Los resultados muestran que en la mayoría de los casos se obtuvo muy poca o ninguna polimerización a excepción del CSLA06 en que se tuvo una conversión mayor del 80 % , el diámetro obtenido para este látex es mucho menor al esperado (338nm) e incluso menor al diámetro del látex semilla (299). Esta disminución en diámetro se debe a la formación de nuevas partículas de diámetros mucho más pequeños que los del látex semilla, provocando una disminución en el diámetro promedio. Estas nuevas partículas solo se pueden observar en dos de las fotografías tomadas, porque dichas partículas se degradan rápidamente con el haz.

El ligero aumento en diámetro de partícula que presentan los látex que no tuvieron ninguna conversión puede deberse en parte al error intrínseco que se comete en este tipo de mediciones (2%).

Con respecto a la baja conversión los resultados permiten suponer se debe a una pérdida del monómero en el proceso de adición semicontinuo o a la baja concentración del iniciador, por esta razón se decidió realizar las polimerizaciones subsecuentes por un proceso Batch y para verificar la polimerización del monómero de acrilato de metilo se llevaron a cabo pruebas testigos de algunas formulaciones, en las cuales en lugar de usar látex semilla se utilizó agua, estos látex se denominan como PAMe.

SINTESIS DE LATEX CSLA07-CSLA10 ,PAME7 , PAME9

En esta serie de experimentos se trabajó en Batch, se aumentó la cantidad de monómero (de 0.084 ml a 0.228 ml) y se estudiaron dos cantidades de iniciador. Se realizaron pruebas testigos en las cuales en lugar de usar látex semilla se utilizó agua, estos látex se denominan como PAMe, y a manera de comparar el efecto del tipo de agitación se trabajaron las formulaciones equivalentes con una pastilla magnética. Todas estas formulaciones se trabajaron al 100% de cobertura, para el caso de 0.228 ml de AM la cantidad de LSS es de 1.7×10^{-4} g/ml de látex.

Formulación para la síntesis de CSLA07-CSLA10

Látex A	10 ml	
Acrilato de Metilo	0.228 ml	
LSS	$1.7 \times 10^{-3} \text{ g}$	
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$4 \times 10^{-4} \text{ g}$	$8 \times 10^{-4} \text{ g}$

Los parámetros modificados se muestran en la siguiente tabla. El diámetro esperado para la nueva concentración de monómero es de 389 nm.

Látex	Monómero ml	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ g	Agitación
CSLA07	0.228	4×10^{-4}	US
CSLA08	0.228	8×10^{-4}	US
CSLA09	0.228	4×10^{-4}	HAG
CSLA10	0.228	8×10^{-4}	HAG
PAMe07	0.228	4×10^{-4}	US
PAMe09	0.228	4×10^{-4}	HAG

CARACTERIZACION DE LATEX CSLA07-CSLA10 ,PAMe7 , PAMe9

La caracterización por dispersión de luz y la obtención del % de conversión de esta serie y las subsecuentes fueron realizadas de la misma forma que para la serie anterior.

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Como los resultados obtenidos por dispersión de luz y % de conversión no fueron satisfactorios para los látex denominados como CSLA no se realizaron estudios de microscopía de éstos y solo se intentó

estudiar el látex de poli(metil acrilato). En este estudio se vió la dificultad en la observación del poli(metil acrilato) en el microscopio. Se observó que las partículas de PAMe no mantienen su forma esférica y estas reaccionan al haz de electrones en cuestión de segundos, por lo cual no se pudo fotografiar adecuadamente como se muestra en las figuras 14 y 15.

Para estos látex se utilizó también otra técnica de preparación de muestras, esta consiste en enfriar la suspensión ultrarrápidamente, para poder fotografiar a las partículas en suspensión, en hielo amorfo. Las figura 16⁷ muestran las imágenes así obtenidas.

Los resultados y las condiciones de esta serie de experimentos se dan a continuación.

TABLA 2 : RESULTADOS DE LOS LATEX CSLA07-CSLA10,PAMe07 Y PAMe09

Látex	Monómero ml	$K_2S_2O_8$ g	Agitación	%Conversión	Dp(nm) en DLD
CSLA07	0.228	4×10^{-4}	US	80.70	300
CSLA08	0.228	8×10^{-4}	US	5.52	280
CSLA09	0.228	4×10^{-4}	MAG	CERO	311
CSLA10	0.228	8×10^{-4}	MAG	CERO	305
PAMe07	0.228	4×10^{-4}	US	6.57	92
PAMe09	0.228	4×10^{-4}	MAG	13.15	77

Las modificaciones realizadas en esta serie de polimerizaciones no dieron buenos resultados por lo que se creyó que la cantidad del iniciador no era la apropiada, por este motivo para la siguiente conjunto de experimentos se aumentó la cantidad de iniciador un orden de magnitud.

7 Por cortesía del prof. W.G. Miller del Departamento de Química de la Universidad de Minnesota.

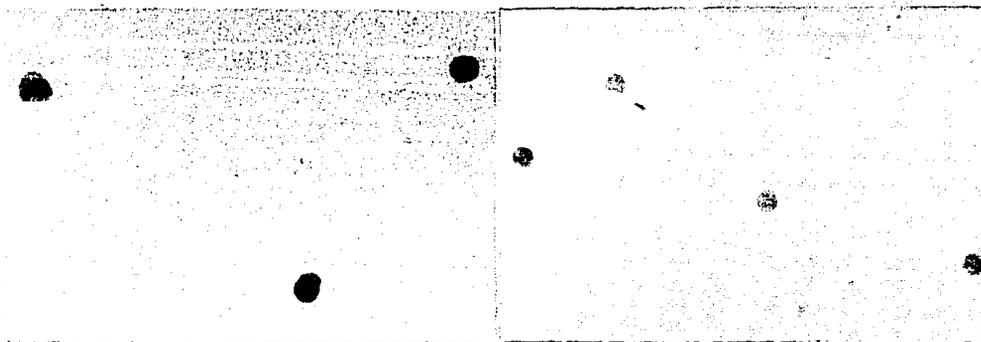


Fig. 14

Fig. 15

PAMe11 TÉCNICA DE PREPARACIÓN TRADICIONAL



Fig. 16 PAMe11 TÉCNICA DE ENFRIADO ULTRARRÁPIDAMENTE

SINTESIS DE LATEX CSLA11 - CSLA14, PAME11, PAME13

Para esta serie de experimentos se trabajó con una mayor cantidad de iniciador, se usaron las dos cantidades de monómero utilizadas anteriormente, para los dos tipos de agitación y al mismo tiempo se hicieron pruebas testigo de PMA para el caso en que se utiliza 0.084 ml de monómero.

Formulación para la síntesis de CSLA11-CSLA14

Látex A	10 ml	
Acrilato de Metilo	0.084 ml	0.228 ml
LSS	$1.3 \times 10^{-3} \text{ g}$	$1.7 \times 10^{-3} \text{ g}$
% cobertura	100%	100%
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$7 \times 10^{-3} \text{ g}$	

CARACTERIZACION DE LATEX CSLA11 - CSLA14, PAME11, PAME13

Como en esta fase la mayoría de los látex obtenidos presentaron algunos flóculos grandes, fué necesario filtrarlos para realizar medidas de dispersión de luz.

El estudio de los látex por microscopía se realizó una vez terminado la obtención de todos los látex y solo se estudiaron aquellos que mostraban los mejores resultados en dispersión.

De la tabla 3 se puede observar que en la mayoría de los casos la conversión aumentó y que el diámetro de partícula permaneció constante con excepción del experimento CSLA13 en el cual se obtuvo un aumento del 55 % con respecto del diámetro esperado.

Los resultados de los látex testigo PAME muestran que cuando se trabaja con ultrasonido se obtiene una mayor conversión y partículas de diámetros mayores.

TABLA 3 : RESULTADOS DE LOS LATEX CSLA11-CSLA14, PAMe11 Y PAMe13

Látex	Monómero ml	$K_2S_2O_8$ g	Agitación	%Conversión	Dp(nm) NM
CSLA11	0.084	7×10^{-3}	US	91.40	300
CSLA12	0.228	7×10^{-3}	US	- SE FLOCULÓ -	
CSLA13	0.084	7×10^{-3}	MAG	85.18	321
CSLA14	0.228	7×10^{-3}	MAG	86.14	309
PAMe11	0.084	7×10^{-3}	US	90.16	89
PAMe13	0.084	7×10^{-3}	MAG	82.68	73

SINTESIS DE LATEX CSLA15 - CSLA26

Analizando todos los resultados anteriores, se ve que en algunos casos donde se utilizó 4×10^{-4} g de iniciador se obtuvieron buenas conversiones, se pensó que tal vez la baja conversión obtenida anteriormente se debía principalmente a la desactivación del iniciador, por una incorrecta eliminación del oxígeno del medio de reacción.

Para verificar si la baja conversión se debía a lo anterior o a la incorrecta concentración del iniciador, en la siguiente serie de experimentos se trabajaron para las dos cantidades de iniciador. Y para evitar la desactivación del iniciador por oxígeno disuelto, se aumento el tiempo de burbujeo con nitrógeno húmedo del látex semilla y del agua requerida para las soluciones de iniciador y emulsificante, para eliminar el oxígeno en el volumen libre del tubo de reacción, se le adicionaron al látex ya burbujeado unas gotas de nitrógeno líquido, se tapó con el tapón Septum el cual contenía una aguja hipodérmica, para poder liberar el nitrógeno. En esta nueva fase se trabajaron las dos cantidades de monómero y se modificó el % de cobertura.

Formulación para la síntesis de CSLA15-CSLA26

Látex A	10 ml					
Acrilato de Metilo	0.084 ml			0.228 ml		
LSS	6.5×10^{-4}	3.25×10^{-4}	0g	8.5×10^{-4}	4.25×10^{-4}	0 g
% cobertura	50%	25%	0%	50%	25%	0%
$K_2S_2O_8$	4×10^{-4} g					
	7×10^{-3} g					

Los resultados de las caracterizaciones realizadas para esta fase del experimento se encuentran en la tabla 4.

TABLA 4 : RESULTADOS DE LOS LATEX CSLA15-CSLA26

Látex	AMe	$K_2S_2O_8$	%Cober	%Conversión	Dp(nm) por DLD
CSLA15	0.084	4×10^{-4}	50	58.53	338
CSLA16	0.084	4×10^{-4}	25	52.55	352
CSLA17	0.084	4×10^{-4}	0	46.69	359
CSLA18	0.084	7×10^{-3}	50	68.86	320
CSLA19	0.084	7×10^{-3}	25	80.45	340
CSLA20	0.084	7×10^{-3}	0	59.77	368
CSLA21	0.228	4×10^{-4}	50	74.78	320
CSLA22	0.228	4×10^{-4}	25	23.85	283
CSLA23	0.228	4×10^{-4}	0	58.72	312
CSLA24	0.228	7×10^{-3}	50	44.04	348
CSLA25	0.228	7×10^{-3}	25	91.29	314
CSLA26	0.228	7×10^{-3}	0	- Se flocculó -	405

En esta fase del experimento se obtuvieron mejores conversiones que en la fase anterior. Los resultados se muestran en forma gráfica en las figuras 17, 18 y 19.

LATEX CSLA15-20

ACRILATO DE METILO 0.084 ml

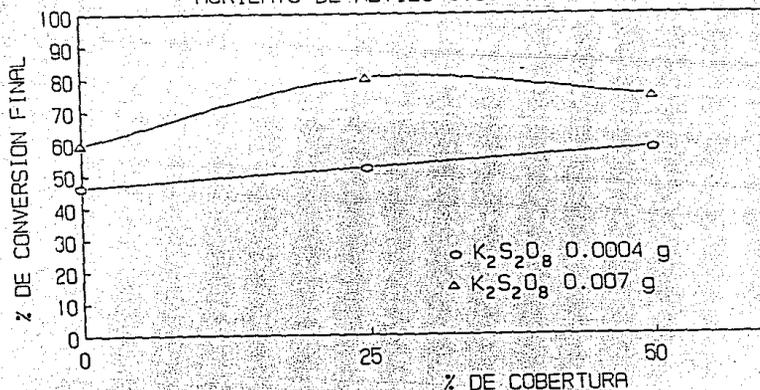


Fig. 17 % de CONVERSION FINAL VS % DE COBERTURA

En la figura 17 se grafica el % de conversión final obtenido al variar el % de jabón de cobertura, cuando se trabaja con 0.084 ml de acrilato de metilo para las dos cantidades de iniciador utilizadas. Esta figura muestra que al aumentar el jabón de cobertura el por ciento de conversión aumenta linealmente, por lo menos en los rangos de jabón utilizado, y que cuando se trabaja a mayor cantidad de iniciador dicha conversión también aumenta.

Para el caso de 0.228 de acrilato de metilo, la variación del % de cobertura del emulsificante con respecto al % de conversión no pudo ser analizado ya que no sigue una tendencia clara.

La figura 18 corresponde a las formulaciones realizadas con 0.084 ml de acrilato de metilo, en esta fig. se observa que la variación del diámetro de partícula con el % de cobertura es una función lineal, que al disminuir la cantidad de emulsificante se obtienen D_p mayores a los esperados, lo cual se debe a la disminución de la estabilidad del látex provocando la formación de aglomerados. Estos aglomerados contribuyen substancialmente en el promedio del D_p haciendo que éste adopte un valor aparente mayor.

