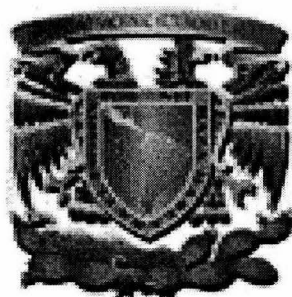


00587

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS
POLIMÉRICAS HUECAS ESTIREN ACRÍLICAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. FLAVIO S. VÁZQUEZ MORENO

TUTORES: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

DR. DMITRI LIKHATCHEV LIKHATCHEVA

No. de Sistema : 339705

CD. UNIVERSITARIA, MÉXICO

MAYO 2004

0339705



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 esta 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.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: MONICA DE LA LUZ
CORREA TELLEZ

FECHA: 16/NOV/2004

FIRMA: 

Resumen

Uno de los mayores desarrollos en polimerización en emulsión en las últimas décadas ha sido la producción de partículas huecas, pues se encuentran entre los polímeros con un mayor número de aplicaciones, como pigmentos para pinturas, recubrimientos y blanqueadores para papel, adhesivos y adhesivos sensibles a la presión, así como agentes de encapsulación y dosificación controlada. Sin embargo, la información disponible está relacionada principalmente con patentes. Las publicaciones existentes sobre el tema tratan las áreas de aplicación sin considerar los aspectos relacionados con su preparación.

Este proyecto trata del estudio de la síntesis de partículas poliméricas huecas estiren-acrílicas, mediante técnicas de polimerización en emulsión, a partir de la síntesis de partículas núcleo-coraza, usadas como intermediarios.

Los materiales a estudiar fueron elaborados con un núcleo de poli(acrilato de butilo-metacrilato de metilo-ácido acrílico-dimetacrilato de etilen glicol) P(ABu-MMA-AA-DMAEG) y una coraza de poliestireno. Se varió la composición de los monómeros en el núcleo para asegurar la mayor expansión. Las partículas compuestas fueron sometidas a un tratamiento alcalino a dos temperaturas diferentes con objeto de observar su influencia en el hinchamiento del núcleo y la formación de cavidades dentro de la partícula. Los resultados fueron confirmados mediante el cálculo de magnitudes termodinámicas parciales (volumen específico parcial, coeficiente de compresibilidad adiabático parcial y coeficiente de expansibilidad térmica parcial), a partir de medidas de densimetría de oscilación mecánica y velocidad de ultrasonidos. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante gravimetría, dispersión cuasi-elástica de luz, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

Resumen

To produce hollow particles has been one of major developments in emulsion polymerisation over the last decades. These polymers materials have a great number of applications as pigments for the paints, coatings for the paper, in adhesives and sensitive pressure adhesives as well as, microencapsulation technologies and controlled release. However, the available information is from patents. The great part of the published works in this field discusses the material application without to consider aspects related to its preparation.

In this work the synthesis of styrene-acrylic polymeric hollow particles is studied by means of emulsion polymerisation techniques where core-shell particles were used like intermediary.

Materials of this study were prepared by a polystyrene shell from a poly(butyl acrylate-methylmetacrylate-acrylic acid-etylen glycol dimetacrylate) core. In order to insure the great expansion core monomers concentration were varied. For to observe their influence in the swelling core and the cavities formation the composites particles were submitted to alkali treatment at two different temperatures. Results were confirmed by means of thermodynamic specific magnitude calculation (specific partial volume, specific partial adiabatic compressibility coefficient and partial thermal expansibility coefficient) obtained by by densimetry of mechanic oscillation and ultrasound speed. The obtained latexes were characterized by means of gravimetric analysis, quasi elastic light scattering, differential scanning calorimetric, scanning electronic microscopy and transmittion electronic microscopy.

Introducción

Uno de los mayores desarrollos en la polimerización en emulsión durante las últimas dos décadas ha sido las partículas huecas, las cuales representan una categoría peculiar de materiales estructurados. Fueron introducidas con mucho éxito por Rohm & Hass a mediados de los 80's como pigmento de opacidad ofreciendo ventajas con respecto a los pigmentos convencionales (baja densidad, mejor resistencia a UV) además de ser apreciadas por los fabricantes de pinturas y papel y más recientemente, en tecnologías de microencapsulación y dosificación controlada. Sin embargo, a pesar de la importancia de estos materiales, la información sobre el tema trata principalmente de las áreas de aplicación sin considerar los aspectos relacionados con su preparación (proceso de síntesis y formación de la cavidades); no plantea tampoco, la influencia de los parámetros más importantes a considerar en la reacción.

Este proyecto se enfoca al estudio de una ruta de síntesis de partículas poliméricas huecas estiren-acrílicas mediante polimerización en emulsión a partir de partículas núcleo-coraza, las cuales fueron usadas como intermediarias del proceso. Los materiales a estudiar fueron elaborados principalmente de combinaciones poli(acrilato de butilo-co-metacrilato de metilo) funcionalizado con ácido acrílico y entrecruzado con dimetacrilato de etilen glicol. Se varió la composición de los monómeros que forman el núcleo para modificar la temperatura de transición vítrea, así como el pH del medio disperso con objeto de observar su influencia sobre el hinchamiento del núcleo y la formación de cavidades dentro de la partícula. Por otra parte, se propone un método para explicar el hinchamiento que sufren las partículas poliméricas como función de la composición, a partir del cálculo de las magnitudes termodinámicas parciales (volumen específico, coeficiente de compresibilidad adiabático y coeficiente de expansión isotérmico).

Este trabajo, presenta en el primer capítulo una revisión de las diferentes técnicas para sintetizar partículas huecas, desde los que usan nanopartículas poliméricas como plantillas de sacrificio, hasta procesos químicos basados en tecnologías de

Introducción

dispersión (polimerización en emulsión, suspensión y dispersión). Además se encontrarán algunos conceptos básicos sobre polimerización en emulsión, tipos de reactores usados en este tipo de reacción, así como de hinchamiento y magnitudes termodinámicas parciales. El segundo capítulo muestra las formulaciones propuestas de la ruta propuesta para la síntesis y las técnicas de caracterización empleadas en el trabajo. Mientras que el tercer capítulo, presenta los resultados obtenidos y el análisis realizados de éstos. Aunque el objetivo era sintetizar partículas poliméricas huecas que tuvieran una sola cavidad en el centro sin embargo, se obtuvieron partículas multihuecos.

Capítulo 1 Marco Teórico	1
1.1. Métodos de Síntesis de Partículas Huecas	2
1.1.1. Síntesis mediante Plantillas Coloidales	2
1.1.2. Síntesis por Vesículas, Liposomas y Ensamblés	5
1.1.3. Síntesis por Técnicas de Polimerización Directa	8
1.2. Polimerización en emulsión	14
1.2.1. Polimerización Vía Radicales Libres	15
1.2.2. Mecanismos de Polimerización en Emulsión	16
1.2.3. Ventajas y desventajas de la Polimerización en Emulsión	19
1.2.4. Cinética de la Polimerización en Emulsión	21
1.2.5. Tipos de Reactores empleados	23
1.2.6. Partículas Funcionalizadas	27
1.2.7. Partículas Compuestas	28
1.2.8. Hinchamiento de Redes Poliméricas	31
1.2.9. Hinchamiento de Redes Iónicas	37
1.3. Magnitudes Termodinámicas Parciales	39
1.3.1. Volumen Específico Parcial	41
1.3.2. Coeficiente Específico Parcial de Compresibilidad Adiabático	43
1.3.3. Coeficiente Específico Parcial de Expansibilidad Térmica	43
Capítulo 2 Desarrollo Experimental	45
2.1. Metodología Propuesta	46
2.2. Materiales	47
2.2.1. Reactivos	47
2.2.2. Equipo	49
2.3. Cálculo de las Magnitudes Termodinámicas Parciales	55
2.4. Técnicas de Caracterización	57
2.4.1. Análisis Gravimétrico	57
2.4.2. Titulación Química	58
2.4.3. Dispersión Cuasi-elástica de Luz	58

Índice

2.4.4. Densimetría de Oscilación Mecánica	61
2.4.5. Velocidad de Ultrasonidos	61
2.4.6. Calorimetría Diferencial de Barrido	61
2.4.7. Microscopía Electrónica de Barrido	62
2.4.8. Microscopía Electrónica de Transmisión	63
Capítulo 3 Discusión de Resultados	64
3.1. Estudio del Núcleo Funcionalizado	65
3.1.1. Proceso por Lotes	65
3.1.2. Proceso Semicontinuo	71
3.1.3. Magnitudes Termodinámicas Parciales	94
3.2. Estudio de Partículas con Estructura Núcleo-Coraza	99
3.2.1. Proceso Semicontinuo	99
3.2.2. Magnitudes Termodinámicas Parciales	110
Capítulo 4 Conclusiones	116
Bibliografía	120
Apéndice	124
A.1. Técnicas de Caracterización	125
A.1.1 Análisis Gravimétrico	125
A.1.2. Titulación Química	125
A.1.3. Dispersión Cuasi-elástica de Luz	125
A.1.4. Densimetría de Oscilación Mecánica	128
A.1.5. Velocidad de Ultrasonidos	130
A.1.6. Calorimetría Diferencial de Barrido	132
A.1.7. Microscopía Electrónica de Barrido	134
A.1.8. Microscopía Electrónica de Transmisión	136
A.2. Artículos publicados	139

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE PARTÍCULAS HUECAS

Las partículas huecas son también llamadas nanocápsulas o microcápsulas (dependiendo de su tamaño). De acuerdo a su composición pueden ser partículas compositas orgánicas, inorgánicas o híbridas, con una coraza exterior polimérica y un hueco interno. La cavidad de éstas esferas puede estar llena de aire o de algún líquido (agua o aceite). Los primeros desarrollos se centraron en la elaboración de cápsulas micrométricas (1-1000 μm) y fueron específicamente diseñadas para encapsular tintas, pigmentos y colorantes para impresoras, además de aplicaciones fotográficas. Históricamente, las primeras técnicas de microencapsulación en la industria farmacéutica datan de los años 1800, el concepto tomó reconocimiento significativo a partir de 1954 con el desarrollo del papel de copia al carbón basado en la microencapsulación de colorantes¹. Posteriormente, hubo grandes desarrollos en las industrias de recubrimientos, alimentos, agricultura y farmacéutica. En trabajos recientes, las tecnologías de microencapsulación se han extendido hacia la elaboración de cápsulas nanométricas que ofrecen numerosas aplicaciones en varias áreas de materiales avanzados, especialmente en recubrimientos arquitectónicos, óptica, electrónica y biotecnología².

Existen diferentes técnicas recientemente desarrolladas para la elaboración de las partículas huecas; entre las que se encuentran: síntesis mediante plantillas coloidales, síntesis por vesículas, liposomas y ensamblajes y síntesis a través de técnicas de polimerización directa^{3,4}.

1.1.1. Síntesis mediante plantillas coloidales

Esta técnica ha sido desarrollada como medio para moldear la forma y controlar el tamaño de las cápsulas. Se han usado varias plantillas, incluyendo partículas inorgánicas, polímeros coloidales, bloques de micelas copoliméricas y gotas en emulsión. Esta vía de síntesis, involucra tres pasos sucesivos (Figura 1.1.)⁴:

- a) Síntesis del material del núcleo con el grupo de superficie y reactividad deseados.
- b) Recubrimiento del material del núcleo plantilla con una coraza orgánica, inorgánica o híbrida.
- c) Remoción del núcleo plantilla con un tratamiento químico, fisicoquímico o térmico.

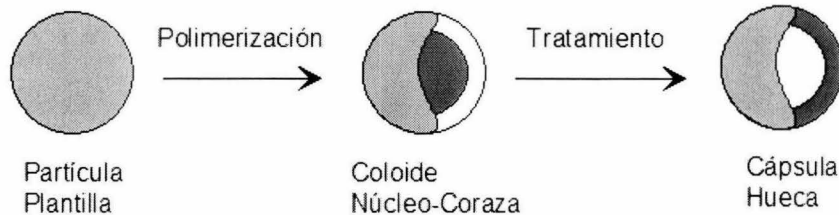


Figura 1.1. Esquema de síntesis de partículas huecas por plantillado coloidal

a) Partículas inorgánicas usadas como plantilla

Los coloides inorgánicos pueden ser ventajosamente usados para generar cápsulas orgánicas, inorgánicas o híbridas. Una gran cantidad de estas partículas ha sido preparada usando materiales de sílice como plantillas de sacrificio, las cuales son removidas mediante técnicas de degradación química. Las esferas huecas resultantes han mostrado propiedades ópticas con aplicaciones potenciales como cristales coloidales en dispositivos fotónicos. Otros materiales usados como plantilla son los coloides de oro, con aplicaciones potenciales en liberación lenta y como dosificadores de drogas³.

Otra manera de sintetizar estos materiales es el autoensamblado, el cual proporciona una manera original y eficiente de modificar la superficie de la partícula, pues si los reactivos son los adecuados, éstos se incorporan como una estructura de monocapa autoensamblada (SAM por sus siglas en inglés). Las reacciones químicas adicionales pueden ser planeadas para elaborar partículas

núcleo-coraza y cápsulas huecas después de la degradación del núcleo interno (Figura 1.2)⁸¹.

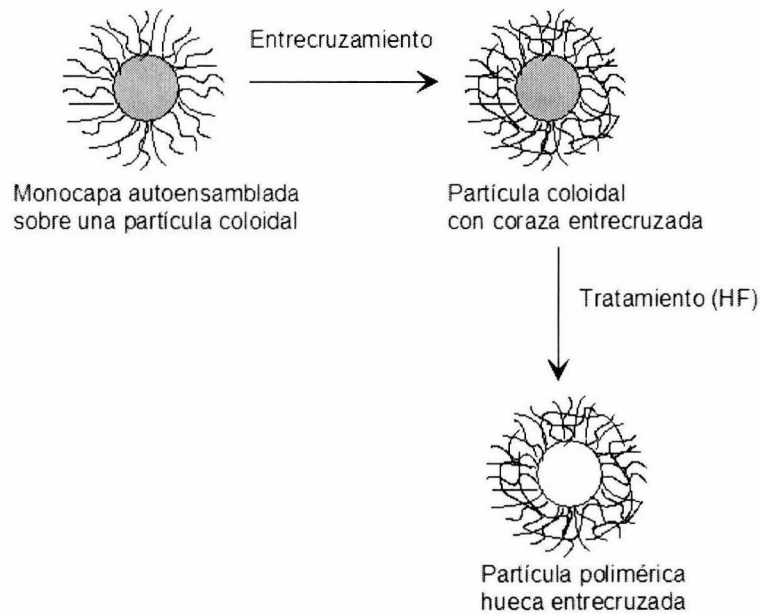


Figura 1.2. Formación de cápsulas de coraza entrecruzada a partir de monocapas autoensambladas sobre superficies coloidales.

b) Coloides poliméricos como plantillas

Contrariamente a las plantillas inorgánicas, que tienen condiciones relativamente violentas para la descomposición, los coloides orgánicos pueden ser fácilmente removidos tanto química como térmicamente sin dañar el material de la coraza. En éste tipo de estructuras se han usado una gran variedad de partículas de látex poliméricos como plantillas de sacrificio, las cuales son recubiertas de materiales inorgánicos o híbridos. En éste caso, la plantilla de sacrificio es removida mediante una oxidación térmica o bien mediante la extracción con algún solvente, quedando la partícula hueca en el centro (Figura 1.3.). Este proceso tiene la desventaja que puede llevar a la formación de partículas separadas.

Las nanocápsulas pueden tener aplicaciones potenciales, entre otros, como sistemas de dosificación. Otro ejemplo es el de esferas huecas magnéticas, las

cuales son de particular interés en diagnósticos y bioseparaciones. Éstas pueden ser selectivamente orientadas y dirigidas por la aplicación de un campo magnético.

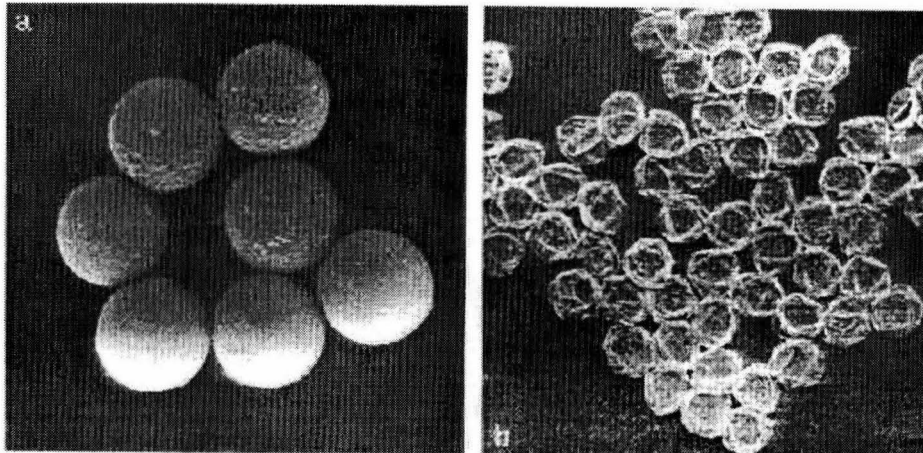


Figura 1.3. (a) Micrografías de SEM de partículas de melamina-formaldehído cubiertas con nueve capas de polielectrolito y (b) Esferas huecas resultantes después de la disolución del núcleo a pH 1.3⁴.

c) Materiales plantilla no convencionales

Existen una gran variedad de materiales biológicos capaces de generar estructuras autoensambladas originales. Ensamblajes supramoleculares de moléculas biológicas dentro de estructuras esféricas, vesiculares y geles se usan como plantillas y se recubren mediante la técnica de sol-gel^{4, 82}.

1.1.2. Síntesis por vesículas, liposomas y ensamblajes

Las nanoestructuras huecas pueden ser elaboradas por ensamblajes de polímeros preformados en agregados esféricos. La habilidad de los copolímeros anfifílicos dibloque disueltos en un solvente selectivo, para producir autoensamblajes (agregados de tamaño coloidal) ha sido estudiada durante varias décadas. La arquitectura núcleo-coraza de las micelas preparadas a partir de polímeros anfifílicos permite la disolución de grandes cantidades de fármacos poco solubles

en agua. Por otra parte, moléculas fosfolípidas y anfifilos sintéticos con dos grandes cadenas alifáticas unidas a un grupo cabeza, son insolubles en agua y se sabe que se ordenan en capas. Las estructuras bicapa separan un interior acuoso de un exterior también acuoso, teniendo un área de liberación de medicamentos^{3,4}.

a) Vesículas

Las vesículas de tensoactivos son una clase importante de agregados bicapa y son usados como membranas modelo en celdas de sacrificio. Estas estructuras fuera del equilibrio son estabilizadas cinéticamente. Las vesículas son producidas por procesos de ruptura inducidos por sonificación o extrusión. Sin embargo, las interacciones no covalentes son las responsables de su formación. Se han empleado una gran variedad de técnicas para incrementar la estabilidad de estas vesículas. Una de ellas involucra el uso de tensoactivos reactivos polimerizables y su polimerización en la vesícula. Otra técnica es la formación de la morfología bicapa de agregados de tensoactivos para solubilizar sustancias orgánicas tales como monómeros. La polimerización subsecuente de las vesículas recién formadas produce esferas huecas cuya forma es una réplica de la estructura bicapa original (morfosíntesis). La coraza es entrecruzada para obtener cápsulas estables y rígidas después de la extracción de la matriz del tensoactivo que constituye la plantilla (Figura 1.4). Además de la morfosíntesis, las vesículas también pueden ser usadas como materiales plantilla para el proceso de obtención de cápsulas inorgánicas⁸³.

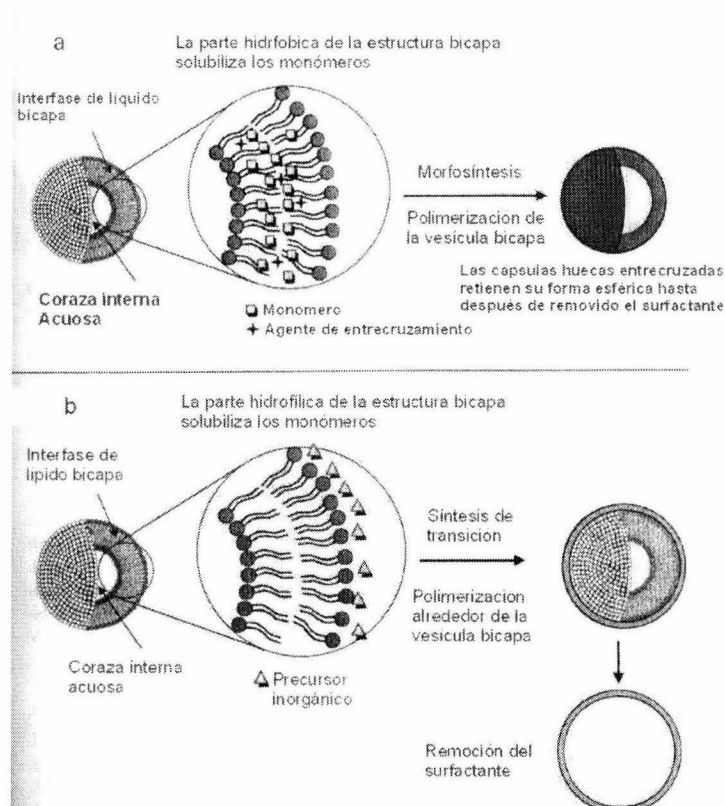


Figura 1.4. Representación esquemática de vesículas plantillas para la síntesis de esferas poliméricas huecas orgánicas e inorgánicas (a) Morfosíntesis y (b) Síntesis de transición

Como alternativa, se pueden preparar vesículas termodinámicamente estables a partir de mezclas de tensoactivos catiónicos y aniónicos. Las vesículas "catiónicas" bicapa, obtenidas espontáneamente son consecuencia de estados de equilibrio de agregación. La naturaleza y concentración del tensoactivo determinan el tamaño y espesor final de la bicapa de la vesículas catiónicas, las cuales pueden ser usadas como plantillas para producir las esferas poliméricas huecas y entrecruzadas.

b) Liposomas

Los liposomas son una clase especial de vesículas hechas de bicapas fosfolípidas, tienen aplicaciones como dosificadores de medicamentos, genes de transferencia y sustitutos de redes celulares.

Aunque los liposomas son empleados como sistemas de dosificación en la industria cosmética y farmacéutica, su estabilidad limitada y baja permeabilidad para moléculas polares presentan una seria limitación para su uso general. En la mayoría de las aplicaciones, se han modificado con aditivos específicos como el colesterol. Los aditivos mejoran la rigidez y la hidrofobicidad de la membrana y reducen su permeabilidad^{3,4}.

c) Micelas de copolímeros en bloque

Los copolímeros en bloque pueden adoptar una variedad de estructuras supramoleculares en solventes selectivos.

Las micelas no conectadas covalentemente pueden también ser producidas mediante autoensambles de homopolímeros "complementarios" vía reacciones intermoleculares complejas (enlaces de hidrógeno o interacciones donador-receptor)⁸⁴.

1.1.3. Síntesis por Técnicas de Polimerización Directa

La posibilidad de sintetizar partículas huecas por técnicas de polimerización directa (dispersión, suspensión, polimerizaciones interfaciales y emulsión), han constituido uno de los mayores desarrollos en el campo de los coloides poliméricos en los últimos 20 años. El interés de las industrias por las esferas huecas sintetizadas mediante técnicas de polimerización directa no es muy sorprendente, considerando que la mayoría de los trabajos publicados en ésta área se encuentra reportada en patentes⁴. Los primeros procesos para la fabricación de partículas de látex huecas fueron desarrollados en los laboratorios de investigación de Rohm & Haas. Desde los primeros trabajos, se han hecho esfuerzos para producir nuevas tecnologías y mejorar las existentes³.

a) Polimerización en medios dispersos

Se han reportado desarrollos para generar partículas poliméricas macroporosas entrecruzadas con aplicaciones en procesos de separación. Estas partículas son producidas por polimerización en suspensión. El proceso involucra la adición de un solvente solvatado y un no solvatado para la mezcla polimerizada. Después de la polimerización, el diluyente inerte se remueve por extracción o destilación, quedando una estructura porosa en las partículas poliméricas. Los procesos de suspensión producen distribuciones de tamaño polidispersas y partículas relativamente grandes, lo cual es desventajoso con respecto a la eficiencia de empaque y condiciones de flujo en columnas de separación⁵⁻⁸.

b) Polimerización interfacial

Cápsulas del tamaño del submicron pueden ser también producidas por medio de la polimerización interfacial. Estas cápsulas poliméricas son usadas como dosificadores de compuestos activos en la industria farmacéutica⁸⁵.

c) Polimerización en emulsión

Uno de los mayores desarrollos en la polimerización en emulsión en las últimas dos décadas ha sido la habilidad para fabricar partículas huecas. Esto ha contribuido de manera significativa a la comprensión de los procesos de síntesis y el desarrollo de la nanoestructura de las partículas poliméricas resultantes. Pese a que existe un gran interés industrial por éste tipo de materiales, existen pocos reportes académicos sobre los aspectos fundamentales asociados con la formación de partículas huecas. La mayoría de las publicaciones se refiere a sus propiedades y aplicaciones, sin considerar el proceso de síntesis⁹⁻¹⁴.

Dentro de la literatura existente para la formación de partículas de látex huecas, las técnicas más usadas son encapsulamiento de un hidrocarburo e hinchamiento osmótico.

- *Encapsulamiento de hidrocarburos*

Esta técnica involucra el uso de un sistema disperso ternario compuesto de uno o varios monómeros, hidrocarburo y agua. El hidrocarburo es un no solvente para el polímero formado y la separación de fases toma lugar durante el proceso de polimerización (Figura 1.5)¹⁶.



Figura 1.5. Encapsulación de hidrocarburos.

La técnica procede como sigue: en la primera etapa del proceso, se forma un polímero de baja masa molecular (por debajo de 50,000 g/mol); éste promueve el hinchamiento y posteriormente sirve como semilla para la polimerización. Un agente de transferencia (como un alcohol miscible en agua) es introducido inicialmente para controlar el masa molecular. Como las polimerizaciones son continuas, las macromoléculas formadas llegan a ser progresivamente incompatibles con el hidrocarburo. La morfología hueca se estabiliza por la adición

de una segunda carga de monómero conteniendo un agente de entrecruzamiento¹⁵.

- *Hinchamiento osmótico*

La técnica de hinchamiento osmótico domina la literatura; una variedad de procedimientos que describen la preparación de partículas huecas de todos los tamaños y características han sido reportados en patentes¹⁷⁻²⁹. La principal modificación estructural es la relativa al número de corazas concéntricas alrededor de una coraza polimérica carboxilada y las condiciones requeridas para la ionización y la expansión de la parte interna de las partículas compuestas. En un procedimiento típico, el núcleo está compuesto por una mezcla de monómeros, con un compuesto ionizable, el cual es principalmente un ácido carboxílico. Para superar los problemas encontrados con monómeros iónicos (como inestabilidad inducida por la formación de especies oligoméricas solubles en agua), la literatura propone las condiciones de pH durante la síntesis¹⁵.

Una vez sintetizado el núcleo, se recubrirá por una coraza termoplástica. Se tiene un cuidado especial en esta etapa, para evitar la formación de nuevas partículas por renucleación. La formación de una coraza hidrofóbica sobre un núcleo hidrofílico no es la morfología preferida y el Encapsulamiento total del núcleo es problemático. Se han descrito procedimientos alternativos, para disminuir gradualmente la polaridad de la superficie y promover un encapsulamiento regular de la coraza polimérica, en los cuales los monómeros de la segunda etapa se introducen en secuencia multietapa bajo condiciones de insuficiencia de monómero¹⁰. Esto asegura un control sobre la hidrofiliidad de las capas internas a las capas externas de la coraza. También se recurre al uso de agentes de entrecruzamiento para minimizar la interdifusión de las cadenas de polímero y ayudar a estabilizar la morfología. Durante la etapa final del proceso, los grupos carboxílicos del núcleo son ionizados por la adición de una base que permea la

coraza por presión osmótica. La neutralización de los grupos carboxílicos expande el núcleo e incrementa el volumen de la partícula, dando origen a un agujero cuando el agua es removida. Por otra parte, la temperatura de expansión es un parámetro crítico. Las partículas deben ser calentadas para asegurar una difusión eficiente de la base, desde el agua hasta el núcleo polimérico. La coraza debe tener una considerable cohesión y propiedades de flujo termoplástico para evitar que colapse cuando la temperatura disminuya. Normalmente, las fracciones volumétricas correspondientes a los agujeros producidos mediante esta técnica van del 30 al 50 %. La Figura 1.6 muestra la formación de partículas huecas mediante presión osmótica^{3,4}.

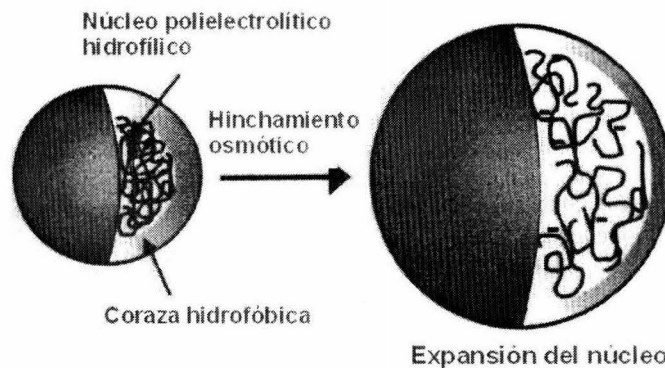


Figura 1.6. Formación de látex huecos por hinchamiento osmótico.

Otra variación a la técnica de presión osmótica, es el método de transición álcali/ácido, donde los huecos son generados en una simple reacción; las partículas poliméricas carboxílicas se someten a una adición consecutiva de una base y un ácido. Las partículas se hinchan bajo condiciones alcalinas y el polímero iónico se mueve fuera de la partícula debido a su fuerte afinidad con el agua. Las partículas hinchadas se contraen durante el tratamiento ácido dando partículas huecas de menor tamaño que las originales. Contrariamente a la técnica de hinchamiento osmótico, la cual produce partículas con un agujero central. El método de transición álcali/ácido produce principalmente partículas multihuecos. Como un procedimiento alternativo, es posible producir estructuras multihuecos de

partículas conteniendo copolímeros ácidos hinchables usando un método inverso en las cuales las partículas son tratadas primero con un ácido y después con una base^{30,31}.

c) Aplicaciones de las partículas de látex huecas

- *Recubrimientos arquitectónicos*

El dióxido de titanio (TiO_2) es el pigmento blanco con mayor opacidad usado en la industria de los recubrimientos debido a su alto índice de refracción, comparado con los polímeros aglutinantes del recubrimiento. Sin embargo, a medida que la cantidad de TiO_2 aumenta en la película de pintura, la eficiencia para dispersar la luz disminuye debido al empaquetado cerrado o apilado de las partículas de TiO_2 . Otro pigmento inorgánico menos costoso, usado en combinación con el TiO_2 , reduce el apilamiento. Sin embargo, estos pigmentos no contribuyen a la opacidad de la película a menos que sean usados en grandes cantidades, lo suficiente para inducir la porosidad en la película³¹.

En el caso de las partículas huecas, sus propiedades de dispersión de luz hacen de ellas un aditivo con poder efectivo cubriente para las pinturas de látex base agua. Debido al aire presente en el agujero, tienen además la ventaja de no aumentar la porosidad de la película, como en el caso de otros materiales. El aire en estos materiales actúa de la siguiente manera: cuando la luz pasa a través de un material transparente a otro de diferente índice de refracción, se dispersa. La luz en la partícula hueca será dispersada cuando choque con el aire en el centro de la partícula. Posteriormente, la luz es refractada cuando encuentra la coraza del otro lado del agujero. Los efectos acumulativos de los eventos de dispersión múltiple como los de los rayos de luz viajando a través de la película, incrementan el poder cubriente de la película de pintura. Por esto, el uso de partículas huecas permite

reducir el contenido de pigmento (TiO_2) en la pintura sin perder propiedades cubrientes⁴.

- *Recubrimientos para papel*

Con las partículas huecas, tanto el tamaño como el volumen del agujero tienen un impacto sobre las propiedades del papel. La presencia del hueco en las partículas, reduce significativamente la densidad del pigmento plástico y, al mismo tiempo, contribuye a la opacidad. Por otra parte, también existe un claro efecto sobre la respuesta que las propiedades del papel tienen para el proceso de terminado. Aunque la coraza de la partícula es termoplástica, ésta se deformará bajo el esfuerzo al que es sometida en el proceso de calandreado. Esta capacidad de deformación, ayuda a mejorar la microtextura de la hoja. Además, debido a la capacidad de dispersar la luz que tienen las partículas huecas, propiedades como brillantez y opacidad en los recubrimientos para papel, se ven incrementadas^{4,31}.

- *Otras aplicaciones*

Debido a la capacidad que tienen de absorber radiación UV, las partículas huecas han sido usadas en composiciones cosméticas que pueden ser formuladas para proteger piel o cabello humano. También se emplean en formulaciones para recubrimientos de protección para plástico y madera. Otra aplicación importante, ha sido el uso de las partículas huecas como modificadores de impacto⁴.

1.2. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La polimerización en emulsión es una de las técnicas más importantes para la producción comercial de polímeros. Consiste en una reacción en cadena iniciada por un radical libre, en la cual un monómero o mezcla de monómeros es polimerizado en agua en presencia de un tensoactivo y un iniciador soluble en la

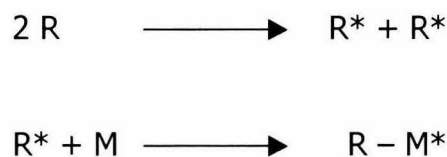
fase continua. El producto final es una dispersión coloidal de polímero en agua llamada látex, donde el tamaño de partícula oscila entre los 50 y 600 nm. Debido a su mecanismo y cinética de reacción, permite sintetizar materiales de altos pesos moleculares y alta rapidez de reacción³⁴.

