

00579

2
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE PARTICULAS ESTRUCTURADAS
POR COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE
ACETATO DE VINILO/ACRILATO DE 2 ETIL
HEXILO: CARACTERIZACIÓN POR MICROS-
COPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN
(MET)**

T E S I S

FLAVIO AMÉRICO LAGOS GALVAN

MAESTRIA EN INGENIERIA QUÍMICA

(PROCESOS)

1989

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

RESUMEN

Se llevaron a cabo copolimerizaciones en emulsión de Acetato de vinilo (AV) y acrilato de 2 etil hexilo (AEH) empleando procesos por lotes y semicontinuos. Este sistema representa un ejemplo excelente de un monómero soluble en agua (AV) y otro prácticamente insoluble (AEH).

Para los procesos por lotes y semicontinuos con semilla, se obtuvieron primero las semillas en procesos semi - lotes .

Las semillas y los productos finales fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Transmisión, MET para conocer la morfología de las partículas; RMN - H para conocer su composición ; GPC que nos aporta información sobre la distribución de pesos moleculares y DSC, que nos da las temperaturas de transición vítrea.

Las micrografías de MET de partículas de látex teñidas con ácido fosfotúngstico mostraron morfología celular con dominios de cada homopolímero para procesos con semilla. En contraste, la copolimerización semicontinua con adición de mezcla de monómeros dió una estructura más homogénea. Esto se pudo detectar más fácilmente al usar procesamiento digital de las imágenes obtenidas y aplicar una técnica especial de seudocoloración.

De los resultados obtenidos se aprecia que el proceso de polimerización es un factor muy importante que influye en las propiedades de los copolímeros sintetizados.

ABSTRACT

Emulsion copolymerizations between Vinyl Acetate (VAc) and 2 ethyl hexyl acrylate (EHA) were carried out using batch and semicontinuous processes. This system furnishes an excellent example of a highly water soluble monomer (VAc) and a practically insoluble one (EHA).

For seeded batch and semicontinuous processes, homopolymer seeds were obtained first by semibatch processes. Seed and end products were characterized by Transmission Electron Microscopy, TEM (particle morphology), H-NMR (composition), GPC (molecular weight distribution) and DSC (glass transition temperature).

TEM micrographs of latex particles stained with phosphotungstic acid (PTA) showed cellular morphology with domains of each homopolymer for seeded processes. In contrast, semicontinuous copolymerizations in which the monomer mixture was added, gave a more homogeneous structure. This was easy to detect after employing digital image processing and pseudocoloration techniques.

From these results, polymerization process arises to be a key factor influencing the synthesized copolymers properties.

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Cada día se incrementa la importancia industrial de las emulsiones poliméricas sintéticas (1-4) por las ventajas indiscutibles que presentan para su aplicación, por ejemplo, el no requerir solventes tóxicos o peligrosos. Entre las emulsiones, las de poli(acetato de vinilo) PAV, fueron de las primeras en aplicarse con éxito (5). Actualmente se les encuentra en áreas tales como recubrimientos, adhesivos, industria de la construcción, alimentos, industria textil, etc. Asimismo, se reporta un número creciente aplicaciones para el poli(acrilato de 2 etil hexilo) PAEH, en áreas especializadas de adhesivos (6,7), recubrimientos y productos para la construcción (8,9) e impresión (10).

Los copolímeros de AV - AEH resultan interesantes por sus propiedades potenciales, intermedias entre las de PAV y PAEH, que los hace de interés por sus aplicaciones como adhesivos especializados, en recubrimientos, curtiduría y otras áreas.

Este sistema no ha sido estudiado tan ampliamente como aquellos que involucran monómeros como estireno (St), metacrilato de metilo (MMA) y otros acrilatos de menor peso molecular que AEH.

Las referencias bibliográficas encontradas sobre este sistema (5, 11, 12) incluyen información sobre los polímeros obtenidos usando procesos por lotes y el trabajo de Donescu et al (11) que estudia la polimerización semicontinua del sistema, tomando como parámetros la velocidad de agitación y la relación de distribución de carga de t. dodecil mercaptano entre la carga inicial y el monómero introducido en semicontinuo.

En este trabajo se estudiaron las reacciones de polimerización para la síntesis de homopolímeros en procesos semicontinuos. Posteriormente, estos látex se emplearon para sintetizar copolímeros estructurados, resaltando la importancia del control del emulsificante y el uso de coloide protector. Además, se establecieron las técnicas para obtener copolímeros de AV - AEH en diferentes tipos de procesos. Asimismo, se estudia la relación entre la morfología y el proceso para los copolímeros obtenidos tanto en procesos por lotes como semicontinuos.

En aplicaciones industriales cada día se da mayor importancia al estudio de la morfología de las partículas de látex y su relación con las propiedades del producto final (13-15). Estos estudios permitirán conocer en forma más precisa la relación estructura - propiedades para llegar a "diseñar" algún polímero específico para una aplicación dada (16-19).

Las partículas obtenidas se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión, para lo cual fué necesario implantar una técnica aplicable, así como el establecimiento de las condiciones adecuadas para poder trabajar con estos materiales. Esto se debió básicamente a que éste fué el primer trabajo experimental de microscopía electrónica aplicada a polímeros en emulsión desarrollado en México. Se emplean además técnicas de procesamiento digital para filtrar las imágenes obtenidas (20) y aumentar su definición. Esta técnica, que aún se encuentra en etapa experimental, no había sido empleada hasta ahora en esta área y presenta un gran potencial para el estudio de partículas estructuradas.

OBJETIVOS.

- 1. Desarrollar técnicas para la obtención de látex de homopolímeros y copolímeros de AV - AEH homogéneos y estructurados en procesos por lotes y semicontinuos.**
- 2. Establecer la morfología de las partículas obtenidas usando microscopía electrónica.**
- 3. Establecer la relación entre las condiciones del proceso de síntesis y la morfología de las partículas bajo dichas condiciones.**

INDICE

	Página
Resumen	u
Introducción y Objetivos	iii
Capítulo I. Parte Teórica.	
1. Tipos de operación de procesos	1
2. Obtención de látex de partículas estructuradas	5
Capítulo II. Parte Experimental	
1. Formulaciones	8
2. Materiales	9
3. Descripción del equipo	9
4. Procesos de copolimerización usados	11
5. Procedimientos de Polimerización	12
6. Caracterización de los polímeros	14
7. Microscopía Electrónica	16
Capítulo III. Resultados y Discusión	
1. Homopolímeros	19
2. Copolímeros	44
3. Cuadros de resultados obtenidos	64
4. Caracterización de los productos obtenidos	67
5. Discusión	69
Capítulo IV. Conclusiones	70
Recomendaciones para trabajos futuros	71
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	72
APENDICES	
A. Microscopía Electrónica	74
B. Cromatogramas y Espectros de RMN	79

NOTA : Los números escritos entre paréntesis se refieren a las referencias citadas

CAPITULO I PARTE TEORICA

I. 1. Tipos de operación de procesos .

Uno de los factores que influyen directamente sobre la morfología de las partículas de látex es el tipo de proceso que se tenga. El otro factor, que se refiere a las propiedades físicas y químicas de los monómero no se abordará en esta sección.

Para obtener látex sintéticos se han usado tres tipos básicos de operación de reactores :

- a) Por lotes
- b) Continua
- c) Semicontinua

Una de las razones más importantes para pasar de la operación por lotes a la continua, ha sido el nivel de producción requerido. Cuando se incrementa el requerimiento de producción, puede ser momento de cambiar a un proceso continuo .

A partir de las velocidades de reacción para los monómeros M_1 y M_2 , puede obtenerse la ecuación general para copolimerización en emulsión (9) :

$$R_p = \frac{N_p \bar{n} \left(k_{p11} k_{p22} \left(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2 \right) \right)}{N_A \left(r_1 k_{p22} [M_1] + r_2 k_{p11} [M_2] \right)} \quad 1$$

donde :

N_A = Número de Avogadro

\bar{n} = número promedio de radicales por partícula

N_p = número de partículas de polímero por unidad de volumen

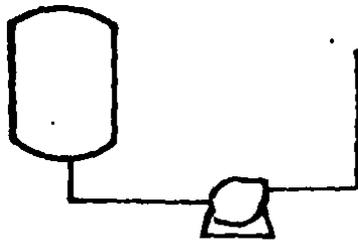
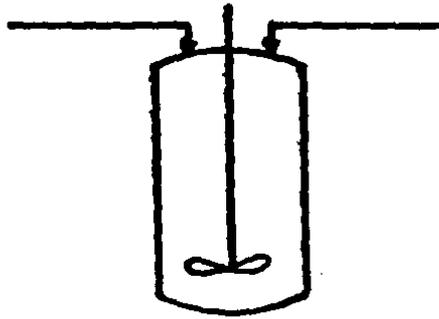
$[M_i]$ = concentración del monómero i en las partículas

Para un sistema dado, las variables son N_p , $[M_i]$ y \bar{n} , que pueden estimarse de acuerdo a las características del mismo.

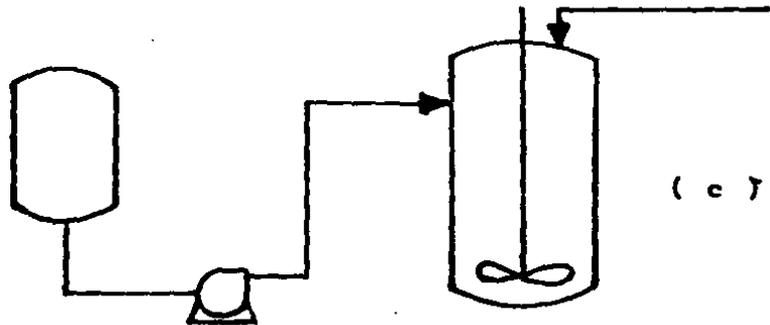
A. OPERACION POR LOTES.

En el caso de una polimerización en emulsión por lotes, se cargan desde el principio los ingredientes necesarios: agua, monómero(s), emulsificante y los auxiliares requeridos, menos el iniciador. En este punto, la mezcla de reacción se lleva a la temperatura de proceso, se agrega el iniciador y comienza la polimerización. Se deja que se alcance la conversión requerida, se detiene la reacción y el contenido se descarga para su acondicionamiento final. Ver Figura 1 a.

(a)



(b)



(c)

Figura 1 . Representación de diferentes tipos de operación de procesos de polimerización . a) Por lotes , b) Continuo , c) Semicontinuo .

En este tipo de operación, es importante la etapa de formación de partículas, ya que su número fija la velocidad de reacción de polimerización y el calor generado por ella. Tomando el modelo de Smith-Ewart para el número de partículas (N_p) se tiene:

$$N_p = \Phi (P/\mu)^{0.4} (a_s s)^{0.6} \quad (2)$$

En caso de que se involucren monómeros solubles en agua en la reacción, se considera la nucleación homogénea:

$$dN/dt = R_i - R_c \quad (3)$$

donde R_i = velocidad de iniciación de radicales
 R_c = velocidad de captura de radicales

B. OPERACION CONTINUA.

Como ya se mencionó, uno de los requisitos para este tipo de proceso es una productividad alta. En este caso, el sistema consiste por lo general de varios tanques agitados conectados en serie o tren de reactores (Ver Fig. 1 b).

En este sistema los reactivos se alimentan al primer reactor y el producto se obtiene del último, pudiendo agregar también algunos reactivos en los puntos ó reactores intermedios del tren (4, 22 39). Algunas de las ventajas que presentan (además de una productividad mayor) son:

Oblención de productos homogéneos

Fácil eliminación del calor, que se traduce en una operación más sencilla

Los látex obtenidos en este tipo de operación presentan distribuciones de tamaño de partícula uniformes (17).

En los reactores continuos se elimina el problema de reproducibilidad de calidad, que se presenta con los reactores por lotes.

Para este tipo de operación, Kiparissides (25) presenta las ecuaciones aplicables, incluyendo el caso en que se tenga nucleación homogénea.

C. OPERACION SEMICONTINUA.

Este es el tercer tipo de operación de estos procesos y es el que se aplicó más en este trabajo. Se emplea frecuentemente en muchas industrias por tener ventajas como:

- i) Control de la velocidad de polimerización y el calor generado.
- ii) Control de la distribución de tamaño de partícula y su morfología.

iii) Control del peso molecular del polímero.

iu) Control de la composición de copolímeros (para copolimerizaciones)

Este tipo de operación también puede ser útil para introducir algunas modificaciones en el proceso, por ejemplo, en la obtención de bases para pintura puede usarse la operación semi-continua para alargar el período de nucleación y disminuir la velocidad de crecimiento. Con esto, se obtendrá un contenido de sólidos alto y un tamaño de partícula pequeño.

Se puede distinguir entre dos técnicas de operación semicontinua que son las usadas más frecuentemente (5,18) :

- a) Con adición de monómero
- b) Con adición de monómero emulsionado

Operación con adición de monómero

Se cargan el agua, el emulsificante y parte del monómero al reactor. Se comienza la polimerización agregando el iniciador a la carga. Después de un cierto tiempo, se añade el monómero restante al reactor a velocidad constante.

Este tipo de operación se emplea cuando se desea controlar la composición de un copolímero y se agrega el monómero más reactivo. También se aplica a casos en los que es importante la morfología de las partículas y con esta operación se busca funcionalizar la capa externa de las mismas. Asimismo, se recomienda cuando se desea alcanzar niveles altos de contenido de sólidos.

Operación con adición de emulsión

Se cargan inicialmente en el reactor una porción tanto de monómero como del agua con emulsificante y los auxiliares requeridos. Se comienza la reacción añadiendo el iniciador (todo o una parte) y se deja reaccionando por un cierto tiempo hasta que empieza la adición a velocidad constante de la segunda parte de la carga (monómero, agua y auxiliares). Si no se agregó todo el iniciador, se puede añadir el resto de él en una corriente diferente.

Esta operación se emplea en ocasiones en que se tiene un monómero o agente reticulante. También se emplea cuando se desea tener un índice de dispersidad alto para el tamaño de partícula, como puede ser deseable en el caso de los adhesivos.

Obtención de látex de partículas estructuradas

A partir de las investigaciones realizadas para aclarar el crecimiento de las partículas de polímero en una polimerización en emulsión, se encontró que dicho crecimiento se da principalmente en la superficie de la(s) partícula(s) (13), aunque se han presentado diferentes modelos para explicarlo.

Williams y colaboradores presentaron evidencias del crecimiento de partículas que podían ser mejor explicadas por un mecanismo de encapsulamiento (13). Esto implica la existencia de un gradiente de concentración de monómero dentro de la partícula en crecimiento. La región de la superficie es rica en monómero y sirve como el sitio primario de polimerización. Este grupo llevó a cabo dos tipos de pruebas usando la polimerización en emulsión de estireno para probar que la zona superficial de las partículas, donde se lleva a cabo la polimerización, tiene una concentración de estireno constante hasta aprox. 60 % de conversión.

El segundo tipo de experimento se basó en el uso de microscopía electrónica para detectar las zonas donde se tenía poli(butadieno) presente, después de haberlo agregado en ciertas etapas de la reacción. La observación de las fotografías obtenidas confirmó el hecho de que el sitio primario de polimerización es la superficie de las partículas.

Posteriormente se llevaron a cabo experimentos en los que se usó un látex como semilla, cuyas partículas se hicieron crecer agregando monómero en un proceso por lotes (1), con lo cual las partículas de látex se pueden usar como núcleo para llevar a cabo una polimerización posterior, revistiendo o recubriendo el núcleo. De esta forma, se pueden sintetizar látex de partículas con un núcleo envueltas en una coraza (core-shell).

Copolimerización en emulsión

Como ya se mencionó, cuando se parte de partículas de látex de un polímero, consideradas como semillas y se hacen crecer al agregar otro monómero, puede darse el caso de tener partículas con estructura núcleo-coraza ("core-shell"). La formación de este tipo de estructura se confirma con observaciones hechas por microscopía electrónica y se da cuando se tiene una partícula con un núcleo de un polímero, una capa exterior circundante de otro polímero y una zona intermedia de copolímero.

La formación de copolímeros con estructura núcleo-coraza es una situación ideal, que no se presenta siempre. Se pueden tener un número importante de factores que influyen para que no se obtenga una coraza bien definida (2,14,15), que se mencionarán más adelante.

De acuerdo con lo anterior, diferentes autores han informado de la obtención de látex de partículas en las que no se encuentra un núcleo y una coraza bien definidos, sino que se pueden encontrar desde partículas con dominios ("microdominios") de un homopolímero dispersos en partículas de otro (1,15,71,72), hasta aquellas que presentan una forma extraña por una cobertura parcial del núcleo (3,4).

En la Figura 2 a continuación se pueden observar las diferentes estructuras de partículas encontradas.

Debido a la gran diversidad de tipos encontrados de morfología de las partículas, desde hace unos cuantos años (43) se ha preferido usar el término **partículas estructuradas**. Este término se comenzó a utilizar a partir de los trabajos realizados por el grupo japonés del Dr. Okubo (43,56) en los cuales se encontraron diferentes morfologías al estudiar el efecto de parámetros tales como el hinchamiento de las partículas y su tensión interfacial.

Para llevar a cabo la caracterización de estas partículas se usan técnicas diversas, como la microscopía electrónica, la cromatografía en capa fina, espectroscopía mecánica y técnicas de dispersión de ondas a bajo ángulo (73).

Muchos autores han dedicado grandes esfuerzos para determinar tanto los parámetros que afectan la morfología de las partículas como los mecanismos por los cuales se dan los diversos tipos de morfologías posibles (1; 11-18; 20; 43-45; 55-59; 61-72).

Estos trabajos están basados en la caracterización de las partículas de látex y consideran la microscopía electrónica como su herramienta más poderosa. Esto se debe básicamente a que ésta es la única técnica de caracterización que permite la observación directa de la morfología de las partículas de látex, aunque frecuentemente sea necesario agregar sustancias que las protejan o recubran, sin alterar su morfología (20; 29; 30; 42 - 50).

Se han hecho intentos muy serios e importantes, como los de Daniel (4), Bassett (13) y Sütterlin (1) para dilucidar y agrupar en casos tipo los diferentes sistemas estudiados y las posibilidades que se pueden presentar según las características de polaridad de los monómeros.

Sin embargo, se reconoce también que hay otros factores importantes que afectan la morfología de las partículas de látex, que son de importancia en muchas aplicaciones, tales como:

- a) Tipo, proporción, velocidad y forma de adición de otros ingredientes, tales como emulsificante, iniciador, agentes de transferencia y de entrecruzamiento.
- b) Grado de compatibilidad de los polímeros
- c) Grado de hidrofiliidad (polaridad) de los polímeros de la coraza.
- d) Temperatura de reacción.
- e) Tipo de proceso.

Un aspecto muy importante que se mencionó antes, se refiere a la compatibilidad de pares de polímeros, que en sus mezclas presentan estructuras compuestas por dos fases. Esta estructura heterogénea tiene gran influencia en las propiedades mecánicas y en los efectos sinérgicos observados con elastómeros reforzados y plásticos resistentes al impacto (74).

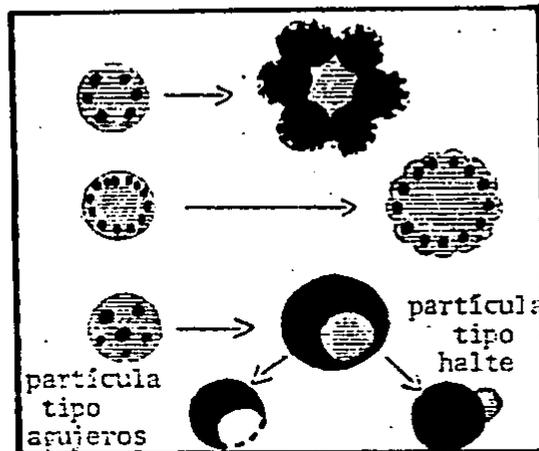
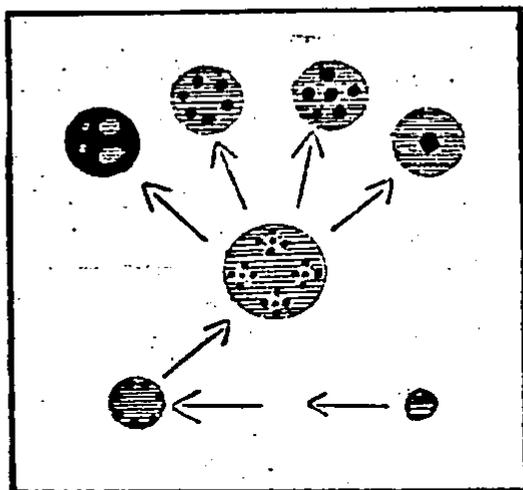
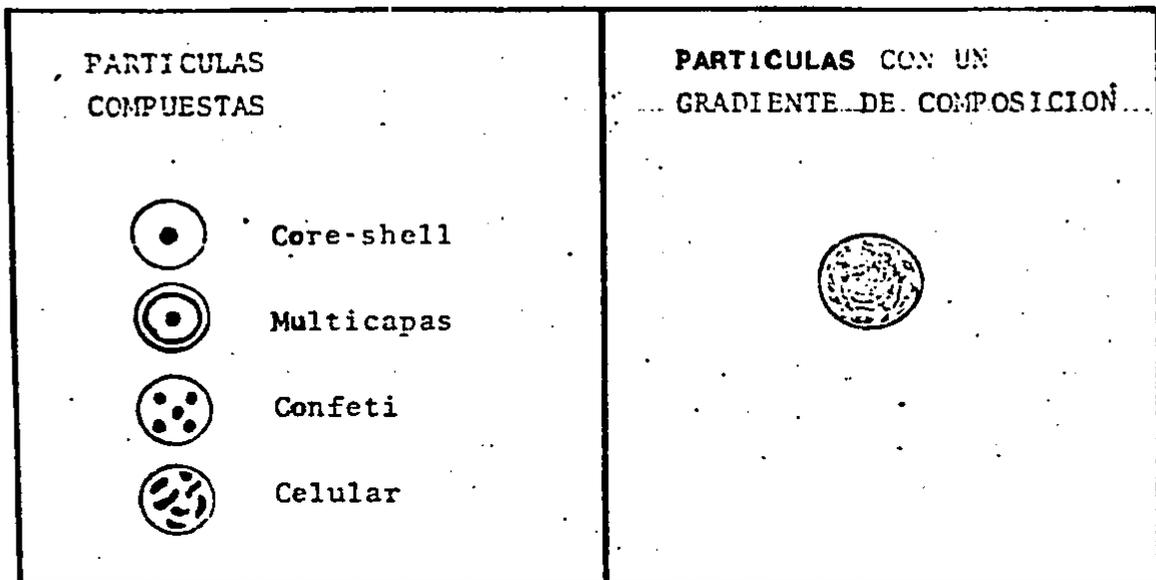


Fig.2 Modelos diversos de partículas estructuradas.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos seguidos en los procesos de polimerización, preparación de muestras, pruebas preliminares, así como las técnicas de caracterización empleadas y los procedimientos usados en ellas.

En primer término se obtuvieron látex de homopolímeros de acetato de vinilo y acrilato de 2 etil hexilo. Posteriormente se llevaron a cabo copolimerizaciones usando diferentes tipos de proceso, incluyendo los que utilizaron semillas de los homopolímeros obtenidos.

1. Formulaciones

Se comenzó el trabajo por el estudio de los procesos de obtención de látex de los homopolímeros de acetato de vinilo PAV y acrilato de 2 etil hexilo PAEH en operaciones semi-lotes. La formulación básica que se siguió es la indicada en la Tabla III - 1.

Tabla III - 1. Formulación base para la obtención de homopolímeros.

Agua	800	g
Lauril sulfato de sodio	2.5	g
Persulfato de potasio	0.06	g
Metabisulfito de sodio	0.04	g
n. Dodecil mercaptano	1	g
poli(álcohol vinílico)	20	g
Relación Agua/monómeros	2.4 - 6.95	
Temperatura de polimerización :	55	°C

Para el caso de los procesos de obtención de los copolímeros, la formulación básica fué :

Tabla III - 2. Formulación base para la síntesis de copolímeros.