LATEX CSLA 15-20

ACRILATO DE METILO 0.084 ml

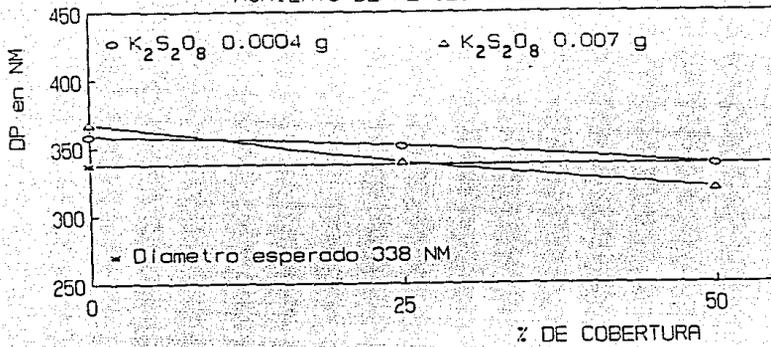


Fig.18 DIAMETRO DE PARTICULA VS % DE COBERTURA

LATEX CSLA 20-26

ACRILATO DE METILO 0.228 ML

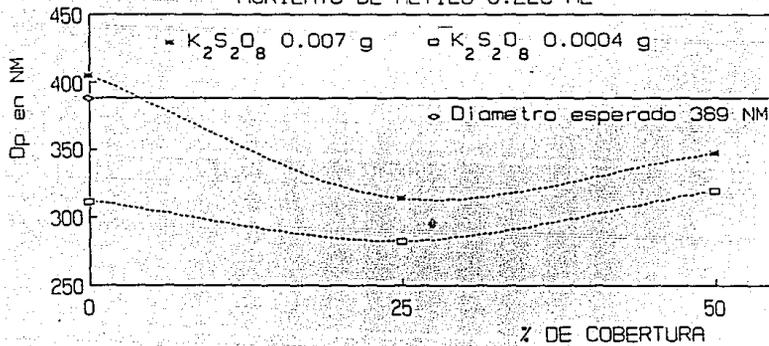


Fig.19 DIAMETRO DE PARTICULA VS % DE COBERTURA

La figura 19 muestra el efecto del jabón de cobertura sobre el diámetro de partícula obtenido cuando se trabaja con 0.227 ml de acrilato de metilo. En ésta puede verse que dicho efecto no es una función lineal como en el caso anterior. Al tener mayor cantidad de

monómero, se tiene un % de sólidos mayor y para el caso de 0 % de cobertura, no existen las condiciones para estabilizarlo formando aglomerados, dando por consiguiente un Dp promedio mayor con respecto al obtenido al 25 % de cobertura. El emulsificante libre en el medio logra la estabilidad de las nuevas partículas formadas, dando así un diámetro de partícula menor. Mientras que para el 50 % de cobertura se puede pensar que el emulsificante tiende a localizarse alrededor de las partículas semillas induciendo de esta manera que ésta aumente de tamaño.

SINTESIS DE LATEX CSLA30 - CSLA53

De acuerdo con todos los resultados obtenidos se decidió trabajar para la siguiente serie de síntesis con la cantidad de monómero menor (0.084 ml) ya que para 0.228 ml se presentan los efectos antes mencionados. Así mismo se pensó aumentar el % de cobertura del jabón a fin de evitar la floculación provocada por la falta de estabilidad. Y seguir trabajando con las dos cantidades de iniciador utilizadas.

Formulación para la síntesis de CSLA30-CSLA53

Látex A	10 ml					
Acrilato de Metilo	0.084 ml					
LSS	1.3×10^{-3}	1.17×10^{-3}	1.04×10^{-3}	9.1×10^{-4}	7.8×10^{-4}	$6.5 \times 10^{-4} \text{ g}$
% cobertura	100%	90%	80%	70%	60%	50%
$K_2S_2O_8$	$4 \times 10^{-4} \text{ g}$					
	$7 \times 10^{-3} \text{ g}$					

Todas las polimerizaciones se hicieron por duplicado, a continuación se da la tabla de resultados con las modificaciones realizadas. El diámetro esperado para toda esta serie es de 338 nm.

TABLA 5 : RESULTADOS DE LOS LATEX CSLA30-CSLA53

Látex	AMe ml	K ₂ S ₂ O ₈ g	%Cober	%Conversión	Dp (nm) por DLD
CSLA30	0.084	4x10 ⁻⁴	100	71.44	327
CSLA31	0.084	4x10 ⁻⁴	100	68.49	337
CSLA32	0.084	4x10 ⁻⁴	90	18.71	340
CSLA33	0.084	4x10 ⁻⁴	90	77.83	332
CSLA34	0.084	4x10 ⁻⁴	80	87.86	331
CSLA35	0.084	4x10 ⁻⁴	80	73.99	335
CSLA36	0.084	4x10 ⁻⁴	70	75.99	350
CSLA37	0.084	4x10 ⁻⁴	70	68.60	343
CSLA38	0.084	4x10 ⁻⁴	60	33.01	367
CSLA39	0.084	4x10 ⁻⁴	60	51.09	350
CSLA40	0.084	4x10 ⁻⁴	50	64.08	316
CSLA41	0.084	4x10 ⁻⁴	50	69.37	355

CSLA42	0.084	7x10 ⁻³	100	96.98	331
CSLA43	0.084	7x10 ⁻³	100	84.84	326
CSLA44	0.084	7x10 ⁻³	90	46.44	345
CSLA45	0.084	7x10 ⁻³	90	98.44	340
CSLA46	0.084	7x10 ⁻³	80	85.46	345
CSLA47	0.084	7x10 ⁻³	80	88.67	344
CSLA48	0.084	7x10 ⁻³	70	91.95	338
CSLA49	0.084	7x10 ⁻³	70	77.66	336
CSLA50	0.084	7x10 ⁻³	60	48.29	354
CSLA51	0.084	7x10 ⁻³	60	76.32	352
CSLA52	0.084	7x10 ⁻³	50	42.14	354
CSLA53	0.084	7x10 ⁻³	50	51.55	352

En las figuras 20 y 21 se grafica el diámetro de partícula obtenido contra el por ciento de cobertura, para cada una de las cantidades de iniciador. La franja muestra el rango de incertidumbre del aparato

calculado a partir del valor esperado de diámetro de partícula, las barras indican los diámetros promedios obtenidos para las dos polimerizaciones realizadas bajo las mismas condiciones.

En estas figuras se observa que a partir del 70 % de cobertura, el diámetro de la partícula obtenido se encuentra en el rango del diámetro esperado, a coberturas menores los diámetros promedios obtenidos son mayores debido a la formación de flóculos. También puede observarse que la reproducibilidad del diámetro de partícula en la síntesis es mejor cuando se trabaja con la cantidad de iniciador de 0.007 g.

LATEX CSLA30-41

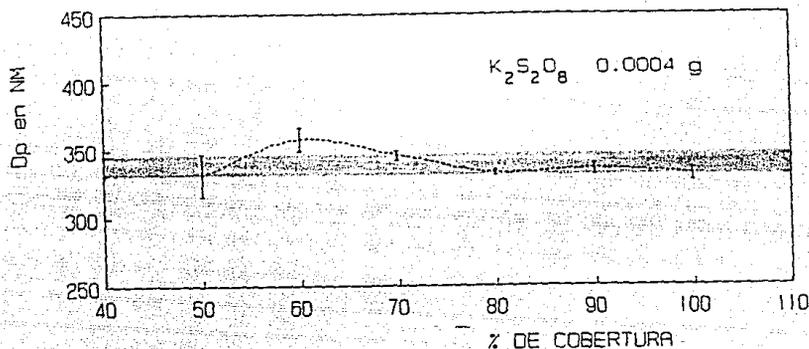


Fig. 20 DIAMETRO DE PARTICULA VS % DE COBERTURA

LATEX CSLA42-53

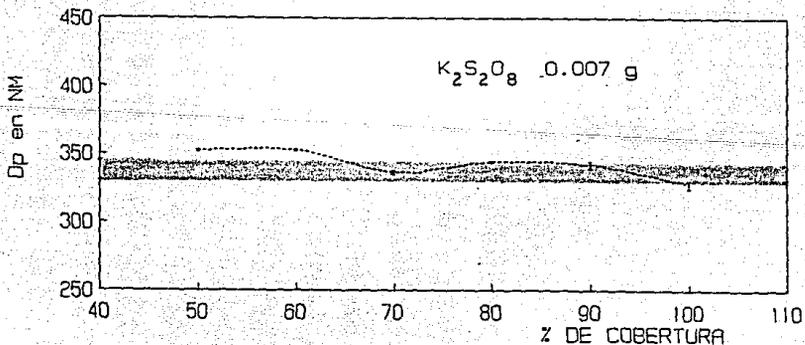


Fig. 21 DIAMETRO DE PARTICULA VS % DE COBERTURA

En las figuras 22 y 23, se grafica el porcentaje de conversión final promedio obtenido en las polimerizaciones realizadas bajo las mismas condiciones, en función del porcentaje de cobertura, para cada una de las cantidades de iniciador.

LATEX CSLA30-CSLA41

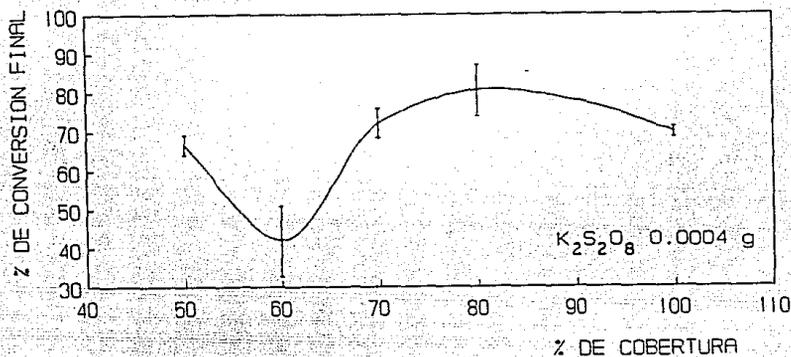


Fig.22 EFECTO DEL % DE COBERTURA SOBRE EL % DE CONVERSION FINAL

LATEX CSLA42-CSLA53

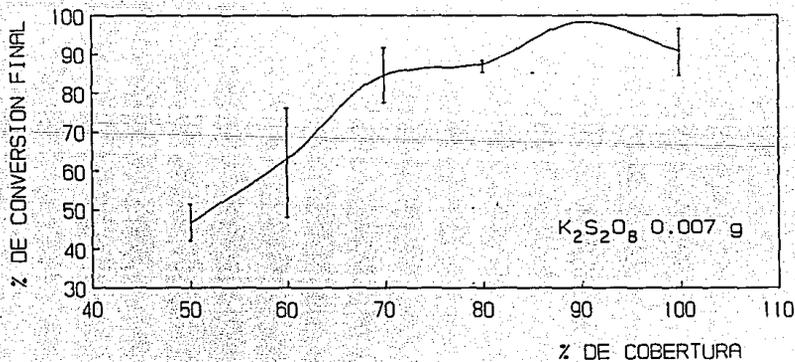


Fig.23 EFECTO DEL % DE COBERTURA SOBRE EL % DE CONVERSION FINAL

La figura 24 muestra el % de conversión final contra % de cobertura obtenidos en los últimos dos experimentos para cada una de las cantidades de iniciador utilizadas. De ésta se observa que, aunque con algunas diferencias, la tendencia general de ambas es la misma, encontrándose desplazadas una relativa a la otra.

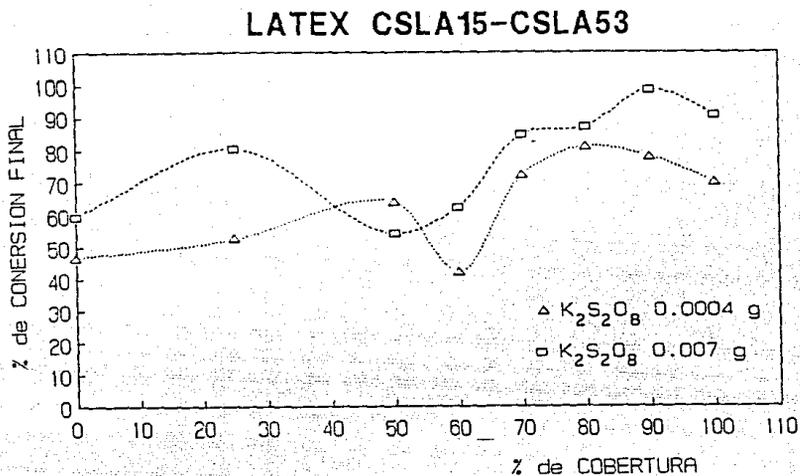


Fig.24 EFECTO DEL % DE COBERTURA SOBRE EL % DE CONVERSION FINAL

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Todas las observaciones de las partículas fueron realizadas en un Microscopio Electrónico Analítico Jeol-100CX del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México utilizando la técnica convencional de microscopía electrónica de transmisión (MET), que consiste en iluminar una área relativamente grande (10 micras) con un haz fijo y por medio de un sistema electro-óptico se amplifica la imagen generada por los electrones transmitidos. La mayoría de las observaciones fueron realizadas a un voltaje de aceleración de electrones de 100 Kev. Este microscopio cuenta con una entrada de goniómetro EM-SEG la cual nos permite inclinar la muestra con respecto al haz electrónico en un rango de $\pm 60^\circ$; el goniómetro cuenta con un mecanismo que sube o baja la muestra de acuerdo a la inclinación, asegurando que el campo de visión permanezca estacionario.

La calidad de los resultados obtenidos por microscopía dependen de una buena alineación del microscopio, de la preparación apropiada de la muestra para su observación y de las características propias de ésta.

Para el estudio de la estructura interna es importante incrementar el contraste del microscopio mediante un ajuste de las aperturas del objetivo. Curiosamente cuando así procedimos se encontraron resultados que no se esperaban obtener, como son, una estructura aparente núcleo-cáscara en las partículas de látex de poliestireno puro. Estas solo se observaron al trabajar con las aperturas del objetivo y con muestras preparadas sobre rejillas que contienen exclusivamente películas de carbón. El estudio de estas zonas se tratará al final de este capítulo.