1.2.1. Polimerización vía radicales libres

Un radical libre es una molécula o parte de una molécula en donde uno o varios átomos tienen electrones de valencia desapareados^{35,36}. Una polimerización efectuada vía radicales libres es una reacción en cadena en la que un radical libre reacciona con el doble enlace de un monómero dando así inicio a la polimerización. Generalmente se identifican tres etapas en la reacción

- *Iniciación*

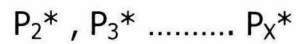
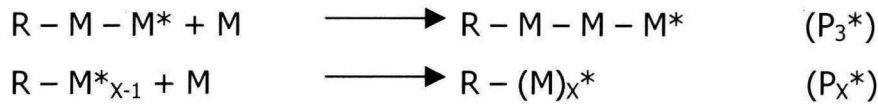
Esta reacción involucra la creación de un centro activo, donde primero se forma el radical libre del iniciador y después ocurre la adición de uno de estos radicales libres a la molécula de monómero.



- *Propagación*

Esta etapa involucra el crecimiento de la cadena de polímero por la adición secuencial de las moléculas de monómero al centro activo. El tiempo requerido para cada adición de monómero es del orden de milisegundos.





▪ *Terminación*

Consiste en la desaparición de centros activos y puede suceder de dos formas: Por combinación; donde los electrones dispares de dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un enlace covalente y por lo tanto una sola cadena.



Por desprotonación; donde el hidrógeno final de un radical en crecimiento y su electrón libre se fija sobre un segundo radical. Entonces se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace.



1.2.2. Mecanismos de la polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión podría describirse de la siguiente manera^{37,38-40}: una vez mezclados el monómero, el agua y el tensoactivo, las moléculas de éste último se agrupan con la parte hidrofóbica al interior formando agregados micelares con diámetros que van de 50 a 150 Å, e hinchados con monómero. El monómero existe en el sistema en forma de grandes gotas, con un tamaño aproximado de 1-10 µm, las cuales son estabilizadas por el tensoactivo. Con la adición del iniciador y por la acción del calor, los radicales libres se forman en la fase acuosa; éstos se

propagan para formar oligo-radicales por adición de moléculas de monómero disueltas en el medio (como una pequeña fracción del monómero total). Cuando estos oligómeros alcanzan una longitud crítica (la cual depende de la naturaleza del monómero) tienden a formar ovillos que precipitan dentro de la micela. La etapa de nucleación comienza en este punto, con la formación de las partículas, las cuales por difusión del monómero, proveniente de las gotas, se hinchan. Estas partículas hinchadas llegan a ser más adelante los sitios principales de las reacciones de propagación, lo cual resulta en el crecimiento de las partículas. El monómero requerido para esta reacción también es suministrado por las gotas. La redistribución de las moléculas de tensoactivo de las micelas que no han sido iniciadas y/o las superficies de las gotas desaparecidas, son absorbidas por la superficie de las partículas de polímero en crecimiento manteniendo la estabilidad del coloide. La polimerización se completa cuando todo el monómero es convertido a polímero. El producto final lo constituyen partículas de polímero dispersas en una fase acuosa y estabilizadas principalmente por una capa de tensoactivo adsorbido.

Varios investigadores plantean que la reacción presenta tres intervalos^{39,40}:

- *Etapa I o Nucleación*

Durante este periodo, tanto el número de partículas como la rapidez de polimerización aumentan drásticamente con el tiempo. Su final está marcado por la desaparición de micelas, las cuales son la principal fuente de nucleación de partículas (Figura 1.7). Esta etapa dura pocos minutos.

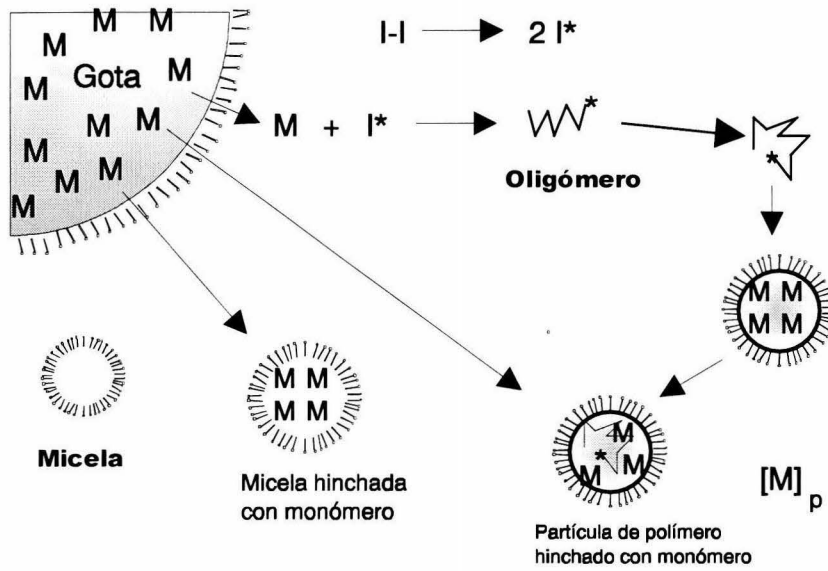


Figura 1.7. Etapa I de la polimerización en emulsión. Nucleación

- Etapa II o Crecimiento de partículas.

En este intervalo, el número de partículas permanece constante y las gotas de monómero permiten el crecimiento de las partículas proporcionando el monómero requerido para mantener el hinchamiento de saturación y la reacción de propagación. La rapidez de polimerización en ésta etapa se considera constante hasta cerca del 60 % de conversión (Figura 1.8).

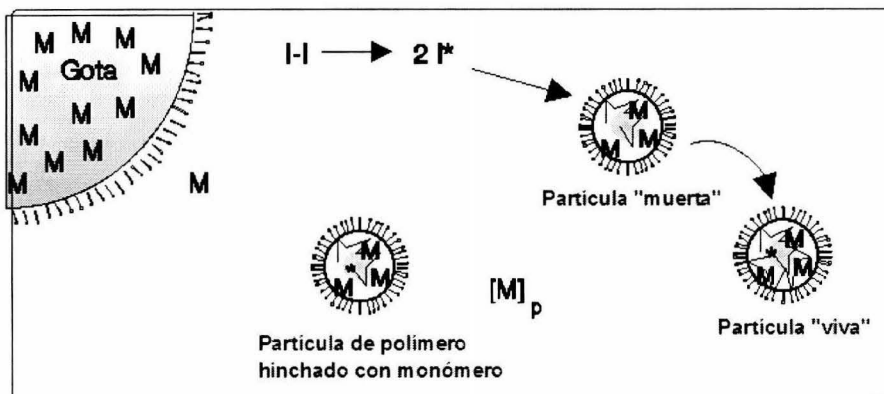


Figura 1.8. Etapa II de la polimerización en emulsión. Crecimiento de partículas

a) *Etapa III o de Agotamiento.*

El inicio de este intervalo se presenta cuando desaparecen las gotas de monómero; en este momento se da una reducción de la rapidez de polimerización como resultado de la disminución de la concentración de monómero dentro de las partículas de polímero. En esta etapa, el número de partículas también permanece constante y la rapidez de polimerización cambia continuamente (Figura 1.9).

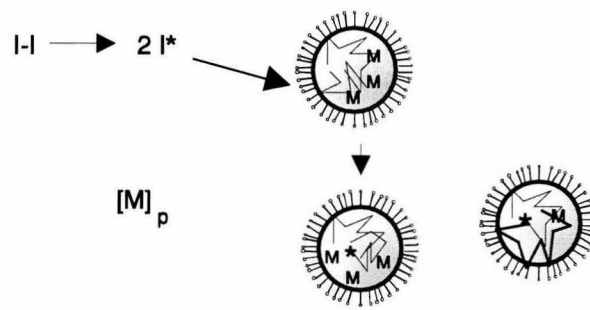


Figura 1.9. Etapa III de la polimerización en emulsión. Agotamiento

1.2.3. Ventajas y desventajas de la polimerización en emulsión

Las ventajas que presenta la polimerización en emulsión son:

- El calor generado durante la reacción de polimerización puede ser absorbido por el agua, que tiene alta capacidad calorífica, y disipado con facilidad.
- La rapidez de polimerización generalmente es más alta que la de otras técnicas de polimerización.
- En general se obtienen masas moleculares considerablemente mayores en comparación con otras técnicas de síntesis de polímeros; la distribución de masas moleculares también cambia y puede ser ajustada al introducir agentes de transferencia de cadena.

- La viscosidad de la dispersión polimérica es casi la misma que la de la fase continua, lo que no sucede cuando el polímero está en solución en la misma tasa de sólidos.
- El monómero residual es menor que el obtenido con otras técnicas de síntesis.
- En el caso de pinturas, barnices, adhesivos, etc. el látex es utilizado sin tratamiento posterior.

Las desventajas de la polimerización en emulsión son:

- Efecto Tromsdorf. Consiste en un aumento acelerado de la rapidez de polimerización, que se atribuye a un retardo en la reacción de terminación de los macro radicales por dificultades de difusión aunque no impide la movilidad de los monómeros; por lo tanto, no influirá en las reacciones de crecimiento; y en consecuencia aumentarán el tamaño de las cadenas poliméricas. También se presenta cuando el polímero formado es poco soluble en el medio de dispersión (que puede ser el propio monómero líquido), pues los macro radicales formarán una especie de ovillos rígidos, no solvatados de escasa o nula movilidad³³.
- Efecto Vítreo. Se manifiesta por una reducción drástica de la rapidez de reacción, la cual impide alcanzar la conversión total. Este fenómeno se debe a que al alcanzar las macromoléculas una longitud crítica pierden movilidad, "se congelan" e impiden la difusión del monómero hacia las terminaciones con radicales libres, no pudiendo continuar la reacción. Para evitar este efecto, normalmente se efectúa un "curado", es decir, se incrementa la temperatura de reacción, o se añade un iniciador poco polar que se disuelva fácilmente en el monómero dentro de la partícula³³. Este fenómeno puede ser observado en la etapa de agotamiento.

1.2.4. Cinética de la polimerización en emulsión

En este tipo de sistemas, la rapidez total de polimerización se puede obtener considerando primeramente la rapidez de polimerización dentro de cada partícula de látex (por ejemplo, dentro de una partícula que contiene un radical libre) y, posteriormente, el número total de partículas presentes en el volumen de todo el sistema. En un sistema típico de emulsión, donde el número de micelas es del orden de $10^{18}/\text{cm}^3$ y la rapidez de iniciación es 10^{13} radicales/ cm^3 s. Al iniciarse la polimerización (intervalo I) los radicales se difunden al interior de las micelas a rapidez de 10^5 radicales/ cm^3 s. Conforme la reacción progresa durante el intervalo I, la concentración de micelas disminuye. El número de partículas formadas, N , durante el intervalo I se encuentra en un rango próximo a 10^{14} partículas/ cm^3 ³⁵. Una vez dentro de una partícula de polímero, un radical libre se propaga usualmente a una rapidez r_p , dependiendo del valor de la constante de propagación, k_p , y de la concentración de monómero $[M]_p$ en la partícula^{34,40}:

$$r_{p,\text{radical}} = k_p [M]_p \quad (1.1)$$

La concentración de monómero al hinchar la partícula es del orden de 50-85% en volumen; además de que no varía con el tamaño de la partícula. Considerando además que para la mayoría de los sistemas de reacción, la concentración de radicales libre en una partícula de polímero es 10^{-6} M o mayor. Esto es mayor que la concentración radicalar en un sistema de polimerización homogéneo y el tiempo de vida medio del radical en la partícula de polímero resulta en una inmediata terminación bimolecular. Así la partícula de polímero podría tener uno o cero radicales (Caso 2 de la teoría de Smith and Ewart)³⁸. La probabilidad de la presencia de dos radicales en una partícula es igual que cero radicales, de esta manera, la terminación ocurre rápidamente. La partícula entonces permanece inactiva hasta que llega otro radical. La partícula entonces se activa y la

propagación procede hasta el siguiente radical. El ciclo de crecimiento e inactividad de la partícula sigue hasta que la conversión se completa.

La rapidez de polimerización, r_p , en algún instante está dada por el producto de la concentración de partícula activas, $[P^*]$, y la constante de propagación en la partícula.

$$r_p = k_p [M]_p [P^*] \quad (1.2)$$

$[P^*]$ se expresa como:

$$[P^*] = \frac{N_p \bar{n}}{N_A} \quad (1.3)$$

donde N_p es el número de partículas, \bar{n} es el número promedio de radicales por partícula, el cual depende de los balances de velocidades entre los procesos y N_A es el número de Avogadro. Combinando las ecuaciones (2) y (3), la expresión para la rapidez de polimerización está dada por:

$$r_p = \frac{k_p [M]_p \bar{n} N_p}{N_A} \quad (1.4)$$

1.2.5. Tipos de reactores en la polimerización en emulsión

a) Reactor por lotes

En este tipo, todos los materiales (monómeros, emulsificantes, agua, iniciador, etc.) se cargan al principio (Figura 1.10). Se considera que la reacción comienza

cuando se llega a la temperatura de reacción; la reacción se mantiene ahí, hasta que las muestras tomadas indiquen la conversión deseada a polímero. Es por esto que la formación y crecimiento de las partículas son procesos consecutivos. Por otra parte, puede existir cierto control sobre el curso de la reacción más que sobre la rapidez de remoción del calor generado por la polimerización (efecto Tromsdorf). Una desventaja es que no existe un control adecuado sobre el tamaño de partícula y por lo tanto se obtienen partículas polidispersas que van desde 100 nm a 700 nm. Por otra parte, la geometría del reactor, la concentración de emulsificante y la agitación pueden tener influencia sobre el promedio y varianza de la distribución del tamaño de partícula^{41,42}.

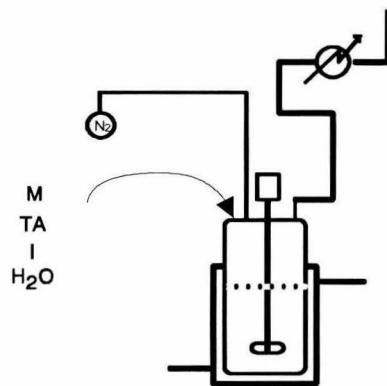


Figura 1.10. Reactor por lotes en una polimerización en emulsión.

El balance de materia general para cualquier especie j , la cual representa la especie química de interés es:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{de entrada de } j \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de } j \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de } j \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de } j \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right]$$

$$F_{j0} + G_j - F_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (1.5)$$

Haciendo uso de la ecuación 1.5, el balance de materia del monómero para el reactor por lotes es:

$$-MW_M r_p = \frac{d[M]}{dt} \quad (1.6)$$

$$-MW_M r_p = \frac{d}{dt} ([M]_0 (1 - X)) \quad (1.7)$$

$$MW_M r_p = [M]_0 \frac{dX}{dt} \quad (1.8)$$

donde MW_M es el peso molecular del monómero, $[M]_0$ es la concentración de monómero inicial del sistema, $[M]$ es la concentración de monómero en un instante de tiempo t y X es la conversión del monómero.

b) Reactor semicontinuo

En este tipo de proceso una o más materias primas son cargadas en forma continua o intermitente al reactor principal (Figura 1.11). El monómero puede ser adicionado puro o emulsificado. Las diferentes formas de adición generalmente determinan la nucleación y crecimiento de la partícula; ofrecen un mejor control de la variación de la composición y de la nanoestructura que los procesos por lotes. Por otra parte, el uso de un reactor semicontinuo permite controlar tanto el diámetro promedio final como la distribución de tamaños de partícula ajustando las composiciones del reactor y del tanque adición. En este tipo de proceso podemos distinguir dos categorías: simple y con semilla. En el primer caso, al inicio de reacción el reactor principal no contiene mas que una solución de tensoactivo y de iniciador. En el segundo caso se preparan dentro del reactor principal semillas "in

situ”, las que servirán como sitio de reacción para la polimerización durante la adición.

Es importante que los reactores semicontinuos cumplan con las llamadas condiciones de insuficiencia de monómero (“starved feed conditions”), que garantizan que los reactivos no se acumulen durante la polimerización. Esto se cumple si la rapidez de adición de la pre-emulsión es inferior a la rapidez de polimerización en el reactor principal.

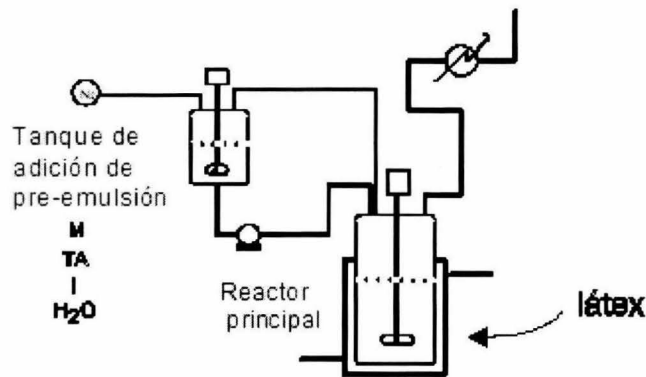


Figura 1.11. Reactor semicontinuo en una polimerización en emulsión.

Usando la ecuación 1.5, el balance de materia con respecto al monómero en un reactor semicontinuo, suponiendo condiciones de insuficiencia de monómero, es:

$$F_{M,e} - 0 + 0 - r_p V = 0 \quad (1.9)$$

Simplificando la ecuación:

$$r_p = \frac{F_{M,e}}{V} \quad (1.10)$$

La ecuación (1.10) define las condiciones de insuficiencia de monómero.

c) Reactor continuo

En un reactor continuo, los reactivos y los productos se introducen y extraen simultáneamente en forma continua (Figura 1.12). Ofrecen ventajas como: alta productividad, remoción estable de calor y una calidad uniforme de látex. El control de la conversión, del tamaño promedio y de la distribución de diámetros de partícula es difícil.

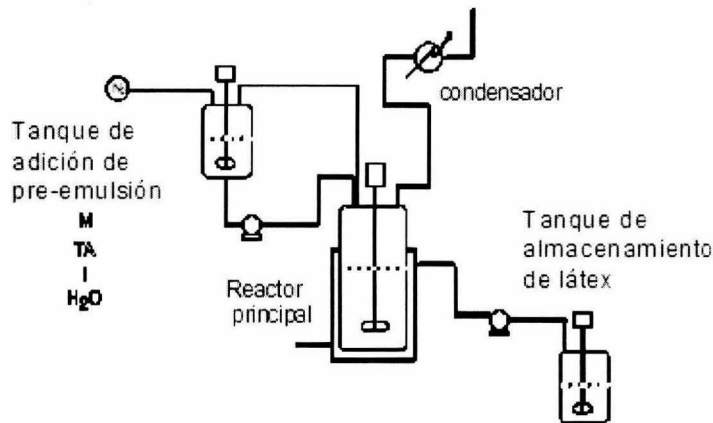


Figura 1.12. Reactor continuo en una polimerización en emulsión.

Usando la ecuación 1.5, el balance de materia con respecto al monómero en el estado estacionario es:

$$F_{M,e} - F_{M,f} + 0 - r_p V = 0 \tag{1.11}$$

Simplificando la ecuación:

$$V = \frac{F_{M,e} - F_{M,f}}{-r_p} \tag{1.12}$$

1.2.6. Partículas funcionalizadas

Un grupo funcional es un grupo de átomos químicamente reactivo dentro de una molécula. Cada grupo funcional tiene una reactividad característica, la cual puede ser modificada por su posición dentro de la molécula o por la presencia de otros grupos funcionales vecinos⁴³.

La funcionalización de un látex ha llegado a ser un método muy común para la modificación de sus propiedades superficiales y coloidales^{44,45}. En el primer caso, la ventaja es estabilidad química y mecánica. Esto permite incrementar la afinidad de las partículas con diferentes sustratos orgánicos (celulosa y fibras textiles), minerales (pigmentos) o metálicos. En el segundo caso, se desea mejorar el aumento y control de la inmovilización de macromoléculas tales como proteínas, anticuerpos y ácidos nucleicos para propósitos médicos. Esta funcionalización se realiza por la incorporación de grupos químicos reactivos aportados por el iniciador (persulfato de potasio, derivados catiónicos, nitrosulfonados o carboxilados), o por un tensoactivo (aniónico, catiónico o no iónico) o bien por un monómero funcional. Este último método es el más usado debido a la disponibilidad y la variedad de monómeros funcionales (ácido acrílico, ácido metacrílico, etc.) proporciona ventajas (en comparación con otros métodos) como la incorporación del monómero por enlaces covalentes, control del tamaño de partícula y la densidad de carga bajo efecto de espuma⁴. El uso de esos monómeros funcionales aumenta ciertos problemas, algunos de los cuales están lejos de ser solucionados; entre ellos se encuentran:

- *Propiedades hidrofílicas de los monómeros.*

Estas propiedades favorecen la distribución del monómero en la fase acuosa aunque depende del pH del medio, especialmente para monómeros cargados tales como el ácido acrílico o el aminometacrilato de etilo^{46,47}. En las dispersiones de

este tipo de monómeros puede haber dos sitios de polimerización: la fase acuosa y las partículas de polímero. La producción de más o menos cadenas de polímero soluble durante la reacción puede causar su precipitación (durante la nucleación) o la estabilización de las partículas durante el crecimiento o, por el contrario, favorecer su floculación. El predominio de alguno de estos fenómenos, depende de numerosos parámetros como cantidad, composición, distribución de secuencias, nivel de polimerización de los polímeros, conformación de las cadenas, etc.

- *Localización del monómero funcional al final de la polimerización*

La localización puede ser en la interfase polímero-agua, dentro de la partícula o en la fase acuosa. La distribución del monómero funcional depende de varios parámetros, los cuales son: propiedades hidrofílicas, velocidad de neutralización en el caso de monómeros cargados (aminas, carboxílicos, etc), reactividad en copolimerización, pH de la fase acuosa y proceso de fabricación^{48,49}.

- *Optimización del proceso de funcionalización*

Se usa cuando se quiere favorecer la concentración del monómero funcional sobre la superficie de las partículas.

1.2.7. Partículas compuestas

Dentro de los polímeros en emulsión se encuentran los homopolímeros constituidos por un solo tipo de monómero, los copolímeros sintetizados por dos o más unidades monoméricas, y las partículas compuestas o compositos, que son preparadas mediante una serie de secuencias de reacción de polimerización en emulsión con diferentes tipos de monómeros; las partículas compuestas se caracterizan porque en la segunda etapa (o tercera, etc.), el monómero es polimerizado sobre partículas de látex llamadas "semilla". Estas partículas "semilla"

pueden ser preparadas en una etapa previa o *"in situ"* durante la reacción. Dependiendo de las variables del proceso de polimerización se puede producir una amplia variedad de morfologías tales como la lunar, interpenetrada, hongo, frambuesa, partículas individualizadas, núcleo-coraza y partículas huecas (Figura 1.13)^{50, 51}.

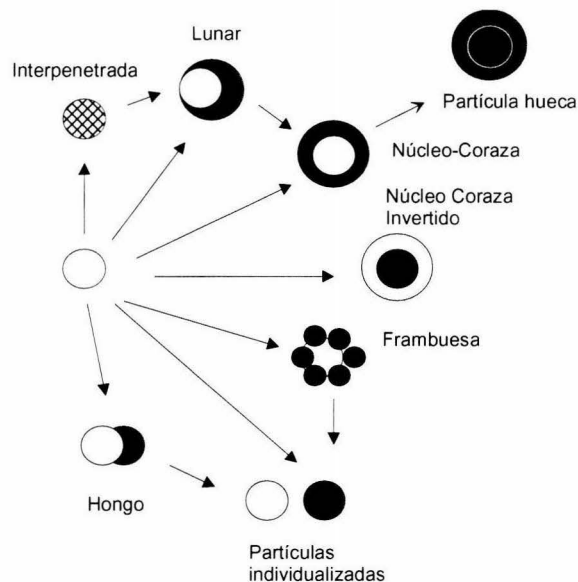


Figura 1.13. Morfología de partículas compuestas

El control de la morfología de partícula depende de factores cinéticos como son la movilidad de las cadenas, la alta viscosidad en el sitio de polimerización y el alto peso molecular o cadenas de polímero entrecruzado; así como de factores termodinámicos que determinan el equilibrio morfológico cuando se alcanza el mínimo de energía libre (G_s); la cual depende de la tensión interfacial de las interfases (γ_{ij}) polímero/agua y polímero/polímero (tales como la hidrofiliicidad, compatibilidad y naturaleza de los grupos finales de la cadena) y de la energía superficial. Sunberg⁵³ desarrolló un análisis termodinámico para la formación de partículas en dos etapas, en términos de los cambios de energía libre en las interfases de un sistema de tres fases (polímero 1, polímero 2 y agua) mediante la siguiente relación:

$$G_s = \sum \gamma_{ij} A_{ij} \quad (1.13)$$

donde A_{ij} es el área interfacial entre las fases i y j .

Esto significa que la fuerza impulsora para la aparición de la morfología es equivalente a los cambios de energía libre de Gibbs del proceso es decir, las tensiones interfaciales determinan el tipo de cápsula submicrónica que ha de formarse.

Lo anterior hace que el desarrollo de nuevos materiales poliméricos involucren la combinación de diferentes polímeros en el material. Las estructuras moleculares resultarán de las condiciones de reacción de la síntesis y las morfologías dependerán de la combinación de estructuras y de las interacciones entre los polímeros⁸⁶.

Estos parámetros permiten que la formulación de partículas estructuradas o multicomponentes den como resultado la obtención de materiales con propiedades superiores a las de los homopolímeros, copolímeros o mezclas; además las partículas compuestas poseen un sin número de aplicaciones finales, entre las que se pueden mencionar pinturas de interiores y exteriores, pinturas para automóviles, modificadores de impacto en plásticos de ingeniería avanzada, adhesivos para proporcionar un óptimo en el esfuerzo de "pelaje" y muchos otros productos con alto valor agregado en áreas como membranas de separación y biotecnología.

Dentro de estas estructuras complejas, las partículas huecas tienen un gran número de aplicaciones en la actualidad. Esto puede verse reflejado en la gran variedad de materiales patentados con estructuras muy similares⁴¹. Todas ellas involucran partículas funcionalizadas como intermediarios de síntesis, ya sea con

estructuras homogéneas o núcleo-coraza. Además, un fenómeno que juega un papel importante en estos complejos procesos de síntesis es el hinchamiento, ocasiona la formación de los huecos en el coloide polimérico³⁰.

1.2.8. Hinchamiento de redes poliméricas

Un gel es capaz de absorber los solventes en el cual está colocado. Mientras absorbe el solvente, generalmente se expande o se "hincha"; puede estar o no entrecruzado⁵⁷. Este tipo de resinas pueden hincharse en agua y solventes polares, pero únicamente a un grado limitado, debido a que están constituidas por unidades monoméricas portadoras de grupos ionogénicos⁵⁴. Además de los iones los cuales forman, tienden a rodearse de moléculas de solventes polares y, por tanto, son solubles en dichos solventes. La flexibilidad de las cadenas poliméricas permite una deformación que da cabida a las moléculas del solvente dentro de la estructura del sólido. Por otra parte, las cadenas forman en el sólido un entramado molecular tridimensional, que puede mantener retenido en su interior al solvente. En el caso de polímeros no entrecruzados, no existen enlaces covalentes y el entramado es de origen físico (no permanente) que está formado porque en el sólido, las cadenas se enredan unas con otras, en un arreglo tridimensional, que puede albergar o retener moléculas de solvente; o bien, separar las cadenas lo suficiente de manera que el hinchamiento no tiene límite debido a la incorporación progresiva del solvente, lo que puede conducir a la disolución del polímero. Por el contrario, en el caso de polímeros entrecruzados, el entramado molecular está dado por enlaces covalentes debido a la adición de agentes de entrecruzamiento; la entrada de solvente a la malla polimérica alcanza un grado máximo de hinchamiento, ya que la estructura no puede deformarse indefinidamente. Como resultado, las resinas solo se hinchan pero no se disuelven^{55, 56}. Una red entrecruzada se hincha por la absorción del solvente, haciendo que las uniones entre las cadenas requieran de configuraciones elongadas, y una fuerza semejante a la fuerza reactiva elástica en un hule, la cual desarrolla en consecuencia, un

proceso de hinchamiento opuesto. Cuando el hinchamiento procede, esta fuerza se incrementa y las fuerzas de dilución disminuyen. Por último, un estado de equilibrio en el hinchamiento se alcanza cuando las dos fuerzas se balancean.

La teoría de Flory sobre el hinchamiento de polímeros entrecruzados relaciona el hinchamiento con el grado de entrecruzamiento. Existe una analogía entre el equilibrio del hinchamiento y el equilibrio osmótico. La reacción elástica de la red puede ser interpretada como una presión actuando sobre la solución o hinchamiento del gel. En el estado de equilibrio, esta presión es suficiente para incrementar el potencial químico del solvente en la solución; así que se iguala al del exceso del solvente que rodea al gel hinchado. De esta forma, la estructura de la red desempeña múltiples papeles: de soluto, de membrana osmótica o bien como un dispositivo generador de presión⁵⁷.

El cambio de energía libre de Gibbs involucrado en el mezclado de un solvente puro con una red polimérica inicialmente pura, amorfa y relajada se descompone en dos partes: la energía libre de mezclado ordinaria (ΔG_M), y la energía libre elástica (ΔG_{el}), consecuencia de la expansión de la estructura de la red^{55, 58-60}:

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_{el} \quad (1.14)$$

Es necesario tomar en cuenta que ΔG_M se define como:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1.15)$$

por lo tanto:

$$\Delta G_M = kT [n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi_1 n_1 v_2] \quad (1.16)$$

donde n_1 y n_2 son el número de moléculas del solvente y polímero en la mezcla; v_1 y v_2 son las fracciones volumen del solvente y del polímero, respectivamente, y χ_1 el parámetro de interacción polímero-solvente.

Tomado en cuenta que el número de moléculas de polímero es prácticamente igual a cero, debido a la ausencia de moléculas individuales de polímero en la red; por lo tanto:

$$\Delta G_M = kT [n_1 \ln v_1 + \chi_1 n_1 v_2] \quad (1.17)$$

Por analogía con la deformación del hule, este proceso en un polímero entrecruzado durante el hinchamiento debe ocurrir sin un cambio apreciable en la energía interna de la estructura de la red, debido a que ΔG_{el} puede ser igual a $-T\Delta S_{el}$, donde ΔS_{el} representa el cambio de entropía asociado al cambio en la configuración de la red.

Si α_s representa el factor de deformación lineal entonces, por condiciones isotrópicas $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha_s$ por lo tanto:

$$\Delta G_{el} = \left(kT \frac{v_e}{2} \right) (3\alpha_s^2 - 3 - \ln \alpha_s^3) \quad (1.18)$$

donde v_e es el número de cadenas efectivas en la red.

La diferencia de potenciales químicos del solvente en el gel hinchado está dado, por:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = N_A \left(\frac{\partial G_M}{\partial n_1} \right)_{T,P} + N \left(\frac{\partial G_{el}}{\partial \alpha_s} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial \alpha_s}{\partial n_1} \right)_{T,P} \quad (1.19)$$

donde N_A es el número de Avogadro, μ_1 es el potencial químico del solvente en el polímero y μ_1^0 es el potencial químico del solvente en estado puro.

Para evaluar $\left(\frac{\partial \alpha_s}{\partial n_1} \right)$ se toma en cuenta que:

$$\alpha_s^3 = \frac{V}{V_0} \quad (1.20)$$

donde V es el volumen del gel hinchado, mientras que V_0 es el volumen de la red relajada es decir, es el volumen ocupado por el polímero cuando los entrecruzamientos son introducidos en el sistema al azar, y podría considerarse como el volumen del polímero sin hinchar; por lo tanto $v_2 = \frac{V}{V_0}$. Suponiendo que el mezclado ocurre sin un cambio apreciable en el volumen total del sistema (polímero más solvente).

$$\alpha_s^3 = \frac{1}{v_2} = \frac{\left(V_0 + \frac{n_1 v_1}{N_A} \right)}{V_0} \quad (1.21)$$

esto significa que

$$\left(\frac{\partial \alpha_s}{\partial n_1}\right)_{T,P} = \frac{v_1}{3\alpha_s^2 V_0 N_A} \quad (1.22)$$

Evaluando las otras dos derivadas de la ecuación (19), diferenciando las ecuaciones (14) y (17) y expresando v_e en moles, se obtiene:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2 + v_1 \left(\frac{v_e}{V_0}\right) \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2}\right) \right] \quad (1.23)$$

en esta relación, los primeros tres términos representan $\left(\frac{\partial G_M}{\partial n_1}\right)$, para un polímero

de peso molecular infinito. Los últimos miembros corresponden a la modificación del potencial químico debida a la reacción elástica de la estructura de la red es

decir, $\left(\frac{\partial G_{el}}{\partial n_1}\right)$. La actividad a_1 del solvente, se especifica también por la ecuación

(22) a través de la relación:

$$\ln a_1 = \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} \quad (1.24)$$

Si la diferencia de potencial químico $\mu_1 - \mu_1^0$, calculada de acuerdo con la ecuación (20), se grafica contra v_2 , se puede obtener la contribución positiva al término elástico (con $v_e > 0$) es decir, el potencial químico μ_1 excede μ_1^0 para el solvente puro para todas las concentraciones por debajo de una cierta concentración de polímero v_{2m} . En otras palabras, la actividad a_1 podría exceder la unidad para composiciones con $v_2 < v_{2m}$. Esta región representa una inestabilidad, la cual se

explica como que el polímero expulsa solvente hasta que la concentración en el gel se incremente v_{2m} , a la cual la actividad se iguala a la unidad. El gel hinchado podría estar entonces en equilibrio con los alrededores del solvente puro. De aquí que v_{2m} se define como la concentración (mayor a cero) a la cual la actividad del solvente es la unidad, o a la cual $\mu_1 = \mu_1^0$, y representa la composición en equilibrio del hinchamiento. Esta composición se localiza cuando $\mu_1 - \mu_1^0 = 0$ en la ecuación (1.23); por lo tanto:

$$-\left[\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2\right] = v_1 \left(\frac{v_e}{V_0}\right) \left(v_{2m}^{1/3} - \frac{v_{2m}}{2}\right) \quad (1.25)$$

definiendo v_e como:

$$v_e = v \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \quad (1.26)$$

y sustituyéndolo en la ecuación (1.25):

$$-\ln\left[1 - v_{2m}\right] + (v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2) = \left(\frac{v_1}{\bar{v}M_c}\right) \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \left(v_{2m}^{1/3} - \frac{v_{2m}}{2}\right) \quad (1.27)$$

donde v es el número de unidades de entrecruzamiento, \bar{v} es el volumen específico del polímero, M_c es el peso molecular por unidad de entrecruzamiento

y M es la masa molecular primaria. El factor $\left(1 - \frac{2M_c}{M}\right)$ es la corrección para las

imperfecciones de la red resultante de las cadenas terminales. Para una red perfecta ($M = \infty$), esto se reduce a la unidad. El miembro del lado izquierdo de la

ecuación (1.27), representa la disminución del potencial químico propia del mezclado entre el polímero y el solvente mientras que, el lado derecho de la igualdad es el incremento de la reacción elástica de la red. Esto corresponde al incremento πv_1 en el potencial químico, resultante de una presión osmótica π en equilibrio.

