

152531

**PREPARACION
Y CARACTERIZACION DE
COPOLIMEROS DE BLOQUES DE
PDMS/PS/PDMS Y DISPERSIONES
COLOIDALES DE POLIACRILONITRILO
EN MEDIO ORGANICO**

Claudia Contreras Ocegueda

Nov. 94

UAM IZTAPALAPA

**TESIS QUE PRESENTA
CLAUDIA CONTRERAS OCEGUERA
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA**

NOVIEMBRE DE 1994

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

*A Dios, a quién por su gran amor, me concedió
llegar a este momento.*

*A la memoria de mi Padre, por el apoyo que me brindo
durante todos mis estudios.*

*A mi Madre, quién con su amor y paciencia, me acompañó
siempre en cada momento.*

*A mis hermanos, Pina, José, María Elena, Marga, Gloria Ester, Jorge,
Kena, María del Carmen y María de los Angeles♣.*

*A mis cuñados, Agustín, Tania, Francisco, Francisco Guillermo, Elia,
Juan Francisco y Arturo.*

A mis asesores por su infinita paciencia y apoyo

A mis sobrinos.

A mis amigos

Agradecimientos

La invaluable asesoría del Dr. Fernando Rojas González ha hecho posible mi iniciación en el campo de la investigación científica. Agradezco de manera especial su desinteresada ayuda, así como su empeño constante en todos los problemas que se presentaron en el desarrollo de esta tesis y el tiempo que para ello dedicó.

A la Dra. Judith Cardoso, por su ayuda por su apoyo y sus tan acertados consejos, que durante el desarrollo de la tesis me brindó.

Al Dr. Roberto Alexander, por su valiosa participación, colaboración y aportación en esta tesis.

Agradezco también al área de fisicoquímica de superficies, el haber brindado la oportunidad de colaborar con ellos durante este largo período, en especial al Dr. Vicente Mayagoitia Vazqu  ez y al Dr. Isaac Kornhauser Straus y a todo el personal académico de esta   rea.

A CONACyT, por su apoyo económico brindado durante 2 años y medio.

A la industria NEGROMEX, que por medio del convenio UAM-NEGROMEX me fue otorgada una beca, en especial agradezco al Dr. Enrico Martínez Saenz y al Dr. Andrés Hernández Arana, por su importante intervención como miembro de ese convenio.

Al Sindicato Nacional de la Industria Azucarera, que a través del FIDES me otorgaron todo el apoyo económico necesario durante mis estudios y de manera especial al Lic. J. Jesús Nuñez Regalado.

CONTENIDO

0	INTRODUCCION Y OBJETIVOS	
1	CAPITULO I: CONCEPTOS FUNDAMENTALES Y ANTECEDENTES	
1.1	ASPECTOS FUNDAMENTALES SOBRE COLOIDES Y DISPERSIONES POLIMERICAS.	1
1.1.1	Principales conceptos acerca de las dispersiones poliméricas coloidales.	1
1.1.2	Definición y procedimiento de preparación de las dispersiones coloidales	3
1.1.3	Estabilidad.	5
1.1.3.1	La naturaleza de las partículas de los látexes poliméricos.	5
1.1.3.2	Estabilidad de las dispersiones coloidales.	5
1.1.3.3	Tipos de estabilización.	6
1.1.3.4	Dispersiones estabilizadas electrostáticamente.	7
1.1.3.5	Dispersiones estabilizadas estericamente.	10
	a) Fenomenología del proceso de floculación.	13
	b) Identificación del punto crítico de floculación con el punto θ .	13
	c) Clasificación de dispersiones estabilizadas estéricamente.	14
1.2	DISEÑO Y SINTESIS DE DISPERSIONES COLOIDALES EN MEDIO ORGANICO.	15
1.2.1	Diseño de estabilizadores anfifílicos en forma de copolímeros de bloques.	15
1.2.2	Síntesis de látexes por polimerización en dispersión utilizando radicales libres como iniciadores.	17

1.3	APLICACIONES DE LAS DISPERSIONES POLIMERICAS DE PAN EN n-ALCANOS.	19
1.3.1	Introducción.	19
1.3.2	Preparación de solidos a partir de dispersiones coloidales.	20
1.3.2.1	Agregación ordenada y desordenada de partículas coloidales	20
1.3.2.2	Factores que determinan el grado de orden en un agregado.	22
1.3.2.3	Látexes ordenados.	22
1.3.2.4	Estructuras sólidas de partículas coloidales.	23
1.3.2.5	Sólidos mesoporosos de carbón obtenidos de látexes de PAN.	24
1.3.3	Dispersión de luz de partículas coloidales tipo core-shell en condiciones de cuasitransparencia.	25
1.3.3.1	Fundamentos.	25
1.3.3.2	Dispersión de luz de partículas coloidales tipo core-shell.	26
1.3.3.3	Patrones de dispersión de coloides estratificados cerca de la región de máxima transparencia.	26
2	CAPITULO II	
	PARTE EXPERIMENTAL:	
	PREPARACION Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS Y DISPERSIONES COLOIDALES DE POLIACRILONITRILO EN n-ALCANOS	30
	<i>Resumen.</i>	30
2.1	DISEÑO DE UN COPOLIMERO DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS PARA SU USO COMO ESTABILIZADOR.	31
2.1.1	Estudios acerca de la síntesis de copolímeros de bloques de PS y PDMS.	33
2.2	ASPECTOS BASICOS SOBRE LA SINTESIS DEL COPOLIMERO DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS POR POLIMERIZACION ANIONICA.	36

2.3	SINTESIS DEL COPOLIMERO DE BLOQUES.	39
2.3.1	Equipo.	39
2.3.2	Reactivos.	40
	2.3.2.1 Materiales.	40
	2.3.2.2 Purificación y almacenamiento previo de los reactivos.	40
2.3.3	Técnica de preparación del copolímero.	41
	2.3.3.1 Preparación del iniciador de litio naftaleno.	41
	2.3.3.2 Copolimerización de estireno y HMCTS	41
2.4	FUNDAMENTOS SOBRE LA POLIMERIZACION DEL POLIACRILONITRILO	43
2.4.1	Mecanismo de reacción de la polimerización del AN por radicales libres.	43
2.4.2	Aspectos importantes sobre la formación de las partículas de PAN.	44
2.4.3	Estudios cinéticos acerca de la polimerización de PAN.	46
2.5	SINTESIS DE LAS DISPERSIONES COLOIDALES DE POLIACRILONITRILO.	46
2.5.1	Equipo.	46
2.5.2	Reactivos.	47
	2.5.2.1 Materiales.	47
	2.5.2.2 Purificación de reactivos.	47
2.5.3	Técnica de preparación del látex de PAN.	48
2.6	CARACTERIZACION DEL COPOLIMERO DE BLOQUES.	51
2.6.1	Análisis elemental	51
2.6.2	Resonancia magnética nuclear.	51
2.6.3	Cromatografía de permeación en gel.	51

2.6.4	Análisis termogravimétrico.	52
2.6.5	Espectroscopía infrarroja.	52
2.7	CARACTERIZACION DE LATEXES DE PAN.	52
2.7.1	Microscopía electrónica (TEM).	52
2.7.2	Dispersión de luz.	53
3	CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION	54
	<i>Resumen</i>	55
3.1	COPOLIMERO DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS.	56
3.1.1	Resultados y discusión acerca de su síntesis y caracterización.	56
3.1.2	Masas moleculares del copolímero y relaciones ponderales entre sus segmentos. GPC , microanálisis y RMN.	56
3.1.3	Observaciones y comentarios acerca de las propiedades del estabilizador PDMS/PS/PDM-1.	61
3.1.4	Degradación térmica del Copolímero. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial	63
3.1.5.	Identificación de grupos funcionales de la molécula de copolímero: Espectroscopía IR	64
3.2	DISPERSIONES COLOIDALES DE POLIACRILONITRILO	65
3.2.1	Resultados y discusión acerca de su síntesis y caracterización. Microscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz.	65
3.3	EXPERIMENTOS DE DISPERSION DE LUZ EN DISPERSIONES DE PAN.	69
3.3.1	Ideas principales	69
3.3.2	Resultados de la dispersión de luz en la región de transparencia.	71
4	CONCLUSIONES	75
5	BIBLIOGRAFIA	76

INTRODUCCION

Desde la síntesis accidental de dispersiones coloidales monodispersas de poliestireno hace *casi 50 años* (ca. 1946) por investigadores de la Dow Chemical Co., los materiales poliméricos de este tipo han ido adquiriendo una importancia cada vez mayor. Utilizados como estándares para microscopía electrónica en sus primeras aplicaciones, han evolucionado hacia usos más sofisticados como estudios de estabilidad, difusión o dispersión de luz. El intervalo de tamaños en que se obtienen las partículas esféricas de látexes poliméricos varía desde algunos nanómetros hasta decenas de micras. Estos materiales han sido preparados incluso en los transbordadores espaciales para observar la influencia de fuerzas gravitacionales sobre las características de estos coloides.

En julio de 1991 en un seminario del *Area de Polímeros del Departamento de Física*, se presentó un trabajo acerca de la síntesis de dispersiones coloidales de poliacrilonitrilo en medio orgánico impartido por el Dr. Fernando Rojas del *Area de Fisicoquímica de Superficies del Departamento de Química*. El objetivo en ese tiempo era sintetizar sólidos de carbón mesoporoso a partir de la degradación térmica en atmósfera inerte de precursores de poliacrilonitrilo para estudios de adsorción física de vapores. La Dra. Judith Cardoso propuso en ese entonces que estos materiales podrían ser valiosos en otras aplicaciones. Una de sus sugerencias era usar estos materiales para estudios de dispersión de luz en la región de cuasitransparencia óptica por parte del Dr. Roberto Alexander, quien tenía gran interés en este tipo de partículas core-shell. Asimismo la Dra. Cardoso pensaba que la degradación térmica de sólidos de poliacrilonitrilo, obtenidos por evaporación del solvente, proporcionaría sólidos de carbón con propiedades dieléctricas interesantes. De esta forma, se acordó una colaboración entre ambas áreas de investigación con el fin de lograr los objetivos particulares de cada una.

