

CO 579

**Difusión de Esferas de Latex de Poliestireno en
Presencia de Polímeros con Estructura Rígida y de
Cadena Aleatoria en Diferentes Solventes**

7
28j

*Tesis de Maestría que se presenta a la
Facultad de Química, Departamento de
Ingeniería Química de la Universidad
Nacional Autónoma de México*

por

MINERVA ROMAN LOPEZ
Asesor : Dr. Javier Cruz Gomez

Como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Junio de 1995

FALLA DE ORIGEN



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.

Solamente la **PERSISTENCIA** y **DETERMINACION** son
OMNIPONENTES.

Jurado asignado según el tema

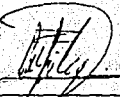
PRESIDENTE:	Dr. Helio Flores Ramírez
PRIMER VOCAL:	Dr. Martín Hernández Luna
SECRETARIO:	Dr. Roberto Olayo G.
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Marco Antonio Uresti
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Rafael Herrera Nájera

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

University of Minnesota
Department of Chemistry
Kolthoff and Smith Halls
207 Pleasant Street S. E.
Minneapolis, Minnesota 55455-0431
USA

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
División de Posgrado.
Departamento de Ingeniería Química
Laboratorio E-212

Asesor:


Dr. M. Javier Cruz Gómez
Investigador de la UNAM

Sustentante:


Ing. Minerva Román López

A la memoria de mi madre

Francisco, Ivett y Gibrán a quienes tanto amo

AGRADECIMIENTOS

Con profundo agradecimiento al Profesor Dr. Wilmer Miller por su experiencia, dirección e invaluable contribución para el desarrollo de esta tesis en su grupo de investigación en la Universidad de Minnesota E. U. A.

Agradezco a la UNAM por permitirme estudiar la Maestría en el Departamento de Ingeniería Química.

Al Dr. Javier Cruz Gomez por su colaboración, paciencia y soporte en la elaboración de esta tesis.

Un agradecimiento especial al Dr. Roberto Olayo por su asesoría, experiencia y conocimiento en el tema para llevar a buen término este trabajo. Gracias Roberto por tu amistad y tu alto sentido de honestidad y profesionalismo.

A Clement Oyenezezu, a Douglas Gold por su participación en experimentos, análisis y a su compañerismo y cooperación. Agradezco la ayuda a todos los compañeros del grupo que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme.

A mi esposo Francisco por su amor, apoyo moral y financiero, comprensión, aliento y su gran espíritu de lucha.

A mis hijos Ivett y Gibrán por la paciencia, cariño y comprensión mostrada. Ustedes son la fuente de inspiración para superarme.

A todos mis amigos que de alguna u otra forma me han ayudado a llevar a feliz término este trabajo, en especial a mi amiga Pili por todas sus atenciones que recibí durante mi estancia en México.

INDICE

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

NOMENCLATURA

RESUMEN

CAPITULO 1

1.1 Introducción.....	1
1.2 Motivación.....	3
1.3 Objetivo de la tesis.....	5
1.4 Alcance de la tesis	6
Bibliografía.....	8

CAPITULO 2

2.1 Generalidades.....	1
Introducción.....	1
Propiedades de transporte de polímeros en solución [18].....	1
Fuerzas viscosas sobre esferas rígidas.....	2
Valores de coeficientes de difusión.....	8
Estudios teóricos reportados en la literatura.....	8
Estudios experimentales.....	12
2.2 Dispersión (quasi-elástica) Dinámica de la Luz (DDL).....	15
a) Teoría General de la Dispersión Dinámica de la Luz.....	15
Dispersión Estática de la Luz (DEL).....	16
Dispersión de la luz en soluciones de macromoléculas.....	20
Dispersión Dinámica de la Luz (DDL).....	21
Fluctuaciones y tiempo de correlación.....	22
b) Instrumento de medición.....	28
¿Cómo trabaja el correlador?.....	30
c) Análisis de datos.....	33
2.3 Viscosidad.....	35

a) Teoría	35
Viscosidad en soluciones diluidas.....	36
Fuerzas viscosas sobre esferas rígidas.....	36
Determinación de la viscosidad intrínseca por medio de datos experimentales.....	39
b) Instrumento de medición de la viscosidad y análisis de datos.....	41
Determinación experimental de la viscosidad de la solución.....	41
Bibliografía.....	45

CAPITULO 3 Síntesis y Caracterización de Poliestireno entrecruzado

3.1 Introducción.....	1
3.2 Síntesis del látex de poliestireno monodisperso con polimerización libre de tensoactivo	2
Mecanismo de polimerización.....	2
3.3 Teoría de estabilidad del polímero látex.....	5
3.3.1 Interacciones de atracción [13, 14].....	5
3.3.2 Interacciones estéricas	7
3.3.4 Energía total de interacción entre dos partículas	13
3.4 Experimentación para la obtención de partículas de látex de poliestireno de tamaño uniforme.....	13
Preparación de látex.....	13
3.4.1 Materiales y equipo empleado	14
3.4.2 Métodos experimentales	16
3.4.2.1 Síntesis.....	16
3.4.2.2 Caracterización por Microscopia con Transmisión de Electrones (MTE)	20
3.5 Partículas de látex redisperso.....	25
3.5.1 Hinchamiento de las partículas de poliestireno entrecruzado.....	29
Bibliografía.....	41

CAPITULO 4 Difusión de esferas de látex de poliestireno entrecruzado en presencia de poliestireno lineal.....

4.1 Introducción.....	43
4.2 Materiales y preparación de muestras	43
4.2.1 Preparación de las soluciones.....	44
4.3 Mediciones y Resultados	45
4.3.1 Viscosidad.....	45

4.3.2	Difusión.....	53
4.3.3	Prueba del comportamiento de Stokes-Einstein (S-E).....	63
4.4	Discusión	
4.4.1	Viscosidad de esfuerzo cortante y concentración de traslape.....	66
4.4.2	Coefficiente de difusión de la muestra prueba (testigo).....	70
4.4.3	Difusión de Stokes-Einstein.....	70
	Bibliografía.....	74

**CAPITULO 5 Difusión de esferas de látex de poliestireno entrecruzado en
presencia de polímeros rígidos (PLGB)**

Sistema: Poli(-L-Glutamato de - γ -Bencilo) (PLGB)/DMF y esferas de poliestireno entrecruzado (M13)

5.1	Introducción.....	1
5.2	Experimentación.....	3
5.3	Resultados.....	5
	a) Viscosidad.....	5
	c) Prueba del comportamiento de difusión de Stokes-Einstein (S-E).	16
	Bibliografía.....	19

CAPITULO 6

	Observaciones y Conclusiones.....	1
	Bibliografía.....	6

Lista de Figuras.

Capítulo 2

Figura 2.1	Perturbación de líneas de flujo pasando alrededor de una esfera sólida de radio R. Cuando la distancia r tiende a infinito, la velocidad en el plano que contiene el centro de la esfera es igual a v_s	1
Figura 2.2	Difusión de partículas esféricas en diferentes regiones de concentración de una mezcla polimérica.....	7
Figura 2.3	Representación esquemática del experimento de dispersión de la luz.....	18
Figura 2.4	Fluctuaciones de la propiedad E(t) con el tiempo como la molécula se mueve alrededor en el fluido.....	24
Figura 2.5	Función de correlación con el tiempo, $\langle E(0)A(t) \rangle$	25
Figura 2.6	Diagrama simplificado del aparato de dispersión dinámica de la luz.....	29
Figura 2.7	Esquema de las operaciones de un autocorrelacionador.....	32
Figura 2.8	Gráfica de h_{sp}/c y $\ln(h_{sp})/c$ Vs c; determinación de la viscosidad intrínseca [η] a concentración= 0.....	40
Figura 2.9	Viscosímetro capilar Ubblohde.....	42

Capítulo 3

Figura 3.1	Esquema de formación y crecimiento de estireno en la ausencia de emulsificante por mecanismo de nucleación homogénea.....	3
Figura 3.2	Traslape de capas de polímeros adsorbidos por la aproximación de partículas sólidas dispersas.....	9
Figura 3.3	Reacciones químicas que se llevan a cabo para la obtención de poliestireno.....	15
Figura 3.4	Reactor de 4 gargantas para la polimerización de estireno.....	17
Figura 3.5	Microscopía por Transmisión de Electrones de Poliestireno M13, polimerizado con divinil-benceno. Magnificación 50,000X.....	22
Figura 3.6	Microscopía por Transmisión de Electrones de Poliestireno M22, polimerizado con divinil-benceno. Magnificación 75,000.....	23

Figura 3.7a Función de autocorrelación normalizada Vs tiempo de retraso a diferentes ángulos de dispersión para esferas de látex (M13) en agua.....	31
Figura 3.7b Función de autocorrelación normalizada Vs #de canal a diferentes ángulos de dispersión para esferas de látex (M13) en agua.....	31
Figura 3.8 Función de autocorrelación normalizada Vs tiempo de retraso a diferentes ángulos de dispersión para esferas de látex (M13) en DMF.....	32
Figura 3.9a Gráficas de velocidad de decaimiento Vs q^2 para esferas de látex (M13) dispersado en diferentes solventes (DMF, THF, DIOX).....	34
Figura 3.9b Gráficas de velocidad de decaimiento Vs q^2 para esferas de látex (M13) dispersado en diferentes solventes (Cloroformo, Tolueno).....	34
Figura 3.10 Gráfica de datos de difusividad de esferas de látex entrecruzado (M22) contra concentración de las mismas en diferentes solventes.....	37
Figura 3.11 Gráfica de velocidad de decaimiento contra q^2 para esferas de látex dispersado en diferentes solventes.....	38

Capítulo 4

Figura 4.1 Viscosidad relativa η_{rel} Vs Concentración de poliestireno en diferentes solventes a 25°C para PS-1100K y PS-215K en DMF. PS200K en THF, Tolueno y Dioxano.....	4
Figura 4.2a Determinación de la viscosidad intrínseca de PS1100K en DMF por doble extrapolación.....	6
Figura 4.2b Determinación de la viscosidad intrínseca de PS215K en DMF por doble extrapolación.....	7
Figura 4.2c Determinación de la viscosidad intrínseca de PS200K en THF por doble extrapolación.....	8
Figura 4.2d Determinación de la viscosidad intrínseca de PS200K en Dioxano por doble extrapolación.....	9
Figura 4.2e Determinación de la viscosidad intrínseca de PS200K en Tolueno por doble extrapolación.....	10
Figura 4.3a Determinación de la viscosidad intrínseca de PS1100K/DMF y PS215K/DMF por la ecuación de Martin.....	13
Figura 4.3b Determinación de la viscosidad intrínseca de PS200K/THF, PS200K/Tolueno y PS200K/Dioxano por la ecuación de Martin.....	13

Figura 4.4a Función de Correlación $C_E(t)$ Vs tiempo de retraso de esferas de látex en 6.12% peso PS1100K/DMF medido a diferentes ángulos.....	14
Figura 4.4b Función de Correlación $C_E(t)$ Vs tiempo de retraso de esferas de látex en 0.124% peso PS1100K/DMF medido a diferentes ángulos.....	14
Figura 4.5a Gráfica del coeficiente de difusión reducida del látex en función de la concentración de PS lineal en diferentes solventes.....	15
Figura 4.5b Gráfica del coeficiente de difusión reducida del látex en función del peso molecular del PS lineal en diferentes solventes.....	15
Figura 4.6 Distribución de la frecuencia de relajación de difusión de la esfera en 0.251% peso en PS1100K/DMF a un ángulo de 120°	16
Figura 4.7 Gráficas de difusividades extraídas de modos de relajación lenta y rápida de la función de relajación del sistema esfera/PS1100K/DMF determinado por análisis CONTIN a un ángulo de dispersión de 90°	17
Figura 4.8 Comparación de los coeficientes de difusión mutua de PS200K/DMF/esfera y la difusividad extraída del modo de relajación rápida del sistema PS1100K/DMF/esfera como función de la concentración reducida.....	19
Figura 4.9 Comparación de los coeficientes de difusión de látex determinado por ajuste de Cumulantes (círculos vacíos más grandes), los demás símbolos son del análisis CONTIN en la presencia de PS1100K/DMF.....	20
Figura 4.10 Prueba del comportamiento de Stokes-Einstein en función de la concentración del PS lineal, peso molecular y solvente dispersante.....	23
Figura 4.11 Viscosidad relativa de soluciones de PS en función de la concentración reducida de PS en diferentes solventes.....	26

Capítulo 5

Figura 5.1 Estructura del poli(-g-bencil-L-Glutamato) (PLGB) y su conformación elíptica.....	2
Figura 5.2 (a) Gráficas de regiones de concentración de soluciones de polímero tipo rodillo.....	4
(b) Comparación de la diferencia en tamaños de las esferas de látex y PLGB de peso molecular 236,000 g/mol	

Figura 5.3	Viscosidad relativa de PLGB(86K) y PLGB(236K) en DMF seco en función de su concentración.....	7
Figura 5.4	Viscosidad relativa de PLGB(86K) y PLGB(236K) en DMF seco en función de su concentración reducida.....	8
Figura 5.5	Gráficas del coeficiente de auto-difusión reducida de esferas de látex en función de la concentración de PLGB para los sistemas PLGB/esfera/DMF.....	11
Figura 5.6	Gráficas del coeficiente de auto-difusión reducida de esferas de látex en función de la concentración reducida de PLGB para los sistemas PLGB/esfera/DMF.....	12
Figura 5.7	Constante de velocidad de decaimiento G Vs q^2 para el sistema esfera/PLGB236K/DMF.....	13
Figura 5.8	Gráficas de difusividades extraídas de funciones de correlación para el sistema esfera/PLGB86K/DMF determinado por análisis CONTIN a ángulos de 90 y 120°.....	14
Figura 5.9	Gráficas de difusividades extraídas de funciones de correlación para el sistema esfera/PLGB236K/DMF determinado por análisis CONTIN a ángulos de 90 y 120°.....	15
Figura 5.10	Prueba del comportamiento de Stokes-Einstein en función de la concentración del PLGB.....	17
Figura 5.11	Gráfica de esfuerzo cortante del PLGB236K (4.2% peso)/DMF a 25°C.....	19

Lista de tablas

Capítulo 3

Tabla 3.1 Receta para la polimerización de látex de poliestireno entrecruzado.....	19
Tabla 3.2 Análisis de tamaño de partícula de látex medido por Microscopía por Transmisión de Electrones.....	24
Tabla 3.3 Propiedades físicas de algunos solventes [16, 17].....	27
Tabla 3.4 Propiedades de algunos solventes [16].....	28
Tabla 3.5 Coeficientes de Auto-Difusión y Radio Hidráulico de las Partículas de Látex de Poliestireno Entrecruzado en Diferentes Solventes Obtenidos por Dispersión Dinámica de la Luz.....	35
Tabla 3.6 Ajuste lineal de datos de difusión de esferas (M22) en función de la concentración.....	40

Capítulo 4

Tabla 4.1 : Viscosidad intrínseca estimada con doble extrapolación(*) y con la ecuación de Martín(@).....	69
---	----

NOMENCLATURA

Descripción	Símbolo
Dispersión Estática de la Luz.....	DEL
Dispersión Dinámica de la Luz.....	DDL
Microscopía por Transmisión de Electrones.....	MTE
Polimerización Convencional por Emulsión	PCE
Método Convencional de Polimerización por Emulsión en presencia de tensoactivos	PET
Método de Polimerización por Emulsión libre de tensoactivos	PELT
Poli(óxido de etileno).....	POE
Poli(metacrilato de metilo).....	PMM
Esferas de látex de poliestireno entrecruzado.....	PS
Poliestireno lineal.....	PS-L
Poli(-L-Glutamato- γ -bencilo)	PLGB

Símbolo	Descripción	No. Página
σ_s	Esfuerzo cortante por unidad de área [1/seg]	2-2
η	Coefficiente de viscosidad [cP]	2-2
dv/dy	Gradiente de velocidad en el seno de un líquido	2-2
m	Masa [g]	2-2
Fvis	Fuerza viscosa [Nw]	2-3
R	Radio hidrodinámico de la esfera [Å]	2-3
v_s	Velocidad [m/seg]	2-3
D_{esf}	Difusividad de la esfera [cm ² /s]	2-5
kB	Constante de Boltzman [1.3806E-23 J/K]	2-5
T	Temperatura [K]	2-5
f	Factor de fricción	2-5
η_o	Viscosidad del medio [cP]	2-6
c^*	Concentración de traslape crítico	2-6
M	Peso molecular del polímero [g/mol]	2-6
Rg	Radio de giro [Å]	2-6
NA	Número de avogadro [6.023E23 moléculas/mol]	2-6
c_a	Concentración de anudamiento [g/ml]	2-7
ρ	Densidad [g/ml]	2-7
$\xi(c)$	Longitud de correlación característica [Å]	2-8
D_o	Es el coeficiente de difusión del testigo en el disolvente puro	2-9
k	Constante de escalamiento	2-10
α, δ, γ y ν	Parámetros de escalamiento	2-10
A, B,....	Constantes	2-11
v	Vol. específico parcial del polímero (ml/g)	2-13
I_θ	Variación angular de la intensidad	2-16
I_0	Variación intensidad incidente no polarizada	2-16
θ	Angulo de dispersión	2-17
α	Polarizabilidad de la molécula	2-17
λ	Longitud de onda de la luz [nm]	2-17
η_o	Índice de refracción del disolvente	2-17
dn/dc	Incremento del índice de refracción en la solución	2-17
K	Constante óptica	
q^2	Vector de onda [1/cm ²]	2-20
$\langle R_g^2 \rangle$	Radio de giro promedio [Å]	2-20
P(θ)	Factor de dispersión de partícula	2-20
$C_E(t)$	Función de correlación del campo disperso con respecto al tiempo	2-26

Símbolo	Descripción	No. Página
$ g^{(1)}(t) ^2$	Función de autocorrelación de primer orden normalizada al tiempo t	2-27
B	Línea base	2-27
Γ	Constante de decaimiento exponencial	2-27
$\exp(-\Gamma t)d\Gamma$	Promedio de todos los tiempos de decaimiento	2-28
$G(\Gamma)$	Función de distribución normalizada de velocidad de decaimiento	2-28
τ	tiempo de retraso	2-31
Δt	Tiempo de prueba [seg]	2-31
K_2 y K_3	Segundo y tercer cumulantes respectivamente	2-33
ϕ	Fracción volumen ocupada por las esferas	2-36
c_2	Masa del polímero por volumen de solución [g/ml]	2-36
V_2	Volumen molar parcial del polímero en solución [ml]	2-36
η_{rel}	Viscosidad relativa	2-37
η_{esp}	Viscosidad específica	2-37
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca [cc/g]	2-38
P	Presión a través del capilar [mm agua]	2-43
K, a	Constantes de la ecuación de Mark y Houwink	2-43
g	Aceleración debida a la gravedad [9.81m/seg ²]	2.44
R_i	Velocidad de generación del radical en la fase acuosa	3-4
R_c	Velocidad de captura de oligoradicales por partículas existentes	3-4
R_f	Velocidad de floculación de partículas del polímero	3-4
I	Concentración del iniciador [g/ml]	3-4
k_d^*	Constante de velocidad de reacción específica	3-4
C_s	Concentración en estado estable de los oligoradicales en solución	3-4
D_{op}	Coefficiente de difusión promedio de oligoradicales y partículas de polímero	3-4
D_n	Diámetro promedio en número	3-20
D_w	Diámetro promedio en peso	3-20
N_i	Número de partículas que tienen el diámetro D_i	3-20
U	Relación de uniformidad	3-20
χ	Parámetro de Flory-Huggins del sistema polímero-disolvente	3-25
D_m	Difusión mútua [cm ² /seg]	3-39
M_0	Peso molecular de la unidad repetida [g/mol]	5-2

Símbolo	Descripción	No. Página
a	Traslación por unidad monomérica [Å]	5-2
d	Sección transversal del rodillo [Å]	5-2

RESUMEN

Para desarrollar modelos de sistemas coloidales se estudió el comportamiento de esferas de látex de poliestireno altamente entrecruzado (PS) monodisperso de $0.2\mu\text{m}$ de radio como testigo en diferentes medios: poliestireno lineal (PS-L) y de polímeros con estructura rígida (PLGB) a diferentes pesos moleculares en un rango de concentración; dispersos tanto en solventes orgánicos como acuosos.

Los experimentos se efectuaron a 25°C y la difusión de las partículas se midieron por Dispersión Dinámica de la Luz (DDL) en función de la concentración del medio y su peso molecular. Se sintetizaron y caracterizaron las esferas de látex de PS por Polimerización por Emulsión Libre de Surfactante.

En este trabajo es importante hacer notar que el testigo y el medio son químicamente equivalentes a diferencia de los sistemas reportados en la literatura en donde el testigo y el medio polimérico son químicamente diferentes. Hasta ahora ningún caso se ha reportado en la literatura en donde la misma esfera como testigo se disperse tanto en solventes orgánicos como acuosos como en este caso. El solvente se selecciona de manera que sea moderadamente bueno para el medio polimérico y que no disuelva al testigo.

En el sistema PS/PS-L/solvente, la difusión del látex disminuyó monótonicamente con la concentración del PS-L, el cual varía en regímenes de soluciones moderadamente diluidas a semidiluidas, hasta una concentración del medio de 8 veces la concentración de traslape (c^*).

El análisis de datos se lleva a cabo por medio de dos métodos: Cumulantes y CONTIN. Los resultados se comparan con el comportamiento de Stokes-Einstein (S-E). En el SISTEMA PS/PS-L/solvente este comportamiento se observó a todas las concentraciones del medio y para ambos pesos moleculares (2.15×10^5 y 1.1×10^6) dentro de un error experimental. En la región semidiluida, la relajación de los anudamientos del medio fue siempre más rápida que el movimiento del testigo.

En el sistema PLGB86K/PS/DMF, la difusión del testigo en PLGB (peso molecular 86,000) sigue muy de cerca el comportamiento de S-E no así el PLGB de peso molecular 236,000 que se desvía notablemente del comportamiento de S-E a altas concentraciones.

Cualitativamente, los datos presentados para los sistemas PLGB/DMF están en total acuerdo con los presentados por M. Tracy y colaboradores.

CAPITULO 1

1.1 Introducción

La importancia comercial del látex ha producido un continuo desarrollo tecnológico desde los años 20's traducido en nuevos y mejores procesos para sintetizar soluciones coloidales de látex (emulsiones). En la actualidad se obtienen miles de toneladas de látex que se usan en una gran variedad de aplicaciones tanto industriales como académicas [1-3]. Las principales aplicaciones de hule látex sintético son en pinturas y adhesivos, recubrimientos, sellos, termoplásticos de alto impacto, espuma de látex, respaldos o bases para alfombras y como aditivo en materiales para construcción tales como el cemento y el concreto. Sin embargo, la obtención de látex con tamaño uniforme de partículas ha encontrado nuevas aplicaciones en el terreno científico en los campos de bio-tecnología y bio-medicina como modelos de soluciones coloidales para estudios de coagulación y estabilidad, propiedades ópticas, electrocinética y reológicas. También se utilizan soluciones de látex en pruebas para diagnóstico del SIDA, ensayos ó pruebas inmunológicas como conteo de partículas de virus, purificación de anticuerpos, etiqueta de células y sistemas de dosificación de drogas. La difusión de partículas globulares aumenta en contextos científicamente importantes, tales como el transporte de macromoléculas dentro y a través de estructuras porosas; como sucede en el transporte de masa en cromatografía de líquidos para purificación de proteínas, catálisis, tejidos y células vivientes, etc. Los látex de estireno han sido extensamente estudiados.

La mayoría de los látex acuosos comerciales se preparan por el método de Polimerización Convencional por Emulsión (PCE); esto es, polimerización con un iniciador soluble en agua en la presencia de un tensoactivo o estabilizador polimérico. Para algunas aplicaciones de látex usado en adhesivos y en estudio de modelos coloidales, la presencia de estabilizadores adsorbidos es una desventaja. Es muy difícil de remover el agente de superficie activa adsorbido en las partículas. El éxito de remover los tensoactivos adsorbidos después de la polimerización ha sido marginal [4-6]. Esto llevó al desarrollo de la polimerización por emulsión libre de emulsificante [7]. Como su nombre lo indica la polimerización por emulsión de aceite en agua se efectúa en ausencia de emulsificantes. En

éste proceso los estabilizadores son usualmente fragmentos de iniciador iónico, los cuales tienen enlaces covalentes con las moléculas del polímero. Este método de polimerización tiene la ventaja de producir fácilmente partículas de látex monodisperso y la desventaja de tener bajo rendimiento [8].

Los látex libres de emulsificante estabilizados solamente por fragmentos de iniciador, están sujetos algunas veces a periodos cortos de vida por floculación. Esta floculación se debe a la baja densidad de carga de la superficie. Bajo éstas condiciones, las propiedades de superficie las controla el iniciador. La coagulación es típica durante la polimerización debido a la no estabilización de cargas sobre la superficie de la partícula. Por lo anterior, las aplicaciones científicas y futuros desarrollos en el campo del látex se basan en el entendimiento del mecanismo y cinética de la polimerización por emulsión para obtener el látex con las características adecuadas a las necesidades de aplicación

Si se desean propiedades especiales de látex tal como alto contenido de sólidos y alta velocidad de polimerización, es necesario hacer ajustes en el proceso de polimerización. Los emulsificantes que se han empleado en la preparación del látex, en especial los tensoactivos, principalmente se usan para incrementar la estabilidad de carga y acelerar la cinética de la polimerización. Los tensoactivos no son deseables en la mayoría de las aplicaciones y tienen que ser removidos antes de usar el látex. Una alternativa en el uso de tensoactivos es la incorporación de una pequeña cantidad (cerca de 1%) de un monómero funcional iónico. A diferencia de los tensoactivos que son físicamente adsorbidos a las partículas de látex, los monómeros funcionales están unidos en forma covalente a la cadena principal del polímero. Se sabe que el añadir algunos comonómeros iónicos mejora el contenido de sólidos y la cinética de polimerización del estireno que utiliza estireno como monómero base [9, 10]. También los látex libres de tensoactivos con monómeros iónicos mejoran su estabilidad coloidal, su tensión mecánica y degradación térmica adicionando un electrólito [11-13].

Para describir la nucleación de partículas se han propuesto varios mecanismos en la polimerización por emulsión libre de emulsificante. Una de ellas es el mecanismo por nucleación homogénea de cadena simple propuesta por Fitch y Tsai [14, 15]. Otro más es el mecanismo de nucleación micelar de multicadenas in situ de Goodall y colaboradores

[16] así como el mecanismo de nucleación coagulativa de Goodwin y colaboradores [17] y Feeney [18].

En el primero de éstos mecanismos, Fitch y Tsai desarrollaron un tratamiento cuantitativo para la nucleación homogénea usando los conceptos cualitativos de Priest [19]. El concepto es que durante la etapa de crecimiento, el aumento de los iones oligoradicales hidrófobos en la fase acuosa, excederá su límite de solubilidad y se separará la fase para formar partículas primarias. El mecanismo de nucleación coagulativa de Goodwin es una extensión del concepto de nucleación homogénea. En este caso el proceso de nucleación se lleva a cabo en dos etapas: en la primera, se forman partículas precursoras, ésto se debe al mecanismo de nucleación homogénea. En la segunda, éstas partículas precursoras coloidalmente inestables coagulan rápidamente para conseguir estabilidad. Las simulaciones teóricas de Feeney [18] basados en éste mecanismo, producen una curva de desviación positiva de la densidad del número de partículas con respecto al tiempo. El tercer mecanismo es la nucleación tipo micelar propuesta por Goodall y colaboradores [16] y simulada teóricamente por Song y Poehlein [20, 21]. Por éste mecanismo el crecimiento de los iones oligoradicales alcanzan un tamaño dónde se convierten en superficie activa, entonces se asocian cooperativamente como moléculas de tensoactivo para formar micelas in situ. De esta asociación, la superficie activa de las moléculas terminará formando oligómeros de bajo peso molecular. A diferencia de la nucleación homogénea este concepto no es general y ha sido aplicado al estireno y otros monómeros de baja solubilidad en agua.

1.2 Motivación

A través de los años, un tema de interés en investigación ha sido entender el mecanismo de fenómenos de transporte en varios sistemas complejos, naturales o a través de modelos hechos por el hombre [22]. Por ejemplo, para entender los movimientos en el citoplasma de una célula viviente; transporte in vivo de vesículas portadoras de droga; la migración de partículas durante el secado de pintura, etc., se han hecho estudios experimentales para estudiar el movimiento de macromoléculas (testigo) en soluciones poliméricas, polímeros fundidos, o en lodos [22]. Recientemente, debido al mejoramiento de las técnicas analíticas y las rutinas de análisis de datos, la investigación se ha enfocado al estudio de la difusión de moléculas testigo en soluciones semidiluidas de polímeros. Anteriormente se hacían estudios con cadenas moleculares de polímeros como testigo, en donde se utilizaba casi

exclusivamente disolventes orgánicos [23-29]. Sin embargo en estudios con esferas duras se usan tanto disolventes orgánicos como acuosos [30].

El estudio de la difusión de los polímeros en soluciones es un elemento fundamental en el entendimiento de procesos tales como fotografía y cromatografía de varios tipos. De los estudios de auto-difusión del testigo en soluciones poliméricas se extrae información sobre la dinámica molecular de cadenas de polímeros.

A diferencia de las soluciones diluidas, el movimiento de las cadenas de polímeros en soluciones semidiluidas y concentradas es más complicada por sus interacciones intermoleculares. Los estudios de auto-difusión en soluciones poliméricas proporcionan datos de difusividades, que se usan para probar algunas teorías de dependencia de la concentración del medio (matriz) y el peso molecular. Se han escrito varias teorías para describir la naturaleza de la dinámica de cadenas de polímeros en diferentes regímenes de concentración. Entre estas teorías las más frecuentemente usadas son la Ley de Escalamiento [31, 32] y el modelo de Reptación de deGennes [33], que considera el movimiento de un testigo lineal como movimiento curvilíneo. Esto es, el movimiento de la cadena a lo largo de su propio contorno debido a la presencia de impedimentos generados por otras cadenas perpendiculares a la longitud de la cadena testigo.

A pesar de que el modelo de reptación se ha aplicado con éxito a condiciones de fusión, el éxito en soluciones semidiluidas no ha podido ser descrita claramente. Su falla en soluciones semidiluidas se atribuye al aumento de movilidad de la cadena, al efecto de la calidad del disolvente y a las contribuciones hidrodinámicas. Otra teoría es la Ley de Escalamiento Exponencial popularizada por Phillies [31, 32]. En esta ley la suposición fundamental es que las interacciones hidrodinámicas de las cadenas de polímeros son dominantes sobre todas las interacciones en soluciones de polímeros no diluidos. El modelo es famoso por poder ajustar razonablemente cualquier incremento o decremento monotónico de un grupo de datos con la precisión de los datos, pero carece de un respaldo teórico fuerte para interpretar los resultados. La siguiente teoría es la de difusión de Stokes-Einstein en la cual la difusión la controlan la viscosidad macroscópica del medio y el radio hidrodinámico del testigo. Debido a la naturaleza dinámica de las cadenas lineales del testigo, generalmente no se observa el comportamiento de S-E. Normalmente, la difusión de cadenas lineales como testigo se comparan a modelos de reptación y la difusión de

esferas se comparan con la difusión de S-E. Estudios sobre difusión de esferas duras, pequeñas y grandes como testigo en soluciones poliméricas acuosas en regímenes diluido y semidiluido [26, 27] reportan considerables desviaciones del comportamiento de S-E. La difusión de partículas esféricas en una solución de polímeros lineales ha sido de gran interés tanto teórico como experimental [23-29, 34-44]. Las esferas son típicamente látex de poliestireno o sílica con radios en un intervalo entre 200 Å y 1.5 µm. Todos los estudios reportados en la literatura con látex utilizan agua como fluido dispersante y esferas estabilizadas por cargas. Los disolventes orgánicos se han empleado como fluido dispersante con partículas de sílica estabilizadas estéricamente [35, 37, 39]. Cuando se usa una solución polimérica como medio, ésta proporciona una resistencia a la difusión de las esferas que típicamente son hidrofílicas, el fluido dispersante es generalmente agua e incluye óxido de polietileno [23-25], ácido poliacrílico [26-29], polilisina [38], sulfonato de poliestireno [34], ó carbohidratos [36, 40, 43, 44] con pesos moleculares desde 3600 a 1×10^6 y un intervalo de concentraciones de régimen diluido hasta la zona de traslape con semidiluido.

Se puede observar que hasta ahora no se han reportado estudios de difusión de esferas testigo en disolventes acuosos y orgánicos a la vez. En todos los trabajos previos sobre difusión de esferas como testigo en solución, se ha empleado un disolvente orgánico ó agua como fluido dispersante. Hasta ahora ningún caso reporta la misma esfera como testigo empleada en dispersantes tanto orgánicos como acuosos. En todos los estudios anteriores las esferas y el polímero son químicamente diferentes. En este estudio el polímero y el medio fueron químicamente equivalentes y se selecciona el disolvente de manera que sea moderadamente bueno para el polímero y no disuelva al testigo.

1.3 Objetivo de la tesis

Un tema de interés amplio y científico ha sido la investigación del efecto del polímero lineal sobre la difusión de la esfera a concentraciones donde se sabe que existe la interacción de las cadenas de anudamientos de la red transitoria del polímero lineal. Los datos de difusión de las esferas usualmente se compara con la ecuación de Stokes-Einstein (S-E) que involucra el peso molecular y concentración del polímero. A ciertas condiciones, la relación de S-E falla para la mayoría de los sistemas. En muchos de estos casos surgen

complicaciones tales como; adsorción del polímero lineal en la esfera ó interpenetración del compuesto. Ullmann y Brown [24, 36] reportan que las esferas testigo difunden mucho más rápido ó más lento que lo predicho con la ecuación de S-E cuando la concentración del medio se incrementa.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de:

1) Las propiedades de transporte (difusión y viscosidad) de soluciones coloidales de macromoléculas (partículas de látex de poliestireno entrecruzado, PS) como modelo ó testigo en diferentes medios poliméricos (matriz).

2) El comportamiento de las esferas de látex de PS entrecruzado en presencia de PS lineal y polímeros rígidos (PLGB) en dispersiones con varios disolventes orgánicos.

3) La calidad del disolvente sobre la difusión de las esferas de látex en soluciones poliméricas en regiones diluidas y semidiluidas.

4) La microestructura del medio polimérico sobre la difusión de esferas grandes como testigo en sistemas complejos y los resultados se comparan con el comportamiento de soluciones que siguen la ecuación de Stokes-Einstein.

5) Para realizar los estudios de difusión mencionados, se requieren moléculas testigo de tamaño uniforme (monodisperso); por lo cual es parte del objetivo de este estudio la preparación y caracterización de esferas de látex de poliestireno entrecruzado con diámetros de tamaño uniforme. Para su elaboración se utilizó la síntesis de polimerización por emulsión libre de tensoactivo.

1.4 Alcance de la tesis

El capítulo 2 discute la teoría fundamental de dispersión de la luz, instrumentación y métodos de análisis de datos.

En el capítulo 3 se presentan los conceptos fundamentales de la síntesis y caracterización del polímero de látex de poliestireno entrecruzado libre de emulsificante. El agente de entrecruzamiento es el divinil-benceno. Estas partículas de látex entrecruzado tienen la propiedad única de redispersarse en disolventes orgánicos a partir de su estado sólido (seco). Después de la sulfonación de las partículas de látex se incrementará su intensidad de carga de superficie, y las partículas secas también se pueden redispersar en soluciones acuosas. La distribución del tamaño de partículas de látex se caracteriza con el método de Microscopía por Transmisión de Electrones (MTE). Las partículas entrecruzadas redispersas se caracterizan por su hinchamiento en disolventes orgánicos con Dispersión Dinámica de la Luz (DDL).

En los capítulos 4 y 5 se presentan los resultados de los estudios de partículas de látex en soluciones poliméricas lineales y en soluciones de polímeros con estructura rígida respectivamente. Para el estudio se utilizan partículas de látex preparadas con el método de polimerización libre de tensoactivo descrito en el capítulo 3.

Trazas de partículas de látex entrecruzado preparado en el capítulo 3 se redispersan en soluciones diluidas y semidiluidas de cadenas de polímeros lineales (capítulo 4) y en polímeros con estructura rígida (capítulo 5) con varios disolventes para formar sistemas ternarios. Si es difícil entender la dinámica de cadena de polímeros en soluciones no diluidas binarias, el problema es más complicado en sistemas ternarios. Encarando la situación compleja de las desviaciones de Stokes-Einstein (S-E) para la difusividad de esferas duras en un medio polimérico lineal como las reportadas en la literatura. La selección fue trabajar con disolventes orgánicos. En esta investigación, se examina el efecto de la calidad del disolvente sobre la auto-difusión de las esferas de látex usadas como testigo en soluciones de polímeros en regímenes de concentración diluida y semidiluida. Como parte de los resultados se presentan los experimentos, análisis de datos y discusiones, que nos llevan hacia los objetivos de esta investigación. La difusión de las esferas de látex de tamaño uniforme en los diferentes medios y fluidos dispersantes se determina con Dispersión Dinámica de la Luz en función de la concentración y peso molecular del medio. Los resultados se comparan con el comportamiento de Stokes-Einstein.

En el capítulo 6 se presentan las observaciones y conclusiones.