1.2.9. Hinchamiento de redes iónicas

Si las cadenas poliméricas que constituyen una red contienen grupos ionizables, las fuerzas de hinchamiento pueden incrementarse como resultado de la localización de las cargas en las cadenas de polímero⁵⁷. Tomando como ejemplo una red iónica carboxílica, en la cual la densidad de entrecruzamiento es baja y se neutraliza con una base, ya sea parcial o totalmente, la carga negativa de los grupos carboxílicos pertenecientes a la cadena polimérica crean una repulsión electrostática que tiende a expandir la red⁵⁶.

El intercambio de iones y solvente entre una red hinchada y el electrolito circundante, se representa en la Figura 1.14, donde los iones fijos toman un catión. El polímero en éste caso actúa como su propia membrana, evitando que los sustituyentes cargados, los cuales están distribuidos al azar en el gel, se difundan como en el caso de una solución ordinaria del interior al exterior de la solución. La fuerza de hinchamiento resultante de la presencia de éstas cargas fijas puede identificarse como una presión de hinchamiento o una presión osmótica neta, a través de la membrana. El tratamiento cuantitativo de esta fuerza puede ser hecha de dos maneras: primero, se introducen las condiciones de equilibrio entre especies iónicas móviles dentro y fuera del gel; es decir, la diferencia de potencial eléctrico entre el interior del gel y sus alrededores son calculados a través de la consideración de equilibrio iónico⁵⁷. De la densidad de carga en el gel y su potencial relativo en la solución externa, la energía Coulómbica es fácil de calcularse y de aquí puede encontrarse la fuerza de expansión. En el segundo

método se observa que la concentración de los iones móviles podría ser siempre mayor dentro del gel que fuera, debido, en términos cuantitativos, al poder de atracción de las cargas fijas^{54,57}. En consecuencia, la presión osmótica del interior de la solución, podría exceder al de la solución externa. La fuerza de expansión podría igualarse a esta diferencia en las presiones osmóticas para las dos soluciones. Ambos métodos dan resultados idénticos. Sin embargo, el último es el más usado.

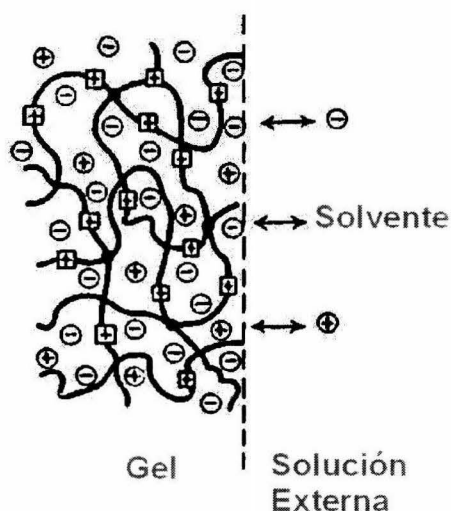


Figura 1.14. Diagrama de un gel iónico hinchado en equilibrio con una solución de electrolito.

Supóngase que el polímero contiene sustituyentes, los cuales se disocian completamente en presencia del solvente cediendo aniones (A^{z-}) de carga $z_{-}\epsilon$, donde ϵ es la carga electrónica. La proporción de estos grupos ionizados es tal como para dejar un promedio de carga positiva residual $i\epsilon$ por unidad estructural de polímero, donde i es el grado de ionización multiplicado por la valencia del grupo catiónico unido a la cadena polimérica. Por lo tanto, la concentración de cargas fijas en el gel hinchado en equilibrio, es ic_2 Faradays por unidad de volumen; así $c_2 = v_2 / v_u$, donde v_u es el volumen molar de una unidad estructural. Asumiendo también que el volumen de la solución externa con la cual el polielectrolito entrecruzado está en equilibrio es mucho mayor que el volumen

del gel, y que éste contiene un polielectrolito fuerte $M_{v_+}A_{v_-}$ a concentración c_s^* (este electrolito está completamente dissociado en v_+ cationes M^{z_+} y v_- aniones A^{z_-}), necesariamente, $v_+z_+ = v_-z_-$. Esto es, el anión del electrolito fuerte de la solución externa puede ser tomado como idéntico al del gel polielectrolítico.

El gel inicialmente no contiene cationes M^{z_+} , así pues, algunos de ellos tenderían a difundirse de la solución externa al interior del gel en un esfuerzo para establecer un equilibrio iónico individual entre dos las fases. Sin embargo, incluso un exceso de iones positivos en el gel produciría un gran potencial relativo en los alrededores de la solución. El potencial desarrollado como resultado de la tendencia migratoria del catión, atraerá aniones A^{z_-} desde el electrolito externo y serán llevados al interior del gel con los cationes. A causa del gran potencial electrostático, los aniones migrarán en tal cantidad, como para estar en equivalencia exacta con la migración de los cationes. Teniendo adoptada la condición de electroneutralidad, se podría no tener diferencia de potencial (membrana potencial), la que debe existir entre el gel y la solución externa. Por otro lado, a la larga se alcanzará un arreglo entre las fuerzas difusoras desiguales actuando sobre los cationes y los aniones, y en este estado de equilibrio el gel tendrá una concentración c_s del electrolito móvil.

1.3. MAGNITUDES TERMODINÁMICAS PARCIALES

Sea un sistema termodinámico de n componentes donde la masa de cada componente es m_1, m_2, \dots, m_n . Una magnitud termodinámica extensiva J se expresa de la manera^{61,62}:

$$J = J(T, P, m_1, \dots, m_n) \quad (1.28)$$

La magnitud específica parcial del componente i se define analíticamente como:

$$j_i = \left(\frac{\partial J}{\partial m_i} \right)_{T,P,m_{j \neq i}} \quad (1.29)$$

Sea un sistema de dos componentes y donde m_2 tiende a cero mientras que m_1 permanece constante. En estas condiciones, el límite de j_2 a dilución infinita j_2^0 , se define como:

$$j_2^0 = \lim_{m_2 \rightarrow 0} j_2 = \lim_{m_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial J}{\partial m_2} \right)_{T,P,m_1} \quad (1.30)$$

En general, el valor de j_2^0 no es igual a la magnitud termodinámica específica del componente 2 puro. Además, j_2^0 varía con la naturaleza del componente 1. En el caso del volumen, por ejemplo, el volumen específico del componente 2 puro es siempre positivo, mientras que v_2^0 puede llegar a ser negativo.

Estas observaciones muestran que v_2^0 refleja no solamente el volumen de una partícula o molécula del componente 2, sino también el efecto que tienen las interacciones entre los componentes 1 y 2. A concentraciones superiores, v_2 tendrá además, contribuciones de las interacciones entre las partículas o moléculas del componente 2 (Figura 1.15).

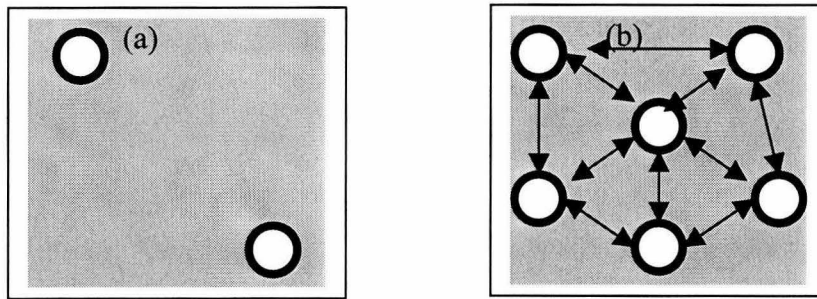


Figura 1.15. (a) *Dispersión muy diluida, solo con interacciones partícula-dispersante, partícula-solvente.* (b) *Dispersión concentrada, interacción partícula-partícula.*

Suponiendo que un látex es una dispersión coloidal estable, se tratará termodinámicamente con el formalismo termodinámico desarrollado para disoluciones, donde la fase dispersante será el componente 1 y la fase dispersa será el componente 2.

1.3.1. Volumen específico parcial^{63, 64}

El volumen parcial a dilución infinita, v_2^0 , puede ser interpretado en términos de la hidratación como:

$$v_2^0 = v_M + \Delta v_h \tag{1.31}$$

donde v_M es el volumen intrínseco de la partícula del componente 2, que corresponde al dominio las partículas de la fase dispersa, en la cual la fase dispersante no puede penetrar; y Δv_h es el volumen de hidratación, esto es, el cambio inducido por la fase dispersa en el volumen del dispersante. Por otra parte, el volumen intrínseco v_M tiene dos contribuciones:

$$v_M = v_c + v_{cav} \tag{1.32}$$

donde v_c es el volumen atómico constitutivo, el cual, para macromoléculas, es igual a la suma de los volúmenes de Van der Waals de los átomos constituyentes y v_{cav} resulta del empaquetamiento atómico imperfecto⁶⁶. El volumen de hidratación, Δv_h , puede ser interpretado como:

$$\Delta v_h = n_h (v_{sh} - v_{s0}) \quad (1.33)$$

donde n_h es el número de moléculas de la fase dispersante de la capa de hidratación, y donde v_{sh} y v_{s0} son el volumen específico de la fase dispersante en la capa de hidratación y en el seno del fluido, respectivamente. Por otra parte, de acuerdo a la teoría de partícula escalada, Δv_h puede ser considerada a su vez, en términos de la fase dispersa como la suma de tres contribuciones:

$$\Delta v_h = v_T + v_I + \beta_{T0}RT \quad (1.34)$$

aquí v_T es el "volumen térmico" el cual corresponde a un "dominio vacío" alrededor de la partícula de la fase dispersa. Éste resulta de los movimientos tanto de las partículas de la fase dispersa como del dispersante. El volumen v_I es el "volumen de interacción", el cual resulta de las interacciones de las moléculas del dispersante con cada grupo atómico de la superficie partícula de la fase dispersa, representa el cambio en el volumen del dispersante debido a la hidratación. El término ideal, $\beta_{T0}RT$, donde β_{T0} es el coeficiente de compresibilidad isotérmica del dispersante y R es la constante universal de los gases. El término $\beta_{T0}RT$ toma un valor muy pequeño y, por lo tanto, puede ser despreciado cuando se trata de macromoléculas.⁶⁴ Consecuentemente, el volumen de hidratación se considera igual a:

$$\Delta v_h = v_T + v_I \quad (1.35)$$

1.3.2. Coeficiente parcial de compresibilidad adiabático

El coeficiente de compresibilidad adiabático puede definirse como la disminución relativa en volumen por unidad de aumento de presión, a entropía constante. Derivando la ecuación (1.30) con respecto a la presión a entropía constante, S , y despreciando el efecto de la presión en v_c , dividido entre v_2^0 , el coeficiente parcial de compresibilidad específico de la fase dispersa (β_2^0), cuando la concentración tiende a cero, se calcula^{64, 65}:

$$\beta_2^0 = -\frac{1}{v_2^0} \left(\frac{\partial v_2^0}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{v_2^0} \left[\left(\frac{\partial v_M}{\partial P} \right)_S + \left(\frac{\partial \Delta v_h}{\partial P} \right)_S \right] = \beta_{cav}^0 + \Delta \beta_h^0 \quad (1.36)$$

donde β_2^0 es la compresibilidad parcial de la fase dispersa, β_{cav}^0 es la compresibilidad del empaquetamiento atómico imperfecto y $\Delta \beta_h^0$ es la compresibilidad de la capa de hidratación, la cual supone Δv_h^0 es negativo, mientras que β_{cav}^0 es positivo.

1.3.3. Coeficiente parcial de expansibilidad térmica

El coeficiente de expansibilidad térmica es el aumento relativo en volumen por unidad de aumento de la temperatura a presión constante. Derivando la ecuación (1.30) con respecto a la temperatura a presión constante, dividiendo entre v_2^0 , se determina el coeficiente parcial de expansibilidad térmica de la fase dispersa (α_2^0) cuando la concentración tiende a cero^{66, 67}.

$$\alpha_2^0 = \frac{1}{v_2^0} \left(\frac{\partial v_2^0}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v_2^0} \left[\left(\frac{\partial v_M}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \Delta v_h}{\partial T} \right)_P \right] = \alpha_M^0 + \Delta \alpha_h^0 \quad (1.37)$$

donde α_M^0 es la contribución a la expansibilidad térmica parcial del término de volumen intrínseco y $\Delta \alpha_h^0$ es la expansibilidad térmica de la capa de hidratación.

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

2.1. METODOLOGÍA

Algunos de los trabajos publicados en relación a la síntesis de partículas huecas, proponen tanto partículas homogéneas como partículas núcleo-coraza como morfología intermediaria. Sin embargo, en dichas publicaciones no se establecen las condiciones de síntesis es decir, la relación de monómeros, temperaturas de operación, ni mucho menos las condiciones de tratamiento posterior para la formación de dichas estructuras. En este trabajo se propone como metodología la preparación de partículas huecas a partir de la síntesis de partículas poliméricas con una estructura núcleo-coraza. Estos compuestos fueron hechos partiendo de un núcleo copolimérico carboxilado y entrecruzado (poli(acrilato de butilo-metacrilato de metilo-ácido acrílico-dimetacrilato de etilen glicol) P(ABu-MMA-AA-DMAEG)), el cual se recubrió con una coraza constituida por un polímero rígido, que en este caso fue poliestireno (PS). Posteriormente, las partículas núcleo-coraza fueron sometidas a un tratamiento con soluciones de NaOH, KOH ó NH₄OH para neutralizar los grupos carboxílicos del núcleo, como consecuencia de un proceso osmótico. Dicho proceso se efectuó a dos temperaturas: ambiente y a 85 °C. Esta última cercana a la temperatura de transición vítrea T_g del polímero de la coraza, de manera que las cadenas poliméricas en el núcleo y en la coraza sufrieran una expansión térmica, permitiendo el paso de los iones provenientes de los agentes alcalinos durante la titulación. Este cambio en el pH, permitió el hinchamiento del núcleo carboxilado y entrecruzado, dando por resultado el desgarramiento del núcleo, produciéndose así, partículas huecas (Figura 2.1). El objetivo era obtener partículas con un hueco en el centro. Sin embargo, se obtuvieron partículas multihuecos, partículas deformadas y en algunos casos porosas.

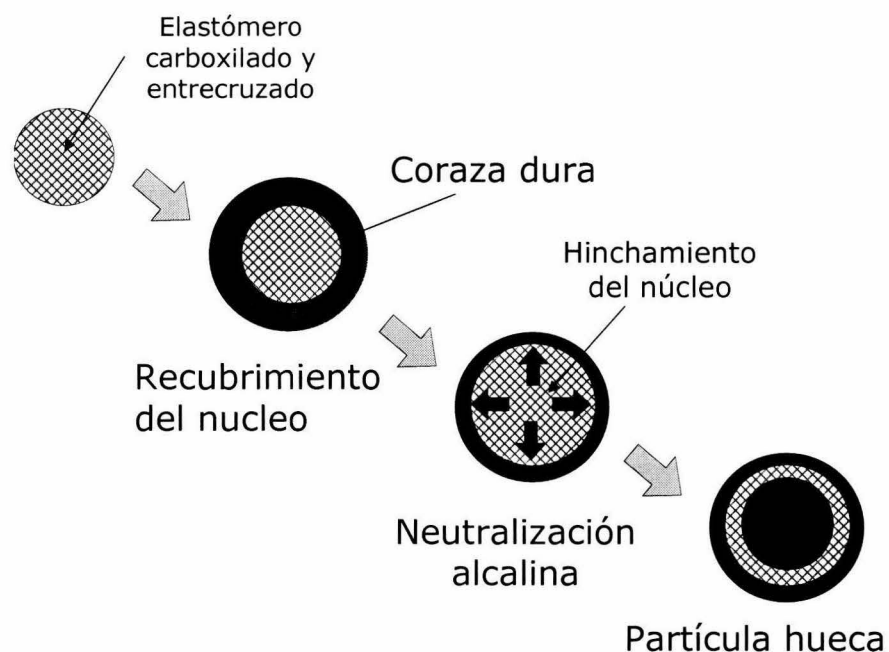






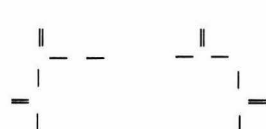


Figura 2.1. Esquema de la metodología propuesta para la síntesis de las partículas huecas a partir de partículas poliméricas núcleo-coraza.

2.2. MATERIALES

2.2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los diferentes materiales, se enlistan en la Tabla 2.1. La relación de monómeros (ABu-MMA), se estableció de acuerdo a la T_g del copolímero. Los monómeros y los tensoactivos fueron grado industrial (donados por National Starch & Chemicals). El iniciador (de Aldrich) fue grado reactivo. Todos los materiales empleados se usaron sin tratamiento previo o purificación, pues se buscaba un producto que pudiera ser escalado a nivel industrial.

Tabla 2.1. Reactivos usados en la síntesis de los materiales vía polimerización en emulsión.

COMPONENTES	NOMBRE	FÓRMULA
Monómeros	Metacrilato de metilo (MMA)	
	Acrilato de butilo (ABu)	
	Poliestireno (S)	
Agente de funcionalización	Ácido acrílico (AA)	
Agente de entrecruzamiento	Dimetacrilato de etilenglicol (DMAEG)	
Iniciador	Persulfato de potasio (KPS)	$K_2S_2O_8$
Tensoactivos	Dodecilbencen sulfonato de sodio	
	Nonil fenol éter sulfato de amonio	

2.2.2. Equipo

Se prepararon varios látex tanto en reactor por lotes, como en reactor semicontinuo.

a) Proceso por lotes

Se sintetizó una serie de copolímeros funcionalizados en un reactor por lotes para determinar el avance de reacción en función del tiempo. Los látex se prepararon con un porcentaje de sólidos del 20% en peso. La reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas. Todas las materias primas se adicionaron en un reactor de vidrio de 1 L de capacidad, provisto de una chaqueta de calentamiento y un condensador de reflujo. El sistema fue sometido a una corriente de nitrógeno (para crear una atmósfera inerte) y a una agitación de 250 rpm, empleándose un agitador mecánico marca Caframo RZR-2000 digital. Este proceso se empleó para determinar el avance de reacción y establecer la mejor temperatura de reacción.

Mediante este proceso se sintetizaron una serie de copolímeros de poli(acrilato de butilo-co-metacrilato de metilo) (P(ABu-co-MMA)), funcionalizados con 0, 1, 3, 5, 10, 15 y 20 % p de ácido acrílico (AA). Las concentraciones de 1 y 3 % p se seleccionaron debido a que son concentraciones de AA comunes para determinadas aplicaciones, aunque para el proceso de hinchamiento no tuvieron resultados favorables. La reacción se llevó a cabo a dos diferentes temperaturas de reacción (70 y 80 °C) pues son usadas comúnmente en el medio industrial.

La formulación general usada para la elaboración de los látex funcionalizados en el reactor por lotes se presenta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Formulación general para 600 g del látex con una tasa de sólidos del 20% para un proceso por lotes

SUSTANCIA	CANTIDAD (g)
Monómeros	120.0
Soln. KPS al 1.2 % p	50.0
Soln. de Tensoactivo al 2.4% p	150.0
Agua destilada	280.0

Una vez instalado el dispositivo para el reactor por lotes (Figura 2.2), todos los componentes fueron cargados al reactor, excepto la solución de iniciador. Posteriormente, el reactor se calentó con una corriente de agua a través de la chaqueta hasta la temperatura de reacción (70 y 80 °C). Una vez que la mezcla alcanzó la temperatura de reacción, se adicionó la solución de persulfato de potasio (iniciador).

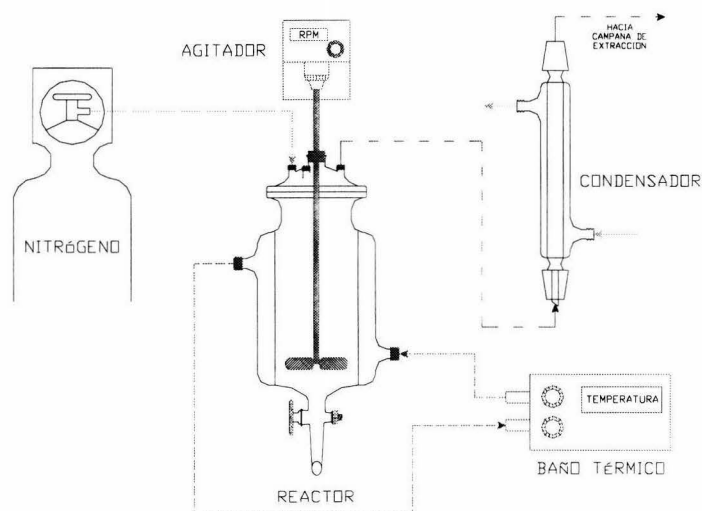


Figura 2.2. Esquema del dispositivo usado para el reactor por lotes.

Tras iniciarse la reacción, se tomaron muestras cada 10 minutos durante la primera hora y, posteriormente, cada media hora, para darle seguimiento a la polimerización. Las muestras obtenidas fueron inhibidas con una solución saturada

de hidroquinona. Finalizada la reacción, el látex se sometió a un proceso de "curado", elevando la temperatura 5 °C más que la temperatura de reacción y adicionándole una solución de iniciador para asegurar que la polimerización alcanzara el 100% de conversión.

b) Reactor semicontinuo

El dispositivo usado para la síntesis en reactor semicontinuo se presenta en la Figura 2.3. Consiste en un reactor principal de vidrio de 1 L. de capacidad, provisto de una chaqueta de calentamiento y un condensador de reflujo. El sistema fue sometido a una corriente de nitrógeno para crear una atmósfera inerte y a una agitación de 250 rpm, empleándose un agitador mecánico marca Caframo RZR-2000 digital. Un tanque de adición fue utilizado como almacenamiento de la pre-emulsión. Una bomba dosificadora permitió asegurar una alimentación continua de la pre-emulsión (monómero, iniciador, tensoactivo y agua) desde el tanque de adición hasta el reactor principal. La síntesis se realizó a una temperatura de 70 °C. La etapa de "curado" se realizó elevando la temperatura del reactor 5°C por encima de la temperatura de reacción.

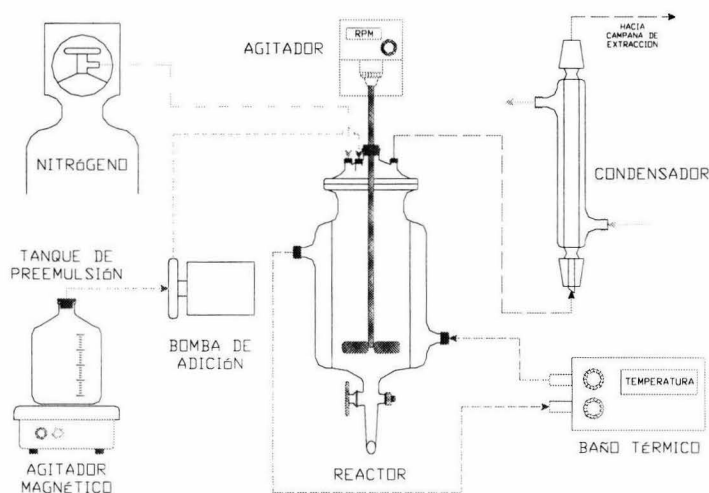


Figura 2.3. Esquema de un reactor semicontinuo

Mediante este proceso se sintetizaron diferentes polímeros:

- Síntesis de polimetacrilato de metilo (PMMA) funcionalizado con 0, 1, 3 y 5 % p. de ácido acrílico (AA), variándose la cantidad de monómero en el reactor principal, para determinar el diámetro de partícula. La concentración de AA se fijó en función de que son las concentraciones más comunes en el diseño de materiales. La tasa de sólidos se fijó en 40 % p. La formulación general se presenta en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Formulación para 600 g de látex con una tasa de sólidos del 40 % p. para el P(MMA) funcionalizado con AA.

MATERIALES	REACTOR (g)	TANQUE DE ADICIÓN (g)
MMA	0.0	232.8
AA	0.0	7.2
Soln. de $K_2S_2O_8$ al 1 % p.	7.0	35.0
Soln. de tensoactivo al 1 % p.	3.5	113.0
Agua	201.5	0.0

- Síntesis de poliacrilato de butilo (PABu) funcionalizado con 0, 1, 3, y 5 % p. de AA. Se predeterminó el tamaño de la partícula variando la cantidad de monómero en el reactor para sintetizar la semilla. El contenido de sólidos se estableció en 40 % p. La formulación general se muestra en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Formulación para 600 g de látex con una tasa de sólidos del 40 % p. para el P(ABu) funcionalizado con AA.

MATERIALES	REACTOR (g)	TANQUE DE ADICIÓN (g)
ABu	0.0	232.8
AA	0.0	7.2
Soln. de K ₂ S ₂ O ₈ al 1 % p.	7.0	35.0
Soln. de tensoactivo al 1 % p.	3.5	113.0
Agua	201.5	0.0

▪ Síntesis del copolímero del núcleo, el cual se decidió que fuera de poli(acrilato de butilo-co-metacrilato de metilo) (P(ABu-co-MMA)) funcionalizado con 0, 5, 10, 15 y 20 % p de AA. Se mantuvo constante el número de partícula de la semilla; esto se logró manteniendo constante la concentración de monómero, tensoactivo, iniciador y agua en el reactor. La tasa de sólidos se mantuvo en 10 % p. para asegurar la estabilidad del látex. La formulación general para preparar estos látex se presenta en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Formulación para 600 g de látex con una tasa de sólidos del 10 % p. para el P(ABu-MMA) funcionalizado con AA.

MATERIALES	REACTOR (g)	TANQUE DE ADICIÓN (g)
ABu	1.17	0.0
MMA	1.07	58.69
AA	0.0	0.62
Soln. de K ₂ S ₂ O ₈ al 1 % p.	7.0	50.0
Soln. de tensoactivo al 1 % p.	10.0	113.0
Agua	65.0	294.0

▪ Síntesis de la partícula núcleo-coraza, la cual se realizó en dos etapas. En la primera se sintetizó el material que constituye el núcleo, el cual es de poli(acrilato de butilo-co-metacrilato de metilo-ácido acrílico) (P(ABu-MMA-AA)) entrecruzado con 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 % p. de dimetacrilato de etilenglicol (DMAEG). Estas concentraciones se establecieron para tratar de encontrar el mayor hinchamiento en la partícula. Se mantuvo el mismo número de partículas en la semilla; es decir, se adicionó la misma concentración de monómero, tensoactivo, iniciador y agua en el reactor. Se estableció una tasa de sólidos del 10 % p, para asegurar la estabilidad de los látex. La formulación general para la síntesis del núcleo funcionalizado y entrecruzado se da en la Tabla 2.6. La segunda etapa consistió en recubrir el núcleo con una coraza de poliestireno (PS). Se obtuvo un contenido de sólidos final en el látex de partículas compuestas de 20 % p.

Tabla 2.6. Formulación para 600 g de látex con una tasa de sólidos del 10 % p. para el P(ABu-MMA-AA) entrecruzado con DMAEG.

MATERIALES	REACTOR (g)	TANQUE DE ADICIÓN (g)
ABu	1.17	0.0
MMA	1.07	58.69
AA	0.1	18.0
DMAEG	0.0	0.12
Soln. de $K_2S_2O_8$ al 1% p.	7.0	50.0
Soln. de tensoactivo al 1 % p.	10.0	113.0
Agua	65.0	275.8

Tabla 2.7. Formulación para 600 g de látex con una tasa de sólidos del 20 % p. para la síntesis de la coraza de PS.

MATERIALES	REACTOR (g)	TANQUE DE ADICIÓN (g)
Látex del núcleo	123.0	0.0
S	0.0	100.0
Soln. de K ₂ S ₂ O ₈ al 1% p.	7.0	50.0
Soln. de tensoactivo al 1 % p.	10.0	113.0
Agua	0.0	197.0

2.3. CÁLCULO DE LAS MAGNITUDES TERMODINÁMICAS

El volumen parcial específico v_p de las partículas poliméricas en el látex se define como^{64,76}:

$$v_p^0 = \left(\frac{\partial V}{\partial m_p} \right)_{T,P,m_d} \quad (2.1)$$

donde V es el volumen específico de la muestra, determinado a partir de medidas de densidad (ρ), m_p es la masa del polímero en el sistema y m_d es la masa del medio de dispersión.

El coeficiente específico parcial de expansibilidad adiabático (α_p^0) del polímero en el látex se define como¹:

$$\alpha_p^0 = \frac{1}{v_p^0} \left(\frac{\partial v_p^0}{\partial T} \right)_p \quad (2.2)$$

El coeficiente específico parcial de compresibilidad adiabático (β_p^0) del material polimérico en la emulsión se define como⁷⁶:

$$\beta_p^0 = -\frac{1}{v_p^0} \left(\frac{\partial v_p^0}{\partial P} \right)_S \quad (2.3)$$

El cálculo de estas magnitudes termodinámicas se presenta en la Figura 2.4.

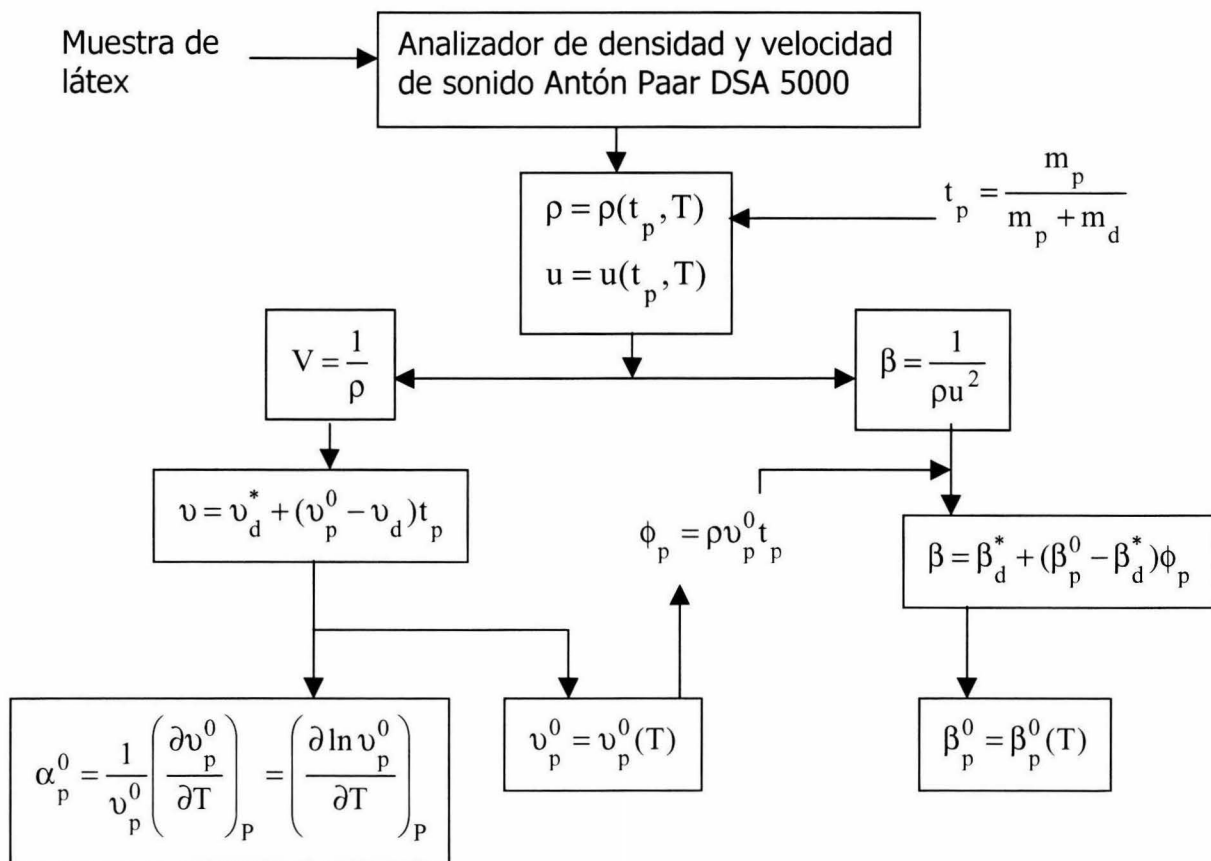


Figura 2.4. Diagrama para el cálculo de las magnitudes termodinámicas parciales

Donde u , es la velocidad de ultrasonido; t_p , la fracción masa del polímero en la muestra, ϕ_p , la fracción volumen del polímero; v_d^* , es el volumen específico

parcial del disolvente puro y β_d^* es el coeficiente de compresibilidad adiabático específico del disolvente puro.