El copolímero de bloques específico de **PDMS/PS/PDMS** que se sintetizó en esta tesis fue un material altamente efectivo para preparar los **látexes coloidales monodispersos de poliacrilonitrilo**. Esto dió como consecuencia, látexes bastante estables hasta la fecha aún después de alrededor de un año de preparado.

En los estudios de dispersión de luz del Dr. Alexander se pudieron observar por *primera vez* resultados experimentales inéditos en la región de cuasitransparencia óptica. Esto dió como resultado una publicación en Macromolecular Symposia y constituye la contribución más importante de este trabajo.

Asimismo, se observaron efectos importantes como la monodispersidad en forma y tamaño de las partículas, a pesar de la relativa polidispersidad del estabilizador, lo que deja temas de estudio como el siguiente: para obtener sistemas monodispersos por polimerización en dispersión que es mejor ¿contar con estabilizadores monodispersos? o bien, ¿es necesario tener una distribución de masas moleculares en los estabilizadores?.

En el *capítulo 1*, se presentan los principales conceptos teóricos y antecedentes bibliográficos sobre los estudios realizados en estos materiales. En el *capítulo 2* se desarrolla todo el proceso de experimentación, y se incluyen datos bibliográficos importantes para su realización. Y por último en el *capítulo 3*, se describen los resultados finales obtenidos a partir de la caracterización de los materiales, junto con las discusiones finales.

OBJETIVOS

Objetivos logrados:

- 1) Síntesis de copolímeros de bloques de Polidimetilsiloxano / Poliestireno / Polidimetilsiloxano (PDMS/PS/PDMS).
- 2) Síntesis de dispersiones poliméricas coloidales de poliacrilonitrilo en medio orgánico, utilizando como estabilizadores los copolímeros de bloques (PDMS/PS/PDMS).
- 3) Caracterización de los copolímeros de bloques por: Análisis elemental, Resonancia magnética nuclear (RMN), Cromatografía de permeación en gel (GPC), Análisis termogravimétrico (TGA) y Espectroscopía infrarroja (IR).
- 4) Caracterización de las dispersiones poliméricas coloidales de poliacrilonitrilo por: Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) y Dispersión de Luz.

Objetivos para un trabajo futuro

- 1) Obtener sólidos porosos globulares de carbón a partir de estos látexes de poliacrilonitrilo, mediante empaquetamiento de las partículas y subsiguiente tratamiento térmico a alta temperatura.
- 2) Caracterizar por técnicas de adsorción física los sólidos globulares de carbón.

CAPITULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES Y ANTECEDENTES

1.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES SOBRE COLOIDES Y DISPERSIONES POLIMERICAS.

1.1.1 Principales conceptos acerca de las dispersiones poliméricas coloidales^{1,2}.

La ciencia coloidal nació cuando fue posible preparar pseudosoluciones de ciertas sustancias insolubles. *Selmi* en 1845 describió como pseudosoluciones aquellas como las de cloruro de plata o azufre en agua; él las consideró afines a la misma clase de sistemas como las soluciones de albúmina o almidón. Todas estas soluciones son claras o ligeramente turbidas y *Selmi* imaginó que contenían partículas más grandes que las moléculas comunes. *Faraday* (ca. 1857)³ realizó estudios extensivos sobre la estabilidad de soles de oro coloidal y las partículas (de alrededor de 6 nm de diámetro) fueron obtenidas a partir de la reducción de una solución de cloruro de oro con fósforo. Después de más de 130 años algunos soles de *Faraday* permanecen incólumes en el Royal Museum of Science.

El término coloide se debe a *Graham*³, y es por el parecido que tienen las propiedades de las pseudosoluciones coloidales conocidas en ese tiempo con el pegamento gelatinoso cola (colloid :coll- (cola) + oid (semejante a)). *Graham* enfatizó que los coloides son sistemas dispersos caracterizados por: (i) difusión lenta de partículas microscópicas diseminadas dentro de un medio de dispersión, lo que indica que las partículas son algo grandes (es decir mayores a 1 nm) y también por (ii) la sedimentación lenta de las partículas bajo el campo gravitacional normal, lo que supone que las partículas tampoco deben ser demasiado grandes (menores a 1 μm). Estas propiedades características corresponden entonces a tamaños de las partículas en el intervalo entre 1 nm y 1 μm , tamaños considerados como límites respecto a la magnitud de la fase dispersa en los sistemas coloidales.

Algunos sistemas coloidales que se forman espontáneamente, tales como soluciones poliméricas o soluciones de jabón, son termodinámicamente estables y se denominan coloides liofílicos. Otros sistemas que contienen partículas insolubles en el disolvente, por ejemplo gotas de aceite en agua, soles de oro, plata o azufre, deben prepararse por una ruta sinuosa, no directa como en el caso anterior, y se llaman coloides liofóbicos. Durante su preparación la presencia de sustancias estabilizadoras o peptizantes es esencial, ya que estos sistemas no están en equilibrio termodinámico. Debido a la presencia permanente de fuerzas atractivas de van der Waals en sistemas coloidales podría devenir la floculación de las partículas, y por lo tanto, la estabilidad de tales coloides liofóbicos requiere que las partículas se repelan entre sí, ya sea porque lleven una carga eléctrica neta en su superficie o porque estén recubiertas de una capa adsorbida de moléculas grandes compatibles con el disolvente.

Las moléculas de jabones y otras sustancias anfipolares, están caracterizadas por una cadena larga no polar (hidrocarburos o fluorocarbonos) y una parte polar compatible con el agua. La parte polar puede ser aniónica como en el dodecil sulfato de sodio $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$, catiónica como en el $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, o también no iónica como en el $\text{C}_9\text{H}_{19}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$. En agua, arriba de cierta concentración, se forman

agregados de 20 o más moléculas anfifílicas, llamados micelas. La concentración a la cual ocurre la micelización se denomina la concentración micelar crítica (c.m.c.); y ésta es menor mientras más larga sea la parte no polar de la molécula anfifílica. La insolubilidad del hidrocarburo en agua ocasiona que los grupos polares se orienten hacia el agua, las partículas crecen pero en vez de formar una fase separada del líquido, su crecimiento se detiene cuando el núcleo no polar se encuentra rodeado por suficientes grupos polares, de modo que se minimiza el área de contacto agua-hidrocarburo. Estas moléculas también pueden formar micelas inversas (las partes polares hacia dentro de la micela) en disolventes no polares.

Las micelas y las micelas inversas pueden permitir el acceso de otras moléculas en su interior en un proceso llamado solubilización. Este proceso puede ser tan intenso que se formen gotas de radios de alrededor de 10 nm. Estas dispersiones son llamadas microemulsiones, algunos ejemplos de estos sistemas pueden ser agua dispersa en aceite o aceite disperso en agua.

Los coloides liofóbicos no son termodinámicamente estables, sin embargo, pueden perdurar durante mucho tiempo si se preparan bajo condiciones adecuadas. Estos coloides se sintetizan por métodos de dispersión (triturar material y dispersarlo en un líquido) o por métodos de condensación. En estos últimos el material liofóbico es precipitado a partir de una solución, por ejemplo, una sustancia reductora. El proceso incluye una etapa de nucleación, en la cual se forman núcleos en un corto período de tiempo. Estos núcleos crecen concurrentemente; nuevo material precipitado es usado después para que las partículas crezcan, y no se produce ninguna etapa más de nucleación. Esto quiere decir que ya no se forman más partículas después de la nucleación inicial y las que existen crecen todas con la misma velocidad y se originan sistemas monodispersos (isodispersos) en tamaño.

La vida de los coloides liofóbicos depende de la presencia de sustancias estabilizadoras o peptizantes. Estas sustancias son necesarias para evitar que las moléculas lleguen a agregarse durante sus frecuentes acercamientos y choques inherentes a su movimiento Browniano. Los sistemas coloidales se pueden agrupar en tres clases generales:

1).- *Dispersiones coloidales*. Estas son termodinámicamente inestables debido a su alta energía libre de superficie y son sistemas irreversibles en el sentido de que no pueden ser reconstituídos después de la separación de fases.

2).- *Soluciones de material macromolecular (naturales o sintéticas)*. Estas son termodinámicamente estables y reversibles en el sentido de que son fácilmente reconstituídas después de separar el soluto del disolvente.

3).- *Coloides asociados* (algunas veces referidos como coloides electrolíticos tales como los agregados micelares). Estos son sistemas termodinámicamente estables.

A la fase formada por las partículas se le conoce con el término de fase dispersa; y al medio en el cual las partículas están distribuidas se le llama medio de dispersión. En el siguiente esquema se presenta una clasificación de las dispersiones coloidales⁴ :

TIPOS DE DISPERSIONES COLOIDALES			
FASE DISPERSADA	MEDIO DE DISPERSION	NOMBRE	EJEMPLOS
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Spray líquido, espuma
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo, polvo
Gas	Líquido	Espuma	Espuma de jabón y espuma contra incendios
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa
Sólido	Líquido	Sol, suspensión coloidal; pasta (alta conc. en sólidos)	Soles de oro, soles de yoduro de plata y pasta de dientes.
Gas	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsiones sólidas	Opalo, perlas
Sólido	Sólido	Sólidos en suspensión	Plásticos pigmentados

1.1.2 Definición y procedimiento de preparación de las dispersiones coloidales.

Una dispersión coloidal es aquella en la cual se encuentran partículas de tallas entre 1 nm y 1 μm diseminadas dentro de un medio líquido y estabilizadas contra su agregación

mutua, bien sea por fuerzas electrostáticas (estabilidad electrostática) o por repulsiones entre las capas solvatadas que las rodean (estabilidad estérica). Las partículas que forman las dispersiones coloidales son de origen inorgánico u orgánico en forma de polímeros.