Bibliografía

- 1 Calvert K. O., *Polymer latices and their applications*, (MacMillan, New York, 1982),
- 2 El-Aasser M. S. and Fitch R. M., *Future Direction in Polymer Colloids*, (Martinus Nijhoff; Dordrecht, 1987),
- 3 Karsa D. R., "Additives for Water Base Coatings," *RSC Symposium 76*, Cambridge, 1990),
- 4 Vanderhoff J. W., van der Haul H. J., Tausk R. J. M., and Overbeek J. T., *Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies*, Goldfinger G., (Marcel Decker, New York, 1970), 15,
- 5 Ottewill R. H. and Shaw J. N., *Kolloid Z.Z. Polym.*, **218**, 34, (1968).
- 6 Ottewill R. H., *Kolloid Z.Z. Polym.*, **227**, 108, (1968).
- 7 Matsumoto T. and Ochi A., *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481, (1965).
- 8 Hamola A. M., Inone M., and Robertson A. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3077, (1975).
- 9 Juang M. and Krieger I. M., *J. Polym.Sci. Polym.Chem.*, **14**, 2089, (1976).
- 10 Kim J. H., Chainey M., El-Aaser M. S., and Vandrhoff J. W., *J. Polym.Sci. Polym.Chem.*, **27**, 3187, (1989).
- 11 Green B. W., Nelson A. R., and Keskey W. H., *J.Phys.Chem.*, **84**, 1615, (1980).
- 12 Snupek J. and Tutalkova A., *Journal of Applied Polymer Science*, **24**, 915, (1979).
- 13 Green B. W., Sheetz D. P., and Filer T. D., *Journal of Colloid and Interface Science*, **32**, 96, (1970).
- 14 Fitch R. M., "Emulsion polymers and emulsion polymerization," Hamielec D. R. B. a. A. E.s. Eds., *ACS symposium series*, Washington D. C., 1981),
- 15 Fitch R. M. and Tsaur S. L., *Polymer Colloids*, Fitch R. M., (Plenum, New York, 1971),
- 16 Goodall A. R., Wilkinson M. C., and Hearn J., *J. Polym.Sci. Polym.Chem.*, **15**, 2193, (1977).
- 17 Goodwin J., Hearn J., Ho C. C., and Ottewill R. H., *Brit. Polym.J.*, **5**, 347, (1973).

- 18 Feeney P. J., Napper D. H., and Gilbert R. G., *Macromolecules*, **20**, 2922, (1987).
- 19 Priest, *J. Phys. Chem*, **56**, 1077, (1952).
- 20 Song Z. and Poehlein G. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 486-501, (1989).
- 21 Song Z. and Poehlein G. W., *J. Polym.Sci. Polym.Chem.*, **28**, 2359, (1990).
- 22 Chem N. R. C. F. i., *National Research Council Frontiers in Chem. Engineering*, (Nat. Academy Press., Washington, D. C., 1988),
- 23 Langevin D. and Rondelez F., *Polymer*, **19**, 875-, (1978).
- 24 Ullmann G., Ullmann K., Lindner R., and Phillies G., "Probe diffusion of polystyrene latex spheres in poly(ethylene oxide)-water," *J. Phys. Chem.*, **89**, 692-700, (1985).
- 25 Cooper E. C., Johnson P., and Donald A. M., "Probe diffusion in polymer solutions in the dilute/semi-dilute crossover regime: 1. Poly(ethylene oxide)," *Polymer*, **32**, 2815-2822, (1991).
- 26 Lin T.-H. and Phillies G. D., "Probe diffusion in polyacrylic acid: Water-effect of polymer molecular weight," *J. Colloid Interface Sci*, **100**, 82-95, (1984).
- 27 Lin T.-H. and Phillies G., "Probe diffusion in poly(acrylic-acid)-water. Effect of probe size," *Macromolecules*, **17**, 1686-1691, (1984).
- 28 Lin T.-H. and Phillies D. J., "Translational diffusion coefficient of a macroparticulate probe species in salt-free poly(acrylic acid)-water," *J. Phys. Chem.*, **86**, 4073-4077, (1982).
- 29 Phillies G., Malone G., Ullmann K., Ullmann G., Rollings J., and Yu L.-P., "Probe diffusion in solutions of long-chain polyelectrolytes," *Macromolecules*, **20**, 2280-2289, (1987).
- 30 Tracy M. A. and Pecora R., *Macromolecules*, **25**, 337, (1992).
- 31 Phillies G., "Universal scaling equation for self-diffusion by macromolecules in solution," *Macromolecules*, **19**, 2367-2376, (1986).
- 32 Phillies G. D. J., *Macromolecules*, **20**, 558, (1987a).
- 33 de Gennes P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell University Press, London, 1979),
- 34 Gorti S. and Ware B. R., "Probe diffusion in an aqueous polyelectrolyte solution," *J. Chem. Phys.*, **83**, 6449-6456, (1985).

- 35 Brown W. and Rymden R., "Comparison of the translational diffusion of large spheres and high molecular weight coils in polymer solutions," *Macromolecules*, **21**, 840-846, (1988).
- 36 Brown W. and Rymden R., "Diffusion of polystyrene latex spheres in polymer solutions studied by dynamic light scattering," *Macromolecules*, **19**, 2942-2952, (1986).
- 37 Zhou P. and Brown W., "Translational diffusion of large silica spheres in semidilute polyisobutylene solutions," *Macromolecules*, **22**, 890-896, (1989).
- 38 Nehme O. A., Johnson P., and Donald A. M., "Probe diffusion in poly-L-lysine solution," *Macromolecules*, **22**, 4326-4333, (1989).
- 39 Zhou P. and Brown W., "Static and dynamic properties of poly(ethylene oxide) in methanol," *Macromolecules*, **23**, 1131-1139, (1990).
- 40 Furukawa R., Arauz-Lara J. L., and Ware B. R., "Self-diffusion and probe diffusion in dilute and semidilute aqueous solutions of dextran," *Macromolecules*, **24**, 599-605, (1991).
- 41 Phillies G., "Chain and sphere diffusion in polyisobutylene- CHCl_3 : A reanalysis," *Macromolecules*, **25**, 4948-4954, (1992).
- 42 Phillies G., Ullmann G., and Ullmann K., "Phenomenological scaling laws for "semidilute" macromolecule solutions from light scattering by optical probe particles," *J. Chem. Phys.*, **82**, 5242-5246, (1985).
- 43 Phillies G., Gong J., Li L., Rau A., Zhang K., and Yu L.-P., "Macroparticle diffusion in dextran solutions," *J. Phys. Chem.*, **93**, 6219-6223, (1989).
- 44 Russo P. S., Mustafa M., Cao T., and Stephen L., *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 120-, (1982).

CAPITULO 2

2.1 Generalidades.

Introducción.

Las propiedades de transporte tales como viscosidad y difusividad, determinan la habilidad de un polímero de moverse a través de un medio o de tener algún medio penetrante que se mueva entre sus segmentos constituyentes. Esta definición incluye procesos con diversas fuerzas impulsoras como gradientes de concentración, potencial eléctrico, presión ó temperatura, capaces de originar la difusión relativa de un componente con respecto al otro [1].

El estudio de los mecanismos de transporte en soluciones poliméricas complejas es un tema de interés creciente. Especial énfasis se ha dado en entender los mecanismos de difusión en soluciones poliméricas cuyas concentraciones son lo suficientemente altas que es necesario considerar las interacciones intermacromoleculares. Una gran variedad de estudios experimentales sobre sistemas complejos investigan el movimiento de moléculas testigo en soluciones poliméricas, fundiciones de polímeros ó en lodos. El testigo por ejemplo puede ser una molécula pequeña [2-4] ó moléculas teñidas [5-8], otras veces es un polímero de cadena aleatoria [9-13]. Frecuentemente el testigo son esferas duras [14-17]. En éste trabajo se emplean partículas esféricas de látex como testigo y se estudian propiedades de transporte en soluciones diluidas y semidiluidas de polímeros de estructura rígida y de cadena aleatoria.

Propiedades de transporte de polímeros en solución [18].

La viscosidad de polímeros en solución (especialmente la viscosidad intrínseca), la difusión y la sedimentación son fenómenos de transporte que comparten la dependencia de las dimensiones espaciales de las moléculas en solución y su aplicación en determinaciones de peso molecular.

El radio de giro es una de las características físicas más importante de las macromoléculas (polímeros, proteínas, etc.) puede determinarse con mediciones de viscosidad en solución. Un parámetro importante que relaciona viscosidad, difusión y sedimentación es el factor de fricción ó resistencia al flujo de un fluido (factor de proporcionalidad entre velocidad y la resistencia de fricción).

Fuerzas viscosas sobre esferas rígidas.

El coeficiente de viscosidad η , está definido por la ley de Newton de la viscosidad, como el factor de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante por unidad de área $\sigma_s = F/A$ y el gradiente de velocidad en el seno de un líquido, dv/dy

$$\frac{F_s}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (2.1)$$

La definición aplica tanto a líquidos como a soluciones. Cuando η es independiente del gradiente de velocidad se dice que el líquido es Newtoniano (líquido de bajo peso molecular). Generalmente para líquidos o soluciones de alto peso molecular (polímeros) el comportamiento es no-newtoniano y η depende del gradiente de velocidad, ("shear rate"). Para el lector interesado, Hiemenz [18] y otros libros presentan una amplia discusión de comportamiento de fluidos no-Newtonianos. El presente trabajo se enfoca al comportamiento Newtoniano de polímeros en solución. Tal comportamiento se puede observar en soluciones diluidas con gradiente de velocidad suficientemente bajo de manera que η es independiente de dv/dt . Bajo éstas condiciones se consideran las mediciones de viscosidad y su interpretación.

Utilizando la segunda ley de Newton, $F = m(dv/dt)$, la definición de viscosidad se puede representar como:

$$\frac{m}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (2.2)$$

La solución de ésta ecuación proporciona la velocidad v del líquido fluyendo en función del tiempo y la posición dentro de la muestra. Además del esfuerzo cortante, fuerzas externas tales como gravitacional, ó de origen mecánico son responsables del movimiento del fluido

en cualquier dirección en el espacio. La solución de la Ecuación diferencial (2.2) necesita la definición de las condiciones de frontera. Para propósitos de nuestra descripción del flujo de esferas rígidas en solución, una importante condición de frontera es la condición de no deslizamiento. Esta condición establece que la capa de fluido adyacente a una pared estacionaria tiene una velocidad cero. Las capas sucesivas lejos de la pared poseen velocidades cada vez mayores hasta que la distancia a la pared es tal que la velocidad neta no se ve perturbada por la superficie. Con lo anterior, podemos considerar ahora el efecto de esferas rígidas en el comportamiento de flujo de un líquido.

En 1850 Stokes [18], analizó el movimiento relativo de una esfera rígida en el seno de un líquido. Una esfera rígida de radio R suspendida en un medio continuo (un solo disolvente) se desplaza con movimiento Browniano y experimenta una fuerza de arrastre debido al medio. Para el movimiento relativo en la dirección vertical y considerando fronteras no-deslizantes, podemos visualizar las capas del líquido alrededor de la esfera como se ve en la Figura 2.1.

De la Figura 2.1, la velocidad límite v_s se alcanza a una distancia r del centro de la esfera. Esta velocidad es la velocidad de asentamiento de la partícula esférica. Considerando la velocidad igual a cero en la inmediata vecindad de la esfera, existe un gradiente de velocidad descrito en términos de r y del componente de velocidad perpendicular r . Intuitivamente podemos ver que dv/dt es de alguna manera proporcional a v_s/R (R radio de la esfera). Un análisis formal de este problema de flujo verifica este argumento [19].

Utilizando la Ecuación (2.1) con el área de la esfera proporcional a R^2 , la ley de Stokes para esferas rígidas resulta

$$F_{vis} = 6\pi\eta Rv_s \quad (2.3)$$

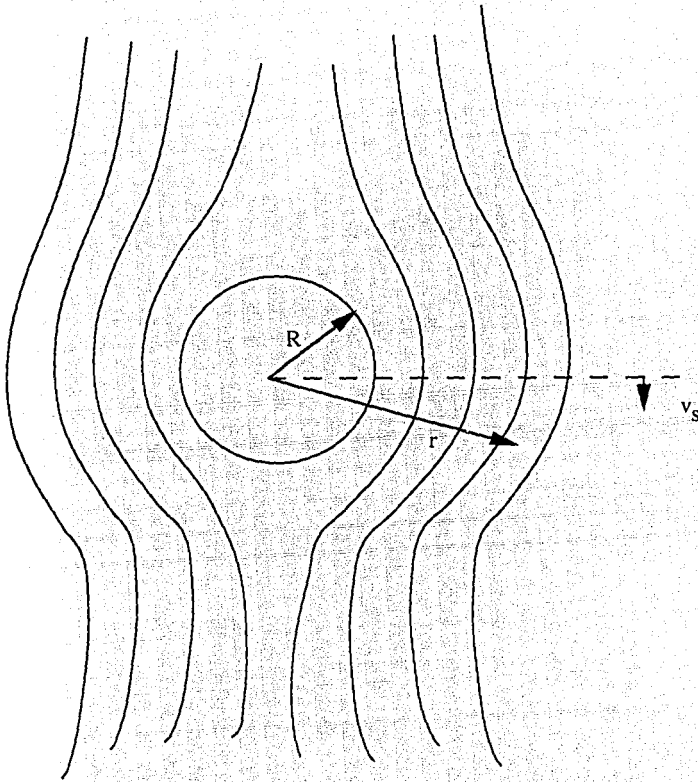


Figura 2.1 Perturbación de líneas de flujo pasando alrededor de una esfera sólida de radio R . Cuando la distancia r tiende a infinito, la velocidad en el plano que contiene el centro de la esfera es igual a v_s

La viscosidad η en la Ecuación anterior es la viscosidad del medio que rodea la esfera. Basado en el mismo modelo con fronteras no deslizantes, la difusividad de una esfera en el seno de un líquido está descrito por la Ecuación de Stokes y Einstein

$$D_{\text{esf}} = \frac{k_B T}{f} \quad (2.4)$$

$$f = 6\pi\eta_0 R \quad (2.5)$$

dónde $k_B T$ es la energía térmica, f es el factor de fricción, R es el radio hidrodinámico de la partícula, y η_0 es la viscosidad del medio.

En el sistema binario, esferas rígidas y disolvente como medio continuo, consideremos ahora el efecto de adicionar una pequeña cantidad de polímero al fluido. La presencia del polímero aumenta la transferencia de momentum entre las moléculas del disolvente a través de grandes distancias, por lo que se incrementa la viscosidad macroscópica del fluido. La importancia de éste efecto depende de la concentración del polímero. Estudios previos sobre soluciones poliméricas identifican diferentes regímenes para polímeros en solución [20, 21]. Ellos son: diluido, semidiluido y concentrado, como se ilustra en la Figura 2.2. En el régimen diluido, las moléculas de polímero existen como cadenas aisladas. Con el incremento en la concentración, la solución entra en el régimen dónde se traslapan las concentraciones diluida y semidiluida. La concentración que limita el régimen diluido del semidiluido se define como la concentración de traslape crítico c^* [21].

$$c^* = \frac{3M}{4\pi N_A R g^3} \quad (2.6)$$

dónde M es el peso molecular del polímero, N_A es el número de avogadro y Rg es el radio de giro.

Cuando la concentración es mayor que c^* , la extensión de las cadenas de polímeros se reduce y se tocan unas con otras hasta que alcanza un punto en el que las moléculas se

traslapan, creando una red de cadenas de polímeros. La concentración a la cual las cadenas forman ésta red se le llama concentración de anudamiento c_a

$$c_a = \frac{\rho M_a}{M} \quad (2.7)$$

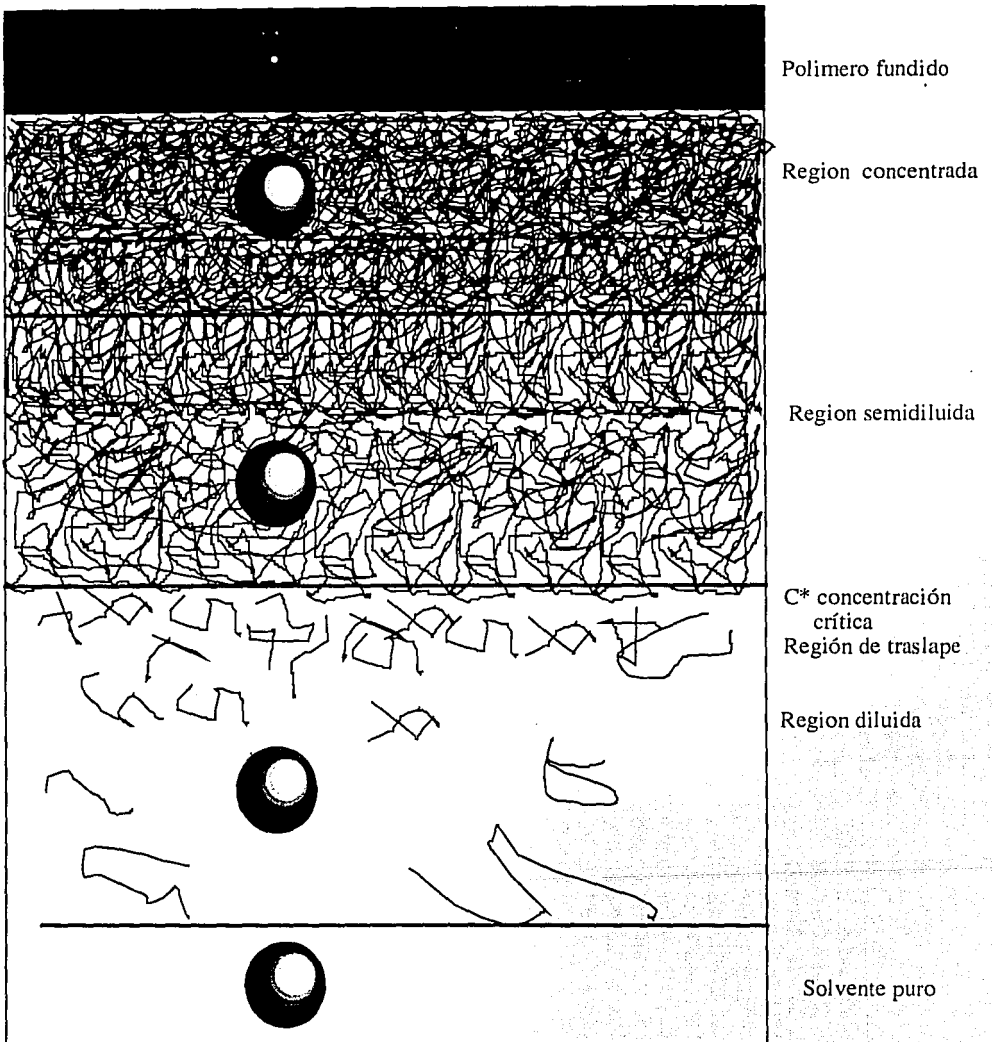


Figura 2.2 Difusión de partículas esféricas en diferentes regiones de concentración de una mezcla polimérica .

dónde ρ es la densidad del polímero, M_a es el peso molecular promedio entre los anudamientos en el polímero diluido. Concentraciones mayores de c_a se consideran de régimen concentrado. La dinámica de las cadenas de polímeros en régimen concentrado se parece a aquella que se tiene en soluciones de polímeros fundidos.

La difusión de la partícula en cada uno de los regímenes de concentración depende no solo de la viscosidad de la solución sino también de la dinámica de las cadenas de polímeros. En el régimen semidiluido arriba de la concentración de anudamiento se define una longitud de correlación característica $\xi(c)$, dependiente de la concentración pero independiente del peso molecular M . $\xi(c)$ describe la distancia promedio entre puntos de anudamiento ó tamaño promedio de la malla de la red a una determinada concentración de monómero. Cuando la difusión es solo función de la viscosidad macroscópica (viscosidad fuera de la malla), la solución obedece la Ecuación de S-E (Ecuación 2.1) y el producto de la viscosidad macroscópica y la difusión son independientes de la concentración del medio polimérico.

Valores de coeficientes de difusión

No existe una teoría que pueda predecir los coeficientes de difusión para soluciones poliméricas. La determinación de ellos se hace siempre en forma experimental.

Los coeficientes de difusión en gases, pueden ser evaluados teóricamente [22], tienen valores en el orden de $0.1 \text{ cm}^2/\text{seg}$. Los coeficientes de difusión en líquidos, son alrededor de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Los coeficientes de difusión en sólidos son aún más bajos, $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg}$, éstos varían fuertemente con la temperatura. Los coeficientes de difusión en polímeros y cristales están entre los valores de líquidos y sólidos $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}$, y éstos valores dependen fuertemente de la concentración del soluto.

Estudios teóricos reportados en la literatura.

El movimiento de una esfera a través de las regiones de diferente concentración se ve afectada por la topología de la red que forma el polímero, que a su vez, ve restringido su movimiento isotrópico por dicha topología. El movimiento de la esfera también se ve

afectada por el tipo del disolvente, el espacio vacío de la red y la interacción hidrodinámica entre las cadenas poliméricas del medio y las esferas. Se han propuesto muchos modelos teóricos y leyes de escalamiento en los que se consideran uno ó dos de los efectos antes mencionados en un sistema complejo testigo/medio polimérico/disolvente.

La difusión de una esfera Browniana a través de una solución polimérica de cadenas largas ha sido objeto de numerosos estudios; Ogston [23], Langevin [20], Cukier [24] y Altenberger [25, 26]. Ogston [23], modeló un gel como una suspensión de rodillos rígidos largos, a través del cual una esfera difunde con movimiento Browniano. El autor considera la difusión como un proceso aleatorio, en el cual el medio se supone inmóvil y no ocurre ningún desplazamiento aleatorio como resultado de una colisión con el medio. Además no hay interacciones hidrodinámicas entre las esferas y los rodillos. Para un grupo con arreglo aleatorio de rodillos rígidos, Ogston obtuvo la función de distribución del tamaño de los espacios entre ellos directamente por análisis estadístico. De manera que

$$\frac{D}{D_0} = e^{-kR} \quad (2.8)$$

en dónde D_0 es el coeficiente de difusión del testigo en el disolvente puro y k es una constante de escalamiento del tamaño promedio de los espacios; cuyo valor es aproximadamente $c^{0.5}$.

Langevin y Rondelez [20] estudiaron la difusión de proteínas globulares de radio R entre 25-175 Å a través de una solución semidiluida de óxido de polietileno acuoso. Los autores encontraron desviaciones de la relación de S-E para éstas soluciones. Modelaron la difusión del testigo pasando a través de poros formados por los anudamientos de los segmentos de los polímeros. Cuando el radio R es mucho menor que la longitud de correlación característica $\xi(c)$, la difusión de la esfera depende de la viscosidad microscópica, mientras que en el otro extremo, cuando $R \gg \xi(c)$ y R excede el tamaño del poro más grande, el testigo ve a la solución como un continuo, y la D_{esf} será una función de la viscosidad macroscópica. En el intervalo intermedio, cuando $R \sim \xi(c)$ desviaciones de la Ecuación de la ley de Stokes deben esperarse. La ecuación de escalamiento utilizada por los autores, está basada en el modelo de Gennes en la forma:

$$\frac{D}{D_0} = \exp\left[-\frac{R\gamma}{\xi}\right] + \frac{\eta_0}{\eta} \quad (2.9)$$

El peso molecular del medio polimérico y la concentración son factores que afectan la difusión de la esfera. Los datos experimentales se ajustaron con las leyes de escalamiento de las ecuaciones (2.10) y (2.11)

$$\frac{D}{D_0} = \exp(-\alpha c^\nu) \quad (2.10)$$

$$\frac{D}{D_0} = \exp(-\alpha R^\delta M^\gamma c^\nu) \quad (2.11)$$

D_0 es el coeficiente de difusión del testigo en ausencia del medio polimérico. R es el radio de las partículas, M es el peso molecular y c es la concentración del medio polimérico. α , δ , γ y ν son parámetros de escalamiento que es conocido varían de sistema a sistema con valores de $0.5 < \nu < 1.0$, $0 \leq \delta \leq 1.0$, $0.4 < \gamma < 0.8$

Cukier [24] desarrolló un tratamiento teórico para la difusión Browniana de esferas de radio R en soluciones poliméricas semidiluidas donde las cadenas de polímeros no son libres de moverse con el disolvente (un fluido que sigue la ecuación de Navier-Stokes). Cukier obtiene derivaciones separadas para las soluciones que contienen polímeros con estructura rígida y tipo cadena, la naturaleza de la malla en los dos tipos de soluciones es diferente. La difusión se considera como el resultado de la interacción hidrodinámica de la esfera con el medio. El análisis de Cukier para rodillos en régimen semidiluido se basa en el modelo de Debye-Bueche-Brinkman [27, 28] en el cual el fluido consiste en disolvente y polímero, donde la red polimérica aparece fija a el movimiento del disolvente. El sistema se analiza como un material poroso, de Gennes [29], Edwards y Freed [30, 31]. Cukier encontró que a concentraciones suficientemente altas, $c > c^*$, k es una función exponencial de la concentración del medio polimérico. La teoría predice, para polímeros de cadenas aleatorias y tipo rodillo:

$$\frac{D}{D_0} = \exp(-k R) \quad (2.12)$$

para polímeros tipo cadena $k = \left[\frac{(6\nu)^{1/2}}{a} \right] c^{1/2}$

para polímeros con estructura rígida $k = \left[\frac{3\pi L N_A}{\ln(L/b) M} \right]^{1/2} c^{1/2}$

dónde k es una constante de la malla que relaciona los coeficientes de fricción de las esferas fijas, ν es el volumen específico parcial del polímero, a es el radio del monómero, L es la longitud del rodillo, b es el diámetro en su sección transversal, y M es el peso molecular.

Altenberg et al. [Altenberger, 1984 #23], estudiaron un problema de difusión de un sistema que consiste de un disolvente y un grupo de obstáculos fijos (centros de dispersamiento) en donde difunden partículas con movimiento Browniano. Los autores derivaron una Ecuación que describe la difusión Browniana de la partícula en dicho sistema. Su expresión a baja concentración es:

$$\frac{D}{D_0} = 1 + A c^\nu - B c \dots \quad (2.13)$$

dónde la constante A es directamente proporcional al radio de la partícula que se difunde. Usaron una aproximación de campo promedio para analizar la influencia de la acción hidrodinámica sobre la dinámica de las partículas en un gel compuesto de segmentos rígidos. Los autores demostraron que un exponente de valor $1/2 \leq \nu \leq 1$ puede variar de un valor de $1/2$ a 1 , dependiendo de las interacciones hidrodinámicas entre los puntos en la red de los polímeros y las concentraciones de los obstáculos.

Phillies [32-35] Phillies [34] usando argumentos fenomenológicos similares a los de Cukier, hizo una derivación empírica de la Ecuación (2.10), rechaza la selección hidrodinámica, y ha sugerido que las interacciones hidrodinámicas entre cadenas poliméricas son las dominantes en estas soluciones. Esta suposición permite tener movimiento a las cadenas de polímeros, pero igual que en los cálculos con obstáculos fijos, supone que la habilidad de un polímero para perturbar el estado hidrodinámico de un testigo es proporcional al coeficiente de resistencia de las partículas del medio. Específicamente el

aumento en la fricción debida al incremento en la concentración se supone que sigue la función

$$\frac{dD}{dc} = D \cdot a(c) \quad (2.14)$$

La función $a(c)$ incluye la dependencia de la difusión D con la concentración y el factor hidrodinámico (fricción). Sin embargo $a(c)$ fue obtenida con soluciones diluidas y se ha discutido si es apropiado para soluciones testigo poliméricas concentradas.

Estudios experimentales.

El estudio de la difusión de partículas esféricas (testigo) en una solución de polímeros lineales (medio) ha sido de considerable interés, tanto teórico como experimental. Las esferas son típicamente látex de poliestireno o sílica con radio entre 0.02 - 1.5 μm . En todos los estudios con látex reportados en la literatura se utiliza agua como fluido dispersante. Las partículas de sílica tienen sus cargas estabilizadas estéricamente, con ellas se emplean disolventes orgánicos como fluidos dispersantes. Una de las dudas principales ha sido el efecto de los polímeros lineales sobre la difusión de la esfera a concentraciones en las cuales se forman una red transitoria de polímeros lineales (anudamiento de cadenas). Los datos experimentales de difusión de la esfera generalmente se comparan con la Ecuación de Stokes-Einstein y con varias leyes de escalamiento universal (ecuación 2.7 y 2.8), éstas ecuaciones incluyen el peso molecular del polímero y su concentración. Los polímeros disueltos presentan resistencia a la difusión de las esferas, éstas típicamente son hidrofílicas dado que el fluido dispersante generalmente es agua.

Un gran número de sistemas polímero/esferas con carga presentan desviaciones de la Ecuación de S-E, si la difusión es más lenta que lo que predice la Ecuación de S-E, el polímero es probablemente adsorbido sobre la esfera, ó causan que las esferas formen aglomerados [14, 36-39]. Difusiones más rápidas que las predichas por la Ecuación de S-E se han observado exclusivamente en soluciones acuosas de esferas con diferentes polímeros [40-48].

Langevin y Rondelez [20]; Cooper [21] investigaron con técnicas de sedimentación, la dinámica de partículas esféricas de látex de poliestireno en poli(óxido de etileno) (POE) acuoso. Los resultados se ajustaron a la ley de escalamiento exponencial (Ecuación 2.7), los resultados indicaron que α es proporcional a R pero independiente del peso molecular, el valor de ν es mayor de 0.5 ($\nu \approx 0.62$). La difusión de las esferas muestra desviaciones negativas de la Ecuación de S-E, lo cual se interpretó como resultado de la adsorción de las cadenas de POE sobre las partículas de látex.

Ullmann [46], para el mismo sistema de Langevin y Rondelez utilizó la técnica de Dispersión Dinámica de la Luz (DDL) y obtuvo resultados similares, con la diferencia de que en la relación de escalamiento, α no depende del radio del testigo, depende del peso molecular, contrario a las expectativas teóricas. Sus resultados también mostraron una desviación negativa de la Ecuación de S-E.

Brown et al. [49] midieron coeficientes de difusión de esferas de sílica cubiertas con ácido esteárico en soluciones semidiluidas de poli-isobutileno y poli(metacrilato de metilo) en cloroformo, en función del peso molecular y concentración del medio polimérico utilizando DDL. Los resultados obtenidos del producto $D\eta$ son prácticamente constantes, independiente del peso molecular y concentración del medio polimérico por lo que estos sistemas siguen la Ecuación de S-E. Sin embargo los mismos autores estudiaron las mismas esferas en metanol con poli(óxido de etileno) como medio polimérico, y encontraron desviaciones considerables de la Ecuación de S-E, en todo el intervalo de peso molecular del medio.

Yang y Jamieson [43] midieron coeficientes de difusión traslacional de látex de poliestireno en hidroxipropil celulosa (HPC) con DDL, en presencia de tensoactivos no-iónicos. Los datos de difusión siguen una función de escalamiento exponencial con la concentración de HPC. Los autores encontraron que D/D_0 sigue la Ecuación de S-E con polímeros de bajo peso molecular ($M \leq 1.4 \times 10^5$), también observaron desviaciones de ésta Ecuación cuando el peso molecular aumenta y el radio de la esfera disminuye, lo cual va de acuerdo a lo propuesto por Langevin y Rondelez [20].

Varios autores han investigado el efecto de diferentes factores sobre la difusión de esferas de látex de poliestireno modificado en carboxilato (testigo) en presencia de poli(ácido

acrílico) en un medio acuoso, entre estos factores están: el efecto de peso molecular [44], el tamaño del testigo [45], la potencia iónica y el pH [40], y temperatura [50]. La Ecuación de S-E falla para esferas en soluciones poliméricas de alto peso molecular.

Tracy y Pecora [51], midieron la difusión de esferas cubiertas con sílica en rodillos de poli(L-glutamato, γ -bencilo)(PLGB) en dimetil formamida. El radio de la esfera fue de 0.064 μm y la longitud del PLGB 0.070 μm . Los coeficientes de difusión de las esferas se midieron con DDL a 25°C, las viscosidades de la solución también fueron medidas a 25°C. La dependencia de la constante de difusión de la esfera y la viscosidad de la solución sobre la concentración de los rodillos se ajustaron con escalamiento exponencial: $D/Do = \exp(-0.16c^{0.81})$. Las predicciones teóricas para rodillos [24] dan $c^{0.5}$ en lugar de $c^{0.81}$, éste último es comparable a los encontrados en experimentos que usan cadenas flexibles. Los autores concluyeron que las desviaciones de las predicciones teóricas provienen de la flexibilidad de los rodillos y de las interacciones hidrodinámicas rodillo-rodillo. Cuando la concentración de rodillos se incrementa, el producto $D\eta$ permanece constante, indicando que la difusión de la esfera es consistente con la Ecuación de S-E.

Pocos casos han sido reportados dónde el fluido dispersante es un disolvente orgánico. Zhou [47, 52], utilizó esferas de sílica estabilizadas estéricamente con ácido esteárico. En el primer trabajo Zhou [52] utilizó soluciones de poli-isobutileno diluido en cloroformo de diferentes pesos moleculares y concentraciones. En el segundo [47] el medio polimérico fue el poli(óxido de etileno) diluido en metanol. El metanol es un disolvente pobre tanto para el ácido esteárico como para el POE. Para todos los pesos moleculares en los que se trabajó, el producto $D\eta$ aumentó fuertemente con el incremento en la concentración de POE arriba de la concentración de traslape. En ambos casos los coeficientes de auto-difusión se determinaron en las mismas soluciones utilizando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear por medio de gradiente de campo pulsado y sus coeficientes de difusión mutua con DDL. Brown y Royer [49] utilizaron las mismas esferas de sílica como testigo, el medio polimérico fue poli(metacrilato de metilo) (PMM) en cloroformo. El producto $D_S \eta$ es una constante independiente del peso molecular y concentración del PMM, dónde η es la viscosidad macroscópica del medio, por lo que el sistema sigue la Ecuación de S-E. En contraste $D_{PS}\eta$ es una función que se incrementa cuando aumenta la concentración del PMM y su tendencia es más pronunciada a mayor peso molecular.

Los resultados experimentales de esferas en soluciones poliméricas puede resumirse como sigue: En la mayoría de los sistemas, el movimiento de las esferas con carga en soluciones poliméricas acuosas se desvían de la relación de S-E bajo ciertas condiciones (concentración, peso molecular, etc) debido probablemente a la adsorción del medio polimérico en las esferas. La adsorción se puede evitar adicionando tensoactivos dentro de la solución, pero aún así, las esferas no siguen la relación de S-E. Algunos de los resultados experimentales de esferas débilmente cargadas ó cubiertas con soluciones poliméricas orgánicas siguen razonablemente bien la relación de S-E, pero las desviaciones de ésta relación se incrementa cuando se disminuye el tamaño de las esferas para un determinado peso molecular del medio, y con el incremento del peso molecular del medio para el mismo testigo.

2.2 Dispersión (quasi-elástica) Dinámica de la Luz (DDL)

a) Teoría General de la Dispersión Dinámica de la Luz.

El fenómeno de dispersión de la luz se encuentra extensamente en la vida diaria. Por ejemplo, la dispersión de la luz producida por moléculas de gas en la atmósfera da lugar al color azul del cielo y a los espectaculares colores que algunas veces pueden verse al amanecer y al atardecer. Estos son ejemplos de Dispersión Estática de la Luz (DEL) dado que se observa la intensidad promediada con el tiempo. La teoría de la dispersión estática de la luz se desarrolló durante el siglo pasado. A principios de éste siglo se inició el estudio de la teoría de la Dispersión Dinámica de la Luz (DDL). Durante los años 60's, con el desarrollo del rayo láser, se le dio una nueva aplicación a la DDL. En la actualidad, la DDL es una técnica usada comúnmente para estudiar la dinámica de polímeros en solución.

En general, la interacción de radiación electromagnética con una molécula resulta en absorción ó dispersión de la radiación.

Absorción de radiación forma la base de las técnicas de espectroscopia [53] y no son discutidos en éste trabajo. La dispersión resulta de la interacción de las moléculas con el campo eléctrico oscilante de la radiación, la cual fuerza a los electrones a moverse en una dirección y a los núcleos a moverse en dirección opuesta. Por lo tanto se induce un dipolo en las moléculas, la cual por dispersión isotrópica es paralelo a, y oscila con el campo

eléctrico. Puesto que un dipolo oscilante es una fuente de radiación electromagnética, las moléculas emiten luz, la luz dispersada en todas direcciones. Casi toda la radiación dispersada tiene la misma longitud de onda (y por lo tanto la misma frecuencia) que la radiación incidente dando como resultado la dispersión elástica ó Rayleigh (cero cambio de energía). Una pequeña cantidad de la radiación dispersada tiene una mayor o menor longitud de onda que la radiación incidente y da lugar a la dispersión inelástica ó Raman. La dispersión inelástica de la luz nos da información relacionada con la vibración de los enlaces y es la base de la espectroscopia Raman, una técnica cada vez más importante en estudios de estructuras de polímeros y deformaciones.

El presente trabajo se basa en técnicas experimentales que utilizan la teoría de la dispersión dinámica de la luz, sin embargo se hará una breve introducción a los conceptos básicos de la dispersión estática de la luz que serán de ayuda para la discusión de la teoría de la dispersión dinámica (DDL).

Dispersión Estática de la Luz (DEL).

La luz es un campo electromagnético oscilante. Cuando éste campo encuentra una molécula (ó partícula), le induce un momento dipolo que oscila con la frecuencia de la luz incidente. De acuerdo a la teoría electromagnética clásica, éste dipolo oscilante emite radiación a la misma frecuencia. El resultado es la dispersión de Rayleigh en la cual las frecuencias de incidencia y dispersión son las mismas. La teoría de Rayleigh describe la dispersión de una molécula aislada. En la Figura 2.3 se muestran los principios básicos del experimento de la dispersión de la luz. La Ecuación básica de Rayleigh da la variación angular de la intensidad, I_{θ} , de la radiación dispersada proveniente de la interacción de una sola molécula o partícula con la radiación incidente no polarizada de intensidad I_0 .

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{8\pi^4\alpha^2(1 + \cos^2\theta)}{\lambda^4r^2} \quad (2.15)$$

dónde r es la distancia de la dispersión al detector (ver Figura 2.3), θ es el ángulo de dispersión, α es la polarizabilidad de la molécula y λ es la longitud de onda de la luz incidente.

De la teoría de Raleigh, relacionando la polarizabilidad de moléculas gaseosas con el índice de refracción en vacío para un gas diluido, $n = 1 + (dn/dc)c$, resulta la Ecuación

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2(dn/dc)^2Mc(1 + \cos^2\theta)}{\lambda^4r^2N_A} \quad (2.16)$$

Dónde c es la concentración del soluto, M es el peso molecular, n_0 es el índice de refracción del disolvente, dn/dc es el incremento del índice de refracción en la solución y N_A es el número de Avogadro.