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.4.1. Análisis gravimétrico

Se basa en la medida del peso de una sustancia de composición conocida y químicamente relacionada con el analito.

Para este caso, se tomó 1 mL de muestra, a la cual se le adicionaron unas gotas de una solución de hidroquinona al 5% p, agitándose vigorosamente con el fin de inhibir la reacción. Posteriormente, se pesó entre 0.3 y 0.5 g de la muestra en una charola de aluminio previamente pesada y registrada, la cual se colocó en una estufa de secado a una temperatura de 50°C durante 20 min. La muestra ya seca se volvió a pesar, calculando el porcentaje de sólidos contenido en dicha muestra, usando la siguiente fórmula⁶⁸:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{P_f - P_c}{P_m} \quad (2.4)$$

Donde:

P_m = Peso inicial de la muestra

P_f = Peso final de la charola y la muestra

P_c = Peso de la charola

Mientras que la conversión (X) se calculó :

$$X = \frac{\% \text{ de sólidos}}{\% \text{ final de sólidos}} \quad (2.5)$$

donde el porcentaje final de sólidos es la tasa de sólidos final que debe tener el látex.

2.4.2. Titulación química

De cada uno de los látex preparados, se tomaron muestras de 25 mL, las cuales fueron tituladas con 3 de las bases más comerciales: NaOH, KOH y NH₄OH, cuya concentración fue de 0.06 M, utilizando una solución de fenolftaleína como indicador. La neutralización se llevó a cabo a dos diferentes temperaturas 25 y 85 °C. La primera temperatura se probó para tratar de abaratar el proceso de neutralización, mientras que la segunda se usó para que el material sufriera una expansión térmica.

2.4.3. Dispersión cuasi-elástica de luz

Para determinar el diámetro promedio de partícula, las muestras de látex fueron diluidas por debajo de 10 ppm. Las muestras se medieron a temperatura ambiente usando un equipo Malvern Autosizer 4800.

Una vez que se obtuvieron los datos experimentales, fue entonces calculado el diámetro promedio de las partículas haciendo uso de las siguientes relaciones^{34,35,78}:

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (2.6)$$

$$D_w = \frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i} \quad (2.7)$$

$$D_z = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2} \quad (2.8)$$

Donde N_i es el número de partículas en la fracción i de la muestra de látex, D_i es el diámetro correspondiente a las partículas en la fracción i , D_n es el diámetro promedio en número, D_w es el diámetro promedio en peso y D_z es el diámetro promedio en Z, el cual se basa en la relación volumen/área.

Por otra parte, para determinar si los látex sintetizados eran monodispersos, se calculó el índice de polidispersidad (I), el cual fue obtenido en la siguiente relación:

$$I = \frac{D_w}{D_n} \quad (2.9)$$

De la relación anterior, si I varía de 1.0 a 1.1, el sistema es considerado monodisperso, debido a que puede ser descrito por una función de Poisson. Si el índice de polidispersidad toma valores superiores a 1.2, el sistema se considera polidisperso.

En la Tabla 2.8, se muestra la distribución de diámetro de partícula obtenida mediante dispersión cuasielástica de luz del PMMA funcionalizado y los resultados de \bar{D}_n , \bar{D}_w , \bar{D}_z e I . Todos los diámetros promedio de partícula en Z fueron calculados de la misma manera.

Tabla 2.8. Datos de diámetro de partícula del PMMA funcionalizado con 5 g de monómero en el reactor principal.

Diámetro (D_i)	Número de partículas (N_i)	$N_i D_i$	$N_i D_i^2$	$N_i D_i^3$
311	0.2	62.2	19344.2	601646.2
342	2.48	848.1	290070.7	99204186.2
375	10.0	3750.0	1406250.0	527343750.0
412	22.2	9146.4	3768316.8	1552546522.0
452	28.2	12746.4	5761372.8	2604140506.0
496	22.3	11060.8	5486156.8	2721133773.0
545	11.2	6104.0	3326680.0	1813040600.0
598	3.19	1907.6	1140756.7	682172542.5
656	0.5	328.0	215168.0	141150208.0
721	0.03	21.6	15595.2	11244160.83
Total	100.3	45975.2	21429711.3	10157992294.0

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} = \frac{45975.2}{100.3} = 458.38 \text{ nm}$$

$$D_w = \frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i} = \frac{21429711.3}{45975.2} = 466.11 \text{ nm}$$

$$D_z = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2} = \frac{10157992294.0}{21429711.3} = 474.01 \text{ nm}$$

$$I = \frac{D_w}{D_n} = \frac{466.11}{458.38} = 1.02$$

2.4.4. Densimetría de oscilación mecánica

Se usó un analizador de densidad y velocidad de ultrasonido Anton Paar modelo DSA 5000, con una resolución de 5×10^{-6} g/mL y una precisión de ± 0.001 °C. Para realizar las mediciones, las muestras de látex fueron diluidas con agua bidestilada a concentraciones de 1, 2, 3, y 4% p. Las muestras fueron desgasificadas antes de ser medidas. Las medidas fueron hechas en modo normal, fijando la temperatura en 25 °C y, posteriormente se realizó un barrido de temperatura de 30 a 70 °C.

2.4.5. Velocidad de ultrasonido

Para esta técnica, las mediciones se realizaron en un analizador de densidad y velocidad de ultrasonido Anton Paar modelo DSA 5000, con una resolución de 0.05 m/s. Las muestras se diluyeron con agua bidestilada a concentraciones de 1, 2, 3 y 4 % p. Las muestras fueron desgasificadas antes de ser medidas.

Las medidas fueron hechas en modo normal, fijando la temperatura en 25 °C y posteriormente se realizó un barrido de temperatura de 30 a 70 °C.

2.4.5. Calorimetría diferencial de barrido

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los látex sintetizados, se usó un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC-7 Perkin-Elmer, con Intra Cooler-2.

Para la preparación de la muestra, el látex se secó por completo en una estufa a 70 °C, evitando la degradación del material; se tomó una pequeña muestra sólida y se pesó entre 5 y 10 mg, colocando la muestra en una charola de aluminio, para ser perfectamente encapsulada. Una vez encapsulado el polímero y la referencia

(en este caso una cápsula vacía), se procedió a introducirla al calorímetro, por un lado la referencia y por el otro la muestra, manteniendo en el interior del calorímetro una atmósfera inerte con nitrógeno. La velocidad de barrido para la determinación de la T_g fue de 10 °C/min.

Finalmente, el valor de la T_g experimental fue comparada con el de la T_g teórica calculada mediante la ecuación de Fox³⁸:

$$\frac{1}{T_g(K)} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{T_{gi}} \quad (2.10)$$

donde W_i corresponde a las fracciones peso de cada uno de los homopolímeros y T_{gi} son las temperaturas teóricas de transición vítrea de cada uno de los homopolímeros.

2.4.7. Microscopía electrónica de barrido

Para la observación de los látex se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 LV; el cual se utilizó para ver la superficie del material.

La preparación de la muestra consistió en diluir las emulsiones a una concentración aproximada de 50 ppm. Posteriormente, el látex se colocó en un soporte de aluminio y sumergido en nitrógeno líquido para su congelación⁷⁵.

Una vez congelada la muestra, ésta fue cubierta con oro mediante pulverización ("sputtering"). En estas condiciones la capa tiene un grano muy fino y su espesor puede ser muy delgado (50 nm). De esta manera, la muestra se vuelve conductora y es posible verla al microscopio⁷⁷.

2.4.8. Microscopía electrónica de transmisión

Para la observación de la morfología de los látex se usó un microscopio electrónico de transmisión JEM-2010 que opera a 200 KV. Las muestras se diluyen a una concentración aproximada de 50 ppm. Posteriormente se colocan en una rejilla de cobre de malla de 300 mesh con colodión, dejándose hasta que el agua se evapora. Una vez seca, la muestra fue expuesta a vapores de tetróxido de osmio (OsO_4) durante 30 minutos para teñir el núcleo⁷⁵⁻⁷⁷.

Capítulo 3

Discusión de Resultados

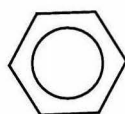
3.1. ESTUDIO DEL NÚCLEO FUNCIONALIZADO

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos del hinchamiento tanto del núcleo funcionalizado y entrecruzado como de la partícula núcleo-coraza.

3.1.1. Proceso por lotes

a) Efecto del tensoactivo

Este estudio de partículas huecas se inició con la síntesis mediante proceso por lotes del copolímero de P(ABu-MMA), funcionalizado con 0, 1, 5, 10 y 15 % p, de AA. Estas fueron usadas para tratar de alcanzar la mayor cantidad de AA en el polímero. Las reacciones se llevaron a cabo a 70 y 80 °C, usando como tensoactivo dodecilbencen sulfonato de sodio (DBSNa). Sin embargo, las emulsiones preparadas a estas temperaturas y con este tensoactivo, fueron inestables y coagularon; esto se explica por la estructura del DBSNa:



Como se observa, la estructura tiene un grupo sulfonato unido directamente al anillo aromático. Este grupo se caracteriza por ser un electro-receptor, lo que se traduce en una pérdida de densidad de carga en el anillo aromático. Por tanto, al aumentar la temperatura, y sustraer densidad de carga, este grupo hidrofílico se separa del grupo hidrofóbico, lo que ocasiona la inestabilidad y coagulación del látex.

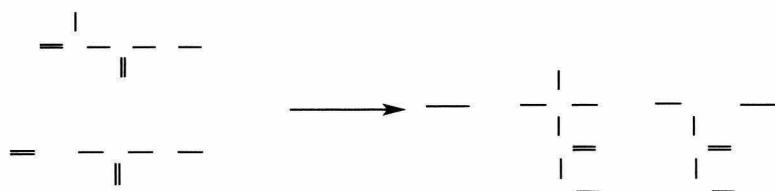
Debido a los resultados obtenidos, se optó por cambiar el tensoactivo propuesto primeramente por un nonil fenol éter sulfato de amonio, cuya estructura es:



En este caso, la estructura presenta dos grupos aromáticos con un oxígeno unido a cada uno de los anillos. Los oxígenos se caracterizan por ser grupos electro donadores, es decir aportan densidad de carga al anillo, ésto hace más estable la estructura cuando la síntesis alcanza altas temperaturas y, por lo tanto, resulta en un látex estable.

b) Efecto de la temperatura

Las temperaturas de reacción fueron 70 y 80 °C. Este procedimiento se realizó para encontrar la temperatura de reacción más adecuada. El esquema de reacción es:



La Figura 3.1 muestra el avance de la reacción del P(ABu-co-MMA). Como se observa, la temperatura más conveniente fue 70 °C, puesto que el 100% de conversión se alcanzó alrededor de 75 min; mientras que a 80 °C solo se presentó una conversión completa en un tiempo aproximado de 6 horas.

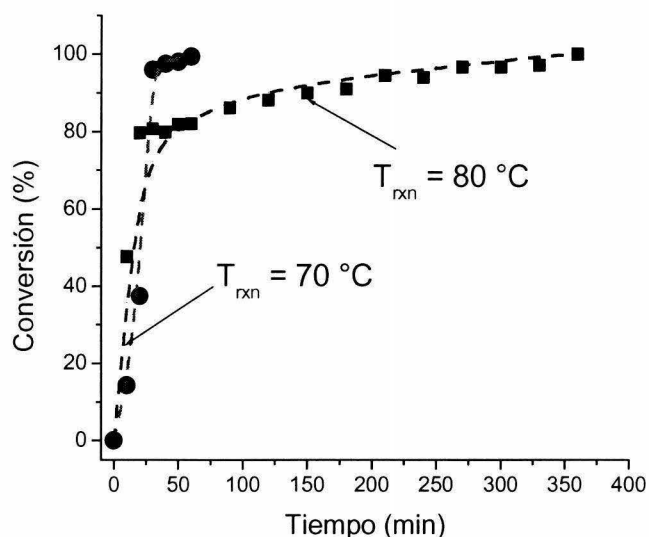


Figura 3.1. Avance de la reacción del P(ABu-co-MMA)

Los resultados anteriores se confirman con la Figura 3.2, donde se muestra el diámetro de partícula promedio medido por dispersión cuasi-elástica de luz en función de la conversión para el P(ABu-MMA). Se observa que la reacción a 70 °C, alcanza mayores tamaños de partícula a menores conversiones que en el caso de la reacción a 80°C.

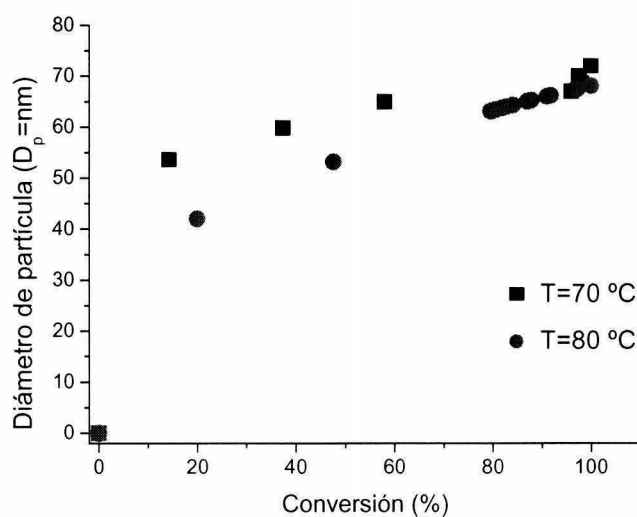
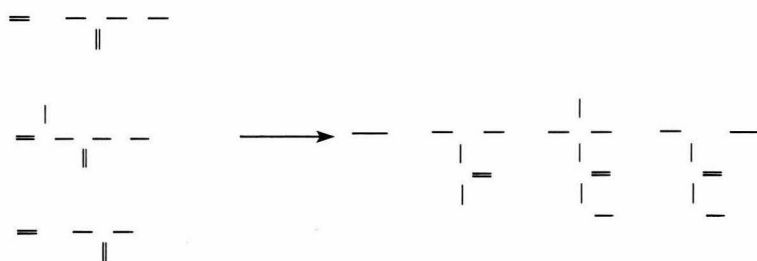


Figura 3.2. Diámetro de partícula vs conversión

Con los resultados anteriores, se procedió a sintetizar el P(ABu-MMA) funcionalizado con 5 % p. de AA a las mismas temperaturas. El esquema de la reacción es el mostrado a continuación:



La Figura 3.3 muestra los resultados del avance de reacción del P(ABu-MMA) funcionalizado con 5 % p de AA. Como se observa, al igual que en la reacción anterior, la temperatura más adecuada de síntesis fue de 70 °C .

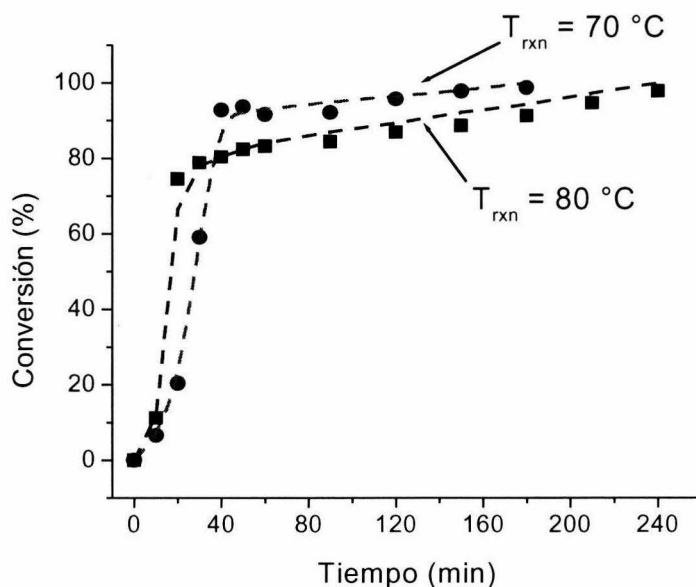


Figura 3.3. Avance de reacción del P(ABu-MMA) funcionalizado con 5 % p de AA

La Figura 3.4 presenta los resultados de diámetro promedio de partícula en función de la conversión medidos por dispersión cuasi-elástica de luz. Al igual que en el caso anterior, cuando la temperatura es de 70°C alcanzan tamaños mayores a menores conversiones que en el caso de la reacción a 80 °C.

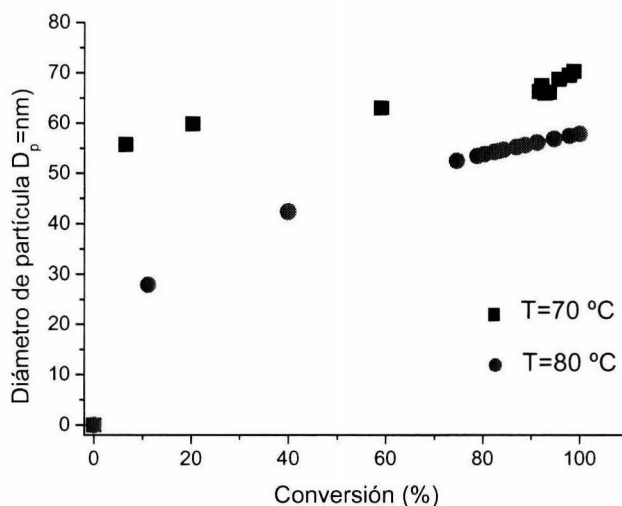


Figura 3.4. Diámetro de partícula vs conversión

En ambos casos, se observó que la mejor temperatura es la de 70 °C pues se obtuvieron las mayores conversiones en menores tiempos. Lo anterior puede deberse a que a mayor temperatura (80 °C) se generan una mayor cantidad de centros activos. Las cadenas poliméricas tendrían menor peso molecular a 80 °C que a 70°C. De este modo los efectos de autoaceleración en la reacción a 80 °C disminuyen^{33,79}.

En base a los resultados anteriores se decidió efectuar todas las demás síntesis a 70 °C. La Figura 3.5. muestra un comparativo de las curvas de avance de reacción de una serie de P(ABu-MMA) funcionalizados con 0, 1, 5, 10 y 15 % p de AA. Como se observa, todas las síntesis con AA alcanzan conversión total en un tiempo similar (150 min). Sin embargo no se observa una secuencia en cuanto al seguimiento de la reacción en función de la cantidad de AA, debido a que a 5 % p se presenta la menor rapidez.

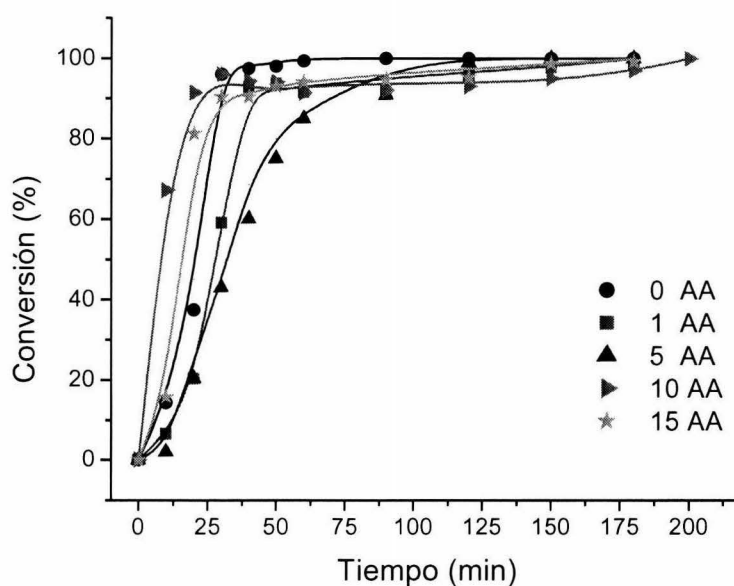


Figura 3.5. Curvas de avance de reacción a 70 °C del P(ABu-MMA) funcionalizado con AA.

La síntesis en reactor por lotes se probó para un contenido de AA del 20 % p. Sin embargo, debido al proceso de síntesis (todos los reactivos son puestos en el reactor) y a la cantidad de ácido acrílico empleado en esta la formulación, el látex se volvió inestable y coaguló dentro del reactor.

Se determinaron mediante dispersión cuasi-elástica de luz los diámetros finales promedio de partícula para cada uno de los látex sintetizados en el reactor por lotes, de igual manera que los presentados en la Tabla 2.4. Los resultados se resumen en la Figura 3.6. Se observa que a medida que se incrementa la concentración de agente funcionalizante (AA), el diámetro de partícula también aumenta. Esto puede deberse a que el AA presenta grupos carboxílicos en su estructura y permiten la interacción con el medio de dispersión. Por lo tanto, a medida que se aumenta la cantidad de grupos hidrofílicos en la partícula, se presenta un fenómeno de hinchamiento debido a la entrada de moléculas de agua

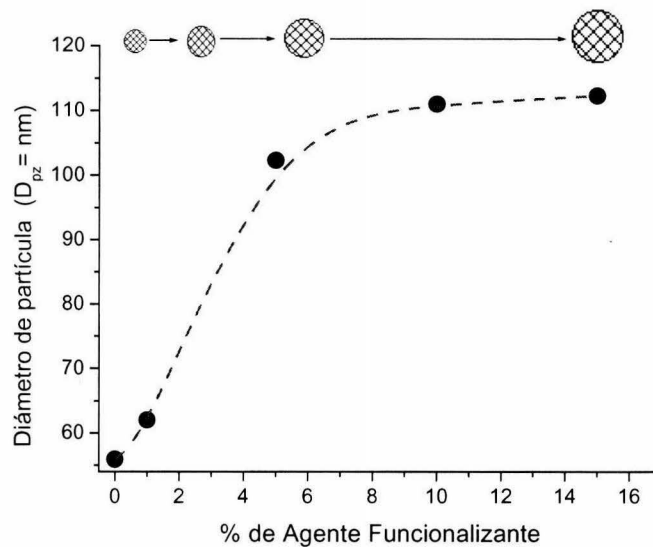


Figura 3.6. Diámetros promedio de partícula para el P(ABu-MMA) funcionalizado con AA.

3.1.2. Proceso semicontinuo

Se calcularon las velocidades de adición para poder obtener las condiciones de insuficiencia de monómero, usando la siguiente definición:

$$-r_p = C_{M_0} \frac{dX}{dt} \tag{3.1}$$

donde r_p es la velocidad de propagación, C_{M_0} es la concentración inicial de monómero y la razón $\frac{dX}{dt}$ es la pendiente de la curva de la gráfica de conversión contra tiempo en la etapa de propagación.

Por ejemplo, de la Figura 3.5 la etapa de propagación para el P(ABu-MMA) se alcanza cuando la conversión es 98% en un tiempo de 30 min. Por lo tanto la velocidad de polimerización es:

$$-r_p = \frac{60 \text{ g}_M}{600 \text{ g}_{\text{rxn}}} \left(\frac{0.98}{30 \text{ min}} \right)$$

$$-r_p = 3.3 \times 10^{-3} \frac{\text{g}_M}{\text{g}_{\text{rxn}} \text{ min}}$$

De la ecuación (1.10)

$$F_{M,e} = -r_p V$$

Sabiendo que

$$F_{M,e} = q C_m \tag{3.2}$$

donde q es el velocidad de adición en $\text{g}_{\text{pre-emulsión}} / \text{min}$ y C_m es la concentración inicial de monómero/ g de pre-emulsión.

Sustituyendo la ecuación (3.1) en la (3.2):

$$q = \frac{-r_p V}{C_m} \tag{3.3}$$

$$q = \frac{- \left(-3.3 \times 10^{-3} \frac{\text{g}_M}{\text{g}_{\text{rxn}} \text{ min}} \right) (600 \text{ g}_{\text{rxn}})}{\frac{60 \text{ g}_M}{540 \text{ g}_{\text{pre-emulsión}}}}$$

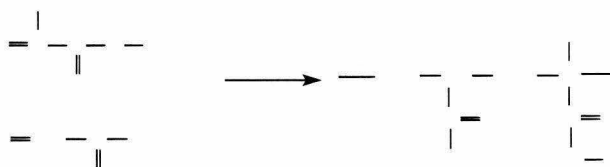
Por lo tanto, la velocidad de adición para obtener las condiciones de insuficiencia de monómero es:

$$q = 17.82 \frac{g_{\text{pre-emulsión}}}{\text{min}}$$

Mediante este tipo de proceso, se sintetizaron los componentes carboxilados del núcleo por separado para determinar su comportamiento con la funcionalización.

a) Polimetacrilato de metilo funcionalizado con AA

El tamaño de partícula depende tanto de la concentración de monómero como de la tensoactivo en el reactor. Sin embargo es más sensible a la cantidad de éste último. Por esta razón, se sintetizaron una serie de látex homogéneos de PMMA, variando la cantidad de monómero en el reactor. El esquema de reacción es el siguiente:



Los valores de diámetro final de la partículas poliméricas fueron obtenidos mediante datos de dispersión cuasi-elástica de luz. En todos los látex sintetizados el índice de polidispersidad fue inferior a 1.1.

La Figura 3.7 presenta los resultados de diámetro promedio en función de la cantidad de monómero en el reactor. Se observa que al incrementar la cantidad de monómero en el reactor para generar la semilla, disminuye el tamaño promedio de partícula; esto se debe a que la cantidad del monómero en el reactor determina el número de partículas que intervienen en la reacción, es decir, entre menos

monómero se agregue, se formará un menor número de partículas precursoras y, en consecuencia, las partículas finales serán grandes. Por otra parte, al agregar mayor cantidad de monómero, el número de partículas precursoras aumenta, lográndose un menor crecimiento en el diámetro final.

Se observa también que la ausencia de monómero en el reactor se traduce en diámetros promedio de partícula más pequeños ($D_{pz} = 177\text{nm}$). En este caso, el número de partículas está determinado por la cantidad de tensoactivo que acompaña las primeras gotas de pre-emulsión que entran al sistema reaccionante. Esto origina un enorme número de partículas precursoras, las cuales tienen un crecimiento reducido y conducen a un diámetro promedio muy pequeño.

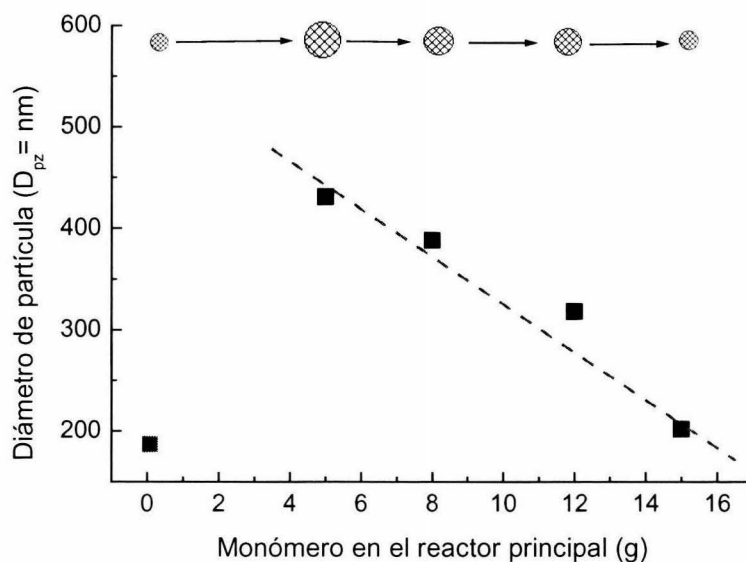


Figura 3.7. Tamaño de partículas de PMMA en función de la cantidad de monómero en el reactor.

Usando los resultados anteriores, se sintetizaron tres diferentes sistemas de PMMA funcionalizado con AA con la formulación general presentada en la Tabla 2.3. Se mantuvo constante la composición en el reactor (0, 5 y 15 g de monómero); es

decir, el número de partículas dentro del reactor. Sin embargo, se varió la concentración de AA (1, 3 y 5 % p) en la pre-emulsión.

Los látex funcionalizados se caracterizaron mediante. La tasa de sólidos obtenida estuvo cercana al 40 % p. El tiempo de reacción fue de 150 min. Las síntesis se realizaron a 70 °C. Los resultados de los tres sistemas se presentan en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3. El error experimental más alto fue del 5 %.

Tabla 3.1. Contenido de sólidos en el látex de las partículas de PMMA funcionalizadas con AA, sin monómero en el reactor.

Contenido de AA (% p.)	Contenido de sólidos (% p.)
0	40.5
1	40.3
3	39.1
5	41.5

Tabla 3.2. Contenido de sólidos en el látex de las partículas de PMMA funcionalizadas con 5 g de monómero en el reactor.

Contenido de AA (% p.)	Contenido de sólidos (% p.)
0	40.2
1	39.8
3	38.2
5	41.1

Tabla 3.3. Contenido de sólidos en el látex de las partículas de PMMA funcionalizadas con 15 g monómero en el reactor.

Contenido de AA (% p.)	Contenido de sólidos (% p.)
0	40.4
1	40.7
3	39.5
5	41.5

Las Figuras 3.8, 3.9 y 3.10 muestran los resultados de los tres sistemas de látex sintetizados al variar la concentración de AA en la pre-emulsión.

En los tres casos, se esperaría que el diámetro final de partícula debería ser el mismo para cada uno de los sistemas de látex sintetizados con el mismo número de partículas. Sin embargo, se observa un incremento en el diámetro, en función de los grupos carboxílicos colocados. Es decir, al incluir dentro de las cadenas poliméricas que forman las partículas los grupos ácido, altamente polares del ácido acrílico, se incrementa la hidrofiliidad de las macromoléculas, originándose una entrada de moléculas de agua en la partícula; ésto ocasiona una expansión en el material (hinchamiento). La expansión debida al hinchamiento se determinó con un incremento en el tamaño de la partícula.

Los resultados muestran que en todas las dispersiones de partículas funcionalizadas con un 1% p de AA existe un crecimiento (respecto a la partícula sin funcionalizar), esto significa que los grupos carboxílicos tienden a colocarse en la superficie de la partícula para interactuar con el medio de dispersión. Cuando la concentración de AA aumenta a 3 % p, se observa que el diámetro de partícula disminuye o se mantiene en el mismo valor. Lo anterior puede ser explicado en términos de saturación de la superficie de la partícula con grupos carboxílicos, lo

cual origina una fuerte repulsión de cargas y, por lo tanto, una contracción de la partícula.

Se observó además que al prepararse partículas funcionalizadas con 5 % p de AA el diámetro aumentó, debido a que en la partícula se produce un reacomodo de cargas, lo que posibilita que algunos grupos funcionales se desplacen al interior de la partícula, permitiendo simultáneamente la entrada de moléculas de agua y, en consecuencia, se produce una expansión del polímero disperso. Este comportamiento es más notorio en el caso de diámetros pequeños.

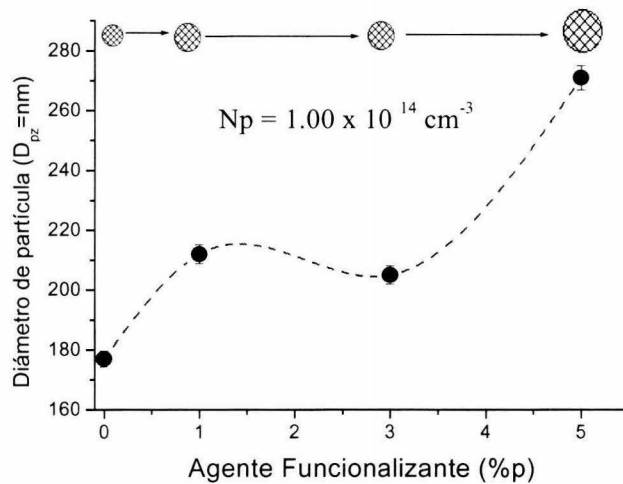


Figura 3.8. Diámetros promedio de partículas de PMMA funcionalizadas en función de la concentración de AA (sintetizadas sin monómero en el pie de cuba).

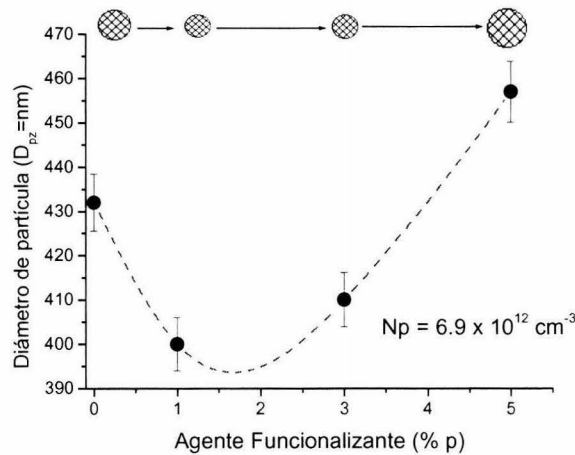


Figura 3.9. Diámetros promedio de partículas de PMMA funcionalizadas en función de la concentración de AA (sintetizadas con 5 g de monómero en el pie de cuba).