Agua (total)	700	g
Persulfato de potasio	0.06	g
Metabisulfito de sodio	0.04	g
n. Dodecil mercaptano	1	g
Relaciones Agua/monómeros	10.0 - 25.0	g H ₂ O / g AEH
	24.0 - 45.0	g H ₂ O / g AV
	7.7 - 8.3	g H ₂ O / g monómeros
Temperatura de reacción :	55	°C

2. Materiales .

Se usó agua destilada y desionizada. El agua previamente destilada se desionizó hasta tener una resistividad de por lo menos 10 Mohms-cm. El monómero de acetato de vinilo AV, (Celanese Mexicana) se destiló a 42° C y 265 mmHg de presión, para separarlo del inhibidor (hidroquinona) que contiene en niveles de 5 a 7 ppm. El AEH (Celanese Mexicana) se lavó tres veces con una solución de NaOH y cuatro veces con agua destilada y desionizada (26). Con esta operación la concentración de inhibidor se reduce de 90 - 110 ppm de metil hidroquinona original hasta niveles menores a 1.0 ppm.

Se utilizó bicarbonato de sodio (J. T. Baker, grado reactivo) como regulador de pH. Como sistema iniciador se empleó persulfato de potasio $K_2S_2O_8$ (Monterrey, reactivo analítico) y metabisulfito de sodio, $Na_2S_2O_5$ (J. T. Baker, grado reactivo).

El agente de transferencia de cadena usado fué el normal dodecil mercaptano, nDM (Pennwalt, 98 % de pureza).

Emulsificante. Se empleó Lauril sulfato de sodio, LSS (Nutritional Biochemicals Corp, grado reactivo).

Coloide protector. Se utilizó poli(alcohol vinílico), PV-OH grado comercial. Se usaron dos tipos de MOWIOL (MR. Hoechst):

Mowiol	20 - 98	(hidrolizado 98 %)
Mowiol	26 - 88	(hidrolizado 88 %)

Los poli(alcoholes vinílicos) cuyo grado de hidrólisis es de 98 % se conocen en general como totalmente hidrolizados y los de menor grado de hidrólisis como parcialmente hidrolizados.

El nitrógeno usado como gas inerte en el proceso (Intra, Linde) se pasó por trampas con pirogalol y ácido sulfúrico y por un filtro de fibra de vidrio.

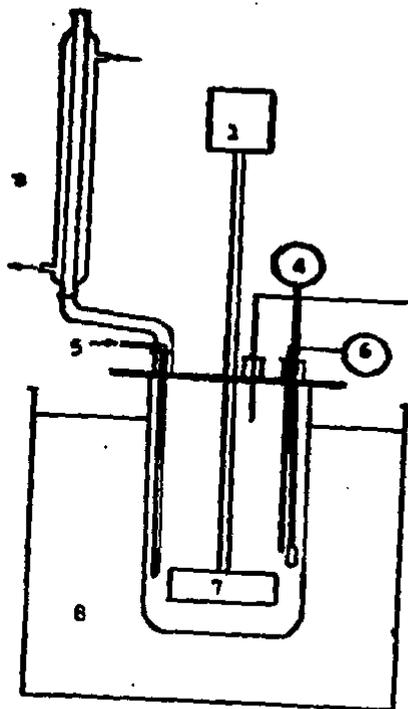
3. Descripción del equipo .

El equipo empleado consta de un reactor de vidrio de 2 lts. de volumen interno con agitación mecánica por medio de un motor de 1/32 HP. Se encuentra colocado en un baño mantenido a temperatura constante por un termostato con control de temperatura marca GCA Precision Scientific modelo Porta Temp con flujo de recirculación de 2.8 l / min. En la Figura 3 se presenta un esquema del dispositivo empleado.

El impulsor del agitador es de propela de paletas. Se tiene, además, un refrigerante empacado con sillas Berl de vidrio conectado en una de las entradas del reactor para condensar el monómero que llegase a vaporizar. Cuenta con entrada de nitrógeno para burbujearlo en el seno de la emulsión y mantener la atmósfera inerte.

En otra de las boquillas se tiene un termómetro de inmersión y una aguja de jeringa de 27 cm. de largo para extraer muestras de látex en función del tiempo de reacción. Con esta aguja se pueden sacar muestras de la parte superior del volumen de emulsión reaccionante.

En la cuarta boquilla del reactor se coloca una línea para la adición semicontinua de monómeros, como se presenta en la Figura 3. Para la obtención de copolímeros por procesos semicontinuos se utilizó un dosificador (bomba de jeringa) marca Sage Instruments modelo 355 para agregar los monómeros. Su ámbito de operación oscila entre 0.13 - 12.6 ml / min. Ver Figura 3b.



- 1.- Motor
- 2.- Línea para adición de monómero(s)
- 3.- Refrigerante
- 4.- Termómetro
- 5.- Entrada para burbujear nitrógeno
- 6.- Toma de muestra
- 7.- Agitador
- 8.- Baño a temperatura constante

Figura 8a . Esquema del sistema de reacción .

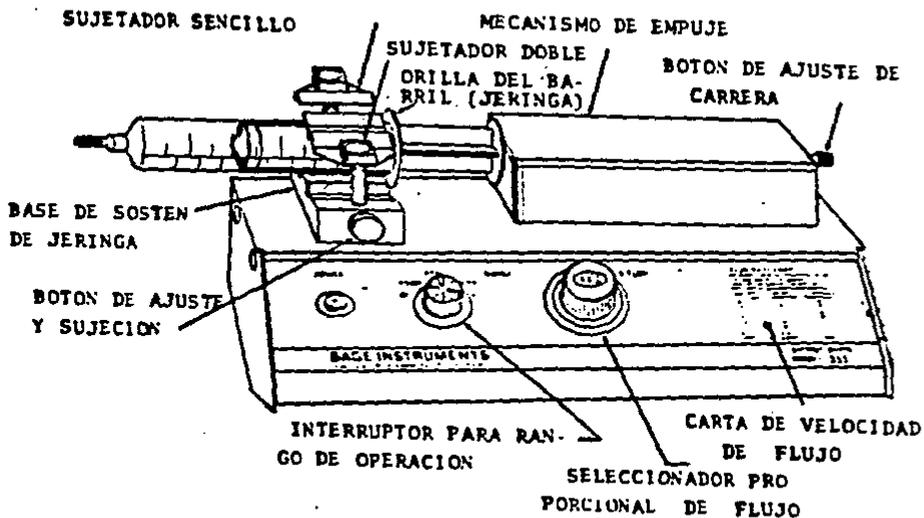


Figura 8b . Esquema de la bomba de Jeringa (dosificador) .

4. Procesos de copolimerización utilizados .

Se usaron diversos tipos de procesos en este trabajo. Cada proceso presenta diferentes condiciones por lo que respecto a la concentración de comonomero : se tienen condiciones de comonomero limitante en los procesos semicontinuos, como lo presentan Wessling (55) y Bataille (23). En el caso de los procesos con impregnación de la semilla, estos nos dan información en condiciones de saturación e hinchamiento de la semilla. De acuerdo con los trabajos de Misra (14), Min (15) y Okubo (43,56,72) y V. Dimonie (57) esto también nos aporta información sobre la compatibilidad de los polímeros involucrados y sus grados de entrecruzamiento.

Las copolimerizaciones por lotes nos dan información del sistema en condiciones de sobresaturación de monómero (14,15).

Es importante conocer la relación entre la morfología de las partículas, sus propiedades y los procesos de obtención, puesto que a partir de ese conocimiento pueden hacerse productos a la medida, según las necesidades o aplicaciones que se busque satisfacer.

Los procesos empleados para las copolimerizaciones fueron :

- a) Por lotes
- b) Semicontinuos

Se siguieron variantes de estos procesos, que se pueden agrupar según el tipo de operación, como se indica a continuación :

Procesos por lotes

- i) Con semilla
- ii) Con impregnación de la semilla

Procesos Semicontinuos

- i) Con semillas
- ii) Con adición de ambos monómeros

Los látex semilla usados en los procesos de copolimerización, según se indica en el cuadro anterior, se seleccionaron de los látex de homopolímeros que se sintetizaron primero. Estos se escogieron en función del grado de conversión, la estabilidad del producto y del tipo de proceso.

Características de los procesos

Los procesos se limitaron a 240 minutos por considerarlo un tiempo adecuado para la reacción de monómeros vinílicos en la práctica industrial (5, 24 - 26). Además, el tiempo total del experimento comprende aproximadamente el doble del tiempo de reacción, por la preparación, revisión y limpieza del equipo y materias primas.

A continuación se describen algunas características distintivas de los procesos mencionados .

a) Procesos por lotes .

Se cargan en el reactor las materias primas necesarias para la polimerización y en un momento dado se introduce el iniciador de la reacción.

La diferencia entre el proceso por lotes con semilla típico y aquel con impregnación, es que en el último se agrega el segundo comonómero a la carga de agua y látex semilla del reactor y se agita por un cierto tiempo. En el caso presente, se dejó agitando por más de 12 horas. Después de este tiempo, se agrega el sistema iniciador, con lo cual comienza la reacción.

b) Procesos Semicontínuos mixtos (semi - lotes).

Este tipo de procesos se empleó para la obtención de homopolímeros usados como semilla en procesos de copolimerización posteriores. Se cargan al reactor el emulsificante, agente de transferencia, regulador de pH y la parte proporcional de la carga total de monómero programada para el ciclo inicial (pie de cuba). Después se agrega el sistema iniciador. Posteriormente, al llegar al tiempo fijado previamente, se comienza a agregar en forma programada el resto de la carga de monómero (adición semicontinua).

c) Procesos Semicontínuos.

Se presentan dos variantes. En la primera, se parte de un látex semilla de un homopolímero y se agrega el segundo comonómero durante un cierto intervalo de tiempo. La operación antes descrita se lleva a cabo con látex semilla de cada uno de los homopolímeros agregando en cada caso el comonómero complementario correspondiente. Al final se obtienen copolímeros estructurados .

En la segunda se agrega una mezcla de ambos comonómeros y el agente de transferencia de cadena (NDM) durante un intervalo dado y después se deja que se agoten los reactivos. En este trabajo, se usa una mezcla de emulsificante y coloide protector (LSS + PV-OH) para estabilizar el látex de copolímero resultante. El polímero final es prácticamente homogéneo.

5. Procedimientos de Polimerización .

A continuación se describen los pasos seguidos para la síntesis de los látex de homopolímeros.

5.1 Obtención de homopolímeros . Procesos semi - lotes .

1. Armar el reactor según se indica en la Figura 3.

2. Pesar el emulsificante, iniciador y auxiliares necesarios, según la formulación a seguir. Verter el agua destilada y desionizada en el reactor, dejando aparte 50 ml. para disolver los reactivos a emplear en la polimerización.

3. Abrir la válvula de salida de nitrógeno y burbujearlo durante 20 minutos. Flujo volumétrico : 50 ml / min .

Una vez que se haya alcanzado una temperatura 5 ° C inferior a la de reacción :

4. Añadir el regulador de pH disuelto en agua.

5. Agregar el emulsificante disuelto en agua.

6. Agregar la parte proporcional de la carga de monómero que vaya a dejarse reaccionar en batch .

7. Añadir el agente de transferencia. Dejar agitando la mezcla de reacción hasta que se alcance la temperatura de polimerización y en ese momento :

8. Agregar el sistema iniciador disuelto en agua, considerando este punto como el inicio de reacción.

9. Tomar muestras (de 5 ml) según el programa de muestreo establecido previamente.

Después del periodo batch programado, se comienza la adición semicontinua del monómero restante.

Precauciones

Usar guantes para manejar el monómero y realizar estas manipulaciones en una campana con extracción de vapores o usar mascarilla, procurando tener la menor exposición posible .

5.2 Obtención de copolímeros.

Procesos por lotes .

Primero se describe el procedimiento usando un látex semilla y después utilizando semilla previamente impregnada con el segundo comonómero.

A) PROCESO CON SEMILLA

1. Se calcula y se mide el volumen de látex semilla y comonómero a emplear. Verter el látex semilla en el reactor. Agregar el agente de transferencia de cadena.
2. Agregar el sistema iniciador disuelto.
3. En el momento programado, comenzar la adición semicontinua de comonómero.

Continuar la secuencia de instrucciones indicada en el procedimiento de obtención de homopolímeros.

B) PROCESO CON ADICION DE AMBOS MONOMEROS .

Se describe el procedimiento empleando una mezcla de coloide protector y emulsificante :

1. Una vez disuelto y cocido el PY-OH, agregar el emulsificante y el regulador de pH, manteniendo agitada la solución. Verterla después en el reactor . Iniciar la agitación.
2. Medir los volúmenes de monómeros que se vayan a agregar según la formulación. Agregar el agente de transferencia y mezclarlos.

Una vez que se llegue a la temperatura de reacción :

3. Agregar el sistema iniciador disuelto. Comenzar la adición semicontinua de la mezcla de monómeros y agente de transferencia. Poner en marcha el cronómetro.

6. Caracterización de los polímeros

A continuación se describen las técnicas seguidas para la caracterización de los látex y polímeros obtenidos.

6.1 Medición de la conversión

Se hizo gravimétricamente a 100 ° C por 30 minutos , considerando el porcentaje de sólidos.

6.2 Determinación de temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros.

Se hizo por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se usó un equipo DSC-1B (Perkin Elmer), en el intervalo de baja temperatura de operación, de - 80 a 35 ° C. Se utilizó nitrógeno líquido como medio de enfriamiento para poder trabajar en este intervalo. Se usaron de 20 a 30 mg. de muestra calentada a una velocidad de 10 ° C / min.

En esta técnica se mantiene en todo momento un balance térmico nulo entre la muestra y la referencia . Esto implica que la temperatura de ambos se mantenga igual. Con esta técnica puede medirse la diferencia de energía entre dos platos (de muestra y referencia).

Aunque esta es una técnica semimicro, para el caso de los polímeros se recomienda usar más de 10 mg. de muestra para la determinación de T_g (48,58) . Uno de los problemas más graves que se presentan en ésta técnica es asegurar un buen contacto entre los platos y la muestra contenida en los paneles. En este trabajo se siguieron dos técnicas para asegurarlo :

- i) Colocación de muestra en forma de película, recortando la película antes formada.
- ii) Formación de película en el panel agregando disolvente y evaporándolo.

Para determinar las temperaturas de transición vítrea se usó el punto de inflexión dado por la intersección entre las pendientes de la línea base y de la línea de deflexión, como se muestra en la Figura 4 .

En los casos de copolímeros, donde se tuvo una línea base con mayor nivel de ruido, se consideró el punto de inflexión correspondiente .



Figura 4 . Termograma para poli (acetato de vinilo).

6.3 Determinación del peso molecular promedio y su distribución .

Esta técnica comenzó a ser desarrollada desde 1936 por Saito y Marck y no fué sino hasta 1962 en que Moore logró la primera separación exitosa de sistemas no acuosos y la llamó cromatografía de permeación en gel.

Se ha observado que la distribución de volúmenes eluidos sigue una curva . Su intervalo de aplicación va desde pesos moleculares de 10,000 hasta millones, pero no se recomienda usar esta técnica para pesos moleculares promedio mayores de 1,000,000 porque su precisión disminuye notablemente.

Sus limitaciones consisten en :

- i) Problemas de solubilidad del polímero en el fluido acarreador
- ii) Problemas de separación por adsorción
- iii) Problemas de agregación
- iv) Dificultad de interpretación de la información obtenida para copolímeros

Por la cromatografía de permeación en gel (GPC) , las moléculas de polímero se separan de acuerdo a su tamaño, siguiendo el principio del volumen hidrodinámico excluido. Para llevar a cabo la separación, se disuelve el polímero y se hace pasar esta fase móvil por la fase estacionaria, que está constituida por una serie de columnas empacadas con partículas porosas . El material de empaque tiene una distribución de tamaño de poro y las moléculas de polímero se percolan a través de esos poros (48).

De acuerdo con la descripción anterior, las moléculas pequeñas permean una gran fracción del volumen total de poros y su elución fuera de las columnas es posterior a las moléculas grandes, ya que estas últimas no penetran en los poros de la fase estacionaria.

Los pesos moleculares promedio y su distribución se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando un equipo Waters (Cromatógrafo de líquidos) con detector de índice de refracción. Se trabajó con muestras de 20 mg y se disolvieron en tolueno y en algunos casos en THF. Sin embargo, en el caso de los copolímeros, en algunos casos resultó poco representativo hacer la cromatografía debido a la presencia de geles. En la mayoría de los casos no se obtuvo disolución completa después de 4 semanas .

6.4 Determinación de la composición promedio de los productos finales.

Se usó resonancia magnética nuclear de protón (RMN H⁺) con un espectrofotómetro Varian EM 390 de 90 MHz para H⁺.

Primero se obtuvieron los espectros de resonancia para los homopolímeros. Para obtener la composición del copolímero, se usaron los picos siguientes (59) :

poli (acetato de vinilo)	5 y 2 ppm
poli (acrilato de 2 etil hexilo)	4 ppm

En la Figura 5 se presenta un espectro de RMN para un copolímero y las asignaciones de los picos respectivos.

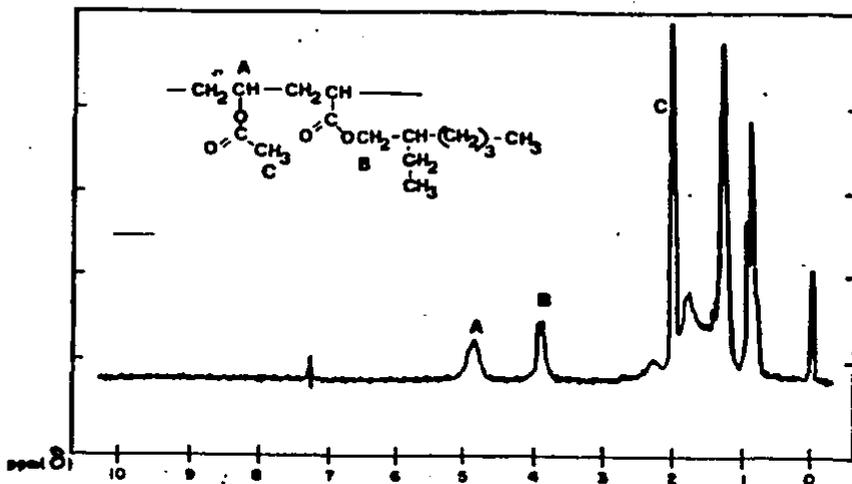


Figura 5. Espectro de RMN H^+ para un copolímero .

Las composiciones de los copolímeros fueron calculadas de las intensidades relativas (curvas de integración directa) de las resonancias mencionadas. Así, por ejemplo, para conocer la composición de acetato de vinilo presente, se obtiene (59) :

$$\% AV = 2 S_1 / (2 S_1 + S_2)$$

donde :

S_1 = área de la resonancia A de PAV
 S_2 = área de la resonancia B de PAEH

5.5 Determinación del diámetro de partícula promedio por dispersión de luz dinámica. Recomendaciones generales de uso .

Preparación de la muestra (60) .

Se recomienda usar agua destilada, desionizada y filtrada.

Colocar una gota del látex muestra (de preferencia diluida) y llenar la celda hasta aproximadamente 3 mm abajo del extremo superior con agua.

Homogenizar la muestra, evitando que haya burbujas.

Para la determinación del tamaño de partícula se usó un Analizador de partículas Coulter Counter modelo N4SD .

6.6 Microscopía Electrónica.

Se usó microscopía electrónica de transmisión para investigar la morfología de las partículas de látex sintetizadas.

Se empleó un microscopio de transmisión Jeol modelo TEMSCAN 100 CX con filamento de LaB₆ y el soporte frío.

Establecimiento de condiciones y preparación de muestras

Después de hacer una revisión bibliográfica del material disponible para polímeros en emulsión, se comenzó a trabajar en la corroboración de las condiciones descritas en la literatura aplicables para este caso (1,13-16,42,43,45,47,49,50,61). Sin embargo, se hicieron estudios cualitativos para fijar las condiciones de operación más favorables, porque en las fuentes antes mencionadas no se presentan detalles importantes. Estos estudios incluyeron tanto diferentes sustratos para las rejillas, como las condiciones de voltaje de aceleración óptimo para la muestra y el tiempo de tinción (y difusión) óptimo para los látex. Asimismo, se compararon las imágenes obtenidas en este aparato con aquellas logradas por otros autores (14, 49).

Se comenzó el estudio descrito analizando diferentes sustratos para rejillas, probando carbono, carbón en diferentes espesores de película y rejillas vírgenes con muestra. Se hicieron pruebas con diferentes voltajes de aceleración, abarcando el intervalo desde 20 hasta 100 kVolt. El criterio a aplicar fué el de utilizar el mayor voltaje que pudiera soportar la muestra para disminuir el daño causado por la radiación (50, 55). Una ventaja adicional del uso de un voltaje de aceleración alto radica en el hecho de tener una mayor luminosidad y mejor resolución.

Para mejorar el contraste de las fotografías obtenidas, se hizo un estudio exhaustivo de las condiciones de tinción apropiadas, llegando a establecer las que se indican más adelante.

Para teñir las partículas de látex y obtener contraste electrónico se utilizó una solución de ácido fosfotúngstico (PTA) al 0.2 % (49). Se usaron rejillas recubiertas con carbón.

Recubrimiento de rejillas con película de carbón

Las rejillas se recubren con una película de carbón para facilitar las observaciones de las partículas de látex y su morfología. Además, de esta forma se minimiza el daño causado por la radiación incidente.

Para esta operación se requiere tener un contenedor para agua con una válvula para regular el flujo de salida y algunas placas de mica limpias, además de las rejillas a recubrir.

A continuación se presentan los pasos a seguir:

1. Se evapora una película delgada de carbón (menor de 100 angstroms de espesor) sobre una placa delgada de mica limpia. Se debe tener mucho cuidado en la limpieza de la superficie de esta placa.
2. Colocar las rejillas a recubrir en el fondo del contenedor, evitando que floten. Se recomienda también colocarlas sobre un cernidor (de más de 200 mallas) colocado sobre un tubo limpio en el seno del agua del contenedor.
3. Separar la película de carbón de la mica, haciéndola flotar en la superficie del agua.
4. Comenzar a desalojar el agua del contenedor regulando el flujo con la válvula de salida. Para evitar la formación del vórtice por la salida de agua, el recipiente debe tener las dimensiones adecuadas y un control apropiado del flujo de salida.

5. Dirigir la película sobre la superficie del agua, orientándola sobre las rejillas para que las recubra.
6. Una vez que el nivel de agua haya bajado suficiente y las rejillas estén recubiertas, colocar el cernidor sobre papel absorbente.
7. Separar cada rejilla del cernidor y traspararla al estuche donde se vayan a almacenar mientras se usan. Dicho estuche deberá tener papel fotográfico absorbente en el fondo.

Preparación de rejillas con muestra

A los látex de partículas que se quiere observar se les agregó agua destilada y desionizada para dispersarlos. Se confirmó esta dispersión por mediciones de diámetro de partícula por dispersión de luz dinámica y se prosiguió con la preparación de muestras.

Se agregó agente de tinción (PTA) en una proporción de 3:5 en volumen a una dispersión de látex con un máximo de 10 % de sólidos y se dejó de 12 a 16 hs. la mezcla para que se difundiera el PTA. Después se depositó una gota de látex teñido sobre la rejilla recubierta con película de carbón y se retiró la mayor cantidad posible de látex con papel secante especial. Se congeló con vapores de aire y nitrógeno líquidos, introduciendo la rejilla en los mismos durante 1 a 1.5 min. y después se dejó secar al aire.

Finalmente, se evaporó una capa muy delgada de carbón a (encima de) las rejillas.

Procesamiento Digital de las Imágenes obtenidas

Algunas de las imágenes de las partículas de látex obtenidas fueron procesadas digitalmente para mejorar su resolución y el contraste de los negativos obtenidos.

Las imágenes fueron procesadas de diversas maneras: en el primer caso se tomaron directamente de las fotografías obtenidas con una cámara de video para después digitalizarlas, se les aplicó una técnica de pseudocoloración y se desplegaron a continuación las imágenes pseudocoloreadas. El segundo procedimiento seguido consistió en tomar con una cámara de video las imágenes de los negativos iluminados a trasluz, digitalizarlos posteriormente, aumentarles el contraste expandiendo la escala de grises y haciendo colores falsos donde el blanco corresponda a un tono de azul oscuro y el negro a un azul claro. Este trabajo fue desarrollado en el Laboratorio del Instituto de Física de la UNAM en Ensenada, B. C.

La aplicación de estas técnicas permite tener más elementos de juicio para establecer la existencia probable de algún tipo de estructura. Esto es particularmente importante en el caso de los copolímeros, puesto que esta técnica indicó la presencia de diferentes dominios en las partículas, siendo un auxiliar muy importante en el análisis de la estructura de las mismas.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Homopolímeros

1.1 Poli (acetato de vinilo).

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la polimerización de PAV, así como una discusión de los mismos. Para realizar los experimentos aquí expuestos, se llevó a cabo una serie de pruebas y corridas previas.