PREPARACION DE MUESTRAS DE LATEX

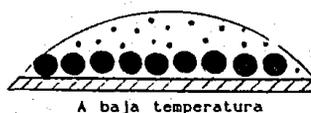
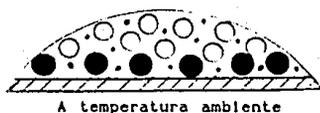
Las muestras a examinar por microscopía electrónica de transmisión deberán ser montadas sobre películas muy delgadas, estas películas son de materiales de una alta transparencia a los electrones y no deben tener un grueso mayor de 200 Å. Los materiales generalmente usados para la preparación de éstas son polímeros amorfos, sin estructura como el polivinilformol (Formvar), y la nitrocelulosa (Colodión). Estas películas se montan sobre rejillas especiales y posteriormente se recubren con carbón [35]

Por la dificultad en la observación de la estructura interna de nuestras partículas, se vió la necesidad de trabajar con películas más delgadas que las tradicionalmente usadas, es por esto que se utilizó una técnica para preparar películas exclusivamente de carbón, ésta consiste en evaporar una capa delgada de carbón sobre una lámina de mica natural. Sobre una malla que se encuentra en una caja Petri que contiene agua, se colocan las rejillas, una por una, de manera que cubran una cierta área de ésta, procurando que no se encimen. La mica que contiene la película de carbón se introduce cuidadosamente en agua a un ángulo de 20° con la superficie del agua haciendo que la película adherida se desprenda y suspenda en la superficie del agua. Posteriormente se levanta la malla procurando que las rejillas no se muevan y coincidan con la película suspendida, hasta sacarla totalmente del agua. La malla se coloca sobre un papel absorbente para eliminar el agua.

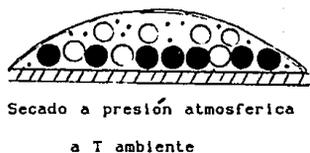
La manera de preparar las muestras de látex para ser observadas al microscopio depende de las características del polímero o polímeros que contienen el látex a estudiar, como son la diferencia en densidad electrónica, su temperatura de transición vítrea y la sensibilidad de éstos al haz de electrones.

El método generalmente utilizado en la preparación de las muestras de látex, consiste en depositar una gota de látex diluido sobre una

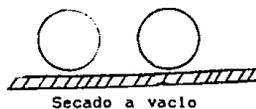
rejilla y evaporar el agua que contiene; en este punto, es importante mencionar que la manera de secar el látex influye en el acomodo y forma de las partículas observadas. Una gota de látex sobre una rejilla temperatura ambiente contiene cierta cantidad de partículas adheridas y no adheridas a la superficie de la rejilla, y al disminuir la temperatura el número de partículas no adheridas disminuye (33).



Durante el secado a temperatura ambiente las partículas no adheridas se agregan o se enciman, cuando la muestra se seca a vacío a baja temperatura, esto no sucede.



Cuando se tienen partículas muy suaves con polímeros de baja Tg, las fuerzas de tensión superficial durante el secado a presión atmosférica, provoca que las partículas se colapsen o incluso se destruyan. Mientras que en un secado en frío, abajo de la Tg del polímero, la estructura tridimensional se mantiene. Para partículas de alta Tg, como las de PS, este efecto es despreciable.



Cuando las densidades electrónicas de los polímeros dentro de la partícula sean muy parecidas es necesario la utilización de agentes de contraste para distinguir un polímero de otro, los agentes generalmente utilizados son el ácido fosfotúngstico, el tetróxido de osmio o rutenio entre otros, que proporcionan a la muestra átomos de metales pesados aumentando la densidad electrónica y mejorando de esta manera el contraste.

En el caso de partículas muy sencibles al haz se utilizan otro tipo de técnicas como son las de replica o sombreado. Sin embargo, estas no son recomendables cuando se quiere estudiar la estructura interna, ya que como su nombre lo dice se saca una replica del exterior evaporando un metal sobre la muestra y despues se estudia la replica metálica que solamente tiene la información del exterior de la partícula. Algo equivalente ocurre en el caso de la técnica de sombreado. Para aumentar la resistencia al haz pueden utilizarse tambien los agentes de tinción antes mencionados.

El uso de los agentes de tinción debe realizarse con cautela, ya que puede falsear los resultados como se muestra en las figuras 25 y 26. En éstas se presentan las imágenes obtenidas por MET de un látex de poliestireno, una para el látex puro y la otra para este mismo látex teñido con ácido fosfotúngstico, aquí puede apreciarse claramente el efecto negativo del agente de tinción sobre las imágenes. En la fig. 26 que corresponde a la imagen obtenida con APT se observa que las partículas están rodeadas de una capa oscura, dando la impresión de tener una cáscara. De esta manera mostramos que el agente de tinción puede provocar una interpretación equivocada de la estructura de las partículas.

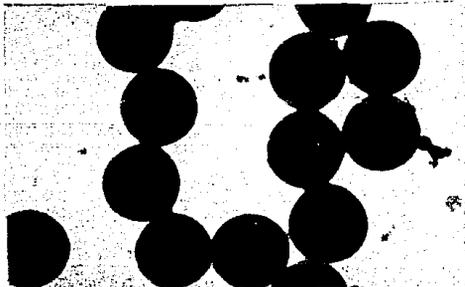


Fig. 25 Látex PS200

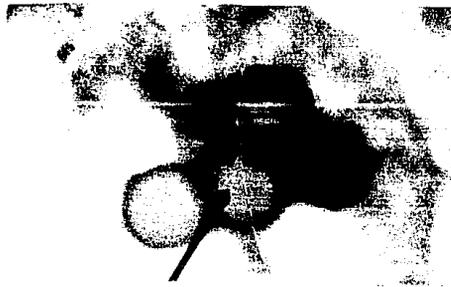


Fig. 26 Látex PS200 con APT

Sin embargo, en estudios realizados anteriormente con látex estructurados tipo frambuesa, con referencia AS-55/45-200-1 sintetizado por el Dr. Walter Ramirez [22], se ve el beneficio obtenido al utilizar dichos agentes como lo muestran las figuras 27 y 28, en donde se comparan una muestra preparada sin y con APT respectivamente.



Fig. 27

Látex AS-55/45-200-1

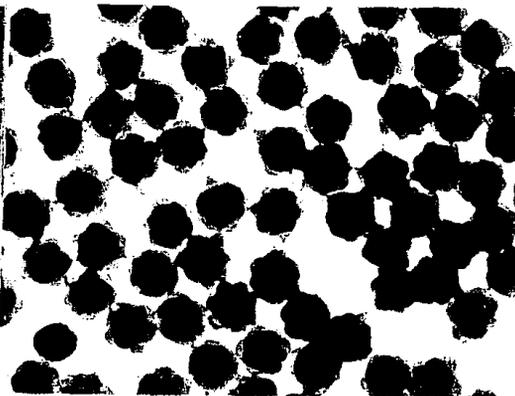


Fig. 28

Látex AS-55/45-200-1 con APT

De los dos resultados anteriores, se recomienda usar el agente de tinción solo cuando las imágenes obtenidas sin él, muestren el tipo de estructura de que se trate, para asegurar que lo obtenido no es un efecto del agente de tinción.

La técnica de preparación reportada en el capítulo anterior solo pudo ser utilizada para las muestras de látex de poliestireno. Cuando se intentó utilizarla en los látex estructurados, las imágenes obtenidas mostraban grandes aglomeraciones y no se lograba distinguir a las partículas. Se intentó secar a presión atmosférica manteniendo la muestra a la temperatura mas baja posible para la evaporación del agua, así como secarla a vacío, pero los resultados obtenidos fueron los mismos, por este motivo se vió la necesidad de utilizar un portamuestras de enfriamiento, para mantener las partículas siempre a baja temperatura. A pesar de ésto, hubo una gran dificultad en obtener buenos resultados, por lo que el método de preparación de la muestra para su

observación se fué modificando a lo largo de toda la investigación y a continuación se describen los diferentes métodos y sus resultados.

Método 1. A una rejilla previamente colocada en el portamuestras de enfriamiento, se le agrega una gota de látex diluido, se enfria ligeramente la punta del portamuestras con vapores de nitrógeno líquido, se absorbe el exceso de agua con un papel filtro y se congela la muestra colocando nitrógeno líquido en el portamuestras, se introduce éste al microscopio y se deja evaporar el agua de la muestra dentro del microscopio. Los látex utilizados para este método fueron CSLA31 y CSLA46. A continuación se muestran las imágenes obtenidas para el látex CSLA31.

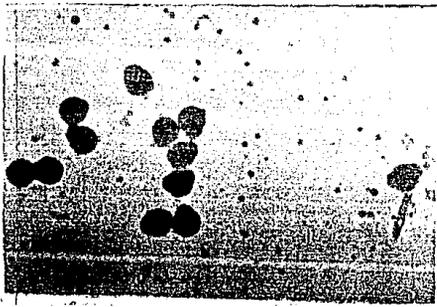


Fig.29 CSLA31

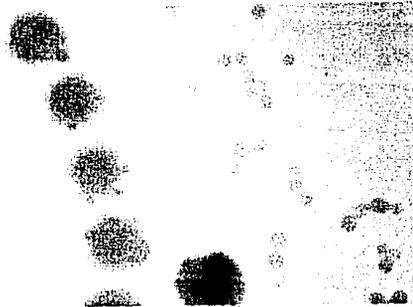


Fig.30 CSLA31

Comparando estas figuras con las obtenidas para el látex semilla se encontró la presencia de una gran cantidad de partículas de menor tamaño que las del látex semilla y partículas de mayor tamaño que presentan protuberancias.

Es importante mencionar que durante la observación realizada al microscopio, las partículas pequeñas iban reaccionando con el haz de electrones, modificando así su imagen. Así lo muestran las siguientes figuras tomadas a diferente tiempo de observación para el látex CSLA31. En éstas se puede ver que al transcurrir el tiempo las partículas pequeñas van desapareciendo.

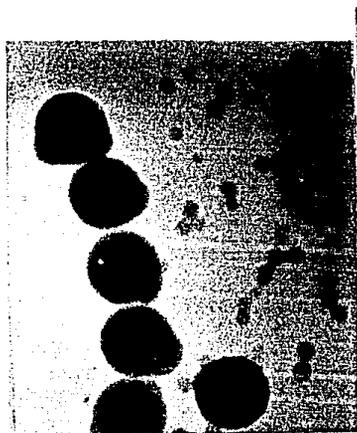


Fig. 31 CSLA31
al inicio

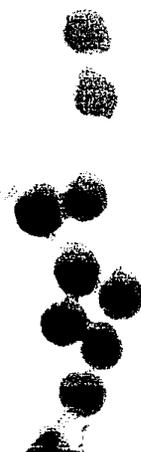


Fig. 32 CSLA31
1/2 hr. despues

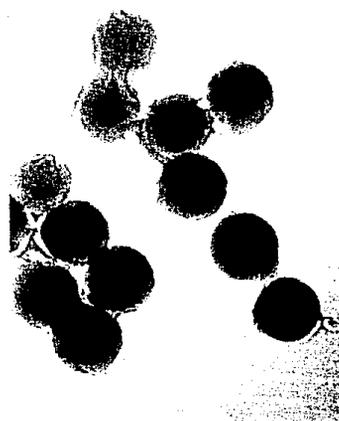


Fig. 33 CSLA31
1 hr. despues

Para el látex CSLA46 las imágenes obtenidas se muestran a continuación en las figuras 34 y 35.

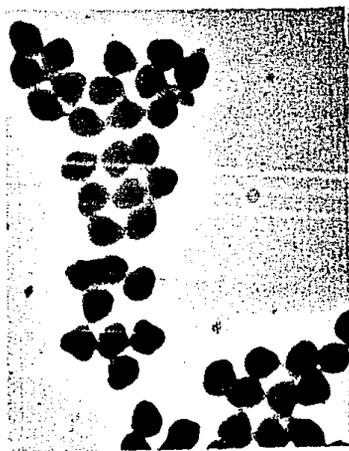


Fig. 34 CSLA46

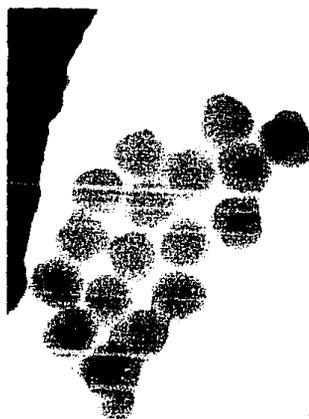


Fig. 35 CSLA46

En las figuras correspondientes al CSLA46 la presencia de pequeñas partículas es mínima, y la anisotropía en las partículas grandes es mayor. Esto nos hace suponer que al sintetizar el látex CSLA31 hubo una gran generación de nuevas partículas y poca polimerización alrededor de las partículas semilla. Mientras que en el caso del CSLA46 la formación de nuevas partículas fué limitada por la polimerización del acrilato alrededor de la semilla dando como resultado protuberancias de mayor dimensión.

Un inconveniente de este método de preparación es el tamaño de la gota de látex, ya que si ésta es muy grande no logra evaporarse suficientemente en el microscopio formandose un hielo que obstruye el paso del haz. Por esta dificultad en la evaporación se pensó elevar la temperatura de enfriamiento del portamuestras a temperaturas más cercanas a 0°C, para mejorar la evaporación.

Método 2. Se coloca una gota de látex, por medio de una micropipeta, a una rejilla ya colocada en el portamuestras, éste se enfría con metanol a -30°C y se introduce al microscopio. El látex utilizado para este método fue el CSLA48 y se trabajó con un voltaje de aceleración de 60 Kev. En este método se observa que las partículas tienden a formar una película dependiendo de la temperatura a la que se encuentre el portamuestras; al disminuir esta temperatura, la tendencia a formar película disminuye.



Fig. 36 CSLA48

T = -30 °C



Fig. 37 CSLA48

T = -60 °C

Método 3. En una rejilla previamente colocada en el portarrejillas de enfriamiento se pone una gota de látex, y se deja evaporara a temperatura y presión ambiente, hasta que casi se haya evaporado el agua. Para facilitar la observación del proceso de evaporación, se colocó otra gota de igual tamaño sobre un portaobjetos y se dejó evaporar bajo las mismas condiciones. Para evitar la condensación de la humedad ambiental sobre nuestro portamuestras de enfriamiento, se congeló con nitrógeno líquido solamente la punta de éste, donde se encuentra nuestra muestra, y se introdujo al microscopio. Y a partir de que el vacío llegó a 7×10^{-4} torr. se hizo fluir el nitrógeno líquido dentro del portarrejillas.