La Ecuación anterior se simplifica definiendo la relación de Raleigh como

$$R = \frac{I_{\theta}r^2}{I_0(1 + \cos^2\theta)} \quad (2.17)$$

para obtener

$$R = \frac{2\pi^2(dn/dc)^2Mc}{\lambda^4N_A} \quad (2.18)$$

con la cual se puede determinar el peso molecular M de mediciones de R a una concentración de gas definida, cuando λ y dn/dc son conocidos.

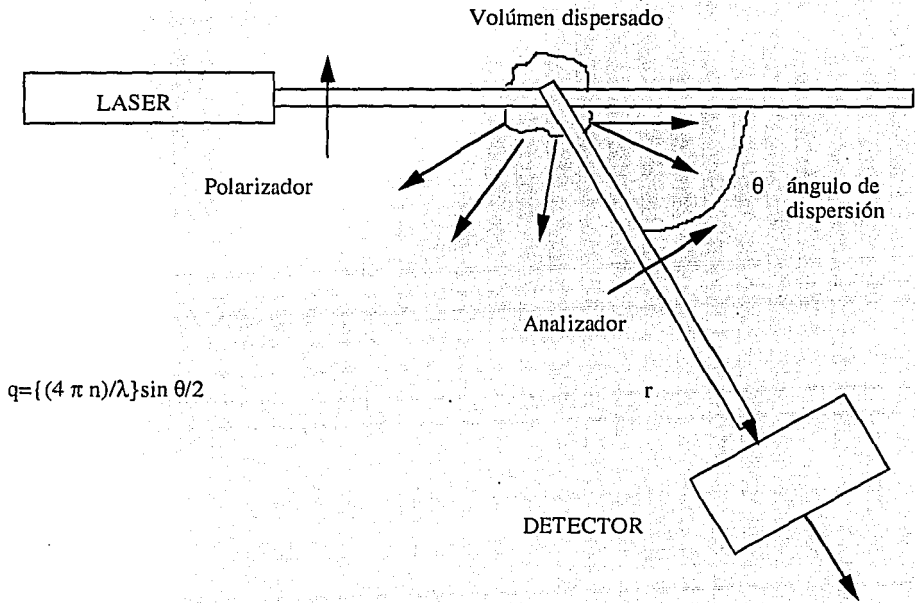


Figura 2.3.- Representación esquemática del experimento de dispersión de la luz [Berne, 1976 #47]

Dispersión de la luz en líquidos y soluciones de moléculas pequeñas.

Debido al mayor orden de las moléculas de un líquido, la interferencia destructiva de la luz dispersada por un líquido, no aumenta en la misma proporción con que aumenta su concentración relativa a un gas. Si las moléculas del líquido estuvieran perfectamente ordenadas (concentración constante de moléculas en todo el volumen del líquido), se tendría una interferencia destructiva total a todos los ángulos, excepto $\theta = 0^\circ$. En realidad la dispersión de la luz en soluciones resulta de las fluctuaciones de concentración en el líquido.

Para soluciones diluidas existe también la contribución resultante de las fluctuaciones locales de concentración del soluto. Para el estudio de soluciones de polímeros solo se necesita la dispersión debida a las moléculas de polímeros. Con la ecuación de Raleigh (ecuación 2.18) y la diferencia de relación de dispersión entre la solución y el disolvente (relación de Raleigh en exceso), utilizando las teorías de la fluctuación de Einstein y Smoluchowski [53], la fluctuación en la concentración se puede relacionar con el cambio en el potencial químico con la concentración en la solución. Este último se puede expresar como el cambio de la presión osmótica con la concentración en el sistema, resultando

$$\frac{KC}{\Delta R} = \frac{1}{M_w} + 2BC + \dots \quad (2.19)$$

dónde K es una constante óptica definida por:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A} \quad (2.20)$$

c es la concentración del soluto, $\Delta R = R_{sol} - R_{solv}$, y M_w es el peso molecular.

Graficando $KC/\Delta R$ contra C. La ordenada nos da la inversa del peso molecular y la pendiente es el valor del segundo coeficiente virial.

Dispersión de la luz en soluciones de macromoléculas.

La Ecuación (2.19) está basada en la teoría de Rayleigh la cual supone que el tamaño de las moléculas que causan la dispersión es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. En la práctica esto significa que las dimensiones moleculares deben ser menores de $\lambda/20$. Para lasers de He-Ne con $\lambda = 632.8$ nm, ésta limitante es 30 nm. Esta teoría falla para macromoléculas porque la interferencia ocurre entre la luz dispersada a partir de diferentes partes de la misma molécula. Para tomar en cuenta ese efecto de interferencia se introduce un factor de dispersión de partícula y está dado por la siguiente relación:

$$P(\theta) = \frac{\text{intensidad de dispersión para partículas grandes}}{\text{intensidad de dispersión sin interferencia}} = \frac{\Delta R_{\theta}}{\Delta R_{\theta=0}} \quad (2.21)$$

dónde ΔR_{θ} es el valor medido de R al ángulo de dispersión θ incluyendo los efectos de interferencia, y $\Delta R_{\theta=0}$ es el valor de R sin esos efectos. Para moléculas pequeñas $P(\theta)=1$ a todos los valores de θ , mientras que para moléculas grandes $P(\theta)$ puede ser menor que la unidad pero se incrementa a medida que θ disminuye y es igual a la unidad cuando $\theta = 0^{\circ}$. Combinando las ecuaciones (2.19) y (2.21) se obtiene una expresión más general

$$\frac{KC}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{P(\theta)} \left[\frac{1}{M} + 2BC + \dots \right] \quad (2.22)$$

Debye [Young, 1991 #45] mostró que la forma funcional de $P(\theta)$ depende de la forma de la dispersión y derivó la siguiente expresión para cadenas Gaussianas monodispersas:

$$P(\theta) = (2/3) (u - 1 + e^{-u}) \quad (2.23)$$

dónde $u = q^2 \langle R_g^2 \rangle$ en la cual $\langle R_g^2 \rangle$ es el radio de giro promedio de la cadena y q es el vector de dispersión, el cual para soluciones diluidas está dado por:

$$q = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (2.24)$$

Guinier [54] mostró que $P(\theta)$ es independiente de la forma de la geometría de las partículas en tanto $\theta \rightarrow 0$ y obtuvo la siguiente expresión general cuando $q\langle R_g^2 \rangle^{1/2} \leq 1$

$$P(\theta) = 1 - (q^2 \langle R_g^2 \rangle / 3) \quad (2.25)$$

dado que $1/(1-x) = 1 + x$ cuando $x \ll 1$, la Ecuación anterior se transforma a :

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle}{3} \quad (2.26)$$

Combinando las ecuaciones (2.22), (2.24) y (2.26) nos da la expresión general de la dispersión estática de la luz:

$$\begin{aligned} \frac{Kc}{\Delta R \theta} &= \frac{1}{P(\theta)} \left[\frac{1}{M} + 2Bc + 3Cc^2 + \dots \right] \\ &= \left[\frac{1}{M} + 2Bc + 3Cc^2 + \dots \right] \left[1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle R_g^2 \rangle \right] \quad (2.27) \end{aligned}$$

ésta Ecuación es aplicable a bajas concentraciones de soluto y ángulos de dispersión correspondiente a $q\langle R_g^2 \rangle^{1/2} \leq 1$ para radiación incidente no polarizada.

Dispersión Dinámica de la Luz (DDL).

La dispersión dinámica de la luz se utiliza para estudiar las propiedades dinámicas de polímeros en solución. A diferencia de la teoría de la dispersión estática, en dónde, las propiedades moleculares se expresan en términos de valor promedio con el tiempo ó intensidad total de dispersión. Con DDL se tiene la información en tiempo real del movimiento aleatorio (i. e., Browniano) de las moléculas del soluto. Este movimiento da lugar al efecto "Doppler" en el cual hay un cambio en la frecuencia con que las ondas de luz de una fuente dada son vistas por un observador. La frecuencia disminuye con la velocidad a la cual la fuente y el observador se alejan uno de otro y se incrementa cuando ocurre lo contrario. Así la luz dispersa presenta un intervalo de frecuencias ligeramente diferentes de

la frecuencia de luz incidente. La dispersión se dice que es quasi-elástica. Estos cambios en la frecuencia proporcionan información del movimiento (la dinámica) de las moléculas del soluto, y pueden ser medidas usando interferómetros especiales y analizadores de espectros siempre y cuando la luz incidente tenga una banda de frecuencia muy angosta (i. e., mucho menor que la magnitud de los cambios de frecuencia), por lo que para hacer tales mediciones se utilizan fuentes de rayos láser.

El medio más utilizado para registrar el movimiento de las moléculas del soluto es grabar en tiempo real las fluctuaciones de la intensidad. La magnitud y frecuencia de las fluctuaciones de la intensidad están a un máximo cuando la luz se dispersa por un solo elemento de volumen, éste es, un punto que corresponde a un lugar específico en la solución. Para medir ese elemento de volumen se utilizan detectores muy sensibles como el fotomultiplicador ó fotodiodo con aperturas muy pequeñas, con lo cual, se puede considerar que la luz dispersada proviene de un solo punto en la solución. El número total de fotones de luz dispersada que entran al detector durante cada uno de los intervalos de tiempo (los que típicamente varían en un intervalo de 50 ns a casi 1 min) son registrados y analizadas por un correlador interconectado a la computadora. El intervalo de tiempo entre conteo ó incidencias sucesivas de fotones se conoce como tiempo de prueba ó muestra Δt , y la separación en tiempo entre dos incidencias de fotones se conoce como tiempo de correlación τ . Es muy importante escoger Δt , éste debe ser mucho menor que el tiempo de fluctuaciones de la intensidad, la cual para polímeros es de 1 μ s a 1 ms. Por lo tanto, si τ es unos cuantos múltiplos de Δt (dos ó tres veces), el conteo de fotones correspondiente será relacionado, y se dice que está correlacionado. Sin embargo, si τ es mucho mayor que Δt (i.e., τ mayor que el tiempo de fluctuación de las intensidades) el correspondiente conteo de fotones no estará correlacionado.

Fluctuaciones y tiempo de correlación.

La intensidad de la luz dispersada depende del arreglo espacial de los centros de dispersión a cualquier instante en el tiempo. Las macromoléculas, sin embargo, están bajo constante movimiento debido a las colisiones con las moléculas del disolvente. Este movimiento aleatorio causará fluctuaciones en la concentración local. Por lo tanto, el valor instantáneo de la intensidad de luz dispersada fluctúa con el tiempo alrededor del promedio. La velocidad a la cual éstas fluctuaciones espontáneas decaen a un valor de equilibrio depende

directamente de la dinámica de las moléculas. Generalmente, si una propiedad E fluctúa aleatoriamente cerca de su valor medio, las mediciones de E a diferentes tiempos mostrarán una señal parecida a un ruido electrónico como se muestra en la Figura 2.4 [Berne, 1976 #47]. El tiempo promedio de E se define como:

$$\langle E \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t) dt \quad (2.28)$$

La propiedad a los tiempos " t ", y " $t+\tau$ " en general tiene valores diferentes. Como se mencionó anteriormente $E(t+\tau)$ es correlacionado con $E(t)$ cuando τ es pequeña, pero ésta correlación se pierde cuando τ viene a ser mayor comparado con el periodo de las fluctuaciones. Por lo tanto, una función de correlación con el tiempo está definida por:

$$\langle E(0)E(\tau) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t)E(t+\tau) dt \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \tau \rightarrow \infty & \quad \langle E(0)E(\tau) \rangle = \langle E \rangle^2 \\ \tau \rightarrow 0 & \quad \langle E(0)E(\tau) \rangle = \langle E(0)^2 \rangle \end{aligned}$$

así que la función de correlación con el tiempo de una propiedad no periódica decae de $\langle E^2 \rangle$ a $\langle E \rangle^2$ como se muestra en la Figura No.2.5

Como se sabe, la luz es un campo electromagnético. La luz difractada proviene de la polarización molecular inducida por el campo eléctrico, por lo que un momento dipolo ϑ se induce en la partícula. La magnitud del dipolo inducido ϑ se relaciona linealmente con el campo eléctrico:

$$\vartheta = \infty E \quad (2.30)$$

dónde ∞ se conoce como polarizabilidad de la partícula. La polarizabilidad es proporcional al índice de refracción de la partícula.

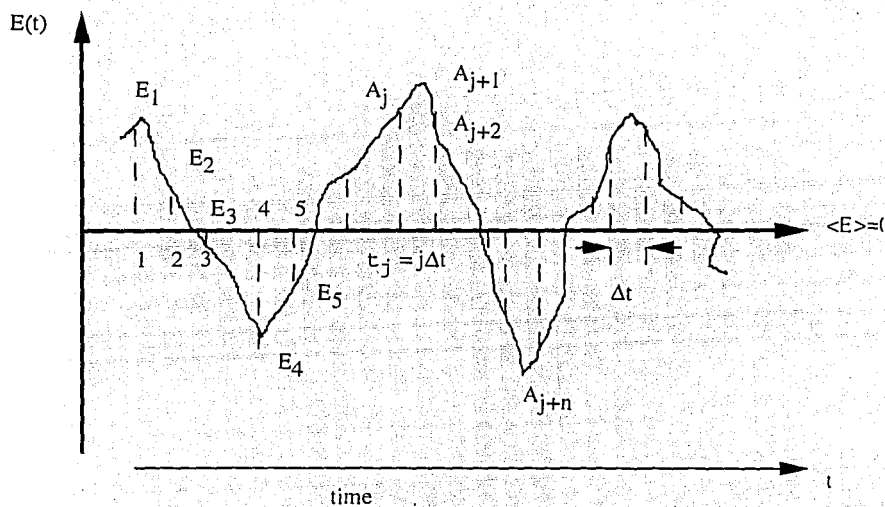


Figura. 2.4 Fluctuaciones de la propiedad $E(t)$ con el tiempo como la molécula se mueve alrededor en el fluido

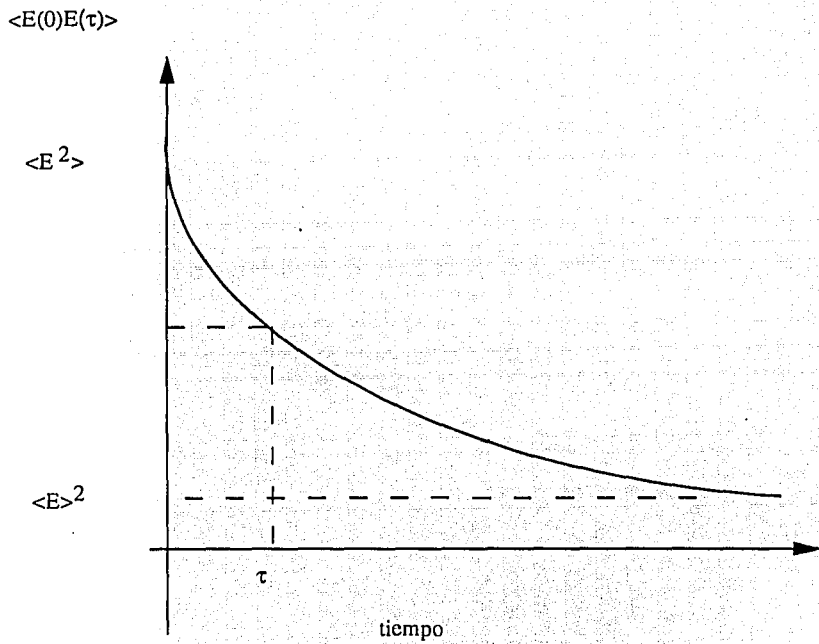


Figura 2.5.- Función de correlación con el tiempo, $\langle E(0)E(t) \rangle$

Para un número N de incidencias, el campo eléctrico disperso a un tiempo "t" es:

$$E_d(t) = E_d(q,t) = \sum_{j=1}^N A_j(t) \exp \{ i [\omega_0 t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)] \} \quad (2.31)$$

dónde $A_j(t)$ es el campo de la luz dispersada por partícula j, \mathbf{q} es el vector de dispersión (Ecuación 2.24). $\mathbf{r}_j(t)$ es la posición del centro de la partícula al tiempo t. El factor $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j$ representa el cambio de fase de la luz dispersada por la partícula j relativa a la dispersión de una partícula a un origen arbitrario $\tau=0$.

La clave para entender la DDL está en entender la función de correlación del campo disperso con respecto al tiempo $C_E(t)$. La evolución con el tiempo de $E_d(q,t)$, se puede expresar por el grado de correlación entre el campo dispersado en un tiempo "t" y su valor a un tiempo más tarde "t + τ ". A condiciones de estado estacionario (a tiempo infinito T) $E_d(q,t)$ es dependiente de t solamente:

$$C_E(t) = \langle E_d(t) E_d^*(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{T} \int_0^T E_d(t) E_d^*(t+\tau) dt \right] \quad (2.32)$$

Sin embargo, en experimentos de DDL, lo que se detecta son las fluctuaciones en tiempo real de la intensidad de la luz dispersada I_θ , no el campo eléctrico. La función de correlación, $C_E(\tau)$, de la intensidad I_θ , se define como:

$$C_E(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{T} \int_0^T I_\theta(t) I_\theta(t+\tau) dt \right] \quad (2.33)$$

y su valor normalizado, $g^{(1)}(\tau)$:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{C_E(\tau)}{C_E(0)} = \frac{\langle I_\theta(t) I_\theta(t+\tau) \rangle}{\langle I_\theta(t) \rangle^2} = \frac{\langle E^*(t) E(t) E^*(t+\tau) E(t+\tau) \rangle}{\langle E^*(t) E(t) \rangle^2} \quad (2.34)$$

dónde $C_E(0)$ es el valor del cuadrado de la intensidad promedio (con el tiempo) ($\langle I_\theta(t) \rangle^2$). En la escala de tiempo de las mediciones experimentales, el correlador evalúa $g^{(1)}(\tau)$ para una serie de valores de τ a partir del conteo ó incidencia de fotones; por lo que ésta técnica de DDL es conocida como Correlación Espectroscópica de Fotones.

El decaimiento de $g^{(1)}(\tau)$ con el incremento de τ nos da información relacionada con la velocidad de movimiento de las moléculas del soluto.

Si se mantiene una aproximación Gaussiana, la Ecuación (2.33) se puede reescribir en función de la intensidad de dispersión de la siguiente manera

$$C_E(\tau) = \langle I_{\theta}(t) I_{\theta}(t+\tau) \rangle = B \left[1 + \beta \frac{|I_1(\tau)|^2}{|I_1(0)|^2} \right] \quad (2.35)$$

$$C_E(\tau) = B[1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2] \quad (2.36)$$

$C_E(\tau)$ es la función de correlación medida, $|g^{(1)}(\tau)|^2$ es la función de autocorrelación de primer orden normalizada al tiempo τ , B es la línea base. La línea base puede ser calculada del número total de incidencia de fotones que arriban durante el experimento o puede obtenerse de la función de correlación medida a tiempos de correlación largos. β es un factor de eficiencia del instrumento que puede ser determinado experimentalmente Despejando a $|g^{(1)}(\tau)|$ de la Ecuación anterior

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{1}{(B\beta)^{1/2}} [C_E(\tau) - B]^{1/2} \quad (2.37)$$

Todos los términos del lado derecho son cantidades conocidas. Para dispersiones idénticas de partículas monodispersas a dilución infinita, la función de correlación intensidad-tiempo puede ser representarse por una curva exponencial:

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (2.38)$$

dónde Γ es la constante de decaimiento exponencial, que relaciona al coeficiente de difusión traslacional D, del soluto mediante

$$\Gamma = q^2D \quad (2.39)$$

dónde q es el vector de dispersión definido por la Ecuación (2.24). D es el coeficiente de difusión de las partículas, el cual se aproxima al coeficiente de auto-difusión en el límite de dilución infinita.

La difusión translacional de una partícula aislada se relaciona con la energía térmica $k_B T$, y la constante de fricción f por medio de la Ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación 2.4) $D = k_B T / f$. Para partículas esféricas de látex de tamaño uniforme con radio hidráulico R en un disolvente de viscosidad η_0 se tiene que $f = 6\pi\eta_0 R$ (Ecuación 2.5) por lo que

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R} \quad (2.40)$$

Como se ha mencionado, la discusión se basa en la suposición de que se tiene una distribución de tamaño uniforme de partículas; éstas partículas son puntos de dispersión. Para una distribución no uniforme de tamaños de partículas, como comúnmente se encuentra en la práctica, la función de correlación será una distribución de velocidades de decaimiento. Esto se debe a los diferentes tiempos de relajación del movimiento intermolecular del polímero. Por lo que la función de correlación normalizada puede aproximarse con una distribución continua de velocidad de decaimiento:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (2.41)$$

dónde $\exp(-\Gamma\tau) d\Gamma$ es un promedio de todos los tiempos de decaimiento; $G(\Gamma)$ es la función de distribución normalizada de velocidad de decaimiento.

b) Instrumento de medición.

El aparato de medición utilizado en este trabajo es un espectrofotómetro de dispersión dinámica de la luz hecho en el laboratorio de la Universidad de Minnesota con partes comerciales [55]. El diagrama simplificado del aparato se muestra en la Figura 2.6.

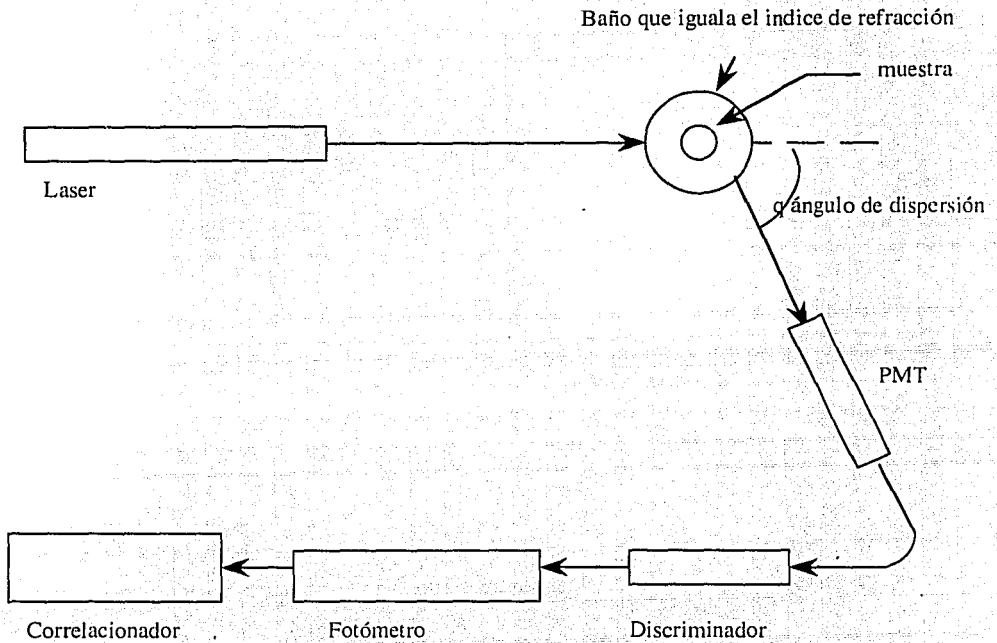


Figura 2.6 Diagrama simplificado del aparato de dispersión dinámica de la luz

El rayo incidente del laser es dispersado por la muestra en el baño que iguala el índice de refracción. La luz dispersada es detectada por el PMT. El discriminador amplifica o discrimina la entrada de los pulsos del PMT. El fotómetro selecciona señales del discriminador y las envía al correlacionador. El correlacionador se usa para medir funciones de autocorrelación así como también la intensidad promedio dispersada.

La fuente de luz es un espectro Físico de ion argón 164-09, operando a una longitud de onda de 514.5 nm. La intensidad de dispersión se detecta en un tubo fotomultiplicador (FMT) modelo "end-window" EMI-Gencom 9862A/100. Este modelo fue especialmente seleccionado para bajo nivel de luz y sensibilidad a la luz roja. Como se muestra en la Figura 2.6 el aparato de dispersión de luz consiste de varias partes además del láser y del FMT.

El Amplificador/Discriminado es un modelo AD 126 de Instrumentos de Precisión del Pacífico para amplificar la señal y discriminar el ruido a la salida del FMT. El amplificador tiene una ganancia de 100, con una banda ancha mayor de 100 mHz. El discriminador rechaza señales con amplitud menor que el punto de ajuste del discriminador. También cuenta el número de veces que la señal del FMT es mayor que el punto de ajuste, y convierte cada señal en un pulso que pasa al correlador a través del fotómetro. Un fotómetro modelo 126 (Instrumentos de Precisión del Pacífico) provee un amplio intervalo de mediciones de luz, para usarse con el FMP. El fotómetro emplea un conteo discreto de fotones para mediciones a bajo nivel de luz y un electrómetro para mediciones de medio a alto nivel de luz. El fotómetro está conectado a un correlador modelo 1096 Langley-Ford el cual tiene su propia pantalla para ver la función de correlación. Para el análisis, los datos del correlador se transfieren a una microcomputadora (Zenith Z-148 PC) para su procesamiento. Todo el aparato está soportado por un sistema que aísla las vibraciones por medio de "resortes de aire" (Micro-gTM71-167, Technical Manufacturing Co., Woburn Massachusetts).

¿Cómo trabaja el correlador?

Como se mencionó anteriormente, el discriminador cuenta el número de veces que la señal del FMT es mayor que el punto de ajuste y convierte cada señal a un pulso limpio, el cual se alimenta más tarde al correlador. Así todas las señales que llegan al correlador son pulsos idénticos correspondientes al conteo de fotones por el FMT. Estas señales llegan al correlador a diferentes intervalos de tiempo. El "hardware" del correlador está formado de un registro de desviaciones, memoria y almacén de conteo ó incidencias (canales).

Supongamos que tenemos tres hileras dinámicas (ver Figura 2.7), cada una dividida en 64 partes iguales, las cuales llamaremos ventanas. La primera hilera será el registro de desviaciones, la segunda hilera la memoria y la tercera el almacén de conteo ó incidencias. Nuestro objetivo es contar un número arbitrario de fotones de una fuente a intervalos iguales de tiempo, y guardarlos en las 64 ventanas del almacén de conteo ó incidencias. Al principio (equivalente al tiempo $t = 0$) podemos suponer que todas las hileras están vacías. Contamos el primer grupo de fotones N_1 entrando a la primera ventana del registro de desviaciones, y simultáneamente entra a las 64 ventanas de la hilera de la memoria. Entonces se multiplica simultáneamente el contenido de las 64 ventanas de la memoria con las correspondientes ventanas del registro de desviaciones y se adiciona al contenido de la ventana correspondiente del almacén de conteo como se ilustra en la Figura 2.7. Ahora, contando el segundo grupo de fotones N_2 , nuevamente éstos toman su lugar en la primera ventana del registro de desviaciones, mientras simultáneamente cambia el contenido de cada una de las 64 ventanas de abajo. También toma lugar este grupo de fotones en todas las 64 ventanas de la columna de la memoria y se repite simultáneamente la multiplicación y la adición. Note que N_2 reemplaza a N_1 en el canal de la memoria, el proceso de prueba, el cambio del contenido del registro de desviaciones, multiplicación, suma y almacenamiento de datos continúa indefinidamente hasta que el operador para la corrida. Después de N_T pruebas, el almacén de conteo contiene:

$$\sum_{i=1}^{N_T} N_i N_i, \quad \sum_{i=1}^{N_T} N_i N_{i+1}, \quad \dots \quad \sum_{i=1}^{N_T} N_i N_{i+(n-1)} \quad (2.42)$$

para $n = 1, 2, \dots, 64$ ventanas respectivamente, y N_T tiende a infinito. El tiempo total de una corrida en una medición puede variar de unos minutos (≈ 5 min) a unas horas (≈ 3 hrs). Como se mencionó anteriormente el tiempo de prueba es seleccionado por el operador y puede variar de microsegundos a segundos. Hay un tiempo de retraso (τ) de $(n-1)\Delta t$ antes de la llegada de un grupo de fotones a una ventana particular del registro de desviaciones "shift register", dónde n es el número de ventana. Por ejemplo, el tiempo de retraso de los fotones en llegar a la primera ventana es cero, mientras que el tiempo de retraso de los fotones en llegar a la ventana # 64 es $\tau_{64} = 63 \Delta t$. Toda la información que buscamos en DDL está contenida en la correlación entre la intensidad de dispersión y el tiempo de retraso.

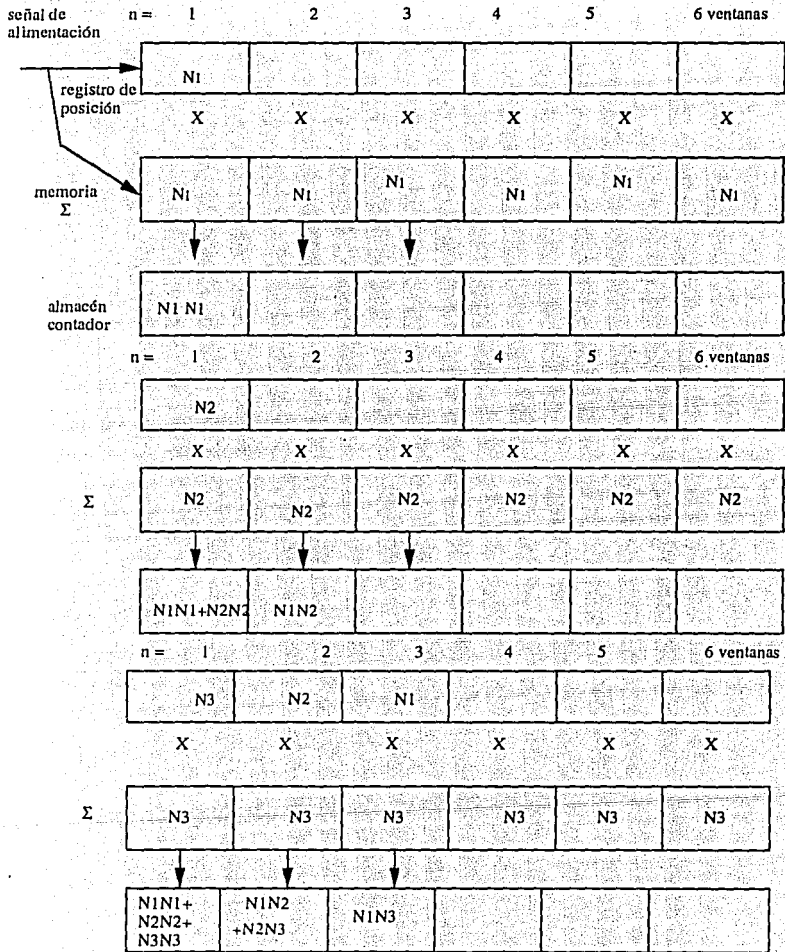


Figura 2.7 Ilustración de las operaciones de un Autocorrelador

c) Análisis de datos.

Los datos obtenidos del correlador es la función de autocorrelación, la cual ha sido expresada en forma general en la Ecuación 2.41 como suma de exponenciales. La determinación de $G(\Gamma)$ es un problema matemático difícil ("ill posed" = mal condicionado), como resultado, se tendrán muchas aproximaciones a la solución. En un caso se supone la forma específica de $G(\Gamma)$, por ejemplo, una distribución Gaussiana de exponencial simple ó doble. El riesgo de esta aproximación es hacer una suposición errónea acerca de la forma de la distribución. En una segunda aproximación Koppel [56] aplicó el método de Cumulantes a la solución de $g^{(1)}(\tau)$ por expansión de la función de distribución como una serie de potencias en el tiempo:

$$\ln(g^{(1)}(\tau)) = -\Gamma\tau + K_2\tau^2 - K_3\tau^3 + \dots \quad (2.43)$$

dónde Γ es la velocidad de decaimiento promedio ó primer cumulante, K_2 y K_3 son el segundo y tercer cumulantes respectivamente. Usualmente ésta expresión se trunca para términos de mayor orden. El método de análisis por Cumulantes es simple, conveniente y seguro para sistemas de distribución angosta y monodispersa como es nuestro caso. Una medida de la amplitud de la distribución es la relación adimensional K_2/Γ^2 , la cual es cero para un decaimiento exponencial simple y puede aproximarse a la unidad para decaimientos no exponenciales.

La otra aproximación a la solución de $G(\Gamma)$ es por medio de la transformada inversa de Laplace (TIL). Debido a la naturaleza problemática, mal condicionado, del proceso de inversión de la Ecuación (2.41), si una solución existe, puede no ser única y la solución no está garantizada. También la convergencia a una solución única puede no ser uniforme. Diferentes aproximaciones para encontrar soluciones a éste problema matemático han sido propuestas tales como: el método de histograma que son métodos flexibles [57], el método de máxima entropía [58], y el método de regularización [59-61]. Otras aproximaciones pueden adaptarse al método de regularización, en particular usando el método de computación de Provencher llamado CONTIN, éste programa es el más popular y ha sido usado ampliamente en el análisis de datos presentados en este trabajo.

CONTIN es un método de regularización (constrained=con límites) para resolver numéricamente la TIL de la función de correlación por medio de un ajuste no-lineal por mínimos cuadrados. La determinación de la TIL de la función de correlación, como se mencionó anteriormente, es un problema mal condicionado en la que hay un número infinito de soluciones para resolverlo, CONTIN incorpora un conocimiento apriori moderado y estadístico. Supone que la solución verdadera es moderadamente suave, usualmente una con el menor número de picos y consistente con los datos. Para reducir el número de soluciones posibles solo soluciones no-negativas son consideradas. CONTIN no requiere el número de exponenciales (ó picos en la distribución de tiempos de decaimiento) para ser puesta en progreso. Es un método conservativo que en general, no sobre estima el número de procesos de relajación que ocurren en el sistema ¹.

Existen otros métodos de análisis de datos tales como "El análisis exponencial simple y doble" [62], el cual representa las funciones de correlación como un decaimiento exponencial simple ó doble. Esta aproximación usualmente se emplea como una aproximación de primer orden del número de modos de relajación. Este método no es confiable para análisis de datos que incluyen ruido, ya que no tiene funciones de análisis de ruidos.

Otro método es el de mínimos cuadrados no-negativos, éste método es útil para analizar datos producidos por ruido con una limitación de resultados no-negativos. Este método filtrará cualquier dato que haga la amplitud de un modo negativo. Es un programa de ajuste multiexponencial. El número de parámetros se incrementará rápidamente como el número de modos se incrementa, y entonces el ajuste por mínimos cuadrados no-negativos puede no converger.

El método de máxima entropía (MME) es un método desarrollado recientemente [58]. Emplea una función de entropía, la cual es una sumatoria de $P \times \ln P$, donde P es la distribución de probabilidad, y es relacionada con $G(\Gamma)$. Se puede seleccionar un Lagrangiano, y maximizar, para obtener la distribución P más probable. MME es un método

¹ La mayoría de los datos en este trabajo han sido analizados por el método de CONTIN y por el de Cumulantes.

robusto para ruidos y produce una función de distribución única y suave [63]. Sin embargo, es un programa que consume mucho tiempo.

2.3 Viscosidad

a) Teoría

Una de las cantidades más fáciles de medir para caracterizar un polímero es la viscosidad. La teoría y experimentación sobre viscosidad están desarrollados en varios libros de texto [18, 53, 64]. Enseguida se presenta una breve discusión sobre viscosidad de macromoléculas basado en Young [53] y Yang [65].

La ley de Newton define el coeficiente de viscosidad de un fluido laminar en estado estable como la fuerza tangencial (F_s) por unidad de área (A) requerida para mantener un gradiente de velocidad en el fluido. Considerando que se tiene un fluido entre dos placas paralelas de área A , una de las cuales se mueve a una distancia constante Y de la otra, con una velocidad relativa v , se tiene:

Esfuerzo cortante	$\sigma_s = F_s/A$	en dinas cm^{-2}	(2.44a)
-------------------	--------------------	---------------------------	---------

Gradiente de velocidad	$G = dv/dY$	en seg^{-1}	(2.44b)
------------------------	-------------	----------------------	---------

Viscosidad	$\eta = \sigma_s / G$	en dinas seg cm^{-2}	(2.44c)
------------	-----------------------	-------------------------------	---------

La Ecuación 2.44 nos define la viscosidad como la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante por unidad de área y el gradiente de velocidad dentro de un fluido. El fluido se dice que es Newtoniano si la viscosidad es independiente del esfuerzo de corte aplicado, y no-Newtoniano cuando no se sigue ésta ley.

Viscosidad en soluciones diluidas.

Una característica importante de una solución de polímeros diluida es que su viscosidad es normalmente mayor que la del disolvente puro. Sin embargo, experimentos recientes [66] han confirmado que esto último no siempre es cierto. El incremento de viscosidad se debe a las grandes diferencias en tamaño entre las moléculas del polímero y el disolvente. La magnitud del incremento en la viscosidad se relaciona a las dimensiones de las moléculas del polímero en solución. Por lo tanto, mediciones de viscosidad de soluciones poliméricas diluidas proporcionan información acerca de las dimensiones de la cadena de la estructura del polímero, forma molecular, grado de polimerización, e interacciones polímero-disolvente. Sin embargo, el uso más común de esas mediciones es para determinar la masa molar de un polímero [53].

Fuerzas viscosas sobre esferas rígidas.

La definición de viscosidad dada anteriormente (Ecuación 2.44) es general [18], se aplica igualmente a líquidos puros y soluciones, a situaciones en las cuales la viscosidad es constante, y aquellas en las cuales es una función del gradiente de velocidad. Nuestro interés en éste estudio es la aplicación de ese concepto a soluciones poliméricas diluidas y nos limitaremos al caso en el que el esfuerzo de corte es suficientemente pequeño que se puede considerar comportamiento Newtoniano, la viscosidad η es independiente de dv/dY .

El problema de la relación de viscosidad y concentración de macromoléculas ha sido analizado por Einstein para suspensiones diluidas de esferas rígidas [18]:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{1}{2}\phi \right] (1 + \phi + \dots)^2 = \eta_0 (1 + 2.5\phi + 4\phi^2 + \dots) \quad (2.45)$$

dónde η es la viscosidad de la suspensión, η_0 es la viscosidad del disolvente, ϕ es la fracción volumen ocupada por las esferas. Para soluciones diluidas $\phi = c_2 V_2/M$, dónde c_2 es la masa del polímero por volumen de solución, V_2 es el volumen molar parcial del polímero en solución, y M es el peso molecular del polímero. Substituyendo ésta relación por ϕ en la Ecuación (2.45) nos da:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2.5 \frac{V_2}{M} c_2 + 4 \left(\frac{V_2}{M} \right)^2 c_2^2 + \dots \right] \quad (2.46)$$

La Ecuación anterior es un caso especial de la función general

$$\eta = A + Bc_2 + Cc_2^2 + \dots \quad (2.47)$$

en la cual los coeficientes de la Ecuación A, B, etc., se determinan ajustando los datos experimentales.