La formulación básica empleada para la obtención de homopolímeros es la que se presenta en la Tabla II - 1.

A continuación se presentan en la Tabla III - 1 las formulaciones que se usaron para la obtención de PAV. En la tabla siguiente se tiene un análisis de las formulaciones empleadas y a continuación se da esta información para PAEH.

Las formulaciones se encuentran dentro del rango establecido en la literatura para homopolimerizaciones en emulsión (26,41). Para estas se siguieron las sugeridas en forma general en el Vol. 5 de la Enciclopedia de Ciencia y Tecnología de Polímeros (5), así como las presentadas por Pritchard (24) empleando PV-OH.

Se comenzó por llevar a cabo la polimerización de acetato de vinilo usando persulfato de potasio, pero posteriormente se cambió a un sistema de iniciación redox. Se trabajó a 55 ° C por ser una temperatura de operación adecuada en la Ciudad de México, puesto que la temperatura de ebullición del acetato de vinilo en estas condiciones es de aproximadamente 65 ° C.

Se emplearon procesos semi - lotes para la obtención de homopolímeros y se probaron diferentes condiciones en cuanto a la velocidad y tiempo inicial de adición, hasta llegar a tener un proceso semi-continuo (en la región controlada, como lo definen Wessling et al (55)). Para comenzar la adición semicontinua de monómero se fijó un tiempo suficiente para alcanzar una conversión moderada en la polimerización en el pie de cuba.

Debido a que la solubilidad del acetato de vinilo es considerablemente alta, como ya se ha mencionado, fué necesario definir la **conversión relativa** (x_r) en que se considera la solubilidad del monómero. De esta forma se manejan tres conversiones diferentes, que se definen a continuación:

$$\text{Conversión global} = \frac{\text{(Monómero transformado a polímero)}}{\text{Monómero total}} = x_g$$

$$\text{Monómero total} = \text{Monómero etapa batch} + \text{Monómero agregado en etapa semicontinua}$$

$$\text{Conversión instantánea} = \frac{\text{Polímero obtenido al tiempo } t}{\text{Monómero agregado hasta } t} = x_i$$

$$\text{Conversión relativa} = \frac{\text{Polímero al tiempo } t}{\text{Monómero efectivo}} = x_r$$

donde:

$$\text{Monómero efectivo} = \text{Monómero total} - \text{(Monómero disuelto en la fase acuosa)}$$

Tabla III - 1. Formulaciones usadas para poli(acetato de vinilo)

Corrida	A *	B	C	D	E	F
Agua	84.49	82.42	84.42	86.41	69.48	70.16
Monómero	15	17	15	13	28.5	27.8
$K_2S_2O_8$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
$Na_2S_2O_5$	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
LSS	0.26	0.26	0.26	0.27	0	0
PVAI	0	0	0	0	1.7	1.7
$NaHCO_3$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
n. DM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Total (g)	100.06	100	100	100	100	100
H_2O /Monómero (en masa)	5.67	4.94	5.71	6.59	2.43	2.52
Conc. LSS/cmc	1.18	1.202	1.202	1.202	0	0
Tiempo reacción (hs.)	6	4	4	4	4	4

Tabla III - 2. Condiciones de operación de corridas

Monómero total	143.8	162	140.1	121.4	328.7	317.5
Carga inicial, %	52	25.6	60	69	29	30
Monom disuelto	20.4	20	20	20	20	20
Monom efectivo etapa inicial	54.4	21.5	64	63.8	75.3	75.2
ADICION						
X_r al comenzar la adición	17.4	4	22	15.4	5	--
Tiempo inicial (minutos)	103	60	72	47	36.5	53
Tiempo final	328	78	165	95	94	90
Velocidad gmol/seg(x10)	0.595	12.97	1.17	1.51	7.87	11.7

Tabla III - 3. Formulaciones usadas para poli(acrilato de 2 etil hexilo)

Corrida	G	H	J
Agua	80.48	86.48	81
Monómero	19	13	18.48
$K_2S_2O_8$	0.01	0.01	0.01
$Na_2S_2O_5$	0.01	0.01	0.01
LSS	0.2	0.2	0.2
$NaHCO_3$	0.2	0.2	0.2
n. DM	0.1	0.1	0.1
Total (g)	100	100	100
H₂O/Monómero (en masa)	4.3	6.94	4.38
Conc. LSS/cmc	1.202	1.202	1.202
Tiempo reacción (hs.)	4	4	4

Tabla III - 4. Condiciones de Operación de las corridas .

Monómero total	186.1	115.2	182.5
Carga inicial, %	38	69	20
Monom disuelto	0.08	0.08	0.08
Monom efectivo etapa inicial	70.8	79.7	37.1
ADICION			
Tiempo inicial (minutos)	96	72	61
Tiempo final	192	110	113
Velocidad gmol/seg(x10)	1.09	0.84	1.28

Tabla III - 5. Desarrollo de las corridas de obtención de homopolímeros

Corrida	OBJETIVO	RESULTADOS				OBSERVACIONES	Condiciones
		Conv (%)	\bar{D}_p nm. x 10^{13}	\bar{N}_p	Sólidos (%)		
POLI (ACETATO DE VINILO)							
A	Probar la formulación.	25	78	1.4	4.39	Baja conversión por falta de iniciador (reacción larga)	Uso de K ₂ S ₂ O ₈ como iniciador y baja velocidad de adición de monómero
B	Aumentar velocidad de reacción y conversión. Mejorar la estabilidad .	48	105	1.21	8.56	Aumento de conversión. Se tuvo velocidad de adición de monómero alta.	Cambio a iniciador REDOX y disminución de tiempo de reacción. Aumento velocidad adición monómero y reducción carga inicial.
C	Estudiar sensibilidad conversión vs. velocidad de adición .	55	85	2.1	8.7	Solubilización parcial de carga inicial de monómero. La conversión instantánea se mantuvo elevada.	Reducción de velocidad de adición de monómero. Aumento de % de carga inicial.
D	Estudiar sensibilidad conversión vs. proporción de carga inicial .	83	102	1.73	11.5	Estabilidad satisfactoria. Partículas oscuras (teñidas con PTA) por MET. Alta conversión	Aumento de proporción de carga inicial (monómero)
E	Obtener partículas mayores que las anteriores y aumentar % CS a 20	>10.	460	1.21	5	Baja estabilidad después de 5 días. Baja conversión	Cambio de estabilizador a PV-OH .
F	Aumentar conversión, estabilidad y % sólidos, CS.	85	300	1.47	26	Estabilidad satisfactoria (3 semanas) Partículas con estructura aparente núcleo-coraza, por presencia de PV-OH, más aún por el PTA.	Cambio de grado de hidrólisis del PV-OH

POLI (ACRILATO DE 2 ETIL HEXILO)

Corrida	OBJETIVO	RESULTADOS			OBSERVACIONES	Condiciones
		Conv (%)	Dp nm.x10 ³	Np Sólidos (%)		
G	Oblener látex con aprox. 20 % de sólidos usando mismo iniciador	< 15		2	Baja conversión. No se pudo manejar por ser demasiado pegajoso. Se propone reducir el % de sólidos.	Prueba de formulación con mayor % de sólidos para acrilato.
H	Aumentar la conversión final.	68.115	1.2	9	Aumento de la conversión.	Aumento del % de monómero inicial y disminución de la velocidad de adición de monómero.
J	Estudiar sensibilidad de conversión vs. velocidad de adición de monómero.	99.130	1.6	19	Estabilidad satisfactoria con aprox. 20 % CS. Las partículas se observan como esferas	Disminución del % de monómero inicial. Aumento de la velocidad de adición de monómero.

CORRIDA A

Se programó hacer adición semicontinua de acetato de vinilo a velocidad baja (tanto como se pudiera) para fijar niveles de velocidad de adición. Por esto se tuvo un tiempo de reacción de 6 horas.

Se esperaba llegar a 15 % de sólidos teórico y sólo se llegó a 4.4 % real, con 25.7 % de conversión global. Esta conversión baja se debió probablemente al agotamiento del iniciador.

Se obtuvieron partículas pequeñas (77.8 nm), como se había planeado, pero se observó después coalescencia parcial. Se postula como un factor importante para esto, el hecho de que éstas contenían monómero en proporción apreciable. Se hizo una segunda determinación seis meses después de haber obtenido el látex y se confirmó la coalescencia del mismo.

Se agregó 52 % de la carga total de monómero inicialmente y el resto se empezó a añadir cuando se tenía una conversión global mayor de 10 % y conversión relativa de aprox. 18 %.

Tabla III - 6. Obtención de semilla de PAV por proceso semi - lotes.

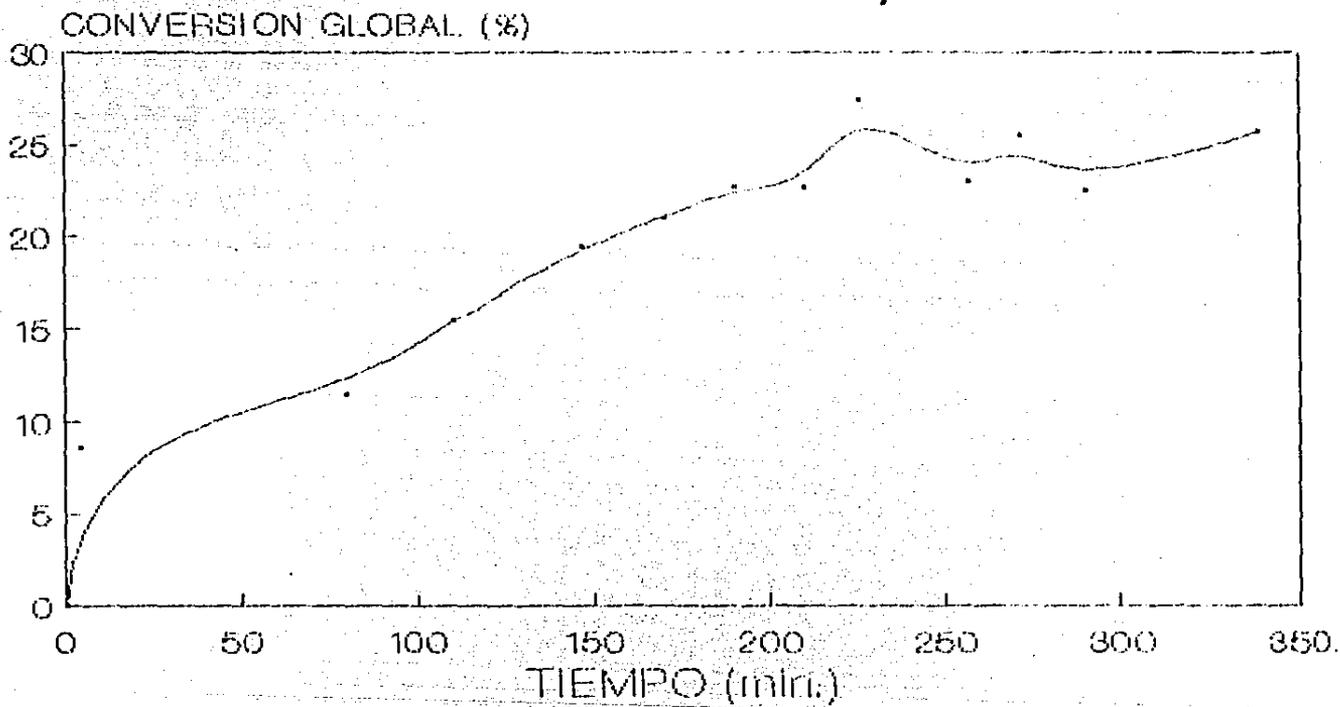
Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones, %		
		Instantánea	global	relativa
1	4	15.38	8.6	10.02
2	80	20.42	11.48	13.37
3	110	26.77	15.43	17.98
4	147	29.59	19.45	22.66
5	170	29.67	21	24.47
6	190	30.12	22.67	26.41
7	210	28.33	22.6	26.33
8	225	32.86	27.36	31.88
9	257	25.33	22.94	26.73
10	270.5	27.17	25.48	29.69
11	290	22.87	22.47	26.18
12	338	24.09	25.68	29.92

Látex final:

Diámetro promedio de las partículas coloidales : 77.8 nm

Número de partículas : 1.4×10^{14} partículas / cm^3

CORRIDA A



CORRIDA B

Por la conversión baja obtenida en la corrida anterior, se decidió cambiar el sistema iniciador por el sistema redox persulfato de potasio/metabisulfito de sodio para aumentar la conversión global final. A partir de esta corrida, se mantuvo constante el iniciador y el tiempo de reacción se redujo a 4 horas.

Se agregó la cuarta parte (25.6%) de la carga total de monómero inicialmente.

Cuando se comenzó la adición semicontinua, se tenía una conversión relativa de 4%. La velocidad de adición fué considerablemente alta, 1.3×10^{-3} gmol/seg. y por esta razón, este experimento se considera el más parecido a un proceso por lotes, lo cual puede corroborarse al observar la gráfica obtenida. La conversión global final fué de 47.83% y la relativa final de 54.57%.

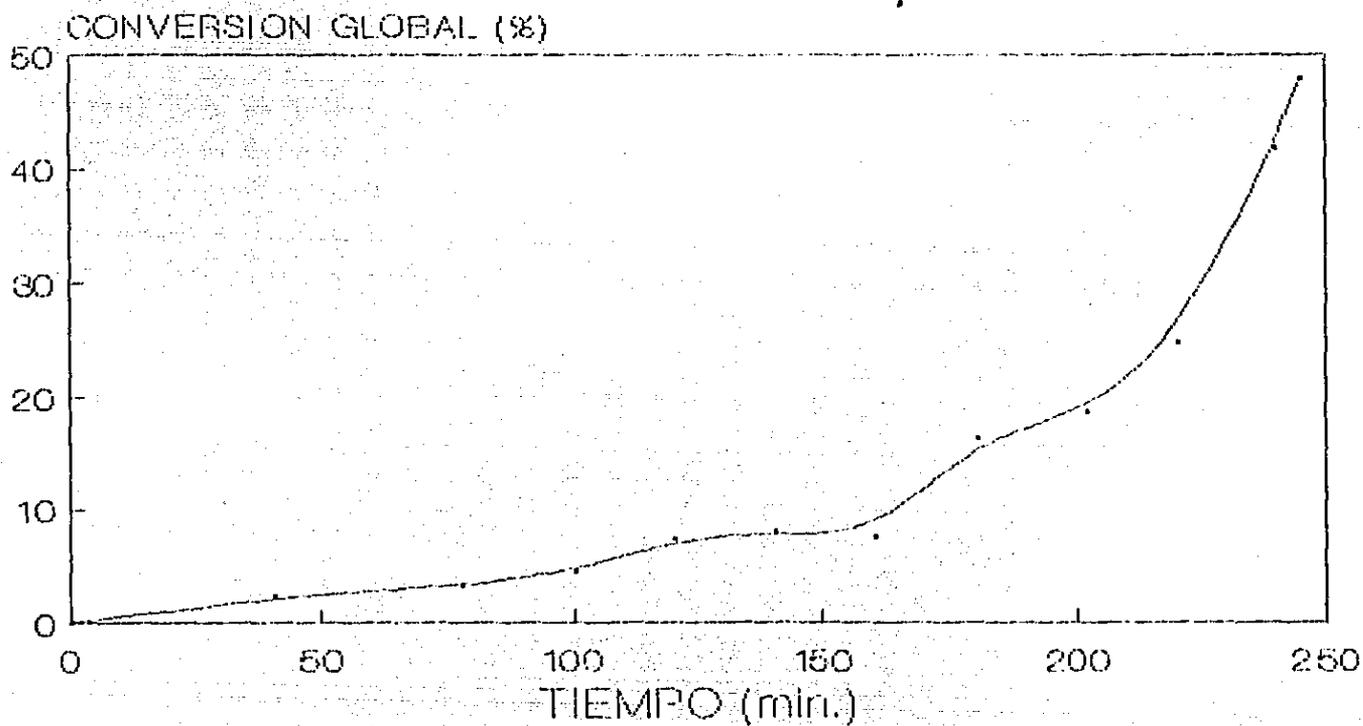
El diámetro promedio de partícula (\bar{D}_p) para el látex final fué de 105.33 nm., habiéndose presentado algunos casos de muestras intermedias que coalescieron, comprobados por dispersión de luz.

Tabla III - 7. Obtención de PAV por proceso semi - lotes.

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones, %	
		Global	Relativa
1	41	2.35	2.68
2	78	3.38	3.85
3	100	4.5	5.13
4	120	7.37	8.4
5	140	8.03	7.15
6	160	7.55	8.61
7	180	16.36	18.65
8	202	18.67	21.28
9	220	24.75	28.22
10	240	41.76	17.61
Látex final:		47.83	51.53

Diámetro promedio de las partículas coloidales : 105.33 nm.
Número promedio de partículas : 1.21×10^{14} partículas/cm³.

CORRIDA B



CORRIDA C

Para esta reacción se programó reducir la velocidad de adición de monómero respecto a la usada en el caso anterior (Corrida B) para estar dentro de los límites dados por Wessling (55) y comprobados por Bataille y colaboradores (23) para este sistema en procesos semicontinuos en la región controlada por la alimentación. Se programó además, aumentar la proporción de monómero en el período inicial de reacción para contrarrestar el efecto de su solubilidad en agua.

Se cargó inicialmente 60% del monómero total y se comenzó la adición cuando se tenía una conversión relativa de 22%. El monómero se añadió a 1.17×10^{-4} g/mol/seg., que está dentro de los límites dados por Bataille. Esta velocidad se mantuvo hasta los 165 minutos de corrida, conservando elevada la conversión instantánea.

La conversión global final aumentó hasta 54.75% y la relativa fué de 63.88%.

De los resultados de esta corrida se observó mayor sensibilidad de la conversión respecto a la velocidad de adición y la proporción de carga inicial de monómero.

Se decidió mantener aproximadamente constantes los niveles de ellas para el siguiente experimento.

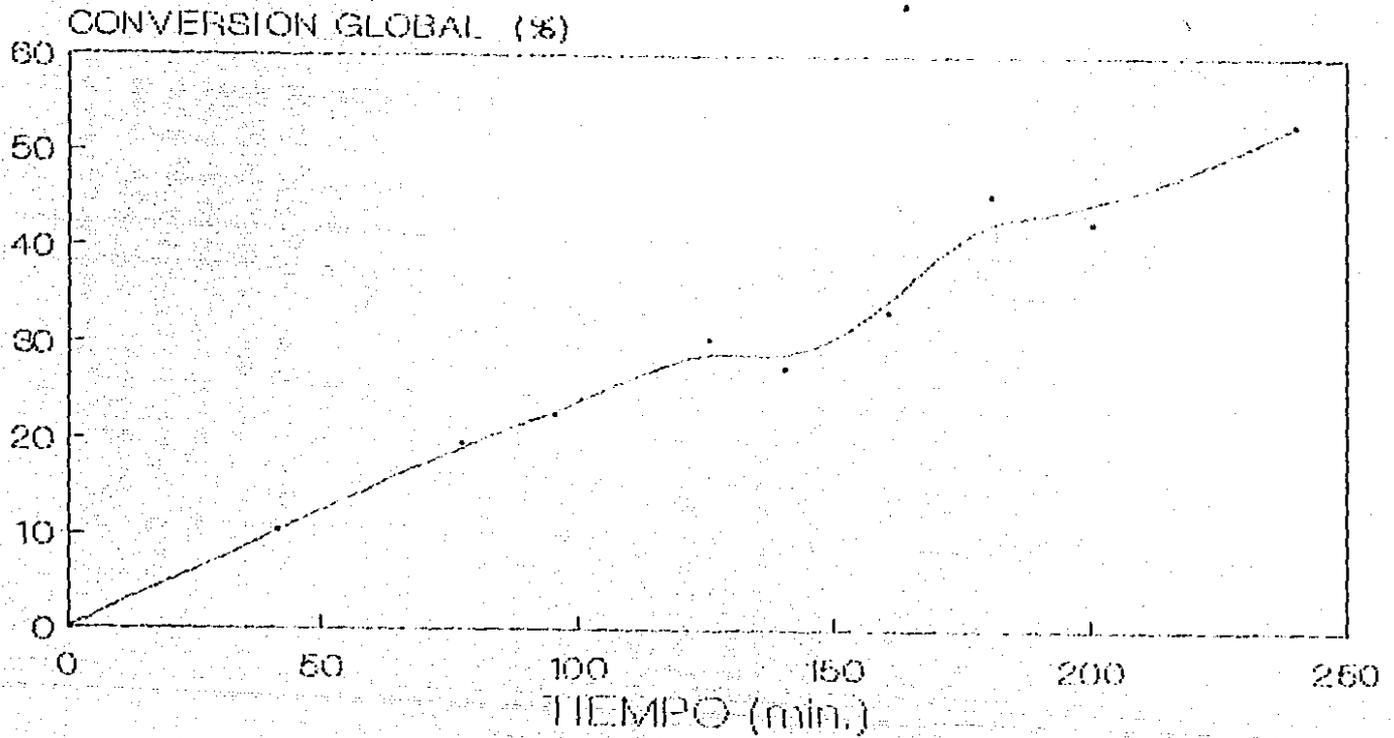
Tabla III - 8 . Obtención de PAV por proceso semicontinuo

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones , %	
		Global	Relativa
1	41	10.34	12.06
2	77	19.55	22.81
3	95	22.46	26.2
4	125	30.42	35.47
5	140	27.5	32.08
6	160	33.42	38.99
7	180	45.36	52.92
8	200	42.58	49.67
9	210	52.93	61.75
Látex final :		54.75	63.88

Diámetro promedio de las partículas : 85 nm.

Número promedio final de partículas : 2.08×10^{14} partículas/cm³

CORRIDA C



CORRIDA D

En este experimento se agregó aprox. 70% de la carga total de monómero inicialmente y se comenzó la edición en semicontinuo cuando se tenía una conversión relativa de 9.5% y global de 15% aprox.

El monómero añadido en semicontinuo se agregó a una velocidad ligeramente mayor que para el caso de la Corrida C y se observa una velocidad de polimerización también mayor. Se tuvo una conversión global final de 83% y la conversión relativa final fué de 99.37%.

En general se observó un aumento del diámetro de partícula con la conversión, aunque se presentaron algunos problemas de coalescencia, que fueron comprobados por dispersión de luz. Estos problemas se presentaron en forma marcada en los casos de muestras de látex tomadas a conversiones menores al 30%. Hasta esos momentos las partículas de látex contienen una gran proporción de monómero sin reaccionar que favorece la coalescencia.

El número de partículas promedio (\bar{N}_p) varía de 1.3 a 1.8×10^{14} partículas / Cm^3 . De las corridas para obtener látex semilla de PAV, ésta es la que se acerca más al comportamiento semicontinuo en la región controlada descrito por Westling (55) y Bataille (23), lo que se demuestra de la gráfica obtenida.