El látex utilizado para este método fue CSLA48, los resultados fueron similares a los encontrados para el método 1 y en algunas zonas de la rejilla se encontró la tendencia a formar películas como se ve en la fig. 40, esto último puede deberse a que en algunas zonas de la rejilla se alcanzó a secar el látex antes de enfriarlo totalmente, provocando así la formación de películas. En la figura 38 se pueden apreciar una gran cantidad de puntitos oscuros, éstos son formados al enfocar la película de carbón, que en este caso correspondió al mismo enfoque que las partículas de látex. Éstos no son partículas de látex como pudiera pensarse.



Fig. 38 CSLA48



Fig. 39 CSLA48



Fig. 40 CSLA48

En este método las imágenes obtenidas son similares a las obtenidas por el método anterior, no se observó ninguna mejoría con respecto a la deformación de las particulas, por lo que el siguiente paso es la verificación de esta estructura con agente de tinción.

Método 4. En este método se tienen dos casos uno en el que se trabaja con portamuestras de enfriamiento y otro con uno tradicional. En ambos casos la manera de preparar la muestra fué la misma, a un volumen de látex diluido se le agregó una solución de ácido fosfotúngstico al 2 %, se dejó reposar por 8 días.

a) Para el caso del portamuestras tradicional, una gota de esta suspensión se colocó sobre una rejilla y se metió al refrigerador por espacio de 20 minutos, antes de que se evaporara totalmente el agua de gota, se colocó la rejilla en el portamuestras, se congeló la punta de éste y se introdujo rápidamente al microscopio. Las figuras 41 y 42 corresponden al látex CSLA46 preparadas por este método.

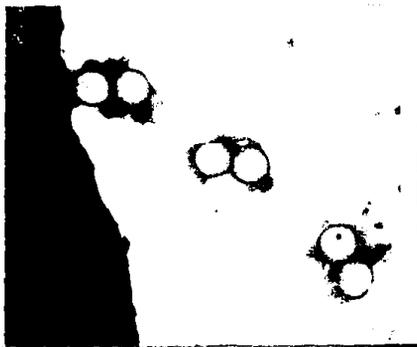


Fig.41 CSLA46 con APT método 4a



Fig.42 CSLA46 con APT método 4a

También se trabajó por este método el látex CSLA31 modificando solo el tiempo de permanencia de la rejilla en el refrigerador, ésta se dejó ahí hasta evaporar totalmente el agua. Los resultados bajo esta modificación no fueron muy buenos como se ve en la fig.43.



Fig.43 CSLA31 con APT método 4a.

b) Para el caso en que se utilizó por muestras de enfriamiento, una gota de la mezcla del látex y APT se colocó sobre una rejilla ya colocada en el portamuestras, se enfrió superficialmente la punta del portamuestras, se introdujo al microscopio y se le agregó el nitrógeno líquido. El látex que se utilizó para este caso fué el CSLA48.



Fig.44 CSLA48 con APT método 4b

Las imágenes obtenidas por este método no son ni remotamente similares a las obtenidas en los métodos anteriores, en este método las partículas se ven claramente esféricas rodeadas por un material no uniforme de diferente densidad electrónica mientras que en los anteriores se observan protuberancias en las partículas. Como se ve en las figuras 41, 42 y 44 es difícil distinguir las nuevas partículas de PAM de las impurezas causadas por el APT

Método 5. Se colocó una gota de látex entre ambas partes de la rejilla doble, se cerró y se introdujo en nitrógeno líquido para congelar el látex, inmediatamente después se puso en el portamuestras de enfriamiento, y éste a su vez se colocó en el microscopio antes de enfriarlo. En este método se trabajó con diferentes voltajes de aceleración.

a) Voltaje de aceleración de 100 Kev, látex CSLA11 y CSLA33.

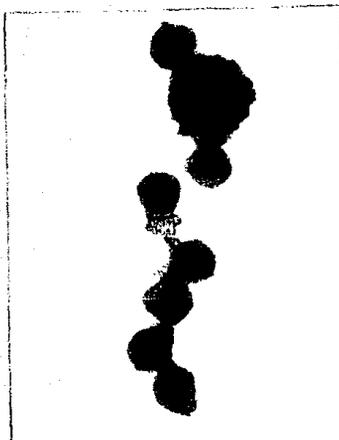


Fig. 45



Fig. 46

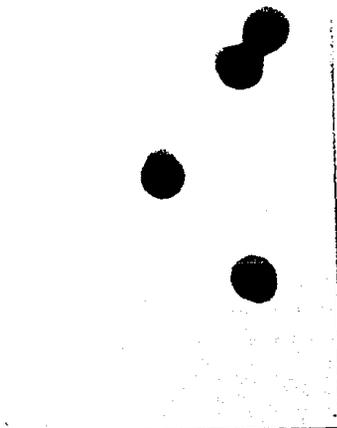


Fig. 47

CSLA11 muestra preparada por el método 5a



Fig. 48



Fig. 49

CSLA33 muestra preparada por el método 5a

b) Voltaje de aceleración de 80 Kev, látex CSLA25.

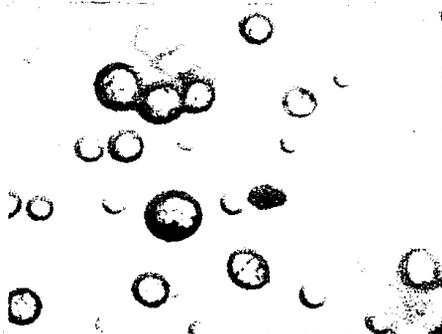


Fig.50

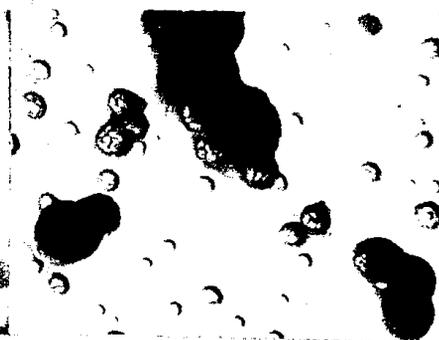


Fig.51

CSLA25 muestra preparada por el método 5b

c) Voltaje de aceleración de 60 Kev. látex CSLA45

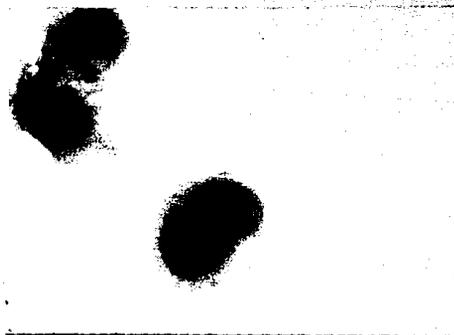


Fig.52

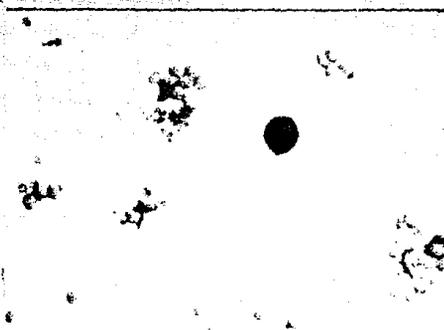


Fig.53

CSLA45 muestra preparada por el método 5c

Para el caso b, cuando se trabajó con el CSLA25 los resultados obtenidos fueron completamente diferentes a los encontrados anterior y posteriormente. Al inicio de la observación las partículas son homogéneas, pero en cuestión de segundos se presentan movimientos en el interior de la partícula, de esta manera las imágenes de las partículas

se van modificando rápidamente mostrando zonas de diferente densidad. Las fotografías así obtenidas se muestran en las figuras 50 y 51. Las primeras imágenes no pudieron ser fotografiadas por la rapidez con que variaron. La fig.50 corresponde a una observación anterior a la fig.51.

Para los otros látex utilizados en este método la mayoría de las partículas siguen presentando las deformaciones antes mencionadas. El látex CSLA11 presenta además partículas de mayor tamaño, que dan la apariencia de estar hinchadas (fig.46). En la figura 49 que corresponde al látex CSLA33 se puede ver una cáscara no muy definida. Y en la fig. 53 para el CSLA45 las nuevas partículas se distinguen fácilmente, sin embargo la estructura de las partículas grandes no es muy clara.

Método 6. En este método las observaciones fueron realizadas con un portamuestras convencional, se utilizó el goniómetro de giro, con el fin de observar a las partículas desde otro ángulo de observación, se trabajó a un voltaje de aceleración de 100 Kev. Aquí se utilizaron nuevamente rejillas dobles. A éstas se les colocó una gota de látex y se cerraron, posteriormente se pusieron en vapores de nitrógeno líquido hasta secar completamente el látex.

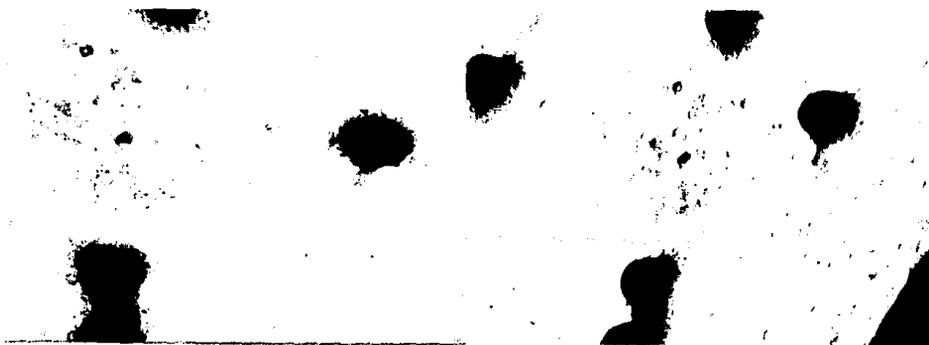


Fig.54 ang.obs.0°

Fig.55 ang.obs.+60°

CSLA45 muestra preparada por el método 6
imágenes obtenidas a diferentes ángulos de observación

De acuerdo con las imágenes obtenidas en este método, se ve la gran utilidad del goniómetro para el estudio de látex estructurados. Como podemos observar, cuando se trabaja a un ángulo de observación de cero grados las imágenes muestran una estructura cercana a la de un núcleo con una cáscara, sin embargo el grosor de dicha capa no corresponde a la cantidad de MA utilizado. Cuando esta misma muestra se gira para poder ser observada desde otro ángulo, los resultados son completamente diferentes y nos muestran, de esta manera, una estructura de "huevo estrellado".

Método 7 . En este método se trabajó con las mismas condiciones del método anterior salvo que se utilizó un agente de tinción. A un volumen de látex diluido, se le agrega el mismo volumen de una solución filtrada de APT al 2%, se deja por espacio de dos horas y se prosigue a preparar la rejilla de la misma manera que en el método 6. El látex utilizado aquí fué el CSLA45, para este látex se obtuvieron varias imágenes, diferentes unas de otras. A continuación se muestran éstas a diferentes ángulos de observación.

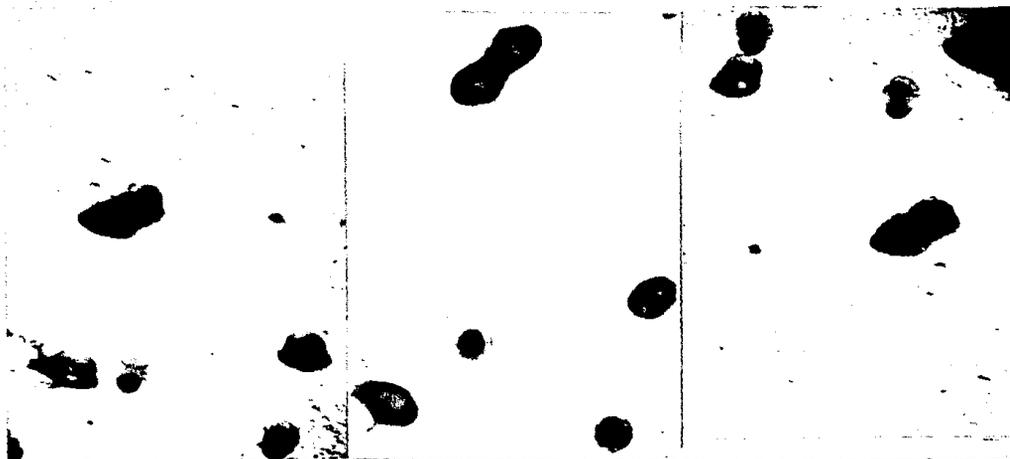


Fig.56 ang.obs.-60°

Fig.57 ang.obs. 0°

Fig.58 ang obs +60°

CSLA45 con APT muestra preparada por el método 7

Imágenes obtenidas a diferentes ángulos de observación

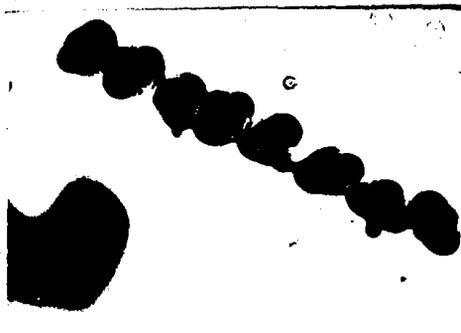


Fig. 59
CSLA45 con APT
ang. obs.



Fig. 60
CSLA45 con APT
ang. obs. +60°



Fig. 61
CSLA45 con APT
ang. obs. 0°



Fig. 62
CSLA45 con APT
ang. obs. 0°



Fig. 63
CSLA45 con APT
ang. obs. -50°

Como se vió la gran utilidad del goniómetro se realizaron una serie de fotografías de una muestra preparada con anterioridad por el método 4, esta es el CSLA48 con APT.



Fig.64 ang.obs. 0°



Fig.65 ang.obs. -60°

CSLA48 con APT muestra preparada por el método 4
Imágenes obtenidas a diferentes ángulos de observación.

Comparando las figuras 64 con la 44 obtenida anteriormente se vé que estas imágenes no son iguales, aún cuando corresponden a la misma rejilla y al mismo ángulo de observación. Esto se debe al tiempo transcurrido desde la primera observación a esta última, durante el cual el agente de tinción se ha difundido a las partículas.