Cuando la concentración del soluto tiende a cero, la viscosidad de la solución se aproxima a la viscosidad del disolvente, por lo que $A = \eta_0$; la Ecuación de Einstein nos dice que el coeficiente B debe ser para partículas esféricas. La Ecuación general (2.46) puede transformarse a diferentes cantidades ó términos comúnmente empleados en viscosidad.

La viscosidad del disolvente es η_0 , usualmente se expresa en poises, Stokes ó Pascal segundo. La viscosidad de la solución polimérica es η . La viscosidad relativa es la relación de las dos [Sperling, 1992 #46]:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2.48)$$

La viscosidad relativa tiene un valor mayor que la unidad. La viscosidad específica es la viscosidad relativa menos uno:

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2.49)$$

La viscosidad específica dividida por la concentración, en el límite cuando la concentración tiende a cero, nos da la viscosidad intrínseca

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{esp}}{c} \right] \quad (2.50)$$

La viscosidad intrínseca es el parámetro más importante en la caracterización de polímeros, dado que relaciona la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de

un disolvente particular a una temperatura dada. La viscosidad intrínseca depende del disolvente; es siempre mas alta en buenos disolventes (alta afinidad del disolvente por el polímero) que en disolventes pobres. En otras palabras se puede decir que midiendo la viscosidad intrínseca uno puede comparar la afinidad polímero-disolvente para diferentes disolventes. Para soluciones diluidas, donde la viscosidad específica es ligeramente mayor que la unidad, la siguiente expresión algebraica es muy útil

$$\ln \eta_{rel} = \ln(\eta_{esp} + 1) = \eta_{esp} - \eta_{esp}^2/2 + \dots \quad (2.51)$$

Entonces, dividiendo $\ln \eta_{rel}$ por c (llamada también viscosidad inherente) y extrapolando a concentración cero nos da la viscosidad intrínseca

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left[\frac{\ln(\eta_{rel})}{c} \right] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (2.52)$$

En 1938 Mark y Houwink encontraron una relación empírica entre el peso molecular y la viscosidad intrínseca [Sperling, 1992 #46]:

$$[\eta] = K M^a \quad (2.53)$$

dónde K y a son constantes para un par determinado polímero-disolvente a una temperatura conocida, la justificación teórica de ésta Ecuación se presenta en Young[53]. Esta Ecuación es de gran uso y viene a ser una de las relaciones más importante en la ciencia de los polímeros. Los valores K y a están dados en tablas para determinados polímeros. Debe notarse que los pesos moleculares a viscosidad promedio son difíciles de obtener directamente, por lo que normalmente, se sustituye el peso molecular promedio de distribuciones de peso molecular angostas ($M_n \approx M_v \approx M_w$) para determinar los valores de K y a .

Para cadenas con distribución Gaussiana se ha mostrado que $a = 0.5$ bajo condiciones theta, a incrementa a un valor límite de 0.8 con el hinchamiento o expansión de la cadena

(típicamente a >0.7 para polímeros en buenos disolventes). El valor de K tiende a disminuir cuando el valor de a aumenta.

Determinación de la viscosidad intrínseca por medio de datos experimentales.

Las ecuaciones de Huggins y Kraemer proporcionan el procedimiento más común para determinar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ a partir de datos experimentales. Para medir viscosidad, el instrumento más comúnmente empleado es el viscosímetro de Ubbelohde. Esta viscosidad se mide a diferentes concentraciones a una temperatura dada. Se hace una extrapolación doble a concentración cero de acuerdo con las ecuaciones 2.54 a 2.56 y la intersección con el eje de las "y's" nos da la $[\eta]$ (Figura 2.8) [64].

Siguiendo la Figura 2.8 se deben tomar en cuenta las siguientes observaciones prácticas:

1. Ambas líneas deben interceptarse a concentración cero.
2. La suma de las pendientes de las dos curvas se relaciona a través de la Ecuación de Huggins:

$$\frac{\eta_{\text{esp}}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad (2.54)$$

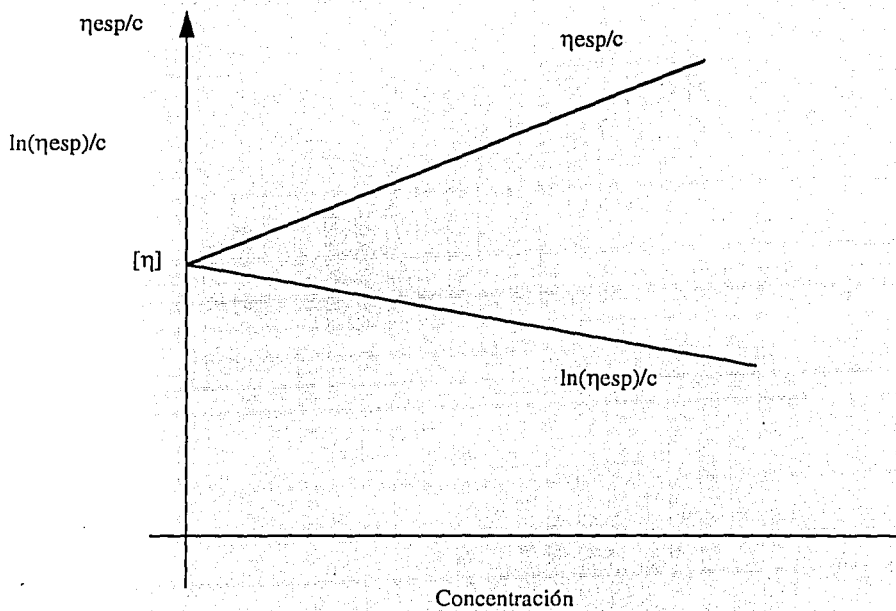


Figura 2.8.- Gráfica de η_{sp}/c y $\ln(\eta_{sp})/c$ vs c ; $[\eta]$ a concentración= 0

y la Ecuación de Kraemer:

$$\frac{\ln \eta_{\text{esp}}}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c \quad (2.55)$$

Algebraicamente:

$$k' + k'' = 0.5 \quad (2.56)$$

Si cualquiera de estas condiciones no se cumple se debe a efectos iónicos, agregación molecular u otros problemas. Para la mayoría de sistemas polímero-disolvente k' y k'' son alrededor de 0.35 y 0.15 respectivamente.

b) Instrumento de medición de la viscosidad y análisis de datos.

Determinación experimental de la viscosidad de la solución.

La forma más común de determinar la viscosidad de soluciones poliméricas diluidas es por medio de viscosímetros capilares, de los cuales hay dos clases generales; viscosímetros de tubos en U y viscosímetros de nivel suspendido (Figura 2.9). Una característica común de éstos viscosímetros es que tienen dos marcas de medición en el bulbo, superior e inferior, los cuales están colocadas sobre el tubo capilar. La solución se fuerza a entrar al bulbo medidor a partir de un bulbo-depósito pegado al fondo del tubo capilar. Se registra el tiempo en la que la solución fluye de regreso de la marca superior a la inferior [53]. En los viscosímetros de tubo en U, la caída de presión del fluido depende del volumen de la solución contenida en el viscosímetro, por lo que es importante medir exactamente el mismo volumen en cada medición.

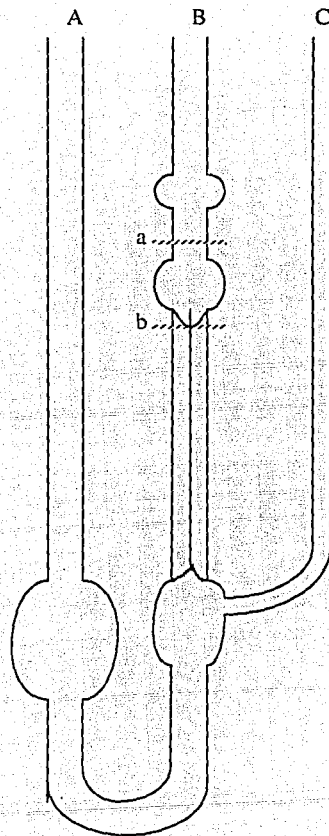


Figura 2.9 Viscosímetro capilar Ubbelohde

La mayoría de los viscosímetros de nivel suspendido están basados en el diseño de Ubbelohde, la característica más importante es el tubo adicional pegado justo abajo del tubo capilar. Esto asegura que durante las mediciones, la solución esté suspendida en el bulbo de medición y el tubo capilar, con la presión atmosférica actuando arriba y abajo de la columna del líquido. Por lo tanto la caída de presión depende solo del volumen dentro y arriba del tubo capilar, y es independiente del volumen total de la solución contenida en el viscosímetro. Esta característica es particularmente útil porque se puede diluir la solución en el viscosímetro adicionando más disolvente.

Cuando se usan viscosímetros tipo U, se deben vaciar, limpiar, secar y llenar con la nueva solución cada vez que la concentración se cambia. Antes de utilizar el viscosímetro se debe asegurar que sea lavado exhaustivamente y que el disolvente y soluciones estén libres de polvo por medio de filtración, de lo contrario se tendrán valores incorrectos. El viscosímetro se pone en un baño de agua ó aceite térmicamente controlada con $\pm 0.01^\circ\text{C}$ o mejor porque la viscosidad cambia rápidamente con la temperatura. Después de dejar suficiente tiempo para alcanzar la temperatura de equilibrio de la solución, se llevan a cabo las mediciones de tiempo de flujo, éstas deben ser reproducibles hasta $\pm 0.1\%$ cuando se mide visualmente, usando un cronómetro con precisión de 0.1 ó 0.01 segundos.

Bajo condiciones de flujo laminar Newtoniano, el volumen V del líquido, que fluye durante el tiempo t a través de un tubo capilar de longitud l y radio r , se relacionan con la caída de presión P a través del capilar y la viscosidad η del líquido con la Ecuación de Poiseuille:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 P}{8 \eta l} \quad (2.57)$$

El perfil de velocidad radial, correspondiente a esta ecuación, es parabólica. Con velocidad máxima a lo largo del centro del tubo capilar y velocidad cero en la pared del mismo. Durante las mediciones de tiempo de flujo (desplazamiento del volumen entre dos marcas del tubo); la presión disminuye continuamente y está dado por:

$$P = \rho g h \quad (2.58)$$

Dónde, $\langle h \rangle$ es la caída de presión promedio, ρ es la densidad del líquido y g es la aceleración debida a la gravedad. Substituyendo P en la Ecuación de Poiseuille (2.57) :

$$\eta = \frac{\pi r^4 \langle h \rangle \rho g t}{8 V l} \quad (2.59)$$

La cual tiene la forma

$$\eta = A \rho t \quad (2.60)$$

dónde A es una constante para un viscosímetro dado.

Para soluciones diluidas no son necesarias determinaciones de viscosidad absolutas, se requiere solo determinar la viscosidad relativa de la solución polimérica a la del disolvente puro. Aplicando la Ecuación (2.60) tenemos la siguiente relación para la viscosidad relativa η_r ,

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (2.61)$$

dónde ρ y ρ_0 son las densidades de la solución y del disolvente, t y t_0 son los tiempos de flujo de una solución polimérica de concentración c y del disolvente puro respectivamente. En soluciones diluidas, es práctica común suponer que $\rho = \rho_0$ por lo que η_r se simplifica solamente a la relación de tiempos de flujo t/t_0 . En trabajos más precisos deben tomarse en cuenta las correcciones debidas a la energía cinética y a la densidad [18].

A pesar de que el viscosímetro de soluciones diluidas no es un método absoluto para caracterización de polímeros, en comparación con otros métodos, éste es simple y relativamente barato. El método se usa ampliamente para mediciones rutinarias de masa molar.

Bibliografía

- 1 Koros W. J. and Hellums M. W., "Transport Properties," in *Encyclo. Polymer Sci.*, University of Texas at Austin, 1989), Supplement volume, 724-802.
- 2 Gisser D. G. and Ediger M. D., *J. Phys. Chem.*, **97**, 10818, (1993).
- 3 Gisser D., Johnson J., Ediger M. D., and von Meerwala E. D., *Macromolecules*, **26**, 512, (1993).
- 4 Osmers H. R. and Metzner A. B., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **11**, 161, (1972).
- 5 Lee J., Chang T., and Jung J. C., *Macromolecules*, **25**, 6977, (1992).
- 6 Lee J. A. and Lodge T. P., *J. Phys. Chem.*, **91**, 5546, (1987).
- 7 Mustafa M. B., Tipton D. L., Barkley M. D., Russo P., and Blum F. D., *Macromolecules*, **26**, 370, (1993).
- 8 Huang W. J., Frick T. S., R. L. M., Lee J. A., Lodge T. P., and Tirrel M., *A. I. Ch. E. J.*, **33**, 573, (1987).
- 9 Antonietti M., Coutandin J., Grutter R., and Sillescu H., *Macromolecules*, **17**, 798, (1984).
- 10 Lodge T. P., *Macromolecules*, **16**, 1393, (1983).
- 11 Pajevic S., Bansil R., and Konak C., *Macromolecules*, **26**, 305, (1993).
- 12 Teraoka I., Langley K. H., and Karasz F. E., *Macromolecules*, **26**, 287, (1993).
- 13 Wheeler L. M. and Lodge T. P., *Macromolecules*, **22**, 3399, (1989).
- 14 Brown W. and Rymden R., "Diffusion of polystyrene latex spheres in polymer solutions studied by dynamic light scattering," *Macromolecules*, **19**, 2942-2952, (1986).
- 15 Tracy M. A., Garcia J. L., and Pecora R., *Macromolecules*, **26**, 1862, (1993).
- 16 Phillies G., "Chain and sphere diffusion in polyisobutylene-CHCl₃: A reanalysis," *Macromolecules*, **25**, 4948-4954, (1992).
- 17 Phillies G. D. J. and Clomenil D., *Macromolecules*, **26**, 167, (1993).
- 18 Hiemenz P. C., *Polymer Chemistry*, (Marcel Dekker, Inc, New York, 1984),
- 19 Bird, Stewart, and Lightfoot, *Transport Phenomena*, (John Wiley & Sons, New York, USA, 1960),
- 20 Langevin D. and Rondelez F., *Polymer*, **19**, 875-, (1978).

- 21 Cooper E. C., Johnson P., and Donald A. M., "Probe diffusion in polymer solutions in the dilute/semi-dilute crossover regime: 1. Poly(ethylene oxide)," *Polymer*, **32**, 2815-2822, (1991).
- 22 Cussler E. L., "Diffusion Mass Transfer in Fluids systems," in *Values of diffusion coefficient*, (University of Cambridge, New York, USA, 1989), 525.
- 23 Ogston A. G., Preston P. N., Wells J. D., and Snowden J. M., *Proc. R. Soc. London, A*, **333**, 297, (1973).
- 24 Cukier R. I., "Diffusion of Brownian spheres in semidilute polymer solutions," *Macromolecules*, **17**, 252-255, (1984).
- 25 Altenberger A. and Tirrel M., "On the theory of self-diffusion in a polymer gel," *J. Chem. Phys.*, **80**, 2208-2213, (1984).
- 26 Altenberger A. R., Tirrel M., and Dahler J., "Hydrodynamic screening and particle dynamics in porous media, semidilute polymer solutions and polymer gels," *J. Chem. Phys.*, **84**, 5122-?, (1986).
- 27 Debye P. and Bueche A., *Journal of Chem Phys*, **16**, 573, (1948).
- 28 Brinkman H. C., *Appl. Sci. Res.*, **27**, 1947, (1947).
- 29 De Gennes P. G., "Dynamics of entangled polymer solutions: II Inclusion of hydrodynamic interactions," *Macromolecules*, **9**, 594-598, (1976).
- 30 Freed K. F. and Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **71**, 2025, (1975).
- 31 Freed, *Progress in Liquid Physics*, Croxton C., (Wiley, New York, 1978),
- 32 Phillies G., "Universal scaling equation for self-diffusion by macromolecules in solution," *Macromolecules*, **19**, 2367-2376, (1986).
- 33 Phillies G. D., *J. Phys. Chem.*, **96**, 10061, (1992a).
- 34 Phillies G. D. J., *Macromolecules*, **20**, 558, (1987a).
- 35 Phillies G. D. J., Ullman G. S., and Ullman K., *J. Chem. Phys.*, **82**, 5242, (1985a).
- 36 Brown W. and Rymden R., *Macromolecules*, **20**, 2867, (1987).
- 37 Nehme O. A., Johnson P., and Donald A. M., "Probe diffusion in poly-L-lysine solution," *Macromolecules*, **22**, 4326-4333, (1989).
- 38 Russo P. S., Mustafa M., Cao T., and Stephenes L. K., *Journal of Colloid I nterface Science*, **122**, 120, (1988).
- 39 Phillies J., *J. Phys. Chem.*, **89**, 692, (1985).

- 40 Phillis G., Malone G., Ullmann K., Ullmann G., Rollings J., and Yu L.-P., "Probe diffusion in solutions of long-chain polyelectrolytes," *Macromolecules*, **20**, 2280-2289, (1987).
- 41 Brown W. and Zhou P., "Dynamic Behavior in ternary polymer solutions. Polyisobutylene in chloroform studied using dynamic light scattering and pulsed field gradient NMR," *Macromolecules*, **22**, 4031-4039, (1989).
- 42 Gorti S. and Ware B. R., "Probe diffusion in an aqueous polyelectrolyte solution," *J. Chem. Phys.*, **83**, 6449-6456, (1985).
- 43 Yang T. and Jamieson J., *Macromolecules*, **126**, 220, (1988).
- 44 Lin T.-H. and Phillis G. D., "Probe diffusion in polyacrylic acid: Water-effect of polymer molecular weight," *J. Colloid Interface Sci*, **100**, 82-95, (1984).
- 45 Lin T.-H. and Phillis G., "Probe diffusion in poly(acrylic-acid)-water. Effect of probe size," *Macromolecules*, **17**, 1686-1691, (1984).
- 46 Ullmann G., Ullmann K., Lindner R., and Phillis G., "Probe diffusion of polystyrene latex spheres in poly(ethylene oxide)-water," *J. Phys. Chem.*, **89**, 692-700, (1985).
- 47 Zhou P. and Brown W., "Static and dynamic properties of poly(ethylene oxide) in methanol," *Macromolecules*, **23**, 1131-1139, (1990).
- 48 Furukawa R., Arauz-Lara J. L., and Ware B. R., "Self-diffusion and probe diffusion in dilute and semidilute aqueous solutions of dextran," *Macromolecules*, **24**, 599-605, (1991).
- 49 Brown W. and Rymden R., "Comparison of the translational diffusion of large spheres and high molecular weight coils in polymer solutions," *Macromolecules*, **21**, 840-846, (1988).
- 50 Lin T.-H. and Phillis D. J., "Translational diffusion coefficient of a macroparticulate probe species in salt-free poly(acrylic acid)-water," *J. Phys. Chem.*, **86**, 4073-4077, (1982).
- 51 Tracy M. A. and Pecora R., *Macromolecules*, **25**, 337, (1992).
- 52 Zhou P. and Brown W., "Translational diffusion of large silica spheres in semidilute polyisobutylene solutions," *Macromolecules*, **22**, 890-896, (1989).
- 53 Young R. J. and Lovell P. A., *Introduction to polymers*, (Chapman & Hall, London, New York, 1991),
- 54 Guinier A. and Fournet G., *Small angle scattering of X-rays*, (John Wiley, New York, 1955),

- 55 Russo, Ph. D., University of Minnesota (1981).
- 56 Koppel D. E., *J. Chem. Phys.*, **36**, 159, (1985).
- 57 Dahneke B. E., *Measurement of suspended particles by Quasi-Elastic Light Scattering*, (Wiley-Interscience, New York, 1983),
- 58 Nyeo S.-L. and Chu B., *Macromolecules*, **22**, 3998, (1989).
- 59 Provencher, *Makromol. Chem.*, **180**, 180,201, (1979).
- 60 Provencher S. W., *Computer Phys. Commun.*, **27**, 213,229, (1982).
- 61 Jakes J., *Czech. J. Phys. B.*, (1988).
- 62 Liu Z., *Dynamic Light scattering from block copolymer liquids*, Admission to Doctoral Candidacy, University of Minnesota (1993).
- 63 Livesey A. K., Licinio P., and Delaye M., *J. Chem. Phys.*, **84**, 5102, (1986).
- 64 Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, (John Wiley & Sons, Inc, New York, 1992),
- 65 Yang J. T., *Adv. Protein Chem*, **16**, 323, (1961).
- 66 Lodge T. P., *J. Phys. Chem.*, **97**, 1480, (1993).

CAPITULO 3

Síntesis y Caracterización de Poliestireno entrecruzado.

3.1 Introducción

La mayoría de los látex utilizados en investigación están preparados por el *Método Convencional de Polimerización por Emulsión* en presencia de tensoactivos (PET). La polimerización por emulsión de aceite en agua se lleva a cabo con un iniciador soluble en agua en presencia de un tensoactivo o estabilizador polimérico, en la mayoría de los casos se obtiene una distribución polidispersa de tamaño de partícula debido a la presencia de tensoactivos. Esto es una desventaja para ciertas aplicaciones de polímeros en emulsión como aquellas que incluyen calibración de instrumentos y determinación del tamaño del poro [1]. Por otro lado la eliminación de estos tensoactivos, puede llevar a coagulación o floculación del látex [2].

Para resolver este problema se usa la *polimerización por emulsión libre de tensoactivo (PELT)* [3]. Los látex preparados de ésta manera se utilizan como modelos coloidales dado que no están contaminados con tensoactivos. La técnica requiere del uso de un iniciador que imparta propiedades de superficie activa a las partículas del polímero (persulfato de potasio es el iniciador más útil para este propósito). En estos sistemas los estabilizadores son fragmentos de iniciadores iónicos los cuales están unidos en forma covalente a las moléculas del polímero. Para entender mejor este fenómeno, más adelante hablaremos de los principios físicos que constituyen la estabilización de soluciones poliméricas.

Se usaron dos métodos para determinar el tamaño y distribución de tamaño de la partícula, los cuales son: (1) Microscopía por Transmisión de Electrones (MTE) [4, 5] y (2) Dispersión Dinámica de la Luz, cuya descripción fue dada en el capítulo #2, también llamada Dispersión Quasi-elástica de la Luz.

Existen otros métodos para determinar el tamaño de la partícula como "Scanning Electron Microscopy (SEM)", sedimentación, dispersión de electrones o con pequeños ángulos, etc. El método se escoge de acuerdo con el intervalo del tamaño de la partícula de interés.

3.2 Síntesis del látex de poliestireno monodisperso con polimerización libre de tensoactivo

En la síntesis de látex de estireno usando la polimerización por emulsión convencional con tensoactivos (PET), en la mayoría de los casos se obtiene una distribución de partículas polidispersa. Pero con un control cuidadoso de las condiciones en la polimerización y/o utilizando partículas de látex como "semilla" se puede obtener una distribución de partículas monodispersas [6]. Sin embargo, éste método consume gran cantidad de tiempo. Por otro lado se pueden preparar partículas de látex monodisperso más fácilmente por el método de polimerización por emulsión libre de tensoactivo (PELT) [3]. El método ha sido aplicado por otros autores como Kotera y colaboradores [7, 8]. Los resultados han mostrado que el tamaño de partículas de látex puede variarse controlando y ajustando la concentración del monómero, la concentración del iniciador, la temperatura de polimerización, y la fuerza iónica del medio dispersante. Con éste procedimiento de síntesis, la caracterización de la superficie del látex resultante se simplifica por la ausencia de tensoactivo adsorbido. Las condiciones establecidas por Kotera y colaboradores [7] se seguirán en este trabajo para la polimerización del estireno.

Mecanismo de polimerización

Para un sistema libre de emulsificante, antes de la polimerización, algunas moléculas del monómero "semillas" se disuelven dentro del medio dispersante como especies moleculares y otras se asocia bajo agitación. Los radicales iniciadores generados y la formación de radicales oligoméricos toma lugar por medio del Mecanismo de Nucleación Homogéneo [9] (Figura No. 3.1). Estos radicales oligoméricos se propagan en la fase acuosa hasta que alcanzan una longitud de cadena crítico "j", con la cual el oligómero es insoluble en agua y precipita para formar partículas primarias. Estas partículas primarias pueden crecer capturando oligoradicales, monómeros disueltos y por floculación [6].

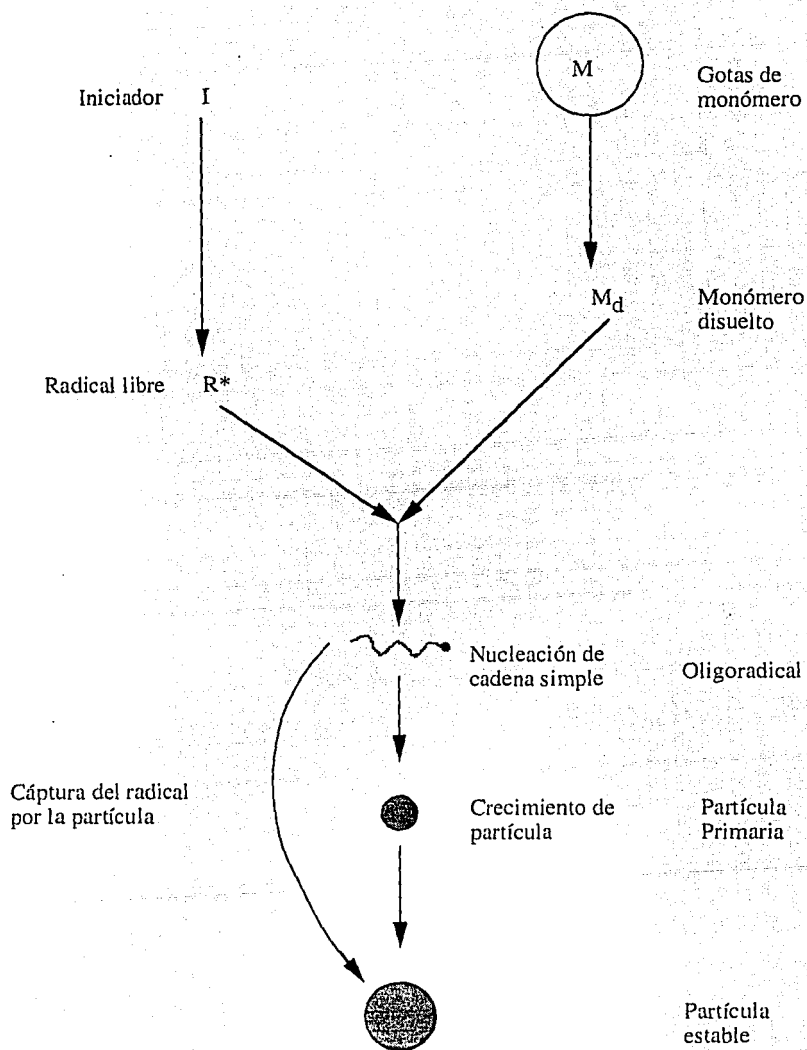


Figura 3.1 Esquema de formación y crecimiento de estireno en la ausencia de emulsificante por mecanismo de nucleación homogénea.

Fitch y colaboradores [9] desarrollaron un tratamiento cuantitativo para nucleación homogénea usando los conceptos cualitativos de Priest [10]. La teoría establece que la velocidad de nucleación de la partícula está dada por la velocidad de generación del radical en la fase acuosa R_i , menos la velocidad de captura de oligoradicales por partículas existentes R_c , y reducida más adelante por la velocidad de floculación de partículas del polímero R_f .

$$dN/dt = R_i - R_c - R_f \quad (3.1)$$

$$R_i = dM_0/dt = -2k_d \cdot I \quad (3.2)$$

dónde, f es la eficiencia del iniciador, I es la concentración del iniciador, M_0 es la concentración del radical libre y k_d es la constante de velocidad de reacción específica.

$$R_c \approx 4D_{op}C_sNR \quad (3.3)$$

dónde, D_{op} es el coeficiente de difusión promedio de oligoradicales y partículas de polímero, C_s es la concentración en estado estable de los oligoradicales en solución, R es el radio de la partícula y N es el número de partículas.

La velocidad de la captura de radicales por las partículas es igual a la frecuencia de colisión (colisión irreversible) calculada sobre la base de difusión binaria (tipo Fick). Se suponen condiciones de estado estacionario entre la velocidad de iniciación, la velocidad de captura de radicales y la floculación.

Si el tiempo para alcanzar el estado estable es corto, por ejemplo por la alta velocidad de generación de radicales, entonces todas las partículas crecerán a la misma velocidad promedio y serán casi del mismo tamaño. Esto llevará a una distribución angosta de tamaño de partícula. Por otro lado, si el tiempo para alcanzar el estado estable es largo, debido a una iniciación lenta de partículas formadas al inicio de la reacción, éstas partículas serán mayores que las formadas más tarde, lo que llevará a una distribución amplia de tamaño de partícula [11].

Vanderhoff [12], demostró, que el producto de la polimerización de estireno con persulfato de potasio como iniciador en fase acuosa es un oligómero sulfatado de superficie activa, el cual tiene un grado de polimerización promedio de 7; y tiene un diámetro esférico y carga de superficie similar a las micelas del lauril sulfato de sodio.

3.3 Teoría de estabilidad del polímero látex

El látex es una dispersión de partículas de polímero en un medio líquido. Estas partículas dispersas no pueden separarse del medio líquido por gravedad. Las partículas permanecen dispersas por largos periodos de tiempo como consecuencia de su pequeño tamaño (usualmente en submicrones) y del movimiento Browniano. Tales sistemas dispersos se dice que son coloidalmente estables. Algunas veces éstos sistemas pueden estar sujetos a diferentes condiciones adversas tales como: la adición de un electrólito, alta temperatura, etc. lo cual produce un esfuerzo adicional que fuerza a las partículas a agregarse o agruparse. Cuando dos partículas se aproximan una a otra debido a su movimiento Browniano tienden a unirse debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals y a coagularse para minimizar la energía interfacial entre las partículas de látex y el medio líquido. Los polímeros látex que forman agregados se dice que son coloidalmente inestables. La coagulación se define como agregación irreversible de partículas dispersas mientras que la floculación es una agregación reversible.

Es importante entender la naturaleza de las interacciones interpartículas y su dependencia sobre el tamaño de las partículas, la distancia, el ambiente y el efecto sobre la estabilización de las mismas. La naturaleza de la superficie de las partículas juega un papel muy importante para comprender las interacciones interparticulares. Las cuales se dividen en:

- a) Interacciones de atracción
- b) Interacciones estéricas
- c) Interacciones electrostáticas

3.3.1 Interacciones de atracción [13, 14].

Se deben a las fuerzas de atracción de Van der Waal's y se originan en la interacción entre los átomos y moléculas que componen las partículas. Son fuerzas que suceden en un

intervalo pequeño de separación entre partículas que depende de la naturaleza de los materiales, particularmente la polarizabilidad. La magnitud de la energía potencial de atracción V_A dada por Hamaker es:

$$V_A = - H A \quad (3.1)$$

dónde H es la constante de Hamaker para un material particular y A es la función geométrica del material. La constante de Hamaker tiene dimensiones de energía y es función del esfuerzo de atracción entre dos partículas y su concentración q , la constante está dada por

$$H = \frac{3\pi^2 h_p v_0 \alpha_E^2 q^2}{4} \quad (3.2)$$

dónde h_p es la constante de Planck; v_0 es la frecuencia de dispersión; α_E es la polarizabilidad electrónica y q es el número de átomos (ó moléculas) por unidad de volumen. La función geométrica A , es una expresión que depende de la geometría sólida del material bajo consideración. Por ejemplo, para dos partículas esféricas de igual tamaño, dónde la distancia entre sus superficies h es mucho menor que sus radios R , una expresión simplificada de la función geométrica es [15]:

$$A = R/12h \quad (3.3)$$

En el caso de dos partículas esféricas de igual tamaño (1), inmersas en medio líquido (2), la constante de Hamaker estará constituida por la contribución en composición de los diferentes materiales (1) y (2); por lo que la energía potencial de atracción V_A estará dada por:

$$V_A = \frac{-(H_{11} - H_{22})^2 R}{12h} = \frac{-H_C R}{12h} \quad (3.4)$$

H_C es la constante de Hamaker compuesto para el sistema.

3.3.2 Interacciones estéricas

La estabilización de partículas poliméricas por interacciones estéricas se lleva a cabo por adsorción o por injerto de otros polímeros sobre la superficie de las partículas. Es necesario que el medio en donde está el látex sea un buen disolvente para esos polímeros. Esta condición permitirá al polímero adsorbido, extender sus cadenas dentro de la fase continua, por lo que se incrementa el intervalo de interacciones y se estabilizan las partículas. El intervalo de interacciones es usualmente del orden de la longitud media (extensión espacial) de las especies poliméricas. El mecanismo de éste tipo de estabilización puede provenir de dos fuentes:

a) Una macromolécula adsorbida sobre una partícula coloidal pierde entropía configuracional con la aproximación de una segunda partícula. Esto se llama efecto de restricción de volumen.

b) Cuando las capas de las macromoléculas adsorbidas interpenetran, los segmentos de polímeros entre las partículas conducirán a un efecto de "presión osmótica" local. De la Figura 3.2 [15], a medida que la separación entre el núcleo de las partículas disminuye en la etapa de floculación, las capas adsorbidas empiezan a traslaparse. Lo que produce el efecto de estabilización observado es la gran cantidad de cadenas de polímeros dentro de éste volumen de traslape debido a la repulsión mútua de las moléculas de polímero adsorbido. Este mecanismo para protegerse contra la floculación se conoce como estabilización estérica.

Para entender éste concepto tomemos un modelo específico que puede llevarse a cabo. En un experimento real, al menos bajo ciertas circunstancias, una capa de polímero adsorbida estabiliza una dispersión contra floculación. Esto implica que la aproximación de las partículas en la etapa de floculación experimenta un incremento en la energía libre de repulsión ΔG_R la cual previene que la floculación se complete. Los detalles de ésta repulsión son irrelevantes por ahora. Sin embargo, asociaremos ΔG_R con la zona de traslape mostrada en la Figura 3.2 esto es, que ΔG_R es cero cuando el traslape es cero y se incrementa como el volumen de traslape se incrementa. Como el cambio de energía libre ΔG_R puede ser positivo o negativo, y conservando la convención de los signos. Un valor

positivo para ésta cantidad indica repulsión (i.e. protección contra la floculación), mientras que un valor negativo contribuye (junto con las fuerza de van der Waals) a una floculación espontánea.

Los cambios de energía libre total ΔG_T de las interacciones dadas anteriormente están dadas por:

$$\Delta G_T = \Delta G_{RV} + \Delta G_M + \Delta G_A \quad (3.5)$$

dónde ΔG_{RV} es debida al efecto de restricción de volumen

ΔG_M es debida a la "presión osmótica" local

ΔG_A es debida a las fuerzas de atracción de Van der Waal's

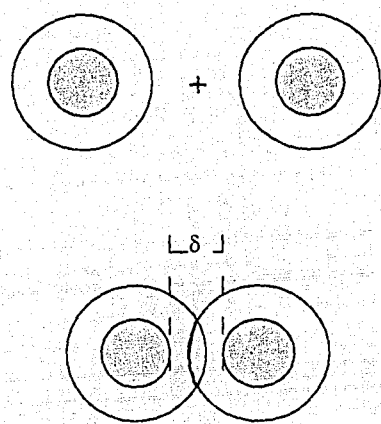


Figura 3.2 Traslape de capas de polímeros adsorbidos por la aproximación de partículas sólidas dispersas

3.3.3 Interacciones electrostáticas [15].

Cuándo los iones que están presentes en un sistema contienen una interfase, habrá una variación en la densidad de los iones cercana a la interfase. Suponga que es posible separar las dos fases, entonces cada una de las fases tendrá el mismo número de cargas pero de signo opuesto. Estas dos porciones con carga en la región interfacial se conoce como la región de doble capa eléctrica.

En éste tema se estudia primero el origen de la carga en cierta superficie a través de la adsorción de un ion. Una aplicación directa de la Termodinámica nos habilita para cuantificar éste efecto en términos de un potencial eléctrico asociado con los iones adsorbidos. Después de éstas consideraciones fenomenológicas, la mayoría de los desarrollos teóricos incluyen las siguientes suposiciones con relación a la superficie de las partículas: (1) superficies planas, (2) superficies aisladas, y (3) superficies de potencial constante, examinadas específicamente por la variación del potencial con la distancia de la superficie y el efecto del potencial al agregar un electrólito.

Para aplicar estas ideas a los fenómenos de floculación, se debe considerar qué pasa con las distribuciones de potencial de dos superficies similares que se aproximan una a otra. Cuando se alcanza éste punto se deben comparar los efectos electrostáticos de partículas con los efectos de van der Waals, ésto se hace a través de curvas de energía potencial [15].