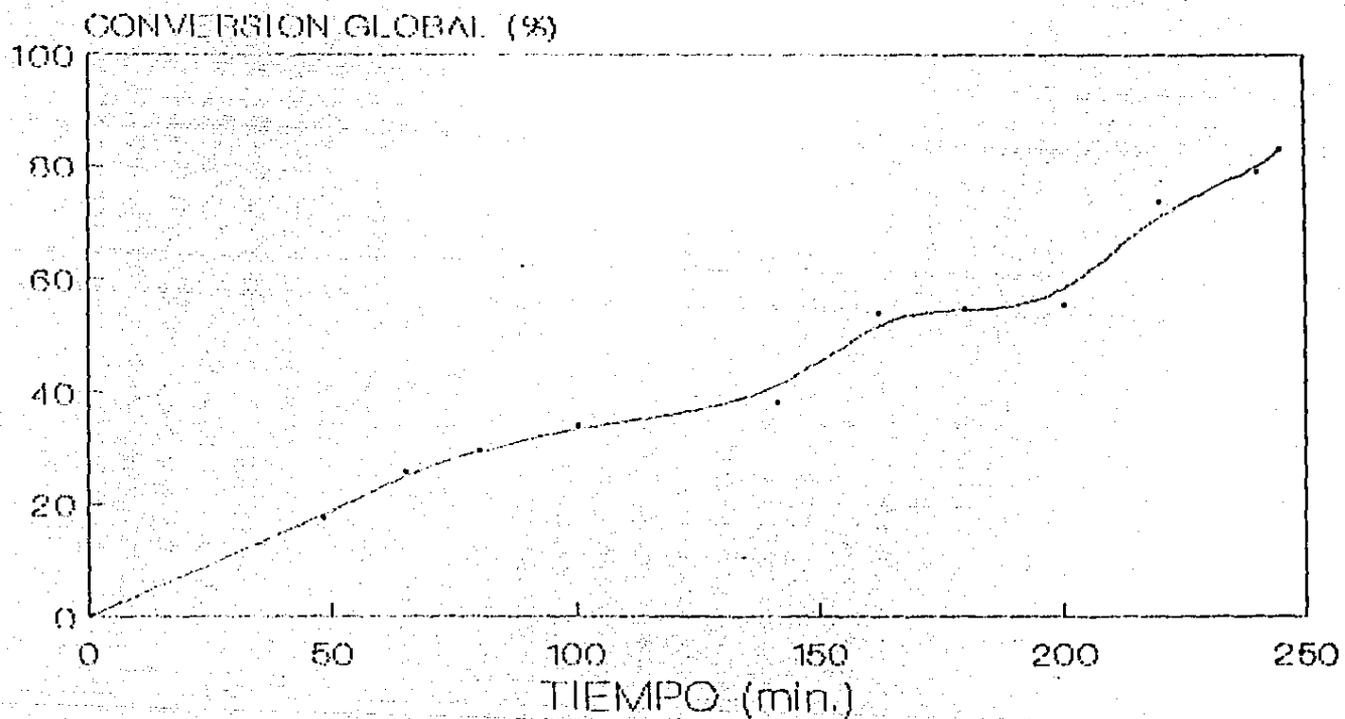
En la Figura 6 se presentan fotografías de partículas de PAV tomadas en el microscopio electrónico de transmisión teñidas con PTA, donde se aprecian como círculos oscuros.

Debido a la alta conversión obtenida y la estabilidad satisfactoria (mayor de 3 semanas), se decidió utilizarlo como semilla para los procesos de copolimerización posteriores.

Tabla III - 9 . Obtención de PAV por proceso semicontinuo

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones, %			\bar{D}_p (nm)	$\bar{N}_p \times 10^{14}$ (1/ml)
		Instantánea	Global	Relativa		
1	48	17.57	12.9	15.44	--	--
2	65	25.68	21.49	25.73	--	--
3	80	29.5	27.27	32.65	--	--
4	100	33.94	34.27	41.03	80.5	1.39
5	122	-- --	-- --	-- --	80	--
6	141	38.15	38.94	46.62	77.1	1.83
7	162	54.08	55.51	66.46	93	1.49
8	180	54.63	55.38	66.3	97.9	1.28
9	200	55.46	57.62	68.99	98.7	1.79
10	220	73.69	77.02	92.21	99.2	1.73
11	240	78.92	82.99	99.37	--	--
Látex final			83	99.4	102.1	

CORRIDA D



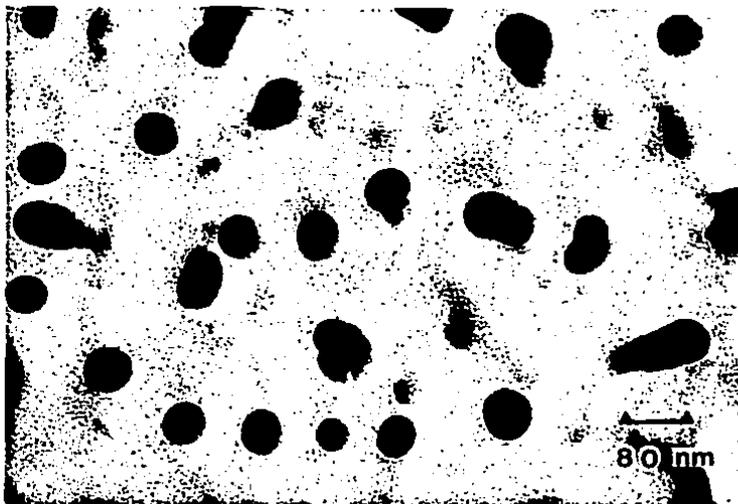


Figura 6. Fotografía de partículas de PAH obtenidas de la Corrida D.

CORRIDA E

Esta es la primera de dos experiencias realizadas en las que se cambió el sistema estabilizador de látex, empleando PV-OH, poli (alcohol vinílico) para la obtención de látex semilla de PAV con tamaño de partícula mayor que para el caso con LSS.

En las Corridas E y F en que se empleó PV-OH, se aumentó considerablemente el contenido de sólidos a más de 20 %.

Para esta primera experiencia con PV - OH, se empleó un producto industrial de grado de hidrólisis conocido en la práctica como totalmente hidrolizado (98 %) .

Se cargó únicamente 29 % del monómero inicialmente y en el momento de comenzar a añadir monómero en forma semicontinua, se tuvo una conversión relativa de 5.37 %.

El producto resultante de este experimento fué una emulsión muy viscosa, que presentó coalescencia parcial de las partículas obtenidas. La conversión global en el látex final fué apenas superior al 10 %.

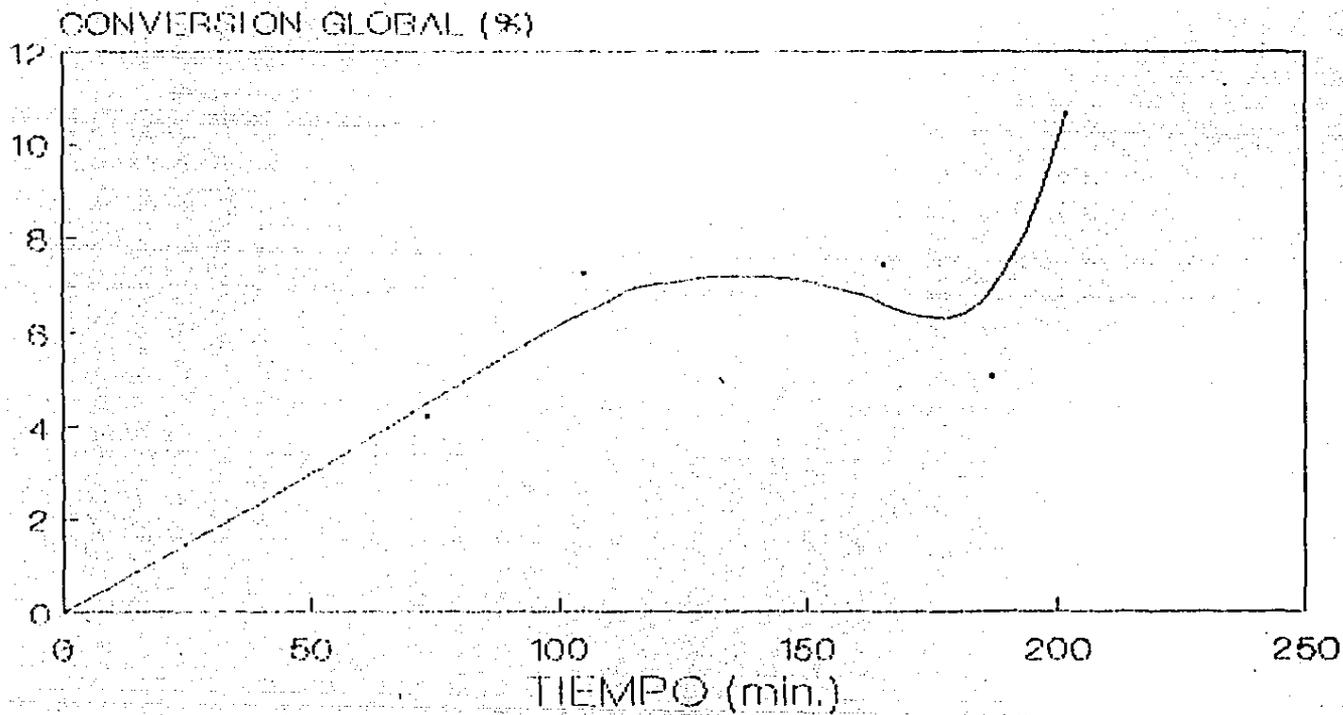
La mezcla de reacción en este caso resultó más viscosa que en los experimentos anteriores, debido probablemente a la presencia del PV- OH.

Tal como se esperaba, el tamaño promedio de las partículas obtenidas es tres veces el de las de las corridas anteriores, en que se usó LSS, aunque como puede observarse en la tabla siguiente, se tuvo un aumento considerable hacia el final de la reacción, lo cual puede considerarse como un indicio de la coagulación y pérdida de estabilidad que se presentó en los cinco días siguientes a la prueba.

Tabla III - 10. Obtención de PAV por proceso semi - lotes.

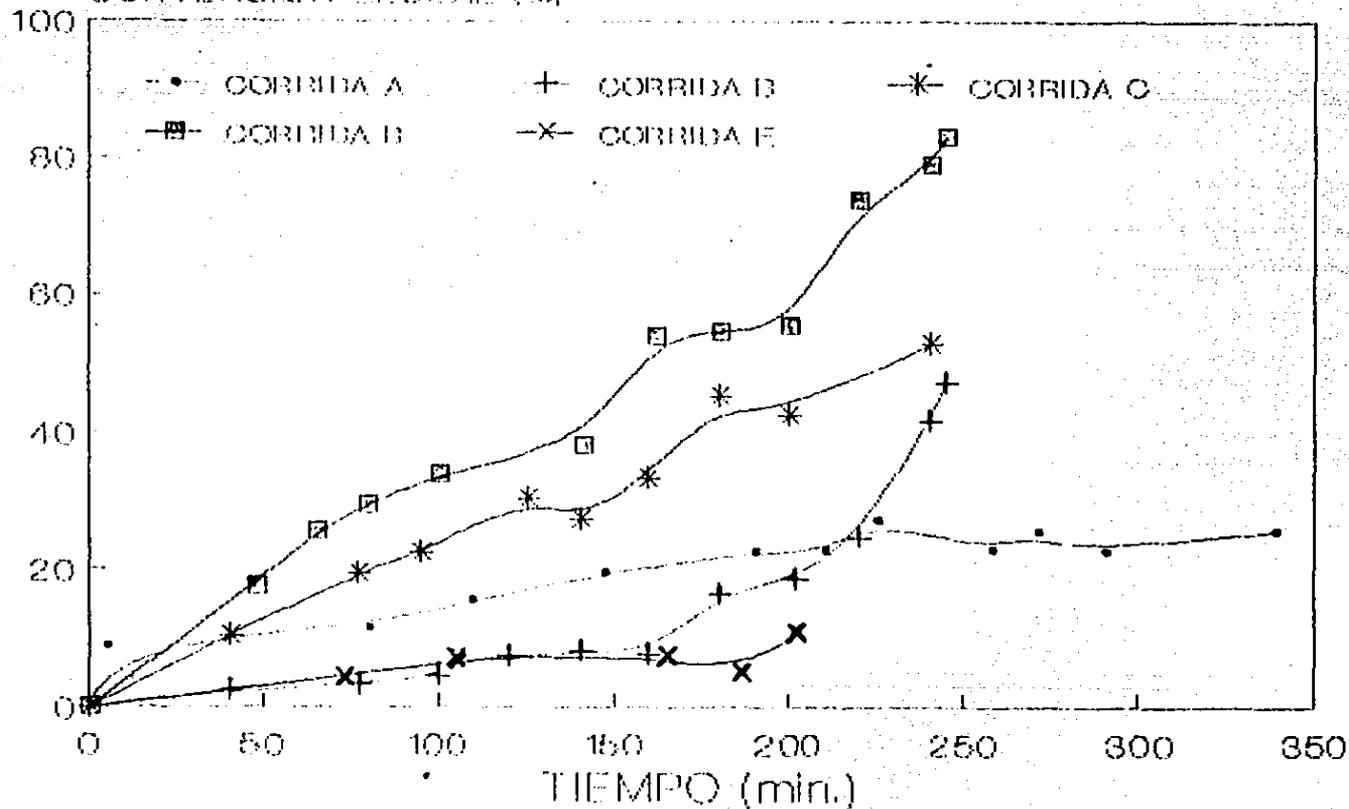
Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones, %		\bar{D}_p (nm)	$\bar{N}_p \times 10^{-12} \text{ ml.}^{-1}$
		Global	Relativa		
1	73	4.18	4.45	248	1.19
2	105	7.23	7.7	246	2.23
3	165	7.43	7.91	350.3	0.798
4	187	5.03	5.36	262.3	1.29
5	202	10.64	11.33	345	1.21
6	236	---	---	459.3	---

CORRIDA E



CORRIDA A - E

CONVERSION GLOBAL (%)



CORRIDA F

Este fué el segundo experimento en que se utilizó PV-OH como estabilizador del látex. En esta experiencia se usó Mowiol (M.R. Hoechst) parcialmente hidrolizado (88%). Este producto

Este producto tiene una viscosidad de 26 cps. para una solución acuosa al 4%, según la norma DIN 53 015 (25). Su viscosidad es similar con la empleada en la Corrida E, aunque ligeramente superior. Se usó la misma masa de PV-OH que para el experimento anterior.

Para este caso se aumentó aproximadamente al doble la concentración de sistema iniciador, con lo cual se buscó aumentar la conversión final de monómero. Se cargó inicialmente 30% del monómero total, comenzando a agregar en semicontinuo el resto de la carga 53 minutos después.

No fué posible seguir el desarrollo de la reacción debido a la alta viscosidad de la mezcla reaccionante, lo que impidió la toma de muestras.

Se alcanzó una conversión global de aprox. 85% y la relativa fué de 90.71%. Después de tres semanas, se observó la presencia de pequeños coágulos en el látex. Estos se separaron y se determinó el diámetro promedio de las partículas, manteniéndose aproximadamente constante su tamaño.

El tamaño promedio de las partículas de látex final (300 nm.) fué inferior al obtenido en la Corrida E, como resultado del aumento de iniciador.

Se escogió este látex como semilla para reacciones posteriores, por haberse logrado la más alta conversión y por no haber presentado coagulación después de su almacenamiento.

Las partículas de látex final presentan una morfología estructurada, como se aprecia de las micrografías de la Figura 7. Se aprecia la existencia de una capa exterior concéntrica de tono oscuro, que contrasta con el interior de la partícula, que es más claro. Este es un ejemplo de estructura núcleo-coraza (core-shell), en que se tiene la capa externa de PV-OH estabilizando estéricamente las partículas de PAV. Estas observaciones coinciden con las de otros autores (49,57,66) en el sentido de que el PTA usado para tefir las partículas interactúa con la parte más polar, por lo cual tiene una mayor concentración en la periferia, en este caso.

Para evitar efectos difusionales del agente de tinción, se dejaron los látex hasta 5 días en contacto con aquel, no observando cambio en la estructura descrita, aún a diferentes concentraciones de PTA.

La Tg que se obtuvo fué de 29 °C para esta muestra.

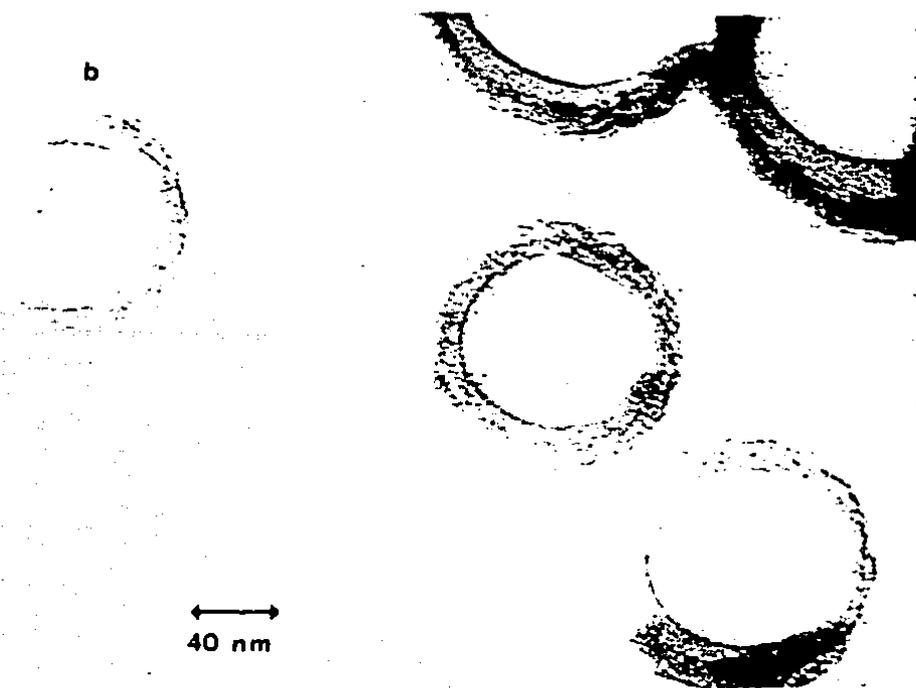
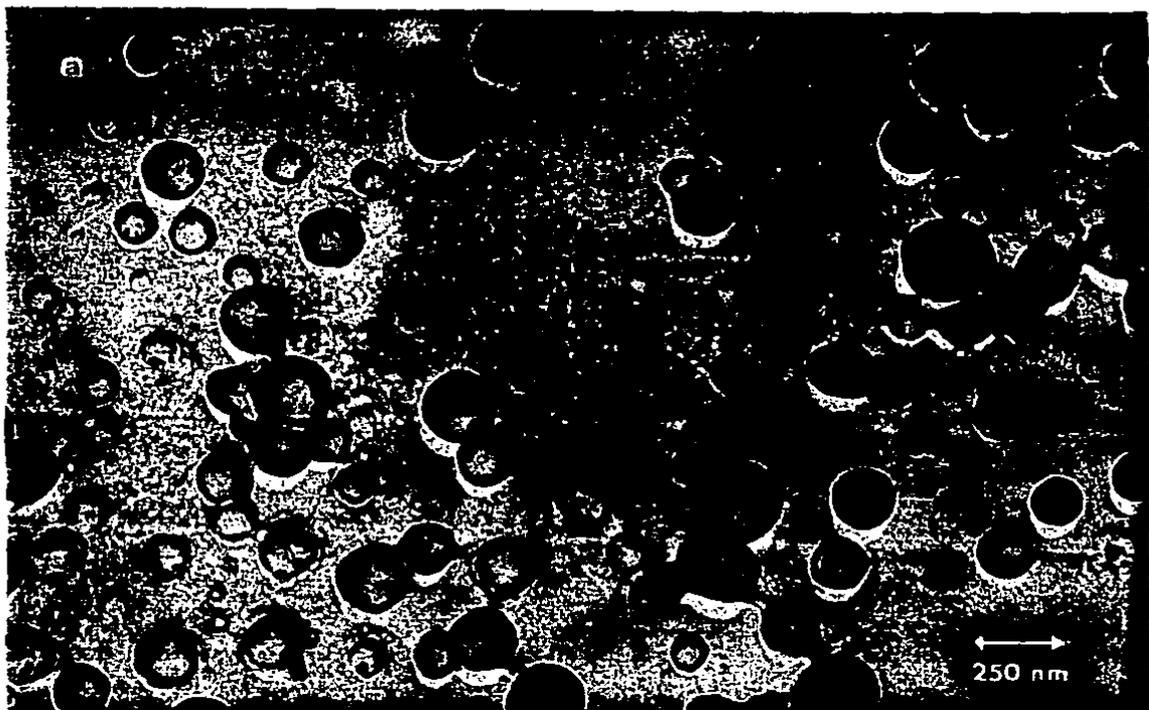


Figura 7. Folografías de partículas de PAV - PVCH obtenidas en la Coruña F:
(a) Aspecto general de las partículas; (b) acercamiento

POLI (ACRILATO DE 2 ETIL HEXILO)

CORRIDA G

Este fué el primer experimento que se hizo con acrilato de 2 etil hexilo, en el que se probó la formulación que se presenta en la tabla anterior. Se trató de aumentar el contenido de sólidos del látex hasta 20 %, pero se tuvieron problemas para el manejo del látex, tanto por su viscosidad, como por su pegajosidad. Debido a esto se decidió reducir el % de sólidos para la corrida siguiente.

En este caso se cargó 38 % del monómero total inicialmente y el resto del monómero se agregó después a una velocidad de 1.09×10^{-4} g/mol/seg.

CORRIDA H

En este experimento se calculó obtener un látex con un contenido de sólidos de aprox. 13 % (teórico) y se llegó a 9 % (real).

Se cargó 69 % del monómero total inicialmente y se comenzó la adición en semicontinuo del monómero restante cuando se tenía una conversión global ligeramente inferior a 7 %. El monómero se agregó a una velocidad menor que para la Corrida G y se observa el comportamiento característico de un proceso por lotes, de la gráfica correspondiente.

Se logró una conversión global final de 68 %. El tamaño promedio de las partículas de látex final fué de 115 nm. Se observa un aumento considerable al principio de la reacción y después, al agregar monómero en forma semicontinua, el promedio disminuye en forma apreciable. Esto se debe probablemente a la formación de nuevas partículas, según se deduce de la Tabla III - 11 a continuación.

Se observa que la pendiente de la curva conversión contra tiempo obtenida al principio es muy pequeña, lo que indica que la reacción presenta un tiempo de inducción mayor que en el caso de PAV. Se cree que esto pueda deberse a la baja solubilidad del acrilato de 2 etil hexilo en agua, ya que la cantidad de monómero disuelto en agua es muy escasa. Esto origina que haya pocos radicales libres formados. Aunque debido a este factor en un principio se planeó agregar en la etapa inicial de reacción un porcentaje alto del monómero total a usar, los resultados indican una conversión moderada. Por esto se modificó el programa de adición de monómero, aumentando la velocidad de adición y se pensó en disminuir la carga de la etapa inicial de reacción. Esto se hizo con el objeto de aumentar la proporción de partículas iniciadas con respecto a la carga inicial y disminuir la posibilidad de tener entrecruzamiento de las partículas generadas en la etapa mencionada.

Se programó, además, aumentar el contenido de sólidos aprovechando la adición semicontinua para hacerlo.

CORRIDA H

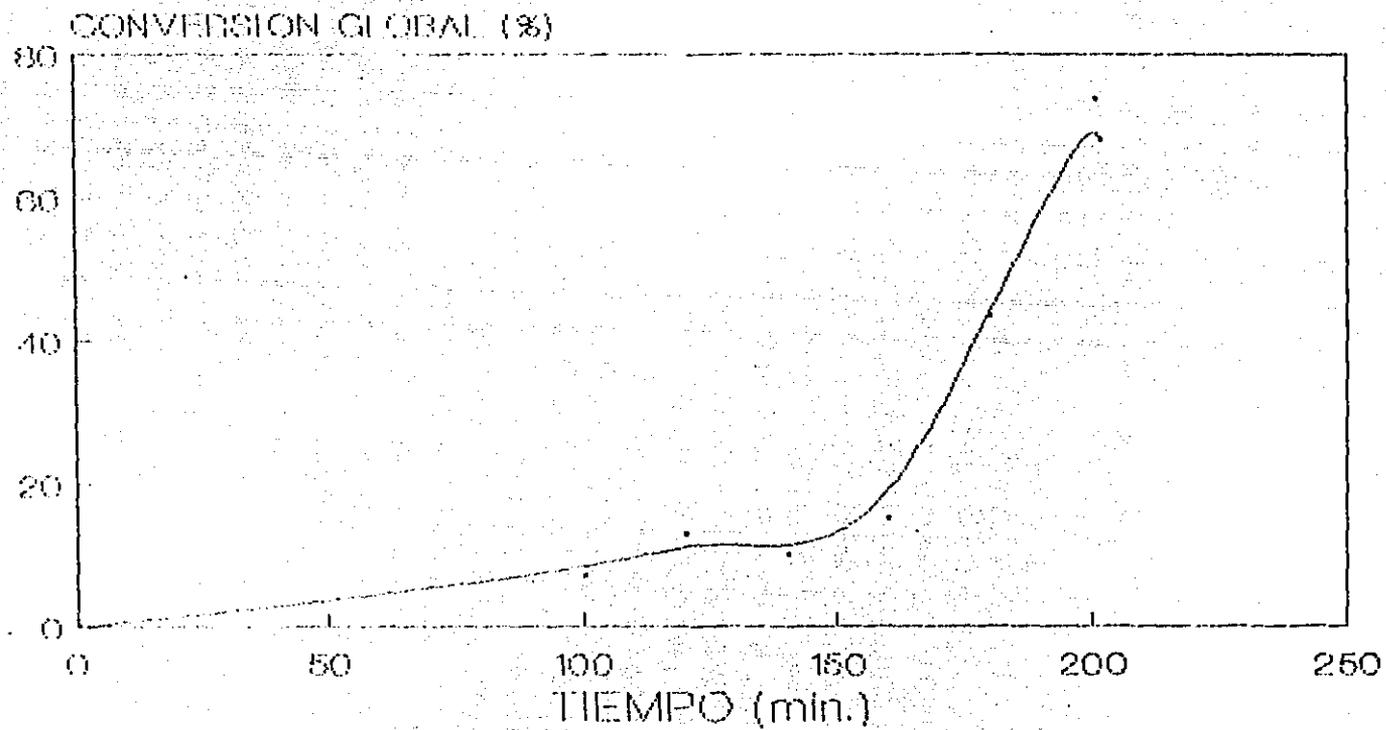


Tabla III - 11 . Obtención de PAEH por proceso semi-intermittente.