Existen varios procedimientos generales a partir de los cuales se pueden producir dispersiones poliméricas. De acuerdo a las características de solubilidad del monómero e iniciador, se clasifican en tres tipos: polimerización en dispersión, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión⁵.

Polimerización en dispersión. En este proceso el monómero, el iniciador, el estabilizador y el disolvente forman inicialmente una solución. La polimerización se inicia con la creación de centros reactivos en la solución, los cuales crecen para formar oligómeros, y éstos al llegar a un tamaño crítico precipitan en entidades llamadas semillas coloidales o núcleos, que crecen homogéneamente manteniendo su identidad, hasta que el monómero en solución se agota.

En la *polimerización en emulsión*, un monómero muy poco soluble en el medio es emulsificado por la acción de un emulsificante, existiendo como una fase separada en forma de gotas suspendidas en el líquido. El iniciador, en cambio, es soluble en el medio. Se producen oligómeros que evolucionan hasta tamaños suficientemente grandes para precipitar de la solución y de cuya coalescencia se forman micropartículas primarias estables. La polimerización continúa mediante el crecimiento de las partículas hasta que el monómero emulsificado se agota. Es posible que la iniciación se pueda realizar tanto en la solución como en las partículas y que el crecimiento de éstas se logre ya sea por absorción de monómero dentro de ellas o bien por adsorción de agregados de polímero precipitado. Esto depende según la solubilidad del monómero en el medio.

En una *polimerización en suspensión*, un monómero insoluble es dispersado utilizando algún emulsificante. La diferencia esencial con respecto a la polimerización en emulsión, es que el iniciador utilizado es más soluble en el monómero que en la fase continua, por lo que la polimerización se lleva al cabo dentro de las gotas del monómero, y éstas son gradualmente convertidas en partículas poliméricas.

La individualidad de las partículas debe estar garantizada por algún mecanismo de estabilización. Este mecanismo debe ser compatible con el tipo de polimerización y el método de iniciación. También debe adaptarse a cualquier cambio morfológico que ocurra durante la polimerización (por ejemplo la cristalización del polímero que forma las partículas).

Es posible también que los mecanismos de iniciación y estabilización estén acoplados, como es el caso de las polimerizaciones en medio acuoso con adición de persulfatos. Las cadenas de oligómeros que se producen en este caso están provistas de carga eléctrica en uno o ambos extremos; la agregación de éstas origina partículas con la suficiente densidad de carga eléctrica lo que permite su estabilidad.

1.1.3 Estabilidad.

1.1.3.1 La naturaleza de las partículas de los látexes poliméricos.

La mayoría de los látexes poliméricos poseen partículas que son el resultado de la congregación de un inmenso número de cadenas poliméricas, cada una con masa molecular entre 10^5 y 10^7 Da. Dependiendo del arreglo de las cadenas dentro de las partículas, éstas pueden ser cristalinas o amorfas, vídriosas o hulosas. Muchos látexes de homopolímeros tales como el poliestireno y el acetato de polivinilo, tienen una temperatura de transición vítrea bien definida. Normalmente en este tipo de coloides, en donde el monómero penetra libremente dentro de las partículas desde el principio hasta las últimas etapas de la polimerización, las partículas son esféricas. Por otro lado en algunos látexes como por ejemplo los de politetrafluoroetileno, en los cuales el monómero es insoluble en el polímero, las partículas son cristalinas y no poseen forma esférica. El estado físico de las partículas también puede ser importante cuando se dan interacciones de pequeño alcance entre ellas o cuando se elimina el disolvente para secar el látex. Cuando las partículas suaves coalescen, se forman películas continuas sin fisuras, mientras que si son partículas rígidas las que se aproximan, se mantiene la individualidad y las películas no se forman.

El comportamiento coloidal de las partículas está directamente relacionado con sus propiedades superficiales y éstas a su vez dependen del método de preparación del látex. En polimerizaciones en medio acuoso, tanto en presencia como en ausencia de emulsificante, los grupos derivados del iniciador utilizado se adhieren alrededor de la partícula. Ejemplos son: el grupo $-\text{COOH}$ ácido débil proveniente del peróxido de benzoilo, el grupo aniónico $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ procedente de persulfatos y el grupo aniónico $-\text{OH}$ procedente del peróxido de hidrógeno.

Cuando se usan emulsificantes las moléculas anfifílicas pueden adsorberse en la superficie y hacerlo de manera irreversible. Cuando las partículas se producen en medios de elevada permitividad eléctrica, los grupos ácidos y básicos existen en forma iónica sobre la superficie, su abundancia depende del grado de ionización, del pH del medio y de los valores pK_a y pK_b correspondientes a los grupos superficiales.

1.1.3.2 Estabilidad de las dispersiones coloidales.

La estabilidad de las dispersiones coloidales se refiere a que las partículas coloidales que forman parte de estos sistemas, estén protegidas efectivamente contra los procesos de agregación ocasionados por fuerzas atractivas de largo alcance. Cuando un sistema pierde su estabilidad se dice que sufre un fenómeno de floculación o coagulación. Los términos coagulación y floculación llegan a usarse indiscriminadamente en la literatura. De acuerdo con Ottewill⁶ sería posible el asociar la coagulación con fenómenos de agregación de partículas relacionados con el mínimo primario de la curva de energía potencial, y la floculación cuando sucede agregación de acuerdo a interacciones alrededor del mínimo secundario. La floculación es un fenómeno en el cual la distancia media entre partículas es notablemente más grande que las dimensiones atómicas y se origina normalmente cuando

las macromoléculas adsorbidas forman puentes de unión entre las partículas, lo cual da origen a estructuras abiertas (poco densas) constituidas de corpúsculos agregados con un número de vecinos relativamente bajo. La coagulación, en contraste con lo anterior, lleva a la formación de agregados más compactos, en donde la distancia interparticular puede ser del orden de dimensiones atómicas.

La energía potencial total de interacción ,V, entre dos partículas puede describirse de la siguiente manera:

$$V = V_R + V_A + V_S \quad (1)$$

donde V_R es un término de interacción repulsiva que proviene de la repulsión electrostática entre partículas, V_A es un potencial atractivo ocasionado por fuerzas de dispersión de van der Waals y V_S es una cantidad esencialmente repulsiva y de corto alcance (comparado con V_A), y que aumenta rápidamente cuando la distancia de separación entre las partículas es del orden de dos veces las dimensiones de las moléculas adsorbidas sobre ellas⁶.

1.1.3.3 Tipos de estabilización⁷.

Como se dijo anteriormente, para obtener dispersiones estables, es necesario mantener una interacción repulsiva que doblegue las fuerzas de atracción entre partículas. Esto puede lograrse básicamente por dos mecanismos de estabilización:

(1)*Estabilidad electrostática*: se basa en la repulsión Coulómbica entre las dobles capas eléctricas de partículas coloidales cargadas y se debe a la presencia sobre las superficies de las partículas de grupos cargados eléctricamente. Dependiendo de la concentración del electrolito en el medio dispersante, la magnitud de la carga sobre la superficie de cada partícula puede ser suficiente para que se manifiesten fuerzas de repulsión entre ellas, lográndose la estabilidad del coloide. La superficie está rodeada de una capa difusa de iones de carga contraria, asegurándose de esta manera la neutralidad eléctrica del sistema.

(2)*Estabilidad estérica*: se logra cuando se recubre totalmente a las superficies de las partículas con una capa de material adsorbido. Esta capa está constituida por macromoléculas anfífilas adsorbidas irreversiblemente a las partículas. Las interacciones entre las partículas dependen de la geometría y la conformación de las moléculas ancladas en su superficie, y pueden ser atractivas o repulsivas y dependen generalmente de la temperatura.

Algunas veces las macromoléculas libres en solución también pueden estabilizar a las partículas sin llegar a adsorberse sobre ellas, ésta es la llamada estabilización por agotamiento (depletion stability).

También es posible que en un proceso de estabilización se combinen varios de los mecanismos anteriores teniéndose, por ejemplo, estabilidad electroestérica (electrostática + estérica) o estabilidad estérica más estabilidad por agotamiento, etc.

1.1.3.4 Dispersiones estabilizadas electrostáticamente.

Un sol ser estable si las partículas coloidales se repelen entre sí con suficiente fuerza y de manera que superen siempre sus interacciones atractivas, las cuales son normalmente de tipo van der Waals, vía fuerzas de dispersión de London.

El objetivo teórico es derivar ecuaciones para calcular la fuerza repulsiva entre las superficies cargadas de las partículas, con base en un modelo de la doble capa eléctrica. Esta repulsión electrostática es Coulómbica pero no es simple de calcular, ya que cada partícula esta rodeada por una atmósfera iónica más bien difusa, y que constituye junto con la superficie cargada una doble capa eléctrica. Una representación de esta doble capa se muestra en la figura 1.1⁸. La capa esta constituida por un condensador eléctrico molecular o capa de Stern y una capa difusa o de Gouy-Chapman. Este capacitor de Stern se origina cuando iones de signo contrario a la superficie se adsorben en una capa adyacente.