En la mayoría de sistemas que tienen iones presentes en una interfase, es la difusión potencial en la doble capa la que controla la estabilidad coloidal. La capa interna viene a ser importante en un intervalo de interacciones cercanas (dimensiones moleculares) y procesos de intercambio de iones. La densidad de carga en la superficie σ_0 de una partícula esa dada por [13] :

$$\sigma_0 = N_s e v \quad (3.6)$$

dónde N_s es el número de cargas por unidad de área, e es la carga del electrón (1.6×10^{-19} Coulombs) y v es la valencia de la carga. La distribución de aniones y cationes en la difusión de la doble capa (DDC) está dada por la ecuación de Boltzmann para cada tipo de

ion. Sobre la base de éste modelo simple se puede deducir como una primera aproximación para potenciales eléctricos bajos ($\psi_s < 25\text{mV}$), que el potencial de una interfase plana a una distancia x de la superficie es dada por la ecuación

$$\psi_x = \psi_s \exp(-kx) \quad (3.7)$$

y para una partícula esférica de radio R , a una distancia r del centro de la partícula por,

$$\psi_r = \psi_s R/r \exp[k(R-r)] \quad (3.8)$$

es claro que la caída de potencial lejos de la superficie es exponencial y el factor que determina la velocidad de caída es el parámetro k . Esta cantidad se relaciona más tarde a la concentración de la masa del electrolito por la interrelación:

$$k^2 = (2 n_0 v^2 e^2) / \epsilon_r \epsilon_0 k_b T \quad (3.9)$$

n_0 es el número de iones de cada tipo por unidad de volumen (masa), ϵ_r es la permitividad reactiva del medio líquido y ϵ_0 es del espacio libre; k_b es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

k tiene dimensiones de longitud recíproca, así que si usamos $x=1/k$ en la ecuación (3.7), encontramos que a una distancia $1/k$ del inicio de DDC el potencial tiene que caer a $\psi_s \exp(-1)$. $1/k$ es algunas veces llamado el "espesor de la DDC" pero en la práctica, la distancia $2/k$ es una apreciación más realista del espesor de la DDC. Para dos partículas cargadas aproximándose una a la otra los campos empiezan a traslaparse a una distancia de $4/k$.

ψ_s es un potencial ideal y no es fácil de determinar, pero una cantidad que se le aproxima en signo y magnitud es el llamado potencial-zeta o potencial- ζ , que puede ser calculado por experimentos electrocinéticos. Una de las técnicas más directas para partículas de látex es determinar la movilidad electroforética "u", por una microelectroforesis llamada también cataforesis (es el movimiento de partículas suspendidas a través de un fluido bajo la acción de una fuerza electromotriz con electrodos en contacto con la suspensión, es muy

importante en la separación de coloides). La movilidad se relaciona al potencial- ζ por la expresión:

$$u = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta f(kR, \zeta)} \quad (3.10)$$

dónde η es la viscosidad del medio y $f(kR, \zeta)$ es un factor numérico que puede obtenerse de la literatura.

Cuando dos partículas se aproximan una a la otra, a una distancia alrededor de $4/k$ ocurrirá un traslape de contra-iones. Esto inmediatamente producirá repulsión entre los contra-iones y subsecuente repulsión entre las partículas. La energía potencial de repulsión electrostática V_R puede ser obtenida por integración de la fuerza de repulsión con respecto a la distancia, así que para dos platos planos se obtiene

$$V_R = \frac{64 n_0 kT}{\kappa} \left[\frac{\exp(v\psi/2kT) - 1}{\exp(v\psi/2kT) + 1} \right]^2 \exp(-\kappa h) \quad (3.11)$$

para partículas esféricas $\kappa R < 3$, la ecuación apropiada es:

$$V_R = \frac{[4\pi \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 R^2 \exp(-\kappa h)]}{(h+2R)} \quad (3.12)$$

para $\kappa R > 10$:

$$V_R = 2\pi \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 R \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (3.13)$$

para valores intermedios de κR , la ecuación es:

$$V_R = 4.36 \times 10^{20} \epsilon_r \epsilon_0 (kT)^2 R \left[\frac{\exp(v\psi/2kT) - 1}{\exp(v\psi/2kT) + 1} \right]^2 \exp(-\kappa h)/v^2 \quad (3.14)$$

3.3.4 Energía total de interacción entre dos partículas

Las teorías de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) establecen que la estabilidad de una suspensión se deben al balance de las fuerzas de atracción de Van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las partículas cargadas. Basado en ésta teoría, la energía potencial total de interacción V_T , entre dos esferas cargadas (o partículas de cualquier forma) aproximándose una a otra está dada por:

$$V_T = V_R(h) + V_A(h) \quad (3.15)$$

dónde V_A es la energía potencial de atracción y V_R es la energía potencial de repulsión. Dependiendo de la fuerzas relativas de atracción o repulsión, se pueden generar curvas de distancia contra interacción. Para el lector interesado de la teoría de la doble capa, Hiemenz [Hiemenz, 1986 #98] presenta un desarrollo más detallado del tema.

3.4 Experimentación para la obtención de partículas de látex de poliestireno de tamaño uniforme.

Preparación de látex.

Para los estudios de difusión y viscosidad de esferas de látex de poliestireno entrecruzado se prepararon dos muestras de látex con tamaño de partícula diferentes denominadas M13 (diámetro = 0.338 μm) y M22 (diámetro = 0.285 μm). Estas muestras son el testigo utilizado en la investigación de la dinámica de soluciones de polímeros lineales y de polímeros con estructura rígida, que se describe en los capítulos 4 y 5 respectivamente.

3.4.1 Materiales y equipo empleado

Se utilizó divinil benceno (DVB) como agente de entrecruzamiento con una concentración de 10% mol y 90% mol de estireno en una polimerización por emulsión libre de emulsificante. El DVB es una mezcla de isómeros o- y p- 55% volumen de solución en o- y p- etilen-estireno. Las reacciones de polimerización se llevan a cabo bajo una atmósfera

inerte a presión atmosférica y una temperatura de $72\pm 1^\circ\text{C}$. Las reacciones químicas que se llevan a cabo para la obtención del poliestireno se muestran en la Figura 3.3.

Se utilizan 300 ml de estireno (monómero) que se lavan con 600 ml de solución 0.1 M de NaOH. Se enjuaga varias veces (5 ó 6 veces) con 600 ml de agua deionizada en un embudo de separación de 2 litros para remover el inhibidor. Se utilizó persulfato de sodio como iniciador, proporcionado por Fisher Scientific de grado reactivo analítico (RA) y se usó como se recibió. Se utilizó agua destilada deionizada (agua dd) de resistencia $18\text{M } \Omega\text{-cm}$.

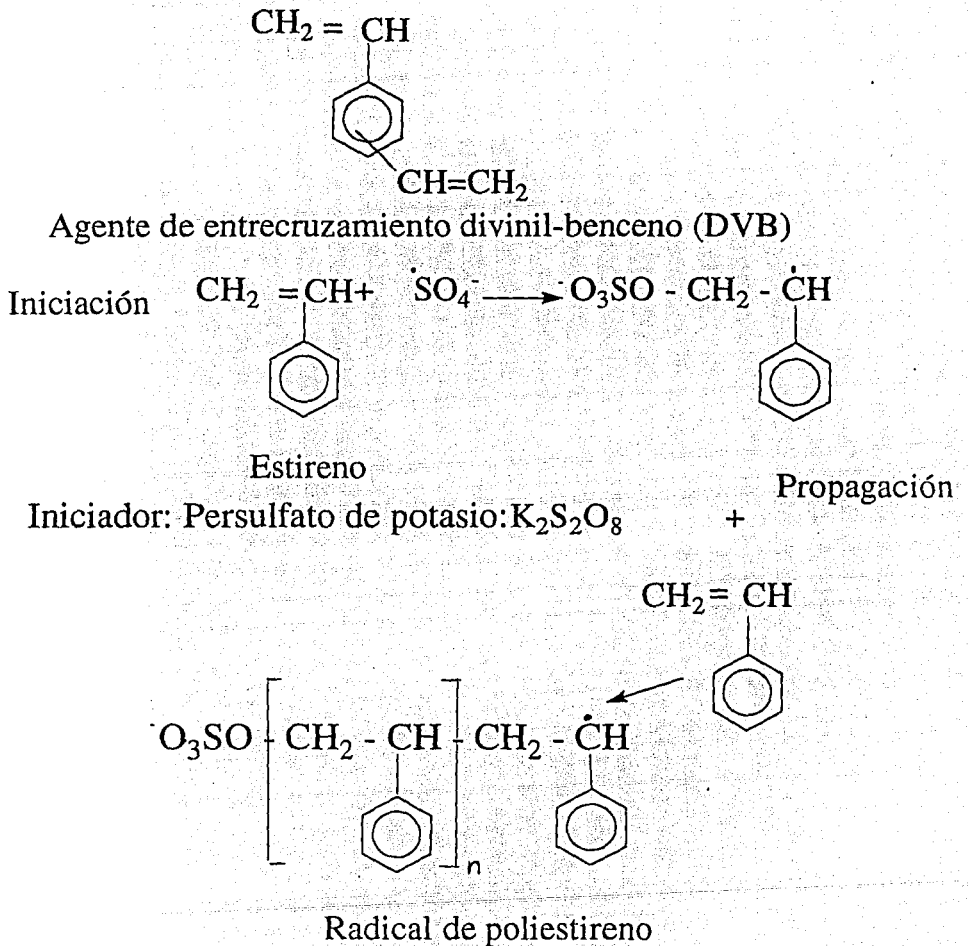


Figura 3.3 Reacciones químicas que se llevan a cabo para la obtención del poliestireno

La reacción se lleva a cabo en un matraz de fondo redondo de 3 L de capacidad, con 4 gargantas como se muestra en la Figura 3.4. La salida central tiene una terminal esmerilada en la que se inserta un agitador de vidrio manejado por un motor de velocidad variable. Una de las gargantas laterales se usó para el termómetro y los tubos por los que circula el nitrógeno durante todo el tiempo de la reacción, mientras que en la otra se conectó un refrigerante (condensador a reflujo) por donde sale el nitrógeno. En el refrigerante se utilizó agua a 5°C para minimizar las pérdidas de monómero y vapor de agua arrastradas por el flujo de nitrógeno. La cuarta garganta se usa para adicionar reactivos o tomar muestras y se cubre con un sello de hule septum. Se utilizó un calentador eléctrico como medio de calentamiento

3.4.2 Métodos experimentales

3.4.2.1 Síntesis

En la polimerización del látex de estireno (homopolímero), se alimentan 1750 ml de agua dd al reactor y se purga con gas nitrógeno a la velocidad de 3-7 burbujas por segundo para remover el oxígeno disuelto. El agitador se arranca al mismo tiempo y su velocidad se ajusta a 360 RPM. El agua se calienta gradualmente hasta 73°C (en un periodo de 60 minutos). Enseguida, se adicionan 200 ml del monómero de estireno al reactor recientemente lavado para formar una emulsión (10% volumen de estireno). La temperatura se mantiene a $72 \pm 1^\circ\text{C}$ durante todo el tiempo de la reacción (aproximadamente 6 horas). Mientras tanto se prepara una solución con 0.6626 g de persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) en 50 ml de agua dd que se precalienta a 60°C y se burbujea con gas nitrógeno. Después de 15 minutos, la solución de sulfato de potasio como iniciador se carga al reactor para iniciar la polimerización. La velocidad de agitación se mantiene a 360 ± 10 RPM controlándola con un estroboscopio General Radio Co. modelo 1531. Es necesario ajustar la velocidad del agitador frecuentemente ya que durante la reacción cambia la viscosidad de la mezcla.

El volumen de reacción inicial fue de 2000 ml, observamos durante los primeros minutos de la reacción (en la polimerización) como la mezcla cambiaba de un color verdoso a un color azul cielo al formarse las partículas primarias y finalmente un color blanco intenso característico de la dispersión del látex acuoso. Hubo un aumento de temperatura de 1 a 3°C después de añadir el iniciador al principio de la reacción debido a la formación de

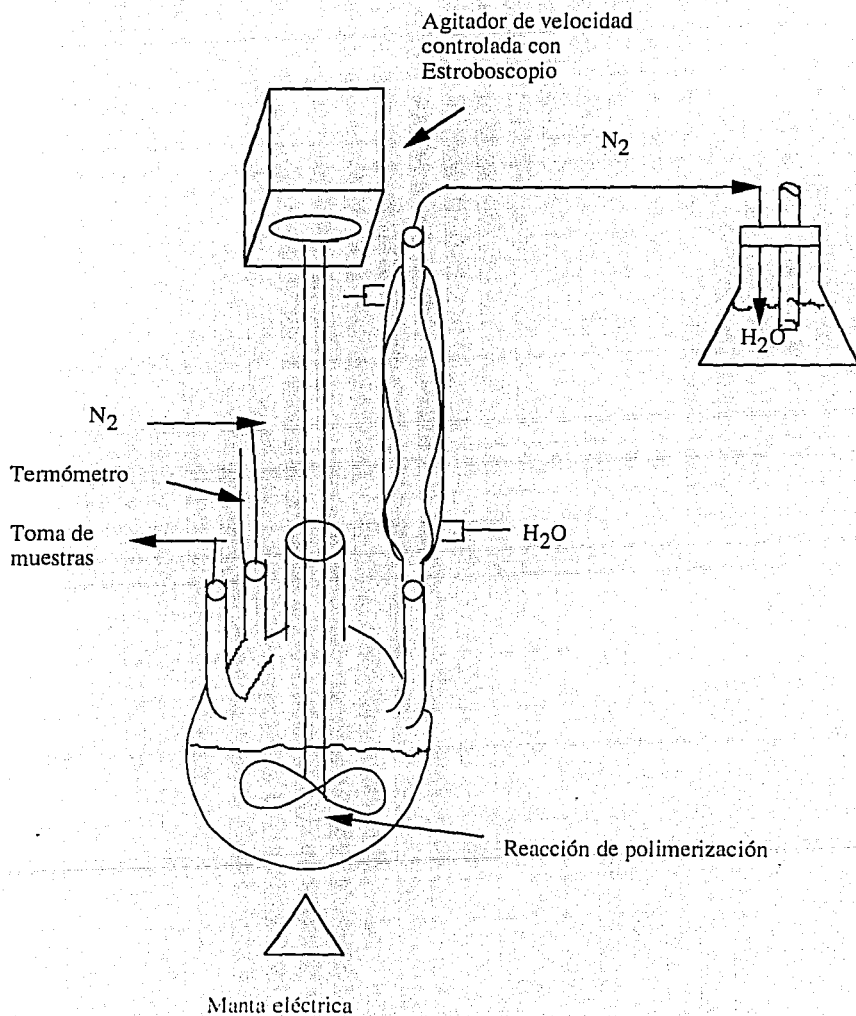


Figura 3.4 Reactor de 4 gargantas para la polimerización de estireno.

partículas. Regulamos la temperatura ajustando el termostato. Las pérdidas de monómero por evaporación fueron mínimas debido al uso de un refrigerante a la salida del nitrógeno y manteniendo presión atmosférica en el reactor. Durante la polimerización se toman muestras con jeringas hipodérmicas a diferentes tiempos con el fin de determinar la conversión de la reacción y tamaño de la partícula. La reacción se interrumpe cuando se observa la formación de aglomerados. Si continúa la reacción la coagulación podría llegar a romper el reactor. El producto final se filtra a través de fibra de vidrio con el propósito de remover los aglomerados de látex que se formaron, y se almacena a temperatura ambiente en un envase de polietileno. Con el procedimiento ya descrito se prepararon las muestras M13 y M22, con las condiciones que se especifican en la tabla 3.1.

Para su uso, la dispersión de esferas de látex, se seca y las esferas se redispersan en N,N-dimetilformamida (DMF) seco, ayudado por vibraciones producidas por ondas sonoras.

Tabla 3.1 Receta para la polimerización de látex de poliestireno entrecruzado.

	M13	M22
Estireno, mol/L	0.874	0.874
Persulfato de potasio, 10^3M	3.67	2.46
Divinil-benceno, mol/L	0.058	0.073
Volumen total, ml	2000	2000
Tiempo de reacción, hr.	3	3
Veloc. de agitación, rpm	340-380	340-380
Temperatura, °C	73	73

3.4.2.2 Caracterización por Microscopía con Transmisión de Electrones (MTE)

La Microscopía por Transmisión de Electrones es una técnica muy poderosa que proporciona una alta resolución de imágenes de muestras que son lo suficientemente delgadas para transmitir electrones. Con resoluciones de menos de 5 Å y aumentos hasta de 300,000X. Los electrones transmitidos son generalmente usados para formar una imagen o un patrón de difracción del espécimen.

Para determinar el tamaño de la partícula por ésta técnica, se pone una gota del látex diluido sobre una rejilla de cobre de 300 mesh (# de agujeros /pulgada lineal) recubierta de carbón y se seca a temperatura ambiente. Ninguna de las muestras fueron decoloradas a pesar del potencial (75KV) usado durante las ampliaciones. Las micrográficas se obtuvieron en un microscopio de transmisión de electrones Hitachi 8600. El tamaño de la partícula se determina midiendo directamente sobre la micrográfica. Se presentan dos micrográficas de las muestras M13 y M22 en las Figuras 3.5 y 3.6 respectivamente. Estas muestras tienen una distribución de tamaño angosta.

Se calcularon dos tipos de tamaño promedio de la partícula: el diámetro promedio en número, D_n

$$D_n = \frac{\sum NiDi}{\sum Ni} \quad (3.16)$$

y el diámetro promedio en peso, D_w

$$D_w = \frac{\sum NiDi^4}{\sum NiDi^3} \quad (3.17)$$

dónde N_i es el número de partículas que tienen el diámetro D_i . A partir de estos dos promedios uno puede calcular la relación de uniformidad U , la cual es una medida de la polidispersidad de las partículas de látex:

$$U = \frac{D_w}{D_n} \quad (3.18)$$

Las partículas de látex son consideradas monodispersas si la relación de uniformidad U , es 1.05 o menor. Los resultados de ésta técnica se presentan en la tabla 3.2, en dónde se dan los diámetros promedios de éstas partículas y la relación de uniformidad. Las muestras M13 y M22 son monodispersas dado que tienen una relación de uniformidad menor o igual a 1.05.

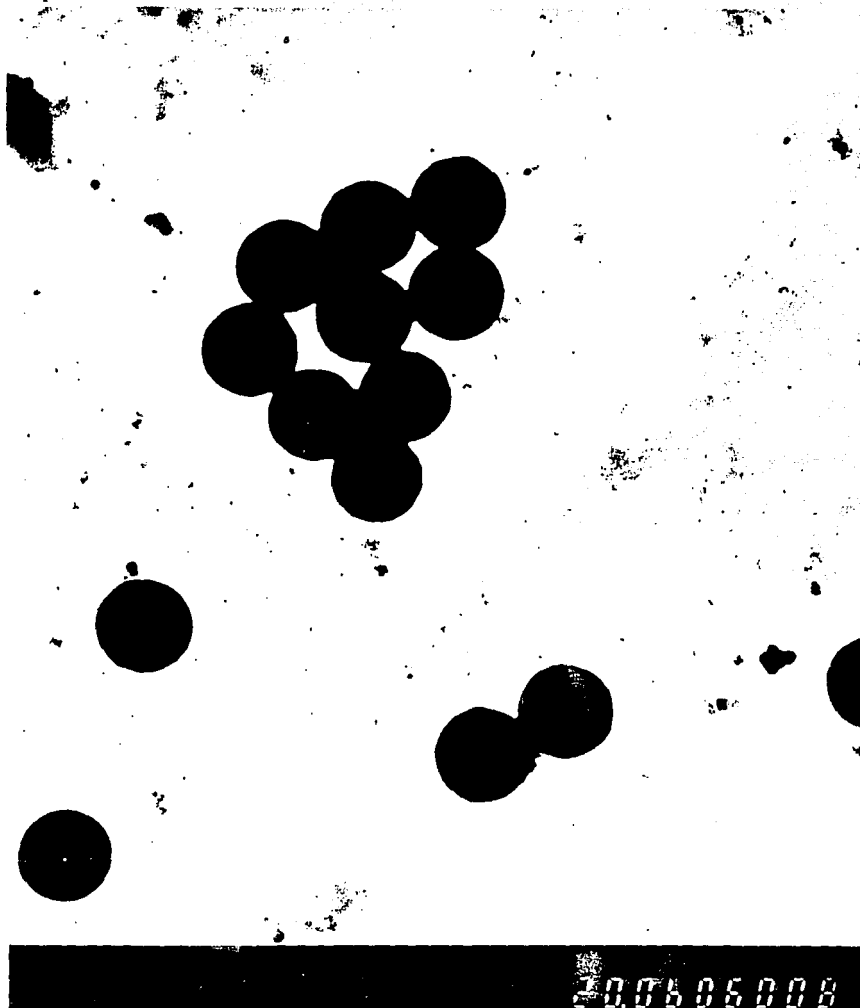


Figura 3.5 Micrografía por Transmisión de Electrones de poliestireno M13, polimerizado con divinil-benceno. Magnificación 50.000X.

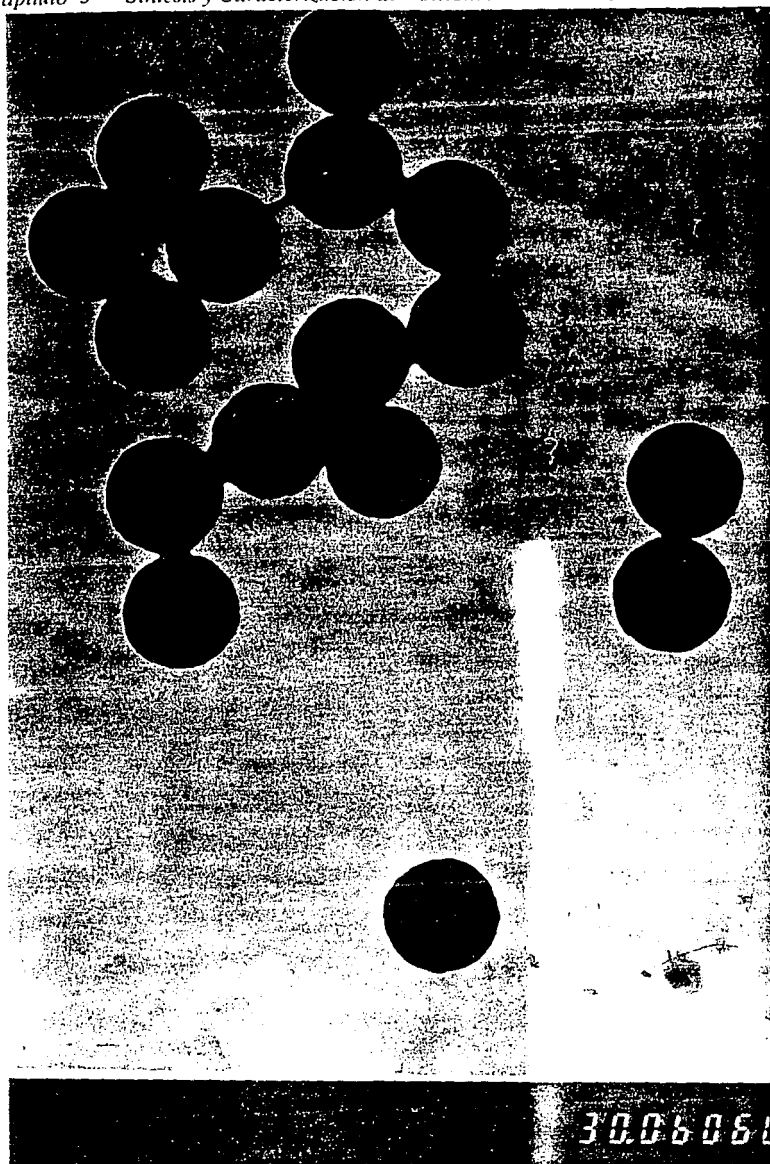


Figura 3.6 Micrografía por Transmisión de Electrones de poliestireno M22, polimerizado con divinil-benceno. Magnificación 75,000.

Tabla 3.2 Análisis de tamaño de partícula de látex medido por Microscopía por Transmisión de Electrones.

Muestra y # de código	Diámetro promedio #, Dn (µm)	Desviación estándar de Dn	Diámetro promedio w, Dw (µm)	Relación uniformidad, U
Látex de poliestireno entrecruzado, M13	0.337	0.011	0.338	1.003
Látex de poliestireno entrecruzado, M22	0.285	0.004	0.285	1.001

3.5 Partículas de látex redisperso.

Las esferas de látex recién preparadas se purifican removiendo materiales disueltos en el suero o adsorbidas a las partículas por centrifugación, decantación y redispersión en disolvente. Este procedimiento se repite al menos cinco veces hasta obtener la pureza adecuada. Los fluidos redispersantes son disolventes orgánicos normalmente. Cuando se usa un disolvente orgánico como fluido redispersante, por ejemplo tolueno, éste extrae cualquier PS no entrecruzado o monómero no reaccionado dentro de las partículas entrecruzadas. A pesar de que los disolventes orgánicos son buenos "disolventes" para el PS, ellos no disuelven las esferas de PS debido al entrecruzamiento permanente entre las cadenas del polímero. El látex purificado en tolueno se centrifuga y las partículas se colectan y se secan al vacío a 60°C.

Para los estudios de difusión, las muestras se purifican redispersándolas en disolventes para eliminarles las impurezas. Los disolventes fueron tetrahidrofurano grado reactivo (THF), dioxano, cloroformo, tolueno grado HPLC y dimetilformamida grado anhidro (DMF). Todos los disolventes son buenos o modestos en poliestireno. Sus propiedades físicas están dadas en la tabla 3.3.

La selección de los disolventes depende de varios factores que podrían contribuir positiva o negativamente a la dinámica de las esferas y/o del polímero lineal en estudio, este sistema se verá en el capítulo 4. DMF se escogió por su baja presión de vapor y su propiedad de disolver poli(-L-glutamato- γ -bencilo-) (PLGB), el cual se podrá comparar con los resultados del poliestireno lineal. El sistema PLGB/PS/DMF se verá en el capítulo 5. El cloroformo tiene una densidad más alta que las partículas de PS entrecruzado (1.05 g/ml), de manera que las esferas redispersas tenderán a estar en la parte superior de la solución. THF tiene una densidad más baja que las esferas y a altas concentraciones puede flocular al fondo, no obstante, el poliestireno se puede redispersar rápidamente en éste disolvente. El dioxano tiene una densidad similar a las esferas de PS y se espera que la dispersión de esferas sea la mejor en este disolvente para todas las concentraciones. El tolueno tiene propiedades parecidas. La "bondad" de un disolvente se estima del parámetro χ de Flory-Huggins del sistema polímero-disolvente. Este parámetro χ es una medida de la energía de interacción entre el disolvente y el polímero o la afinidad del polímero al disolvente.

Independientemente de como se estima éste parámetro, experimentalmente se ha encontrado que depende de la concentración del polímero [16]. Para buenos disolventes, χ es menor que 0.5, mientras que para disolventes pobres χ es mayor de 0.5. La tabla 3.4 muestra una lista de los parámetros χ de los sistemas PS-disolvente.

Tabla 3.3 Propiedades físicas de algunos disolventes [16, 17]

Disolvente	Densidad @25°C (g/ml)	Viscosidad @25°C (cP)	Índice de refracción	Presión de vapor @20°C (torr)
Dimetil-formamida (DMF)	0.9439	0.802	1.427	2.7
Cloroformo (CLF)	1.4798	0.542	1.444	158.4
Dioxano (DIOX)	1.0280	1.2	1.4214	29.0
Tetrahidrofurano (THF)	0.881	0.462	1.404	142.0
Agua	0.9988	0.899	1.322	17.54
Tolueno	0.8623	0.5516	1.494	28.5

***Tabla 3.4 Propiedades de algunos disolventes [16]**

Disolvente	Parámetro χ^* @ 23°C	dn/dc @ $\lambda = 546\text{nm}$ (m/g) @ 25°C	Parámetro $\chi^{\&}$
Cloroformo	0.43*	0.169	0.5 @ 25°C
Tolueno	0.44	0.111	0.44 @ 25°C
Dioxano	0.47*	0.182	0.45 @ 20°C
Dimetilformamida	0.5	0.165	0.5 @ 30°C
Tetrahidrofurano	0.46	0.194	0.5 @ 25°C

*Para PS-DVB gel (0.033% DVB)

*Para PS-DVB gel (0.045% DVB)

&Extrapolación a cero concentración de PS

3.5.1 Hinchamiento de las partículas de poliestireno entrecruzado

La redispersión de las esferas de látex en disolventes orgánicos podría alterar su tamaño por hinchamiento. Por lo tanto, se hicieron mediciones experimentales para evaluar el grado de hinchamiento de las esferas con los disolventes utilizados. Con el procedimiento establecido se obtienen las muestras para estudios de difusión. A continuación se describen los materiales y métodos con el equipo usado en cada caso.

Para determinar el grado de hinchamiento, se obtiene el radio hidrodinámico de las partículas redispersadas de látex en diferentes disolventes con dispersión dinámica de la luz (descrito en el capítulo 2) y se compara con el valor obtenido por caracterización con MTE. Las dispersiones del polímero látex se diluyeron con el disolvente aproximadamente a 10⁻³% peso y se filtraron en un filtro de nylon de 1.2 μm (Micron Separations Inc.) o con filtros tipo PTFE de 1.0 μm (Gelman Sciences) para remover las partículas de polvo antes de examinar los patrones de dispersión a diferentes ángulos. Las Figuras (3.7) y (3.8) son ejemplos de la función de autocorrelación de la intensidad normalizada en función del tiempo de retraso. Las gráficas se hicieron a diferentes ángulos y pueden agruparse dentro de una sola curva por defasamiento horizontal con el tiempo de prueba dado que las partículas son de tamaño uniforme. La Figura (3.7b) presenta los resultados para la muestra M13 en agua. Las desviaciones observadas, aparentemente se deben a la imperfección de la muestra y a errores experimentales. La cantidad obtenida por DDL es la función de autocorrelación de decaimiento constante Γ . Teóricamente para partículas monodispersas la velocidad de decaimiento es directamente proporcional al cuadrado del vector de onda de dispersión q , y la constante de proporcionalidad es el coeficiente de difusión traslacional D . Este coeficiente se relaciona al radio hidráulico de la partícula con la ecuación de Stokes-Einstein:

$$\Gamma = D q^2 \quad (2.39)$$

$$q = \frac{4\pi n \text{ sen } (\theta/2)}{\lambda} \quad (2.24)$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_h} \quad (2.40)$$

dónde θ es el ángulo de dispersión, λ es la longitud de onda medida en vacío, n es el índice de refracción del disolvente, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura y η_0 es la viscosidad del disolvente. La dispersión de luz se debe a la diferencia en índice de refracción entre el polímero y sus alrededores. Entre mayor sea ésta diferencia mayor será la intensidad de luz dispersada. Esta diferencia depende también de la concentración del polímero. Una medida de la dependencia de la concentración es el incremento del índice de refracción dn/dc . Los incrementos de los índices de refracción para los sistemas de interés se indican en la tabla 3.4.

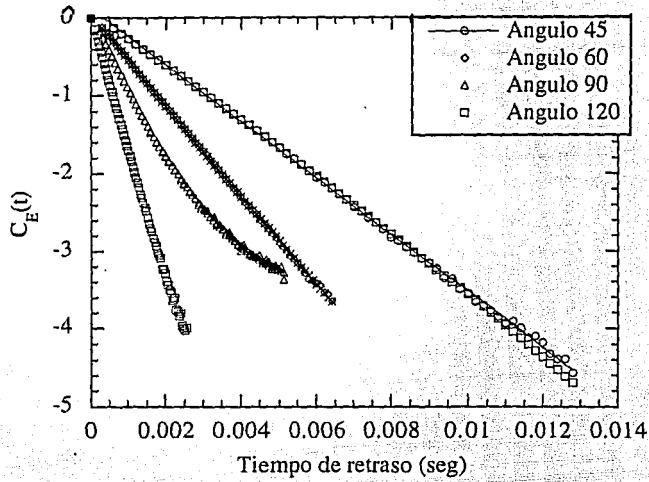


Figura 3.7a Función de autocorrelación normalizada Vs tiempo de retraso a diferentes ángulos de dispersión para esferas de látex (M13) en agua. La línea sólida es un ajuste por mínimos cuadrados.

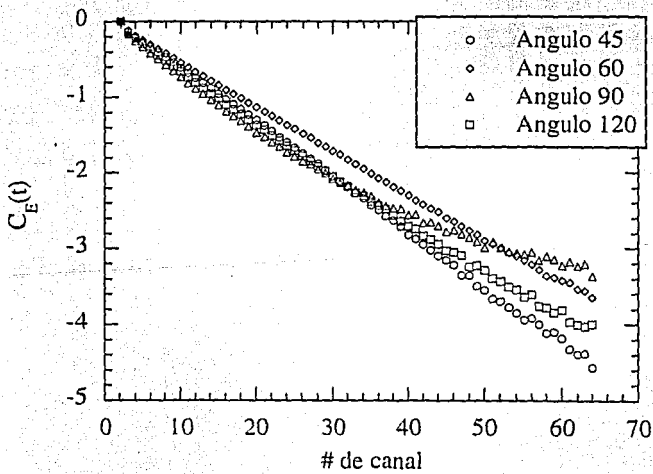


Figura 3.7b Función de autocorrelación normalizada Vs #de canal a diferentes ángulos de dispersión para esferas de látex (M13) en agua.

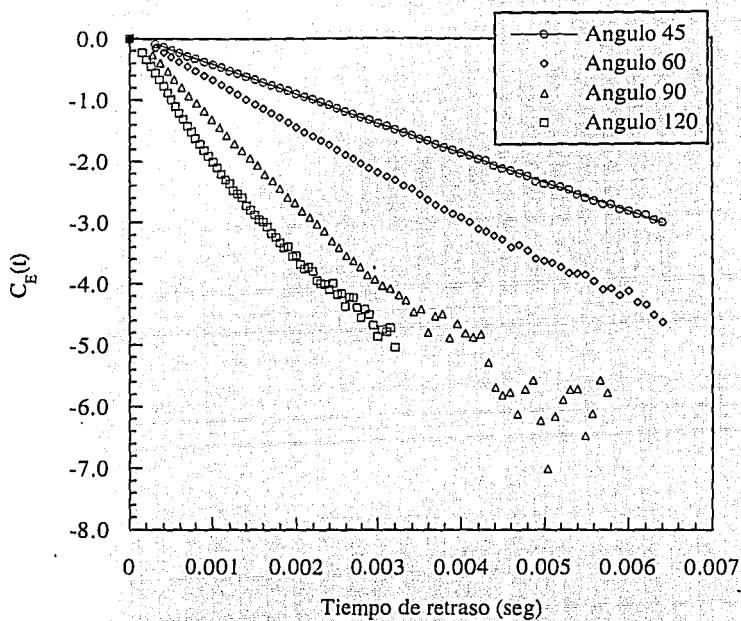


Figura 3.8 Función de autocorrelación normalizada Vs tiempo de retraso a diferentes ángulos de dispersión para esferas de látex (M13) en DMF. La línea sólida es un ajuste por mínimos cuadrados.

En las Figuras (3.9a) y (3.9b) se muestra la proporcionalidad entre la velocidad de decaimiento de las dispersiones del testigo M13 en diferentes fluidos dispersantes, y q^2 . Las mediciones se reportan a cuatro diferentes ángulos de dispersión (45 - 120). La Figura 3.9a para el testigo M13 en los disolventes DMF, THF y dioxano indica una buena correlación entre la velocidad de decaimiento y el ángulo. En la Figura 3.9b, mientras que los datos en cloroformo son igualmente buenos, los datos en tolueno no son precisos. Las líneas sólidas a través de los puntos están ajustadas por mínimos cuadrados, donde el (0,0) se ha incluido como un dato en cada caso. Los coeficientes de difusión se obtuvieron a partir de las pendientes calculadas de los ajustes lineales mostradas en la tabla 3.5. Se obtuvieron observaciones similares para la muestra M22. La excelente proporcionalidad entre Γ y q^2 en la mayoría de los disolventes reafirma la conclusión visual de las Figuras (3.5) y (3.6) que las partículas son monodispersas. También la linearidad de los datos nos indica que las partículas no se aglomeraron en el disolvente bajo estudio, esto es que existen solo como partículas simples. Así que este es un caso singular donde las partículas de látex preparadas en sistemas acuosos se secaron completamente y se redispersaron en disolventes resultando en partículas no agregadas.

Los datos de dilución infinita se obtuvieron por extrapolación de difusividad en concentraciones finitas a cero concentración. Dentro de un cierto intervalo de concentración del testigo muy diluido pero medible la difusividad puede ser casi independiente de la concentración. Sobre ésta nota en particular se hicieron algunos experimentos con la muestra M22. Las difusividades extraídas de Γ Vs q^2 para tres o cuatro concentraciones de M22 en cuatro disolventes, DMF, THF, dioxano y agua se muestran en la Figura (3.10). La Figura (3.11) muestra la dependencia del ángulo a la velocidad de decaimiento para altas concentraciones de látex para cada disolvente. La pendiente de los datos nos da el coeficiente de difusión mutua de las partículas. En la Figura 3.10, la difusividad de las partículas M22 en THF, se observa que decrece con el incremento en la concentración. De igual modo un ligero decremento se observa con el DMF. Dentro del intervalo de concentración investigada para la muestra en dioxano hay una gran variación en los datos que lo hacen inconcluso. Un resultado más interesante se observó con el agua, donde hay un decremento inicial en la difusividad antes de un incremento monotónico. Un comportamiento similar se observó para poli(-L-glutamato de γ -bencilo) en soluciones con DMF [18].

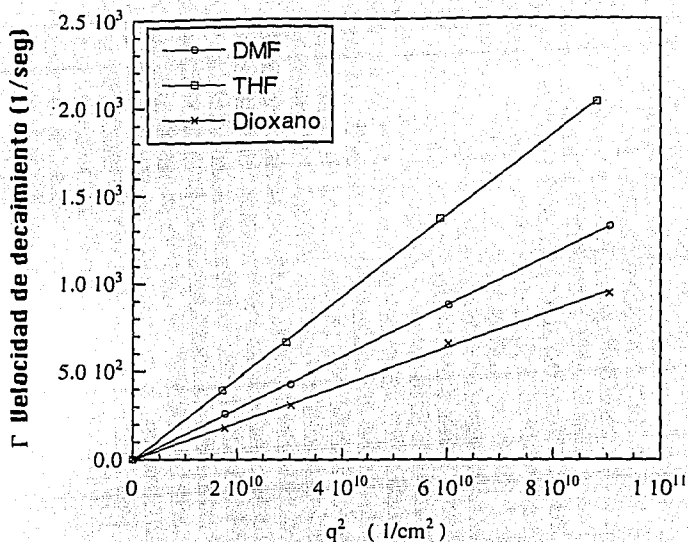


Figura 3.9a Gráficas de velocidad de decaimiento Vs q^2 para esferas de látex (M13) dispersado en diferentes solventes. Las líneas sólidas son ajustes lineales por mínimos cuadrados.