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones, %		\bar{D}_p nm	$\bar{N}_p \times 10^{-13}$ (ml ⁻¹)
		Instantánea	Global		
1	20	8.57	-- --	--	--
2	45	11.27	-- --	--	--
3	80	10.58	-- --	125.3	1.13
4	100	7.36	7.15	96	1.9
5	120	12.54	12.91	107.7	--
6	140	9.79	10.13	93.3	3.2
7	160	14.47	15.06	100	3.08
8	180	41.47	43.39	93.2	--
9	201	70.19	73.78	109.7	--
10	220	64.36	68.02	115	11.701
Látex final			68	115	

CORRIDA J

En este experimento se mantuvo constante la relación de iniciador y emulsificante usados para las corridas anteriores y las de PAV.

Se cargó 20 % del monómero total inicialmente y cuando se inició la adición semicontinua del resto de la carga, se tenía una conversión global de aprox. 20 %. La adición de monómero se hizo a una velocidad de 1.28×10^{-4} gmol/seg y se aproximó a la de la Corrida C para PAV.

Se calculó un contenido de sólidos teórico de 19.3 % y se obtuvo 19.24 (real), lo que implica que se llegó a 98.85 % de conversión global en el látex final.

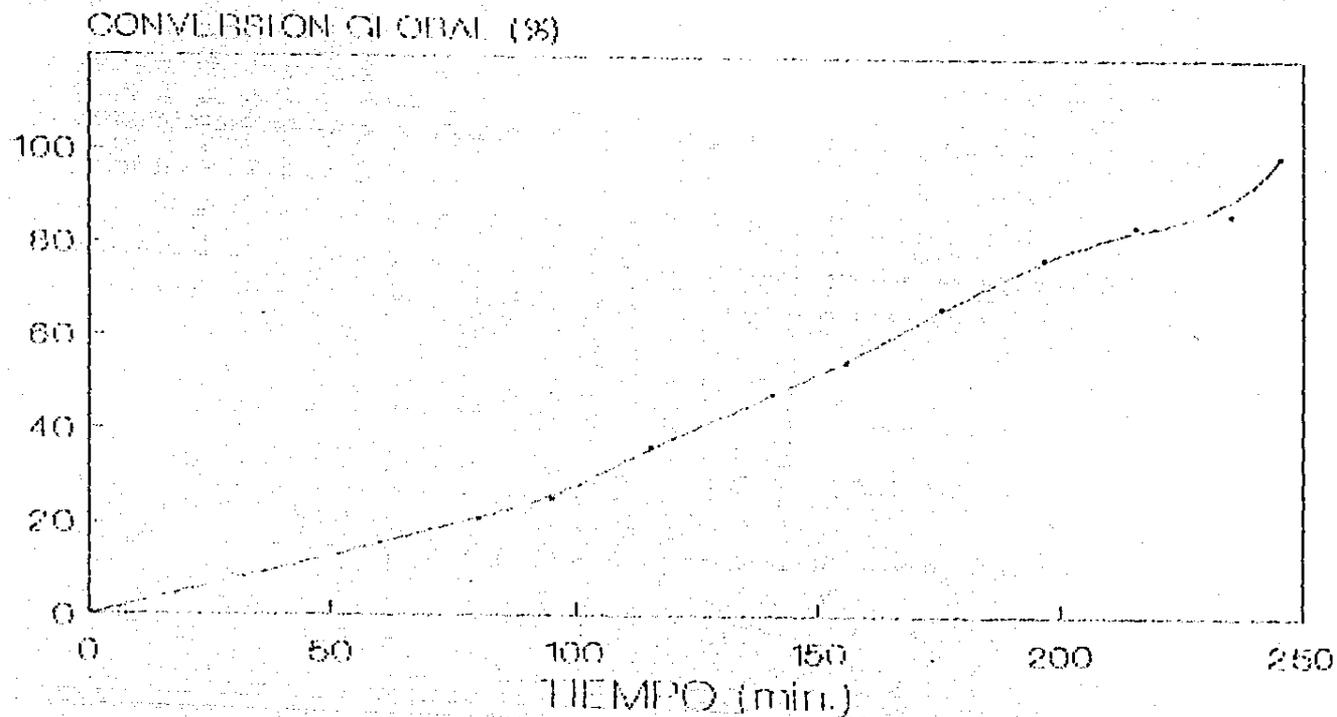
Para el tamaño de partícula se observó un incremento constante a lo largo del tiempo de reacción, hasta llegar a un diámetro final de 136.83 nm. y un número promedio de partículas de 1.6×10^{13} partículas / cm³.

De la serie de experimentos para la obtención de PAEH llevados a cabo, éste es el que más se aproxima al proceso semicontinuo ideal, como puede apreciarse de la curva conversión vs. tiempo para esta corrida, ya que se logró tener cierta linealidad. Esto permite pensar que el sistema se encuentra en la región controlada, de acuerdo con los criterios de Bataille (23) y Wessling (55), que se basan en tener una velocidad de adición de monómero menor a la velocidad de polimerización. Esta condición implica que el monómero que se añada va a reaccionar instantáneamente.

Estos últimos hechos son soportados por el mayor contenido de sólidos alcanzado en esta experiencia con respecto a la anterior.

Aunque la pendiente inicial de la curva conversión vs. tiempo es mayor en este caso que en el anterior, sigue siendo menor que la observada para el caso de las Corridas de PAV. Esto es un indicio importante a favor del rol que tiene la solubilidad del monómero en el agua para la inducción de la reacción.

CORRIDA J



Se puede observar que en este caso, la conversión instantánea de monómero se mantuvo elevada, siendo en todo momento mayor de 50 %, lo cual comprueba también el hecho de tener un proceso semicontinuo.

De las observaciones realizadas por microscopía electrónica de transmisión, se aprecian las partículas de PAEH como círculos blancos sobre fondo oscuro, que asemejan perforaciones en el campo del instrumento, como ha sido observado por otros autores para polímeros de la familia de los poli(acrilatos) usando el sistema de tinción usado aquí (15,49). Se debe recordar que el PTA es un agente de tinción negativa para esta familia de homopolímeros. La observación de las partículas es muy difícil, ya que por su baja Tg tienden a coalescer y las películas formadas se rompen por la radiación del haz electrónico. Para su observación se debe desconcentrar el haz, disminuyendo el voltaje de aceleración, para prolongar su tiempo de exposición.

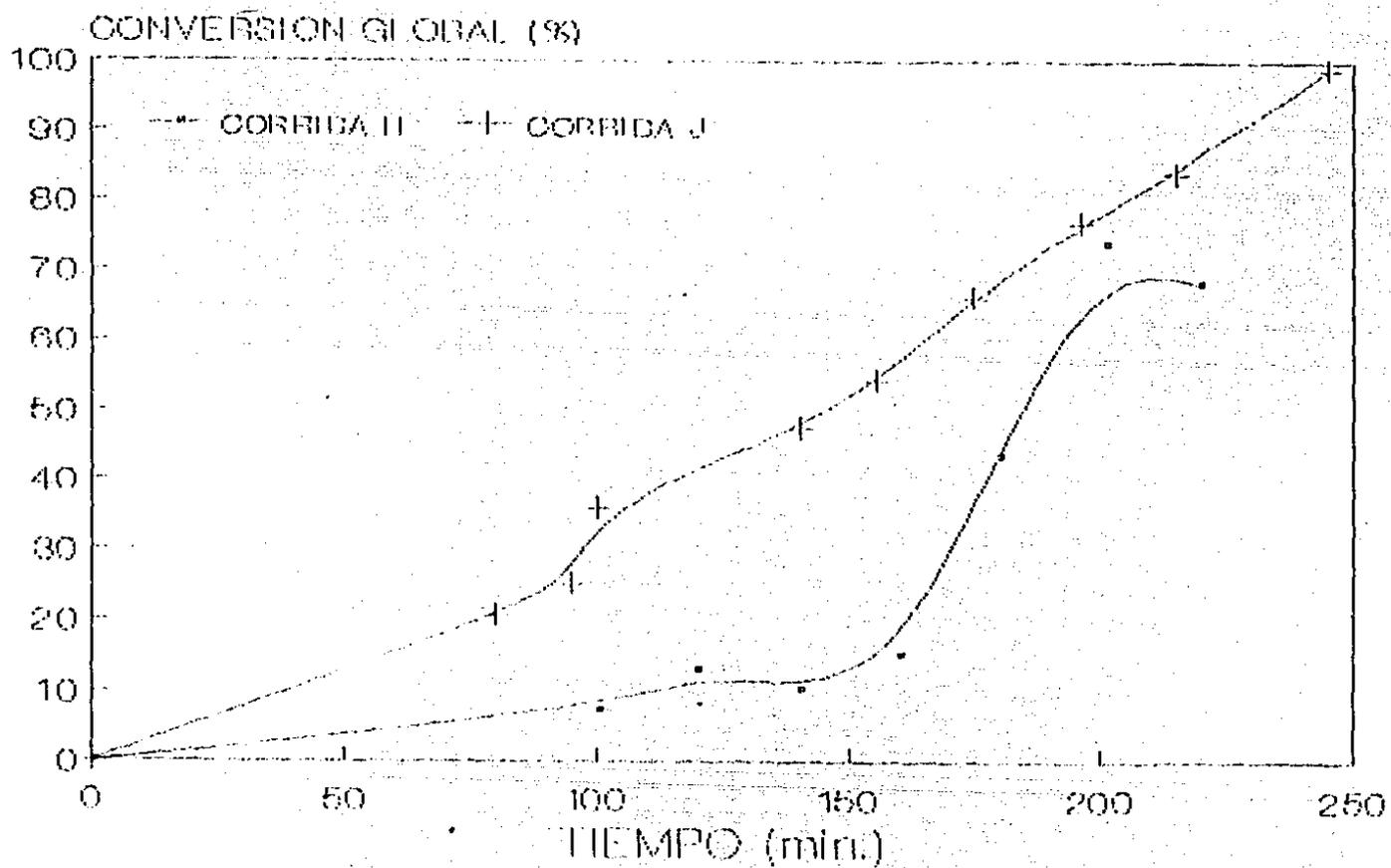
Para PAEH empleando LSS como emulsificante, se obtuvieron partículas más grandes que en el caso de PAV. Esto se debe a la menor polaridad que tiene la superficie del PAEH respecto a la de PAV, como indican tanto la teoría como los experimentos realizados por otros autores (1, 9, 49).

El látex obtenido se empleó como semilla para procesos de copolimerización posteriores.

Tabla III - 12 . Obtención de PAEH por proceso semicontinuo

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones, %		\bar{D}_p nm.	$\bar{N}_p \times 10^{-13}$ (ml.)
		Instantánea	Global		
1	45	88.33	--	--	--
2	80	62.88	20.59	90.7	3.85
3	95	59	25.08	94.7	3.25
4	115	64.63	35.93	--	9.38
5	140	66.02	47.39	107.2	10.89
6	155	66.57	54.28	112.5	12.09
7	175	66.89	66.89	124.7	12.95
8	195	76.71	76.74	122.5	15.76
9	215	83.84	83.84	123.2	16.99
10	235	86.44	86.44	126.7	16.2
Látex final		98.85	98.85	136.8	

CORRIDA H - J



2. COPOLIMEROS

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a los procesos de copolimerización descritos en el inciso 5 del Capítulo I.

La información comprende datos cinéticos, tamaño de partícula promedio (D_p) y su evolución con el tiempo de reacción, descripción morfológica de las partículas de látex obtenidos, composición promedio del polímero, temperatura de transición vítrea (T_g) y distribución de pesos moleculares.

El material está agrupado según el tipo de proceso empleado, como se indica en el índice de corridas que se presenta.

Las reacciones se llevaron a cabo a 55°C , durante 240 minutos como ciclo total de reacción. Los procesos de copolimerización con semilla: B (S), BI y SC (S) se efectuaron en condiciones de concentración de emulsificante muy baja. Para las copolimerizaciones mencionadas no se agregó emulsificante extra al látex semilla. El emulsificante presente en dichas reacciones es el que proviene de la estabilización de las partículas de homopolímero usadas como semillas.

Para cada caso se presenta en primer término una introducción con detalles del proceso y condiciones de operación, seguida de los resultados obtenidos. Se concluye con una discusión breve sobre cada tipo de proceso y al final de esta sección se establecen comparaciones entre los diferentes tipos de proceso empleados.

Los procesos utilizados aquí son aquellos de uso y mención más frecuentes en este campo científico (1, 11, 13 - 15, 21 - 23, 59). El empleo cada vez más frecuente de estos tipos de procesos se debe a que permiten obtener información básica sobre las polimerizaciones, aplicable en una gran variedad de condiciones posibles (14, 15, 59, 66).

Esto permite conocer el comportamiento del sistema bajo condiciones de reacción muy variadas, que van desde aquellas en que las partículas están en condiciones de sobresaturación con como número hasta las de comonomero limitante en el sistema.

Tabla III-13. INDICE DE CORRIDAS DE COPOLIMEROS

PROCESO	CORRIDA
Por lotes con semilla, B (S):	
Semilla : PAV	M
Semilla : PAEH	N
Por lotes con impregnación de la semilla, BI :	
Semilla : PAV	R
Semilla : PAEH	S
Semicontinuo con semilla, SC (S) :	
Semilla : PAV	T
Semilla : PAV (PV-OH)	U
Semilla : PAEH	V
Semicontinuo con adición de mezcla de ambos monómeros, SC	X, Z

CUADRO COMPARATIVO DE DESARROLLO DE EXPERIMENTOS COPOLIMEROS

Corrida Objetivo Condiciones RESULTADOS

PROCESOS POR LOTES CON SEMILLA . B(S)

M	Estudiar el sistema en condiciones de exceso de monómero. Obtener alto % C.S. (mayor de 40).	Semilla : PAV No se agregó emulsificante extra.	Conversión = 100 % $\bar{D}_p = 102 \text{ nm}$ (inicial) $\bar{D}_p = 192 \text{ nm}$ (final) Muy alta viscosidad y pegajosidad Se obtuvo 44.9 % C.S. Se presentaron algunos coágulos. Producto con 20 % de PAV.
N	Estudiar el sistema bajo condiciones de sobresaturación de monómero, reduciendo % C.S. para facilitar el manejo.	Semilla de PAEH No se añadió emulsificante extra.	$\bar{D}_p = 137 \text{ nm}$ (inicial) $\bar{D}_p = 145 \text{ nm}$ (final) Se tuvo disparo de reacción Producto con 11.4 % PAV. De MET se observan partículas oscuras con lunares claros de PAEH.

PROCESOS POR LOTES CON IMPREGNACION DE LA SEMILLA B I

R	Estudiar el sistema en condiciones de hinchamiento con comonómero y en equilibrio.	Semilla: PAV Impregnación 12.5 hs a 195 rpm.	Conversión = 94 % Producto con 5 % C.S. y 6.15 % (mol) de PAV $\bar{D}_p = 85 \text{ nm}$ (inicial) $\bar{D}_p = 108 \text{ nm}$ (final) El producto tiene 3 Tg's: - 50 ; - 40 y 13 - 15 °C. $\bar{M}_n = 22 \text{ 000}$; $\bar{M}_w = 39 \text{ 000}$ De MET se observan partículas oscuras con lunares claros y partículas claras de diferentes tamaños.
S	Mismo que en R.	Semillas de PAEH. Impregnación 13 hs a 195 rpm.	Conversión = 39 % $\bar{D}_p = 112 \text{ nm}$ (inicial) $\bar{D}_p = 146 \text{ nm}$ (final) Producto con 5 % de PAV (mol). $\bar{M}_n = 52 \text{ 000}$; $\bar{M}_w = 127 \text{ 000}$ Se tuvo Tg = - 55 °C

PROCESOS SEMICONTINUOS CON SEMILLA, SC (S)

- T** Estudiar el sistema en condiciones de monómero limitante. Estudiar efecto del diámetro de partícula sobre conversión.
- Semilla : PAV. No se agregó emulsificante. El monómero se agregó a 5.3×10^{-3} g/mol / min.
- Conversión = 95 %
Composición : 56.25 % PAV (mol)
 $\bar{D}_p = 85$ nm (semilla)
 $\bar{D}_p = 113$ nm (final)
El producto tuvo 2 Tg's: 34 y -30°C
De MET se observan partículas de tonos superficiales claros (PAEH).
Después de 75 días, hay una zona clara al centro y la periferia oscura.
- U** Mismo objetivo que en caso anterior.
- Semilla : PAV (PV-OH) No se agregó emulsificante extra. El monómero se agregó a 7.03×10^{-3} g/mol / min.
- Conversión = 35 %
Composición : 76.1 % PAV (mol)
 $\bar{D}_p = 300$ nm (semilla)
 $\bar{D}_p = 325$ nm (final)
El producto tuvo 2 Tg's : 17 y -30 °C
 $\bar{M}_n = 44\ 000$; $\bar{M}_w = 60\ 000$
De MET se observan partículas oscuras grandes (de PAV) con lunares claros en su superficie.
- V** Estudiar el efecto de la polaridad del comonómero.
- Semilla : PAEH No se agregó emulsificante El monómero se agregó a 2.97×10^{-3} g/mol / min.
- Conversión = 10.5 %
Composición : 13 % PAV (mol)
 $\bar{D}_p = 126$ nm (semilla)
 $\bar{D}_p = 148$ nm (final)
De MET se observan partículas pequeñas oscuras y partículas claras (blancas) que son de poli(acrilato de 2 etil hexilo), PAEH, con puntos o lunares oscuros pequeños incluidos. Se aprecia aglomeración de partículas por su baja Tg.

PROCESOS SEMICONTINUOS CON ADICION DE MEZCLA DE MONOMEROS . S C .

- | | | | |
|---|--|--|---|
| X | <p>Estudiar el efecto de la adición de los monómeros sobre la morfología de las partículas.
Obtener un producto más homogéneo.</p> | <p>Se cambió el sistema estabilizador : se usó una mezcla de LSS y PV-OH

Velocidad de adición: 1.02 ml / min.</p> | <p>Conversión final = 47.5 %
El polímero resultante tiene 30 % en mol de PAV .
$\bar{D}_p = 594 \text{ nm}$
$\bar{M}_n = 36 \text{ 000}$; $\bar{M}_w = 79 \text{ 000}$
De MET se observan partículas oscuras de PAV, partículas claras de PAEH de diversos tamaños y la gran mayoría de partículas estructuradas tipo celular de tamaño variable.</p> |
| Z | <p>Mismos que en anterior.
Obtener partículas más pequeñas.</p> | <p>Aumento de 50 % de PV - OH respecto a X .
Velocidad de adición: 0.596 ml / min.</p> | <p>Conversión final = 65 %
Composición : 33 % PAV (mol)
$\bar{D}_p = 149.5 \text{ nm}$ (final)
Las partículas observadas son similares a las de la Corrida X: tienen tonos oscuros cerca del centro y lunares pequeños claros en la superficie .</p> |

PROCESOS POR LOTES CON SEMILLA, B (S) .

Estos procesos son de interés industrial porque se llevan a cabo en condiciones de operación sencillas y requieren una inversión fija menor.

Este tipo de procesos se emplea frecuentemente en la práctica industrial y sus condiciones de operación son las de un sistema en que las partículas de semilla se encuentran en medio acuoso en presencia de un gran volumen de comonomero (1.5, 24,27) .

Tabla III - 14 . Procesos por lotes con semilla .

Corrida	M	N
Semilla :	PAV	PAEH
\bar{D}_p	102.1	136.8
Masa, g	20.5	26.9
Agua, ml.	550	648
$K_2S_2O_8$, g	0.0596	0.06
$Na_2S_2O_5$, g	0.04	0.04
nDM, g	1	1
Comonomero	AEH	AV
Masa, g	221.5	13.54
Agitación, rpm.	250	250
Semilla/comonomero	0.0927	1.987
Monómero / Agua	0.4	0.02
\bar{D}_p final, nm	192	144.5

* NOTA : No se agregó emulsificante extra

CORRIDA M

Este fué el primer experimento realizado para este tipo de proceso y para las copolimerizaciones. Se agregó AEH a la mezcla de reacción conteniendo partículas de semilla de poli(acetato de vinilo), PAV.

Las condiciones de operación para el sistema son de sobresaturación con como número, AEH, ya que este es muy poco soluble en agua. Además, el comonomero se agrega todo en una sola adición al principio de la operación.

Se programó obtener una concentración de sólidos alta (mayor de 40 %) y se logró tener una conversión total (100 %). Sin embargo, no fué posible extraer muestras de la mezcla de reacción por el incremento notable en la viscosidad que se tuvo, además de ser muy pegajoso. Se obtuvo un látex con 44.9 % de sólidos.

El diámetro de partícula promedio aumentó desde 102.1 nm. hasta 192 nm.

El producto obtenido de la reacción tiene una composición de 20 % en mol de acetato de vinilo, determinada por RMN - H

El látex obtenido es muy pegajoso y se observó la presencia de coágulos sobre la propela y la flecha del agitador.

A partir de esta corrida, debido a la imposibilidad de tomar muestras por la alta viscosidad de la mezcla de reacción, se decidió limitar el contenido de sólidos a un máximo de 10 %, para los procesos con semilla.

CORRIDA N

En este proceso se agregaron 13.54 g. de acetato de vinilo a 26.9 g de semilla de PAEH.

Para el diámetro de partícula promedio, se observó un aumento con el tiempo de reacción hasta llegar a 144.5 nm., obtenido por dispersión de luz dinámica.

Se tuvo un disparo de la temperatura de reacción a los 150 minutos de corrida, llegando ésta hasta 60 ° C, siendo controlado rápidamente (en 5 minutos). Este es el comportamiento esperado para los procesos por lotes.

El producto obtenido tiene una composición de 11.4 % en mol de acetato de vinilo.

Una vez establecidas las condiciones de reacción en estas corridas por lotes, fué

posible seguir el crecimiento (promedio) de las partículas de látex con respecto al tiempo de reacción, como se muestra a continuación.

De las observaciones de las partículas hechas por microscopía electrónica de transmisión (MET), se tienen partículas oscuras con dominios o regiones claras y pequeñas en el centro. Estas regiones claras se aprecian en muchos casos en forma globular y de 10 - 20 nm. de diámetro. Se aprecia una tendencia de los dominios oscuros de PAV a mantenerse en la capa externa de las partículas, debido probablemente a su polaridad (1,4,49) .

Las observaciones anteriores confirman el hecho de que el comonomero agregado reaccionó sobre las partículas de semilla en alguna proporción. Se cree que se tuvo reacción en solución, ya que éste monómero es soluble en agua. Después de alcanzar la longitud de cadena crítica, los macrorradicales precipitaron probablemente sobre las partículas de semilla, sirviendo éstas como centros de nucleación.

La baja conversión se explica por la proporción e importancia que tiene la polimerización en solución en este caso.

La tendencia de los dominios de PAV a permanecer en la periferia, más cerca del medio de dispersión se explica por la mayor polaridad del polímero.

Tabla III - 15 . Corrida N. Obtención de copolímero usando proceso por lotes con semilla de PAEH.