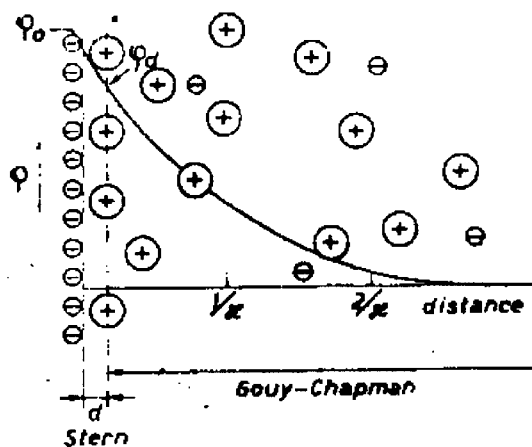


Figura 1.1
Representación esquemática de la distribución de los iones y el decaimiento del potencial eléctrico ϕ en la doble capa

La energía potencial de repulsión, V_R , entre dos partículas esféricas de radio a , rodeadas de sus respectivas capas está dada aproximadamente por¹:

$$V_R = 2\pi \epsilon_r \epsilon_0 a (4RT\gamma / zF)^2 \exp(-\kappa H) \quad (2)$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica de la solución, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, R es la constante de los gases, z es la electrovalencia de los iones en la capa difusa, F es la constante de Faraday, K es el inverso de la longitud de Debye-Hückel y γ está dada por:

$$\gamma = \tanh(zF\phi_d / 4RT) \quad (3)$$

donde ϕ_d es el potencial de la capa de Stern (ver fig.1.1)

Las partículas coloidales se atraen siempre por fuerzas de van der Waals, aún a través de un medio condensado, aunque la fuerza se debilita a través de este medio. Debido a la premisa de aditividad de potenciales entre pares de moléculas, esta fuerza atractiva tiene una esfera de acción relativamente extensa. En la mayoría de los casos la energía potencial de atracción de van der Waals, V_A , puede ser resumida de la siguiente forma:

$$V_A = \text{factor geométrico} \times \text{parámetro de interacción}$$

Así la energía de atracción de V_A entre dos partículas esféricas de radio a a una distancia R entre sus centros y a una distancia $H = R - 2a$ entre sus superficies, está dada aproximadamente por:

$$V_A = -\frac{A}{12} \left[\frac{1}{x^2 + 2x} + \frac{1}{x^2 + 2x + 1} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + 2x}{x^2 + 2x + 1} \right) \right] \quad (4)$$

donde $x = H/2a$ y A es la constante de Hamaker, que depende fuertemente de la naturaleza de la partículas y del medio de dispersión. La A es una constante compuesta por la constante de Hamaker A_{11} para las partículas y la constante de A_{22} del medio de dispersión:

$$A = (\sqrt{A_{11}} + \sqrt{A_{22}})^2 \quad (5)$$

Para el agua su constante de Hamaker es de 3.7×10^{-20} J. Para cuando $x \ll 1$ una aproximación de V_A es:

$$V = -Aa / 2H \quad (6)$$

La interacción total V_T entre dos partículas en términos de la energía potencial de interacción atractiva, V_A y la repulsiva V_R , se puede expresar como:

$$V_T = V_A + V_R \quad (7)$$

Se puede obtener una representación gráfica de la energía total de interacción versus la distancia entre partículas y ésta se muestra en la figura 1.2⁹. Esta curva de interacción

muestra interesantes características. A pequeñas distancias, se encuentra un pozo profundo denominado mínimo primario. Este corresponde a la distancia más pequeña a la que se aproximan dos partículas. A distancias intermedias, la repulsión electrostática es el término predominante y aparece un máximo en la curva denominado máximo primario. A distancias mayores, la disminución exponencial de la repulsión electrostática decae más rápidamente que la energía de atracción producto de las fuerzas de dispersión (y la cual decae de acuerdo a una expresión de potencias inversas), produciéndose un mínimo secundario. Para tener una dispersión coloidal estable el mínimo secundario deberá ser lo más incipiente posible, de tal forma que la energía térmica logre contrarrestar las fuerzas de atracción y las partículas se logren mover libremente en el medio.

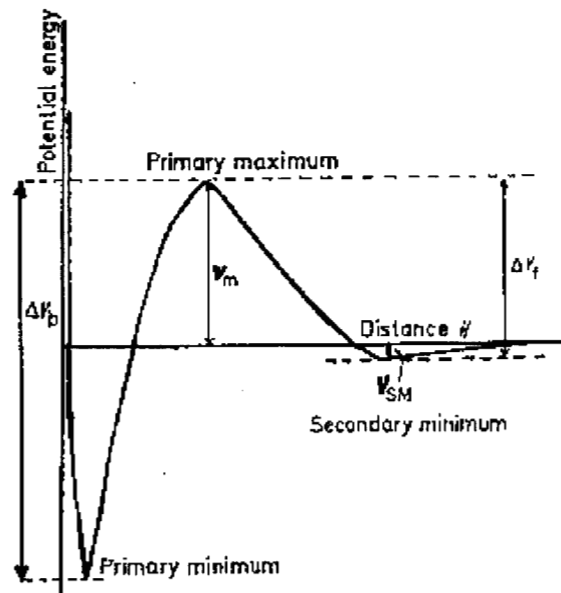


Figura 1.2

Ilustración esquemática de la curva de V_T/kT vs. h , donde ilustra las principales características usadas en la discusión de la estabilidad coloidal. ΔV_f = barrera energética de coagulación, ΔV_b = barrera energética de peptización, V_m = altura del máximo primario y V_{SM} = profundidad del mínimo secundario.

La influencia de la concentración del electrolito se puede evidenciar de la siguiente forma. Cuando se añade sal al sistema, a potencial de Stern constante, el máximo primario disminuye su intensidad. Llega un momento, cuando existe suficiente cantidad de electrolito, en el que las partículas no tienen que remontar ya más la barrera de energía cinética para caer en el mínimo primario ocurriendo la coagulación.

La estabilidad de las dispersiones electrostáticas es cinética en origen, como resultado de la gran energía de activación necesaria para remontar el mínimo primario. Una vez que

ocurre la coagulación en el mínimo primario, es imposible la redispersión de las partículas dado que la profundidad de este mínimo es superior a la altura del máximo primario.

Se pueden definir condiciones para el umbral de inestabilidad de una dispersión coloidal electrostáticamente estabilizada de acuerdo a las siguientes condiciones (∂d es la distancia entre partículas):

$$V_T = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial V_T}{\partial d} = 0 \quad (9)$$

A partir de estas ecuaciones se puede calcular la c.c.c. (concentración crítica de coagulación), es decir la concentración extrema de electrolito a la cual inicia el fenómeno irreversible de coagulación. Esta c.c.c. es inversamente proporcional al cuadrado de z (la electrovalencia de los contraiones) por lo que para contraiones monovalentes, divalentes y trivalentes se tiene la siguiente relación:

$$\text{c.c.c.1} : \text{c.c.c.2} : \text{c.c.c.3} = 100 : 25 : 11$$

Lo cual es la regla de Schulze y Hardy.

1.1.3.5 Dispersiones estabilizadas estéricamente.

La estabilidad de dispersiones coloidales se logra muchas veces por la adsorción en la interfase sólido-líquido de polímeros o surfactantes no iónicos. La adición de estas especies puede conducir ya sea: (i) a la estabilidad estérica de las partículas del látex, o (ii) a la floculación de las mismas. El resultado depende de varios factores como son la cantidad, método de adición y peso molecular de los aditivos estabilizadores.

La estabilidad electrostática es rara vez efectiva en medios no acuosos aunque también tiene sus limitaciones en medios acuosos. En cambio la estabilidad estérica puede ser efectiva en ambos medios de dispersión. En medios acuosos, los látexes estabilizados estéricamente son generalmente mucho menos sensibles a la adición de electrolitos, a diferencia de los látexes estabilizados electrostáticamente. También en contraste con la estabilidad electrostática, la estabilidad estérica puede ser mantenida a muy altas fracciones volumétricas de sólido.

La estabilidad estérica se debe fundamentalmente a la renuencia de las capas adsorbidas y solvatadas que rodean a las partículas, de interpenetrarse entre sí cuando éstas se aproximan suficientemente. Existen tres condiciones básicas para que se logre la estabilidad estérica: (i) la presencia de una capa interfacial completa, de tal forma que las especies estabilizadoras no puedan migrar lateralmente sobre la superficie de las partículas hacia

fuera de la zona de interacción, (ii) deberá existir una fuerte adsorción de estas especies de manera que no exista la posibilidad de desorción en la zona de interacción y (iii) un requisito adicional para una buena estabilidad, es que el espesor de la capa adsorbida sea mayor que la distancia a la cual se pueda producir una atracción de van der Waals entre partículas.

En la práctica, los agentes estabilizadores son usualmente macromoléculas solubles o surfactantes no iónicos; en este último caso aquellos con grupos solvatables voluminosos¹⁰. Los homopolímeros solubles en el medio de dispersión pueden actuar algunas veces como estabilizadores efectivos en látexes. Sin embargo, en general no cumplen con el requisito de adsorción irreversible necesario para una buena estabilidad. Las moléculas anfifílicas que contienen grupos liofóbicos para adsorción, resultan más efectivas. Estabilizadores anfifílicos son por ejemplo copolímeros de bloques y de injerto, que se utilizan en dispersiones estabilizadas estéricamente. Los copolímeros de bloques son materiales que consisten en cadenas alternadas de dos o más tipos de homopolímeros. La síntesis de éstos es importante, ya que puede conducir a polímeros que muestren propiedades de los dos homopolímeros precursores¹¹. En los copolímeros de bloques las secuencias de homopolímeros se siguen a lo largo de la cadena principal del polímero en forma alternada. El copolímero tipo ABA^{12,13} consta de un segmento insoluble B en el medio de dispersión, en cuyos extremos se encuentran unidos dos segmentos similares de n polímero soluble A. Otro tipo de copolímero importante es el AB el cual está formado por un segmento insoluble B unido en un extremo a un segmento soluble A. Los tipos más comunes de estabilizadores se muestran en la figura 1.3¹⁴.