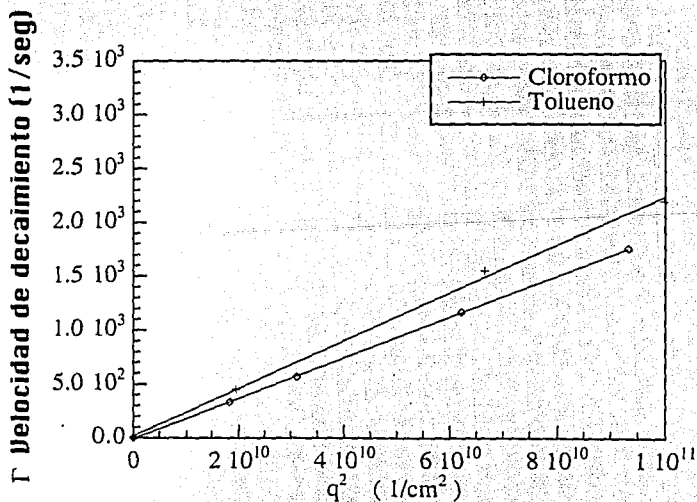


Figura 3.9b Gráficas de velocidad de decaimiento contra q^2 para esferas de látex (M13) dispersado en diferentes solventes. Las líneas sólidas son ajustes por mínimos cuadrados.

Tabla 3.5 Coeficientes de Auto-Difusión y Radio Hidrodinámico de las Partículas de Látex de Poliestireno Entrecruzado en Diferentes Disolventes Obtenidos por Dispersión Dinámica de la Luz.

Muestra: M13; $R (MTE) = 0.169 \pm 0.005 \mu\text{m}$

Disolvente	$D_{esfera}/10^8 \text{ (cm}^2/\text{seg)}$	$R_h \text{ (}\mu\text{m)}$
Agua	1.27 ± 0.02	0.168 ± 0.003
Dioxano	0.95 ± 0.02	0.192 ± 0.004
Dimetilformamida	1.33 ± 0.008	0.205 ± 0.001
Tolueno	2.22	0.178
Tetrahidrofurano	2.31 ± 0.01	0.227 ± 0.001
Cloroformo	1.89 ± 0.01	0.213 ± 0.001

Continúa tabla 3.5

Muestra: M22; $R(MTE) = 0.142 \pm 0.002 \mu m$

Disolvente	$D_{esfera}/10^8$ (cm ² /seg)	R_h (μm)
Agua	1.55±0.05	0.141±0.005
Dioxano	1.09±0.08	0.167±0.008
Dimetilformamida	1.79±0.07	0.152±0.006
Tetrahidrofurano	3.04±0.04	0.155±0.003

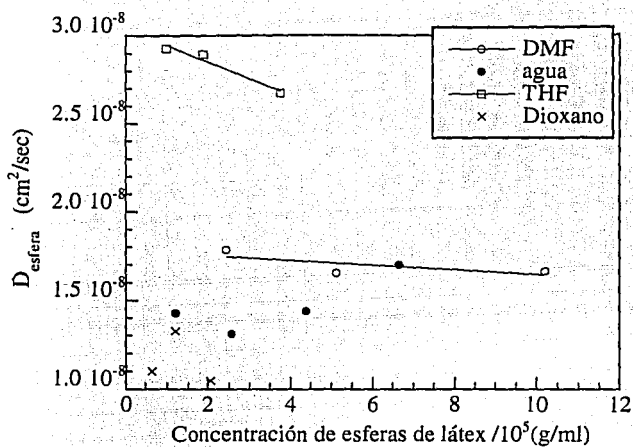


Figura 3.10 Gráfica de datos de difusividad de esferas de látex entrecruzado (M22) contra concentración de las mismas en diferentes solventes.

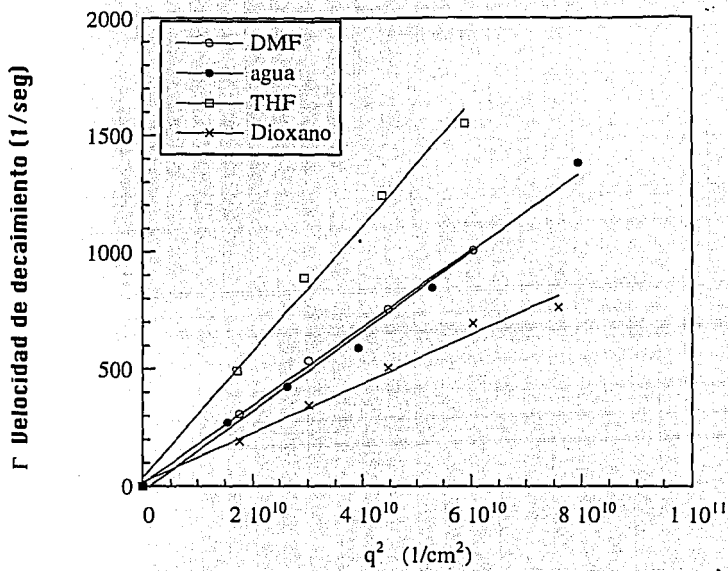


Figura 3.11 Gráfica de velocidad de decaimiento contra q^2 para esferas de látex (M22) dispersado en diferentes solventes. Las líneas sólidas son ajustes por mínimos cuadrados.

El coeficiente de difusión mútua D_m se relaciona con la concentración mediante la ecuación [19]:

$$D_m = D_0(1 + k_D c) \quad (3.19)$$

dónde D_0 es la difusividad a dilución infinita y k_D es una corrección a la concentración finita, la cual combina los factores hidrodinámico y termodinámico, y está dado por:

$$k_D = 2MA_2 - k_f \cdot v \quad (3.20)$$

dónde v es el volumen específico molar ($0.952 \text{ cm}^3/\text{g}$ para PS), k_f es el coeficiente del factor de fricción en la expansión del término lineal en potencias de concentración. A_2 es el segundo coeficiente virial osmótico, M es el peso molecular de la esfera. Las pendientes se calcularon a partir de ajustes lineales de los datos que se muestran en la Figura (3.10) y los valores de k_D en la tabla 3.6. Como puede verse de la ecuación (3.19) y (3.20), k_D es una medida de la competencia entre los efectos de fricción y termodinámico [18, 19]. Un valor negativo del valor de k_D significa un aumento en la fricción debido a las interacciones esfera-esfera por el incremento en la concentración, ésto es más importante que el incremento en la repulsión debida al agrupamiento "amontonamiento" de las esferas. Un valor positivo en el caso de M22/agua, significa lo opuesto. Si $k_D = 0$ indica la cancelación de éstos efectos. De la tabla (3.6), los valores de k_D están muy lejos de ser cero pero indican una contribución importante del factor de fricción sobre el efecto termodinámico para M22 en THF y en DMF. En agua se identificaron dos regímenes, a alta concentración el efecto termodinámico domina al de fricción mientras que a baja concentración sucede lo contrario. También en la tabla (3.6) se incluyen los valores de D_0 , éstos se obtuvieron por ajustes lineales de los resultados de M22/THF y M22/DMF a concentración cero. Para M22/agua la región de baja concentración se usó para extrapolar a D_0 . El radio hidráulico se calcula usando la ecuación de Stokes-Einstein ecuación 3.21 cuyos valores se presentan en la tabla 3.5. En la misma tabla se indica el grado de hinchamiento al comparar el radio hidráulico con el radio de las partículas obtenidas con MTE.

Tabla 3.6 Ajuste lineal de datos de difusión de esferas (M22) en función de la concentración.

Disolvente	$D_0/10^8$ (cm ² /seg)	k_D (cm ³ /g)	% Error Estandar Relativo de k_D
DMF	1.78±0.06	- 763	85
THF	3.04±0.03	-3086	21
Agua	1.55±0.05	4472	14

Bibliografía

- 1 Odian G., *Principles of polymerization*, edition t., (Wiley interscience, U. S. A., 1991),
- 2 Hamola A. M., Inone M., and Robertson A. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3077, (1975).
- 3 Matsumoto T. and Ochi A., *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481, (1965).
- 4 Won J., *Tracer diffusion of stars and spheres in polymer matrices*, doctoral, University of Minnesota (1993).
- 5 Onyenemezu C. N., *Diffusion in complex systems: sphere/polymer/solvent systems*, Ph. Doctor, University of Minnesota (1994).
- 6 Wang L., *Polymer latex particles-preparation, characterization, and coating patterns*, Doctor of philosophy, University of Minnesota (1993).
- 7 Kotera A., Furusawa K., and Kudu K., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **240**, 837, (1970).
- 8 Kotera A., Furusawa K., and Takeda Y., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **239**, 677, (1970).
- 9 Fitch R. M., "Emulsion polymers and emulsion polymerization," Hamielec D. R. B. a. A. E.s, Eds., *ACS symposium series*, Washington D. C., 1981),
- 10 Priest, *J. Phys. Chem*, **56**, 1077, (1952).
- 11 El-Aasser M. S., *Scientific Methods for the study of Polymer Colloids and their Applications*, (F. Candau and R. H. Ottewill eds, 1990),
- 12 Vanderhoff J. W., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **72**, 161, (1985).
- 13 Ottewill R. H., *Scientific Methods for the study of polymer colloids and their applications*, (F. Candau and R. H. Ottewill eds., Kluwer Academic, Dordrecht, 1990), **129**,
- 14 Osmond D. W. J. and Waite F. A., *Dispersion polymerization in organic media*, (K.E.J. Barret ed. Wiley-Interscience, London, 1975), **9**,
- 15 Hiemenz P. C., *Principles of Colloid and surface chemistry*, (Marcel Dekker, Inc, New York, 1986), **2nd edition**,
- 16 Bandrup J. and Immergut E. H., *Polymer Handbook*, (Wiley-Interscience, New York, 1975),
- 17 Krieger P. A. ed., *High Purity Solvent Guide*, (Burdick and Jackson Lab., Inc, 1984),
- 18 Tracy M. A. and Pecora R., *Macromolecules*, **25**, 337, (1992).

- 19 Russo P. S., Karasz F. E., and Langley K. H., *J. Chem. Phys.*, **80**, 5312, (1984).

CAPITULO 4

Difusión de esferas de látex de poliestireno entrecruzado en presencia de poliestireno lineal.

4.1 Introducción

Los primeros estudios que aparecen en la literatura sobre autodifusión de polímeros en solución abarca solo soluciones binarias en régimen diluido. Recientemente el refinamiento de las técnicas analíticas y de rutinas para análisis de datos ha permitido el estudio de autodifusión de moléculas testigo en soluciones de regímenes semidiluido y concentrado [1-18]. Se utilizan como testigos cadenas de polímeros y esferas duras para el estudio de la dinámica de polímeros en solución. En todos los estudios mencionados, el testigo y el medio polimérico son químicamente diferentes. Por el contrario, en éste trabajo se estudia la dinámica en solución de un testigo y un medio que son químicamente equivalentes. Enseguida se describen los resultados de los estudios de la dinámica de esferas de látex de poliestireno entrecruzado (de tamaño uniforme) en presencia de poliestireno lineal con disolventes orgánicos.

Las esferas de látex de poliestireno (PS) utilizado como testigo, se obtuvieron con el método de polimerización por emulsión libre de tensoactivo descrito en el capítulo 3. En el mismo capítulo, se describe la técnica para caracterización de dichas partículas con microscopía electrónica.

En éste capítulo, se estudia la difusión de esferas de látex de PS altamente entrecruzado, M13, de tamaño uniforme (radio promedio de 0.2 μm), en presencia de cadenas de poliestireno lineal en disolventes orgánicos y acuosos. Los polímeros son: poliestireno lineal (PS-L) y de estructura rígida poli(-L-glutamato- γ -benzilo) (PLGB). El sistema PS/PLGB/DMF se discute en el capítulo 5.

4.2 Materiales y preparación de muestras.

Las esferas de látex de poliestireno se prepararon con 10% mol de divinil benceno y 90% mol de estireno por el método de polimerización libre de emulsificante. Las esferas después de secarse, se redispersaron en N,N-dimetil formamida grado anhidro. Para estudiar el comportamiento del testigo se utilizaron otros disolventes como el tetrahidrofurano (THF) y dioxano (DIOX) grado reactivo, tolueno grado HPLC (cromatografía líquida de alta resolución). Las propiedades físicas de los disolventes se indican en la tabla 3.3. El poliestireno lineal utilizado como medio polimérico, es una fuente de polímero lineal con distribución de peso molecular angosta, calidad estándar para columnas de cromatografía de gels (gel permeation chromatography).

4.2.1 Preparación de las soluciones

Para los estudios de difusión se utilizaron muestras estándares de polímeros lineales: a) PS-215K, con peso molecular de 215 000 daltons, b) PS-1100K, con peso molecular de 1.1×10^6 daltons y c) PS-200K con un peso molecular de 2.07×10^5 daltons. Todos éstos polímeros lineales tienen un índice de polidispersidad (M_w/M_n) reportado por el fabricante igual a 1.06. Todas las muestras polímero-lineal/disolvente investigadas con Dispersión Dinámica de la Luz (DDL) se filtraron varias veces a través de polifiltros de membrana PTFE (poli-tetrafluoroetileno) de 0.2 μm o 0.45 μm . Enseguida las muestras libres de polvo se transfirieron a celdas de dispersión de luz (diámetro interno 1.2 cm) junto con unas gotas de M13 redisperso con concentración conocida, el cual sirve de testigo en éstos experimentos. Las esferas de látex redisperso se filtran a través de una membrana de nylon de 1.2 μm de diámetro proporcionado por Micron Separation Inc. Las celdas con las muestras se pesan y el sistema esfera/polímero/disolvente se homogeneiza con vibraciones producidas por ultrasonido.

La concentración en gr de polímero lineal/gr de solución se convierte a gr de polímero lineal/ml de solución, suponiendo solución ideal con la ecuación:

$$c(\text{g/ml}) = \frac{g_p}{g_s/\rho_s + g_p/\rho_p} \quad (4.1)$$

dónde g_s , ρ_s es la masa y densidad del disolvente respectivamente y g_p y ρ_p son la masa y densidad del polímero respectivamente. Los valores de la densidad son tomados de la literatura [19, 20].

4.3 Mediciones y Resultados

4.3.1 Viscosidad.

La viscosidad de las soluciones se midieron a 25 ± 0.02 °C con un viscosímetro tipo “U” de dilución capilar Cannon-Ubbelohde cuya técnica experimental está basada en el diseño de Ubbelohde descrita en el capítulo 2. Una determinada cantidad de la solución se transfiere al viscosímetro capilar y se diluye a la concentración deseada con el disolvente filtrado. La solución diluida se homogeneiza burbujeando gas nitrógeno seco y/o con vibraciones producidas por ultrasonido. Para que la muestra llegue al equilibrio se espera de 5 a 30 minutos. Para determinar la viscosidad a cero viscosidad de corte se preparan otras muestras a diferente concentración. Con muestras de alta concentración se utilizó un reómetro RFS II para determinar la viscosidad de la muestra a baja frecuencia y extrapolarla para obtener la viscosidad a cero viscosidad de corte. Estas mediciones fueron realizadas como parte del proyecto por otro elemento del grupo.

La concentración de las muestras de polímero lineal para mediciones de viscosidad varió en el intervalo de 6-12% en peso, éstas concentraciones son mayores que la correspondiente a la viscosidad intrínseca por lo tanto se considera que el intervalo de estudio cae dentro de la región semidiluida. A altas concentraciones el tiempo para que fluyera la solución fue excesivamente largo (e.g. 3600 seg). Para las muestras a baja concentración con el mismo viscosímetro los tiempos de flujo del disolvente fueron menores de 180 seg.

La viscosidad de la solución polimérica se obtuvo en función de la concentración del polímero. La Figura 4.1 muestra las gráficas de la viscosidad relativa en función de la concentración del polímero lineal (PS-215K y PS-1100K) en dimetil formamida, tolueno,

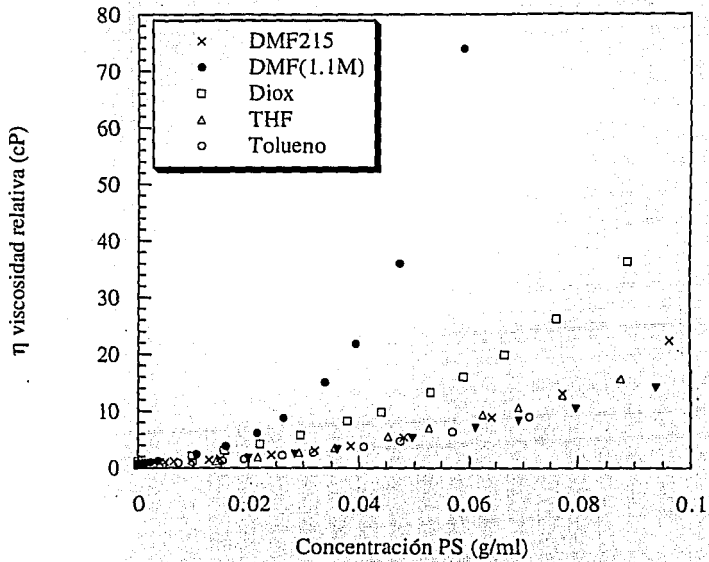


Figura 4.1 Viscosidad relativa η_{rel} vs concentración de poliestireno en diferentes solventes a 25°C para PS-1100K y PS-215K en DMF. PS200K en THF, tolueno y dioxano.

dioxano y THF como disolventes. La viscosidad relativa se determina por medio de la ecuación (2.61). La viscosidad de las soluciones se incrementa ligeramente a bajas concentraciones y en mayor proporción a altas concentraciones.

De los datos de viscosidad se puede extraer la viscosidad intrínseca $[\eta]$, la cual es una medida del volumen hidrodinámico del polímero (sección 2.3). Para soluciones diluidas, la viscosidad reducida η_{red} está dada por la ecuación de Huggins (ecuación 2.54):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad (4.2)$$

mientras que la viscosidad inherente η_{inh} está dada por la ecuación de Kraemer (Ecuación 2.52):

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2c \quad (4.3)$$

Graficando η_{red} y $[(\ln \eta_{rel})]/c$ contra concentración y extrapolando a cero concentración se debe obtener la misma intercepción, $[\eta]$, lo cual nos indica que las soluciones fueron suficientemente diluidas y las viscosidades precisas (correctas). Las gráficas que muestran la doble extrapolación están dadas en la Figura (4.2 a,b,c,d, e). En todos los casos la desviación de linealidad es importante a concentraciones mayores de 1.5 gr de PS/ml de solución. Los puntos a concentraciones menores de 1.5 se utilizan para extrapolar a cero concentración. Las intercepciones de la η_{red} y la η_{inh} no coincidieron exactamente. En todos los casos estas desviaciones se deben a errores experimentales y a que se emplean soluciones no infinitamente diluidas y las ecuaciones son aplicables a dilución infinita. Utilizando los puntos de baja concentración y tomando el promedio de las intercepciones se estimó la viscosidad intrínseca $[\eta]$ cuyos valores se presentan en la tabla 4.1.

Una alternativa para calcular $[\eta]$ a concentraciones moderadas (arriba de 5%) es la ecuación de Martin [21]:

$$\log(\eta_{red}) = \log [\eta] + K[\eta] c \quad (4.4)$$

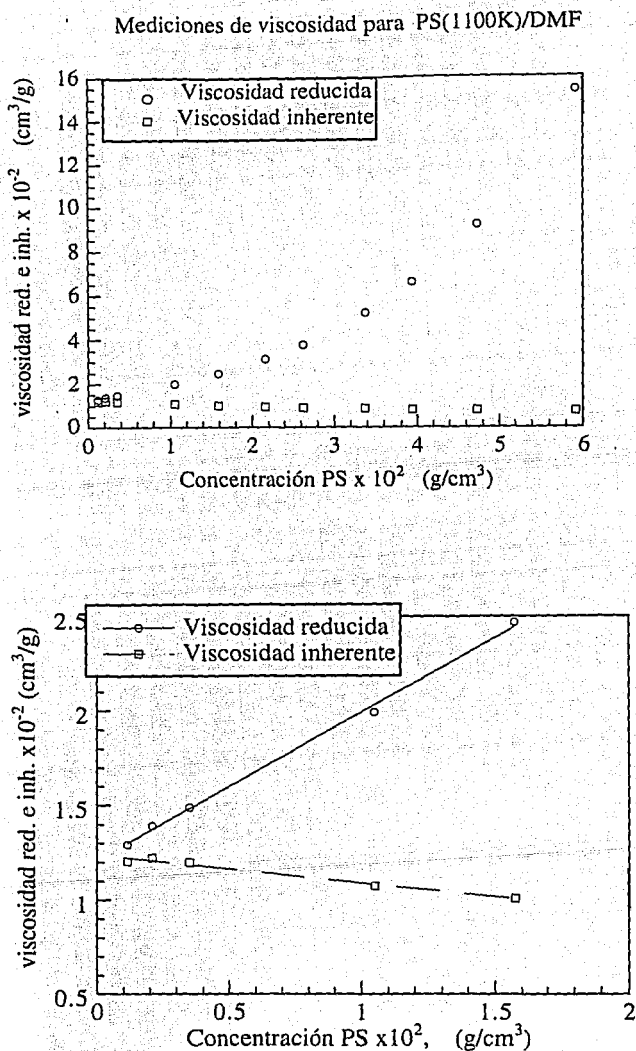


Figura 4.2a Determinación de la viscosidad intrínseca de PS1100K en DMF por doble extrapolación. La figura inferior muestra los datos usados en la evaluación. Las líneas están ajustadas por mínimos cuadrados.

Mediciones de viscosidad para PS(215K)/ DMF

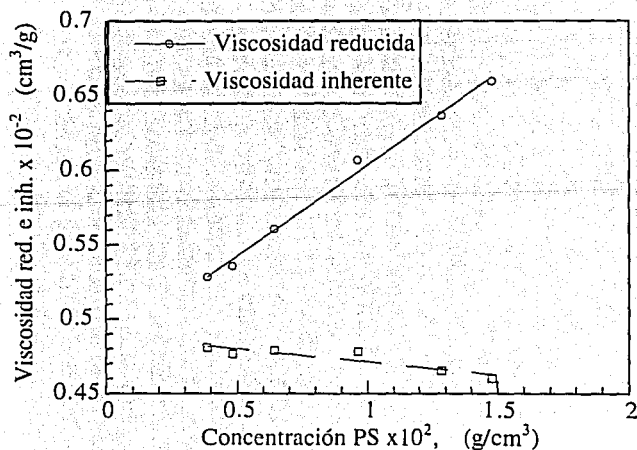
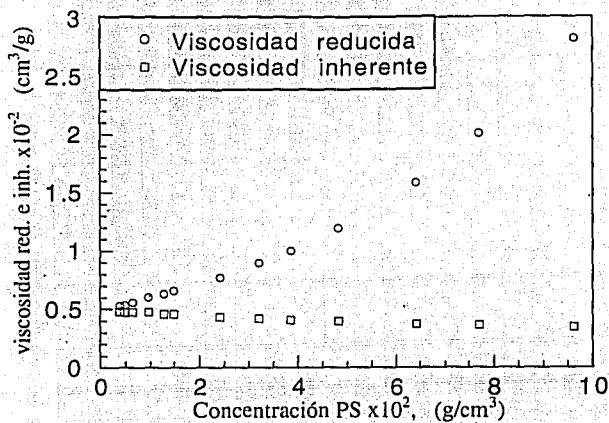


Figura 4.2b Determinación de la viscosidad intrínseca de PS215K en DMF por doble extrapolación. La figura inferior muestra los datos usados en la evaluación. Las rectas están ajustadas por mínimos cuadrados.

Mediciones de viscosidad intrínseca de PS200K en THF

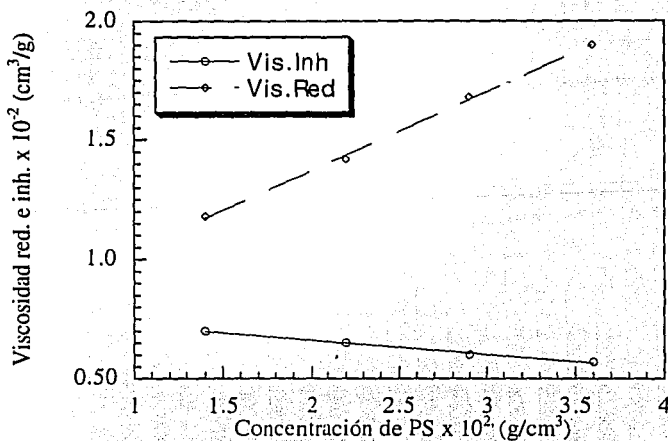
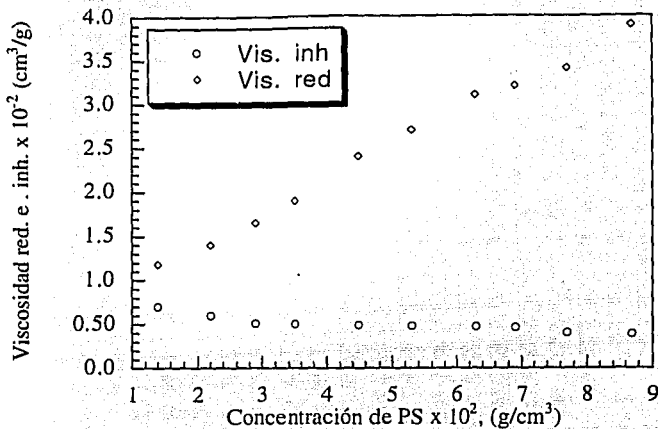


Figura 4.2c Determinación de la viscosidad intrínseca de de PS200K en THF por doble extrapolación. La figura inferior muestra los datos usados en la evaluación. Las líneas están ajustadas por mínimos cuadrados.

Mediciones de viscosidad intrínseca de PS200K en dioxano

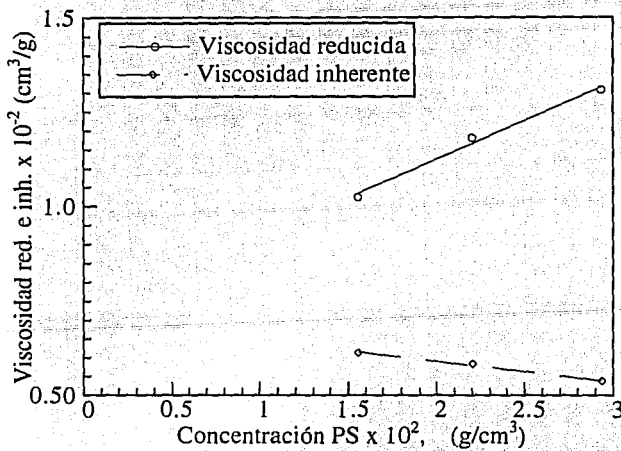
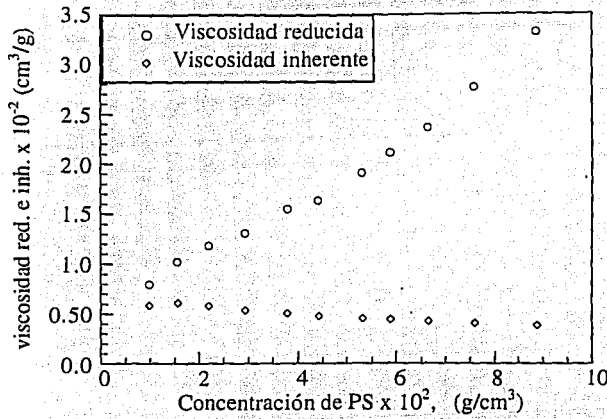


Figura 4.2d Determinación de la viscosidad intrínseca de PS200K en dioxano por doble extrapolación. La figura inferior muestra los datos usados en la evaluación. Las líneas están ajustadas por mínimos cuadrados.

Mediciones de viscosidad intrínseca de PS200K en tolueno

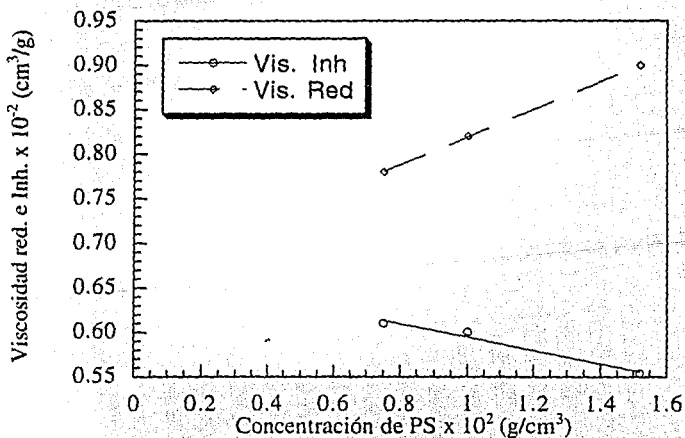
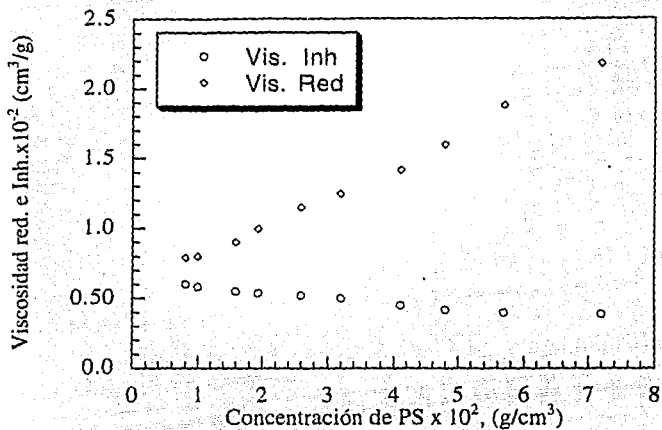


Figura 4.2e Determinación de la viscosidad intrínseca de PS200K en tolueno por doble extrapolación. La figura inferior muestra los datos usados en la evaluación. Las líneas están ajustadas por mínimos cuadrados.

la cual a bajas concentraciones se aproxima a la ecuación de Huggins, con $K = k'/2.303$. En todos los casos, la $[\eta]$ obtenida con doble extrapolación es menor que la obtenida con la ecuación de Martin. Sin embargo, dado que los intervalos de concentración de la mayoría de las muestras estudiadas están en la región semidiluida, es más correcto utilizar los valores obtenidos con la ecuación de Martin. Las gráficas de $\log(\eta_{red})$ contra concentración se muestran en la Figura 4.3a,b. Estas gráficas son no-lineales en todo el intervalo de concentración (excepto para el DMF) y se ajustaron por mínimos cuadrados. El valor de $[\eta]$ se usa para calcular la concentración de traslape c^* a partir de la ecuación $c^* = 1/[\eta]$.

4.3.2 Difusión.

Los coeficientes de difusión en las diferentes soluciones en estudio, se determinan usando la técnica de Dispersión Dinámica de la Luz DDL descrita en el capítulo 2.

La concentración de las soluciones esfera/PS/disolvente para DDL es del orden de 10^{-5} g/ml. Los datos de DDL se obtuvieron a diferentes ángulos (45, 60, 90 y 120) usando 64 canales. Los resultados típicos de las funciones de autocorrelación normalizada a alta (6.12% peso) y baja (0.124% peso) concentración se muestran en las Figuras 4.4a-b para el sistema PS(1100K)/DMF y es representativo de todos los sistemas PS/disolvente. En la Figura 4.4 los datos se graficaron como la función de autocorrelación normalizada (ecuación 2.43):

$$C_E(t) \equiv \frac{1}{2} \ln \left[\frac{C_E - B}{C_{E_{max}} - B} \right] = -K_1 t + K_2 t^2 - \dots$$

K_1 y K_2 son el primer y segundo cumulantes respectivamente, t es el tiempo de retraso, C_E es la cuenta total de fotones acumulados en cada canal, $C_{E_{max}}$ es la cuenta máxima en el canal 1, y B es la línea base. Para la función de autocorrelación normalizada, la línea base puede ser: a) medida del promedio de los últimos 16 canales de la función de autocorrelación, ó b) como un valor calculado de un ajuste exponencial de la función de correlación de la intensidad (P^2/N ; donde P es el número total de intervalos de muestras durante el experimento; N es el número de canales "vivos" usados durante el experimento).

Los coeficientes de difusión extraídos de la función de autocorrelación por el método de Cumulantes a un ángulo de 45° usando las dos líneas base son muy cercanos. Por lo tanto en el análisis de datos se tomó como línea base los últimos 16 canales de la función de autocorrelación.

Los datos de coeficientes de difusión del látex extraídos de la función de correlación se analizaron por el método CONTIN [Provencher, 1979 #53] y el método de Cumulantes [22] y se representan en la Figura 4.5a para los diferentes disolventes. Los datos a 45° analizados por el método de Cumulantes (segundo orden), presentan un decaimiento exponencial simple. Esto es representativo de los datos a 45° a todas las concentraciones y para ambos pesos moleculares de los polímeros lineales. A 60° el comportamiento es similar pero no tan preciso como a 45° . En la Figura 4.5b las concentraciones se han normalizado con la concentración de traslape c^* . Los datos del coeficiente de difusión están graficados por conveniencia en escala semi-logarítmica como función de la concentración. Los valores se extrapolan a 0 concentración del polímero lineal para obtener D_0 .

Para el PS1100K en DMF, por medio del análisis CONTIN, se obtuvo una sola frecuencia de relajación para datos a 45° . A ángulos mayores (90° y 120°) los decaimientos observados fueron no-exponenciales (Fig.4.4) y el análisis CONTIN dio dos frecuencias que difieren cerca de un orden de magnitud como se muestra en la Figura 4.6. Esta figura de amplitud contra frecuencia representa el intervalo típico de distribución encontrado para ambos modos de relajación lenta y rápida. La desviación estandar relativa para los dos modos está dentro de límites experimentales ($<5\%$). En la gráfica se observa la línea base que separa los componentes del modo rápido y del lento.

Los coeficientes de difusión obtenidos de los modos lento y rápido se grafican en la Figura 4.7. Mientras que la difusión lenta decrece monótonicamente con el incremento de la concentración, la difusión rápida por el contrario crece en forma similar al comportamiento de difusión binaria con la concentración. Para este modo de relajación, no se obtuvieron valores reproducibles de difusión a concentraciones entre 0.02 g/ml y 0.04 g/ml por lo cual no aparecen valores de estas concentraciones en la Figura 4.7.

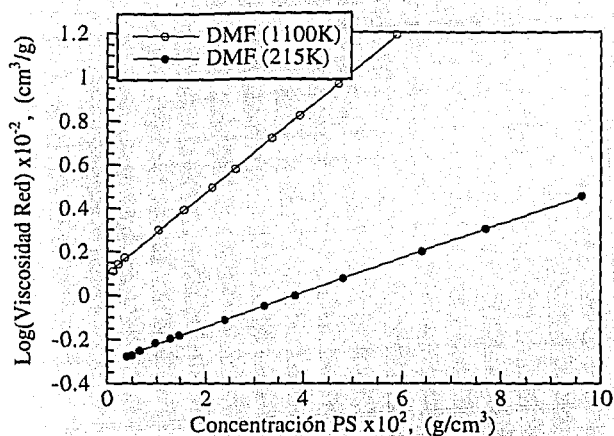


Figura 4.3a Evaluación de la viscosidad intrínseca de PS1100K/DMF y PS215/DMF por la ecuación de Martin. Las líneas son ajustadas por mínimos cuadrados.

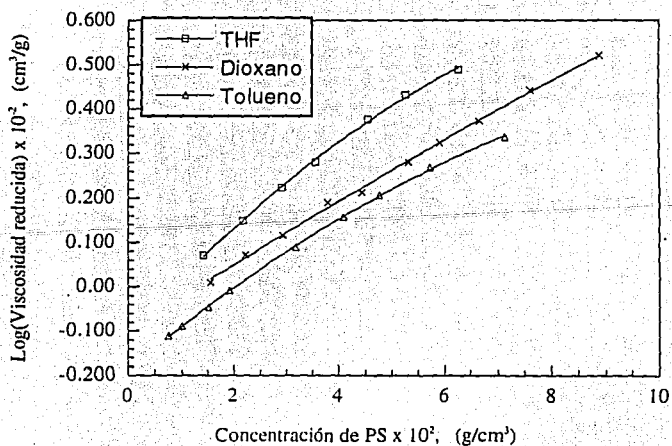


Figura 4.3b Evaluación de la viscosidad intrínseca de PS200K/THF, PS200K/tolueno, PS200K/dioxano por la ecuación de Martin. El ajuste de las líneas es por mínimos cuadrados.

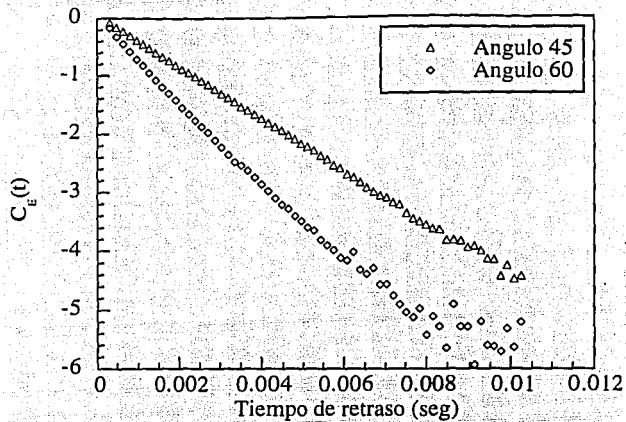


Figura 4.4b Función de correlación $C_{E(t)}$ Vs tiempo de retraso de esferas de látex en 0.124% peso PS-1100K/DMF medido a diferentes ángulos.

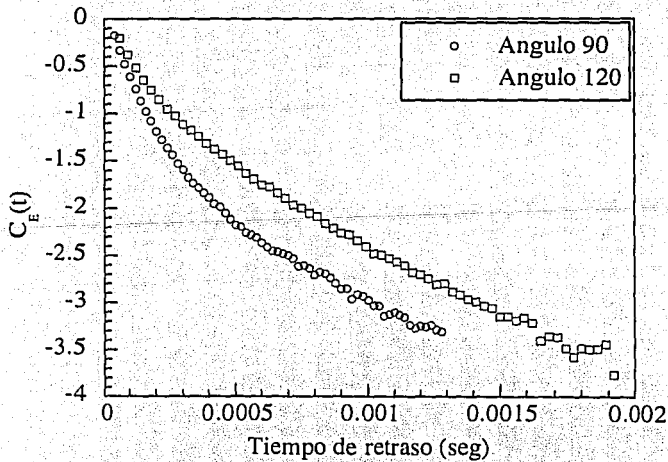


Figura 4.4b Función de correlación normalizada $C_E(t)$ Vs tiempo de retraso de esferas de látex en PS1100/DMF a 0.124% peso medido a diferentes ángulos.