Muestra No.	Tiempo (min.)	\bar{D}_p (nm.)
1	18	130.7
2	38	130.2
3	54	131.25
4	74	131.6
5	96	131
6	121	132.4
7	155	131.5
8	180	133.4
9	210	134.25
Látex final		144.5

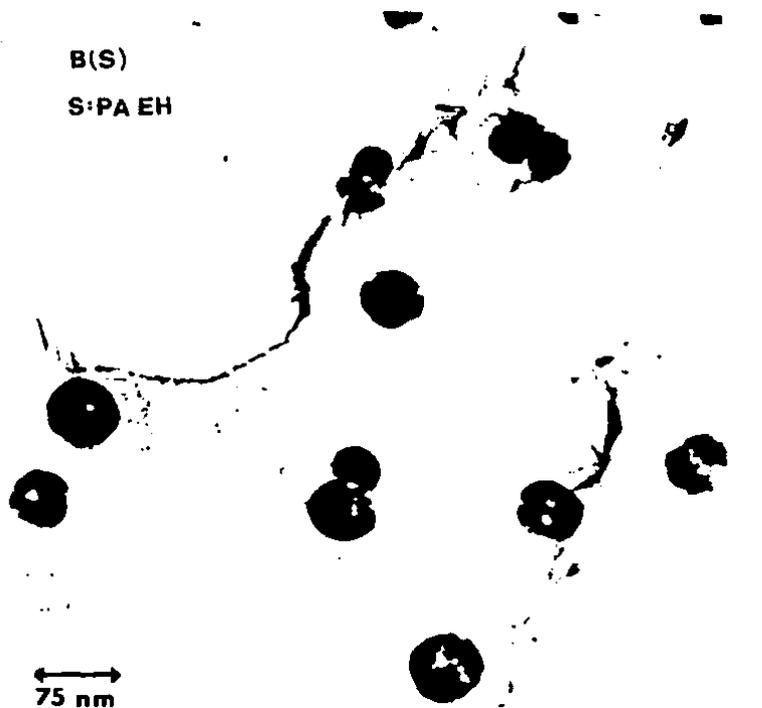


Figura 8. Fotografía de partículas de copolímero obtenidas de la Corrida N.

Procesos por lotes con impregnación de látex semilla , B I .

En estos procesos se agregó comonomero al látex semilla y se dejó agitando para tener condiciones de equilibrio para el sistema. Estos experimentos también permiten conocer la compatibilidad de la semilla con el comonomero .

Tabla 111 - 16 . Procesos por lotes con impregnación de látex semilla, B I .

Corrida	R	S
Semilla	PAV	PAEH
\bar{D}_p , nm.	75.8	136.8
Masa, g	11.22	26.9
Agua, ml.	630	648
$K_2S_2O_8$, g	0.06	0.06
$Na_2S_2O_5$, g	0.04	0.04
nDM , g.	1	1
Comonomero	AEH	AV
Masa, g	26.6	13.5
Agitación, rpm.	250	250
Semilla / Comonomero	0.4218	1.987
Monómero / Agua	0.04	0.02
Impregnación :		
Tiempo	12.5 hs.	13 hs
Agitación, rpm.	195	195

NOTA : No se agregó emulsificante extra

CORRIDA R

Este experimento se desarrolló agregando AEH a semilla de PAV disuelta en agua destilada y desionizada. La impregnación se llevó a cabo 11 hs. con agitación a 195 rpm. para que las semillas de PAV se hincharan o impregnaran de comonomero a temperatura constante (20 °C). A partir de las 11 hs. 35 min. se comenzó a burbujear nitrógeno.

Al final de la impregnación se agregaron mercaptano y el sistema iniciador disuelto en agua destilada y desionizada.

Durante la impregnación, se observa un aumento en el diámetro de partícula promedio para las semillas hinchadas, como se muestra en la Tabla siguiente.

Se tuvo un disparo de la reacción, por lo que la temperatura aumentó notablemente. Se cree que esto se debe a que se tuvo efecto gel en esta reacción, por lo cual el calor a ser transferido se incrementa notablemente y se refleja con un aumento de temperatura.

Se obtuvo un látex con 5 % de sólidos totales y el polímero tiene una composición de 61.5 % de PAV en mol y 38.5 % de PAEH. La conversión final fué de 94 %.

En este caso, se observó un incremento muy pronunciado e importante en la conversión, que salta desde aprox. 10 % hasta más de 90 % en un tiempo muy corto, explicando esto de nuevo el disparo de reacción, que ya se mencionó.

Para el polímero obtenido se observan tres temperaturas de transición vítrea (Tg) : una entre 13 y 15 °C que corresponde a un copolímero bastante rico en PAV, otra a -40 °C, que determina un copolímero con una composición importante de PAEH y otra a -50 °C que corresponde a PAEH. La existencia de estos polímeros nos indica que hubo difusión importante del comonomero hasta el interior de las partículas, donde se tenía todavía monómero residual de la reacción de homopolimerización correspondiente.

De las microfotografías obtenidas por MET, se aprecia la existencia de partículas oscuras (de PAV) con dominios ó apéndices superficiales claros de PAEH que cubren una porción considerable de las partículas y otras partículas claras de diferentes tamaños, que son de PAEH. Se observa también la aglomeración de los lunares superficiales, producto de la interacción del PAEH que tiene una Tg muy baja.

Tabla III - 17. CORRIDA R : Obtención de copolímero usando semilla de PAV e Impregnación

Muestra No	Tiempo (min.)	Conversión (%)	Dp (m.u.)
Semilla	--	--	85.15
----- Impregnación -----			
A	10 hs	--	94.77
B	12 hs	--	86.97

1	70	9.82	94.9
2	85	93.68	94.9
3	100	95.5	93.6
4	125	95.32	95.4
5	160	91.39	93.6
6	185	91.65	93.6
7	217	88.6	--
Látex final		93.81	108.33

Composición (% mol) :

Teórica calculada : 49.7 (PAV) + 50.3 (PAEH)

Obtenida por RMN H + : 61.5 (PAV) + 38.5 (PAEH)



FIGURA 9. Fotografía de MET de partículas de polímero.

CORRIDAS

En esta experiencia se agregó AV a semillas de PAEH dispersadas en agua destilada y desionizada. La impregnación se mantuvo durante 13 horas agitando la mezcla a 195 rpm.

Durante 11 horas 30 minutos se tuvo la mezcla en impregnación a temperatura ambiente y después de este tiempo se comenzó a calentar. Se burbujeó nitrógeno y cuando se llegó a 55 °C se agregó agente de transferencia de cadena, nDM y el sistema iniciador disuelto y se agitó a 250 rpm., manteniendo la temperatura a 55 °C durante la reacción.

En este caso se observa que la conversión aumenta con el tiempo de reacción hasta llegar a 39.24 % para el látex final. El hecho de que la conversión final no sea alta, se debe a la solubilidad del AV, que favorece la reacción en solución, no pudiéndose detectar ésta reacción y su producto por gravimetría.

Para el diámetro de partícula promedio \bar{D}_p se observa una variación creciente durante los primeros minutos de la impregnación y posteriormente, se da una disminución que se debe al equilibrio que se establece en el sistema, ya que como se puede apreciar de la Tabla siguiente, este diámetro se determinó a una muestra tomada al final del periodo de impregnación.

Después de iniciada la reacción, el diámetro promedio de partícula aumentó con el tiempo de reacción, hasta 145.67 nm.

Se obtuvo un polímero con una composición de 5 % en mol de PAV y una Tg entre -54 y -56 °C. Estos resultados confirman que la reacción en solución fué importante para este caso y que se obtuvo un copolímero rico en PAEH, como era de esperar.

Tabla III - 18 . Corrida S : Obtención de copolímero usando impregnación y semillas de PAEH.

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversión (%)	\bar{D}_p (nm.)
Semilla	--	--	112
----- Impregnación -----			
1	55 min	--	130.3
2	11 hs. 20 min.	--	126.3

3	34	6.02	128.8
4	73	10.1	131.3
5	114	11.85	132
6	169	23.82	133
7	203	--	134.7
8	220	23.28	135
9	230	38.74	135.4
Látex final		39.24	145.7

Procesos semicontinuos con semilla, SC (S).

Esta es una serie de corridas en las que se emplearon dos semillas diferentes de poli(acetato de vinilo): una estabilizada con LSS y otra con poli(alcohol vinílico), denotada como PAV (PV-OH), que son de dos tamaños diferentes: siendo las partículas del segundo látex 3.5 veces mayores que las primeras.

Para las corridas T, U en que se empleó semilla de PAV, se usó una relación semilla/monómero en los niveles de 0.438 y 0.494.

Para la Corrida V se empleó una relación de 1.907, como en los demás procesos en que se empleó semilla de poli(acrilato de 2 etil hexilo).

Para estas corridas no se agregó emulsificante a la mezcla de reacción. En estos procesos se comenzó la adición en semicontinuo al tiempo $t = 0$.

Estos procesos son de uso frecuente en la práctica industrial, puesto que la condición de operación en ellos es la de co-monómero limitante, lo cual presenta diferentes ventajas operativas, como ya se mencionó antes.

Tabla III - 19. Procesos semicontinuos con semilla, SC (S).

Corrida	T	U	V
Látex semilla	PAV	PAV(PVOH)	PAEH
$\overline{D_p}$, nm	85.15	298.75	136.8
Masa de semilla, g	15.3	24.9	26.9
Agua (ml)	594	634	648
$K_2S_2O_8$ (g)	0.06	0.06	0.06
$Na_2S_2O_5$ (g)	0.04	0.04	0.04
n. Dodecil mercaptano (g)	1	1	1
Comonómero	AEH	AEH	AV
Masa (g)	31	58.13	13.5
Agitación (rpm)	250	250	250
Semilla / Comonómero	0.494	0.438	1.987
Comonómero / Agua	0.06	0.1	0.02
Velocidad de adición (ml / min)	1.1	1.46	0.274

NOTA : NO SE AÑADIO EMULSIFICANTE EXTRA.

CORRIDA T

Para esta experiencia se añadió AEH a partículas de semilla de PAV estabilizadas con Lauril sulfato de sodio, LSS, en forma semicontinua desde el inicio de la operación a una velocidad de 5.3×10^{-3} gmol / min.

Para la conversión final se observa un aumento de más del doble que en el caso de partículas de semilla de PAV (PVOH), que son casi del triple del tamaño de las empleadas en este experimento. Para un tiempo de 220 minutos de operación, casi al final del proceso, se llegó en este caso a 95.38 % de conversión.

El diámetro de partícula promedio del látex final fué de 112.8 nm, que implica un aumento comparativamente apreciable. Para el número promedio de partículas N_p , se tiene al principio del proceso un valor de 5.33×10^{13} partículas / ml., cuando sólo se tiene semilla disuelta. Este valor varía (producto de la reacción del comonomero añadido) hasta llegar al final de la operación a un valor muy cercano al antes mencionado. Esto implica que se mantuvo el número de partículas originales y el comonomero polimerizó encima de ellas.

El polímero obtenido tiene una composición de 56.25 % en mol de acetato de vinilo.

Para el polímero resultante se obtuvieron dos temperaturas de transición vítrea (T_g): una a 34 °C correspondiente a PAV y otra a -30 °C que corresponde a un copolímero.

De Microscopía Electrónica se observa la presencia de una gran cantidad de partículas de tonos superficiales claros (por la presencia de PAEH) que se encuentran adheridas entre sí, como resultado de las interacciones mutuas entre partículas y del carácter elastomérico del PAEH. Después de 75 días se hicieron observaciones de la estructura de las partículas nuevamente. En esta ocasión se apreció la existencia de partículas con una zona clara al centro y la periferia oscura. Esto indica la presencia en el centro de PAEH y de PAV en la periferia. Conviene recordar que en este proceso se partió de semillas de PAV, por lo cual se presentó el fenómeno conocido como inversión de fases.

Este fenómeno se presenta en los casos en que los polímeros presentan estructura "núcleo-coraza" (core-shell) o celular y al envejecer sufren migración, probablemente debido a la diferencia en polaridad y al bajo o escaso nivel de entrecruzamiento de la semilla.

Tabla III- 20 . Corrida T : Obtención de copolímero usando operación semicontinua y semilla de PAV .

Muestra No.	Tiempo (min)	Conversión (%)	\bar{D}_p (nm)	$\bar{N}_p \times 10^{-13}$ (ml ⁻¹)
Semilla	-- --	-- --	85.15	5.33
1	31	17.21	97.33	---
2	50	15.33	96.23	1.21
3	74	24.15	95.75	2.08
4	97	46.3	--	---
5	123	56.52	97.62	4.62
6	149	75.56	101.95	5.43
7	180	-- --	104.58	---
8	203	80.98	104	5.55
9	219	95.38	111.6	5.15
Látex final			112.8	---

CORRIDA U

Se agregó AEH a semillas de PAV(PV-OH), que es uno de los dos tipos de semilla de PAV preparados. Esta semilla tiene como característica un tamaño de partícula mayor que la estabilizada con LSS. El comonomero, AEH, se adicionó a una velocidad de 7.03×10^{-3} g/mol / min., a partir del minuto 20 de operación hasta los 85 minutos.

Se llegó a una conversión del 35.22 % cerca del final de la reacción (220 minutos) y se tuvo un crecimiento modesto del tamaño de partícula promedio, para llegar a 324 nm.

El polímero obtenido tuvo una composición de 76.1 % en mol de AV. Este polímero resultante presenta dos Tg's : una a 17 ° C, correspondiente a un copolímero rico en PAV(PV-OH) y otra en el rango entre -29 y -33 ° C, que corresponde a un copolímero con una composición más rica en AEH.

Con ayuda de la microscopía electrónica de transmisión se observa la existencia de partículas oscuras (de PAV) con "lunares" más claros en su superficie. Estos lunares presentan en su interior una estructura celular, lo que puede resultar de interés para conocer más acerca de la propagación del AEH en condiciones de baja concentración de estabilizador. Después de 100 días se observó coagulación parcial del látex.

Tabla III-21. Corrida U: Obtención de copolímero usando operación semicontinua y semilla de PAV (PV-OH).

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversión global, %	Dp (nm)
Semilla	--	--	298.75
1	46	--	282.4
2	90	23.5	276.4
3	120	24.2	283.4
4	150	25.2	276.6
5	187	27.9	280.8
6	220	35.2	282
Final			324.2



Figura 10. Partículas de copolímero obtenidas en la Corrida U.

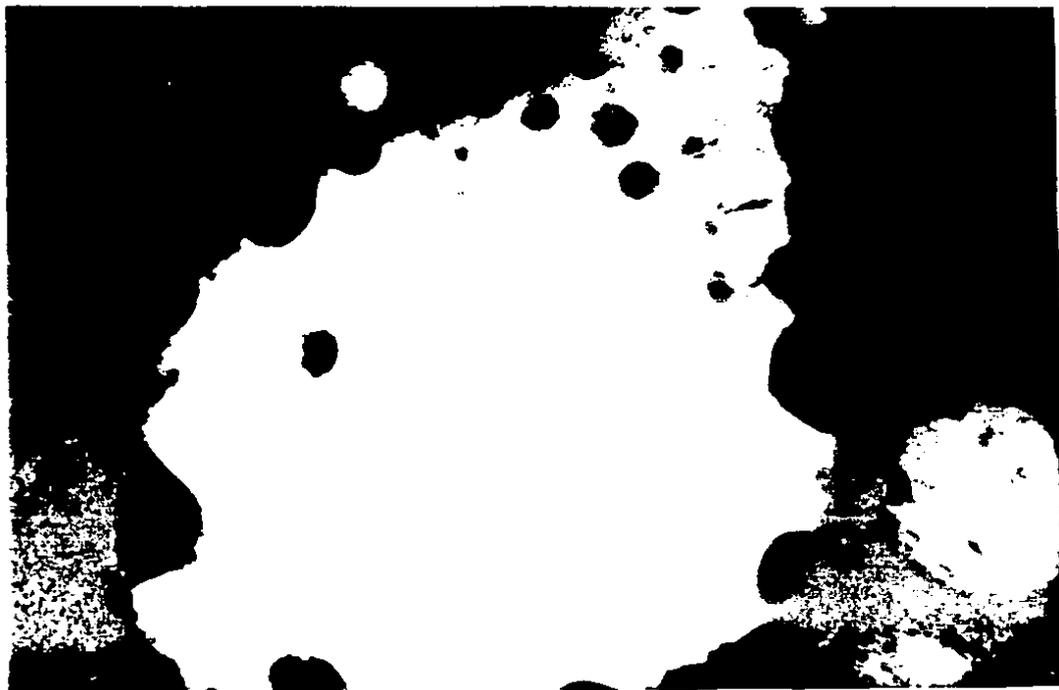


Figura 11. Detalle de partículas de copolímero obtenidas de la Corrida V.

CORRIDA V

En este experimento se agregaron 13.54 g de acetato de vinilo a 26.9 g de semilla de PAEH, a una velocidad de adición promedio de 2.97×10^{-3} g/mol / min. a partir del momento de inicio de la operación y hasta los 53 minutos de corrida.

Se aprecia un aumento discreto en el diámetro de partícula promedio \bar{D}_p , al pasar de 125.7 nm. para la semilla hasta 148.0 nm para el látex final obtenido.

El polímero obtenido tiene una composición de 13 % molar de AV.

Al revisar las imágenes de las partículas obtenidas de microscopía electrónica de transmisión, en la Figura 11, se obtuvieron partículas oscuras pequeñas y partículas claras (blancas) que corresponden al PAEH, con puntos o lunares oscuros pequeños incluidos. La mayoría de estos lunares oscuros (de PAV), con un tamaño entre 8 y 20 nm se localiza en la zona de la superficie o próxima a la interfase entre la partícula y el medio dispersante.

Tabla III - 22. Corrida V: Proceso semicontinuo de copolimerización sobre semillas de PAEH.

Muestra No.	Tiempo (min.)	\bar{D}_p (nm)
1	15	125.7
2	30	124
3	45	125.2
4	60	131.2
5	86	126.5
6	109	126.2
7	125	125
8	139	130.7
9	160	133.8
10	180	129.5
11	203	126.7
12	220	131.8
Látex final		148

Procesos semicontinuos con adición de mezcla de monómeros, SC

Para estas corridas se usó adición semicontinua de una mezcla de comonómeros con agente de transferencia.

Para esta serie se cambió el sistema estabilizador, de acuerdo a una sugerencia hecha por el Dr. M. El - Asser después de discutir el presente trabajo. Así pues, para estas corridas se empleó una mezcla de PV-OH y lauril sulfato de sodio, LSS. Se varió la concentración total del sistema emulsificante y la relación LSS / PV-OH de 0.02 para la Corrida X a 0.04 para la Z.

El nivel de velocidad de adición es de aproximadamente el doble para X con respecto a Z.

Tabla III - 23. Procesos semicontinuos con adición de mezcla de monómeros, SC.

Corrida	X	Z
Agua (ml)	714	640
$K_2S_2O_8$ (g)	0.06	0.06
$Na_2S_2O_5$ (g)	0.04	0.04
n. Dodecil mercaptano (g)	1	1
poli (alcohol vinílico) (g)	10	15
Lauril sulfato de sodio (g)	0.22	0.66
Monómeros:		
AV (g)	27	27
AEH (g)	56.7	56.7
Agitación (rpm)	250	250
Relación PV-OH / LSS	45.45	22.73
Monómero / Agua	0.12	0.13
Velocidad de adición, ml / min.	1.023	0.596

CORRIDAS X, Z

Se añadieron 27 g de AV y 56.7 g de AEH junto con 1.0 g de n Dodecil mercaptano a una velocidad de 1.023 ml / min. , desde que inició la operación hasta el minuto 88 y se logró una conversión global cercana al 50 % para X. En Z se agregó durante 150 minutos a 0.596 ml/min.

El polímero resultante de X tiene una composición global de 30 % en mol de AV y 33 % para Z. El látex final tiene un diámetro de partículas promedio de 594 nm. en X y 150 en Z.

Al observar con el microscopio electrónico de transmisión las partículas de látex obtenida, se presentaron partículas oscuras de PAV, partículas claras de PAEH de diferentes tamaños y un gran número (la gran mayoría) de partículas estructuradas tipo celular de tamaño variable. Estas últimas partículas presentan tonos oscuros en la parte del cuerpo principal y lunares claros en la superficie de las mismas.

Tabla III - 24. Corrida X: Obtención de copolímeros por proceso semicontinuo con adición de mezcla de monómeros.

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones		global	\bar{D}_p (nm)
		instantánea	(%)		
1	24	37.5		18.9	-- --
2	42	37.9		25.3	-- --
3	61	32.2		26.5	-- --
4	86	43.6		44.5	-- --
5	105	41.4		43.6	272.3
6	125	42.8		44.2	425.5
7	143	46.4		46.6	334
8	174	43.1		-- --	249
9	215	47.1		47.2	-- --
10	230	--		47.5	-- --
Látex final					594

Tabla III- 25. Corrida Z : Obtención de copolímeros por proceso semicontinuo con adición de mezcla de monómeros.

Muestra No.	Tiempo (min.)	Conversiones		global	\bar{D}_p (nm)
		instantánea	(%)		
1	50	77.5		27.9	154
2	92	63.5		32.3	142.3
3	107	62.4		35.2	147.7
4	136	-- --		32	135.7
5	178	62.6		62.6	-- --
6	200	63.4		63.4	180.7
7	220	65		65	188.3
8	230	64.8		64.8	205.3
9	240	53.5		-- --	134
Látex final					149.5

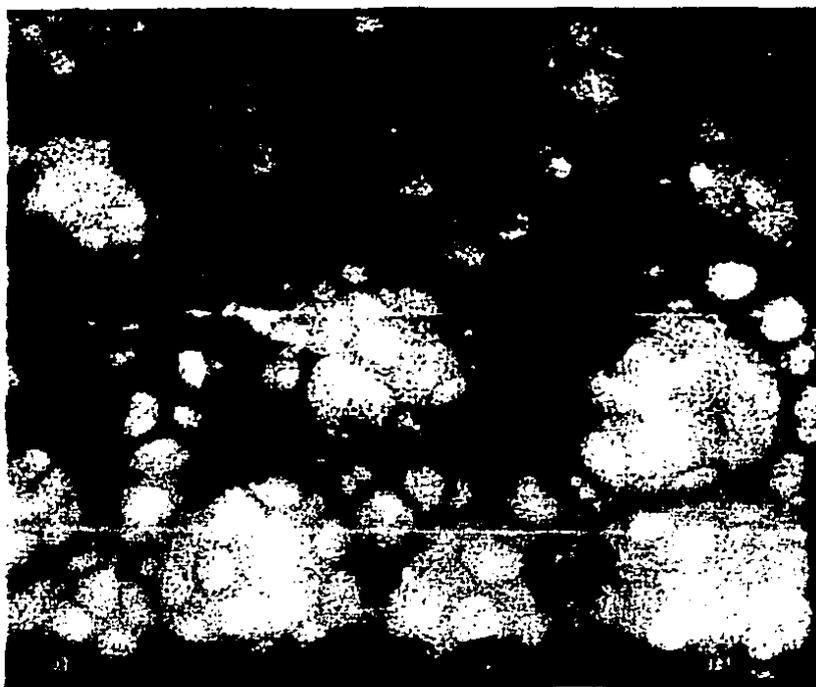
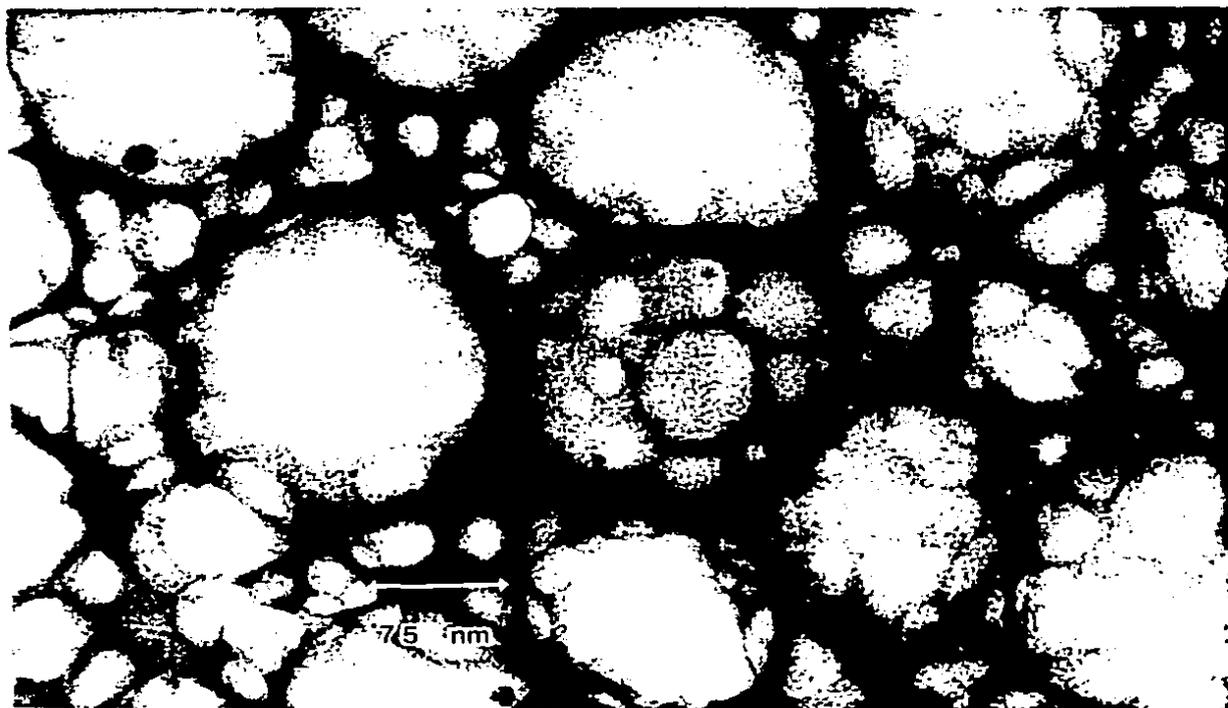


Figura 12. Fotografías de partículas de copolímero obtenidas de las Corridas X y Z.