Si comparando estas figuras (64 y 65) con la figura 38 obtenida para el mismo látex sin agente de tinción, uno observa que en esta colección de imágenes no se distinguen las protuberancias mostradas en la figura 38. Esto es, uno observa en la figura 65, una estructura aparente de "Huevo estrellado", aunque uno no sabe realmente si la fase externa corresponde al PMA o bien al APT que enmascara toda estructura real. En pocas ocasiones encontramos que el uso de agente de tinción resaltaba las estructuras, en la mayoría de los casos la enmascara dando lugar a estructuras aparentes.

MICROSCOPIA DE LÁTEX DE POLIESTIRENO PURO

Durante el estudio de la morfología de las partículas de los primeros látex obtenidos en la segunda etapa del proceso de polimerización (CSLA01 - CSLA06), se encontró que dentro de las partículas se encontraban zonas más oscuras que daban la apariencia de ser núcleos de las partículas. Sin embargo, a pesar de que en la segunda etapa de la polimerización no había conversión alguna se seguía observando una estructura aparente tipo núcleo-cáscara, en donde el núcleo no correspondía al tamaño de la partícula semilla. En vista de esto, se prosiguió analizar nuevamente los látex semillas variando las aperturas del objetivo, encontrándose dichas zonas también en estas partículas.

Se realizaron una serie de observaciones de las partículas del látex semilla A, a diferentes ángulos y voltajes de aceleración (60, 80 y 100 Kev) para conocer el origen de estas zonas.

Las imágenes obtenidas para los voltajes de aceleración de 60 y 80 Kev se muestran en las 66 al 71 y 72 al 76 respectivamente. Para estas condiciones en los ángulos de cero grados de observación no es posible distinguir dichas zonas. Sin embargo estas pueden ser distinguidas al realizar la observación a otros ángulos como se muestra en las fig. 69 y 70. Al bajar el voltaje de aceleración los electrones tienen menor energía para atravesar tanto a las partículas como a la película soporte. Cuando se trabaja a ángulos de giro grandes, el haz de electrones no tiene ya que atravesar a la película soporte, permitiendo que la imagen formada sea más contrastada.

En las figuras 78 al 85 se muestran las imágenes obtenidas para el voltaje de aceleración de 100 Kev. Este voltaje por tener mayor energía

nos permite observar con mucho mayor claridad las zonas antes mencionadas, a cualquier ángulo de observación.

En todas las imágenes obtenidas a 100 Kev así como en las fig. 74 y 75 de 80Kev, se puede ver claramente que estas zonas oscuras no se encuentran en el centro de las partículas, como se esperaría para una estructura "núcleo-cáscara". Tampoco en la parte superior de la partícula, que pudiera indicar una posible degradación de éstas por el haz de electrones, ya que al rotarlas se mueven en sentido opuesto. Y al mismo tiempo, no es un efecto óptico, debido a la diferencia de las trayectorias de los electrones en la partícula, ya que este siempre daría un halo centrado.

El origen de estas zonas no es un claro, ya que pudieran deberse a impurezas atrapadas entre las partículas y la película soporte. Sin embargo estas zonas han sido observadas en látex perfectamente dializados. También podríamos suponer que se deben al solo contacto de las partículas con la película soporte, pero de ser así las zonas deberían ser siempre de un mismo tamaño y localizarse siempre en el lugar donde hace contacto, cosa que no ocurre.

Con los resultados obtenidos a los diferentes voltajes y ángulos de observación utilizados, vemos lo indispensable que es la utilización del goniómetro de giro en el estudio de la morfología de las partículas. Así como el trabajar con el mayor voltaje de aceleración, la utilización de películas soportes lo más delgadas posibles y el uso de las diferentes aperturas del objetivo.

VOLTAJE DE ACELERACION DE 60 Kev.



Fig. 66 ang.obs. 0°

Fig. 67 ang.obs. 0°

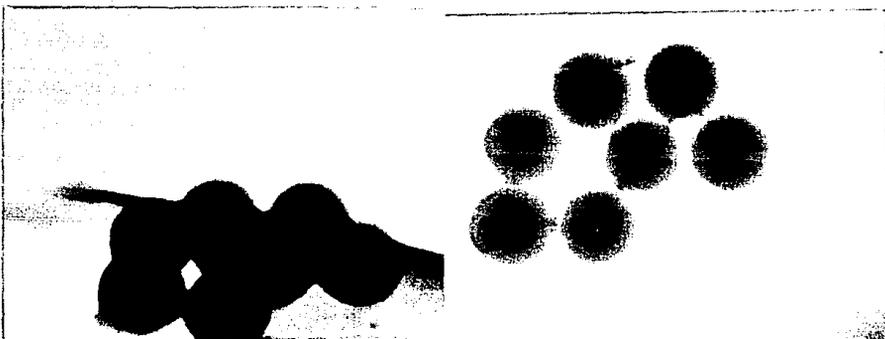


Fig. 68 ang.obs. 0°

Fig. 69 ang.obs. -60°

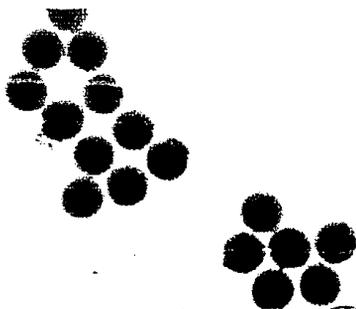


Fig. 70 ang.obs. $+60^{\circ}$

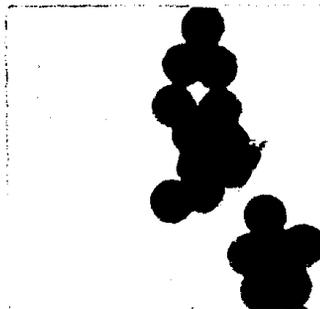
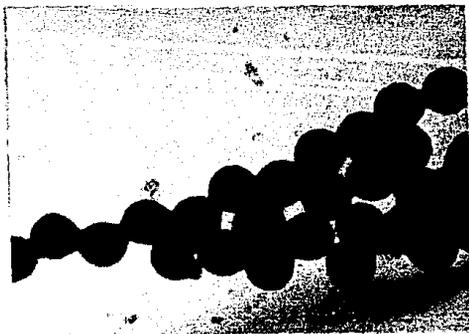
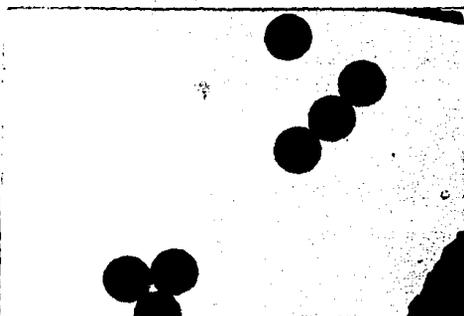
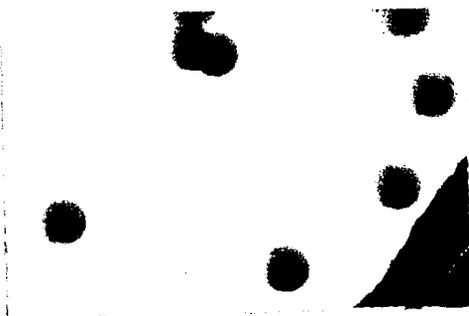
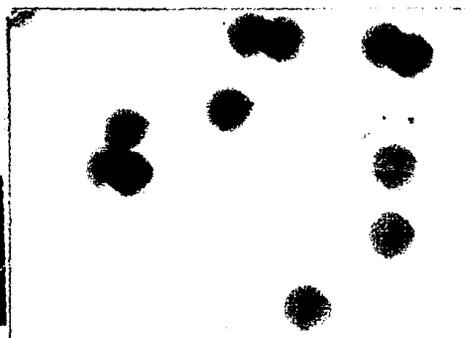


Fig. 71 ang.obs. -60°

VOLTAJE DE ACELERACION DE 80 Kev.

Fig.72 ang.obs. 0° Fig.73 ang.obs. 0° Fig.74 ang.obs. -34° Fig.75 ang.obs. $+60^{\circ}$ Fig.76 ang.obs. $+60^{\circ}$

LATEX A

VOLTAJE DE ACELERACION DE 100 Kev.

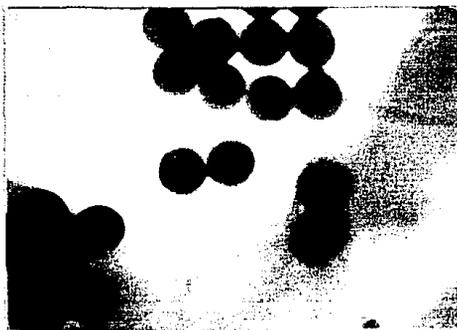


Fig.77 ang.obs. 0°

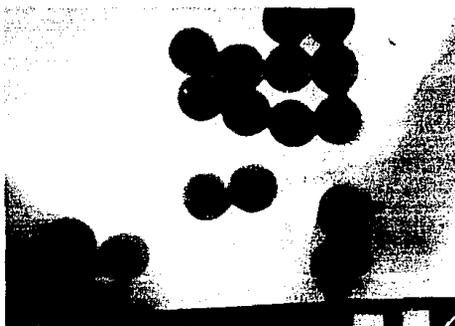


Fig.78 ang.obs. $+15^{\circ}$

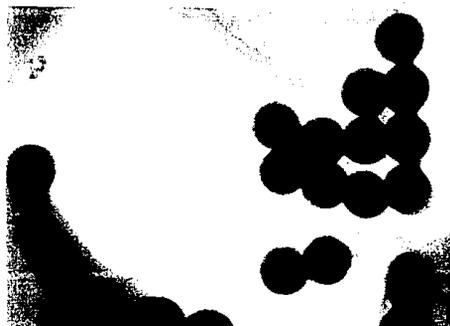


Fig.79 ang.obs. $+30^{\circ}$



Fig.80 ang.obs. $+45^{\circ}$



Fig.81 ang.obs. $+60^{\circ}$

LATEX A

VOLTAJE DE ACELERACION DE 100 Kev.

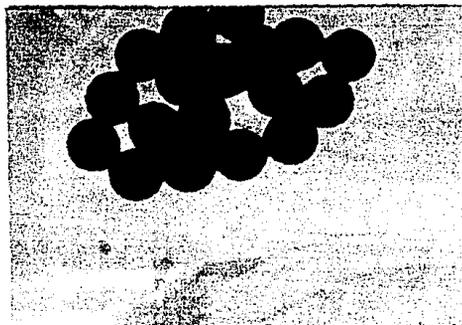


Fig.82 ang.obs. 0°

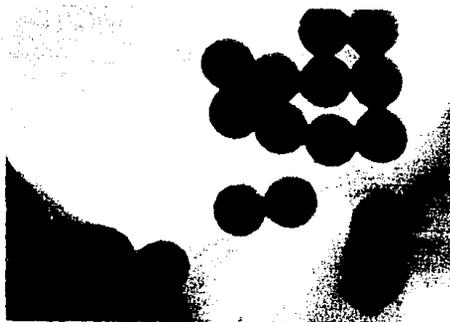


Fig.83 ang.obs. -15°

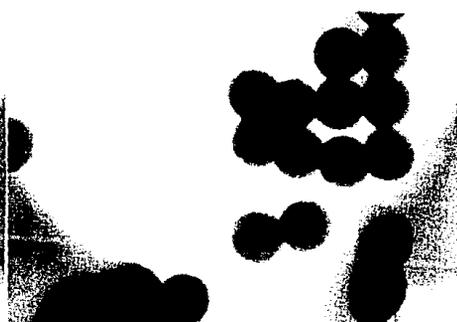


Fig.84 ang.obs. -30°



Fig.85 ang.obs. -45°



Fig.86 ang.obs. -60°

TABLA 6 RESULTADOS ESQUEMATICOS

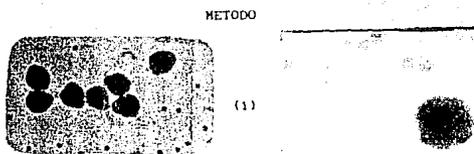
Látex I %Cober

Imagen al microscopio
partículas semillas nuevas partículas

Con APT

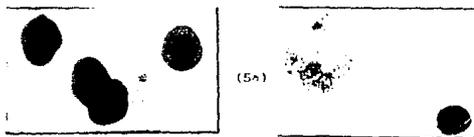
obser

CSLA31 4×10^{-4} 100



Se observa que la muestra presenta protuberancia gran cantidad de nuevas partículas. Cuando se utilizó el APT a todas las nuevas

CSLA33 4×10^{-4} 90



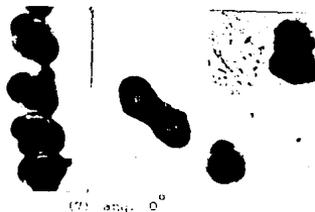
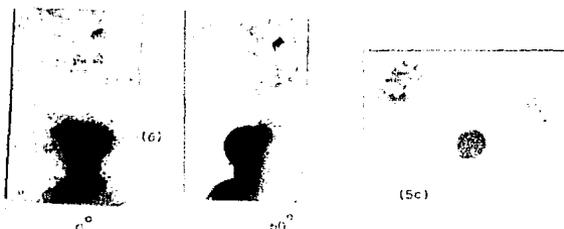
En todas las imágenes se logra distinguir manchas que reaccionaron con APT o bien aglomerados de partículas semillas presentes

CSLA11 7×10^{-3} 100



Las partículas semillas se observan en menor grado que las nuevas. Se observan algunas

CSLA45 7×10^{-3} 90



Para el caso de las partículas de gran tamaño representativas. En el método de APT se ven pequeñas y algunas protuberancias. Cuando se trabaja con APT se observan tres tipos de manchas, sin embargo no se puede observar por el APT.