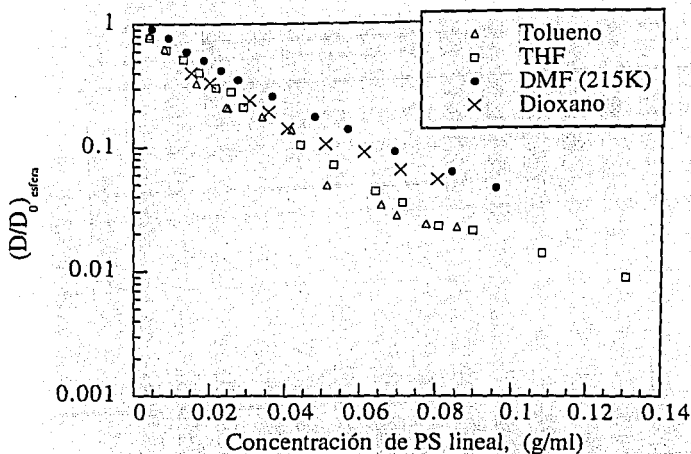


Figura 4.5a Coeficiente de difusión reducida del látex en función de la concentración de PS lineal en diferentes solventes.

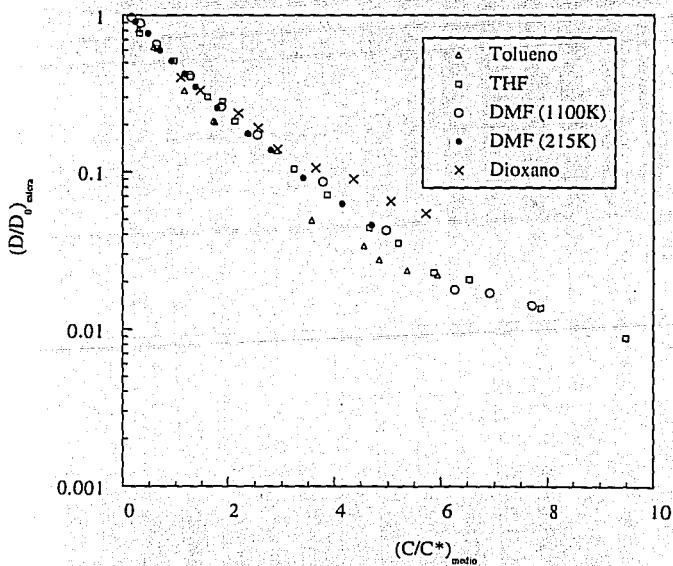


Figura 4.5b Gráfica del coeficiente de difusión reducida de látex como función del peso molecular del medio y solvente dispersante. La viscosidad de traspase c^* se tomó como la inversa de la viscosidad intrínseca.

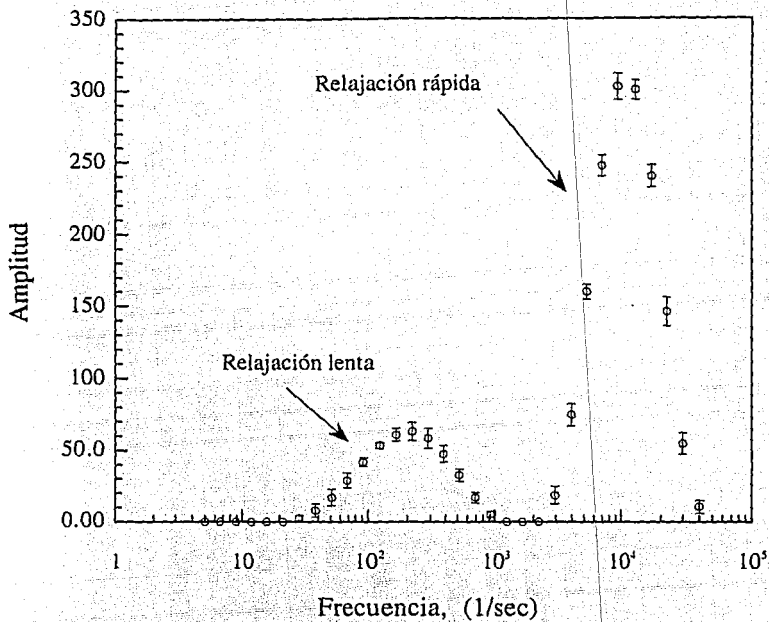


Figura 4.6 Distribución de frecuencia de relajación de difusión de la esfera en 0.251 % peso en PS1100K/DMF a un ángulo de 120°

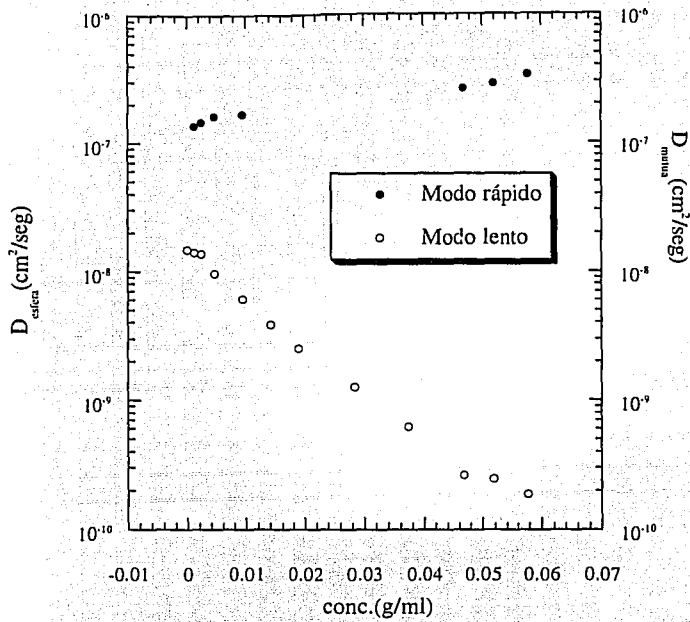


Figura 4.7 Gráficas de difusividades extraídas de modos de relajación lenta y rápida de la función de relajación del sistema esfera/PS 1100/DMF determinada por análisis CONTIN a un ángulo de dispersión de 90

Considerando que las esferas testigo y el medio polimérico son químicamente semejantes, la dispersión de las moléculas del medio contribuirán a la naturaleza no-exponencial de la función de correlación. Los componentes de alta frecuencia se deben probablemente a la relajación rápida de las moléculas de PS lineal que son mucho más numerosas pero más pequeñas comparadas con las esferas.

Para comparar el valor de la difusión del PS-lineal en el sistema PS-1100/esferas de látex/DMF se hicieron mediciones de una solución binaria PS lineal ($M_w=207000$) PS200K en DMF. Los valores resultantes de la difusión mutua corresponden al intervalo de valores de la difusión rápida con la misma tendencia (Figura 4.8). En esta figura la concentración se ha escalado con c^* para evitar el efecto del peso molecular. La diferencia entre las magnitudes de los coeficientes de difusión (D_{mutua} y modo rápido) se debe a la diferencia de peso molecular de los polímeros comparados y probablemente también al efecto de las esferas de poliestireno sobre la difusión del PL-lineal. Sin embargo la tendencia de difusión con la concentración es idéntica. Por lo tanto se asigna el componente de relajación rápida a la difusión de cadenas de PS lineal.

Los coeficientes de difusión del componente lento son similares en magnitud al resultado del ajuste exponencial efectuado por Cumulantes a 45° , por lo que se considera que este es el coeficiente de autodifusión de las esferas.

La Figura 4.9 muestra una comparación del coeficiente de difusión de las esferas de látex determinado por Cumulantes y el componente lento (CONTIN) para PS1100K. El círculo más grande representa el ajuste por Cumulantes a 45° mientras que los otros símbolos representan el análisis CONTIN a diferentes ángulos. La gráfica indica que la dispersión producida por el látex contribuye en mayor proporción a la dispersión total cuando se usan ángulos menores de 90° .

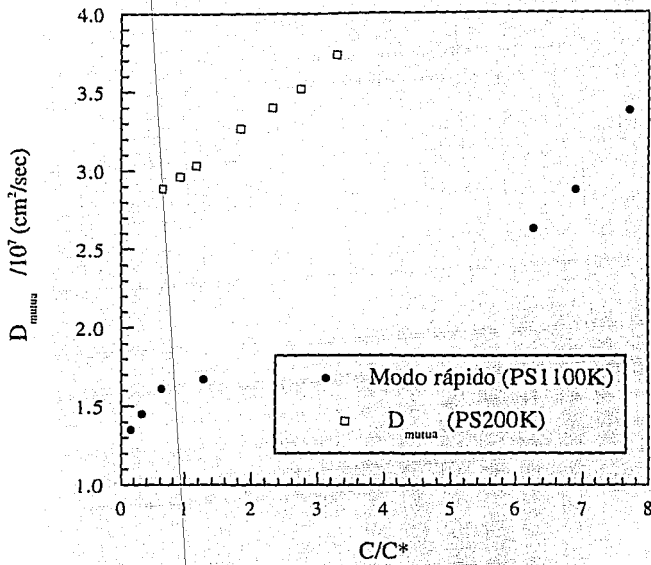


Figura 4.8 Comparación de los coeficientes de difusión mútua de PS200K/DMF y la difusividad extraída del modo de relajación rápida del sistema esfera/PS1100K/DMF como función de la concentración reducida.

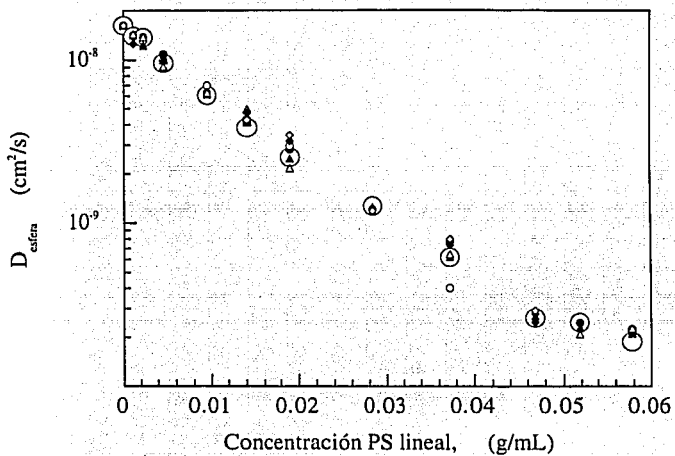


Figura 4.9 Comparación de los coeficientes de difusión de látex determinado por ajuste de Cumulantes (círculos vacíos más grandes), los demás símbolos son del análisis CONTIN en la presencia de PS1100K en DMF seco.

Por otro lado, la contribución del polímero de bajo peso molecular PS ($M_w = 215K$ ó $207K$) a la intensidad de dispersión es más pequeña comparada con el polímero PS1100K. Esto se debe a la diferencia en tamaño entre las cadenas de PS y las esferas testigo (diámetro = $0.4 \mu m$). El análisis CONTIN para los datos de PS215K ó PS200K como medio polimérico dio un solo dominio de frecuencia a todos los ángulos en todos los disolventes usados. Si se usa el mismo tiempo de adquisición y mismo tiempo de prueba dejando fuera al látex, la intensidad de la función de correlación con solo polímero lineal presente es mucho menor que cuando se tiene látex (conc. del látex $10^{-5} g/ml$).

4.3.3 Prueba del comportamiento de Stokes-Einstein (S-E).

Para verificar el comportamiento de Stokes-Einstein en los sistemas estudiados, se combinan los datos de viscosidad y coeficiente de difusión del sistema esfera/PS/disolvente. La expresión de S-E para la difusividad de cualquier esfera aislada de radio R en un medio de viscosidad η está dado por la ecuación (2.40):

$$D_{\text{esfera}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Dónde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. En un sistema complejo tal como el sistema esfera/polímero/disolvente, si el movimiento de la esfera sigue la ecuación de S-E entonces ηD_{esfera} será una constante independiente de la concentración ó peso molecular del medio.

$$\eta D_{\text{esfera}} = \frac{k_B T}{6\pi R} \quad (4.5)$$

Debido a que las mediciones de difusión se hicieron a concentraciones de PS lineal diferente de las usadas para determinar la viscosidad, los datos de viscosidad contra concentración se ajustaron con polinomios por mínimos cuadrados para facilitar la interpolación a la concentración de los datos de difusión. Los residuos de los ajustes fueron de $\pm 5\%$. En la Figura 4.10 se grafica ηD_{esfera} en función de la concentración del medio polimérico. A bajas concentraciones, los sistemas muestran un incremento insignificante en ηD_{esfera} . Los datos experimentales siguen aceptablemente la expresión S-E ($\pm 5\%$) a todas las concentraciones para los sistemas en DMF y dioxano independientemente del peso

moléculas. Para el sistema THF, el mismo comportamiento se observó hasta ± 0.08 g/ml, a partir de esta concentración se observa una desviación ligeramente negativa. Para el sistema con tolueno, los datos muestran una gran dispersión con desviación negativa de la ecuación de S-E. Para considerar el efecto de los disolventes ηD_{esfera} se normalizó con $\eta_0 D_0$, esto es el producto de la viscosidad y coeficiente de difusión en la ausencia de cadenas de PS lineal.

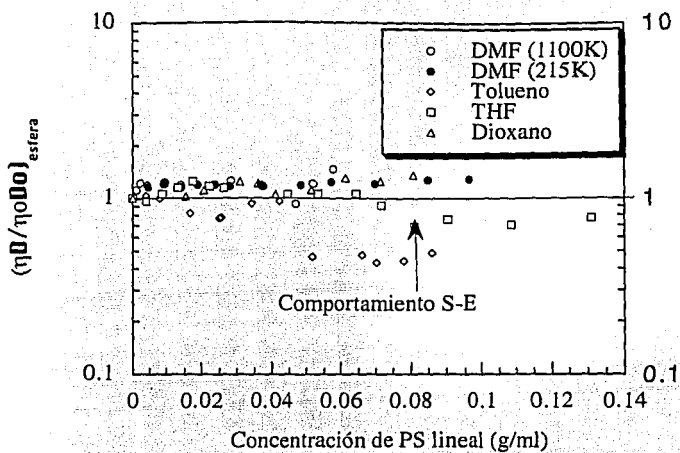


Figura 4.10 Prueba de la ecuación de Stokes-Einstein como función de la concentración del PS lineal, peso molecular y solvente dispersante.

4.4 Discusión

4.4.1 Viscosidad de esfuerzo cortante y concentración de traslape.

Los datos de viscosidad en la Figura 4.1 muestran dos regiones típicas. Una de baja concentración (baja pendiente) y la otra de mayor pendiente para concentración alta. La diferencia de pendientes entre las dos regiones puede deberse a las diferencias en interacciones intermoleculares [23]. A bajas concentraciones, la solución se asemeja a una suspensión de partículas rígidas discretas, y el movimiento de las cadenas de polímeros puede decirse que se tiene un comportamiento de flujo 'sin-drenaje' [24, 25]. La interacción en esta región depende del volumen ocupado por las cadenas de polímero. La extensión de las cadenas del polímero (PS) depende de sus interacciones con el disolvente. A mayor afinidad polímero-disolvente, mayor es el volumen ocupado por las cadenas del polímero. En el régimen de alta concentración, se asume que el contacto segmento-segmento entre moléculas de polímero domina las interacciones entre ellas. Esta interacción ha sido descrita por Beuche [26] en términos de acoplamiento de anudamientos entre cadenas de polímero. El parámetro cM , donde M es el peso molecular del polímero, es proporcional al número de contactos intermoleculares por molécula y se usa para describir las interacciones segmento-segmento. En este régimen de alta concentración la calidad del disolvente no es un factor importante.

El parámetro $c[\eta]$ sirve para medir el grado de traslape de la cadena en una solución. $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, la cual se evaluó en soluciones diluidas (Tabla 4.1). Las viscosidades intrínsecas obtenidas por doble extrapolación y por la ecuación de Martin para el tolueno son muy parecidas (dentro de límites de error experimental) y se aproximan a los valores encontrados en la literatura.

La viscosidad intrínseca se puede expresar en función del volumen hidrodinámico por la ecuación de Flory-Fox:

$$[\eta] = \phi 6^{3/2} \langle Rg \rangle^3 / M \quad (4.6)$$

dónde ϕ es una constante universal cuyo valor es $2.63 \times 10^{23} / \text{mol}$. Para una solución de volumen V conteniendo cadenas n de polímero, la concentración $c = nM / N_A V$ (4.7),

dónde N_A es el número de Avogadro. Suponiendo cada molécula como una esfera de radio R_g , el volumen total ocupado por las moléculas es $V = (4/3)\pi R_g^3 n$ (4.8), substituyendo éste valor de V en la ecuación de concentración se tiene:

$$c \approx M/(N_A(4/3)\pi R_g^3) \quad (4.9)$$

Combinando esta última expresión con la ecuación (4.6) y evaluando las constantes;

$$c[\eta] \approx 1.5 \quad (4.10)$$

Por lo tanto, el traslape de las cadenas debe empezar a una concentración $c^* \approx 1.5/[\eta]$. Para la presentación de resultados, c^* se estima como $1/[\eta]$. Arriba de c^* está la región semidiluída y se extiende hasta $c[\eta] \approx 10$, dónde se obtiene el comportamiento de no-drenado, esta región se dice que es el régimen concentrado [23]. Estas demarcaciones en la concentración se traslapan y dependen fuertemente del sistema polímero-disolvente. Esto explica porqué el cambio en la pendiente en la gráfica de doble log de viscosidad contra concentración no es agudo. Todas las curvas en la Figura 4.1 pueden coincidir en un punto común por una transferencia horizontal de puntos por $1/[\eta]$ como se muestra en la Figura 4.11. Esto significa que las interacciones que afectan a la dinámica del polímero en los diferentes disolventes de interés son las mismas.

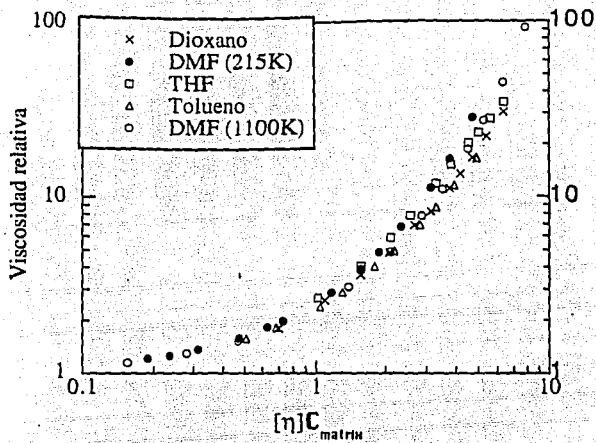


Figura 4.11 Viscosidad relativa de soluciones de poliestireno en función de la concentración reducida de PS en diferentes solventes

Tabla 4.1 : Viscosidad intrínseca estimada con doble extrapolación(*) y con la ecuación de Martín(@).

Disolvente	Viscosidad intrínseca $[\eta]^{(*)} \times 10^2$ (cm ³ /g)	$k' + k''$	$c^* = 1/[\eta]$ (g/ml)	Viscosidad intrínseca $[\eta] \times 10^2$ (cm ³ /g) @	$c^* = 1/[\eta]$ (g/ml)@	Valor en literatura $[\eta] \times 10^2$ (cm ³ /g)
PS215K	0.484	0.600	0.0207	0.498	0.0201	
PS1100K	1.22	0.63	0.00820	1.27	0.00787	
Dioxano	0.638	0.51	0.0157	0.774	0.0129	
Tolueno	0.630	0.50	0.0159	0.688	0.0145	0.778
THF	0.725	0.59	0.0138	0.77	0.0130	

Y Calculado de la ecuación: $[\eta] = k M^a$; k y a son constantes obtenidas de Polymer Handbook (Bandrup, 1975).

4.4.2 Coeficiente de difusión de la muestra prueba (testigo)

La concentración masa del testigo (esferas de poliestireno entrecruzado) sin hinchar, es alrededor de cuatro ordenes de magnitud menor que la del medio polimérico (PS-lineal). La concentración del látex es tan baja que su coeficiente de difusión medido se compara con el coeficiente de auto-difusión del látex. La gran diferencia en tamaño entre el látex y el medio (el radio de la esfera de látex es un tercio de la longitud de onda de la luz, mientras que el radio de giro del polímero lineal es menor que un décimo de la radiación incidente) tendrá un gran efecto en la dispersión del látex a ángulos menores.

A ángulos menores un decaimiento exponencial nos da el coeficiente de difusión, el cual se extrapola a cero concentración para obtener D_0 . Como la concentración del medio polimérico tiende a cero se supone que se ha medido la difusión del látex. A ángulos mayores dónde se espera que la dispersión del medio polimérico (PS1100K) influya, el análisis CONTIN da un segundo componente con un orden de magnitud más rápido que el componente más lento, el cual a ángulos menores de 60° iguala el coeficiente de difusión, obtenido por un ajuste por Cumulantes (Figura 4.9). Usando PS215K ó PS200K como el medio polimérico, con valores de τ similares a los usados con PS1100, resulta un decaimiento más rápido en la intensidad de la señal del medio polimérico, de manera que el decaimiento es total antes de acumular los datos.

En estudios reportados sobre difusión de un testigo en presencia de un medio polimérico usando DDL, el índice de refracción del medio es lo suficientemente cercano al del disolvente de manera que el medio es ópticamente invisible aún cuando su concentración de masa es mucho mayor que la del testigo. En éste estudio el testigo y el medio tienen el mismo índice de refracción y se esperarían problemas para definir la contribución del medio a la dispersión de la luz. Sin embargo se ha mostrado que si el testigo es muy diluido y aún se puede cuantificar, se puede obtener un solo coeficiente de difusión de partícula a pesar de que el medio polimérico no sea diluido [27-29]. En la Figura 4.5 se presenta la difusión del látex a difusión infinita.

4.4.3 Difusión de Stokes-Einstein

En la Figura 4.10 se muestra que la difusión de las esferas de los sistemas estudiados siguen el comportamiento de Stokes-Einstein, en un intervalo de concentraciones de polímero lineal menores desde un quinto de la concentración de traslape c^* hasta mayores de nueve veces la concentración de la misma. El radio hidrodinámico efectivo del látex calculado con la ecuación (2.40), es independiente del medio polimérico. Dado que las esferas no se hinchan significativamente, el radio hidrodinámico efectivo de la esfera prácticamente es constante, pero puede mostrar un incremento aparente en caso de adsorción del medio polimérico ó agregación de esferas de látex. A las más altas concentraciones estudiadas, el medio polimérico es altamente entrecruzado y proporciona una red transiente a través de la cual el látex debe difundir.

Para entender la difusión del testigo a través de un medio polimérico con anudamientos podemos comparar el radio R del testigo con la longitud de correlación del medio, ξ , que es la distancia promedio entre los anudamientos de las cadenas en la región semidiluída [1]. Si R es mayor que ξ , el medio puede tener un efecto de retardo totalmente diferente sobre la difusión del testigo que cuando R es menor que ξ . En el último caso la difusión del testigo no está controlada por la viscosidad macroscópica del medio sino por la microviscosidad local. Por otro lado el efecto de anudamientos dependerá de la relajación de los anudamientos comparados con el movimiento del testigo. Si uno toma ξ igual a $Rg(c^*/c)^{3/4}$ [30], entonces R resulta mayor que ξ bajo todas las condiciones en este trabajo en la región semidiluída.

Regresando a la comparación de la relajación de los anudamientos con movimiento del testigo, es conveniente tomar el tiempo de des-anudamiento del medio polimérico como el tiempo de renovación del tubo, T_R , es decir, el tiempo para un cambio completo en la relación topológica de una cadena del medio polimérico con sus vecinos [30, 31], el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$T_R = \frac{6\pi\eta_0}{k_B T} R g^3 (c/c^*)^{1.5} \quad (4.6)$$

Esto se puede comparar al movimiento del testigo, el cual nosotros tomamos como el tiempo de decaimiento de la función de correlación que refleja el movimiento del testigo y está dado por:

$$\tau = \frac{1}{Dq^2} \quad (4.7)$$

Por lo tanto si la relajación de los anudamientos es mucho más rápida que el movimiento del testigo, uno no esperaría efectos especiales cuando se pasa el límite crítico (threshold) de los anudamientos y la difusión se esperaría que sea una función simple de viscosidad a cero esfuerzo cortante. Usando PS1100K como el medio a la concentración más alta estudiada, el máximo T_R es alrededor de 4×10^{-3} segundos mientras que τ_{testigo} es de 0.3 segundos, calculada a 45° . Aún cuando la concentración del medio polimérico se redujo a c^* , T_R es casi dos ordenes de magnitud menor que τ_{testigo} .

Ahora bien, porqué el comportamiento de Stokes-Einstein se observa cuando $R < \xi$ a la más baja concentración del medio polimérico estudiado. Considere PS215K, donde el radio de giro R_g es alrededor de 160 \AA , a la más baja concentración, la distancia promedio entre los centros de las moléculas del medio es menor de 500 \AA , mientras que el diámetro del testigo es 3680 \AA . La dependencia de la viscosidad macroscópica parece razonable cuando uno se da cuenta de la diferencia de densidad de las cadenas del medio. Por lo tanto bajo las condiciones de éste trabajo uno puede esperar comportamiento de Stokes-Einstein, el cual ha sido el caso. Es un enigma que en estudios previos sobre difusión del látex como testigo en un medio polimérico lineal, se vio el comportamiento de Stokes-Einstein bajo ciertas condiciones de estudio (tamaño del testigo, naturaleza del medio polimérico, su peso molecular ó concentración).

Todos los estudios sobre látex en un medio polimérico encontrados en la literatura difieren de éste trabajo en varios aspectos. Por ejemplo, en este estudio el testigo y el medio polimérico son químicamente equivalente, y no hay observación experimental o razonamiento termodinámico que indique que hay adsorción del medio polimérico sobre el testigo. En la literatura revisada el testigo y el medio polimérico son químicamente diferentes. En la mayoría de los casos, la adsorción del medio polimérico en el testigo es una posibilidad que puede ocurrir bajo ciertas condiciones. Con esto se puede esperar un

mayor efecto en la difusión del testigo que en su viscosidad. En algunos casos la difusión del testigo se reporta considerablemente más rápida que la esperada de un comportamiento de S-E.

Además de la disimilitud química, todos los estudios de látex usan agua como medio dispersante para el testigo, mientras que en nuestro estudio el disolvente es orgánico. Tres estudios del testigo en disolventes orgánicos han sido reportados [6, 10, 12]. En todos los casos, los testigos son esferas de sílica estabilizadas estéricamente con ácido esteárico. En un caso, el medio polimérico es poli-isobutileno (PIB) y el disolvente es cloroformo [10]; en el otro, el medio polimérico es poli(óxido de etileno) (POE) en metanol [12]. En ambos estudios la auto-difusión del medio polimérico se estudio con Resonancia Magnética Nuclear utilizando el método de "Spin Echo Pulsed Field Gradient" así como también por Dispersión Quasi-elástica de la Luz. En el tercer caso el medio polimérico es poli-metacrilato de metilo (PMMA) en cloroformo [6]. Con PIB y PMMA como medios poliméricos no hay evidencia de adsorción. Las muestras se comportan de acuerdo con la ecuación de S-E con un ligero incremento de η_{Esfera} a alta concentración del medio (en el caso de PIB). Se dice que este ligero incremento se debe al acoplamiento del movimiento del testigo y el medio polimérico. La dependencia de η_{Esfera} con la concentración es comparable con la tendencia vista en la Figura 4.10, sin embargo en nuestros datos la tendencia no es significativa estadísticamente. En otro estudio, el mismo autor [12] utiliza POE como medio polimérico en metanol, el sistema muestra una considerable desviación de la ecuación de S-E a todos los pesos moleculares. Los resultados de difusión del medio dan evidencia de aglomeramiento. Por lo tanto con esferas como testigo, los únicos ejemplos que parecen seguir razonablemente bien el comportamiento de S-E son los testigos en disolventes orgánicos dónde no hay evidencia que el medio polimérico se adsorba sobre el testigo esférico.

Bibliografía

- 1 Langevin D. and Rondelez F., *Polymer*, **19**, 875-, (1978).
- 2 Gorti S. and Ware B. R., "Probe diffusion in an aqueous polyelectrolyte solution," *J. Chem. Phys.*, **83**, 6449-6456, (1985).
- 3 Lin T.-H. and Phillies G. D., "Probe diffusion in polyacrylic acid: Water-effect of polymer molecular weight," *J. Colloid Interface Sci*, **100**, 82-95, (1984).
- 4 Lin T.-H. and Phillies G., "Probe diffusion in poly(acrylic acid)-water. Effect of probe size," *Macromolecules*, **17**, 1686-1691, (1984).
- 5 Ullmann G., Ullmann K., Lindner R., and Phillies G., "Probe diffusion of polystyrene latex spheres in poly(ethylene oxide)-water," *J. Phys. Chem.*, **89**, 692-700, (1985).
- 6 Brown W. and Rymden R., "Comparison of the translational diffusion of large spheres and high molecular weight coils in polymer solutions," *Macromolecules*, **21**, 840-846, (1988).
- 7 Lin T.-H. and Phillies D. J., "Translational diffusion coefficient of a macroparticulate probe species in salt-free poly(acrylic acid)-water," *J. Phys. Chem.*, **86**, 4073-4077, (1982).
- 8 Brown W. and Rymden R., "Diffusion of polystyrene latex spheres in polymer solutions studied by dynamic light scattering," *Macromolecules*, **19**, 2942-2952, (1986).
- 9 Phillies G., Malone G., Ullmann K., Ullmann G., Rollings J., and Yu L.-P., "Probe diffusion in solutions of long-chain polyelectrolytes," *Macromolecules*, **20**, 2280-2289, (1987).
- 10 Zhou P. and Brown W., "Translational diffusion of large silica spheres in semidilute polyisobutylene solutions," *Macromolecules*, **22**, 890-896, (1989).
- 11 Nehme O. A., Johnson P., and Donald A. M., "Probe diffusion in poly-L-lysine solution," *Macromolecules*, **22**, 4326-4333, (1989).
- 12 Zhou P. and Brown W., "Static and dynamic properties of poly(ethylene oxide) in methanol," *Macromolecules*, **23**, 1131-1139, (1990).
- 13 Furukawa R., Arauz-Lara J. L., and Ware B. R., "Self-diffusion and probe diffusion in dilute and semidilute aqueous solutions of dextran," *Macromolecules*, **24**, 599-605, (1991).

- 14 Cooper E. C., Johnson P., and Donald A. M., "Probe diffusion in polymer solutions in the dilute/semi-dilute crossover regime: I. Poly(ethylene oxide)," *Polymer*, **32**, 2815-2822, (1991).
- 15 Phillis G., "Chain and sphere diffusion in polyisobutylene-CHCl₃: A reanalysis," *Macromolecules*, **25**, 4948-4954, (1992).
- 16 Phillis G., Ullmann G., and Ullmann K., "Phenomenological scaling laws for "semidilute" macromolecule solutions from light scattering by optical probe particles," *J. Chem. Phys.*, **82**, 5242-5246, (1985).
- 17 Phillis G., Gong J., Li L., Rau A., Zhang K., and Yu L.-P., "Macroparticle diffusion in dextran solutions," *J. Phys. Chem.*, **93**, 6219-6223, (1989).
- 18 Russo P. S., Mustafa M., Cao T., and Stephen L., *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 120-, (1982).
- 19 Schulz V. G. V. and Hoffman M., *Makromol. Chem.*, **23**, 220, (1957).
- 20 Rosen B., *J. Polymer Sci.*, **17**, 559, (1955).
- 21 Yang J. T., *Adv. Protein Chem*, **16**, 323, (1961).
- 22 Koppel D. E., *J. Chem. Phys.*, **36**, 159, (1985).
- 23 Graessley W. W., *Adv. Polymer Sci.*, **16**, (1974).
- 24 Hiemenz P. C., *Principles of Colloid and surface chemistry*, (Marcel Dekker, Inc, New York, 1986), **2nd edition**,
- 25 Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, (John Wiley & Sons, Inc, New York, 1992),
- 26 Bueche F. J., *J. Chem. Phys.*, **25**, 599, (1956).
- 27 Phillis G., "Effects of intermacromolecular interactions on diffusion. II. Three component solutions," *J. Chem. Phys.*, **60**, 983-989, (1974).
- 28 Kops-Werkhoven M. M. and Fijnaut H. M., "dynamic light scattering and sedimentation experiments on silica dispersions at finite concs," *J. Chem. Phys.*, **74**, 1618-1625, (1981).
- 29 Pusey P. N., Fijnaut H. N., and Vrij A. J., *J. Chem. Phys.*, **77**, 4270, (1982).
- 30 De Gennes P. G., "Dynamics of entangled polymer solutions. II Inclusion of hydrodynamic interactions," *Macromolecules*, **9**, 594-598, (1976).
- 31 de Gennes P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell University Press, London, 1979),

CAPITULO 5

Difusión de esferas de látex de poliestireno entrecruzado en presencia de polímeros rígidos (PLGB).

Sistema: Poli(-L-Glutamato- γ -bencilo) (PLGB)/DMF y esferas de poliestireno entrecruzado (M13).

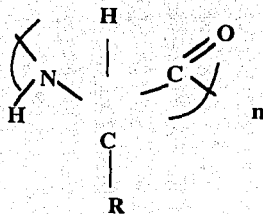
5.1 Introducción

En este estudio, el medio polimérico es el polímero tipo rodillo Poli(-L-Glutamato- γ -Bencilo) (PLGB) a diferencia de los polímeros de cadena aleatoria vistos en el capítulo anterior. Los polímeros tipo rodillo se llaman así por tener la cadena principal rígida o semirígida. Como se ve en la Figura 5.1 la estructura del PLGB al igual que otros poli-amino-ácidos muestran su conformación α -espiral en ciertos disolventes como m-cresol, piridina, 1,2 diclorometano y N,N-dimetilformamida [1-3]. La conformación α -espiral indicada en la Figura 5.1(c) muestra como los radicales envuelven la cadena principal en una espiral. La rigidez de la conformación α -espiral se debe al enlace de los hidrógenos intramoleculares a la cadena principal. El PLGB no tiene importancia biológica ni económica, pero es muy útil como modelo único para estudio de la dinámica de polímeros tipo rodillo debido a que es insoluble en varios disolventes orgánicos y no tiene carga; además de no producir agregados en DMF. En estudios con soluciones de polímeros tipo rodillo éstos se han modelado como elipsoides [4], cilindros [5], y cilindros cubiertos [6]. Estos polímeros se han caracterizado por su radio axial, es decir, la relación de su sección transversal con su longitud. La longitud de un polímero tipo rodillo se puede estimar a partir de su peso molecular por medio de la ecuación:

$$L = M a/M_0 \quad (5.1)$$

Poli imino, 1-(3 - propionato de bencilo)- 2 - oxo dimetileno

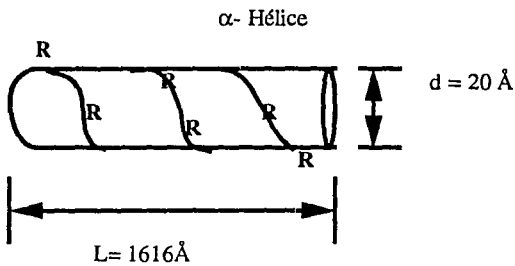
(a)



(b)



(c)



$$L = Ma/M_0$$

M = peso molecular del polímero

M₀ = peso molecular del monomero

a = translacion por unidad monomeric = 1.5 Å

Figura No. 5.1 Estructura del poli-(α, L Glutamato de γ-Bencilo)

(PLGB) y su conformación helicoidal

dónde M es el peso molecular, M_0 es el peso de la unidad repetida y a es la traslación por unidad monomérica (para PLGB, $M_0 = 219\text{g/mol}$, $a \approx 1.5\text{Å}$, $d \approx 20\text{Å}$). La sección transversal d (Ver Figura 5.1c), no está bien definida debido a la flexibilidad de las cadenas laterales solvatadas. Las soluciones PLGB al igual que las cadenas de polímeros al azahar se estudian en las regiones diluidas, y concentradas. Una característica peculiar del PLGB es la formación de fases ordenadas a partir de cierta concentración en la región concentrada [7]. El intervalo de concentración de las soluciones investigadas en éste trabajo es menor que la concentración donde las estructuras se ordenan (región diluida y semidiluida). En la Figura 5.2(a) se muestra un esquema de las diferentes regiones de concentración de soluciones de PLGB. En la región diluida, el polímero existe como rodillos delgados, aislados. A medida que la concentración se incrementa y alcanza la concentración de traslape c^* , los rodillos se empiezan a tocar uno a otro y se aglomeran. No es clara la transición entre la región diluida y la semidiluida pero la concentración puede estimarse como [8]:

$$c^* \approx M/(N_A L^3) \quad (5.2)$$

Dónde M es el peso molecular, N_A es el número de avogadro y L es la longitud del polímero tipo rodillo. La fase ordenada cristalina se forma a concentraciones mayores de 10% en volumen de PLGB .

5.2 Experimentación.

Se utilizaron dos muestras de PLGB con distribución de peso molecular angosto (monodisperso). Estas muestras se obtuvieron de Sigma Chemical Company y sus pesos moleculares fueron 86,000 daltons para PLGB86K y 236,000 daltons para PLGB236K.

(a) Gráficas de regiones de concentración de soluciones de polímeros rígidos



$$C^* = M/N_A L^3$$

C^* = Conc, traslape

N_A = # Avogadro

L = long. del PBLG

$C > 10\%$ vol. PBLG
fase ordenada cristalina

(b)

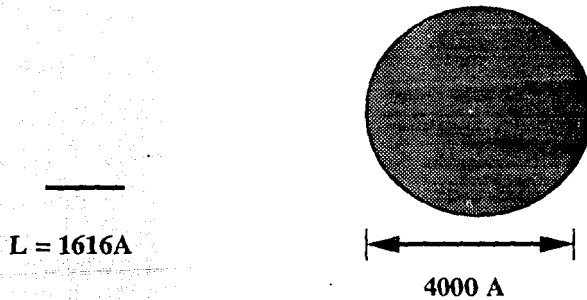


Figura 5.2 (a) Gráficas de regiones de concentración de soluciones de polímeros tipo rodillo.