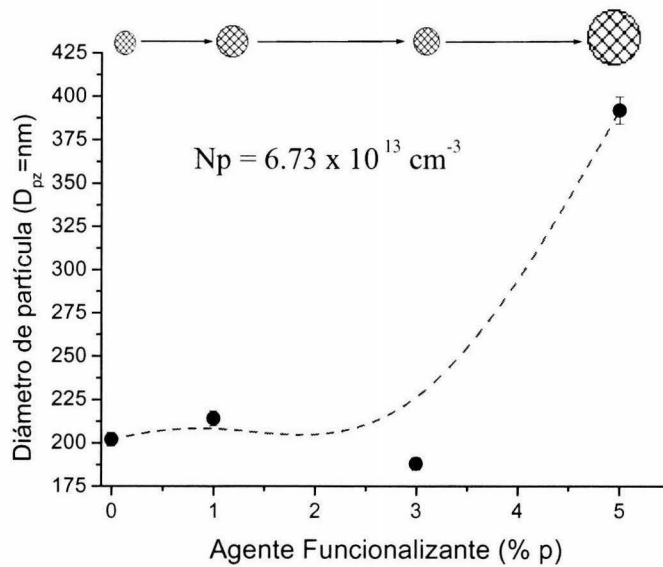


Figura 3.10. Diámetros promedio de partículas de PMMA funcionalizadas en función de la concentración de AA (sintetizadas a partir de 15 g de monómero en el pie de cuba).

Se calculó la temperatura de transición vítrea del polímero mediante la ecuación de Fox (ecuación 2.10). Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros son⁸⁰: para el PMMA de 106 °C (T_{gPMMA}) y para el PAA de 105 °C (T_{gPAA}); las fracciones peso de los monómeros que constituyen el copolímero son: $w_{MMA} = 0.97$ y $w_{AA} = 0.03$, obteniéndose un valor de 105.9 °C.

En la Figura 3.11 se muestra un termograma obtenido a partir de una muestra de partículas sintetizadas sin monómero en el reactor y funcionalizadas con 3 % p de AA, donde se observa una temperatura de transición vítrea (T_g) experimental de 106.3 °C. Se observa también que existe solo una T_g , lo cual confirma la existencia de un copolímero.

La caracterización calorimétrica de las muestras restantes fue muy similar, debido al número reducido de grupos funcionales.

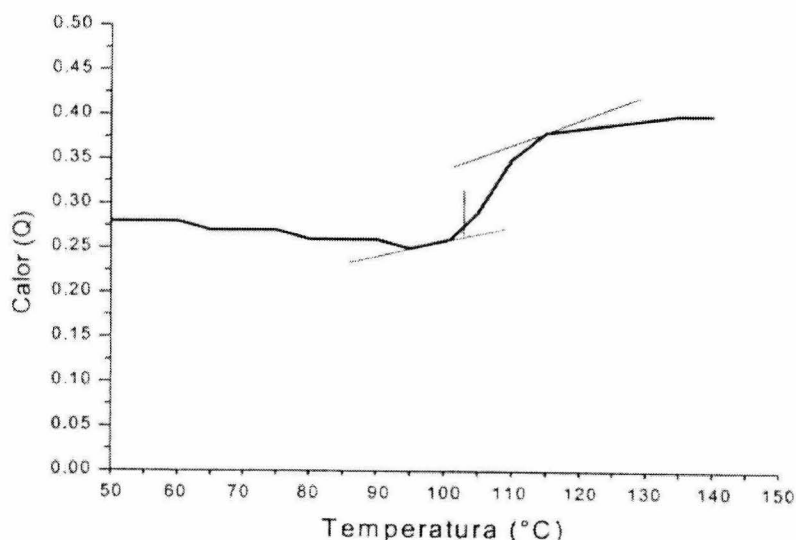


Figura 3.11. Termograma de partículas de PMMA funcionalizadas con 3 % p de AA.

b) Poliacrilato de butilo funcionalizado con AA

Se sintetizaron tres emulsiones de poliacrilato de butilo funcionalizado con 0, 1, 3 y 5 % p de AA en la pre-emulsión. La concentración de monómero en el reactor se mantuvo constante (0, 5 y 15 g de monómero) así como la del iniciador y tensoactivo; es decir, se fijó el número de partículas en el reactor para la formación de la semilla. La formulación general de estos látex, se presenta en la Tabla 2.4.

El contenido de sólidos fue determinado mediante técnicas gravimétricas. El tiempo de reacción fue de 150 min. Las síntesis fueron hechas a 70 °C. Los resultados que se presentan en las Tabla 3.3, 3.4 y 3.5, muestran un porcentaje de sólidos para los látex de aproximadamente 40 % p. El esquema de reacción es mostrado a continuación:

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

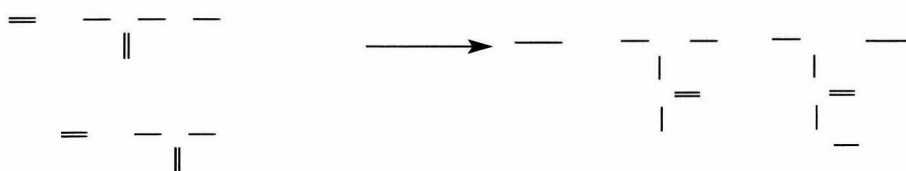


Tabla 3.4. Contenido de sólidos en el látex de las partículas de PABu funcionalizadas con AA, sin monómero en el reactor.

Contenido de AA (% p.)	Contenido de sólidos (% p.)
0	39.5
1	40.1
3	38.1
5	41.5

Tabla 3.5. Contenido de sólidos en el látex de las partículas de PABu funcionalizadas con AA, con 5 g de monómero en el reactor.

Contenido de AA (% p.)	Contenido de sólidos (% p.)
0	40.4
1	39.7
3	39.5
5	40.3

Tabla 3.6. Contenido de sólidos en el látex de las partículas de PABu funcionalizadas con AA, con 15 g de monómero en el reactor.

Contenido de AA (% p.)	Contenido de sólidos (% p.)
0	40.5
1	40.3
3	39.1
5	41.5

Al igual que para el PMMA funcionalizado, la expansión de la partícula fue obtenida a partir de valores del diámetro promedio final de partícula, medido por dispersión cuasi-elástica de luz. Así mismo, el índice de polidispersidad fue menor a 1.1., lo que significa que las dispersiones poliméricas sintetizadas pueden considerarse monodispersas.

Las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14 muestran los resultados de tres látex de poliacrilato de butilo funcionalizado, sintetizados al variar la concentración de AA en la pre-emulsión.

En todos los sistemas sintetizados, las partículas de poliacrilato de butilo tienen un comportamiento similar al de las anteriores (partículas de PMMA funcionalizado), es decir, a medida que se aumenta la concentración de grupos carboxílicos en la cadena polimérica, el diámetro de partículas también aumenta, debido a la interacción que presentan los grupos hidrofílicos con el medio de dispersión (en este caso agua).

Se puede observar también que las mayores expansiones vuelven a ser más sensibles a diámetros pequeños. Esto puede ser explicado considerando que a un menor diámetro, los grupos hidrofílicos ocupan mayores espacios en la partícula

que en el caso de las partículas con mayor tamaño (lo cual implica que las partículas pequeñas tienen mayor interacción con el medio hidrofílico)⁵⁴.

A determinadas concentraciones de agente funcionalizante, el diámetro de partícula disminuye o se mantiene constante y luego vuelve a aumentar. Lo anterior es debido a que los grupos hidrofílicos tienden a colocarse en la superficie de la partícula. Cuando la superficie se satura de grupos carboxílicos, las cargas se repelen y el diámetro de la partícula disminuye⁵⁴. A medida que se aumenta la concentración de AA, las cargas se reacomodan de tal manera que no solo se sitúan en la superficie, sino también en el interior del material, ocasionando la entrada de moléculas de agua, lo que resulta en la expansión total de la partícula.

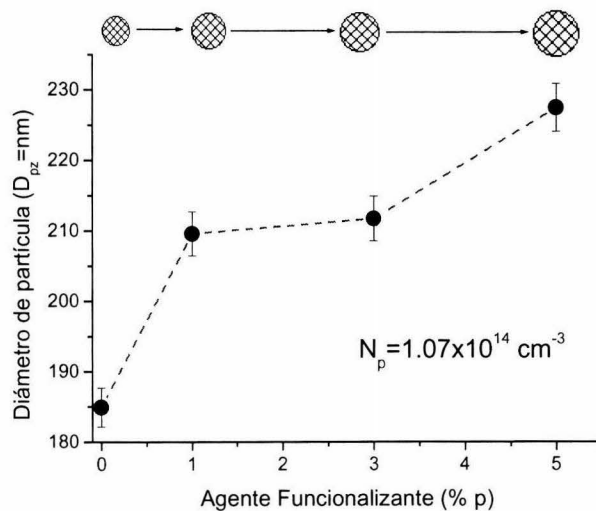


Figura 3.12. Diámetros promedio de partícula de PABu funcionalizada, sin monómero en el pie de cuba, en función de la concentración de AA.

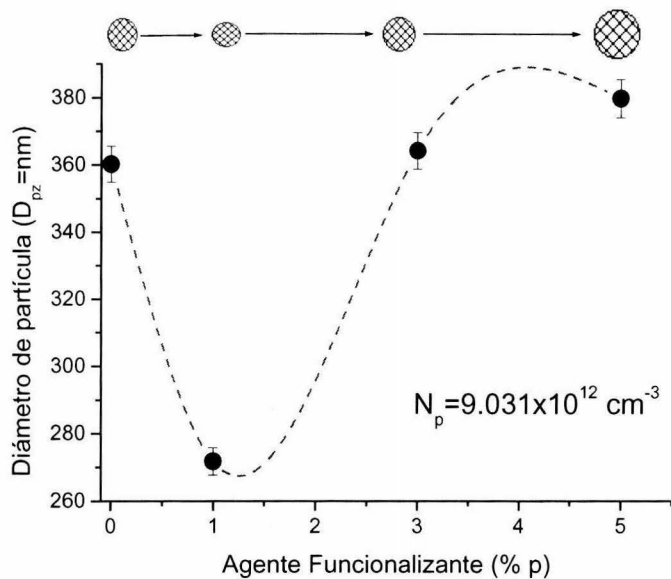


Figura 3.13. Diámetros promedio de partícula de PABu funcionalizada, con 5 g monómero en el pie de cuba, en función de la concentración de AA.

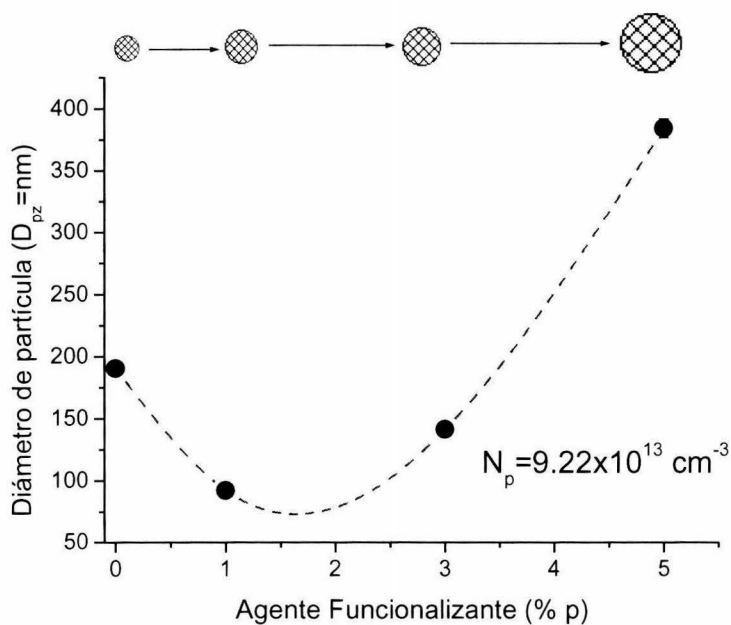


Figura 3.14. Diámetros promedio de partícula de PABu funcionalizada, con 15 g monómero en el pie de cuba, en función de la concentración de AA.

La Figura 3.15, muestra el termograma correspondiente al poliacrilato de butilo funcionalizado con 3 % p. de AA, se obtiene una T_g experimental de $-42.87\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Siendo las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros⁸⁰: $T_{gPABu} = -45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la $T_{gPAA} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ y las fracciones de los monómeros para el copolímero: $w_{PABu} = 0.97$ y $w_{AA} = 0.03$, se calculó la T_g teórica de las muestras del copolímero P(ABu-co-AA), mediante la ecuación de Fox (ecuación 2.10), obteniéndose un valor de $-42.25\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que concuerda con el resultado experimental.

El análisis calorimétrico de las muestras para el copolímero de P(ABU-co-AA) restantes fueron cercanas, debido que la concentración de AA es baja. Se observa también que existe una sola T_g que confirma la existencia de un copolímero.

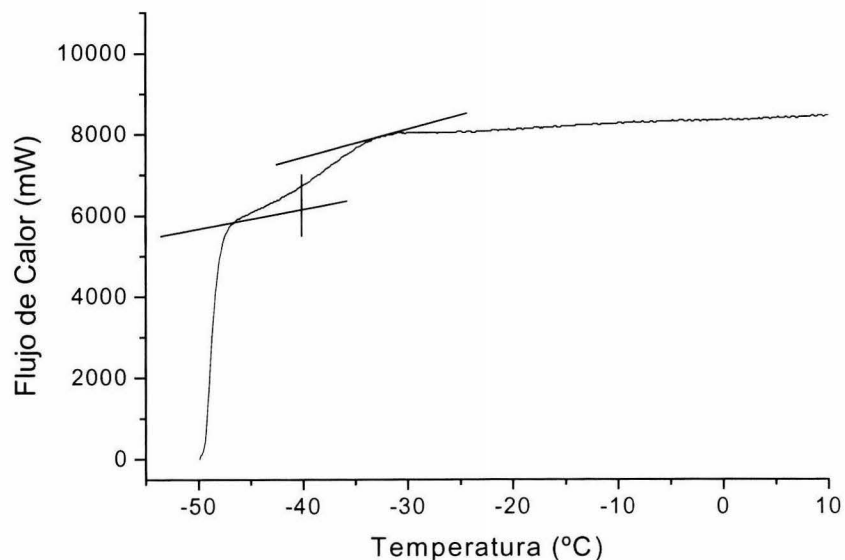


Figura 3.15. Termograma de partículas de PABu funcionalizadas con 3 % p. de AA.

c) Poli(acrilato de butilo-metacrilato de metilo) funcionalizado con ácido acrílico

Una vez estudiada por separado la expansión de los polímeros funcionalizados sintetizados a partir de los monómeros que componen el núcleo, se procedió a estudiar el hinchamiento del copolímero P(MMA-co-ABu) funcionalizado con AA.

Se preparó una serie de copolímeros con diferentes concentraciones de AA (0, 1, 3, 5, 10, 15 y 20 % p). Los látex sintetizados se prepararon primero a altos contenidos de sólidos (40 % p), aunque posteriormente se observó que el material era inestable debido a la cantidad de grupos carboxílicos presentes en el material. Por esta razón, se decidió sintetizar los polímeros con un contenido de sólidos del 10 % p, de esta manera los látex resultaron estables.

Para las diferentes síntesis, la concentración de monómeros, iniciador y tensoactivos en el reactor se mantuvo constante, es decir, se buscó mantener fijo el número de partículas en el sistema de reacción; solo se varió la concentración de agente de funcionalización (AA). La formulación general se presenta en la Tabla 2.5. Cabe resaltar que para la síntesis realizada en reactor semicontinuo se lograron alcanzar concentraciones de 20 % p de agente funcionalizante.

Los látex obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas gravimétricas. La Tabla 3.6, muestra la tasa de sólidos final de los materiales sintetizados. Como se puede observar, se obtuvieron contenidos de sólidos cercanos a 10 % p.

Tabla 3.6. Contenido de sólidos en el látex de las partículas de P(ABu-MMA) funcionalizadas con AA.

Contenido de AA (% p.)	Contenido de sólidos (% p.)
0	9.1
1	8.9
3	8.4
5	8.7
10	8.9
15	8.3
20	8.9

El efecto del aumento de la concentración de grupos funcionales sobre la expansión de la partícula fue obtenido calculando el diámetro promedio final de la partícula a partir de medidas de dispersión cuasi-elástica de luz.

Debido a que en los casos anteriores se observó que la expansión fue más sensible a los diámetros pequeños, se sintetizaron partículas de dimensiones reducidas. La Figura 3.16, muestra un resumen del tamaño promedio de las partículas preparadas en función de la cantidad de agente funcionalizante en la cadena polimérica. Se observa también que a medida que aumenta la concentración de AA, la partícula presenta una mayor expansión. En el caso de los copolímeros con 3% p. de grupos funcionales, se percibe una disminución de tamaño con respecto a la partícula con 1 % p. de grupos carboxílicos. Esto se explica por la saturación de cargas en la superficie. Sin embargo, a 5 % p de AA, la partícula sufre un reacomodo, lo que ocasiona que la partícula se expanda nuevamente⁵⁴. Los resultados indican también que en el intervalo de 10 a 20 % p de grupos carboxílicos existe un drástico incremento en el diámetro de partícula, debido principalmente a una saturación de cargas en las cadenas poliméricas que forman

la partícula, lo cual permite una mayor entrada de moléculas de agua y, por lo tanto, un aumento en el tamaño de la partícula.

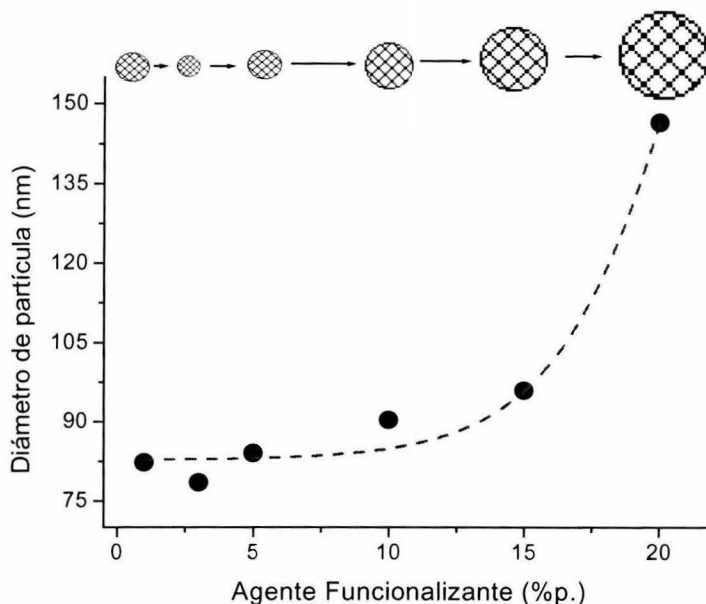


Figura 3.16. Diámetros finales promedio de partícula de P(ABu-co-MMA) funcionalizadas con AA.

La dispersión cuasi-elástica de luz, mostró también que los látex sintetizados fueron monodispersos, pues el índice de polidispersidad para todas las muestras fue menor a 1.1. Esto se confirmó mediante la microscopía electrónica de barrido. La Figura 3.17, muestra una micrografía de partículas de látex funcionalizadas con 20 % p de AA. Como se puede ver, el tamaño de las partículas es prácticamente el mismo (150 nm).

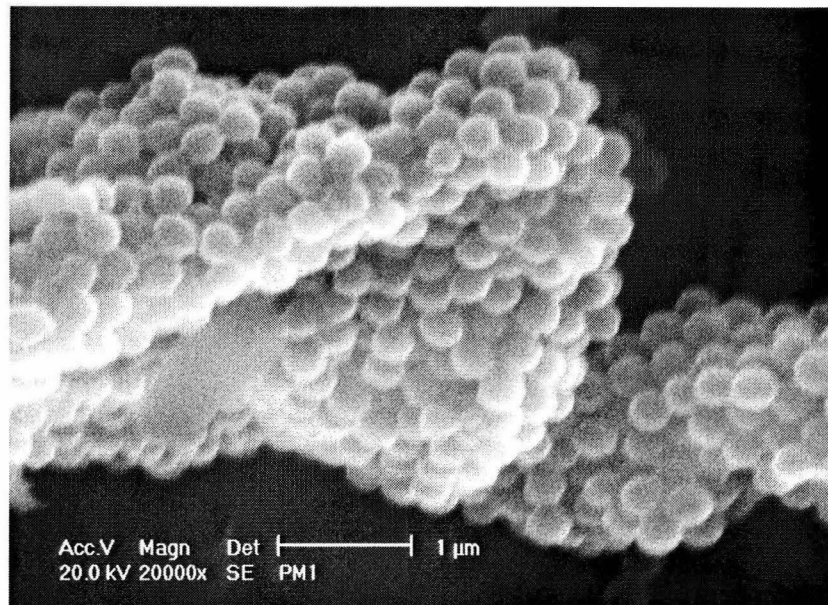


Figura 3.17. Partículas de P(ABu-co-MMA) funcionalizadas con 20 % p de AA.

Los látex sintetizados fueron sometidos a tratamiento alcalino con soluciones de NaOH, KOH y NH_4OH , a una concentración de 0.06M, calculada a partir de la cantidad de grupos carboxílicos en el material. Los electrolitos fueron usados como agentes de hinchamiento, pues son de las bases más comunes y baratas en la industria. Se usó como indicador fenoftaleina. El tratamiento se realizó a temperatura ambiente y a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea del polímero (85 °C), para asegurar que el polímero sufriera una expansión. El hinchamiento fue determinado calculando el diámetro promedio en Z, mediante datos de dispersión cuasi-elástica de luz (ecuaciones 2.6, 2,7 y 2.8).

La Figura 3.18, muestra los resultados de diámetro promedio en Z de las partículas de látex funcionalizadas, tras ser sometidas al tratamiento alcalino a temperatura ambiente. Con los tres agentes de hinchamiento la partícula sufre una expansión considerable con respecto al material sin tratar. Esto se debe a que los iones que se intercambian por el protón (H^+) tienen una nube electrónica mayor, por lo que ocasionan que la partícula tenga un mayor diámetro. El material tratado alcanzó la

máxima expansión ($D_{pz} = 260 \text{ nm}$), cuando las partículas poliméricas con 20 % p de AA fueron puestas en contacto con una solución de NH_4OH , alcanzándose un tamaño de aproximadamente 2 veces el diámetro original. El orden de hinchamiento a esta temperatura fue $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$.

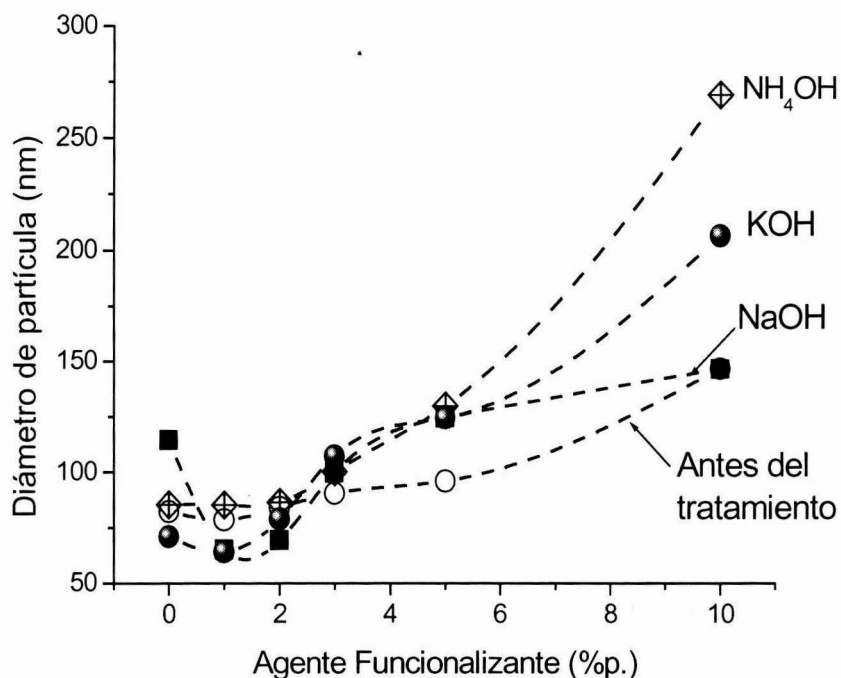


Figura 3.18. Diámetros promedio de partícula de $\text{P}(\text{ABu-co-MMA})$ funcionalizadas como una función del contenido de AA en la partícula, antes y después del tratamiento alcalino a temperatura ambiente.

Sin embargo, cuando se determinó el índice de polidispersidad, resultó ser superior a 1.3, lo que se puede explicar por el hinchamiento sufrido por la partícula, lo que se traduce en un aumento en el tamaño de la partícula que impide al tensoactivo estabilizar el material, además de las interacciones entre partículas debidas al crecimiento. Esto se confirmó mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 3.19), en ella se presenta una micrografía de partículas de $\text{P}(\text{ABu-co-MMA})$ funcionalizadas con 20 % p de AA y tratadas con una solución de NH_4OH a temperatura ambiente.

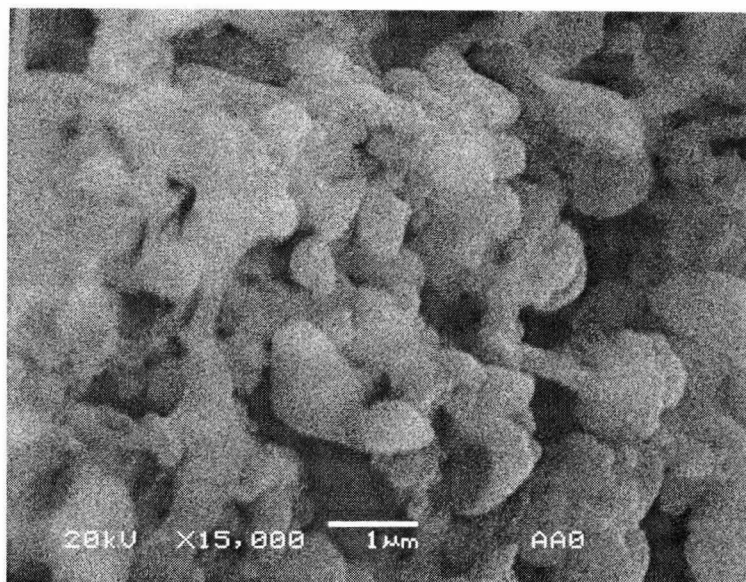


Figura 3.19. Micrografía electrónica de barrido de partículas de P(ABu-MMA) funcionalizadas con 20 % p de AA, después del tratamiento alcalino con NH₄OH.

El diámetro promedio de partícula determinado por dispersión cuasi-elástica de luz de los látex funcionalizados cuando el tratamiento alcalino se llevó a una temperatura de 85 °C se muestra en la Figura 3.20. Se observó una mayor expansión con respecto al material original y a la sufrida a temperatura ambiente. Esto se explica en función de la expansión térmica que sufre el material debida al aumento de temperatura. Aquí, el mayor hinchamiento se alcanzó cuando las partículas de látex se sometieron al tratamiento alcalino con la solución de KOH; el diámetro se incrementó aproximadamente 3.5 veces del diámetro original ($D_{pz} = 490$ nm): En contraste, el menor hinchamiento se produjo cuando el látex fue tratado con NaOH a la misma temperatura que el caso anterior. El orden del hinchamiento a esta temperatura fue $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+$. La expansión térmica produce la separación de las cadenas, permitiendo la entrada de los iones K^+ . Esto implica que el hinchamiento de la partícula polimérica depende de la temperatura de hinchamiento y de la naturaleza del ión, pues en el caso del ión NH_4^+ , puede descomponerse a estas temperatura formando amonio (NH_3), por lo que la concentración disminuye drásticamente.

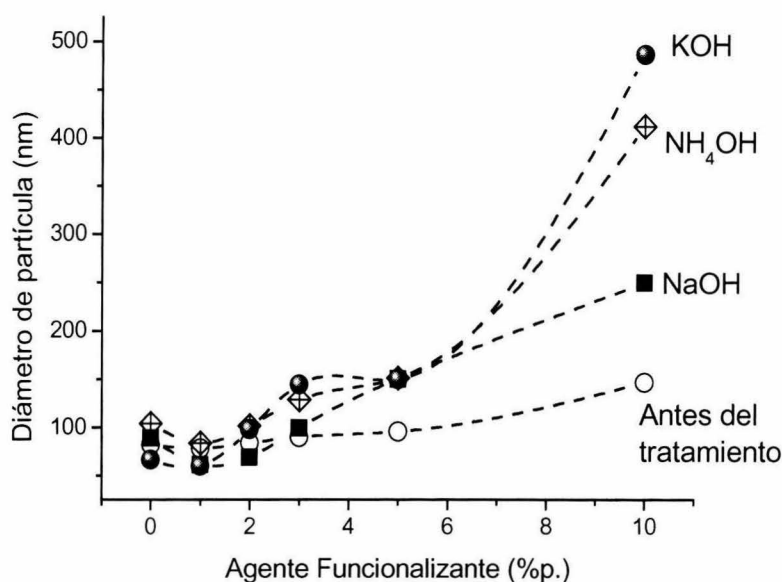


Figura 3.20. Diámetros promedio de partícula de P(ABu-co-MMA) funcionalizadas como una función del contenido de AA en la partícula, antes y después del tratamiento alcalino a temperatura de 85 °C.

Se determinó el índice de polidispersidad, encontrándose que los índices de polidispersidad superaban valores de 1.3, por lo que se considera que la población de partículas es polidispersa, debido tanto al crecimiento que sufre el material como a la interacción que tienen las partículas entre sí durante el hinchamiento. Esto se confirmó cuando se caracterizó el material mediante microscopía electrónica de barrido. La Figura 3.21 muestra una micrografía del P(ABu-co-MMA) funcionalizado con 20 % p de AA después del tratamiento alcalino con la solución de KOH. Como se puede apreciar, existe una deformación de la partícula esférica original, debido a que a medida que entra el contra ión la partícula se expande cada vez más, interaccionado con las demás partículas del sistema y ocasionando que la muestra coagule.

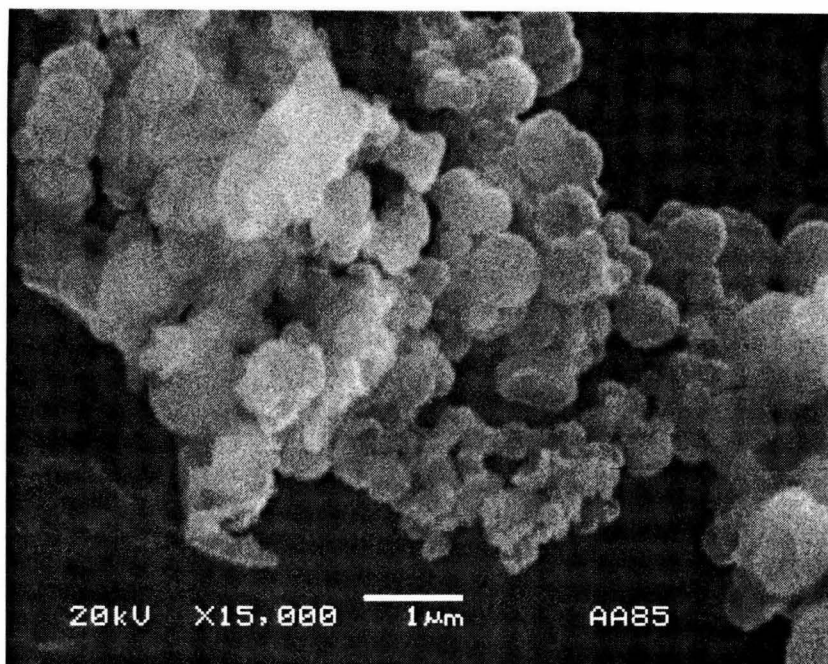


Figura 3.21. Micrografía electrónica de barrido de partículas de P(ABu-MMA) funcionalizadas con 20 % p. de AA, después del tratamiento alcalino con KOH.

Se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) teóricas de los látex sintetizados con diferentes cantidades de AA mediante la ecuación de Fox (ecuación 2.10). Para esto se tomaron en cuenta las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros⁸⁰; $T_{gPABu} = -45$ °C, $T_{gPMMA} = 106$ °C y la $T_{gPAA} = 105$ °C y que las fracciones de los monómeros que forman el copolímero con 20 % p de AA son: $w_{ABu} = 0.1$, $w_{MMA} = 0.7$ y $w_{AA} = 0.2$, obteniéndose un valor de 82.28 °C. La Tabla 3.7 muestra los resultados de las T_g para toda la serie de copolímeros de P(ABu-co-MMA) funcionalizado con AA. Como se observa, las temperaturas varían muy poco debido a que el PMMA y el PAA tienen T_g cercanas.

Tabla 3.7. Temperaturas de transición vítrea teóricas del copolímero P(ABu-co-MMA) funcionalizado con AA.

Copolímero	Tg (°C)
P(ABu-co-MMA)	82.46
P(ABu-co-MMA) con 1 % de AA	82.45
P(ABu-co-MMA) con 3 % de AA	82.43
P(ABu-co-MMA) con 5 % de AA	82,41
P(ABu-co-MMA) con 10 % de AA	82.37
P(ABu-co-MMA) con 15 % de AA	82.32
P(ABu-co-MMA) con 20 % de AA	82.28

La Figura 3.22 muestra el termograma del copolímero de P(ABu-co-MMA) funcionalizado con AA. El análisis calorimétrico muestra que la T_g experimental para éste copolímero fue de 94.6 °C. Se observa también que existe una sola T_g lo que significa que existe un copolímero.