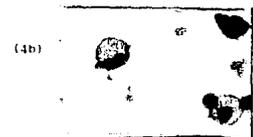
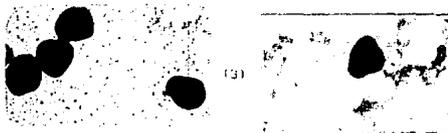
ángulo de observación

CSLA46 7×10^{-3} 80



En las imágenes sin APT las partículas se ven como manchas. En las imágenes con APT se ven protuberancias que se distinguen cuando se trabaja con APT. Suponemos que

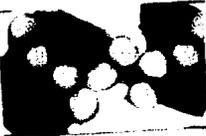
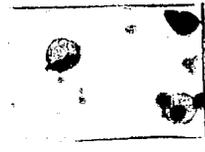
CSLA48 7×10^{-3} 70



En este caso, al trabajar con APT se ven protuberancias. En las imágenes sin APT se observan manchas que se distinguen cuando se trabaja con APT. Sin embargo no se observan manchas que pertenecen a

Nota: los puntitos que se observan en la figura del CSLA48 sin APT, no son nuevas partículas, sino que pertenecen a

TABLA 6 RESULTADOS ESQUEMATICOS

Microscopio	Con APT	observaciones	% de conv.	Dp NM
nuevas particulas	(4b) 	Se observa que la partícula semilla presenta protuberancias y así como una gran cantidad de nuevas partículas. Cuando se utilizó el APT, éste oculta a todas las nuevas partículas.	68.49	327
		En todas las imágenes obtenidas, se logra distinguir manchas que pudieran deberse a pequeñas partículas de PAM, que reaccionaron con el haz de electrones, o bien aglomerados de éstas. Las partículas semillas presentan protuberancias.	77.83	332
		Las partículas semillas presentan protuberancias en menor grado que para los casos anteriores. Se observan algunas nuevas partículas.	91.40	300
		Para el caso del método 5c se observan nuevas partículas de gran tamaño, sin embargo estas no son representativas de la muestra. En el método 6 las nuevas partículas son muy pequeñas y algunas rodean a las partículas semilla. Cuando trabajamos con APT (método 7) se logra observar tres tipos de partículas semillas. Sin embargo no se puede decir si éstas son causadas por el APT.	98.44	340
(5c)	(7)  	En las imágenes sin APT, las nuevas partículas se ven claramente y las semillas presentan protuberancias, éstas no se distinguen cuando se utiliza APT, en éstas solo se observan manchas alrededor de las partículas. Suponemos que estas corresponden al PAM.	85.56	345
	(4a) 	En este caso, al igual que en el anterior, las partículas semillas, sin APT, presentan protuberancias. Mientras que al utilizar APT estas no se observan. Las nuevas partículas no se distinguen claramente como en el caso del CSLA32. Sin embargo con APT se logran observar manchas que pudieran ser partículas de PAM.	91.95	338
	(4b) 	son nuevas partículas, sino que pertenecen a la película de carbon.		

DISCUSION Y CONCLUSIONES

MORFOLOGÍA :

El jabón de cobertura fué calculado con base en una estructura núcleo-cáscara, y por lo tanto, en las muestras donde se presentan nuevas partículas éste debe ser insuficiente, ya que el área superficial en presencia de éstas es mucho mayor, aun en el caso del 100% de cobertura. Se diseñó de esta manera para disminuir la probabilidad de formación de nuevas partículas y que via un proceso coaglativo se asociaran a las partículas semillas de poliestireno. Como resultado de ésto en prácticamente todos los sistemas estudiados se encontraron partículas aglomeradas alrededor de las partículas semillas, salvo que algunos presentaban un mayor número de estas que otros. El disminuir el jabón de cobertura solo tuvo un efecto parcial al esperado, ya que en todos los casos se observa una nueva población de éstas.

Como era de esperarse, al favorecer un proceso coaglativo las morfologías encontradas fueron principalmente no isotrópicas, con una o mas protuberancias o bien una estructura que hemos denominado de "huevo estrellado", que hasta donde conocemos no hemos visto reportada en la literatura. Como se ve en el caso del CSLA45 todas estas morfologías pueden aparecer en una misma muestra. Es importante recalcar que la estructura tipo "huevo estrellado" solo puede ser distinguida a un ángulo de observación diferente a 0°.

Algo interesante que quisieramos hacer notar es el hecho de que en algunos casos las nuevas partículas se presentan bien definidas con un tamaño del orden de 1/4 del diámetro de la semilla, como en el caso del

CSLA31, mientras que en otros se presentan predominantemente en forma de cúmulos de partículas muy pequeñas.

Al incrementar el iniciador 17.5 veces, uno hubiera esperado la generación de un gran número de pequeñas partículas de PAM por haber un exceso de iniciador y porque el monómero se encontraba totalmente solubilizado en el agua. Sin embargo tanto en algunas muestras con bajo iniciador (CSLA33) como en otras con alta concentración (CSLA45) se observan dichos cúmulos de pequeñas partículas. Por lo mismo el iniciador no tuvo el efecto esperado en el diámetro de las nuevas partículas.

La estrategia de castigar al sistema con respecto al emulsificante y poner un exceso de iniciador para provocar una avalancha de pequeñas partículas de PAM sobre la semilla de PS solo funcionó parcialmente. En el CSLA45 observamos que en la estructura de "huevo estrellado" vemos un buen número de éstas alrededor de la partícula, sin embargo el exceso de iniciador y la falta de emulsificante promueven otra familia de partículas de PAM de mayor tamaño al estilo de la polimerización libre de emulsificante (posiblemente también producto de un proceso coagulativo).

Por la naturaleza de los sistemas estudiados y los procedimientos seguidos no se observó en ningún caso morfologías isotrópicas asociadas al segundo mecanismo descrito en la introducción. Un experimento, que no realizamos, que quizás hubiese puesto de manifiesto este mecanismo, es el dejar solvatar en ultrasonido las semillas de PS en acrilato de metilo sin iniciador con un 100% de jabón de cobertura. Al dispersarse el MA en pequeñas gotas incrementamos el flujo de éste a las semillas, ya que el potencial de Thompson en vez de ser un factor limitante de la solvatación sería, para el caso de gotas de menor radio que las partículas, un agente promotor de la solvatación y asegurando un hinchamiento máximo. Posteriormente, una vez hinchadas, se iniciaría la polimerización al agregar el iniciador. Esto podría ser interesante para un estudio futuro que se haga de este sistema.

METODOLOGÍA :

Al realizar las primeras observaciones de las partículas estructuradas, se pensó que las partículas estaban siendo deformadas por la manera en que se preparaban para su observación, es por esto que las modificaciones que se realizaron, eran encaminadas a mejorar la resolución de la morfología. Las siguientes modificaciones no mostraron ninguna mejoría, por lo que se pensó que estas deformaciones se debían a una degradación del polímero por efecto del ultrasonido. Sin embargo esta idea fué descartada al medir por calorimetría las Tgs de algunos látex, no encontrándose en ninguno de los termogramas Tgs bajas que pudieran indicar alguna degradación. Por ejemplo las Tgs obtenidas para el CSLA48 son 12° y 100°C y para el CSLA53 12.7° y 99.7°C que corresponden al PAM y PS respectivamente.

Asimismo se verificó si el haz de electrones era un factor de degradación, para ésto se irradió una muestra patrón durante 1 hr. y se encontró que en vez de degradarlo lo reticulaba, ya que el producto no pudo ser solubilizado en tolueno mientras que la muestra original si era. Aunque lo anterior indica que el PAM no sufre degradación, éste si reacciona con el haz, como se muestra en las figuras 31, 32 y 33 en las cuales puede observarse como las partículas de PAM, al cabo de un media hora de estar en contacto con éste, van desapareciendo. Sin embargo aunque aparentemente el PAM no sufre degradación al cabo de 1 hr. no podemos asegurar si durante los primeros minutos de la observación ésto no ocurra, ya que para que pueda haber reticulación es necesario que se formen radicales libres.

Cuando se utilizó el metodo 2 de preparación de la muestra en lugar de mejorar la resolución de la morfología, propició la formación de película de polímero. Este efecto no se esperaba encontrar, ya que se trabajó a una temperatura por debajo de las Tgs (-30° y -60° C). Ésto

podiera ser explicado con dos hipótesis; una de éstas es que efectivamente durante los primeros minutos de la observación existe una degradación del PAM, generando cadenas bajo peso molecular, con Tgs por debajo de las temperaturas de observación, induciendo así la formación de película. La otra hipótesis supone un calentamiento superficial de los polímeros al incidir el haz de electrones sobre las partículas.

La formación de estas películas se logró evitar al utilizar rejillas dobles, como lo muestran las imágenes obtenidas en los métodos 5 y 6. Estos métodos, aun cuando se trabajaron a temperatura ambiente, no mostraron ni siquiera una tendencia a formarlas. Esto hace suponer que el carbón soportado en la rejilla protege a las partículas de PAM ya sea de la degradación o del calentamiento superficial.

La utilización del agente de tinción debe ser utilizado con cautela, ya que como se muestra en este trabajo, pudiera llevarnos a conclusiones falsas. Por ejemplo, si nosotros solo consideráramos las imágenes del PS con APT (Fig.26), podríamos suponer que se trata de una estructura "núcleo-cáscara" y no el efecto del APT al rodear a las partículas.

La utilización del agente de tinción no solo puede generar este tipo de error, sino también encubrir a las partículas (fig. 43) o bien disminuir su nitidez, como se puede observar al comparar las imágenes de las nuevas partículas obtenidas para el CSLA31, CSLA45 y CSLA46 con y sin APT, las cuales cuando no se utiliza APT se observan claramente, mientras que con APT estas solo se observan como manchas.

Con todo esto no queremos decir que el uso de agentes de tinción traiga siempre efectos dañinos, por el contrario, en algunos casos es necesario para obtener imágenes bien contrastadas. Sin embargo recomendamos la utilización de éste cuando se cuente con imágenes obtenidas sin éste, que den la idea de la estructura, para evitar los errores antes mencionados.

La utilización del goniómetro de giro permitió distinguir, en el caso del CSLA45, una estructura tipo "huevo estrellado" (fig. 55). Esta estructura no hubiera sido posible observarla sin la utilización de este aparato. Ya que de la observación exclusivamente a cero grados (fig.54) es imposible suponer dicha estructura. Un caso similar es el del CSLA48 con APT, (fig. 64 y 65) donde al girar la muestra nos da la idea de esta misma estructura cosa que no ocurre a cero grados. Sin embargo, en este caso no podemos estar seguros si lo que observamos sea efectivamente este tipo de estructura o bien un efecto del APT que se deposita al rededor de la partícula.

Con lo expuesto anteriormente, cuando se realice un estudio de la morfología de látex con las mismas características a nuestro sistema, se recomienda la utilización de :

- 1) Películas soporte exclusivamente de carbón, para disminuir el grosor de ésta.

- 2) Rejillas dobles, para evitar la degradación y el calentamiento superficial de las partículas.

- 3) Portamuestras de enfriamiento para evitar una deformación de las partículas por encontrarse a una temperatura inferior a su T_g .

- 4) El uso obligatorio del goniómetro de giro, para contar con imágenes a diferentes ángulos de observación y tener así una visión mas completa de la morfología.

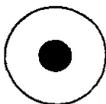
APENDICE A

POLIMERIZACION EN EMULSION

La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea, por radicales libres, en el que un monómero insoluble en agua es emulsificado en una fase continua (agua) utilizando un emulsificante. La polimerización se realiza vía radicales libres generados por un iniciador. Las gotas del monómero emulsificado son de 1 a 10 μm . El resultado de esta polimerización es un látex que es una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua, con tamaños de partículas en un rango inferior a la micra.

Los látex con partículas estructuradas han sido obtenidos durante el desarrollo de látex con propiedades específicas. Estos látex son obtenidos por la polimerización de dos o mas monómeros. Dependiendo de las propiedades de los monómeros, sus polímeros y el método de obtención, entre otros factores, tenderán a formar las diferentes estructuras. Estas pueden ser del tipo :

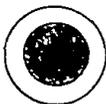
Núcleo-cáscara



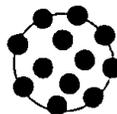
Celular



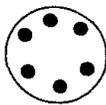
Multicapas



Frambuesa



Confeti



Homogénea



Los parámetros encontrados en la literatura [1-14] que influyen en la formación de dichas estructuras son :

- Carácter hidrofílico de los monómeros
- Carácter hidrofílico relativo de los polímeros
- La incompatibilidad de los polímeros
- La reactividad de los monómeros
- Los mecanismos de nucleación y crecimiento de las partículas
- La viscosidad interna de la partícula

Estos factores influyen sobre la estructura en mayor o menor grado dependiendo del proceso de polimerización.

Los procesos de obtención de dichos látex pueden dividirse en dos grandes grupos, cada uno de ellos se dividen a su vez en otros dos, dependiendo de la forma en que se adicionan los monómeros, y de esta manera tenemos :

A: "PROCESO DE POLIMERIZACION CON CARGA INICIAL"

a) PROCESO BATCH : En el cual todos los monómeros se cargan al inicio de la polimerización.

b) PROCESO SEMICONTINUO : Donde un monómero o mezcla de monómeros se cargan al inicio de la reacción y un segundo monómero o mezcla de éstos se alimentan a través del curso de la reacción.

B: "PROCESO DE POLIMERIZACION EN DOS ETAPAS"

En este grupo se realizan dos etapas de polimerización independientes una de otra, la primera etapa puede llevarse a cabo por

las técnicas tradicionales, el látex obtenido en esta etapa se denomina látex semilla. Para la segunda etapa el monómero o mezcla de monómeros se pueden adicionar:

a) POR UN PROCESO BATCH :

i) El monómero de la segunda etapa, se adiciona al latex semilla al inicio de la reacción.

ii) Se permite que el monómero hinche a las partículas semillas antes de iniciar la reacción.

b) POR UN PROCESO SEMICONTINUO : El monómero de la segunda etapa se adiciona a lo largo de esta etapa.

MECANISMOS DE NUCLEACIÓN

La reacción de polimerización en emulsión puede ser dividida en dos pasos: nucleación de partícula y crecimiento de partícula. Los dos pasos ocurren simultáneamente via uno o mas mecanismos conocidos. El estado de nucleación es importante porque determina el número de partículas presentes en el sistema y así la velocidad de polimerización. Es controversial porque resulta difícil determinar el tipo de mecanismo de nucleación que se lleva a cabo para cada sistema de monómeros y condiciones experimentales.