(b) Comparación de la diferencia en tamaños de las esferas de látex y PLGB de peso molecular 236,000 g/mol

Capítulo 5 Difusión de esferas de látex en presencia de polímeros rígidos (PLGB) 5- 5

Las muestras de PLGB se purifican eliminando las impurezas con las que se recibieron. Las muestras se disuelven en DMF grado anhidro (Aldrich Chemical), se filtra y se reprecipita con metanol. Esta operación se repite varias veces hasta que no se ven más impurezas en solución; por último las muestras se secan a vacío. El peso molecular de las muestras purificadas se asume que no cambia con la purificación. Se deben tomar las precauciones necesarias durante la preparación de las soluciones a condiciones atmosféricas para evitar el contacto con la humedad, ya que se sabe que la solución PLGB/DMF precipita en presencia de pequeñas trazas de agua [9]. Las soluciones preparadas se almacenan en un deshidratador.

Siguiendo el procedimiento indicado en los capítulos 2, 3 y 4 se realizaron los experimentos de Dispersión Dinámica de la Luz (DDL). Estas muestras se prepararon directamente en las celdas de DDL y su concentración es una relación del peso del PLGB por peso de la solución. Se agregaron gotas de esferas de PS entrecruzado de concentración conocida (testigo) a la solución de PLGB/DMF, en cantidad tal que la concentración final de esferas en la muestra fue de aproximadamente 10^{-5} g/mol. Las soluciones a diferente concentración se obtuvieron diluyendo directamente en la celda de DDL una primera solución preparada a alta concentración (6.42% peso de PLGB). Los cambios en la concentración de las esferas debido a la dilución se ajustaron para mantenerla constante añadiendo gotas de dispersión diluida de esferas en DMF original. A concentraciones diluidas de las esferas, la dispersión múltiple es insignificante, y la dispersión producida por las esferas de látex domina la función de correlación. Sin embargo, con una selección cuidadosa del tiempo de muestreo y el ángulo de dispersión uno puede hacer que la dispersión de PLGB domine a ángulos mayores. Los datos se obtuvieron a cuatro ángulos de dispersión diferentes 45, 60, 90 y 120. El análisis de los mismos se hizo con ambos métodos CONTIN y Cumulantes (ver capítulo #2).

5.3 Resultados.

a) Viscosidad

Los datos de la dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para los dos pesos moleculares de PLGB estudiados se presentan en la Figura 5.3. Las líneas sólidas a través de los datos se ajustaron con polinomios de quinto orden con interpolación de las

Capítulo 5 Difusión de esferas de látex en presencia de polímeros rígidos (PLGB) 5- 6

concentraciones obtenidas de los datos de difusión. En la Figura 5.4 se presenta la gráfica de la viscosidad relativa de PLGB86K y PLGB236K en DMF en función de su concentración reducida. Como ya se discutió anteriormente (capítulo 2), el aumento rápido de viscosidad relativa a altas concentraciones se debe a los contactos segmento-segmento del polímero, que inhiben la relajación rápida de los rodillos.

Capítulo 5 Difusión de esferas de látex en presencia de polímeros rígidos (PLGB) 5-7

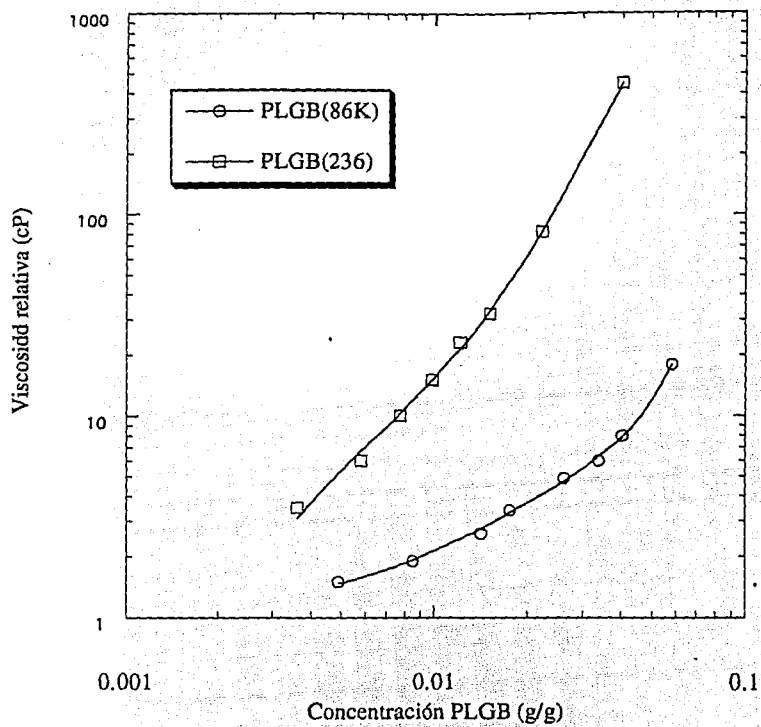


Figura 5.3 Viscosidad relativa de PLGB(86K) y PLGB(236K) en DMF seco en función de su concentración.

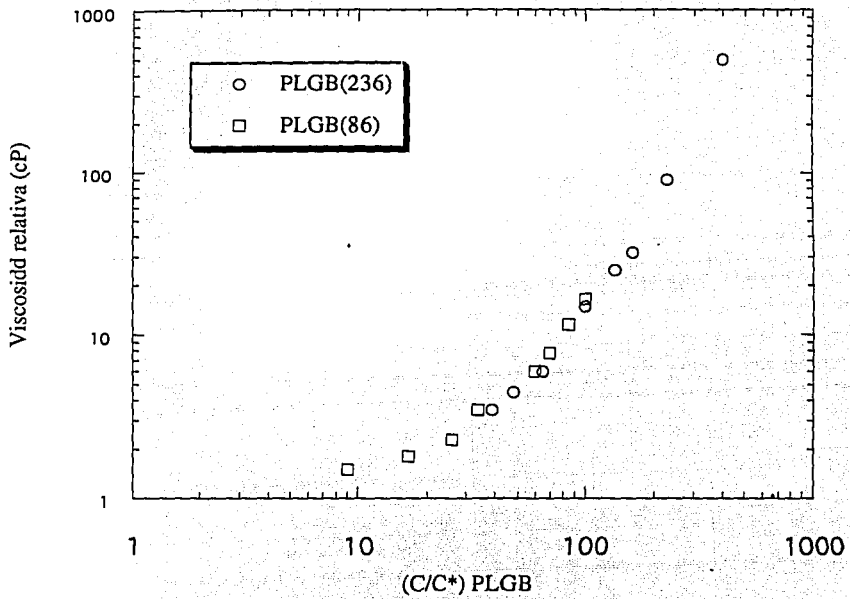


Figura 5.4 Viscosidad relativa de PLGB(86K) y PLGB(236K) en DMF seco en función de su concentración reducida.

b) Difusión

Las difusiones de las esferas testigo en soluciones de PLGB/DMF se obtuvieron con DDL y se grafican como difusividades reducidas en la Figura 5.5 y 5.6. La difusión promedio de las esferas viene de graficar la velocidad de decaimiento Γ contra el vector de onda (q^2). En la figura 5.7 se muestra la proporcionalidad entre la velocidad de decaimiento y el cuadrado del vector de onda para baja y alta concentración de PLGB236K, ésta gráfica es representativa de todas las muestras. Las líneas sólidas son ajustes de datos por mínimos cuadrados, en donde la pendiente es la difusión de la esfera (D_{esfera}). El coeficiente de difusión reducido (D/D_0) promedio se obtiene extrapolando a 1 en tanto la concentración del medio tiende a cero, con esto se supone que se ha medido la difusión de las esferas de látex.

Los valores de concentración se escalan con la concentración de trasape c^* para las muestras de diferente peso molecular, en los dos casos, viscosidad y difusión, los dos grupos de datos coinciden en una sola gráfica (Figura 5.6). La dispersión del testigo domina la función de correlación especialmente a ángulos bajos. A ángulos mayores uno puede hacer que la relajación de PLGB domine la función de relajación si se va a tiempos de muestreo muy cortos (en el orden de 10^{-6} seg). Con éstos tiempos de muestreo tan cortos, las esferas grandes no se pueden haber movido de sus centros de masa la distancia correspondiente a su radio R_b . Si suponemos un movimiento al azar de las esferas, el desplazamiento de las mismas está dada por la relación de Einstein:

$$x^2 = 2Dt \quad (5.3)$$

Asumiendo $D = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $t = 1 \times 10^{-5} \text{ s}$, x es igual a $3.16 \times 10^{-7} \text{ cm}$, que es un orden de magnitud más pequeño que el radio de la esfera ($r_{\text{esfera}} = 0.17 \times 10^{-6} \text{ cm}$). En consecuencia, la intensidad de dispersión del testigo es dominante pero carece de 1 número de fluctuaciones necesarias para la correlación de intensidad en el correlador. Por el contrario, la baja intensidad de los rodillos pequeños de PLGB muestran un movimiento apreciable en esta escala de tiempo de decaimiento corto, por lo que fluctúa lo suficiente y se tiene una función de autocorrelación de intensidad. Esta función de autocorrelación trata la difusión lenta del testigo como dispersión invisible. Las difusividades obtenidas para PLGB86K y

Capítulo 5 Difusión de esferas de látex en presencia de polímeros rígidos (PLGB) 5-10

PLGB236K, se indican en las figuras 5.8 y 5.9 a ángulos de 90 y 120°. En estas figuras observamos dos modos de dispersión (lento y rápido) a tiempos de prueba cortos.

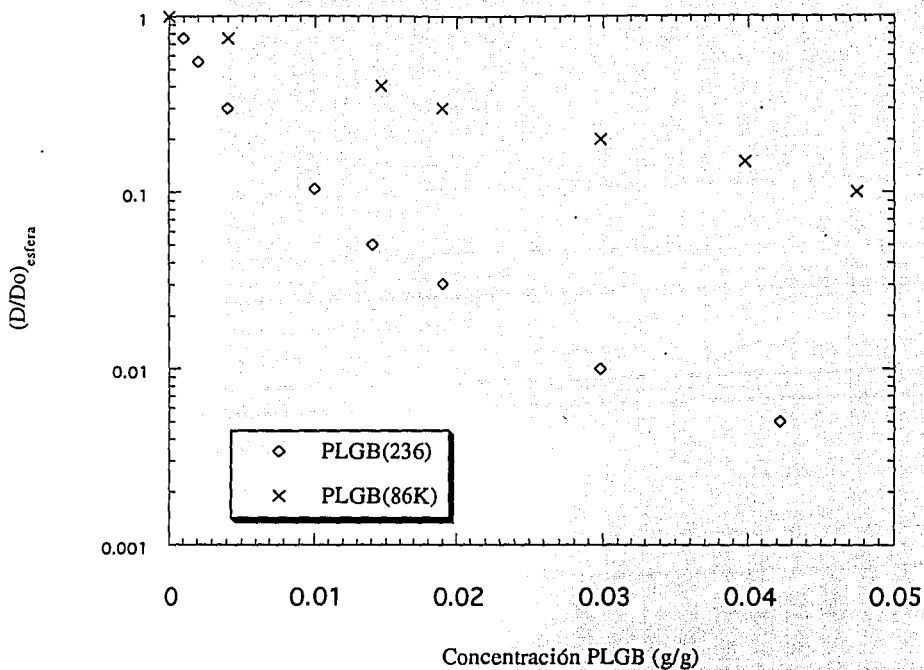


Figura 5.5 Gráficas del coeficiente de auto-difusión reducida de esferas de látex en función de la concentración de PLGB para los sistemas PLGB/esfera/DMF.

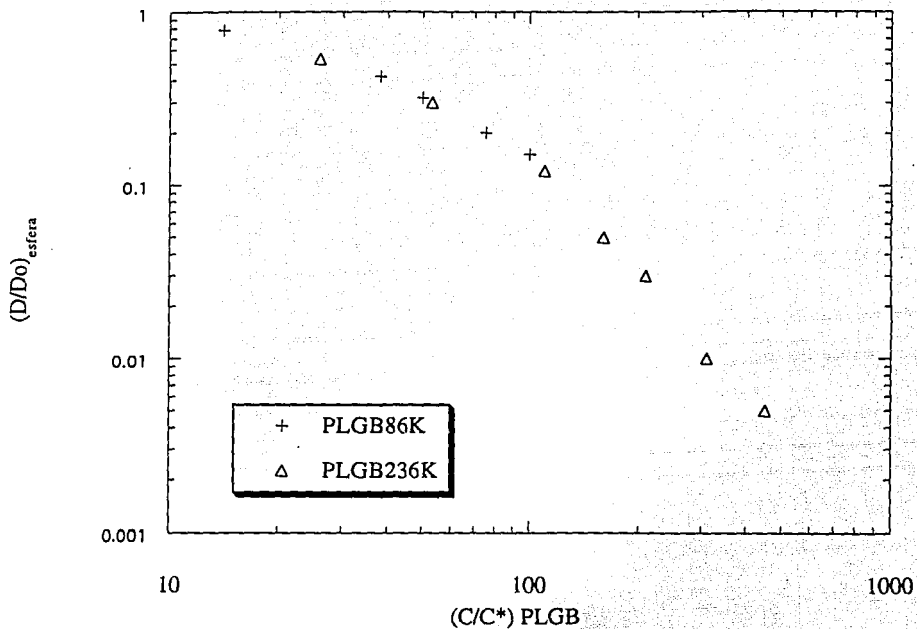


Figura 5.6 Gráficas del coeficiente de auto-difusión reducida de esferas de látex en función de la concentración reducida de PLGB para los sistemas PLGB/esfera/DMF.

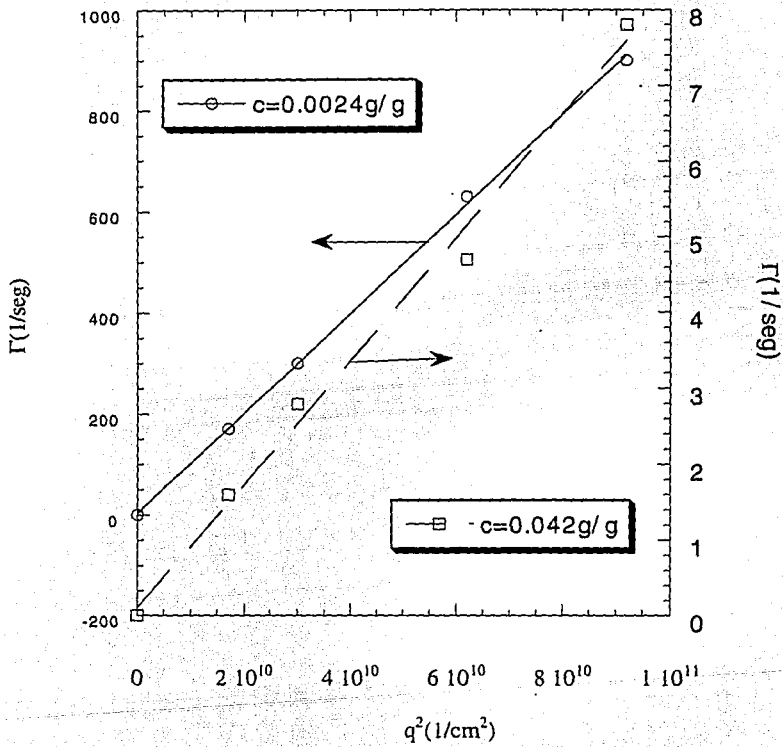


Figura 5.7 Constante de velocidad de decaimiento Γ Vs vector de onda q^2 para el sistema esfera/PBLG236K/DMF. Las gráficas son para dos concentraciones de PBLG236K.

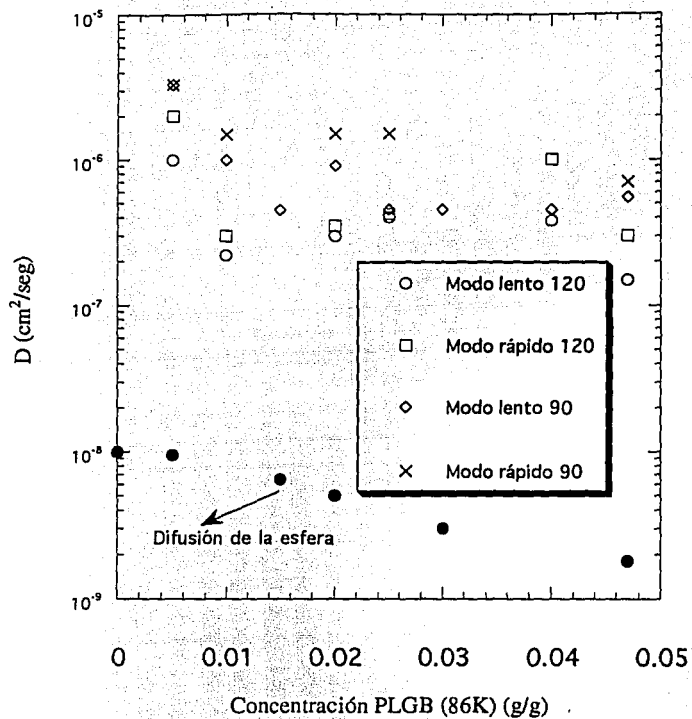


Figura 5.8 Gráficas de difusividades extraídas de funciones de correlación para el sistema PLGB86K/DMF/esfera determinado por análisis CONTIN a ángulos de 90 y 120. Se indican los datos de auto-difusión de la esfera.

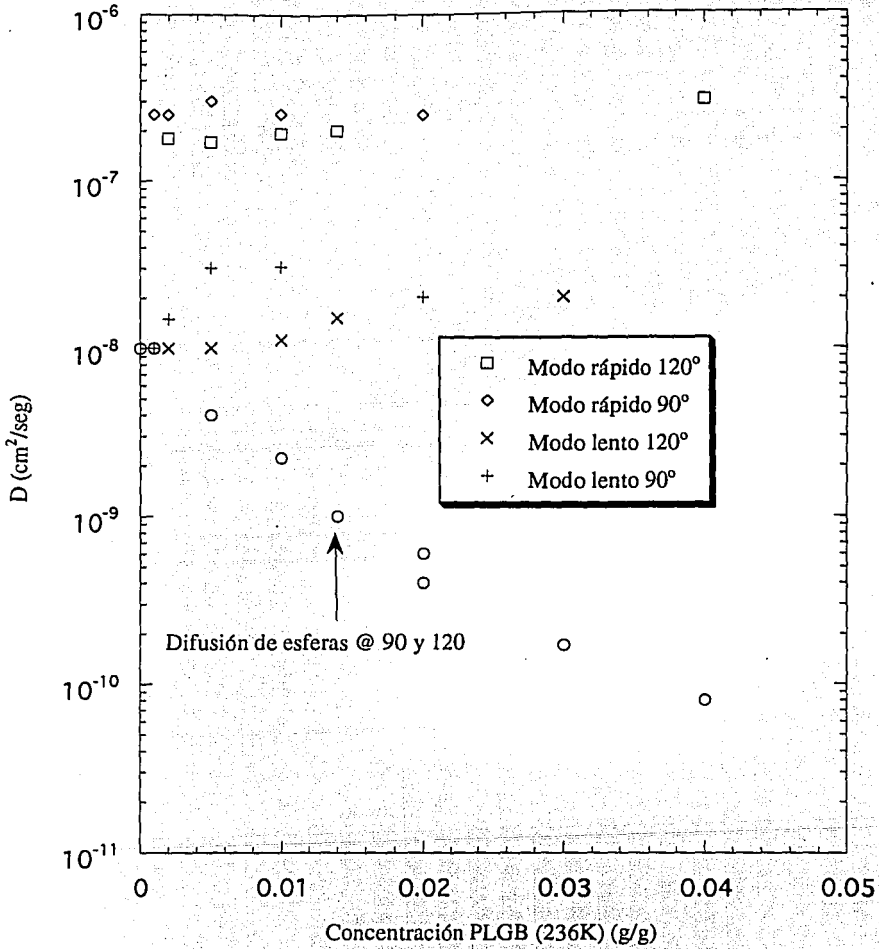


Figura 5.9 Gráficas de difusividades extraídas de funciones de correlación para el sistema PLGB236K/DMF/esfera determinado por análisis CONTIN a ángulos de 90 y 120. Se indican los datos de auto-difusión de la esfera.

Capítulo 5 Difusión de esferas de látex en presencia de polímeros rígidos (PLGB) 5- 16

Se ha asignado la relajación lenta a la difusión traslacional de la esfera y la rápida al movimiento de traslación-rotación de los rodillos [8, 10]. Como se esperaba, los dos modos rápidos para la muestra PLGB86K fueron consistentemente mayores que para los modos rápidos de PLGB236K debido a la diferencia en su peso molecular. La difusión en modo rápido de las muestras de PLGB86K es mayor que la D_{esfera} al menos por un orden de magnitud a todas las concentraciones.

c) Prueba del comportamiento de difusión de Stokes-Einstein (S-E).

Las diferencias entre la difusión traslacional de los rodillos de PLGB236K y la difusión de la esfera varían con la concentración. Los resultados de la prueba de comportamiento de S-E se observan en la Figura 5.10 donde se muestra el efecto del movimiento traslacional de los rodillos en la difusión de la esfera a diferentes concentraciones de PLGB.

Mientras la difusión del testigo en PLGB86K sigue muy de cerca el comportamiento de S-E, la muestra de PLGB236K se desvía de manera importante a alta concentración. A pesar de que el radio del testigo ($R_{h\text{látex}} = 0.14\mu\text{m}$) usado en las muestras de PLGB236K es ligeramente menor que el usado en PLGB86K ($R_{h\text{látex}} = 0.2\mu\text{m}$), las desviaciones encontradas del comportamiento de S-E no se pueden atribuir totalmente a la diferencia de radios del testigo, debido a que se repitieron experimentos con muestras de PLGB236K usando el mismo radio del testigo ($R_{h\text{látex}} = 0.2\mu\text{m}$) en un intervalo de concentraciones limitado y se tuvieron (círculos llenos en la figura 5.10) desviaciones similares. Por otro lado no se puede confirmar la idea de que las desviaciones de la ecuación de S-E se deben al incremento del peso molecular con solo haber trabajado con dos pesos moleculares que difieren por un factor de 3. Para continuar la dependencia en el peso molecular se debe experimentar al menos con una muestra de mayor peso molecular y una de peso molecular intermedio para obtener una prueba más convincente acerca de las desviaciones de S-E para este sistema. En un trabajo similar usando como testigo esferas de sílica estabilizadas estéricamente en PLGB (peso molecular 102,000)/DMF, Tracy y Pecora [8] encontraron que el testigo en ese sistema seguía el comportamiento de S-E [10]. El mismo autor [10] encontró desviaciones positivas de la ecuación de S-E en un factor de 2 a altas concentraciones en ambos pesos moleculares usando PLGB con pesos moleculares de 200,000 y 249,700 daltons y dos testigos de sílica de radios $0.0604\mu\text{m}$ y $0.0394\mu\text{m}$ respectivamente. Se encontró que las desviaciones eran independientes del radio del testigo.

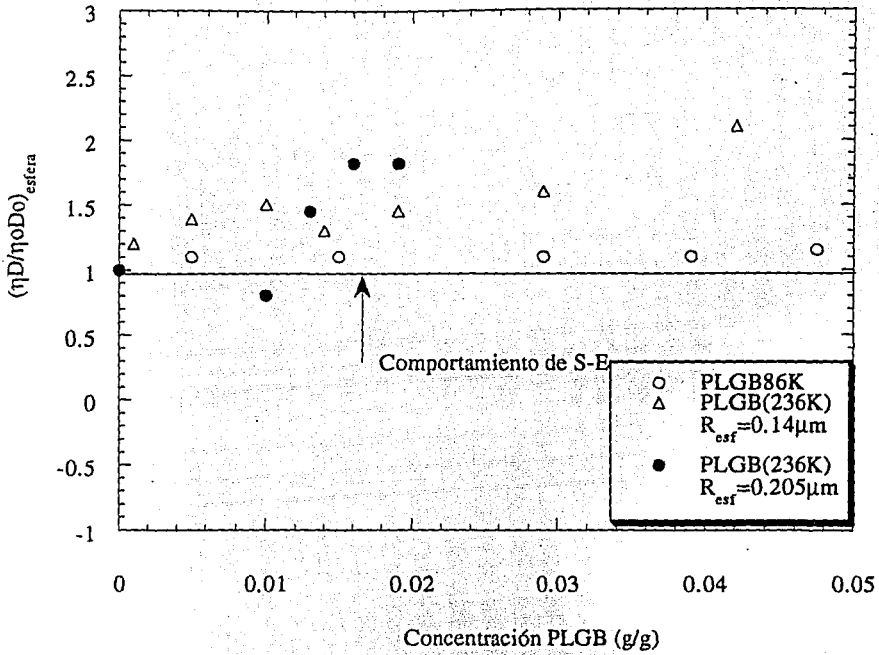


Figura 5.10 Prueba de la ecuación de Stokes-Einstein en función de la concentración de PBLG. Los círculos son datos de experimentos repetidos del sistema esfera (M13)/PLGB/DMF donde el radio de la esfera $R_{\text{esf}} = 0.205 \mu\text{m}$

Las desviaciones se atribuyeron a cambios de la estructura de los rodillos en solución homogénea a baja concentración con la estructura en solución no homogénea a alta concentración. Las causas de la desviación del comportamiento de S-E se pueden deber a muchos factores entre ellos; al acoplamiento del movimiento de la esfera, y al movimiento traslacional del rodillo. Es posible también que las esferas-testigo estén experimentando una fuerza de fricción local. Tal evento puede causar que la fricción local baje produciendo anisotropía en la muestra, lo que crea tamaños de red (ó malla) mayor que las predicciones por concentración. Se observó evidencia de tal cambio microestructural en la solución testigo debido al comportamiento de disminución del esfuerzo cortante de la muestra de PLGB236K al 4.2% peso a esfuerzo cortante muy bajo como se muestra en la Figura 5.11. Han reportado Tracy y colaboradores [10] otras observaciones de cambios estructurales por la técnica de dispersión de la intensidad total de la luz. A pesar de que se necesitan más experimentos para confirmar la fuente de desviaciones, los datos obtenidos aquí y en la literatura sugieren que debe haber alguna estructura ordenada en la solución.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

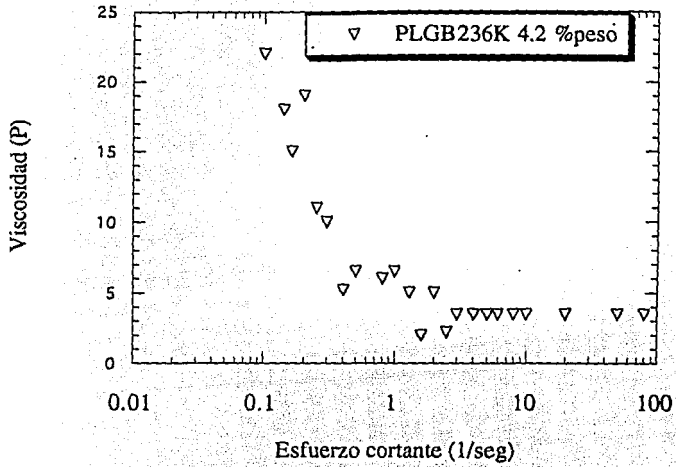


Figura 5.11 Gráfica de esfuerzo cortante del PLGB236K(4.2% peso)/DMF a 25°C

Bibliografía

- 1 Matsumoto T. and Ochi A., *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481, (1965).
- 2 Fujita H., Teramoto A., Okita K., Ymashita T., and Ikeda S., *Biopolymers*, **4**, 769, (1966).
- 3 Doty P., Bradbury J. H., and Holtzer A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 947, (1956).
- 4 Perrin F. J., *J. Phys. Radium*, **5**, 487, (1934).
- 5 Broersma S. J., *Chem. Phys.*, **32**, 1626, (1969).
- 6 Takenao Y. and Ymamakawa H., *J. Chem. Phys.*, **72**, 57, (1980).
- 7 Flory P. J., *Proc. Roy. Soc. London - Ser. A.*, **234**, 73, (1956).
- 8 Tracy M. A. and Pecora R., *Macromolecules*, **25**, 337, (1992).
- 9 Russo, Ph. D., University of Minnesota (1981).
- 10 Tracy M. A., Garcia J. L., and Pecora R., *Macromolecules*, **26**, 1862, (1993).

CAPITULO 6

Observaciones y Conclusiones

El estudio de las propiedades de transporte, i.e., densidad y viscosidad, para conocer el comportamiento dinámico de esferas de látex de poliestireno (PS) para desarrollar modelos de sistemas coloidales como testigo en diferentes medios: poliestireno lineal y polímeros tipo rodillo (PLGB) a diferentes pesos moleculares en un intervalo de concentración, dispersos tanto en disolventes orgánicos como acuosos. Se utilizan comúnmente para aplicaciones en el terreno científico (bio-tecnología) y comercial.

La importancia especial de usar los látex como testigo es su habilidad de dispersarse tanto en disolventes orgánicos como en acuosos, es una característica que no se cumple para otras esferas testigo reportado en la literatura sin que se unan a las cadenas del polímero del medio.

La preparación del PS por emulsión libre de tensoactivo le da al sistema propiedades importantes para estudios científicos. El látex preparado de ésta forma es un modelo coloidal excelente al no estar contaminado con tensoactivos. Además con el método se obtuvo una distribución de tamaño de partícula uniforme.

A diferencia de los resultados reportados en la literatura, ésta es la primera vez que se obtiene un testigo que puede disolverse tanto en disolventes orgánicos como acuosos sin aglomerarse. La calidad de las esferas de poliestireno obtenidas, i. e., tamaño uniforme y redispersión en varios disolventes se deben al extremo cuidado puesto en los detalles experimentales para la síntesis de éstas esferas. Las partículas de látex de poliestireno entrecruzado (PS) fabricadas para estudio se secan y redispersan manteniéndose como partículas sin agregar en varios disolventes orgánicos y en agua. Las partículas sintetizadas con el agente de entrecruzamiento divinil-benceno no muestran un hinchamiento significativo cuando se redispersan en diferentes disolventes orgánicos debido al entrecruzamiento permanente entre las cadenas del poliestireno.

Los resultados mostraron que el tamaño de partículas del látex puede variarse controlando y ajustando la concentración del monómero, la concentración del iniciador, la temperatura de polimerización y la fuerza iónica del medio dispersante. El tiempo necesario para alcanzar el estado estable fue corto, debido a la alta velocidad de generación de radicales. Las partículas crecen a la misma velocidad promedio llevando a una distribución de tamaño de partícula angosta.

La linealidad de los datos de difusión obtenidas por Dispersión Dinámica de la Luz (Figuras 3.1, 3.5, 3.6 y 3.9) nos indica que las partículas no se aglomeraron en ninguno de los disolventes bajo estudio.

La concentración de PS-L fue siempre mayor que la correspondiente a la viscosidad intrínseca $[\eta]$ por lo que el intervalo de estudio cae dentro de la región semidiluida. En ésta región es importante considerar la diferencia entre el tamaño del testigo y las cadenas del medio polimérico debido a la diferencia en tiempos de relajación entre dichas esferas y la estructura de las redes de las cadenas del medio.

La concentración masa del testigo es alrededor de cuatro ordenes de magnitud menor que la del medio (PS-L) por lo que su coeficiente de difusión se compara con el coeficiente de auto-difusión del látex (condiciones cercanas a infinitamente diluidas).

La diferencia de tamaño entre el látex y el medio polimérico tiene un gran efecto en la dispersión dinámica de la luz. Esto se muestra cuando se miden los coeficientes de difusión para el sistema PS-L(1100)/PS/disolvente, a ángulos mayores de 60° , en donde el medio polimérico proporciona un segundo componente con un orden de magnitud más rápido que el componente más lento (esferas de PS). Trabajando a ángulos menores de 60° se observó que con los dos métodos de análisis utilizados (CONTIN y Cumulantes) se obtiene un solo coeficiente de difusión (Figura 4.6 y 4.9).

Considerando que las esferas testigo y el medio polimérico son químicamente semejantes, la dispersión de las moléculas del medio contribuirán a la naturaleza no-exponencial de la función de relajación. Los componentes de alta frecuencia se deben a la relajación rápida de las moléculas de PS-L que son mucho más numerosas pero más pequeñas comparadas con las esferas.

A bajas concentraciones de PS-L, la solución se asemeja a una suspensión de partículas rígidas, puede decirse que el movimiento de las cadenas de polímeros tiene un comportamiento de flujo "sin drenaje". La interacción polímero-disolvente en ésta región depende del volumen ocupado por las cadenas del polímero. Entre mayor afinidad polímero-disolvente, mayor es el volumen ocupado por el polímero. A altas concentraciones, la calidad del disolvente no es un factor importante ya que se supone que el contacto segmento-segmento (acoplamiento de anudamientos entre cadenas de polímero) entre moléculas de polímero domina las interacciones entre ellas.

Se demostró que la difusión de las esferas en las mezclas complejas esfera(testigo)/medio polimérico(PS-L)/disolvente siguen el comportamiento de Stokes y Einstein (S-E) (Figura 4.10) dentro de un error experimental a todas las condiciones de concentración ($1/5C^*$ hasta $9C^*$) y peso molecular del medio en la variedad de disolventes investigados. El radio hidráulico del látex es independiente del medio polimérico, dado que las esferas no se hinchan significativamente. Esto muestra que el medio polimérico no se adsorbe sobre el testigo esférico (ver discusión en la sección 3.5.1).

Por otro lado en el sistema PLGB/PS/DMF, el PLGB se utiliza como modelo único para estudio de la dinámica de polímeros de cadena rígida. Este se seleccionó debido a que es insoluble en varios disolventes orgánicos y no tiene carga; además de no producir agregados en DMF. El aumento rápido de la viscosidad relativa a altas concentraciones se debe a los contactos segmento-segmento del polímero, que inhiben la relajación rápida de los rodillos.

La dispersión del testigo al igual que en el sistema anterior domina la función de correlación a ángulos menores de 90° . A ángulos mayores, si se va a tiempos de muestreo muy cortos, la relajación de PLGB domina la función de correlación, esto es debido a que las esferas testigo no pueden haberse movido de sus centros de masa la distancia correspondiente a su R_h en ese tiempo de muestreo tan corto. Durante ese tiempo la intensidad de dispersión del testigo es dominante (debido a su tamaño) pero carece del número de fluctuaciones necesarias para la correlación de intensidad en el Correlador.

Para los sistemas PLGB/M13/DMF se observaron dos modos de dispersión a ángulos de 90 y 120° (lento y rápido) con tiempos de prueba cortos. Es importante mencionar que la difusión en modo rápido de PLGB86K es mayor que la difusión de la esfera al menos por un orden de magnitud a todas las concentraciones.

El efecto de la microestructura del polímero sobre la restricción de la difusión de las esferas fue mas notable en el estudio del sistema esfera/PLGB/DMF. La difusión del testigo en PLGB86K/DMF sigue muy de cerca el comportamiento de S-E no así la muestra de PLGB236K que se desvía de manera importante en forma positiva a alta concentración. Se obtuvieron desviaciones similares en dos muestras de látex de tamaño diferente (radios 0.14 μ m y 0.2 μ m) por lo que las desviaciones parecen ser independiente del radio de la esfera.

A bajo peso molecular de PLGB se encontró una relación recíproca entre la viscosidad de la solución y la concentración de los rodillos, una indicación más de la difusión de S-E. No se puede afirmar que las desviaciones de S-E se deben al incremento del peso molecular con solo haber trabajado con dos pesos moleculares (86K y 236K) por lo que se debe experimentar con un peso molecular mayor y uno intermedio

Con polímeros tipo rodillo de altos pesos moleculares la estructura continua de la solución polimérica se puede reemplazar por una estructura de tipo "esponja" en donde la red de anudamientos es la fase sólida de la esponja y el disolvente se encuentra atrapado en los poros de la estructura. Esto sigue la naturaleza no-Newtoniana del PLGB236K a bajo esfuerzo cortante. Las causas de la desviación del comportamiento de S-E se pueden deber al acoplamiento del movimiento de la esfera al movimiento traslacional del rodillo ó que las esferas testigo estén experimentando una fuerza de fricción local. Tal evento puede producir que la fricción local baje, produciendo anisotropía en la muestra lo que crea tamaños de red mayor que las predicciones por concentración. En la Figura 5.11 se observa la evidencia del cambio microestructural en la solución testigo debido al comportamiento de disminución de la viscosidad con aumento del esfuerzo cortante de la muestra de PLGB236K al 4.2% peso. Cualitativamente, los datos presentados para los sistemas PLGB/DMF están en total acuerdo con los presentados por Tracy y colaboradores [1, 2].

A pesar de la gran cantidad de investigación en las dos últimas décadas, tanto teórica como experimental, sobre estudios del movimiento de las cadenas de polímeros en soluciones no diluidas, la dinámica de polímeros aún no se entiende por completo. Conviene resaltar esta falta de comprensión sobre la dinámica de éstos sistemas a pesar de los modelos de reptación y de las leyes de escalamiento exponencial las cuales no contemplan la naturaleza de los anudamientos y sus principios [3].

Las leyes de escalamiento exponencial generan controversia y no explican la física fundamental de sistemas de polímeros dado que para un grupo de datos experimentales, los parámetros de escalamiento varían grandemente lo que hace que las interpretaciones sean más difíciles. Wheeler y colaboradores [4] sugieren aplicar las leyes de escalamiento universal como una función de ajuste para la interpolación de datos.

Bibliografía

- 1 Tracy M. A. and Pecora R., *Macromolecules*, **25**, 337, (1992).
- 2 Tracy M. A., García J. L., and Pecora R., *Macromolecules*, **26**, 1862, (1993).
- 3 Lodge T. P., Rotstein N. A., and Prager S., *Adv. Chem. Phys.*, **79**, 1, (1990).
- 4 Wheeler L. M., Lodge T. P., Hanley B., and Tirrel M., *Macromolecules*, **20**, 1120, (1987).