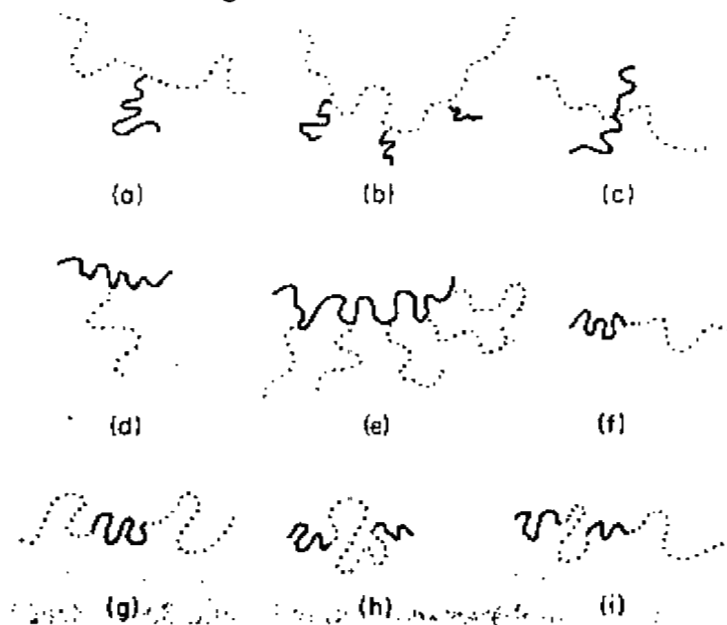


FIGURA 1.3

Posibles configuraciones de copolímeros dispersantes: Copolímeros de injerto (a) - (e); copolímeros de bloques (f) - (i); (.....) cadena soluble; (—) cadena insoluble.

El estabilizador polimérico ideal debe ser necesariamente aquel en el cual todos los segmentos del componente anclante sean fácilmente adsorbibles, de tal forma que las cadenas solvatadas de componente soluble adheridas en los extremos del primero se extiendan libremente en el medio de dispersión. En este sentido, la estabilidad de las dispersiones coloidales puede ser lograda en presencia de copolímeros de bloques de los tipos ABA y AB. La parte insoluble (B) se adsorbe irreversiblemente sobre la superficie de las partículas, mientras que la parte soluble (A) apunta hacia el medio de dispersión. De esta manera se crean barreras estéricas y repulsiones osmóticas, que evitan la floculación o coagulación de las partículas.

La estabilidad estérica posee diversas ventajas sobre otros métodos de estabilización. Entre estas ventajas se incluyen (i) su relativa insensibilidad a altas concentraciones de electrolito (nótese el contraste respecto a la estabilización electrostática), (ii) al hecho de que a altas concentraciones de sólido se tengan viscosidades relativamente bajas y (iii) se logre una estabilidad efectiva tanto en dispersiones acuosas como no acuosas. Otra característica de las dispersiones estéricamente estabilizadas es su gran capacidad para soportar ciclos completos de congelación y fusión del medio de dispersión, sin menoscabo de su estabilidad.

Partículas desprovistas de carga eléctrica o de una capa difusa de macromoléculas adsorbidas sobre su superficie, coagulan irreversiblemente al cabo de pocos segundos. La responsabilidad de este fenómeno se encuentra en las fuerzas atractivas de dispersión de van der Waals. Estas fuerzas actúan a distancias relativamente grandes (típicamente del orden de 10 nm) y dado el movimiento Browniano de las partículas, una aproximación entre ellas dentro de esta distancia sin que estuvieran protegidas, terminaría en floculación.

Los mejores materiales para este tipo de estabilización son de naturaleza anfifílica, es decir moléculas con un cierto balance entre dos clases de grupos que las constituyen: hidrofílicos y lipofílicos. Estos materiales son usualmente copolímeros de bloques o de injerto, compuestos nominalmente de una parte insoluble o anclante unida a una cadena estabilizante de material soluble; la solubilidad tomada respecto al medio de dispersión líquido.

El papel del grupo de anclaje es prevenir la desorción del estabilizador aferrado a cada partícula, la cual podría ocurrir debido a la fuerza del choque sufrido con una segunda partícula, ambas en movimiento Browniano. Ya que tal interacción puede inducir el movimiento lateral de las moléculas de estabilizador, se requiere también un cubrimiento superficial completo de las partículas para optimizar la estabilidad. Esto además reduce la posibilidad de que la especie adsorbida en una partícula se adsorba también sobre la segunda partícula durante el choque, lo que ocasionaría floculación por el puente formado entre ellas por el polímero (bridging flocculation).

Los homopolímeros son ocasionalmente útiles para lograr estabilidad estérica, sin embargo, en la mayoría de los casos son inefectivos. Esto es debido sobre todo a la contradicción que involucra al medio de dispersión, ya que éste debería ser tanto un disolvente malo, para asegurar una adsorción fuerte, pero al mismo tiempo un buen disolvente para impartir la estabilidad estérica. Como consecuencia de esto, la inestabilidad de dispersiones estabilizadas por homopolímeros se ocasiona frecuentemente por la desorción o movimiento lateral de las cadenas poliméricas.

a) Fenomenología del proceso de floculación.

Las variables termodinámicas gobiernan los límites de estabilidad de dispersiones estabilizadas estéricamente, siempre y cuando el anclaje sea el adecuado y se tenga un recubrimiento superficial completo. Se ha demostrado experimentalmente que la estabilidad es independiente tanto de la naturaleza del polímero de anclaje como de la naturaleza y tamaño de las partículas coloidales. Los límites de estabilidad de muchos sistemas estéricos están determinados más bien por la naturaleza tanto de las especies estabilizadoras solubles como del medio de dispersión.

La inestabilidad se induce al decrecer la solvencia de las especies estabilizadoras en el medio de dispersión. Esto puede lograrse de varias maneras; tres de ellas son: alterando la temperatura, cambiando la presión o añadiendo un no disolvente (para las cadenas estabilizadoras) miscible con el medio de dispersión. La pérdida de estabilidad en favor de la floculación ocurre abruptamente para dispersiones estéricamente estabilizadas en un punto llamado el punto crítico de floculación (CFPT). Este punto puede identificarse bien sea, con una temperatura crítica de floculación (CFT), una presión crítica (CFP) o un volumen crítico (CFV) para el no disolvente que induce la floculación. Si la floculación es lograda mediante la elevación de la temperatura, el CFPT es identificado como el punto crítico superior de floculación (UCFT), mientras que si la floculación es inducida por enfriamiento se denomina punto crítico inferior de floculación (LCFT).

b) Identificación del punto crítico de floculación con el punto θ .

Independientemente del modo como se logró la floculación de un sistema estérico, muchos de estos sistemas muestran una fuerte correlación entre el CFPT y el punto θ (teta o de Flory) correspondiente a una solución de las especies estabilizantes libres en el medio de dispersión. También se ha encontrado que existen correlaciones entre la presión crítica de floculación y la presión θ , y entre el volumen crítico de floculación y el volumen θ . El volumen θ es una propiedad que depende de las interacciones segmento-disolvente y es independiente de la masa molecular en polímeros grandes. Por lo tanto el CFPT es independiente de la masa molecular de las especies solubles; experimentalmente esto ha sido confirmado¹⁵.

c) Clasificación de dispersiones estabilizadas estéricamente.

La dependencia de la estabilidad de dispersiones estabilizadas estéricamente con la temperatura, proporciona información acerca de los factores termodinámicos que tienen que ver con la floculación alrededor de CFPT. Esta dependencia con la temperatura puede ser expresada en términos de la variación de energía libre, ΔG_T , cuando dos partículas se acercan e interaccionan:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad (10)$$

ΔH_T y ΔS_T son los correspondientes cambios entálpicos y entrópicos. De acuerdo a los signos adoptados por ΔH y ΔS se puede clasificar a la estabilidad en entálpica, entrópica o combinada, según la siguiente tabla:

CLASIFICACION DE DISPERSIONES ESTERICAMENTE ESTABILIZADAS				
ΔH_T	ΔS_T	$\frac{ \Delta H_T }{ T\Delta S_T }$	TIPOS DE ESTABILIZACION	FLOCULACION
+	+	≥ 1	entálpica	por calentamiento
-	-	≤ 1	entrópica	por enfriamiento
+	-	$\geq 1 \text{ ó } \leq 1$	combinada	inaccesible

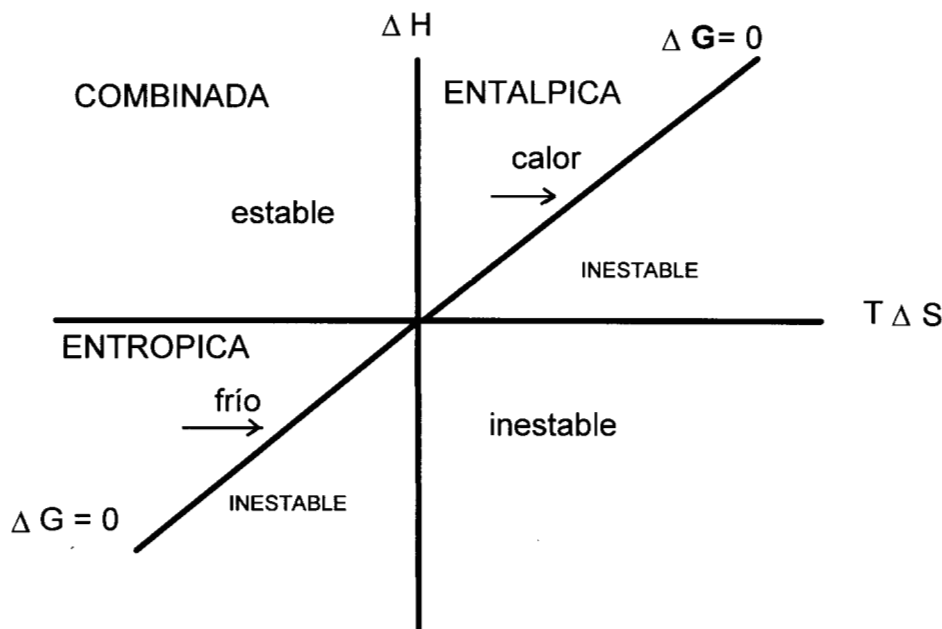


FIGURA 1.4¹⁶
Representación esquemática de los factores que controlan la estabilización estérica

A temperatura y presión ambientes, la estabilización entrópica es más probable para dispersiones no acuosas, mientras que en dispersiones acuosas la estabilidad entálpica es más común. Sin embargo en ambos medios, sucede tanto la estabilización entálpica como la entrópica dependiendo de las condiciones de temperatura y presión.