El estudio de la morfología de las partículas de látex es interesante por las implicaciones respecto a los mecanismos de crecimiento involucrados en la polimerización en emulsión. Estos mecanismos son afectados grandemente por el sitio de iniciación. La localización física inicial del monómero (lugar de la iniciación) es usada por los investigadores para conocer no solo el estado de nucleación de la partícula, sino para conocer por entero el proceso de polimerización en emulsión. Por ejemplo, para el monómero solubilizado

en micelas, seguiría un mecanismo de nucleación micelar, para monómero disuelto en la fase continua, seguiría un mecanismo de nucleación homogénea o un mecanismo de nucleación coagulativa.

MECANISMO DE NUCLEACION MICELAR : en este mecanismo propuesto por Harkins (17,18), los radicales generados en la fase acuosa entran a las micelas que contienen moléculas de monómero para iniciar la polimerización. La micela es transformada a una partícula hinchada la cual crece a expensas de las gotas de monómero de mucho mayor tamaño.

MECANISMO DE NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA: este mecanismo propuesto por Fitch (20), se aplica a monómeros mas solubles en agua que el estireno. En éste los radicales libres generados en la fase acuosa reaccionan con el monómero soluble para producir radicales oligoméricos solubles, y estos radicales crecen hasta exceder su límite de solubilidad en la fase acuosa precipitándose. Estos oligoradicales precipitados forman partículas esféricas y absorben moléculas de emulsificante para formar "partículas primarias". Estas partículas se hinchan con monómero y crecen por propagación o también pueden flocularse con ellas mismas o con partículas en crecimiento, dependiendo de la efectividad del emulsificante para estabilizarlas. Por lo tanto; el crecimiento de partículas por el mecanismo de nucleación homogénea puede llevarse a cabo por propagación y floculación. El número tamaño de las partículas de látex está determinado por la cantidad de emulsificante y su efectividad en la estabilización de las partículas primarias y las partículas en crecimiento.

La nucleación homogénea fué propuesta también como mecanismo para explicar la formación de partículas en sistemas libres de emulsificante (23-25). La estabilización de las partículas primarias y el crecimiento de partículas es por un mecanismo de estabilización electrostática como resultado de la presencia de cargas del iniciador en la superficie de la partícula.

MECANISMO DE NUCLEACIÓN COAGULATIVA : Napper and Guilbert (16)

propusieron, un mecanismo en el que el primer paso es la formación de una "partícula precursora" como el tipo de nucleación homogénea y el segundo es la formación de una "partícula madura" (de cierto volumen) por la agregación de las partículas precursoras. Este mecanismo supone que las partículas precursoras son extremadamente pequeñas en tamaño (aproximadamente 3nm en radio). Como resultado de su tamaño y su alto grado de área superficial, las partículas precursores presentan una pobre estabilidad coloidal y su concentración de monómero es mucho menor que en una partícula de látex madura. Consecuentemente, estas crecen en volumen mucho más rápido por un proceso coagulativo que por uno de propagación. Estos precursores primarios pueden homo- o hetero-agregarse para formar partículas secundarias o partículas precursores superiores. Posteriormente, los procesos de agregación y propagación de los precursores primarios y superiores generan una partícula de latex madura estable coloidalmente la cual esta hinchada con el monómero restante. La formación de mas partículas maduras permite un incremento en la probabilidad de su heterocoagulación con las nuevas partículas precursores generadas, asi que la producción de nuevas partículas progresivamente declina hasta llegar a detenerse en el fin del estado de nucleación.

A P E N D I C E B

TERMODINÁMICA DE LA SOLVATACIÓN DE PARTÍCULAS DE LÁTEX

Existen varios métodos para incrementar la solvatación de partículas de látex. Uno de éstos constituye el método propuesto por Ugelstad [26] y otros, que involucra la incorporación a la semilla de una tercera componente de bajo peso molecular insoluble en la fase continua, con el objeto de crear un potencial favorable a la solvatación de las partículas del látex. Mediante este método se consiguen altos grados de hinchamiento de las partículas.

Para comprender mejor este mecanismo de hinchamiento, consideremos un látex al cual se le agrega un solvente del polímero insoluble en la fase continua. Las moléculas del solvente se difunden a través de la fase continua e hinchan a las partículas de látex. La teoría de Morton establece claramente que aunque el polímero sea totalmente miscible en el solvente, el potencial asociado a la superficie (potencial de Thompson) limita el grado de hinchamiento de éstas. La energía libre del solvente en las dos fases (partícula de polímero P y solvente S) estará dada por la ecuación 1:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \ln \left(\frac{\phi_{sP}}{\phi_{sS}} \right) + \left(1 - \frac{1}{J_P/J_S} \right) (\phi_{pP} - \phi_{pS}) + (\phi_{pP}^2 - \phi_{pS}^2) \chi_{SP} + \frac{2V_s \gamma}{RT} \left(\frac{1}{r_P} - \frac{1}{r_S} \right) \quad (1)$$

Los subíndices s y p minúsculas denotan al solvente y al polímero respectivamente, T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases, los parámetros ϕ son fracciones molares entre las componentes, V_s

es el volumen molar del solvente, r_p y r_s son los radios de las partículas y gotas de solvente respectivamente, χ_{sp} es el parámetro de interacción Flory Huggins por mol de solvente, J_p/J_s es la razón de volúmenes del polímero relativo al solvente, y γ es la tensión interfacial entre las partículas de polímero-solvente y la fase continua.

Si aplicamos la ecuación 1 a una suspensión de látex y suponiendo que el solvente es el monómero, entonces tenemos que; $\phi_{sS} = 1.0$, $\phi_{pS} = 0$, $r_p \ll r_s$ y $J_p/J_s \approx 1/\bar{X}_n$ genera la ecuación (2), que se debe a Morton, et al. [27].

$$\frac{\Delta G}{RT} = \ln \phi_{mP} + \left(1 - \frac{1}{\bar{X}_n}\right) \phi_{pP} + \phi_{pP}^2 \chi_{mP} + \frac{2V_m \gamma}{r_p RT} \quad (2)$$

El subíndice m denota al monómero y \bar{X}_n es el número promedio del grado de polimerización del polímero. En equilibrio para $\bar{X}_n \gg 1$ tenemos que :

$$\ln \phi_{mP} + \phi_{pP} + \phi_{pP}^2 \chi_{mP} + \frac{2V_m \gamma}{r_p RT} = 0 \quad (3)$$

Morton et al. [27] y otros han demostrado la validez cualitativa de la ec. 3 para diversos sistemas experimentales.

Ungelstad y colaboradores [26] han mostrado que puede esperarse una relación de hinchamiento monómero:polímero tan alta como 1000:1 si se incluye en la partícula semilla un tercer componente de bajo peso molecular insoluble en la fase continua. Para este sistema la condición de equilibrio estará dada por :

$$\ln \phi_{mP} + \left(1 - \frac{1}{J_p/J_m}\right) \phi_{pP} + \left(1 - \frac{1}{J_a/J_m}\right) \phi_{aP}^2 + \phi_{pP} \chi_{mP}^2 + \phi_{aP} \chi_{ma} + \phi_{pP} \phi_{aP} (\chi_{mP} + \chi_{ma} - \chi_{aP} \frac{J_m}{J_a}) + \frac{2V_m \gamma}{RT} \left(-\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_s}\right) = 0 \quad (4)$$

Los subíndices "a" denotan al agente promotor del hinchamiento. Ellos han publicado estudios paramétricos de las soluciones en el equilibrio para la ec. (4), la cual muestra claramente que (J_a/J_m) y ϕ_{aP} pueden ejercer una influencia dramática en el hinchamiento de las partículas de látex, en particular cuando J_a/J_m es relativamente pequeña (1 a 10). Estos investigadores utilizando partículas semilla monodispersas han producido partículas estrechamente distribuidas en un rango de tamaño de 1-50 μm .

Se han sugerido dos métodos para la incorporación de agentes coadyuvantes del hinchamiento a las partículas semilla. El primero involucra una etapa intermedia de polimerización en la cual se utilizan agentes de transferencia de cadena para producir oligómeros de bajo peso molecular. El segundo involucra el uso de un solvente soluble en agua, por ejemplo la acetona, para transportar al agente promotor de hinchamiento a las partículas, por difusión a través de la fase continua. Cuando la acetona es eliminada por evaporación, el agente coadyuvante de hinchamiento es captado debido a su falta de solubilidad en el agua. La presencia de acetona modificaría, por supuesto, algunos de los términos en las ecuaciones termodinámicas. La acetona sería dividida entre las gotas de la fase orgánica, las partículas de látex y la fase acuosa. Su presencia reduciría la actividad del agente promotor del hinchamiento y cualquier monómero presente. La acetona también cambiaría las interacciones de Flory-Huggins y la energía libre interfacial. Sin embargo, estos efectos no se presentarían en la última etapa de hinchamiento si se elimina la acetona completamente por evaporación.

El otro método que permite la obtención de grandes partículas, es el seguido por Gary Poehlein y colaboradores (28), éste permite obtener altos niveles de solvatación sin el uso de agentes coadyuvantes del hinchamiento. Este método consiste en dispersar gotas de monómero o solvente de tal manera que su tamaño sea similar a las semillas de látex que se desea solvatar, en este caso el potencial químico de Thompson se abate y en principio podría uno obtener grandes solvataciones por este

método. Esto es, el cambio del potencial químico del solvente proveniente de la energía interfacial estará dado por:

$$\Delta\mu_{P_n} = 2V_m \gamma \left(\frac{1}{r_P} - \frac{1}{r_S} \right) \quad (4)$$

Estos investigadores utilizaron un látex semilla de 0.49 μm y emulsiones de monómeros preparadas en forma separada. Mezclándolas posteriormente y agitándolas por espacio de dos horas a una temperatura de 25 o 30°, y posteriormente la temperatura fue elevada a 60 u 80° para realizar la polimerización. Ellos obtuvieron relaciones de solvatación entre 13.8:1 y 14.1:1 con generación de nuevas partículas.

Para mejorar esta técnica y obtener tasas altas de hinchamiento, estos investigadores proponen, utilizar conjuntamente iniciadores olcosolubles e inhibidores hidrosolubles, para reducir o eliminar la nucleación de nuevas partículas, utilizar metodos mecánicos mas intensos como el ultrasonido para producir emulsiones de pequeñas gotas de monómero con menor cantidad de emulsificante.

APENDICE C

DISPERSION DE LUZ

La técnica de dispersión de luz consiste en incidir un haz de luz monocromática sobre una solución muy diluida del polímero que queremos caracterizar. La luz incidente es dispersada debido a heterogeneidades en el medio, estas heterogeneidades se pueden deber a varias cosas. En el caso de fluidos simples bien clarificados tenemos que la densidad local fluctúa (al azar) alrededor de la densidad promedio del fluido. Aunque la longitud característica de estas fluctuaciones es menor que la longitud de onda de la luz incidente, éstas son lo suficientemente grandes para que a la escala de esta longitud se manifiesten heterogeneidades. En el caso de soluciones, aparte de las fluctuaciones en densidad, tenemos también fluctuaciones en la concentración local siendo así esta otra fuente de heterogeneidades. Estas fluctuaciones traen consigo fluctuaciones en el índice de refracción local que a su vez generan ondas secundarias en todas direcciones.

Las técnicas de dispersión de luz se pueden dividir en Dispersión de luz estática o elástica y dispersión de luz dinámica o inelástica.

DISPERSIÓN DE LUZ ESTÁTICA :

En esta técnica se mide la intensidad de luz dispersada a distintos ángulos. Este método es muy usado en la determinación del tamaño de partículas así como otras propiedades del sistema y se obtienen, esencialmente, al comparar el patrón de intensidad vs. el ángulo de dispersión, con el patrón teórico de un modelo particular.

Para analizar las técnicas específicas asociadas a este método es conveniente hablar de dos regímenes, el de Rayleigh-Debye en el cual se tiene que $(4\pi r/\lambda_e r)(m-1) \ll 1$ (donde m es la relación entre índices de refracción del medio y de la partícula y r es el radio de ésta) y el régimen de Mie el cual no cumple con esta desigualdad. En el primero

existen varios métodos para obtener tamaños de partícula entre los que destacan el método de Zimm y el de disimetría. El método de Zimm es muy laborioso pero es independiente de la forma o de la distribución de los tamaños de las partículas, o sea éste constituye un método absoluto para la obtención de radios de giro promedio, además de proporcionar el 2o. coeficiente del virial. El método de disimetría es mas rapido y se puede aplicar siempre y cuando se conozca la forma de las partículas y la distribución de los tamaños de las mismas.

En el régimen de Mie existen dos situaciones dependiendo del tamaño de la partícula y la longitud de onda del haz incidente, $\alpha = 2\pi r/\lambda n$. Cuando α es menor a 2 (y m no es muy grande) la intensidad es una función monotónica con respecto al ángulo como se muestra en la figura 1. En caso de tener muestras monodispersas, bastaría comparar los patrones teóricos con los experimentales para obtener el radio de la partícula siempre y cuando se conozca el índice de refracción de éstas. Afortunadamente existen tablas (Panagonis)¹ que nos dan los patrones teóricos, como función del ángulo, para una gran variedad de tamaños e índices de refracción o bien es facil implementar un programa para generar los patrones de Mie en una microcomputadora.

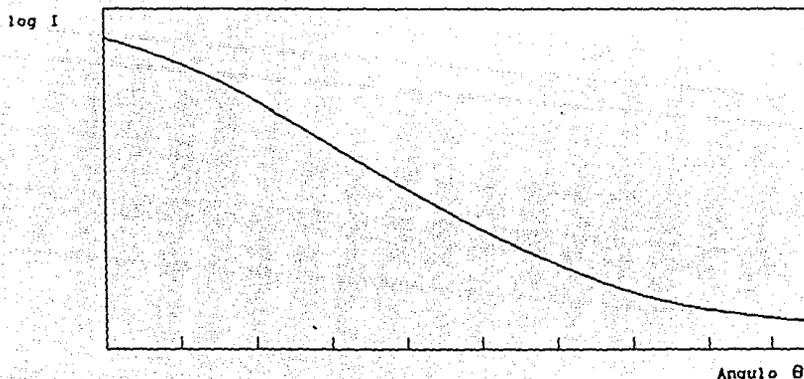


Fig.1 -- Patrón de dispersión para una esfera de $\alpha < 2$

¹ Panagonis W.J. y Heller W. "Angular Scattering Function for Spherical Particles" Wayne State University Press. Detroit, Michigan (1957).