3. CUADROS DE RESULTADOS OBTENIDOS

Tabla III - 26 . Composiciones obtenidas por RMN H + para copolímeros

Corrida	Proceso	Semilla	Composición (%mol AV)
M	B (S)	PAV	20
N	B (S)	PAEH	11.4
R	BI	PAV	61.5
S	BI	PAEH	5
T	SC (S)	PAV	56.25
U	SC (S)	PAV(PV-OH)	76.1
V	SC (S)	PAEH	13
X	SC		30
Z	SC		33

NOTA : Los espectros se presentan en los Apéndices .

Tabla III- 27 . Resultados de GPC para distribución de pesos moleculares .

Corrida	Producto	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
B	PAV	33000	62000	1.878788
C	PAV	32000	55000	1.71875
D	PAV	32000	46000	1.4375
F	PAV(PV-OH)	39000	76000	1.948718
R	Copolímero	22000	39000	1.772727
S	Copolímero	52000	127000	2.442308
U	Copolímero	44000	60000	1.363636
X	Copolímero	36000	79000	2.194444

NOTA : Los cromatogramas se presentan en los Apéndices

Procesamiento Digital de Imágenes

Después de procesar digitalmente las imágenes de diferentes partículas de los látex obtenidos, se emplearon diversas técnicas de pseudocoloración, según se describe en el Capítulo II.

De estas fotografías digitalizadas y procesadas puede deducirse la presencia de partículas con morfología estructurada para los homopolímeros PAV (PV-OH). Esto se debe, según indican las fotografías, a la presencia del PV-OH en la periferia de las partículas.

Es importante hacer notar en este punto el hecho de que en algunas ocasiones se observa el mismo color para ciertas porciones o regiones de las partículas que para el fondo o medio circundante de las mismas. Esto puede deberse al hecho de tener la misma dispersión de electrones para los puntos donde se tenga muestra que para otros donde sólo se tenga sustrato soporte. Otra causa posible a considerar es el hecho de que los tonos de gris son agrupados según un histograma para cada caso y luego se le asigna un color dado a cada rango de tonos de gris considerado.

Para los copolímeros, las técnicas de pseudocoloración fueron muy útiles en la confirmación de la existencia de diferentes fases sobre partículas de semilla.

Así, en el caso del proceso B I con semilla de PAV, se observa la formación de capas externas con niveles de dispersión electrónica diferentes, indicando la posible reacción superficial del comonomero sobre la semilla.

De acuerdo con las imágenes pseudocoloreadas de las partículas de procesos SC (S) usando semilla de PAV (PV-OH), se describen secuencialmente los pasos probables seguidos en la propagación de AEH sobre la semilla referida. Se presenta al principio la reacción entre AEH y la capa superficial de PV-OH, la cual aparentemente se "hincha" y permite la propagación de partículas pequeñas (aparentemente de PAEH) reaccionando sobre las semillas y la capa hinchada.

Estas observaciones parecen confirmar la efectividad del PV-OH para promover la "inserción" de dominios de PAEH sobre las partículas de PAV, como lo proponen diferentes autores (1, 13-16, 30, 40, 57, 59 66, 67).

Las fotografías procesadas confirman aparentemente la hipótesis del posible crecimiento de las partículas por coalescencia de partículas pequeñas de PAEH en dominios y la coalescencia posterior de esos dominios.



Fig. 13 . Imágenes de partículas de copolímero obtenidas por MET :
(a) imagen original ; (b) imagen procesada .

Caracterización de los productos obtenidos.

La caracterización de los polímeros de este trabajo incluye calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear de protón (RMN - H), cromatografía de permeación en gel (GPC), dispersión de luz y microscopía electrónica de transmisión (MET)

I. DSC .

Para el análisis calorimétrico de las muestras se usó un equipo Perkin Elmer 1B, el cual presenta problemas de ruido en la línea base y a bajas temperaturas esos problemas aumentan. Para PAV se usó un equipo Perkin Elmer 1V, con el que se logró hacer determinaciones casi sin ruido en la línea base. Sin embargo, no pudo trabajarse a bajas temperaturas por falta de la infraestructura necesaria en equipo y servicios .

Las transiciones observadas mostraron variaciones en función de la composición. Esas variaciones fueron difíciles de detectar en algunos casos por los niveles de ruido que se tenía.

Se recomienda usar algún otro calorímetro que no presente esos problemas de ruido y pueda trabajarse en un rango de temperatura amplio, incluyendo bajas temperaturas (hasta $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), como el Perkin Elmer 1V.

II. GPC.

En la determinación de la distribución de pesos moleculares relativos por GPC se usó un cromatógrafo Waters equipado con un banco de cuatro columnas de micro - Styragel, abarcando el rango de masas moleculares de 50000 hasta 2 millones y con detector de índice de refracción.

La mayor dificultad aquí se debió a la escasa solubilidad de los copolímeros en el mismo disolvente usado para el estándar de poliestireno. Esto originó incluso taponamiento de los prefiltros del aparato y puede tener dos causas básicas :

- a) Insolubilidad originada por reticulación, debida a las reacciones de transferencia del AV.
- b) Formación o presencia de microgeles de poli(acrilato).

Se utilizó THF como disolvente y los copolímeros no se disolvieron después de tres semanas, pudiéndose argumentar alguna de las causas mencionadas.

La información obtenida sobre los pesos moleculares y su distribución no tiene interpretación directa, puesto que la curva de calibración de la columna se hace para un homopolímero, como el poliestireno. Para usar el equipo con copolímeros debería hacerse una curva de calibración para cada sistema. Respecto a los índices de dispersidad obtenidos para las muestras analizadas, debe mencionarse que son pequeños para los tipos de procesos analizados, en relación a los encontrados en otros trabajos (11,13-16,21,23). Esto parece ser resultado del análisis de sólo una fracción del polímero que fué solubilizada, correspondiendo a la de bajo peso molecular. Por esto puede hablarse de una fraccionación del producto. Un hecho que apoya el razonamiento anterior y la presencia de polímero reticulado, es que no se tuvo disolución completa de los copolímeros obtenidos.

III. RMN.

Para conocer la composición de los copolímeros obtenidos se utilizó la Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ¹H). Esto se hizo en un equipo Varian EM 390 para conocer la composición de los copolímeros obtenidos. Sin embargo, se había planeado hacer resonancia de ¹³C para conocer la microestructura, a partir de las secuencias encontradas, pero no fué posible debido a que, como se sabe, estas determinaciones para polímeros deben hacerse elevando la temperatura de la muestra y no se cuenta con el dispositivo necesario.

IV Dispersión de luz.

Las determinaciones de tamaño de partícula se hicieron tanto por dispersión de luz dinámica, como por microscopía electrónica de transmisión. La dispersión de luz dinámica representa uno de los auxiliares de caracterización más poderosos, ya que permite conocer el tamaño promedio de partícula, su volumen hidrodinámico y pueden aplicarse técnicas a bajo ángulo para conocer la estructura de las partículas. En este trabajo se empleó un Analizador de partículas Coulter Counter modelo N4SD.

V. Microscopía Electrónica de Transmisión.

La Microscopía Electrónica de Transmisión se hizo en un microscopio Jeol modelo TEMSCAN 100 CX y sirvió para conocer la morfología, tamaño y estructura de las partículas de polímero. Se encontraron las condiciones de operación óptimas para las muestras y se implantó una técnica de tinción desarrollada para este trabajo, que posteriormente ha sido probada con éxito para otros sistemas. El trabajo a desarrollar en ésta área de caracterización comprende trabajar con diferentes tipos de técnicas que permitan conocer con mayor detalle la morfología y estructura de las partículas, como las técnicas topográficas y el contraste Z, que aún se encuentra en fase experimental.

En resumen, se alcanzaron conversiones cercanas al 100 % para la polimerización de AEH sobre semillas de PAV para los diferentes procesos considerados. En la polimerización de AV sobre semillas de PAEH se alcanzan conversiones límite de 30 %, como resultado de la alta solubilidad del monómero en agua, quedando aparentemente el resto del AV en solución acuosa.

En los procesos semicontinuos (SC), para obtener copolímeros homogéneos, se empleó una mezcla LSS + PVOH como sistema estabilizador, con resultados satisfactorios. El incremento en la concentración del sistema emulsificante aumenta la conversión final, como era de esperarse al aumentar el número de partículas y la velocidad de reacción. La composición promedio de los productos obtenidos indica una mayor homogeneidad, comparada con otros procesos. Esto se comprueba tanto por inspección de las fotografías de películas de látex hechas usando microscopía electrónica de transmisión, como de la obtención de una sola temperatura de transición vítrea (T_g) por DSC.

De los resultados de GPC, aunque es difícil establecer una relación directa entre los valores de los índices obtenidos y los procesos, puede mencionarse que la dispersidad baja de los látex se debió a condiciones de exceso de agente de transferencia y a la desorción de radicales de las partículas (4,33-37,62-66), lo cual generó a su vez nuevas partículas.

Probablemente también se tiene sólo una fracción de los copolímeros analizada, ya que como se mencionó antes, en varios casos no fué posible disolver completamente el copolímero después de mantenerlo durante 3 semanas en THF.

El valor numérico obtenido para el índice de dispersión en el caso de procesos SC puede indicar que se tiene una mayor homogeneidad, como es de esperarse.

Otra observación al respecto es que no pueden correlacionarse directamente estas masas moleculares por estar determinadas a partir de estándares de poliestireno para la curva de calibración, lo cual, como ya se mencionó, es una de las limitaciones del método para su aplicación a copolímeros.

Para los procesos SC(S) de polimerización de AEH sobre semillas de PAV se encontró en los primeros minutos de reacción la formación de un número significativo de nuevas partículas. En las condiciones de baja concentración de emulsificante presente, se da la formación de pequeñas partículas de AEH. Estas partículas aparentemente reaccionan y coalescen después, mostrando también afinidad por las partículas de semilla presentes. Debido a este mecanismo, en los procesos con impregnación de las semillas con monómero, BI, se observan aumentos súbitos importantes en la conversión y el número de partículas después de agregar el sistema iniciador de la reacción. Al acabar la polimerización se observa una disminución en el número de partículas, respecto a las iniciales. Esto se debe probablemente a la coalescencia de las partículas primarias de PAEH ya descritas.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Para el poli(acetato de vinilo) PAV, se encontró que la conversión final aumenta apreciablemente en función de la concentración inicial de monómero presente (disponible).

La etapa de inclusión, al principio de la reacción es más rápida para PAV que en el caso del AEH. Esto es una consecuencia del hecho de que en el para el AV se presenta nucleación homogénea, debido a su alta solubilidad.

Para ambos homopolímeros se observa un aumento en la velocidad de reacción en función de la velocidad de adición de monómero, que concuerda con las observaciones de Makgawinata (21), Wessling (55) y Bataille (23) para este tipo de procesos, en condiciones de monómero limitante. Una vez iniciada la polimerización, la velocidad de reacción aumenta con la concentración instantánea de monómero disponible.

Para PAEH se presenta un aumento importante en el número promedio de partículas al principio de la reacción, hasta que se tiende a un valor constante cerca del final de la polimerización (65-70%). Estas observaciones coinciden con las hechas por Loncar (49) sobre la propagación y crecimiento de las partículas de PAEH.

En el caso de los copolímeros, se observó que el diámetro de partícula del látex semilla tenía un efecto sobre la velocidad de polimerización del comonómero. Para la misma masa de semilla, se logra una mayor velocidad de reacción y una conversión final más alta para partículas de menor tamaño. Esto se explica porque en el mismo volumen de emulsión se tiene un mayor número de partículas y el área superficial total de las partículas pequeñas es mucho mayor.

Las T_g 's de los copolímeros son, como era de esperarse, intermedias entre las de los homopolímeros correspondientes, como era de esperarse.

Se hizo un estudio intensivo por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de los homopolímeros y copolímeros de AV y AEH, logrando establecer una técnica apropiada para trabajar con ellos bajo su forma de emulsiones y observar sus partículas. El estudio incluyó la fijación de condiciones apropiadas de operación, tales como el voltaje de aceleración y de preparación de muestras utilizando ácido tiosulfúrico (PTA) como agente de tinción.

Este estudio se ha aplicado ya a la observación y caracterización de partículas de látex de otros sistemas, incluso industriales, con éxito. Su utilidad radica en el hecho de poder observar la morfología de las partículas y asociar sus propiedades con ella y con el proceso posible de obtención.

Se encontró que para los procesos en los que se usan semillas de PAV y no se tiene adición extra de emulsificante, se logra que el AEH agregado polimerice sobre las semillas, apreciándose en las fotografías de MET en forma de pequeñas manchas claras, correspondientes a los dominios de PAEH.

En algunos casos se observó una inversión de las fases de polímero, por la cual en un proceso donde se usó semilla de PAV, se obtuvo primero una morfología tipo "confetti" y posteriormente se aprecia una zona rica en PAEH al centro y otra con PAV en la periferia.

En los procesos SO se aprecia que se obtienen partículas más uniformes, aunque también más pequeñas. Las partículas presentan lunares o manchas más difusas de tamaño constante. También se observan pequeñas partículas de PAV y PAEH en el medio circundante.

Recomendaciones para trabajos futuros

Se sugiere que en primer término se cambie de agente emulsificante para poli-acetato de vinilo, dejándose de emplear LSS. También deberá verificarse si los niveles de iniciador empleados en este trabajo son los adecuados para el sistema con el nuevo estabilizador. En caso necesario, se podría hacer una adición de iniciador que sirva para agotar el monómero residual hacia el final de la reacción.

Se recomienda revisar la relación que hay entre la constante cinética de la reacción de transferencia y la concentración del agente de transferencia para conocer su efecto sobre el peso molecular del polímero.

En caso de los copolímeros, se propone usar una menor relación agua:semilla en los procesos con impregnación de la semilla.

Se sugiere hacer la determinación viscosimétrica de los pesos moleculares.

Se recomienda también conocer el posible efecto que tiene un mayor entrecruzamiento de la semilla sobre la inversión de fases de los copolímeros.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Sütterlin, N. ; en " Polymer Colloids II ", Plenum Press, Nueva York, p. 583 (1980).
2. Patente japonesa 60 240 710 (1985)
3. Solicitud de patente europea EP 155 788 (1985) .
4. Notas del Encuentro Internacional sobre Polimerización en Emulsión ; Fac. de Química, U.N.A.M. (1985) .
5. Mark (editor) ; Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5 .
6. Patente japonesa 59 204 679 (1984) .
7. Patente japonesa 60 120 777 (1985) .
8. Patente japonesa 60 137 917 (1985) .
9. Patente checoslovaca CS 224 398 (1985) .
10. Patente japonesa 60 151 651 (1985) .
11. Donescu, D., Gosa, K., Polymer Latex II, 10 / 1 ; Londres, mayo (1985) .
12. Andrus, M. H. ; ACS Symp. Ser. ; Nueva York (1986) .
13. Bassett, D.R. ; Structure and growth of latex particles .
14. Misra, S. ; Pichot, C. ; El-Aasser, M. S. ; Vanderhoff, J.W. ; J. of Polym. Sci. : Polym. Letters Ed. : 17, 567 - 572 (1979) .
15. Min, T.; Klein, A.; El-Aasser, M. S.; J. of Polym Sci. : Polym. Chem. Ed. : 21, 2845 2861 (1983) .
16. Sütterlin, N., Makromol. Chem. Suppl. : 10 - 11, 447 - 461 ; (1985) .
17. Kast, H. ; Makromol. Chem. Suppl. : 10 - 11, 447 (1985) .
18. Lamba, M.; Schlund, B. ; Lezerus, E. ; Pith, T. ; Makromol. Chem. Suppl. 10 - 11, 463 (1985) .
19. Patente francesa FR 2 557 574 .
20. Lagos, F. ; Ríos, L.; Avalos, M.; Hernández, R.; Castaño, V.; Memorias del International Symposium on Polymer Materials, Sn. Sebastián, España ; Sept. (1987) p. 53 .
21. Makgawinata, T.; Tesis doctoral, Universidad de Lehigh, U.S.A. (1981) .
22. Kiparissides, C.; Mc. Gregor, J. ; Hamielec, A. E. ; Can. J. of Chem. Eng. : 58, p. 48 (1980) .
23. Bataille, P.; Van, B. T. ; Pham, Q. B. ; J. of Appl. Polym. Sci. : 22, 3145 (1978) .
24. Pritchard, J. G. ; Poly (Vinyl Alcohol), Gordon & Breach Science Pub.; Londres (1970) .
25. Hoechst, A.G. ; Folleto técnico G 11515-8062 / 35 ; Fränkfurt, Alemania .
26. Celanese Mexicana, S. A. ; Folleto técnico sobre monómeros .
27. Odian, G. ; " principles of Polymerization ", 2a. Ed. Wiley Interscience, N. York (1981) .
28. Ugelstad, J.; Hansen, F. K. en " Emulsion Polymerization ", editor : I. Piirma, Academic Press, Nueva York (1982) .
29. Lack, C. D. ; El-Aasser, M. S. ; Graduate Research Progress No. 24, Universidad de Lehigh, U.S.A., julio 1985 .
30. Delgado, J. ; El-Aasser, M.S. ; Graduate Research Progress No. 24, Universidad de Lehigh, U.S.A. (1985) .
31. Smith, W. E. ; Ewart, R. H. ; J. of Chem. Physics : 16, 592 (1948) .
32. Ríos, L. ; Tesis doctoral, Universidad Claude Bernard - Lyon I, Francia (1980) .
33. Blackley, D. ; " Emulsion Polymerization ", Applied Science Publishers Ltd. ; Londres 1975 .
34. Fitch, R. M. . Tsai, C. H. ; Polymer Colloids (editor : R. M. Fitch) Plenum Press, Nueva York, p. 73 (1971) .
35. Fitch, R. M. ; Br. Polym. J. ; 5, 467 (1973) .
36. Fitch, R. M. ; Shih, L.; Progr. Colloid & Polym. Sci. : 56, 1 - 11 (1975) .
37. Fitch, R. M. ; Watson, R. C. ; J. Coll. Int. Sci. : 68, 14 (1979) .
38. Gardon, J. L. " Polymerization Processes " : Vol. XXIX, Ed. John Wiley, N. York (1972) .

39. Friis, N.; Hamielec, A. E. ; Heterophase Polymerization, Dept of Chemical Engineering Universidad de Mc. Master, Canada.
40. Earhart, N. J. ; El-Aasser, M. S. ; Vanderhoff, J. W.; Graduate Research Progress No. 24; Universidad de Lehigh, U.S.A. (1985).
41. Polivin, S.A. de C.V. ; Folleto de información técnica sobre POLIVINOL (MR).
42. Bowen, D. K. ; Hall, C. R. ; "Microscopy of Materials" Mc. Millan, Londres (1975).
43. Okubo, M. ; Yamada, A. ; Matsumoto, T. ; J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.: 18; 3219 (1980).
44. Tsuji, M. ; Isoda, S. ; Ohara, M. ; Kawaguchi, A. ; Polymer 23, 11; 1568 (1982).
45. Giorgio, S. ; Kern, R. ; Polymer 26, 6; 837 (1985).
46. Glauret, A. M. (editor); "Practical Methods in Electron Microscopy", Vol 1, Ed. North Holland, Amsterdam (1972).
47. Barrio, R. A. ; "Formación de imágenes en el Microscopio Electrónico", I. I. M. - U.N.A.M. México (1982).
48. Rabek, J. F. ; "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Ed. Wiley, N. York (1980).
49. Loncar, F. ; Tesis doctoral, Universidad de Lehigh, U.S.A. (1985).
50. Hayal, M. A. (editor); "Principles and Techniques of Electron Microscopy", Vol 7; Ed. Van Nostrand, Nueva York (1977).
51. Andrews, H. C. ; Hunt, B. R. ; Digital Image Restoration ; Ed. Prentice Hall, N. J. (1979).
52. Castleman, K. R. ; "Digital Image Processing"; Ed. Prentice Hall, N. J. (1979).
53. Gardner, W. E. (editor); "Machine Aided Image Analysis 1978", Serie de Conferencias No. 44, The Institute of Physics, Bristol y Londres (1978).
54. Princen, L. H. ; "Applied Polymer Science", editado por Poehlein, G. y Tess, R. ; Washington (1985).
55. Wessling, R. A. ; Gibbs, D. S. ; J. Macromol. Sci. Chem. A7 (3), p 647 (1973).
56. Okubo, M.; Katsuta, Y.; Matsumoto, T.; J. Polym. Sci.: Polym. Letters Ed. 18, 481-486 (1980).
57. Dimonie, V.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; Vanderhoff, J. W. ; J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. : 22, 2197 (1984).
58. Mc. Naughton, J. L. ; Mortimer, C. T. ; Calorimetría Diferencial de Barrido, Perkin Elmer, Norwalk, Conn., U. S. A. (1975).
59. Pichot, C.; Uauro, M. F. ; Pham, Q. T. ; J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed. 19, 2619 (1981)
60. Coulter Electronics Co., Manual de Operación del Analizador de partículas N4SD, Hialeah Fla, U. S. A. (1981).
61. Distler, D. ; Kanig, G. ; Colloid and Polym. Sci. 256, 1052 (1978).
62. Friis, N., Nyhagen, L. ; J. of Appl. Polym. Sci. : 17, 2311 (1973)
63. Friis, N.; Hamielec, A. E. ; J. of Appl. Polym. Sci. : 19, 97 (1975).
64. Friis, N. , Goosney, D. ; Wright, J. ; Hamielec, A. E. ; J. of Appl. Polym. Sci. : 18, 1247 (1974).
65. Piirma, I. ; Lecture Notes, Universidad de Akron, Dept. of Polymer Science (1985).
66. Guyot, A. ; Polimerización Heterogénea: Avances Recientes, Notas editadas por A. Cruz ; L.M. Ruiz ; L. Ríos ; Facultad de Química, U. N. A. M. , junio 1986.
67. Friis, N. ; Hamielec, A. E. ; ACS Symposium Series 24, 82 (1976).
68. Merkel, M. ; Dimonie, V. ; El - Aasser, M. S. ; Vanderhoff, J. W. ; Manson, J. ; Graduate Research Progress No. 24; Universidad de Lehigh, U.S.A. (1985).
69. Flockhart, B. D. ; J. of Colloid Sci. : 16, 484 (1961).
70. Lagos, F. A. ; Ríos, L. ; Castaño, V. ; Avalos, M. ; Congreso de la Sociedad Polimérica de México, Sotillo, Coah., Noviembre (1987).
- Resúmenes del 2o. Coloquio Internacional sobre Copolimerización y Copolímeros en Medio Disperso ; Lyon, Francia, 3 - 7 abril 1989 :
71. Dimonie, V. ; Chen, Y. C. ; El - Aasser, M. S. ; Vanderhoff, J. W. , pag 81
72. Okubo, M. , pag 78.

APENDICE A

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Esta sección pretende dar al lector un compendio breve sobre la información y referencias útiles para la aplicación de esta técnica al área de los polímeros .

La necesidad cada vez mayor de conocer la estructura y naturaleza íntima de los materiales, ha favorecido el uso creciente del microscopio electrónico en diversos campos del conocimiento, a la vez que se ha implementado incluso en la práctica industrial (42), en áreas tales como la electrónica, donde se emplea frecuentemente para controlar los procesos de producción de circuitos impresos, elementos de los mismos, etc. En Biología e Ingeniería Genética es un auxiliar muy poderoso.