1.2 DISEÑO Y SINTESIS DE DISPERSIONES COLOIDALES EN MEDIO ORGANICO.

1.2.1 Diseño de estabilizadores anfifílicos en forma de copolímeros de bloques.

Como se mencionó anteriormente, el papel del estabilizador es una dispersión coloidal estéricamente estabilizada es proporcionar a cada partícula, una tenue capa exterior de material solvatado por el medio de dispersión¹⁷. Esta capa evita que las partículas lleguen a estar en contacto directo y también garantiza que a la distancia más próxima a la que se sitúen, la atracción entre ellas sea pequeña, de forma que su energía térmica logre que la aproximación entre ellas sea reversible y no termine en agregación. Cada partícula está rodeada entonces de una nube difusa de cadenas poliméricas que poseen gran movilidad y que están de hecho solubilizadas en el medio líquido.

Posiblemente el tipo de estabilizador más efectivo para la preparación de dispersiones poliméricas estables, es aquel consistente en un copolímero de bloques o de injerto (graft).

Esta clase de estabilizador consiste en dos componentes poliméricos: uno soluble y otro insoluble en el medio líquido. El componente insoluble, o grupo anclante como se conoce, está formado por una larga secuencia de unidades monoméricas que son irreversiblemente adsorbidas sobre la superficie de cada partícula. De esta manera, el componente soluble está firmemente anclado a la superficie y así proporciona una capa liofílica que cubre completamente la superficie de las partículas.

El *principal requisito* que debe cumplir el grupo anclante es que debe ser insoluble en el medio de dispersión. Desde un punto de vista práctico, para que un polímero sea suficientemente insoluble en el medio de dispersión, su masa molecular promedio en peso tiene que ser normalmente mayor a 1000 Da^{17a}. Esta condición de insolubilidad junto con la existencia de alguna afinidad específica entre el polímero dispersado y el grupo anclante, puede originar una fuerte adsorción del estabilizador sobre la superficie de las partículas, de tal manera que no será desorbido de la superficie ni desplazado lateralmente cuando dos partículas chocan. Existen sin embargo, ciertos efectos que pueden afectar seriamente la capacidad de anclaje del dispersante sobre la superficie de las partículas. Uno de ellos es el hecho de que, a las elevadas temperaturas a las que la polimerización normalmente se efectúa, la superficie de las partículas se encuentra, en muchos casos, fuertemente mojada con monómero. Esto sugiere que el segmento insoluble ancla en una especie del líquido semiviscoso, en donde el movimiento lateral de las moléculas de dispersante hace que se desplacen en vez de desorberse. También se ha encontrado que esta afinidad del monómero por su homopolímero no es siempre una desventaja. De hecho, la compatibilidad entre el grupo anclante y las partículas puede ser aumentada por la presencia de monómero en la superficie de las partículas y esta es probablemente la razón por la cual una gran variedad de grupos anclantes puede ser usada en la preparación de látexes poliméricos.

El *principal requisito* al seleccionar un componente soluble apropiado para el dispersante es que debe ser realmente soluble en el medio de dispersión. El componente soluble, al proporcionar una capa de polímero en una especie de solución diluida alrededor de la superficie de cada partícula, es responsable de la estabilidad de la dispersión contra la floculación. En la práctica cuando se observa floculación de una dispersión no acuosa, la causa tiene que ver invariablemente con una elección incorrecta del componente soluble para una fase líquida dada o con un cubrimiento incompleto de la superficie de la partícula con el polímero soluble situado alrededor de ella. Varios estudios¹⁸ han demostrado que para lograr una estabilidad indefinida, el medio de dispersión debe ser mejor que el disolvente teta correspondiente al componente soluble del estabilizador.

Empíricamente se ha podido observar que el buen éxito de un dispersante para proporcionar látexes poliméricos estables, no depende solamente de las propiedades individuales de los componentes soluble e insoluble sino también de su relación en masa (ASB: anchor to solvent mass balance). Cuando un copolímero de bloques se disuelve en un medio líquido, puede formar agregados micelares como resultado de la autoasociación de los componentes insolubles. En la polimerización en dispersión durante la precipitación de la fase polimérica dispersa, el estabilizador llega a ser adsorbido sobre la superficie del polímero. Existe, por lo tanto, un equilibrio entre el dispersante adsorbido, moléculas

individuales de dispersante y micelas de dispersante. Es claro que un balance cuidadoso entre los componentes soluble e insoluble es necesario si el estabilizador va a funcionar eficientemente. Si el grupo anclante es demasiado pequeño respecto al componente soluble, difícilmente se adsorberá sobre las partículas originando un cubrimiento incompleto de su superficie. Por otro lado, si el segmento insoluble es demasiado largo con respecto a la cadena soluble, el dispersante existirá predominantemente como agregados micelares que no se disocian rápidamente. En este caso será muy probable que se observe la floculación de las partículas debido a un insuficiente número de moléculas libres de estabilizador que pueden ser adsorbidas. A relaciones aún mayores entre las masas de los componentes soluble e insoluble, las moléculas del dispersante no podrán formar micelas estables y el estabilizador precipitará. Es una regla general^{17b} que para los grupos anclante y soluble, una relación ASB entre sus masas de 1:1 es el mejor punto de partida para diseñar estabilizadores efectivos con relaciones de 1:3 y 3:1 como límites extremos.

1.2.2 Síntesis de látexes por polimerización en dispersión utilizando radicales libres como iniciadores.

Los látexes estables pueden ser preparados en líquidos orgánicos por polimerización en dispersión¹⁹⁻²⁶. Un monómero adecuado, seleccionado por su gran solubilidad en un disolvente orgánico, se polimeriza en presencia de un copolímero de bloques anfifílico para formar partículas microscópicas e insolubles de polímero las cuales son estables en el medio de dispersión. El proceso de dispersión se inicia, en muchos casos por la adición de un compuesto que genera radicales libres y el cual es también soluble en el medio de dispersión. *Barrett and Thomas*²⁷ han resumido las principales características de cualquier polimerización en dispersión iniciada por radicales libres. Estas son las siguientes:

(i) El polímero precipita de una mezcla de reacción inicialmente homogénea.

(ii) Las partículas de polímero se forman en una etapa inicial de la polimerización. El paso de formación de partículas en una polimerización en dispersión típica se realiza muy rápidamente, dentro de algunos segundos o décimas de segundo de iniciada la reacción. El número de partículas formadas durante esta nucleación es relativamente pequeño y permanece prácticamente sin variación a lo largo de la polimerización.

(iii) La velocidad de polimerización aumenta gradualmente hasta un valor máximo. El gráfico de tiempo vs. conversión muestra el aspecto de una curva sigmoidea. Inicialmente la velocidad de polimerización es baja, pero después existe una aceleración continua hasta un valor máximo que toma lugar entre el 20 y el 80 % de la conversión de monómero. La velocidad entonces disminuye conforme desaparece el monómero.

(iv) La polimerización en dispersión es en general mucho más rápida que la correspondiente polimerización en solución cuando se utilizan las mismas cantidades de reactivo.

(v) En la polimerización en dispersión la velocidad es virtualmente independiente tanto del tamaño como del número de partículas a través de un amplio intervalo de conversión de monómero.

(vi) Desde un punto de vista práctico una de las más importantes ventajas de la polimerización en dispersión es la posibilidad de lograr un control preciso tanto del tamaño como de la distribución de tamaño de partícula.

Los factores reconocidos como los más importantes que afectan la formación de partículas durante la etapa de nucleación, son el grado de solvencia del polímero en el medio líquido y la cantidad y naturaleza del copolímero de bloques utilizado como estabilizador. Las principales consecuencias debido a una solvencia alta del polímero en el medio de dispersión son las siguientes^{27a}:

- (a) Se retrasa el momento en que comienza la formación de las partículas insolubles.
- (b) El periodo de formación de partículas es más grande.
- (c) Se produce un número menor de partículas, y
- (d) Las partículas son más grandes y se obtiene una distribución de tamaños más amplia.

La concentración del estabilizador en el sistema de polimerización es también otro factor importante durante la nucleación. El número de partículas poliméricas aumenta y su tamaño disminuye conforme se incrementa la cantidad de estabilizador utilizado. A menores concentraciones de estabilizador es común observar un tamaño de partícula más grande y una distribución de tamaños amplia^{27b}.

Se utilizan dos procedimientos típicos para preparar látexes poliméricos por polimerización en dispersión en medios orgánicos. El primero, un proceso de una sola etapa tipo "batch", comienza con una solución homogénea de reactivos y el sistema se deja reaccionar hasta completar el proceso. El segundo es un proceso en multietapas, que incluye una siembra inicial seguido de adicciones extra de reactivos, disolvente y estabilizador en uno o más pasos.