En el caso de muestras polidispersas el patrón de dispersión observado será el promedio de los patrones de las partículas individuales, esto es:

$$I_1(\theta) = \int P(R) I_1(R, \theta) dR \quad (1)$$

donde $P(R)$ será la función de distribución de radios e $I_1(R, \theta)$ es el valor de la intensidad en el ángulo θ para una partícula de radio R .

Un método para calcular los momentos de la distribución es el seguido por Burnet, en donde la relación de Rayleigh es expresada como la ec. 2

$$R_{\theta} = \frac{c\pi^3 \rho n^2}{3\lambda_0} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 D_w^3 \left(1 - \frac{4\pi^2}{5\lambda^2} D_s^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) \quad (2)$$

donde c es la concentración, ρ es la densidad, n el índice de refracción del polímero, λ_0 es la longitud de onda incidente y λ la longitud de onda dispersada, D_w y D_s son los diámetros peso y s promedios respectivamente. Graficando la relación de Rayleigh vs $\sin^2(\theta/2)$ la ordenada al origen será el cubo del diámetro peso promedio.

$$D_w^3 = \sum n_i D_i^6 / \sum n_i D_i \quad (3)$$

Y la pendiente corresponde al cuadrado del diámetro s promedio.

$$D_s^2 = \sum n_i D_i^8 / \sum n_i D_i^2 \quad (4)$$

Cuando α es mayor que 2 entonces el patrón de intensidad dispersada empieza a tener mínimos y máximos como se muestra en la figura 2. Si la muestra es monodispersa o bien un poco polidispersa, la posición de los mínimos y los máximos determina con mucha precisión el tamaño de la partícula, siempre y cuando se conozca el índice de refracción de la misma. Esta técnica es muy sensible al tamaño de las partículas, ya que un ligero aumento en este da un gran cambio en la posición de los mínimos y máximos como puede verse en la fig.3. Si la muestra no es excesivamente polidispersa, entonces la posición de los mínimos y los

máximos es prácticamente la misma, solamente se achatarian como se muestra en la fig.4. Para muestras polidispersas, el efecto de la distribución (ec. 1) sobre la posición del mínimo y la relación de ésta con sus momentos depende de la naturaleza de la distribución misma.

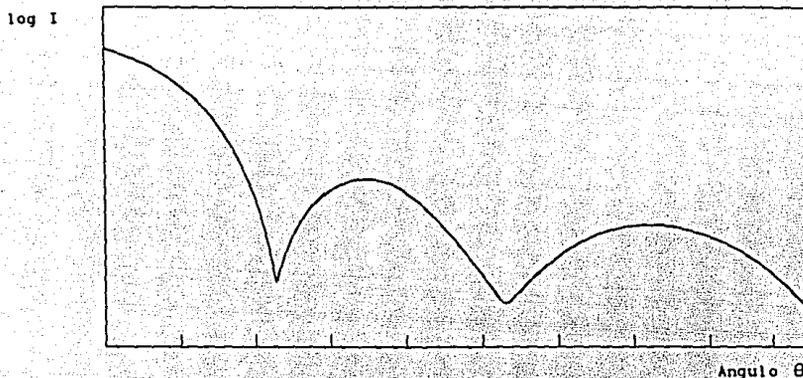


Fig. 2. Patrón de dispersión para una esfera con $\alpha > 2$

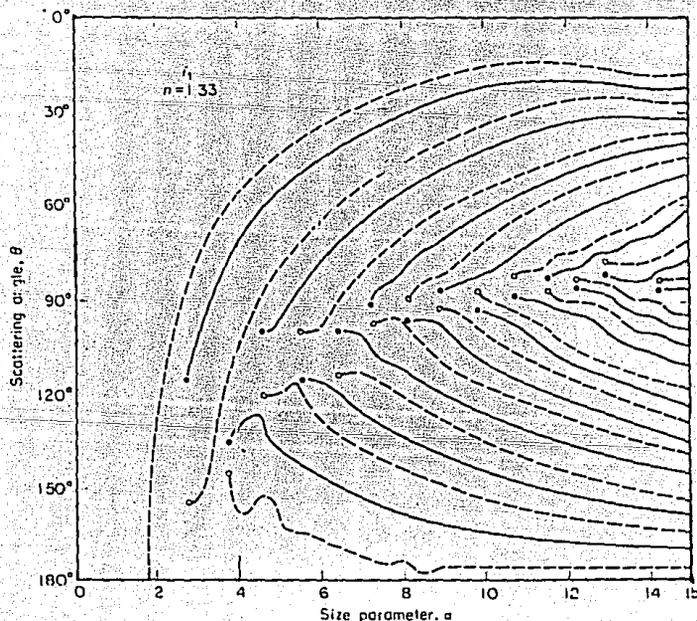


Fig.3 Contornos de localización de máximos (línea continua) y mínimos (línea punteada) para una muestra con $m = 1.33$

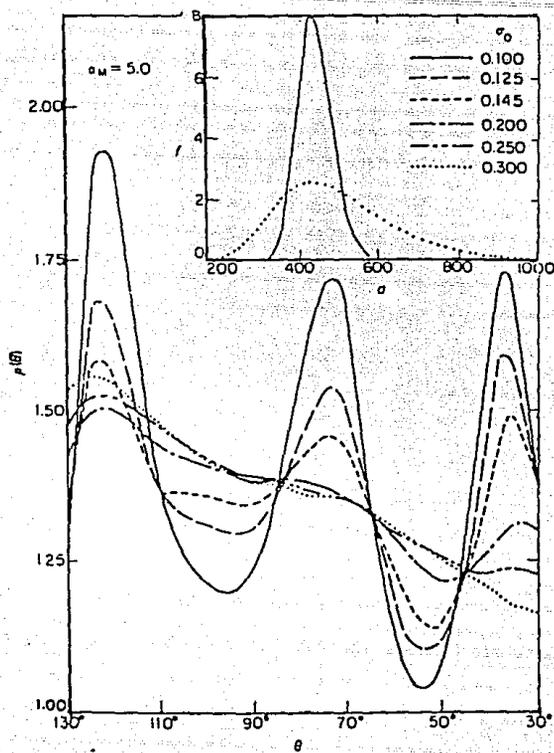


Fig. 4 Patrón de dispersión para varios valores de σ_0 que representa diferentes grados de polidispersidad

DISPERSION DE LUZ DINAMICA

Esta técnica consiste en medir la correlación de intensidades a distintos tiempos a un ángulo dado. De la función de correlación como función del tiempo se obtienen tamaños de partículas y distribuciones de tamaños de partículas. Este método es el mas sencillo para medir tamaño promedio de partículas, especialmente para el caso de α menor de 2.

Con este método se mide, esencialmente, el coeficiente de difusión de las partículas, en el caso de una muestra monodispersa, la correlación de intensidades se puede escribir como

$$\langle I(0) I(t) \rangle = A + B S(q) \exp(-2Dq^2t)$$

donde D es el coeficiente de difusión, A y B son constantes, $S(q)$ es el factor de forma y $|q| = (4\pi n/\lambda_0) \sin \theta/2$, donde a su vez, n es el índice de refracción del solvente, y λ_0 es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío.

En un experimento típico lo que medimos es la constante del decaimiento exponencial $2Dq^2$ como lo muestra la fig.5.

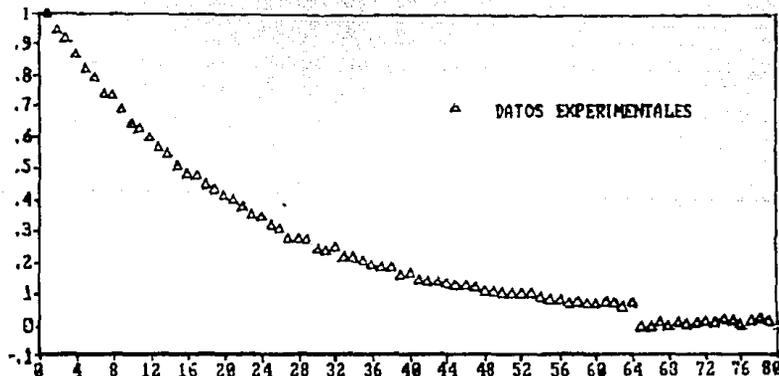


Fig.5 Patrón de decaimiento de la intensidad

Si conocemos la forma de las partículas, la viscosidad e índice de refracción del solvente, así como la temperatura, podemos encontrar el radio de las partículas a través de la relación de Stokes-Einstein para una partícula esférica $D = kT/6\pi\eta r$ donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, η la viscosidad del medio y r el radio de la partícula.

Si la muestra es polidispersa, entonces lo que vamos a medir es el promedio de la función $\exp(-2q^2Dt)$. Realizando una expansión en cumulantes de esta función, de manera que el primer cumulante es el promedio z de q^2D , esto es

$$K_1 = q^2 \frac{\sum N_i m_i^2 D}{\sum N_i m_i} = q^2 \langle D \rangle_z$$

El segundo cumulante nos da la polidispersidad de la distribución

$$K_2 = q^4 \langle (\delta D)^2 \rangle_z$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.R.Gracio and D.J. Williams, J. Polymer Sci. A-1, **8**, 2617-2629 (1970)
- [2] P.Keusch and J. Williams, J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. vol 11, 143-162 (1973).
- [3] M. Okubo, A. Yamada and T. Matsumoto
J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. vol. 16, 3219-3229 (1980)
- [4] M. Okubo, Y. Katsuta and T. Matsumoto
J. Polymer Sci. Polym. Lett. Ed. vol. 18, 481-486 (1980)
- [5] M. Okubo, M. Ando, A. Yamada, Y. Katsuta and T. Matsumoto
J. Polymer Sci. Polym. Lett. Ed. vol. 19, 143-147 (1981)
- [6] M. Okubo, Y. Katsuta and T. Matsumoto
J. Polymer Sci. Polym. Lett. Ed. vol. 20, 45-51 (1982)
- [7] D.I. Lee "Emulsion Polymers and Emulsion Polimerization "
D.R. Bassett and A.E. Hamielec Eds. ACS Symp. Ser 165, 405-414
(1981)
- [8] M.Chaney, M.C. Wilkinson and J. Hoann
Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. vol 21, 176-182, (1982)
- [9] D.I. Lee and T Ishikawa
J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. vol.21, 147-154 (1983)

- [10] T.I. Min, A. Klein, M.S. El-Aasser and J.W. Vanderhoff
J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. vol. 21, 2845-2861 (1986)
- [11] V. Dimonie, M.S. El-Aasser, A. Klein and J.W. Vanderhoff
J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. vol. 22, 2197-2215 (1984)
- [12] J.C. Daniel Makromol Chem. Supp. 10/11, 359-375 (1985)
- [13] J.W. Vanderhoff, V. Dimonie, M.S. El-Aasser and A. Klein
Makromol Chem. Supp. 10/11, 391-402 (1985)
- [14] I. Cho and K. Lee
J. Applied Polymer Sci. vol 30, 1903-1926 (1985)
- [15] M.S. El-Aasser
"Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications", 1-34, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1990.
- [16] D.H. Napper and R.G. Gilbert -
"Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications", 159-185, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1990.
- [17] W.D. Harkins, J. Am. Chem. Soc. vol.69, 1428 (1947)
- [18] W.D. Harkins, J. Polym. Sci. vol 5, 217 (1947)
- [19] W.V. Smith and R.H. Ewart
J. Chem. Phys. vol 16 (6), 592 (1963)
- [20] R.M. Fitch and L-B. Shih
Prog. Colloid Polym. Sci. vol 56, 1 (1975)
- [21] F.K. Hansen and J. Ugeltad
"Emulsion polymerization", Ed. I. Pilmra, Academic Press 1982, 51

[22] W. Ramirez

"Relations Procède de Synthèse Microstructure-Morphologie-Propriétés des Copolymères Acrylate de Méthyle-Styrène" Diplôme de Doctorat, L'Université Claude Bernard, Lyon 1987.

[23] A. Kotera, K. Furusawa and Y. Takeda

Kolloid Z. and Z. Polimere vol. 239, 677-681, (1971).

[24] C.P. Roe, Ind. Eng. Chem. vol 60, 20, (1968).

[25] J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho and R.H. Otwill,

Colloid Polym. Sci. vol 252, 464, (1974).

[26] J. Ugelstad, P.C. Morle, A. Berge, T. Ellingsen and A.A. Khan

"Emulsion Polymerization" ed. I. Piirma y J.L. Gardon, American Chemical Society Symp. Series 24, 383-413 Washington, D.C. (1982)

[27] M. Morton, S. Kaizerman and M.W. Altier

J. Colloid Sci. vol 9, 300 (1954)

[28] L.H. Jansson, M.C. Wellons and G.W. Poehlein

J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. vol 21, 937-943 (1983).

[29] R. Alexander-Katz. "Termodinámica de la solvatación de látex", Notas del Departamento de Física, UAM-Iztapalapa.

[30] M. Kerker "Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation", Academic Press. (1969)

[31] W.J. Panagolis and W. Heller "Angular Scattering Functions for Spherical Particles", Wayne State University Press Detroit Michigan (1957)

[32] Alexander-Katz,R. "Técnicas de dispersión de luz para medidas de tamaños y distribución de tamaños de partículas de látex"
Notas del Departamento de Física, UAM-Iztapalapa.

[33] M.A. Hayat "Principles and Techniques of Electron Microscopy",
Vol. 7 Biological Applications, Van Nostrand Company.

[34] R.A. Barrio "Formación de Imágenes en el Microscopio
Electronico", Cuaderno del Instituto de Investigación en Materiales
UNAM 1982

[35] J.F. Rabek " Physical Principles and Applications
Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons 1980