El área de los polímeros no ha podido escapar a esta influencia y se tienen diversas referencias de su uso en estudios de estructura de polímeros y sus modificaciones. En el área de polimerización en emulsión su uso es cada vez más frecuente, puesto que se tienen partículas cuyo tamaño oscila en un rango que va desde 50 nm hasta 5 micras y esta técnica es la única que permite observar directamente las partículas de látex. Este hecho ha permitido conocer la estructura de las partículas de látex, comprobar su tamaño, conocer su comportamiento al envejecer, propiedades de formación de película, etc. (4, 8 - 10, 14 - 19, 21, 26, 32 43 - 45) .

1. Límite de resolución .

Representa la distancia mínima a la cual se puede diferenciar entre dos puntos luminosos contiguos. Este límite está dado básicamente por la longitud de onda de la radiación empleada. En el caso del microscopio óptico, será la longitud de onda de la luz visible y para el microscopio electrónico está dado por la longitud de onda del electrón a las condiciones del voltaje de aceleración usadas para la emisión termoiónica de electrones .

Para 100 k eV : $\lambda = 0.037$ Angstrom (46)
Resolución (teórica) : 8 - 10 Angstrom (en el equipo usado)

Debido a las diferentes interacciones originadas por la naturaleza de las ondas empleadas, la construcción del instrumento y su operación, el límite de resolución se incrementa considerablemente, de 0.037 a 8 - 10 Angstrom (50). Esto implica que con el instrumento ya no es posible distinguir entre dos puntos situados a menos de 8 - 10 Angstroms.

2. Descripción y características de un microscopio electrónico

Las partes principales que forman un microscopio electrónico son (42, 47) :

- a) Un cañón o fuente de electrones .
- b) Sistema de lentes de enfoque del haz de electrones
- c) Sistema para dirigir el haz
- d) Portamuestras
- e) Sistema para desplegar la imagen

a) Fuente de electrones.

La más empleada es la de emisión termoiónica y el haz que produzca deberá ser lo más monocromático posible y de una intensidad adecuada, para tener buena visibilidad y buena convergencia.

b) Lentes.

Las lentes empleadas en este instrumento son electromagnéticas y se usan para enfocar el haz de electrones. Se cuenta con un sistema de lentes tanto de enfoque (antes del portamuestras), como otras, llamadas proyectoras, que están dispuestas después de él.

A. Tipos de Microscopios Electrónicos .

Según su funcionamiento se tienen dos tipos :

- i) De barrido (SEM)
- ii) De transmisión (TEM)

Microscopio electrónico de barrido. El haz electrónico se hace incidir sobre una área pequeña de la muestra y después se desplaza por toda ella. De esta forma, se barre la muestra y se conoce, por ejemplo, la topografía del espécimen observado. Los electrones reflejados llegan a una pantalla, donde se forma la imagen correspondiente .

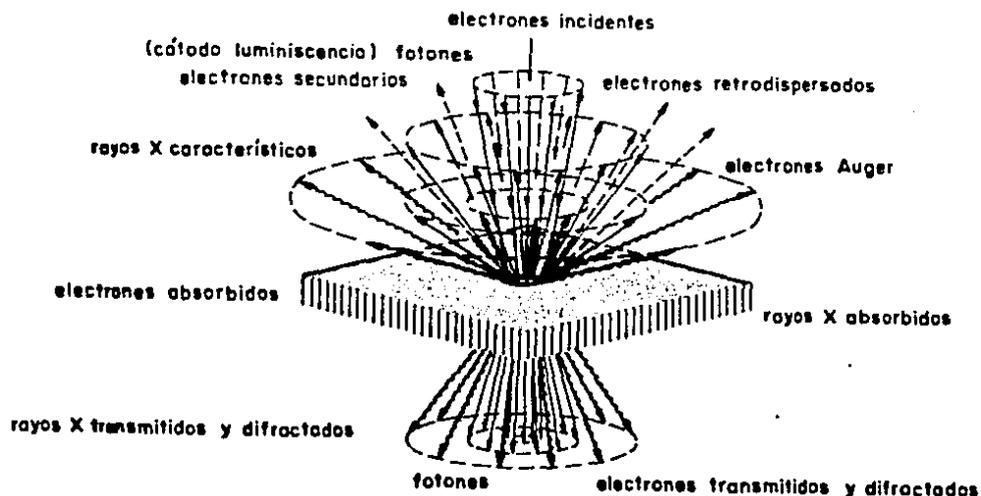


Fig. 14. Interacciones de un haz electrónico inciendiendo sobre un sólido.

3. Principio de Funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión .

La formación de imágenes se da por la interacción entre electrones acelerados y la materia. Los electrones se obtienen de una fuente apropiada, por lo general se emplea un filamento de tungsteno. En casos en que se requiere una mayor brillantez, se usa un filamento de hexaboruro de lantano, LaB₆. Se emplea un sistema complicado de lentes y diafragmas para hacer incidir el haz sobre la muestra. Debido a la interacción entre la materia y los electrones acelerados, se va a tener una fracción del haz incidente que se transmite sin desviarse a través de ella y otra parte se difracta. Después de que se obtiene la imagen, esta se hace pasar por otro sistema de lentes proyectoras que amplifican la imagen. Finalmente la imagen aparece en una pantalla cuyo principio de funcionamiento se basa en el de los tubos de rayos catódicos y se pueden tomar fotografías, para lo cual se levanta la pantalla y se hace pasar el haz por la película, registrando de esa forma la imagen.

A. Modos de Operación del Microscopio Electrónico de Transmisión

Se tienen dos principales :

- a) Modo de Imagen
- b) Difracción

a) Modo de Imagen

Dentro de este modo de operación se pueden tener dos tipos :

1. Imagen de campo claro
2. Imagen de campo oscuro

En campo claro se aprecian las imágenes dentro de todo el campo visible iluminado que abarca la pantalla. Esto se debe a que se coloca un diafragma en el plano focal del objetivo y solo se permite pasar el haz transmitido a través de la muestra. Dependiendo de la densidad electrónica de la muestra, así como de las interacciones entre la materia y los electrones que se tenga, se observan zonas más claras u oscuras que otras.

Cuando se trabaja en campo oscuro la imagen se forma al dejar pasar uno o varios haces difractados por la muestra a través del diafragma ya mencionado, excluyendo el haz transmitido. Estas imágenes se ocupan para hacer resaltar puntos específicos. Por lo general se emplea una apertura para la zona de interés y se usa para identificar los puntos del campo que difractan. En esta forma de operación se observa la imagen oscura resaltando sobre fondo gris. Los puntos que difractan en el campo se aprecian claros. Esta técnica es un auxiliar poderoso en estudios de la estructura de la materia (21, 40).

b. Difracción .

Este modo de operación se emplea para obtener información sobre la microestructura de la materia bajo investigación. Para esto se utilizan haces de electrones incidentes paralelos y lo más monocromáticos posible. Además, se coloca una apertura para seleccionar una área específica.

Cuando se hace incidir la radiación ya mencionada sobre la materia, el ángulo al cual se difracta un haz depende de la longitud de onda de la radiación y del espaciamiento y orientación de la microestructura de la muestra. Por esto, los haces difractados de estructuras similares de la muestra son todos paralelos y coinciden en un foco en el plano focal de la lente. El patrón de difracción contiene información que es promediada para toda la muestra observada. Este modo

de operación es una ayuda invaluable para la determinación de la estructura cristalina de los materiales y es la forma más común de establecerla .

4. Preparación de muestras para microscopía .

A pesar de que como se mencionó antes, el microscopio electrónico representa actualmente un auxiliar muy poderoso para la investigación de la estructura de los materiales en general, de nada serviría sin la preparación adecuada de esos materiales para su observación.

Como ya se mencionó al describir las partes de que consta el instrumento, se tiene un porta-muestras que permite el manejo de las muestras o especímenes a observar . Las muestras se colocan debidamente preparadas en este dispositivo.

En el caso de polímeros, se acostumbra preparar rejillas de tal forma que puedan observarse directamente sus características estructurales. Las rejillas empleadas son de cobre, oro o platino (48) . Sin embargo, para preparar muestras de polímeros para su observación, se deben considerar los siguientes factores :

Bajo contraste electrónico de la muestra
Daños sufridos por radiación
Propiedades físicas de los materiales (conductividad térmica,
temperatura de transición vítrea, Tg ; etc.)

Es importante señalar y considerar estos factores determinantes : por ejemplo, cuando se tiene una mezcla o una aleación polimérica o un copolímero, se tiene una diferencia de densidades electrónicas muy pequeña. Debido a ésto, se debe aumentar la misma por algún otro medio. Se utiliza frecuentemente una sustancia conocida como agente de tinción, que reacciona o interaccúa con alguna de las especies químicas de nuestro interés.

La acción de los agentes de tinción se puede agrupar en dos tipos :

1. Tinción positiva
2. Tinción negativa

De estas, la positiva corresponde a aquellos casos en que el material se tiñe directamente.

Entre los agentes de tinción más empleados para polímeros en emulsión, se encuentran el acetato de uranilo (14, 21) , la hidrazina seguida por oxidación con tetróxido de osmio (1, 15) , el ácido fosfotúngstico PTA, (49) .

Es importante considerar los daños que sufren las muestras por la incidencia de electrones acelerados. Estos daños se manifiestan de maneras diferentes según la naturaleza del material de que se trate (50) . Se acostumbra indicar por materiales conocidos y de uso frecuente en microscopía, las dosis que causan daños a las muestras junto con las condiciones de aceleración del haz en que fueron determinadas .

Para las muestras de polímeros se debe recordar que estos materiales son generalmente aislantes térmicos y eléctricos. Este es un factor importante a considerar debido a que de la interacción entre la materia y la radiación del haz de electrones se generan cantidades importantes de energía, las cuales, al acumularse, originan daños de importancia al material (50) . Debido a esta razón se recomienda incorporar algún otro material que sea conductor , ya sea en el proceso de tinción o como refuerzo mecánico, para que se pueda disipar la energía almacenada.

Formación de imágenes

Una imagen es la representación de un objeto dada por un detector. El objeto puede ser una fuente de energía o un receptor de ella. La energía reflejada, transmitida o emitida por este cuerpo se propaga en el espacio, hasta que un detector la transforma en una imagen.

Para el ser humano, las imágenes son detectadas por el ojo en la retina. El ojo humano puede considerarse como un sistema de detección y formación de imágenes cuya longitud de onda se encuentre dentro del espectro visible. Esto implica que también se tienen imágenes detectables a otras longitudes de onda por aparatos y otros dispositivos distintos.

Nuestro ojo sólo puede distinguir hasta 40 tonos de gris, colocados desde el blanco hasta el negro y separados por una frontera o línea blanca. Al hacer el procesamiento de imágenes, se trabaja con 126 tonos de gris. Sin embargo, el ojo humano tiene mejor capacidad para distinguir entre los diferentes colores (53).

Al emplear las técnicas de pseudocoloración, los 126 tonos de gris mencionados son agrupados en una curva de distribución de intensidades. Se transforma la curva de distribución en un histograma y se hace una asignación de colores para los diferentes rangos de tonos y de esta forma puede aprovecharse el hecho de que el ojo tenga mayor sensibilidad por los colores.

Es importante hacer notar en este punto que en ocasiones puede tenerse en una imagen procesada de microscopio electrónico la misma dispersión de electrones (y el mismo color) tanto para áreas donde se tenga muestra como para otras que sólo tienen sustrato soporte. Los niveles similares de dispersión de electrones en esas áreas se deben a diferentes interacciones con el haz de electrones. Otra causa posible se da porque los tonos de gris son agrupados según un histograma y luego se le asigna un color a cada intervalo de tonos de gris.

Sin embargo, se prevé que esta pueda ser una herramienta muy útil en un futuro próximo (20, 54), al desarrollar técnicas topográficas y de mayor contraste.

Las tendencias en el área de microscopía electrónica indican los mayores cambios y mejoras en los dispositivos considerados periféricos (54), debidos a los adelantos en las áreas siguientes:

- electrónica del estado sólido
- nuevas técnicas de alto vacío
- procesamiento de imágenes
- manejo de datos ayudado por computadora
- mejoramiento de detectores
- nuevos cañones de electrones de alta intensidad

CORRIDA B

$$\bar{M}_n = 32\ 950$$

$$\bar{M}_w = 63\ 000$$

CORRIDA C

$$\bar{M}_n = 32\ 360$$

$$\bar{M}_w = 55\ 035$$

CORRIDA D

$$\bar{M}_n = 31\ 900$$

$$\bar{M}_w = 46\ 020$$

CORRIDA F

CORRIDA S

CORRIDA X

$$\bar{M}_n = 39\,000$$

$$\bar{M}_w = 76\,000$$

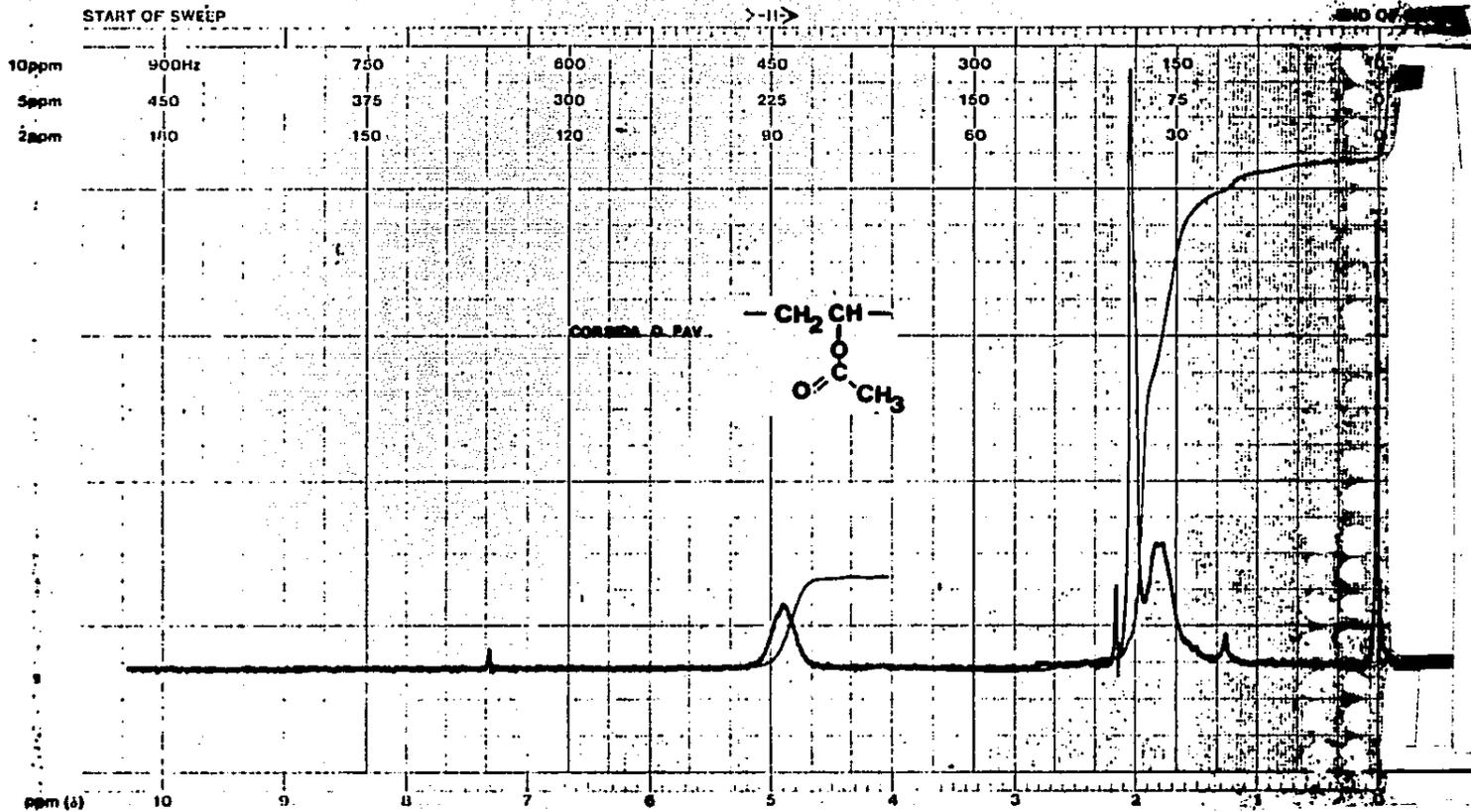
$$\bar{M}_n = 52\,000$$

$$\bar{M}_w = 127\,000$$

$$\bar{M}_n = 36\,000$$

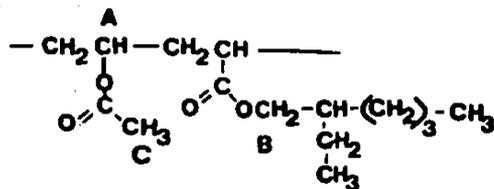
$$\bar{M}_w = 79\,000$$

 varian instrument division
palo alto, california



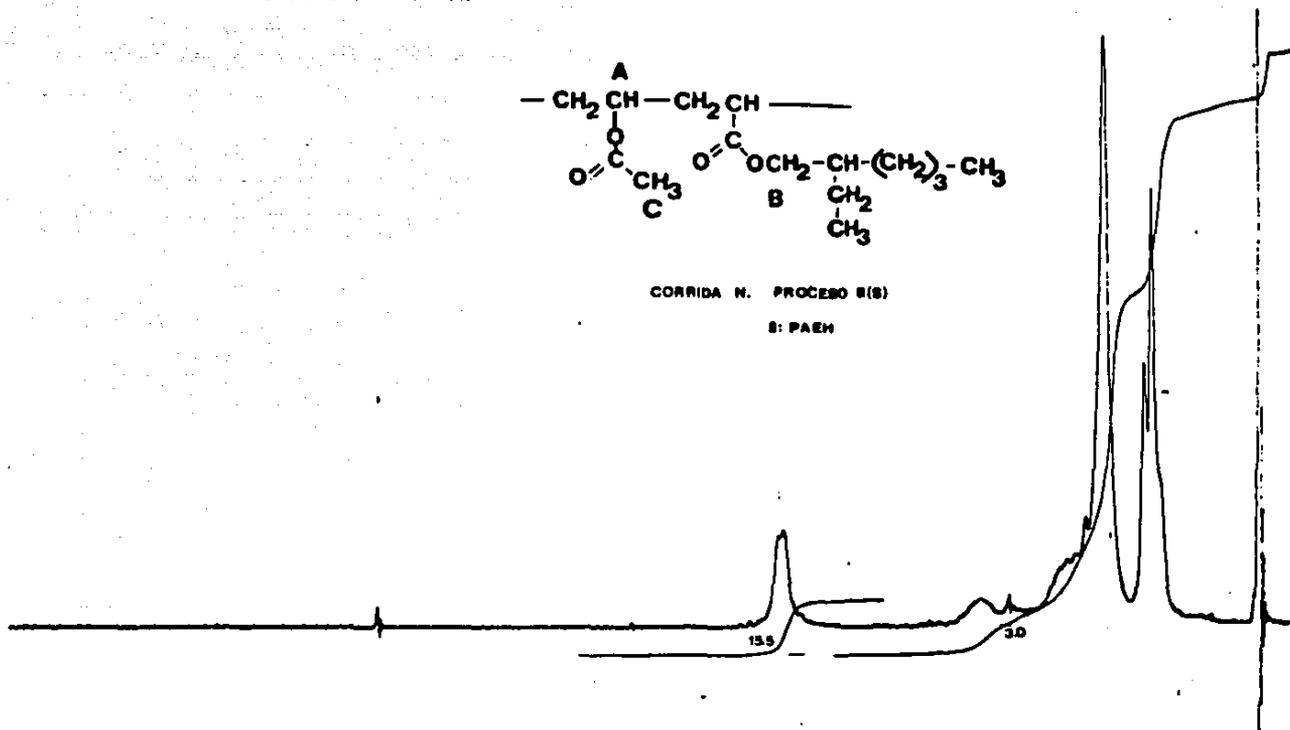
VARIAN INSTRUMENT DIVISION

88



CORRIDA N. PROCESO 8(8)

8: PAEM



5 110

5

11

4.8

Aljante

TMS

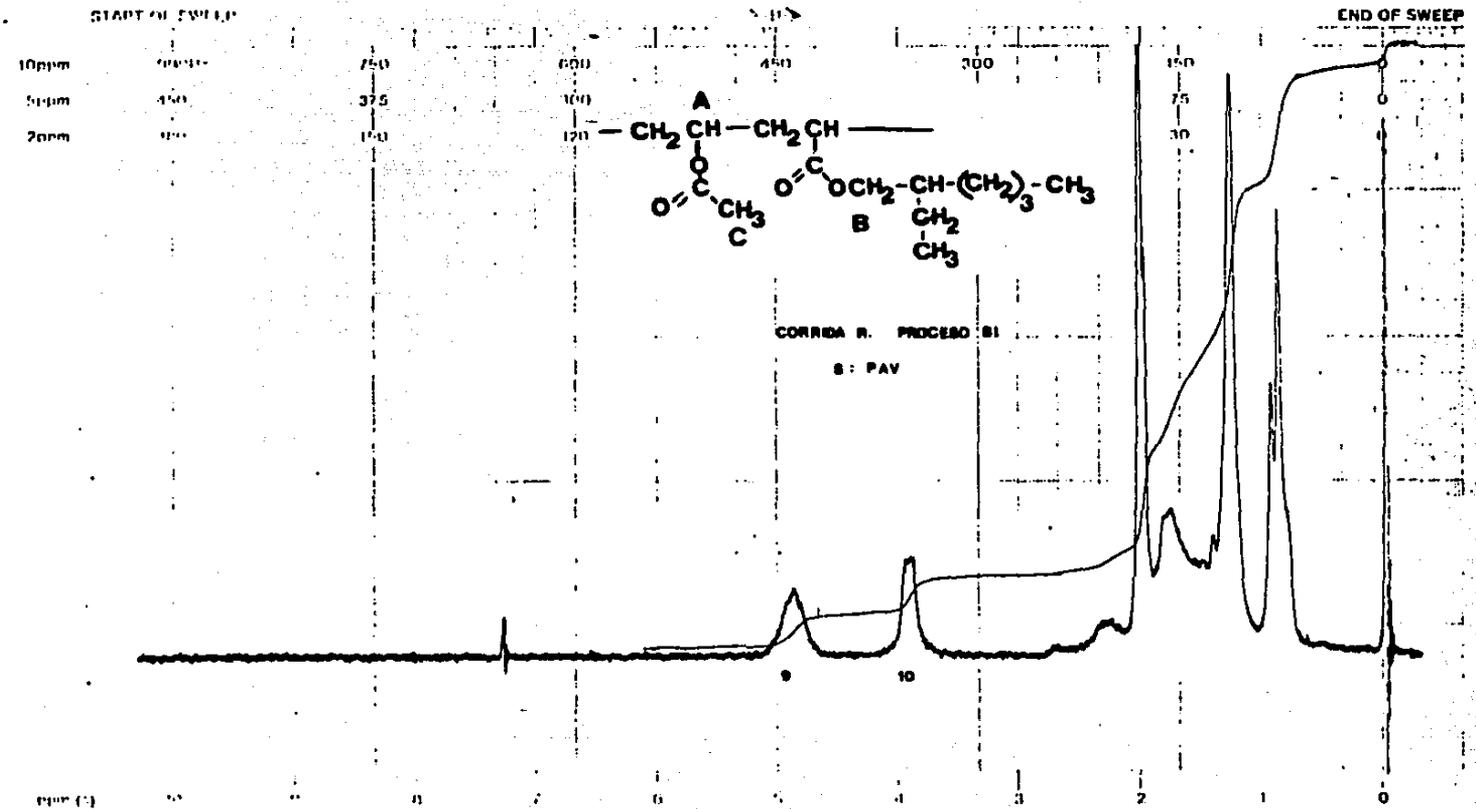
1941 17-511-86

MODEL 15A

DATE: 11/29/61

68
varian instrument division

oilo alto california



LOCK LOSS	0.05	SPECTRUM AMP	10	SWEEP TIME	5	NUCLEUS	H	SAMPLE	Jan 20 62	OPERATOR	W. J. ...
LOCK POWER	0.05	FILTER	0.05	SWEEP WIDTH	10	ZERO REF.	TMS	FL/16		DATE	15 - Oct 61
DECOUPLE COSY	0.05	RF POWER	0.05	END OF SWEEP	0	SAMPLE TEMP	A	C SOLVENT	CH ₂	SPECTRUM NO	11