El proceso de una etapa comienza con la disolución de monómero, copolímero de bloques e iniciador en un solvente orgánico desgasificado. Para que comience la polimerización, se lleva rápidamente la temperatura hasta el valor deseado sumergiendo el reactor en un baño termostático. En muchos casos se prefiere que el sistema se encuentre en reflujo. La nucleación se efectúa durante los primeros momentos de la polimerización, y esto se nota debido que la mezcla cambia de clara a un color azul opalescente. Los núcleos comienzan a crecer, la velocidad de polimerización aumenta, y esto se nota por un aumento en la cantidad de disolvente que refluja. La reacción procede a una velocidad mayor, el látex adquiere un color blanco opaco cada vez más intenso. Cuando la cantidad de monómero decrece significativamente, la velocidad de reacción y el reflujo disminuyen también de la misma manera. El proceso de multietapas comienza de la misma manera que el proceso de una sola etapa. Esta etapa proporciona una dispersión estable con un contenido de sólido pequeño y con partículas de tamaño uniforme. Las cargas adicionales

de reactivos que incluyen más monómero, iniciador, copolímero de bloques y disolvente, son añadidas lentamente en la siembra inicial de partículas. Estas cargas extras se suministran por goteo a través de la parte superior del condensador hacia donde se realiza el reflujo del disolvente. La cantidad de estabilizador en cada carga adicional es crucial puesto que un exceso de dispersante puede causar una nucleación nueva mientras que una deficiencia puede traer consigo floculación.

1.3 APLICACIONES DE LAS DISPERSIONES POLIMERICAS DE PAN EN n-ALCANOS.

1.3.1 Introducción.

Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo fue el de utilizar y proponer el uso que se les daría a las dispersiones poliméricas de PAN en n-alcanos. La idea inicial, en cuanto a las aplicaciones posibles de estos coloides, era utilizarlos "aposteriori" como precursores de sólidos porosos modelo para estudios fundamentales de adsorción física de vapores. Es bien sabido que bajo ciertas condiciones, el PAN es un material que puede degradarse térmicamente hasta carbón amorfo; si se partiera de un sólido consistente en un empaquetamiento regular de esferas de PAN del mismo tamaño se obtendría una "copia al carbón reducida" de esferitas microscópicas repartidas ordenadamente. Dado el tamaño coloidal de las partículas, el sólido que se obtendría sería mesoporoso, es decir, los poros (que serían los intersticios entre las esferas) tendrían un tamaño entre los 2 y los 50 nm. Además, si se tuviera un arreglo regular, la morfología de los huecos sería también conocida. El tamaño de las esferas de PAN que podría conducir a obtener sólidos modelo para adsorción física, se podría ubicar aproximadamente entre los 100 y los 350 nm. Cuando el tamaño de glóbulos es relativamente pequeño (<200 nm), y los glóbulos se ponen en contacto, eliminando al medio de dispersión, existe una coalescencia parcial entre las partículas lo que reduce la porosidad (relación del volumen hueco al volumen total) apreciablemente. Dado que en este trabajo se obtuvieron dispersiones coloidales estables con tamaños de partícula inferiores a 200 nm, no fue posible usarlas como precursoras de sólidos mesoporosos modelo. Un tamaño de partícula más adecuado para este fin sería entre los 200 y 300 nm, y esto depende en gran medida de las características del estabilizador utilizado. Por considerar, sin embargo, de gran potencialidad el uso de dispersiones coloidales para sintetizar sólidos mesoporosos modelo, se hará en esta sección una descripción breve del método de preparación de sólidos tipo a partir de dispersiones coloidales y en particular la obtención de sólidos de carbón a partir de dispersiones de PAN en medio orgánico.

Otras aplicaciones posibles de las dispersiones de PAN en n-alcanos, surgieron con la colaboración entre el Area de Fisicoquímica de Superficies y el Area de Polímeros ambos de la UAM-I. El Dr. Alexander y la Dra. J. Cardoso, plantearon la posibilidad de usar estos látexes como modelo en estudios de dispersión de luz en condiciones de cuasitransparencia (i.e. cuando los índices de refracción del medio de dispersión y el índice efectivo de las partículas prácticamente coinciden). Eventualmente se verificaron experimentalmente

ciertas predicciones teóricas del Dr. Alexander acerca de la existencia de un mínimo en el espectro de dispersión. Aquí se describirán brevemente las ideas del Dr. Alexander y posteriormente en los capítulos correspondientes a la parte experimental y de resultados, se darán detalles de los experimentos de dispersión de luz realizados por él y por su alumna A. de la Rosa con algunos de los látexes producto de este trabajo.

Otra aplicación prevista para un futuro cercano, sería la de utilizar sólidos tipo de carbón que se sintetizaran para estudios de propiedades dieléctricas según las ideas de la Dra. J. Cardoso y del Dr. O. Manero²⁸.

1.3.2 Preparación de sólidos a partir de dispersiones coloidales.

Desde hace mucho tiempo se sabe que partículas monodispersas en forma y tamaño procedentes de dispersiones coloidales, pueden ser empacadas para producir agregados sólidos, tanto de partículas ordenadas como desordenadas. Más asombroso es el hecho de que se pueden tener arreglos de partículas aún cuando éstas estén sumergidas todavía dentro del medio de dispersión. La importancia de estos últimos materiales es grande, pues se usan como patrones para estudios fundamentales sobre la estabilidad y propiedades físicas de coloides.

1.3.2.1 Agregación ordenada y desordenada de partículas coloidales²⁹.

Los principales tipos de agregados de partículas coloidales rígidas son los siguientes (ver figura 1.5)³⁰:

- 1) Coacervados.
- 2) Tactoides.
- 3) Cristaloides.
- 4) Floculos.

Los primeros dos tipos se refieren a partículas en medio líquido, mientras que los dos últimos a estructuras sólidas de partículas. Los tactoides y cristaloides son formados nicamente por partículas monodispersas en forma y tamaño, mientras que los coacervados y flóculos no están limitados por esta condición; la polidispersidad incuestionablemente impide la formación de estas estructuras anisotrópicas.

	COACERVADOS	TACTOIDES	CRISTALOIDES	FLOCULOS
CILINDROS				
PLACAS				
ESFERAS				

FIGURA 1.5
Principales tipos de agregados de partículas rígidas coloidales
o de macromoléculas rígidas

Todos estos agregados se originan a partir de diferentes morfologías de las partículas como pueden ser varillas, placas y esferas. La columna de flóculos en la fig 1.5, ilustra agregados típicos isotrópicos e irreversibles formados por coagulación rápida. La columna de cristaloides se refiere a arreglos cuasicristalinos anisotrópicos e irreversibles de partículas. Los coacervados muestran una colección de partículas orientadas isotrópicamente dentro del medio de dispersión. Aquí las distancias promedio entre las partículas individuales son demasiado grandes como para que ocurra cualquier agregación entre ellas. Los tactoides o agregados ordenados reversibles son conjuntos anisotrópicos obtenidos a altas concentraciones de sólido. Las fuerzas de cohesión entre las partículas de un tactoide son muy débiles, i.e. la agregación no es irreversible y puede ser eliminada por un esfuerzo cortante moderado tal como una agitación ligera.

En un sistema tipo tactoide se puede lograr una transición de arreglos ordenados reversibles a desordenados irreversibles. La manera más sencilla de lograr esto es añadir un electrólito, en el caso de dispersiones estabilizadas electrostáticamente. En un coloide estabilizado estéricamente esto se puede realizar aumentando la temperatura.

Los arreglos ordenados reversibles (tactoides) pueden originar asimismo agregados ordenados irreversibles, si las distancias entre las partículas individuales se reducen cuidadosamente. Esto puede ser logrado por cambios adecuados en el medio de dispersión o mediante su eliminación gradual (e.g. evaporación).

1.3.2.2 Factores que determinan el grado de orden en un agregado.

El primer requisito para obtener un agregado sólido ordenado es la monodispersidad. Aún una heterodispersidad relativamente pequeña puede afectar seriamente el grado de orden en el agregado. Se ha encontrado por ejemplo evidencia experimental de que cuando se tiene una dispersión bimodal de partículas, esto conduce a agregados desordenados por la interferencia entre los dos tamaños de partículas.

El segundo requisito es un alto número de colisión, y significa que no todas las colisiones entre dos partículas deberían ser efectivas. Unicamente aquellas colisiones que conduzcan a una fijación mutua de las partículas de acuerdo a la configuración espacial tridimensional de mínima energía potencial del conjunto de partículas, son adecuadas para formar un sólido ordenado.

Considerando partículas esféricas, el último requisito no es aplicable para la formación de pares; solamente llega a ser operativo cuando un par se asocia a una partícula individual, a otro par o a un multiplete. En el caso de partículas no esféricas es necesario un tercer requisito el cual exige, aún para pares de partículas, que exista una orientación mutua de los ejes de simetría de las partículas durante la colisión.

La estabilidad de las dispersiones ocurre cuando la distancia entre las partículas es considerablemente alta, de tal forma que las fuerzas de van der Waals no se den prácticamente entre ellas. A medida que la distancia disminuye se presenta el fenómeno de tixotropía y finalmente a distancias muy pequeñas se presenta el fenómeno de coagulación.

1.3.2.3 Látexes ordenados.

Dispersiones coloidales de materiales poliméricos pueden adoptar estructuras ordenadas³¹⁻³⁹. Estos látexes muestran gran iridiscencia cuando la distancia de separación entre las partículas monodispersas en el medio líquido es uniforme entre todas ellas y comparable con la longitud de onda de la luz utilizada. Es un hecho experimental que látexes bien estructurados pueden ser obtenidos cuando la fracción en volumen de polímero en la dispersión es suficientemente alta y cuando las fuerzas de repulsión entre partículas las protegen efectivamente contra su agregación mutua.

Luck et al.³¹ han demostrado que los colores observados en látexes poliméricos concentrados se deben a una difracción de Bragg de la luz visible incidente, provocada por capas de partículas ordenadas hexagonalmente y apiladas paralelamente a la superficie inferior del recipiente donde se encuentran. El empaquetamiento de las partículas fue identificado como un arreglo cúbico centrado en las caras.