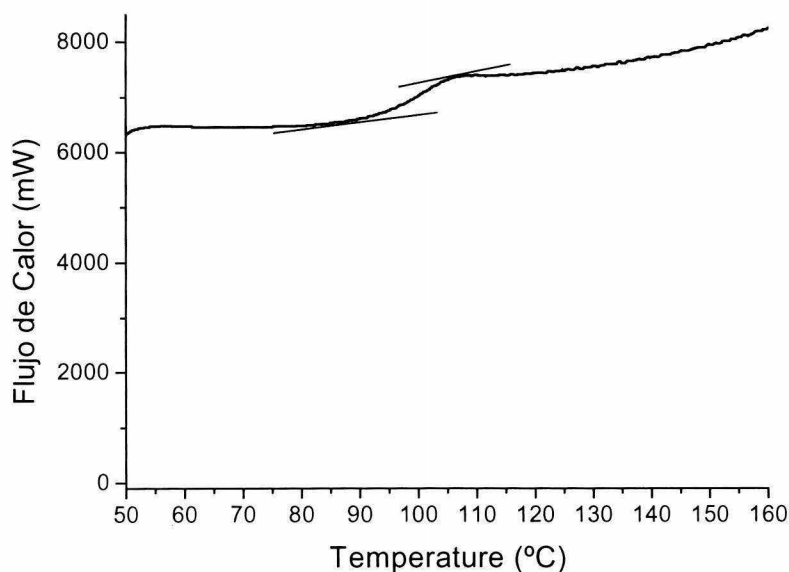


Figura 3.22. Termograma del P(ABu-co-MMA) funcionalizado con 20 % p de AA.

3.1.3. Magnitudes Termodinámicas Parciales

Mediante medidas de densimetría de oscilación mecánica y velocidad de ultrasonido, se determinaron las magnitudes termodinámicas parciales de partículas de látex de P(ABu-co-MMA) funcionalizadas con 0, 5, 10, 15, 20 % p de AA, las cuales servirán para explicar la expansión que sufre el núcleo y, por lo tanto, la formación de huecos en las partículas. Las muestras de 1 y 3 % p de grupos funcionales se desecharon debido a que los resultados de dispersión de luz, antes y después del tratamiento alcalino no arrojan resultados que influyan de manera determinante en el comportamiento de la serie de látex sintetizados.

a) Volumen específico parcial

El volumen específico parcial del polímero, v_p^0 , se define como el aumento de volumen en la disolución por la adición de soluto. Por otro lado, éste tiene dos contribuciones: la primera, se refiere al volumen intrínseco o volumen libre del polímero (v_M) y la segunda, la correspondiente al volumen de hidratación (Δv_h), esto es, el cambio de soluto provocado por el disolvente^{63,64}.

De acuerdo con estas definiciones, el volumen específico parcial fue calculado con datos de densidad, diluyendo las muestras a contenidos de sólidos de 1, 2, 3, y 4 % p, para tratar de eliminar las interacciones entre partículas. Una vez desgasificadas las muestras, se realizaron mediciones de densidad a 25 °C y posteriormente se efectuó para cada muestra un barrido de temperatura de 30 a 70 °C.

La Figura 3.23, resume los resultados de v_p^0 en función de la cantidad de AA en los látex sintetizados. Como se muestra, a medida que aumenta la concentración de grupos carboxílicos en la cadena polimérica, disminuye v_p^0 , puesto que los

grupos funcionales se introducen cada vez más en el interior de la partícula. Esto provoca también una expansión debida a la entrada cada vez mayor de moléculas de agua, lo que ocasiona que el volumen de hidratación (Δv_h) contribuya de manera negativa a v_p^0 mientras que el valor del volumen libre (v_M) va disminuyendo, pues el polímero ocupa cada vez menos espacio en la partícula, debido al reacomodo de cadenas producido por a la entrada del medio de dispersión.

A medida que aumenta la concentración de AA, v_p^0 cambia de valor, ésto es, a concentraciones bajas de agente funcionalizante, los valores de v_p^0 son muy similares al variar la temperatura, lo cual quiere decir que el volumen libre del polímero prácticamente es el mismo, pues también existen grupos hidrofóbicos que tratan de no tener interacción con el medio de dispersión. Sin embargo, a altas concentraciones de grupos carboxílicos, el volumen cambia al variar la temperatura, esto es, a altas temperaturas el volumen aumenta debido a la expansión térmica propia del material.

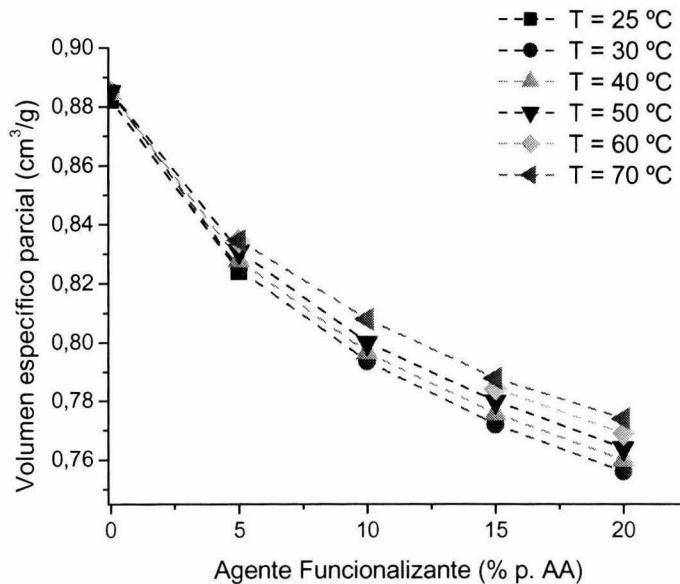


Figura 3.23. Volumen específico parcial de partículas de P(ABu-co-MMA) funcionalizado en función de la concentración de AA.

b) Coeficiente específico parcial de compresibilidad adiabática

El coeficiente específico parcial de compresibilidad adiabática del polímero (β_p^0), se entiende como el cambio de volumen que sufre la partícula debido a la presión ejercida por el medio de dispersión, es decir, que tanto se comprime la partícula. Al igual que el volumen específico parcial (v_p^0), el coeficiente de compresibilidad adiabático del polímero (β_p^0) tiene dos contribuciones; la correspondiente al coeficiente de compresibilidad de cavidad es decir, el empaquetamiento atómico imperfecto (β_{cav}^0), y el coeficiente de compresibilidad debido a la hidratación sufrida por la partícula polimérica ($\Delta\beta_h^0$), el cual toma valores positivos o negativos^{54,65}.

El coeficiente de compresibilidad adiabático fue calculado con datos obtenidos de velocidades de ultrasonido. Los látex de P(ABu-co-MMA) funcionalizados fueron diluidos a tasas de sólidos de 1, 2, 3 y 4 % p. Las muestras fueron desgasificadas y medidas a 25 °C y con un barrido de temperatura de 30 a 70 °C.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.24. Como se observa, a medida que aumenta la concentración de AA en la partícula, el valor del coeficiente de compresibilidad adiabático del polímero (β_p^0) va disminuyendo. Esto se debe a que a medida que la partícula presenta mayor cantidad de grupos carboxílicos en su interior, ésta se vuelve cada vez menos compresible. Por otra parte, al determinar el coeficiente de compresibilidad adiabático con respecto a la temperatura, se observa que al aumentar la temperatura, se necesita mayor presión para comprimir la partícula a medida que aumenta la cantidad de AA en la partícula, esto se debe por un lado a la expansión térmica sufrida por el material y por otra parte, a la expansión que sufre el polímero debida a la entrada de moléculas de agua que tiene la partícula por la interacción de los grupos

carboxílicos con el medio de dispersión. Por lo tanto, se puede considerar que el coeficiente de compresibilidad adiabático debido a la hidratación ($\Delta\beta_p^0$) contribuye de manera negativa a β_p^0 , lo que significa que la partícula se vuelve cada vez más porosa debido a que el sistema se desempaca por la expansión térmica y a la entrada de moléculas de agua a la partícula.

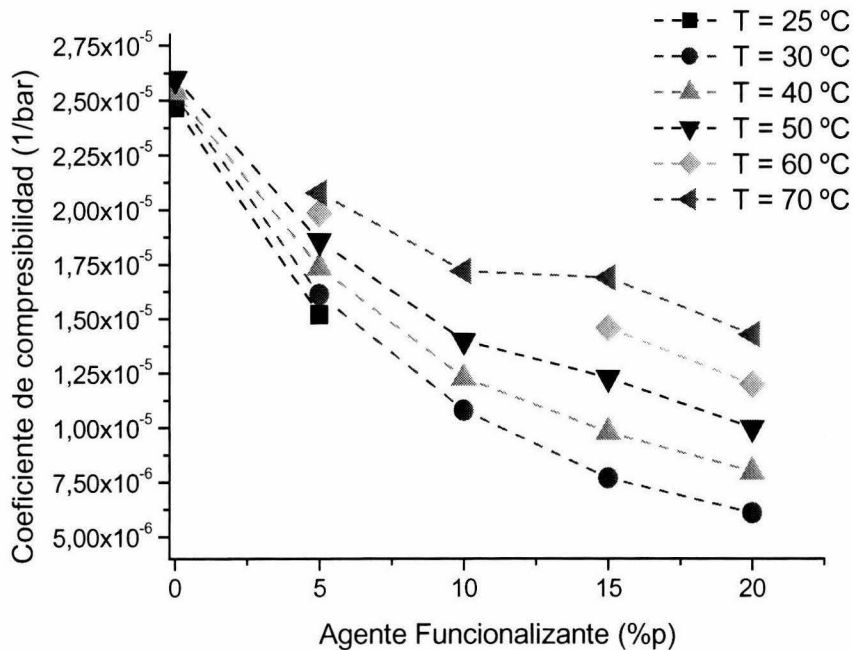


Figura 3.24. Coeficiente específico parcial de compresibilidad adiabática de partículas de P(ABu-co-MMA) funcionalizado, en función de la concentración de AA.

c) Coeficiente de expansibilidad térmica específico parcial

El coeficiente específico parcial de expansión térmica (α_p^0) representa la variación volumétrica que experimenta la partícula polimérica al variar la temperatura, manteniendo la presión constante.

El coeficiente de expansibilidad térmica, presenta también las mismas contribuciones de hidratación y de cavidad que las magnitudes termodinámicas presentadas anteriormente. En efecto, muestra una contribución correspondiente

al coeficiente de expansibilidad térmica de cavidad del soluto (α_{cav}^0) y otra correspondiente al coeficiente de expansibilidad térmica de hidratación ($\Delta\alpha_{\text{h}}^0$)^{66,67}.

Debido a que el coeficiente de expansibilidad térmica varía de forma inversa con la densidad y directamente con la variación de la densidad con respecto de la temperatura, éste se calculó a partir de datos de densidad. Los látex sintetizados fueron diluidos a contenidos de sólidos de 1, 2, 3 y 4 % p. De manera similar, las muestras fueron desgasificadas y medidas a 25 °C, además de realizar un barrido de temperatura de 30 a 70 °C.

Puesto que el valor del coeficiente específico parcial de expansibilidad térmica del polímero resultó ser similar para todas las temperaturas, se optó por calcular el coeficiente de expansibilidad térmica específico parcial promedio ($\bar{\alpha}_{\text{p}}^0$). La Figura 3.25, muestra los resultados obtenidos. Como se puede apreciar, a medida que aumenta la concentración de AA en la partícula, el coeficiente de expansibilidad térmica ($\bar{\alpha}_{\text{p}}^0$) también aumenta, alcanzando el máximo valor a contenidos de grupos funcionales de 20 % p. Este comportamiento se explica en función de las contribuciones que presenta $\bar{\alpha}_{\text{p}}^0$, pues a medida que aumenta la concentración de grupos carboxílicos, la partícula polimérica se hidrata cada vez más; es por esto que el término de hidratación, $\Delta\bar{\alpha}_{\text{p}}^0$, toma valores cada vez mayores y positivos. Lo mismo sucede con la expansión térmica de cavidad, pues las moléculas de agua que entran ocupan cada vez mayor espacio dentro de la partícula (debido a la interacción con los grupos funcionales).

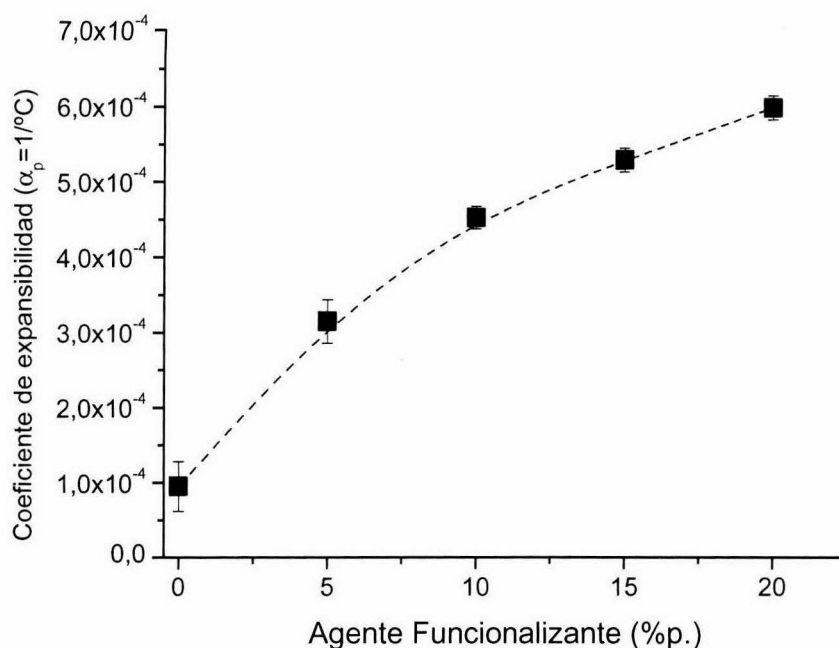


Figura 3.25. *Coefficiente específico parcial de expansión térmica promedio de partículas funcionalizadas de P(ABu-co-MMA), en función de la concentración de AA calculado entre 25 °C y 70 °C.*

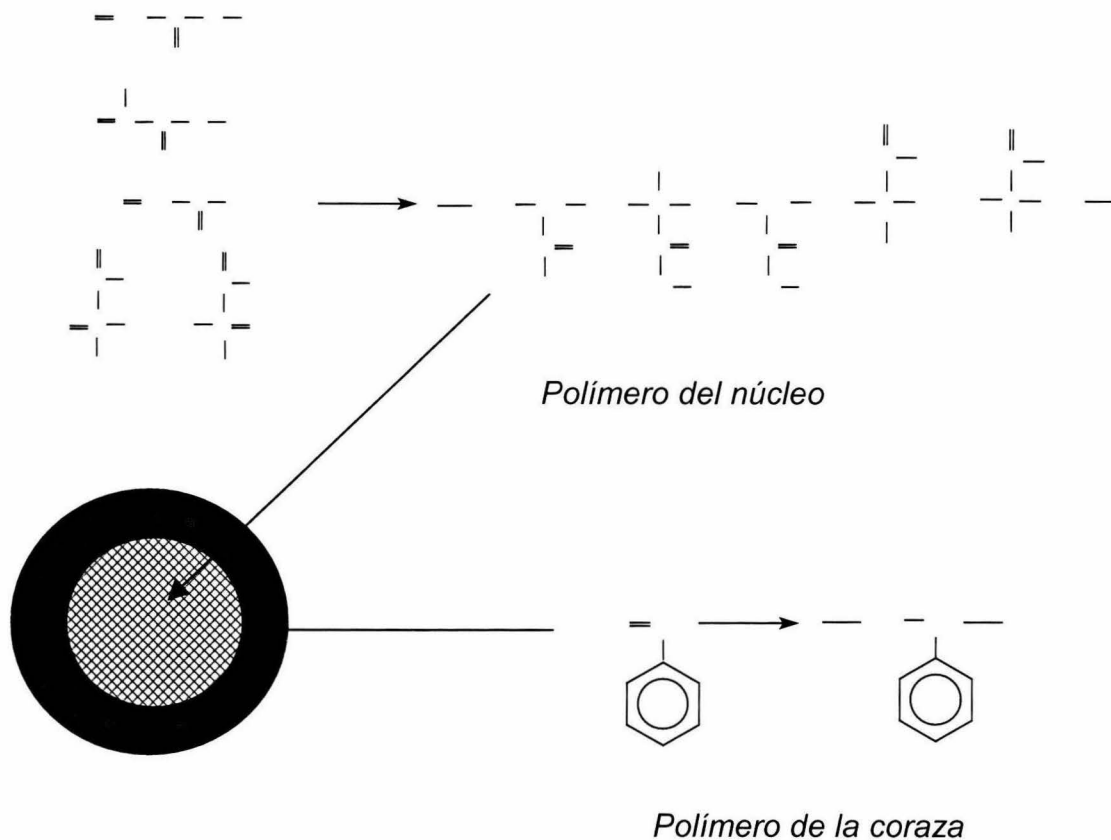
3.2. ESTUDIO DE PARTÍCULAS CON ESTRUCTURA NÚCLEO-CORAZA USADAS COMO INTERMEDIARIAS PARA LAS PARTÍCULAS HUECAS

3.2.1. Proceso Semicontinuo

Usando los resultados obtenidos de la determinación del hinchamiento del núcleo funcionalizado con diferentes cantidades de AA, se procedió a sintetizar una serie de partículas núcleo-coraza, fijándose la cantidad de agente funcionalizante del núcleo en 20 % p de AA, pues fue la concentración que presentó la mayor expansión, el menor volumen específico parcial y coeficiente de compresibilidad.

Se preparó una serie de partículas compuestas (núcleo-coraza) en reactor semicontinuo, utilizando un proceso en dos etapas. La primera, consistió en la síntesis del núcleo de poli(acrilato de butilo-metacrilato de metilo-ácido acrílico)

(P(ABu-MMA-AA)), entrecruzado con diferentes cantidades de dimetacrilato de etilen glicol (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 % p),. En la segunda etapa, se recubrieron los núcleos con poliestireno (PS), pues es un polímero más barato y duro que el PMMA. El esquema de reacción es:



Para la síntesis del núcleo las concentraciones de monómero, iniciador y tensoactivo en el reactor se mantuvieron constantes, es decir, se fijó el número de partículas. Se varió la cantidad de agente de entrecruzamiento (DMAEG) para determinar la concentración que diera al núcleo la máxima expansión, además de ser usado para detener los esfuerzos a los que se somete la partícula durante el proceso de hinchamiento. La formulación general del núcleo se presenta en la Tabla 2.5. En el caso de la síntesis de la coraza la formulación general se muestra en la Tabla 2.6. El contenido total de sólidos de la partícula núcleo-coraza fue aproximadamente 20 % p. La temperatura de reacción fue de 70 °C.

Los látex de partículas núcleo-coraza fueron caracterizados mediante técnicas gravimétricas. La Tabla 3.8 muestra el porcentaje final de sólidos de los materiales sintetizados. Como se puede observar, se obtuvieron contenidos de sólidos cercanos a 20 % p.

Tabla 3.8. Contenido final de sólidos en el látex de las partículas núcleo-coraza entrecruzadas con DMAEG.

Contenido de DGMA (% p)	Contenido de sólidos (% p)
0.1	16.10
0.2	18.27
0.3	15.06
0.4	17.23
0.5	16.10

Como demostró Flory en 1953, el hinchamiento de un polímero reticular, depende del grado de entrecruzamiento del material, pues existe una concentración de agente de entrecruzamiento óptima con la cual se obtiene la máxima expansión de la partícula polimérica⁵⁷. Esto se comprobó cuando, una vez sintetizadas las partículas núcleo-coraza, se les determinó el diámetro promedio a partir de datos de dispersión cuasi-elástica de luz.

La Figura 3.26, muestra los resultados obtenidos de tamaño de partícula en función de la cantidad de agente de entrecruzamiento en el núcleo. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de agente de entrecruzamiento en el núcleo, el diámetro promedio de las partículas núcleo-coraza aumenta hasta alcanzar un máximo con 0.4 % p de agente de entrecruzamiento (DMAEG). Esto puede explicarse considerando que a medida que se va formando la red, ésta va expandiéndose cada vez más de forma tridimensional, hasta llegar a formar una

red completamente entrecruzada y carente de elasticidad, debido a la gran densidad de entrecruzamiento; esto se presenta cuando la concentración de DMAEG alcanza 0.5 % p. Por otra parte, el aumento en el tamaño se debe también a la cantidad de agente de funcionalización que presenta el núcleo y, por lo tanto, a la interacción que tienen estos grupos con el medio de dispersión. Para comprobar la máxima expansión en función de la cantidad de DMAEG, se sintetizaron partículas con 0.35, 0.38, 0.39, 0.42 % p. Los resultados de diámetro promedio, confirmaron el máximo; por esta razón se decidieron eliminar.

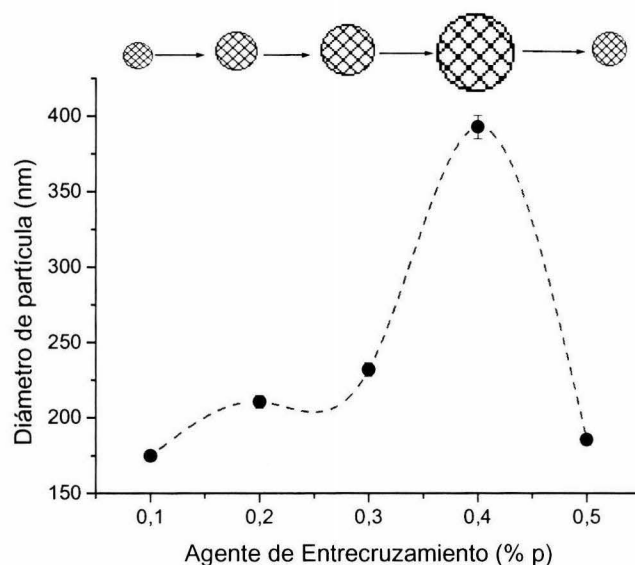


Figura 3.26. Diámetros promedio para partículas núcleo-coraza en función de la concentración de DMAEG del núcleo.

De acuerdo con los resultados anteriores, la expansión o aumento del tamaño de las partículas poliméricas compuestas depende principalmente de las concentraciones de agente de funcionalización, y de entrecruzamiento, así como de la temperatura a la cual es sometido el sistema. Esto se puede observar en la Figura 3.27, donde se presenta una grafica de diámetros promedio de partícula en función de la cantidad de DMAEG calculados a partir de datos de dispersión cuasi-elástica de luz medidos a diferentes temperaturas. Como se muestra, al aumentar

la temperatura, los diámetros de partícula también aumentan. Los tamaños de partícula más pequeños fueron los medidos a 25 °C, mientras que los mayores diámetros fueron determinados a 60 °C.

Al igual que en la Figura anterior (Figura 3.24), el diámetro de partícula alcanza su máximo a cualquier temperatura cuando la concentración de agente de entrecruzamiento es de 0.4 % p. Cuando la concentración de DMAEG es de 0.5 % p., el diámetro disminuye drásticamente a cualquiera de las temperaturas estudiadas, esto se debe a la densidad de entrecruzamiento que presenta el material. A concentraciones de 0.1, 0,2 y 0.3 % p de DMAEG, los tamaños de partícula medidos son prácticamente los mismos desde 30 a 60 °C.

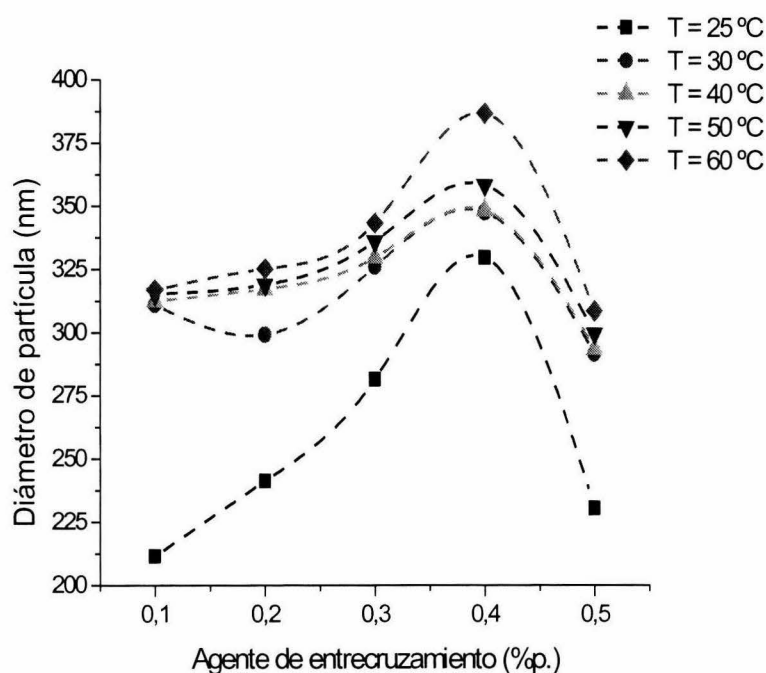


Figura 3.27. Diámetros de promedio de partícula medidos a diferentes temperaturas, en función de la concentración de agente de entrecruzamiento.

Por otra parte, el cálculo del índice de polidispersidad de las muestras reveló que todos los sistemas son monodispersos, pues se obtuvo un valor menor a 1.1. La microscopía electrónica de transmisión confirmó los resultados de la dispersión

cuasi-elástica de luz. La Figura 3.28 muestra una micrografía de las partículas núcleo-coraza sintetizadas, para las cuales el tamaño de partícula es prácticamente el mismo ($\bar{D}_{pz} = 315 \text{ nm}$). Se observa una coraza de PS muy delgada que recubre el núcleo de P(ABu-MMA-AA) entrecruzado con DMAEG.

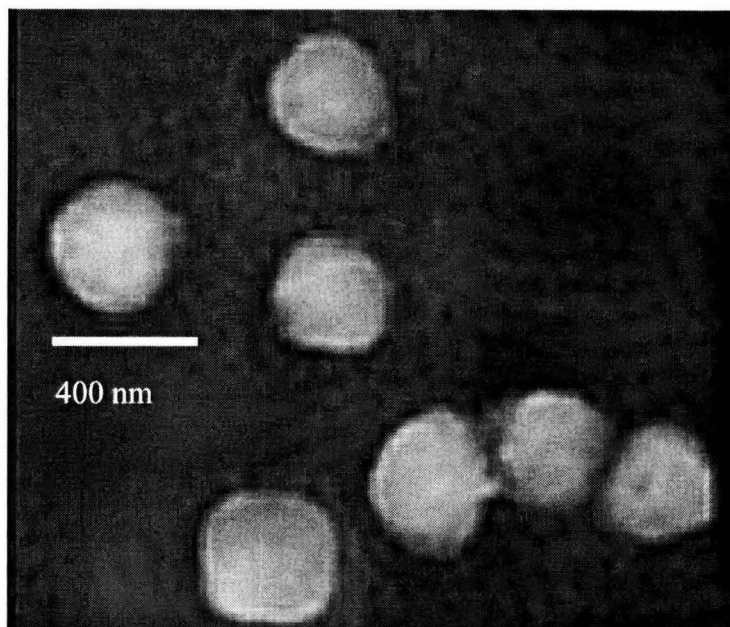


Figura 3.28. Microscopía electrónica de transmisión de las partículas núcleo-coraza.

Al igual que en el estudio del núcleo funcionalizado, las partículas núcleo-coraza, fueron sometidas a un tratamiento alcalino a las mismas concentraciones (0.06 M) con los mismos agentes de hinchamiento (NaOH, KOH y NH_4OH), tanto a temperatura ambiente como a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (expansión térmica del material), midiéndose posteriormente el diámetro promedio de partícula (mediciones efectuadas a temperatura ambiente). Los resultados del material sometido al tratamiento alcalino a temperatura ambiente, se resumen en la Figura 3.29, donde se muestra que los diámetros de partícula no sufren cambio alguno. Recordemos, que el núcleo se encuentra entrecruzado y además recubierto por una coraza dura, lo cual no permite el paso adecuado de los iones de mayor tamaño de manera que se realice un buen intercambio iónico. Se muestra también que cuando los látex son

sometidos al tratamiento alcalino con la solución de NH_4OH , el diámetro promedio de las muestras disminuye, lo cual se observa perfectamente cuando se tiene concentraciones de 0.2 y 0.4 % p de agente de entrecruzamiento. Esto se explica considerando que existe una saturación de cargas en la superficie de las partículas por el no intercambio y, por lo tanto, existe una contracción del diámetro. Por otra parte, el material se expande más cuando el material se somete a tratamiento alcalino con KOH , a 0.2 y 0.4 % p de DMAEG.

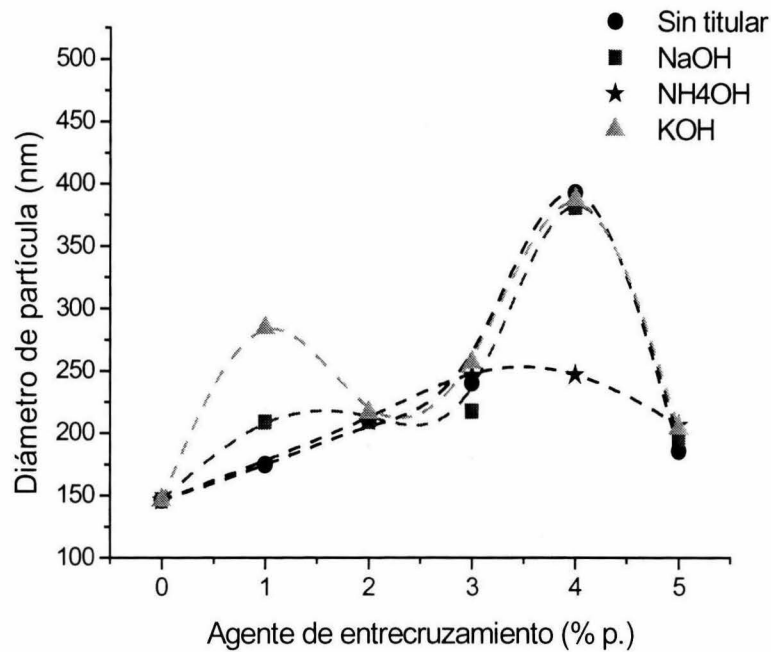


Figura 3.29. Diámetros promedio determinado por DCEL de las partículas núcleo-coraza, sometidas al tratamiento alcalino a temperatura ambiente en función de la cantidad de agente de entrecruzamiento en el núcleo.

Los resultados del cálculo de índice de polidispersidad de los materiales sometidos a tratamiento alcalino muestran que no sufrieron cambios en la monodispersidad, pues tienen valores entre 1.03 y 1.05. Esto se comprobó mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 3.30, se presenta una micrografía de la partícula núcleo-coraza, con 0.4 % p de agente de entrecruzamiento, sometida a tratamiento alcalino con KOH a temperatura

ambiente. Se observa que las partículas efectivamente no sufren cambio en la monodispersidad del sistema y tampoco en la morfología de la partícula, se siguen conservando tanto el núcleo como la delgada coraza.

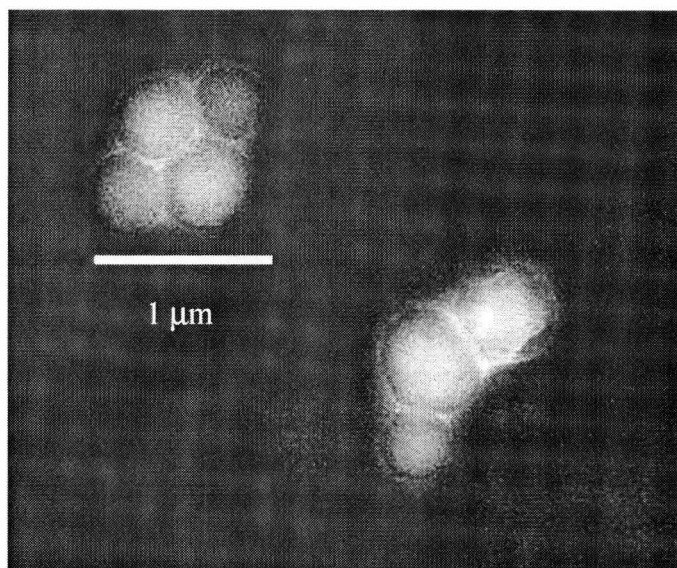


Figura 3.30. Micrografía electrónica de transmisión de las partículas núcleo-coraza entrecruzadas con 0.4 % p de DMAEG, sometidas a tratamiento con KOH a temperatura ambiente.

Posteriormente, los látex obtenidos fueron sometidos a un tratamiento alcalino a temperatura de 85 °C, para que el material sufra una expansión térmica. El seguimiento de la expansión se midió por dispersión cuasi-elástica de luz, calculando otra vez el diámetro promedio en Z de la partícula. Los resultados con los tres agentes de hinchamiento se presentan en la Figura 3.31. Se observa que las partículas se hinchan al aumentar la temperatura de tratamiento. En todos los casos, la partícula sufre una expansión con respecto al tamaño original con los tres agentes alcalinos. Los menores tamaños se presentaron cuando los látex fueron tratados con una solución de NH_4OH pues a esta temperatura la solución se descompone en NH_3 y H_2O , es decir no existe la concentración adecuada para que los látex se hinchen adecuadamente. El mayor diámetro se alcanza cuando la partícula se entrecruza con 0.4 % p de DMAEG cuando el material se trata con

KOH ó NaOH; sin embargo, las mayores expansiones se presentan cuando las concentraciones de DMAEG son de 0.1 y 0.2 % p. Todo esto se explica debido a que el material al estar sometido a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea de la coraza, ésta sufre una expansión térmica al igual que el núcleo entrecruzado, lo cual permite que el intercambio iónico se pueda llevar a cabo de manera eficiente.

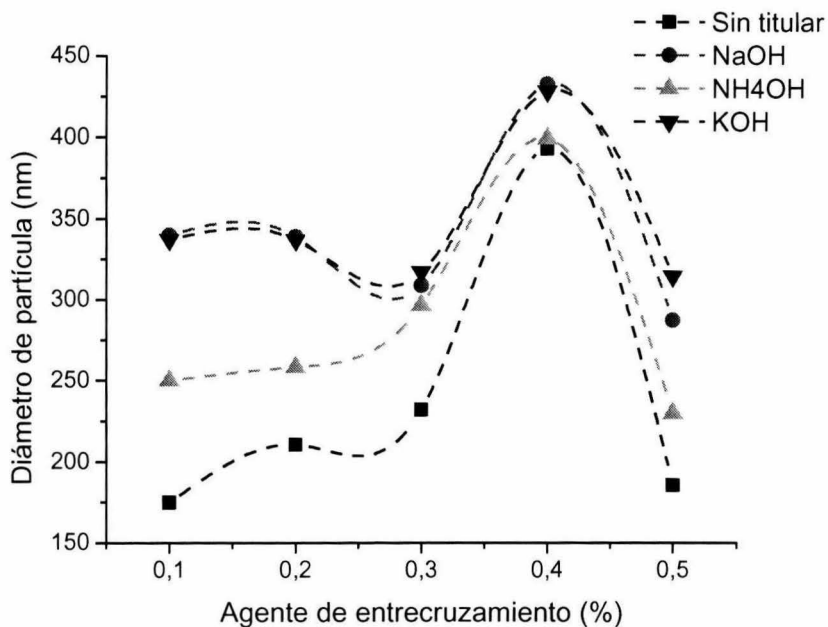


Figura 3.31. *Diámetros promedio de las partículas núcleo-coraza, sometidas al tratamiento alcalino a 85 °C en función de la cantidad de DMAEG en el núcleo.*

Se calcularon nuevamente los índices de polidispersidad de los látex tratados a 85 °C; en el caso de los látex con concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3 % p. se encontró que los valores eran aproximadamente de 1.2 es decir, la polidispersidad de las dispersiones se incrementó. Esto se confirmó con imágenes de microscopía electrónica de transmisión. La Figura 3.32 muestra partículas núcleo-coraza sintetizadas con 0.2 % p de DMAEG sometidas a tratamiento alcalino con NaOH a 85 °C. Se puede observar que el material sufre una deformación perdiendo la morfología núcleo-coraza aunada con la pérdida de la monodispersidad. El comportamiento se puede explicar considerando que el hinchamiento ocasionado

por el intercambio iónico genera esfuerzos en el interior de la partícula que desgarran el núcleo y rompen la coraza.

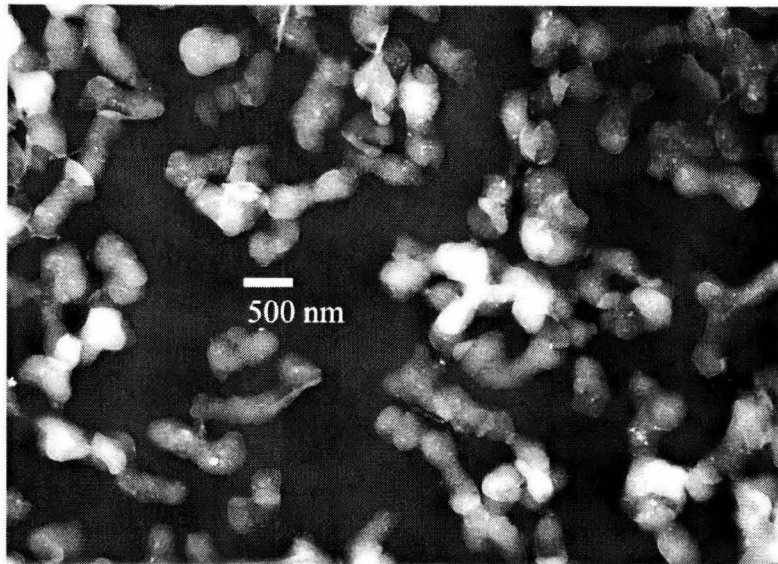


Figura 3.32. Microscopía electrónica de transmisión de partículas núcleo-coraza con 0.2 % p de DMAEG, sometidas a un tratamiento con NaOH a 85 °C.

Por otro lado, el látex con una concentración de 0.4 % p de DMAEG presentó un índice de polidispersidad menor a 1.2. En la Figura 3.33 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de las partículas compuestas sintetizadas con 0.4% p de DMAEG, las cuales fueron tratadas con una solución de NaOH a 85°C, en la cual se muestra un cambio en la morfología, teniendo como resultado partículas multihuecos. Sin embargo, en comparación con las muestras anteriores, estas partículas no sufren una deformación tan grande; ésto se debe a que los látex entrecruzados con 0.4 % p presentan una mayor densidad de entrecruzamiento en el núcleo, lo que permite detener los esfuerzo que se generan dentro de éste, debido al proceso de intercambio iónico que se lleva a cabo.

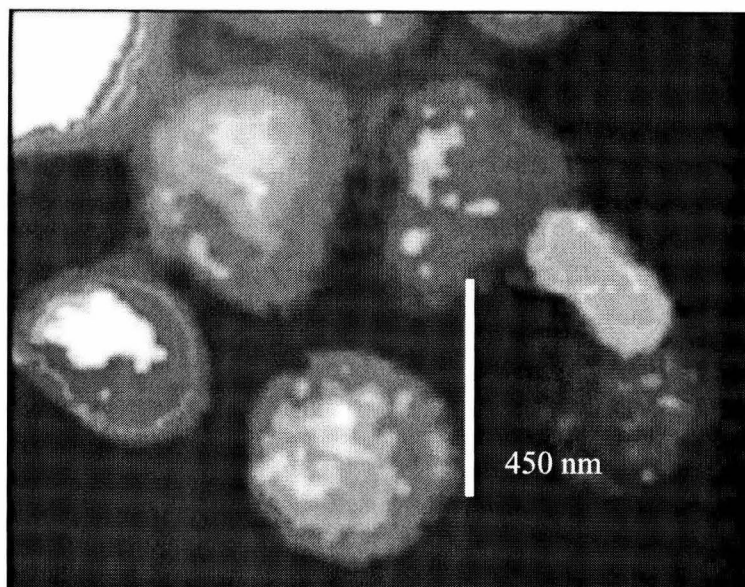


Figura 3.33. Microscopía electrónica de transmisión de partículas núcleo-coraza con 0.4 % p de DMAEG tratadas con NaOH a 85 °C.

Posteriormente, se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) teóricas de las partículas núcleo-coraza sintetizadas, mediante la ecuación de Fox (ecuación 2.10). Para el núcleo, se tomaron en cuenta las siguientes temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros⁸⁰; $T_{gPABu} = -45$ °C, $T_{gPMMA} = 106$ °C, y $T_{gPAA} = 105$ °C; las fracciones de los monómeros para copolímero con 20 % p. de AA son: $w_{ABu} = 0.1$, $w_{MMA} = 0.7$ y $w_{AA} = 0.2$ (dados los bajos porcentajes de DMAEG, este monómero no fue considerado en el cálculo), obteniéndose un valor de 82.28 °C. Las temperaturas de las demás muestras deben ser iguales, pues la concentración de DMAEG no es determinante para el cálculo. En el caso de la coraza, la T_g teórica reportada es de 102.0 °C. Sin embargo, la presencia del agente de entrecruzamiento cambia la T_g experimental del material, es decir no sigue el comportamiento que describe la ecuación de Fox.

La Figura 3.34, muestra el termograma de las partículas núcleo-coraza; se observan dos temperaturas de transición vítrea; una correspondiente al copolímero

de P(ABu-MMA-AA-DMAEG) del núcleo, el cual tiene un valor experimental de 110.17 °C y el correspondiente a la coraza de PS, la cual tiene un valor de 100 °C. El análisis calorimétrico muestra que la T_g experimental para éste copolímero fue de 118.47 °C. También se observa las dos T_g la del núcleo y la de la coraza.

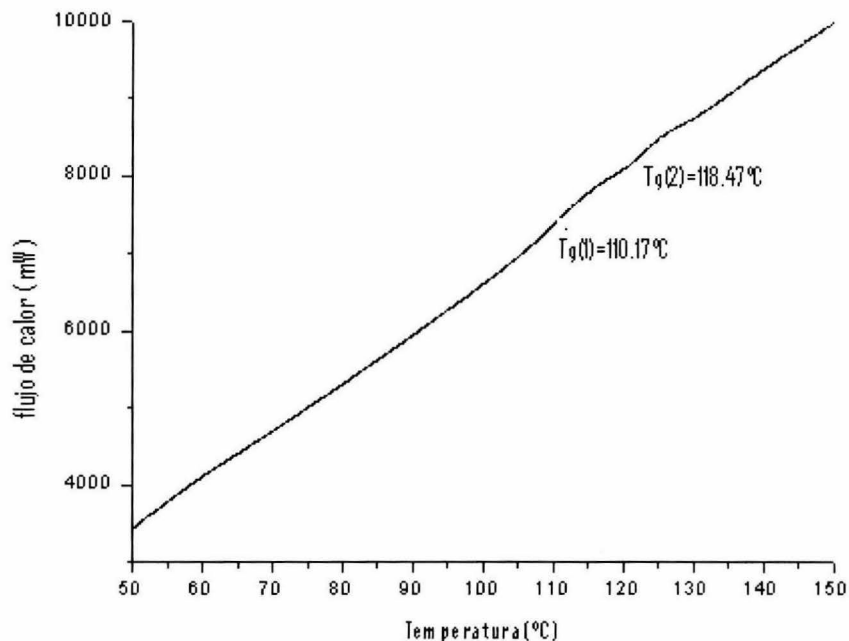


Figura 3.34. Termograma de las partículas núcleo-coraza entrecruzada con 0.1 % p. de DMAEG.

3.2.2. Magnitudes termodinámicas parciales

Con datos obtenidos de medidas de densidad y velocidad de ultrasonido se calcularon las magnitudes termodinámicas parciales de las partículas núcleo-coraza en función de la concentración de entrecruzamiento (0.1, 0.2, 0.3 0.4 y 0.5 % p).

a) Volumen específico parcial

El volumen específico parcial fue calculado con datos de densidad. Se prepararon látex con contenidos de sólidos de 1, 2, 3, y 4 % p previa desgasificación de las

muestras. Se realizaron mediciones de densimetría de oscilación mecánica a 25 °C, y, posteriormente, un barrido de temperatura de 30 a 70 °C.

Los volúmenes parciales específicos del polímero (v_p^0) calculados en función de la cantidad de agente de entrecruzamiento, se muestran en la Figura 3.35. Se observa que v_p^0 disminuye al aumentar la concentración de DMAEG, hasta llegar a un mínimo en 0.4 % p; es decir, el volumen libre (v_M) de las cadenas en las partículas va disminuyendo. Sin embargo, al llegar a 0.5% p el volumen libre aumenta de manera drástica.

Lo anterior se debe a que al aumentar la densidad de entrecruzamiento, la red tridimensional que comienza a formarse permite la entrada de agua por presión osmótica, hasta llegar a un equilibrio donde la partícula alcance su mayor expansión. De esta manera, los grupos hidrofóbicos de la cadena polimérica se reacomodan, disminuyendo el volumen ocupado por el polímero. Esto se ve reflejado en un aumento de diámetro de partícula. Sin embargo, existe un punto en donde la densidad de entrecruzamiento es tal que hace demasiado rígida la red y no permite el paso de moléculas de agua al interior de la partícula. Por otra parte, el comportamiento del volumen de hidratación (Δv_h) contribuye de manera negativa a v_p^0 , hasta llegar a 0.4 % p de DMAEG.

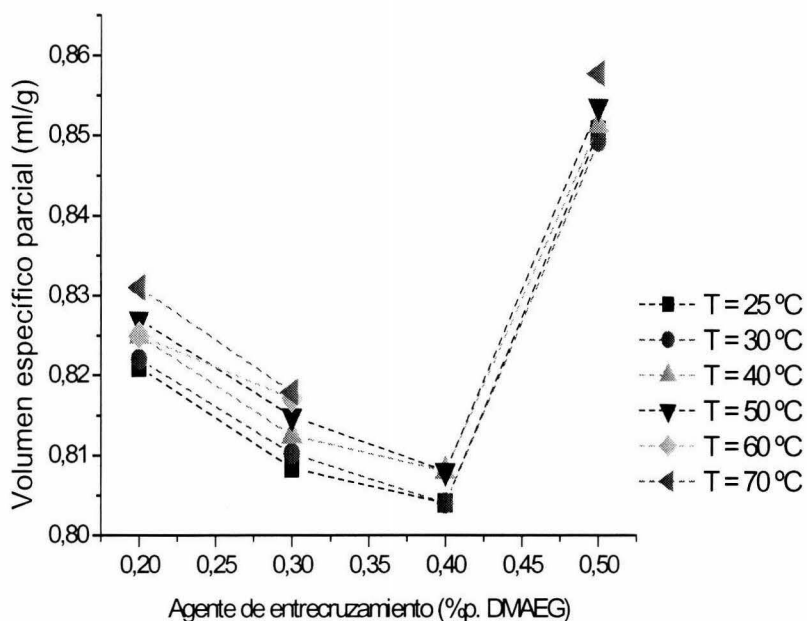


Figura 3.35. Volumen específico parcial de las partículas núcleo-coraza en función de la cantidad de DMAEG en el núcleo.

b) Coeficiente específico parcial de compresibilidad adiabática

El coeficiente específico parcial de compresibilidad adiabática del polímero (β_p^0), fue calculado con datos obtenidos de velocidades de ultrasonido. Las partículas núcleo-coraza fueron diluidas a tasas de sólidos de 1, 2, 3 y 4 % p. Las muestras fueron desgasificadas y medidas a 25 °C y con un barrido automático de temperatura de 30 a 70 °C.

En la Figura 3.36, se presentan los resultados obtenidos, en los cuales se tiene prácticamente el mismo comportamiento que en el caso del volumen específico parcial. Esto significa que a medida que aumenta la concentración de agente de entrecruzamiento, β_p^0 , disminuye. En efecto, la partícula se vuelve cada vez más incompresible debido a la interacción que tienen los grupos carboxílicos con el

medio de dispersión por la entrada de moléculas de agua que permite la red entrecruzada hasta alcanzar un mínimo en 0.4 % p de DMAEG o bien donde se tiene el máximo de hidratación debido a que la red alcanza un equilibrio en cuanto a la entrada y salida de moléculas de agua. Sin embargo, el valor del coeficiente de compresibilidad adiabática del polímero sube drásticamente a 0.5 % p de agente de entrecruzamiento; esto se explica en función de la alta densidad de entrecruzamiento, la cual no permite la entrada de moléculas de agua al interior de la partícula.

Por otro lado, a medida que aumenta la temperatura, los valores del coeficiente de compresibilidad adiabático del polímero aumentan en valor, pero sigue conservando la misma tendencia, es decir alcanzar un mínimo y luego aumentar fuertemente. Este comportamiento se debe a que la partícula sufre una expansión térmica debida al aumento de temperatura y por lo tanto se vuelve menos compresible.

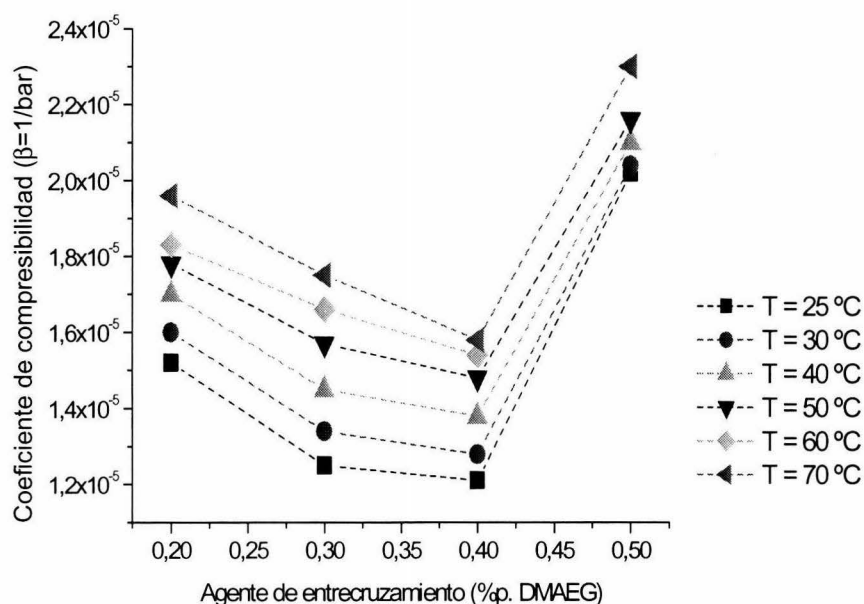


Figura 3.36. Coeficiente de compresibilidad adiabático de las partículas núcleo-coraza, en función de la concentración de DMAEG.

c) Coeficiente específico parcial promedio de expansibilidad térmica

El coeficiente de expansibilidad térmica se calculó también con los datos obtenidos de la densidad. Los látex sintetizados fueron diluidos para que tuvieran un contenidos de sólidos de 1, 2, 3 y 4 % p. Asimismo, las muestras fueron desgasificadas y medidas a 25 °C, además de realizar un barrido de temperatura de 30 a 70 °C.

Al igual que en el caso del coeficiente de expansibilidad térmico calculado para el estudio del núcleo únicamente funcionalizado, éste resultó ser muy similar para todas las temperaturas estudiadas y se decidió calcular el coeficiente de expansibilidad térmica específico parcial promedio ($\bar{\alpha}_p^0$). En la Figura 3.37, se muestran los resultados obtenidos. Como se puede apreciar, a medida que aumenta la concentración de agente de entrecruzamiento en el núcleo, el coeficiente de expansibilidad térmica promedio de la partícula ($\bar{\alpha}_p^0$) también aumenta, alcanzando el valor máximo a contenidos de DMAEG de 0.4 % p, es decir la partícula se hidrata en función de la cantidad de agente de entrecruzamiento, pues al alcanzar la hidratación máxima, significa que la red entrecruzada no permite la salida de las moléculas de agua que se han introducido es decir, el término de hidratación, $\Delta\alpha_h^0$ toma valores cada vez mayores y positivos. Lo mismo sucede con la expansión térmica de cavidad, pues las moléculas de agua que entran debido a la interacción que tienen con los grupos funcionales, ocupan cada vez mayor espacio dentro de la partícula. Sin embargo, cuando se tienen cantidades de 0.5 % p de DMAEG, $\bar{\alpha}_p^0$ disminuye, también debido a la densidad de entrecruzamiento de la red que la hace tan rígida que no permite la hidratación de la partícula núcleo-coraza

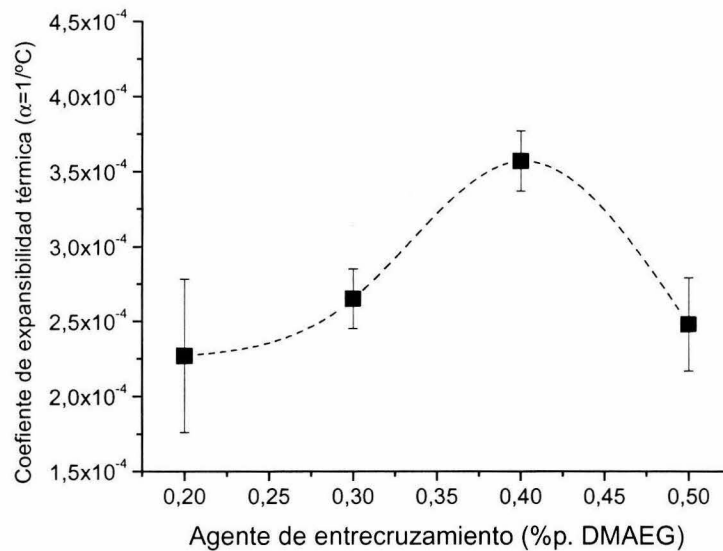


Figura 3.37. Coeficiente de expansibilidad térmica promedio de las partículas núcleo-coraza en función de la cantidad de DMAEG.

Capítulo 4

Conclusiones

Se estableció como mejor surfactante para la síntesis de una serie de partículas de copolímeros funcionalizados y de partículas compuestas, con un núcleo funcionalizado con AA y entrecruzado con DMAEG, el nonil fenol éter sulfato de amonio; pues por su estructura química le dio estabilidad a los látex a altas temperaturas.

Posteriormente se determinó mediante la síntesis en reactor por lotes del P(ABu-MMA) y del P(ABu-MMA), funcionalizado con 5 % p de AA, que la temperatura más adecuada de reacción fue de 70 °C, pues en estas condiciones se alcanzaron las mayores velocidades de reacción y las mayores conversiones.

Se establecieron las condiciones de insuficiencia de monómero adecuadas para sintetizar sistemas altamente monodispersos mediante reactor semicontinuo, tanto para los copolímeros funcionalizados, como para las partículas núcleo-coraza.

Se prepararon una serie de partículas de PMMA con diferentes diámetros y alta monodispersidad, mediante un proceso semicontinuo, alimentado bajo condiciones de insuficiencia de monómero. El contenido de monómero en el reactor permitió controlar el tamaño final de partícula.

Los látex de P(MMA) y P(ABu) funcionalizados, sintetizados con bajas concentraciones de AA (1, 3 y 5 % p), experimentaron diferentes grados de hinchamiento. La expansión de las partículas debida al hinchamiento fue determinada mediante mediciones de dispersión cuasi-elástica de luz y resultó ser una función del tamaño de partícula, de la cantidad de agente funcionalizante y del acomodamiento de las cargas en la interface partícula-agua.

Para partículas de P(ABu-MMA) sintetizadas con altas concentraciones de AA (10,15 y 20 % p), se obtuvieron emulsiones estables con contenidos de sólidos de 10 % p, además de ser los sistemas que presentan las mayores expansiones.

El hinchamiento de las partículas de P(ABu-MMA) funcionalizadas con AA, cuando son sometidas al tratamiento alcalino, depende de la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso y de la naturaleza del ión de la solución alcalina, siendo el agente de hinchamiento más eficiente el KOH a 85 °C.

Las partículas funcionalizadas, tras ser sometidas a un tratamiento alcalino, sufren un aumento del índice de polidispersidad, debido a una deformación y coagulación como consecuencia de una alta hidratación.

El cálculo del volumen específico parcial (v_p^0), el coeficiente específico parcial de compresibilidad adiabática específico (β_p^0) y el coeficiente específico promedio de expansibilidad térmica (α_p^0), confirma que las mayores expansiones fueron detectadas cuando la concentración de AA alcanza el 20 % p. Esto es debido al aumento en la hidrofiliidad del material.

Se sintetizaron partículas con un núcleo de P(ABu-MMA-AA-DMAEG), recubiertas con una coraza de PS altamente monodispersas, en reactor semicontinuo, a condiciones de temperatura de 70 °C y relación núcleo-coraza 70/30 con un agente surfactante aniónico.

La mayor expansión para las partículas núcleo-coraza, se presenta a concentraciones de agente de entrecruzamiento 0.4 % p de DMAEG, debido a que las partículas alcanzan la máxima expansión y por lo tanto, el máximo de hidratación, mientras que a 0.5 % p de DMAEG, la elasticidad debida al entrecruzamiento impide la entrada de agua.

Los mejores agentes de hinchamiento cuando las partículas núcleo-coraza fueron sometidas a tratamiento alcalino fueron el NaOH y el KOH cuando el proceso se llevó a cabo a 85 °C.

Las partículas compuestas después del tratamiento alcalino, sufren un cambio en la morfología, obteniéndose partículas con un núcleo poroso o como consecuencia de los esfuerzos que se presentan en el núcleo.

Se desarrolló un método novedoso para estudiar el proceso de hinchamiento tanto de los copolímeros funcionalizados como de las partículas núcleo-coraza a partir de la determinación de magnitudes termodinámicas parciales (v_p^0 , β_p^0 y α_p^0), las cuales resultaron ser útiles para explicar el cambio de morfología de la partícula núcleo-coraza hacia la partícula hueca o multihuecos en función de la composición del núcleo.

Aunque existen varios métodos para sintetizar partículas huecas en la literatura, ninguno de ellos especifica las condiciones de síntesis. En este trabajo se determinaron las condiciones que conducen a un proceso de síntesis de partículas multihuecos mediante técnicas de polimerización en emulsión.

Aunque existen varios métodos para sintetizar partículas huecas en la literatura, ninguno de ellos especifica las condiciones del proceso. La importancia de este trabajo radica en que se determinaron dichos requerimientos y un proceso de síntesis de partículas multihuecos. La obtención de partículas de hueco central se pueden obtener con una posterior afinación de las condiciones de síntesis propuestas.

Bibliografía

1. Augustin, M.A., Sanguansri, L., Margetts, C., Young, B, *Food Australian*, (2001), 53, 220-223.
2. Okubo, M., Konishi, Y., Minami, H., *Colloid. Polym. Sci.*, 1998, 276, 638-642.
3. Meier, W., *Chem. Soc. Rev.*, (2000), 29 (5), 295-303.
4. Elaissari, A., "*Colloidal Polymer; Synthesis and characterization*", Marcel Dekker Inc., New York, (2003).
5. Okubo, M., Konishi, Y., Minami, H., *Colloid. Polym. Sci.*, (1998), 276, 638-642.
6. Okubo, M., Izumi, J., Takeko, R., *Colloid. Polym. Sci.*, (1999), 277, 875-880.
7. Okubo, M., Konishi, Y., Minami, H. *Colloid. Polym. Sci.*, (2000), 278, 659-664.
8. Okubo, M., Fujii, S., Maenaka, H., Minami, H., *Colloid. Polym. Sci.*, (2002), 280, 183-187.
9. Vanderhoff, J.W., Park, J.M.; El Aasser, M.S. *Polymeric , Materials Science and Engineering Proceedings of ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering*, American Chemical Society: Washington, D.C. (1991), Vol. 64, 345-346.
10. Vanderhoff, J.W., El-Aasser, M.S. *In Polymer Latexes: Preparation, Characterization and Applications*, Daniels, E. S., Sudol, E.D., El-Aasser, M.S. Eds.; ACS Symposium Series 492, American Chemical Society; Washington, D.C., (1992), 272-281.
11. Kim, J. W., Joe, Y. G., Suh, K. D., *Colloid. Polym. Sci.*, (1999), 277, 252-256.
12. Okubo, M., Fukami, N., Shinohara, R., *Colloid. Polym. Sci.*, (1999), 277, 900-904.
13. Okubo, M., Okada, M., Shiba, K., *Colloid. Polym. Sci.*, (2002), 280, 822-827.
14. Okubo, M., Yonehara, H., Yamashita, T., *Colloid. Polym. Sci.*, (2000), 278, 1007-1013.
15. Mc Donald, C., Devon, M., *Adv. In Colloid. and Interf. Sci.*, (2000), 99, 181-213.
16. Mc Donald, Bouck J.K., Chaput B, *Macrom.* 33:1593-1605, (2000).
17. Kowalski, A., Vogel, M. U.S. Patent 4, 469, 825, (1984).
18. Blankenship, R. M. U.S. Patent 4, 594, 363, (1986).
19. Kowalski, A., Vogel, M. U.S. Patent 4, 880, 842, (1989).
20. Kowalski, A., Vogel, M. U.S. Patent 4, 970, 241, (1990).
21. McDonald, C.J., Chonde, J., Cohrs, W.E., McWilliams, D.C. U.S. Patent 4, 973, 670, (1990).
22. Okubo, M., U.S. Patent 4, 910, 229, (1990).
23. Delgado, J. U.S. Patent 5, 053, 436, (1991).
24. Touda, H., Takagishi, U.S. Patent 5, 077, 320, (1991).
25. Vogel, M., U.S. Patent 5, 447, 560, (1995).
26. Blankenship, R. M., U.S. Patent 5, 494, 971, (1996).
27. Lee, D.I., Molders, M.R., Nicholson, D.J. Ledbetter, A.N. U.S. Patent 5, 157, 253, (1996).
28. Lee, D.I., Molders, M.R. Nicholson, D.J., Led-better, A.N. U.S. Patent 5, 521, 253, (1996).
29. Pavlyuchenko, V.N., Byrdina, N.A., Ivanchev, S.S., Skrifvars, M. Halme, E. Laamanen, H., Koskinen, J., Patent Russian Federation No. 2128670, (1998).
30. Okubo, M., Mori, H., Ito, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1997), 64, 1947-1951.
31. Okubo, M., Mori, H., Ito, A., *Colloid. Polym. Sci.*, (2000), 278, 358-363.
32. Mc Donald, C., Devon, M., *Adv. In Colloid. and Interf. Sci.*, (2000), 99, 181-213.
33. Elaissari, A., "*Colloidal Polymer; Synthesis and Characterization*", Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
34. Odian G., *Principles of polymerization* , John Wiley & Sons, Inc., 3a edition, New York, (1991).
35. El-Aasser, M., *Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology: Notes Compiled*, Emulsion Polymerization Institute, Lehigh University, Pennsylvania, Vol. 1, (2001).
36. Rodríguez, F., Rodríguez, B., E., *Principios de Sistemas Poliméricos*, Ed. El Manual Moderno, México, (1984).
37. Arshady R., Eng. Chem. Res., U.S.A., (1997).
38. Brooks. B.W., *Ind. Chem. Res.*, (1997), 36, 4, 1159-1162,.
39. Lovell P.A., El-Aasser M., "*Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*", John Wiley & Sons, New York, (1997).
40. Fitch R., *Polymer Colloids*, Academic Press, San Diego, USA, (1997)
41. El-Aasser, M., *Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology: Notes Compiled*, Emulsion Polymerization Institute, Lehigh University, Pennsylvania, Vol. 2, (2001).

41. Fogler, H., H., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, 2a. ed., U.S.A., (1992).
42. Hanson, J., H., *Basic Concepts in Chemistry: Functional Group Chemistry*, Wiley Interscience, New York, (2002).
43. Lee, D., Y., Kim, J., H., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1998), 69, 543-550.
44. Okubo, M., Ito, A., Okada, M., Suzuki, T., *Colloid. Polym. Sci.*, (2002), 280, 574-578.
45. Cutié, S., S., Smith, P., B., Henton, D., E., Staples, T., L., Powell, C., *J. Polym. Sci.*, (1997), 35, 2029-2047.
46. Donlucas, S., N., Cesteros, L., C., Puig, J., E., Katime, I., *Macrom. Chem. Phys.*, (2001), 202, 663-671.
47. Dos Santos, A., M., Mckenna, T., F., Guillot, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1997), 65, 2343-2355.
48. Slawinski, M., Meuldijk, J., Van Herk, A., M., German, A., L., *J. Appl. Polym. Sci.*, (2000), 78, 875-885.
49. Okubo, M., *J. Polym. Sci.*, (1982), 20, 45-51.
50. Guyot, *Polym. Adv. Techn.*, (1995), 5, 259.
51. Lizama B., López R., Vilchis V., Vázquez F., *Mat. Res. Innov.*, (2001), 5, 63.
52. Sunberg, C., Winzor, C., L., Donald, C., *Polym.*, (1992), 33(18), 3797.
53. Helfferich, F., *Ion Exchange*, Dover, New York, (1995).
54. Gualteri, G., M., Gobran, R., H., Nien, Y., H., Kalidindi, S., R., *J. Appl. Polym. Sci.*, (2001), 79, 1653-1664.
55. Tezuka, Y., Murakami, Y., Shiomi, T., *Polym.*, (1998), 39, 2973-2976.
56. Flory, P., J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 10a. ed., U.S.A., (1978).
57. Pierre, J., P., Mark, J., E., *Rubber Elasticity and Characterization of Networks Comprehensive Polym. Sci.*, Vol 2., (1989).
58. Blanchard, F., A., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1998), 67, 119-129.
59. Freger, V., *Polym*, (2002), 43, 71-73.
60. Castellan, G., W., *Fisicoquímica*, Addison Wesley, 2ª. Ed., México, (1987).
61. Klotz, I., M., Rosenberg, R., M., *Chemical Thermodynamics: Basic Theory and Methods*, Wiley Interscience, 6a. ed. U.S.A., (2000).
62. Chalikian T., V., Totrov, Abagyan, R., Breslauer K., J., *J. Mol. Biol.*, (1996), 260, 588-603.
63. Tamura, Y., Gekko, K., *Biochem.*, (1995), 34, 1878-1884.
64. Chalikian T., V., Sarvazyan, A., P., Breslauer, K., J., *Biophys. Chem*, (1994), 51, 89-109.
65. Gekko K., Kimoto A., Kamiyama T., *Biochem.*, (2003), 42, 13746-13753.
66. Chalikian T., V., Sarvazyan, A., P., Breslauer, K., J., *J. Phys. Chem.*, (1997), 97, 13017-13026.
67. Rubinson, K., A., Rubinson, J., F., *Análisis Instrumental*, Prentice Hall, España, (2000).
68. Horta, A., Llorente, M., A., *Técnicas de Caracterización de Polímeros*, U.N.E.D., Madrid, (1991).
69. Hunt, B., J., James, M., I., *Polymer Characterisation*, Blackie Academic & Professional, Great Britain, (1993).
70. Johnson, C., S., Gabriel, D., A., *Laser Light Scattering*, Dover, New York, (1981).
71. Kratky, O., Leopold, H., Stabinger, H., *Methods in Enzymology*, (1967), 98, 27.
72. Mathot, V., B., F., *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser, New York, (1994).
73. Sawyer, L., C., Grubb, D., T., *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, Great Britain, (1987).
74. Yacamán, M., J., Reyes Gasca J., *Microscopía Electrónica: Una visión del microcosmos*, CONACYT, México, (1995).
75. Vázquez Nin, G., Echeverría, O., *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas*, U.N.A.M. & Fondo de Cultura Económica, México (2000).
76. Castellan, G., W., *Fisicoquímica*, Addison Wesley, 2ª. Ed., México, (1987).
77. Sawyer, L., C., Grubb, D., T., *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, Great Britain, (1987).
78. Rodríguez, F., *Principios de Sistemas Poliméricos*, Manual Moderno, México, (1984).
79. Dubé, M., A., Soares, J., B., P., Penlidis, A., Hameilec, A., E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1997), 36, 966-1015.
80. Brandrup, J., Immergut, H., *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 3a. ed., New York (1989)
81. Liiz-Marzan, L.M., Giersig, M., Mulvaney, P., *Langmuir*, (1996), 12, 4329-4335.

82. Caruso, F., Yang, W., Trau, D., Renneberg, R., *Langmuir*, (2000), 16, 8932-8936.
83. Poulain, N., Nakache, E., Pina, A., Levesque, G., *J. Polym. Sci. A Polym.Chem.*, (1996),34, 729-737.
84. Sanji, T., Nakatsuka, Y., Ohnishi, S., Sakurai, H., *Macromolecules*, (2000), 33, 8524-8526.
85. Wohlgemuth, M., Mächtle, W., Mayer, C., *J. Microencaps.*, (2000), 17, 437-448.
86. Hu, R., Dimonie, V., L., El-Aasser, M., S., Pearson, R., A., Hilter, A., Mylonakis, S., G., Sperling, L., H., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, (1997), 35, 2193-2206.

Apéndice

A.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A.1.1. Análisis gravimétrico

La gravimetría es una técnica convencional y sencilla tanto en su realización como en lo que se refiere al material necesario. Mediante esta técnica se puede conocer el avance de una reacción a través del tiempo, determinando simplemente la conversión, lo cual es de gran ayuda para definir las diferentes etapas presentes en la reacción⁶⁸.

A.1.2. Titulación química

La titulación es un proceso en el cual un reactivo de la solución, el titulante, se añade cuidadosamente a la solución del otro reactivo, ya sea para determinar la concentración desconocida de una solución a partir de una solución conocida del titulante, o simplemente para neutralizar la solución⁶³.

Se agrega un indicador a la solución a titular, para percatarse del cambio entre un medio ácido y un medio básico, ya que el indicador adopta colores diferentes dependiendo de la concentración de H^+ . La solución cambia de color en el punto en el que estequiométricamente se equilibran los grupos ácidos con los básicos.

A.1.3. Dispersión cuasi-elástica de luz

El conocer el diámetro promedio y distribución de tamaño de partícula es importante en la síntesis de látex poliméricos, pues intervienen directamente en propiedades como estabilidad, formación de película, coagulación, opacidad, entre otras³⁵.

Una de las técnicas para conocer estos parámetros es la dispersión cuasi-elástica de luz (DCEL). Este proceso consiste en pasar un haz de luz monocromática a través de la celda y medir la intensidad de luz dispersada como una función del ángulo de dispersión y de la longitud de onda. El filtro selecciona la longitud de onda que se utilizará; cuando una carga eléctrica se acelera e irradia energía, si el campo eléctrico oscilante o un haz de luz actúa sobre la carga, la carga oscila, es acelerada e irradia un haz de luz de la misma frecuencia. Esta carga es equivalente a un momento dipolar oscilatorio. En la Figura A.1 se representa el principio de funcionamiento de un dispersor de luz^{69,70}.

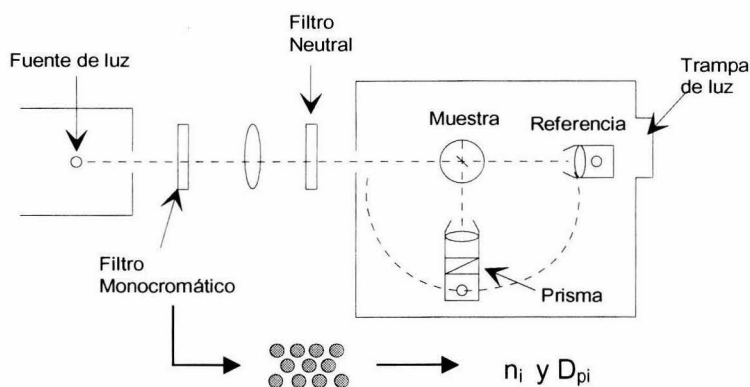


Figura A.1. Esquema del funcionamiento de un dispersor de luz.

Es posible calcular el coeficiente de difusión D de las partículas, por medio de la ecuación de Stokes-Einstein, calcular el diámetro de las mismas⁷¹,

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_p} \tag{A.1}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, η es la viscosidad del medio y D_p el diámetro de partícula.

Para hacer lo anterior, es necesario correlacionar la intensidad de la luz dispersada, I , con la frecuencia a la cual las partículas exhiben movimiento Browniano. Una medida de este fenómeno se puede hacer mediante una función de autocorrelación, definida por

$$C(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau) dt \quad (\text{A.2})$$

donde I tiene diferentes valores entre t y $t+\tau$; T es el tiempo total. Los dos extremos de la ecuación (A.1) se presentan para: 1) τ muy pequeño, que hace que la función de autocorrelación de $\langle I^2 \rangle$, el cuadrado de la intensidad a $\tau=0$. Por otro lado, cuando τ es grande, se obtiene $\langle I \rangle^2$, que es el cuadrado de la intensidad promedio. Entre estos dos límites, la función de autocorrelación decae exponencialmente con el tiempo, lo cual es característico para partículas de diferentes tamaños.

La función de autocorrelación $C(\tau)$ es el producto de la intensidad a un tiempo dado y un valor retrasado de la intensidad, promediado como función del tiempo de retraso. Para un sistema monodisperso, la función de autocorrelación toma la forma:

$$C(\tau) = A \exp(-2Dk^2\tau) + B \quad (\text{A.3})$$

donde D es el coeficiente de difusión, A y B son constantes que dependen del equipo y k , el vector de dispersión, que es una constante óptica definida como

$$k = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta_{\text{dis}}}{2}\right) \quad (\text{A.4})$$

donde n es el índice de refracción del medio, λ_0 es la longitud de onda del haz incidente y θ_{dis} es el ángulo de dispersión.

Para sistemas polidispersos, la función de autocorrelación se puede expandir como una suma de exponenciales, donde cada término tiene un decaimiento proporcional a un coeficiente de difusión promedio para cada clase de tamaño de partícula, es decir

$$C(\tau) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n w_j(2D_j k^2) \exp(-2D_j k^2 \tau) \quad (\text{A.5})$$

donde $w_j(2D_j k^2)$ es una función ponderada determinada por la cantidad de partículas en el intervalo j . Mediante una regresión no lineal es posible calcular el coeficiente de difusión para cada clase de tamaño de partículas y finalmente, obtener la distribución completa del tamaño de partícula.

A.1.4. Densimetría de oscilación mecánica

Esta técnica se basa en la determinación del período de vibración de un tubo de vidrio que se hace vibrar excitándolo electrónicamente. Dicho período está relacionado mediante el modelo del oscilador mecánico amortiguado, con la masa del líquido que se introduce en el tubo, lo que permite el cálculo de la densidad de dicha sustancia conociendo el volumen del tubo. El primero está basado en las ideas de Kratky y fue comercializado por Anton Paar.

La masa total efectiva está compuesta por la masa efectiva del oscilador, bien definida y por la masa de la muestra que se investiga. El oscilador es hueco en forma de U para garantizar la vibración en un plano, además de que facilita el

llenado y vaciado de la muestra; además de que el modo de vibración es el de un oscilador doblado⁷². El esquema de esta pieza se muestra en la Figura A.2.

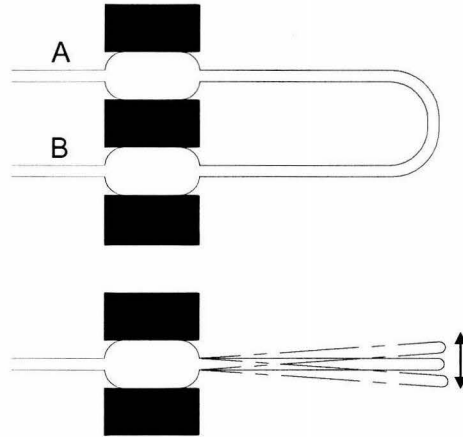


Figura A.2. Oscilador en forma de U donde se coloca el líquido. La parte de la pieza en movimiento limita el volumen V de la muestra.

En un intervalo de frecuencias, la oscilación del tubo en U se puede describir mediante el modelo simple de una masa unida a un resorte. En la Figura A.3, k es la constante elástica del resorte, x la elongación y m la masa total efectiva, que para un fluido es:

$$m = M_o + \rho V_{\text{celda}} \quad (\text{A.6})$$

donde M_o es la masa del tubo en U, ρ es la densidad de la muestra y V_{celda} es el volumen del tubo en U.

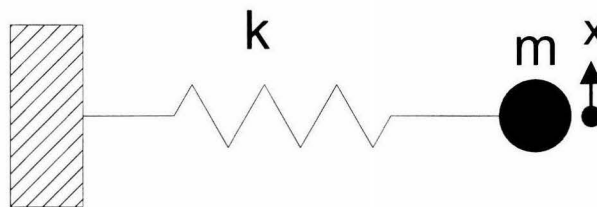


Figura A.3. Esquema del modelo de oscilador mecánico.

Asumiendo que la masa m representa un oscilador infra-amortiguado la frecuencia de resonancia f está dada por

$$2\pi f = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{k}{M_o + \rho V_{\text{celda}}}} \quad (\text{A.7})$$

Por medio de esta ecuación, es posible determinar la densidad si se conoce el periodo T_{os} de oscilación, mediante

$$\rho = A(T_{\text{os}}^2 - B) \quad (\text{A.8})$$

donde A y B son dos constantes que se determinan a partir de dos mediciones de calibración, usando un fluido de densidad conocida.

A.1.5. Velocidad de ultrasonidos

La clasificación del sonido, en general de frecuencias captadas por el oído humano, aproximadamente de 20 Hz a 20 kHz. Los sonidos con frecuencias arriba de este intervalo se denominan ultrasonidos y por debajo, infrasonidos⁶⁷.

Si un oscilador mecánico está en contacto con un medio, a través de esta unión la energía del oscilador es transmitida al medio; esta energía se propaga en forma de ondas mecánicas o elásticas denominadas ondas de sonido. La longitud de onda en el medio se determina mediante la frecuencia de la fuente de sonido y la velocidad con que se propague ésta en el medio. Sin embargo, muchas veces lo que se desea es conocer la velocidad del sonido en el medio, ya que esta medición no destructiva tiene gran aplicación en la caracterización de muchos materiales.

Las perturbaciones de una onda de ultrasonido se propagan como ondas elásticas lineales, cuya propagación a través de un cuerpo resulta en la oscilación de las partículas a partir de su posición de equilibrio. En los fluidos, las ondas sólo se propagan de manera longitudinal, es decir, los desplazamientos de las partículas son paralelos a la dirección de propagación. Cuando una onda de ultrasonido se propaga a través de un líquido la densidad, la presión y la temperatura varían periódicamente en un elemento infinitesimal del líquido. En la Figura A.4, se muestra el comportamiento de una onda en un tubo lleno de fluido.

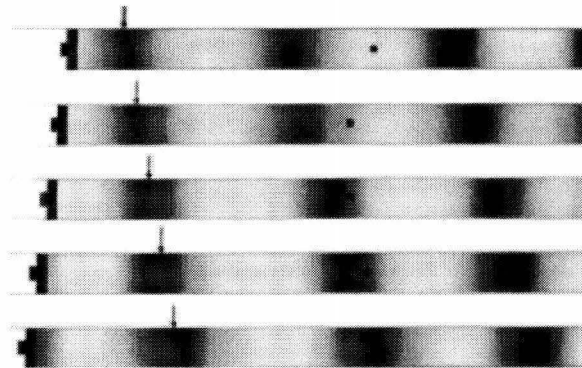


Figura A.4. Esquema de la propagación de una onda longitudinal en un tubo lleno de fluido provisto de un émbolo.

Si se conoce la distancia que existe desde el lugar donde se genera la onda y el tiempo que tarda en recorrer esta distancia, es posible determinar la velocidad de onda en el medio. La generación de ondas de ultrasonido se logra fácilmente con el uso de materiales piezoeléctricos, a los cuales se les aplican pulsos eléctricos de corta duración. La onda viaja a través del tubo lleno de fluido y es captada por otro transductor piezoeléctrico en el otro extremo del dispositivo, para determinar el tiempo que le tomó a la onda viajar a través del medio. Dado que la distancia se conoce, es posible determinar la velocidad de ultrasonido.

En la Figura A.5, se muestra la forma que tiene la onda de ultrasonido al ser generada por el transmisor. Conforme se desplaza la onda en el medio se ve deformada.

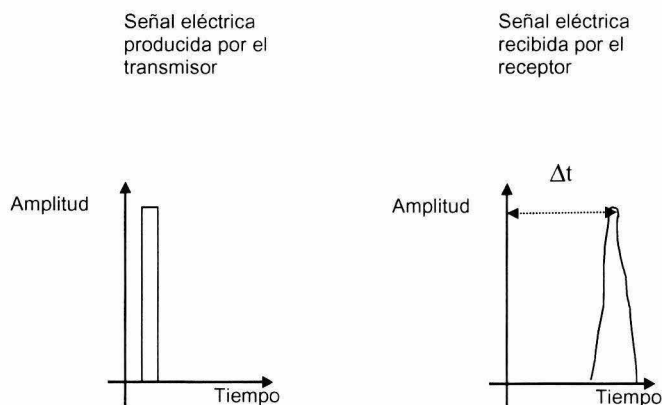


Figura A.5. Comportamiento de la señal de ultrasonido producida por el transmisor y su medición en el transductor.

A.1.6. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que cuantifica la energía implicada en una transición ya sea conformacional y/o cambios de fase al calentar o enfriar en un intervalo de temperatura. La Figura A.6, muestra estas transiciones⁶⁴.

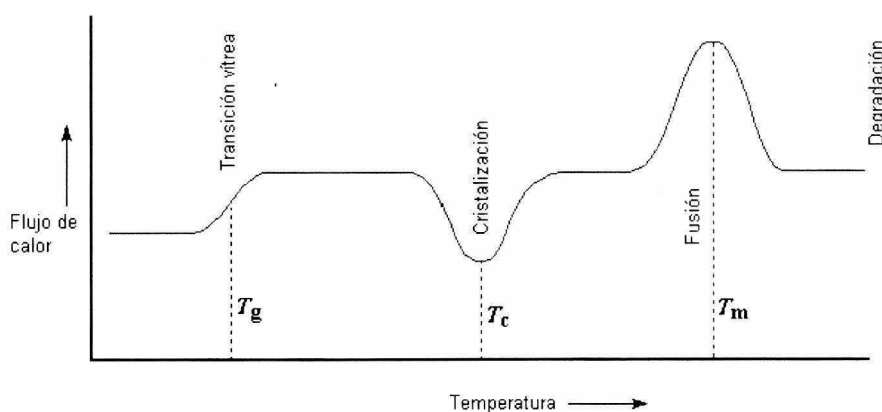


Figura A.6. Representación ideal de un termograma donde se representan diferentes transiciones de fase.

En DSC se mide el flujo de calor que tiene lugar en la muestra y en la referencia, de forma independiente. La Figura A.7, muestra un esquema de un equipo

tradicional. Ambas celdas que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor, para la medición de su temperatura, y una resistencia de calentamiento, independiente, para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas celdas a la temperatura programada $T_p(t)$. Las temperaturas instantáneas de cada celda (T_R y T_M), se miden y se comparan, continuamente, con el valor programado $T_p(t)$. El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento, por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada celda y la temperatura del programa, así⁶⁵:

$$E_M = W_M(T_M - T_P) \quad (\text{A.9})$$

$$E_R = W_R(T_R - T_P) \quad (\text{A.10})$$

donde E_M y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, mientras que W_M y W_R son las constantes del sistema que dependen de las características de cada material, como la masa o su capacidad calorífica.

La diferencia de energía es, $\Delta E = E_M - E_R$, requerida para mantener las dos celdas a la temperatura programada, es la cantidad que se representa, en el termograma, como una función de T_P , T_M ó T_R . Con este sistema, los valores de estas temperaturas están siempre próximos entre sí.

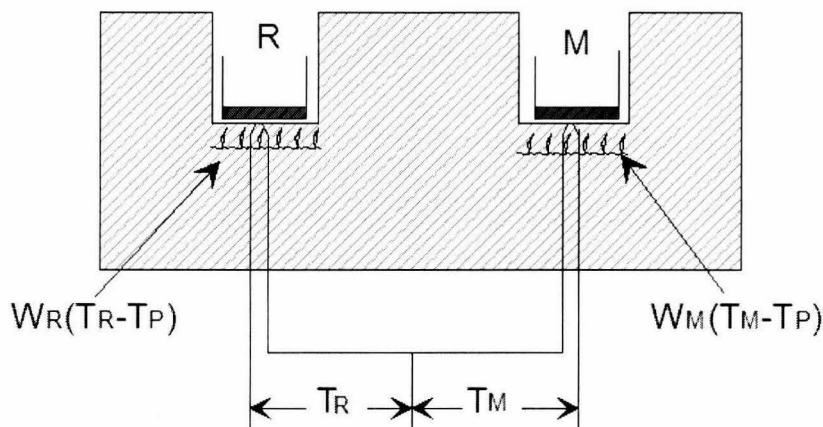


Figura A.7. Diagrama de un equipo de calorimetría diferencial de barrido.

La DSC es una técnica cuantitativa, ya que el área bajo la curva del termograma puede relacionarse con el calor o entalpía de la transición; las temperaturas son las de las propias celdas metálicas donde se introducen las muestras. Esto hace necesario un calibrado previo, que generalmente es diferente para cada velocidad de calentamiento⁷³.

Esta técnica se usa frecuentemente en compuestos poliméricos amorfos, para determinar la temperatura de transición vítrea T_g , es decir el paso de un material sólido amorfo a un estado viscoelástico. Esta transición tiene características de una transición termodinámica de segundo orden, pues su valor depende del tiempo de barrido de la muestra.

A.1.7. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos pues éste utiliza un gran número de señales (Figura A.8) que provienen de la interacción de los electrones con la muestra y que proporcionan información sobre la topografía, la orientación cristalina, la composición química y el potencial eléctrico del material en observación^{64,65}.

El microscopio electrónico de barrido genera una serie de señales, entre las que se encuentran⁷⁴⁻⁷⁶:

- *Electrones secundarios emitidos por la muestra.*

Proviene de la superficie de la muestra (~ 100 nm de profundidad) y permiten obtener imágenes de alta resolución. Podrían considerarse como electrones primarios los cuales al final de su trayectoria en la muestra alcanzan la superficie con una energía remanente. Sin embargo, pueden ser también electrones a los cuales se les ha transferido una cantidad en la vecindad de la superficie del material.

- *Los de rayos X emitidos por la muestra*

Son generados por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra; estos son característicos del material. Los rayos X pueden ser usados para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

- *Electrones retrodispersos*

Proviene de la desviación de los electrones incidentes por los campos electrostáticos de los núcleos atómicos de la muestra. Esta desviación puede ser fuerte o débil. Después de una desviación fuerte o varias débiles, un electrón primario (incidente) puede ser retrodispersado fuera de la muestra. La energía que transporta el electrón retrodispersado puede ser tan elevada como la energía del electrón primario.

- *Los de catodoluminiscencia.*

La corriente del espécimen corresponde a la zona irradiada en un instante dado.

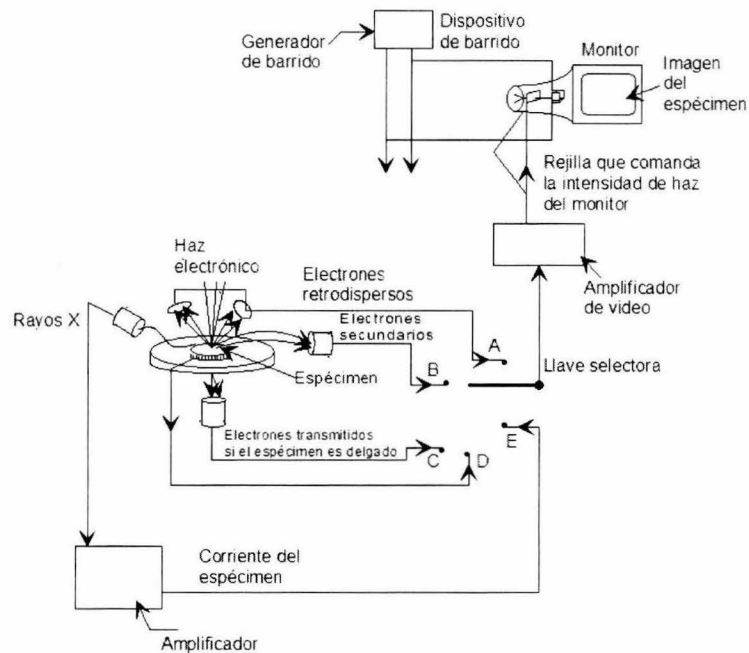


Figura A.8. Detectores de señales emitidos por la muestra al recibir el haz.

A.1.8. Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que utiliza un haz de electrones acelerados para irradiar una muestra delgada por una de sus caras, dándonos una imagen formada por electrones que emergen por la cara contraria. Esta técnica se usa principalmente para ver la morfología y estructura de los materiales^{64,65}.

El equipo utiliza un haz de electrones, que al atravesar una delgada sección del material genera una imagen y un patrón de difracción. La amplificación se lleva a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su

vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en la placa fotográfica⁶⁹⁻⁷¹.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales entre las que se encuentran (Figura A.9):

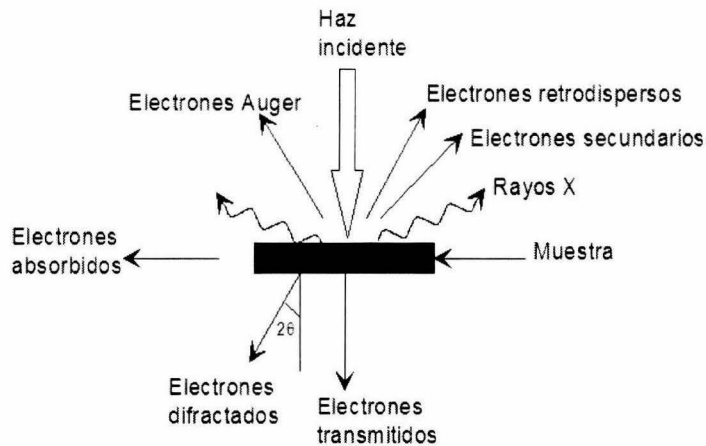


Figura A.9. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

- *Electrones retrodispersados y secundarios.*

Dan la información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener una imagen topográfica.

- *Los electrones absorbidos*

Dan la información sobre la resistividad de la muestra.

- *Los electrones Auger y los rayos X*

Dependen de la composición química de la muestra, permitiendo hacer un análisis químico de ella.

Los electrones que atraviesan la muestra pueden ser clasificar en dos tipos:

Transmitidos, son los que atraviesan las muestra sin ser desviados de su dirección incidente.

Difractados, son los desviados de su dirección de incidencia.

Los haces transmitidos y difractados son usados por las lentes objetivas que forman la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión.

Synthesis and characterization of swollen elastomer colloids

M. Corea^a, B. Padilla^b, M.J. García^b, J. Arenas^a, M.J. Espinosa^c, and F. Vázquez^d

^aUniversidad Nacional Autónoma de México

^bUniversidad Autónoma del Estado de México

^cInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares

^dPrograma de Ingeniería Molecular, I.M.P.,

Eje Central Lázaro Cardenas 152, C.P. 07730, México D.F.

e-mail: mcoreat@yahoo.com.mx

Recibido el 27 de marzo de 2003; aceptado el 15 de octubre de 2003

Swellable particles have a growing number of application as pigments, coatings and encapsulation agents. The swelling of a series of functionalized acrylic particles has been studied by a combination of Quasi-Elastic Light Scattering (QELS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. The particles were prepared by the emulsion polymerization of buthyl acrylate (BuA), methyl methacrylate (MMA), and different percentages of acrylic acid (AA). All the reactions were carried out at a pH lower than 4 in order to ensure a whole incorporation of the functionalizing agent (AA). The obtained particles were submitted to an alkali treatment with three different swelling agents (NaOH, KOH and NH₄OH). SEM images revealed in all the cases an irregular increment of the particle diameter and a loss of the particle monodispersity, because of the expansion produced by the diffusion of the alkali into the particles. The micrographs also showed the formation of particles agglomerates, which constitutes evidence of a lower latex stability.

Keywords: FAVOR DE PROPORCIONAR

Se sintetizó una serie de copolímeros de acrilato de butilo (ABu) y metacrilato de metilo (MMA) funcionalizados con diferentes cantidades de ácido acrílico (AA) mediante polimerización en emulsión. La reacción se llevó a cabo a un pH menor a 4 para asegurar la polimerización del ácido acrílico. Los diámetros de partícula y polidispersidad de los látex fueron determinados por dispersión cuasielástica de luz y confirmados por microscopia electrónica de barrido (SEM). Las partículas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento alcalino con tres agentes de expansión para determinar el contenido efectivo de ácido acrílico (AA) y estudiar grado de hinchamiento de la partícula.

Descriptores: FAVOR DE PROPORCIONAR

PACS: 82.70.Kj, 83.80.Iz, 62.25.Hq, 68.37.Hk

1. Introduction

The colloids of swollen polymers have numerous applications such as pigments, paper coatings, microencapsulation agents, etc. and they have been widely employed in control released technologies [1,2]. These materials are commonly prepared by the emulsion polymerization of acrylic monomers and a functionalizing agent (a carboxylated monomer). An aqueous dispersion of polymer spheroids is obtained; these particles suffer a considerable swelling when the pH is raised above neutral because of the carboxylic groups on the polymer chains. SEM characterization allows to obtain fine microstructural details, the size and polydispersity of such kind of swellable particles.

In this work, the swelling of a series of acrylic particles functionalized with AA, and neutralized with three different alkalis is presented. The particle size distribution and the average particle size, before and after swelling, were determined by a combination of SEM and QELS techniques.

2. Experimental

2.1. Materials

The monomers BuA, MMA, and AA (National Starch) were used as received. Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS),

and potassium persulfate (from Aldrich) were employed as surfactant and initiator respectively. The dispersion medium was distilled water.

All the polymerizations were performed in a semi continuous reactor, which consists of a principal reactor and a feed tank. A continuous flow of pre-emulsion is ensured by a dosing pump. The principal reactor consists in a 1 L stirred glass reactor, under a dynamic flow of N₂, at a temperature of 70°C controlled with a thermal bath. The stirring rate was adjusted at 250 rpm. The AA content was varied from 0 to 20% wt. The pH during the reactions was kept at a value lower than 4

TABLE I. Formulation for preparing P(BuA-MMA-AA) particles

Materials	Content in the	Content in the
	Principal Reactor (g)	Feeding Tank (g)
Buthyl Acrylate	1.17	0
Methyl methacrylate	0.97	41
Acrylic Acid	0.1	18
Potassium sulfate	0.2	0.5
Sodium dodecylbenzene sulfonate	0.1	0.1
Distilled water	95	443

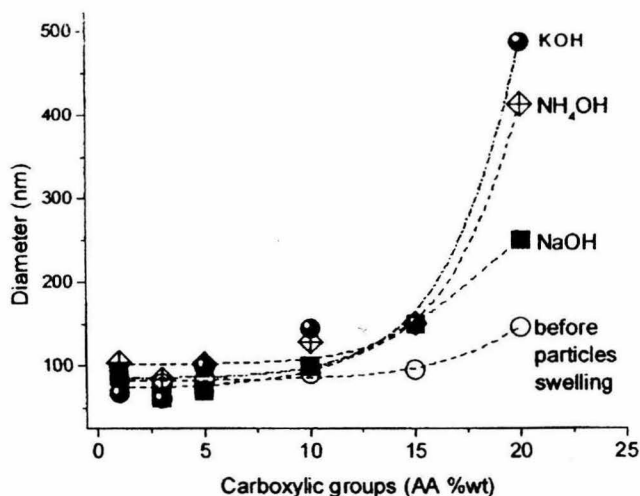


FIGURE 1. QELS diameters of latex particles made of functionalized P(ABu-co-MMA) as a function of the acrylic acid content in the particle before and after the alkali treatment.

in order to ensure the acrylic acid incorporation [3,4]. The formulation is shown in Table I.

2.2. Alkali treatment and particle characterization

The latex particles (10 g) were diluted with a solid content of 0.5% wt., subjected to an alkaline treatment with sodium hydroxide (NaOH), potassium hydroxide (KOH), or ammonium hydroxide (NH_4OH) solutions, and heated until 80°C . The particle swelling, before and after the alkali treatment, was calculated from QELS data (Coulter LS-230), and confirmed by SEM (JEOL 5900LV).

3. Results

The influence of AA concentration on the particle size after and before alkali treatment is summarized in Fig. 1. The results clearly indicate that the final particle diameter increases with the carboxylic groups concentration, specially for AA contents higher than 5% wt. However, a drastic increment of the particle diameter, was observed, in the interval from 15 to 20% w. of carboxylic groups. This phenomenon may be explained in terms of the saturation of hydrophilic groups (-COOH) inside the particle. A greater expansion was observed when the carboxylated particles were submitted to the alkali treatment [5]. It has been observed that the swelling depends strongly on the ionic nature of the alkali. And indeed, the greatest expansions were obtained when the functionalized latex were swollen with a KOH solution (3.5 times the original diameter at an AA content of 20% w.), and the lowest with NaOH. The order of the swelling efficiency of the studied alkali agents ($\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$) may be inferred from the expansion results given in figure. This tendency is likely due to the fact that the Na^+ , NH_4^+ and K^+ ions have an electronic cloud greater than that of the proton (H^+) of the carboxylic group in the polymeric chain.

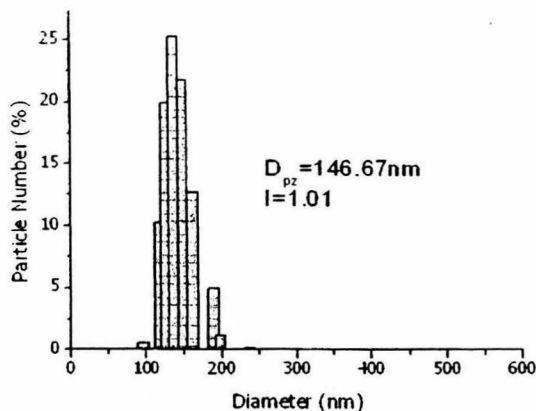


FIGURE 2. QELS data and SEM images of functionalized P(BuA-MMA) particles before alkali treatment.

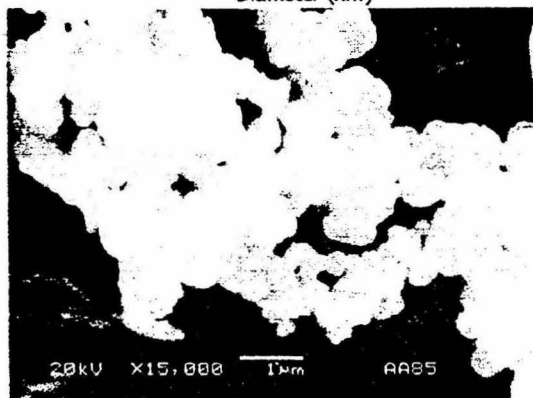
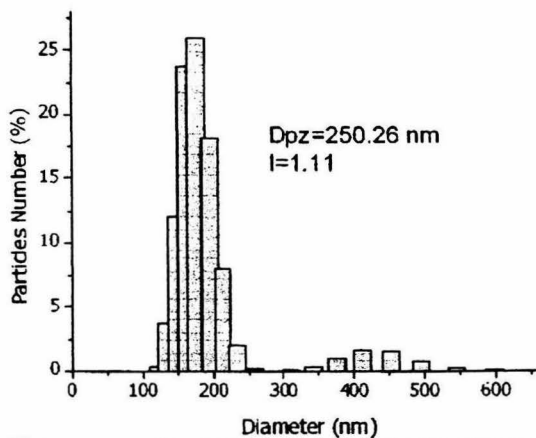


FIGURE 3. QELS data and SEM images of functionalized P(BuA-MMA) particles after the alkali treatment.

The QELS measurements revealed an increment of the latex polydispersity before and after swelling. This behavior was more clearly evidenced by SEM imaging [6,7]. In Fig. 2, some monodisperse particles with a well defined spherical shape are shown. This micrograph corresponds to a latex with an AA content 20%w. before swelling with alkalis. In contrast, the image in Fig. 3 shows the same latex particles after the alkali treatment with KOH. The increment of the polydispersity and deformation of the swollen spheres may be easily seen. The formation of agglomerates of latex particles, with different degrees of swelling, can also be appreciated. All this one may be explained in terms of an unequal swelling of the functionalized particles, which produces a deformation in the particle shape by addition of greater size ions. Simulta-

neously, the alkali treatment originated a partial coagulation due to the saturation of the superficial charge in the carboxylated particles.

4. Conclusions

The swelling of latex particles functionalized with acrylic acid was studied by a combination of QELS and SEM techniques. The swelling efficiency of a series of alkalis diffused into the particles dispersed in water was also evaluated. SEM images showed an irregular swelling and deformation of the spherical particles during the titration with the alkalis, which produced a lost of the latex monodispersity and colloidal stability.

-
1. D.I. Lee and Y. Chonde, *Advances in emulsion polymerization and latex technology* (Eds Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 2001).
 2. C.J. Mc Donald, K.J. Bouk nad, and B. Chaput, *Macromolecules* **33** (2000) 1593.
 3. M.A. Dos Santos, F.T. Mckenna, and J.Guillot, *Journal of Applied Polymer Science* **65** (1997) 2343.
 4. S.S. Cutié, P.B. Smith, D.E. Henton, T.L. Staples, and C. Powell, *Polymer Physics* **35** (1997) 2029.
 5. O.J. Karlsson, K. Caldwell, and D.S. Sundberg, *Macromolecular Symposia* **151** (2000) 503.
 6. F. Vázquez *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **43** (1997) 436.
 7. J. Watanabe, G. Seibel, and M.Inoue, *Polymer Letters Edition* **22** (1984) 39.