Vanderhoff et. al.^{32,33} al estudiar látexes de poliestireno estabilizados electrostáticamente y al remover el exceso de electrolito mediante resinas de intercambio iónico de alta pureza, han podido obtener dispersiones iridiscentes. Después de varios ciclos

de intercambio iónico, se logró tener arreglos ordenados de partículas con separación entre ellas de hasta 5.3 veces su diámetro. Esto se explicó con base en un aumento notable del espesor de la doble capa eléctrica que rodea a las partículas cuando se reduce la concentración de iones que están cerca de ellas. Observaciones útiles acerca de estos arreglos ordenados fueron las siguientes: (i) cuando se agita un látex ordenado las partículas se separan inicialmente (se pierde la iridiscencia) y el orden se reestablece si se le vuelve a dejar en reposo, (ii) la velocidad de sedimentación de las partículas aumenta notablemente al disminuir el poder iónico del medio de dispersión.

*Krieger*³⁴⁻³⁶ ha podido obtener arreglos ordenados de acuerdo al método de *Vanderhoff*, demostrando que es posible medir la distancia entre los centros de las partículas mediante experimentos de dispersión de difracción luz utilizando la ecuación de Bragg. Se pudo también demostrar que las partículas se arreglan de acuerdo a un empaquetamiento rombohédrico (i.e. donde cada partícula está rodeada de 12 vecinos de primer orden), sin distinguir entre las dos posibilidades para este tipo de arreglo: empaquetamiento hexagonal compacto (h.c.p.) o cúbico centrado en las caras (f.c.c.). Una identificación importante fue identificar un efecto de segregación: cuando existen imperfecciones en el arreglo debido a esferas defectuosas (más grandes o más pequeñas que el promedio), éstas se segregan lentamente de la estructura cristalina y el orden va extendiéndose con el tiempo hasta que se logra la iridiscencia a través de toda la muestra.

Hachisu et al.^{37,38} construyeron un diagrama de fases para látexes acuosos de poliestireno, identificando tres zonas principales: (i) una región ordenada localizada a altas concentraciones de polímero y bajo poder iónico del medio, (ii) una región desordenada a altas concentraciones del electrolito y bajas concentraciones del polímero y (iii) una región de coexistencia entre la región ordenada y la región desordenada. Asimismo por medio de un ultramicroscopio se pudo constatar que las partículas cuando están ordenadas se empaquetan rombohédricamente y que coexisten capas hexagonales y capas cuadradas de partículas, por lo que no fue posible identificar al arreglo como h.c.p. ó f.c.c.

1.3.2.4 Estructuras sólidas de partículas coloidales.

Películas secas de ciertos látexes monodispersos exhiben iridiscencia notable³². Microscopía electrónica sobre estos materiales, ha demostrado que las películas están formadas por arreglos ordenados de poliedros en empaquetamiento compacto (i.e. rombohédrico). Los poliedros provienen de la deformación de las partículas de látex cuando se ponen en contacto entre sí mediante la evaporación del medio de dispersión. Se ha propuesto un modelo simple para explicar la formación de un sólido cuasicristalino a partir de dispersiones coloidales⁴⁰. Dos partículas esféricas del mismo radio r y circundadas por el medio de dispersión, están suspendidas en una fase líquida. Cada partícula cuenta con una capa estabilizadora de espesor s . Originalmente las partículas se desplazan con movimiento Browniano en el líquido. Conforme éste se evapora, la interacción entre las partículas, es más frecuente. Las fuerzas de repulsión causan que las partículas adopten una configuración de mínima energía libre cuando se encuentran ya muy próximas entre sí. En

el momento en que exista muy poco líquido, se establecen puentes capilares entre las partículas. La diferencia de presión capilar actúa en contra de las capas estabilizadoras comprimiéndolas y fuerza a las partículas a un contacto más íntimo. Conforme se termina el líquido avanza el proceso de coalescencia entre las partículas, y si sus propiedades físicas lo permiten los glóbulos se deforman hasta poliedros, formándose una película continua de partículas poliméricas ordenadas y deformes.

De acuerdo a toda esta experiencia, se puede decir que las condiciones necesarias para obtener un sólido cuasicristalino consistente en un empaquetamiento regular de esferas monodispersas no deformadas:

(i) Se debe contar látexes perfectamente estables, en donde las partículas sean monodispersas en forma y tamaño y se repelan con fuerza, en todo el intervalo de concentraciones del sólido aún cuando se llegue a valores altos. Para látexes estabilizados electrostáticamente esto significa que el espesor de la doble capa eléctrica sea de un espesor suficientemente alto y para lograrlo en la práctica se puede controlar el contenido de electrólito mediante el método de intercambio iónico. Para látexes estabilizados estéricamente el diagrama de distancia vs. energía de interacción entre partículas, debe mostrar un mínimo secundario de muy poca profundidad para evitar una agregación adelantada y por lo tanto desordenada de partículas. En este último caso las propiedades del estabilizador utilizado son cruciales.

(ii) El medio líquido debe ser fácil de evaporar y con una tensión superficial pequeña. Estas características son necesarias para evitar coagulación cuando la temperatura aumenta durante la evaporación, pues se puede alcanzar inestabilidad a altas temperaturas. Asimismo una temperatura de evaporación pequeña reducir el peligro de sinterización entre partículas. Una tensión superficial baja del medio de dispersión es deseable debido a que cuando se establecen puentes de líquido entre las partículas, la fuerza de coalescencia depende directamente del valor de la tensión superficial y el grado de deformación es menor.

(iii) Las partículas deben tener una rigidez apropiada de tal forma que se logre llegar a un sólido compacto pero con deformación mínima de los glóbulos. Este requisito es importante sobre todo si se desea obtener sólidos mesoporosos.

1.3.2.5 Sólidos mesoporosos de carbón obtenidos de látexes de PAN.

Los látexes estables de PAN en n-alcanos son especialmente útiles para preparar sólidos globulares de carbón. La tensión superficial y el calor de evaporación de los n-alcanos de pocos carbonos son relativamente bajos y esto permite una evaporación fácil del medio líquido con riegos mínimos de floculación.

La degradación térmica de estos precursores de PAN consistentes en un arreglo de esferas es el paso siguiente para obtener sólidos globulares de carbón. Es bien sabido que el PAN puede ser degradado hasta carbón amorfo mediante tratamiento térmico a temperaturas del orden de 1000°C en una atmósfera de gas inerte⁴¹⁻⁴³.

1.3.3 Dispersión de luz de partículas coloidales tipo core-shell en condiciones de cuasitransparencia.

1.3.3.1 Fundamentos.

Cuando un haz de luz viaja a través de un medio puede existir una interacción con las moléculas de éste, vía los componentes vectoriales oscilantes de tipo eléctrico y magnético del rayo de luz. Cuando no existe ningún campo magnético, la interacción se da principalmente a través de los electrones de las moléculas y el componente eléctrico de la radiación. La interacción de la luz con una sustancia se refleja mediante una absorción o una dispersión de la luz incidente. La absorción es un fenómeno cuántico y ocurre cuando la energía absorbida es igual a la diferencia de energía entre dos estados electrónicos de la molécula; el estudio de la absorción de radiación por la materia constituye la espectroscopía. La dispersión, por otro lado, no requiere de condiciones tan específicas. Este fenómeno ocurre debido a la inducción de un momento dipolar instantáneo en las moléculas del medio, por la polarización de sus electrones al interaccionar con el campo eléctrico de la radiación. Estos dipolos inducidos oscilan en fase con la radiación y emiten luz en todas direcciones. La energía luminosa dispersada puede ser generada con la misma longitud de onda (i.e. la misma energía) que la luz incidente, en cuyo caso se dice que la dispersión es elástica. También puede existir un intercambio de energía entre la radiación y las moléculas del medio ocasionándose una dispersión inelástica.

La mayoría de las partículas poliméricas en dispersiones coloidales, para efectos de dispersión de luz elástica, son cuerpos grandes, i.e. su tamaño se encuentra entre $\lambda/2$ y $\lambda/20$, respecto a la longitud de onda λ de la luz incidente. Cuando una partícula grande es irradiada, la luz es dispersada desde muchos puntos de la partícula, pero en general, las trayectorias de cada rayo emitido, no son de la misma longitud y las ondas electromagnéticas interfieren destructivamente por lo menos en forma parcial. Se ha observado que este desfaseamiento aumenta conforme el ángulo de dispersión θ cambia de la dirección incidente del haz ($\theta = 0^\circ$) hacia la dirección contraria ($\theta=180^\circ$). La intensidad de la radiación emitida depende entonces del número de centros dispersores por unidad de volumen, de la polarizabilidad de las moléculas y del grado en que los rayos de luz provenientes de los diversos centros interfieren entre sí hasta llegar al detector.

Dadas estas características de dispersión de luz de partículas poliméricas coloidales, el diagrama polar de intensidad dispersada versus ángulo de dispersión será asimétrico respecto a las intensidades observadas a los ángulos θ y $\pi + \theta$ y simétrico respecto a las direcciones θ y $2\pi - \theta$. El efecto de interferencia puede eliminarse extrapolando resultados de intensidad de luz hasta $\theta = 0^\circ$. La asimetría resultante puede expresarse en términos del factor de dispersión de la partícula P_θ relacionado con I_θ/I_0 ; donde I_θ es la intensidad de luz dispersada al ángulo θ e I_0 es la intensidad correspondiente a 0° . La intensidad de la luz

dispersada en sistemas poliméricos es débil y es necesaria una fuente de luz muy fuerte tal como un laser. P_θ puede ser calculada para partículas esféricas, encontrándose una dependencia con el radio de la partícula, por lo que experimentos de dispersión de luz permiten obtener la distribución estadística de tamaños.

1.3.3.2 Dispersión de luz de partículas coloidales tipo core-shell.

Recientemente se ha propuesto y demostrado^{44,45} que una partícula coloidal tipo core-shell de cualquier tamaño y en condiciones de transparencia óptica (i.e. cuando el índice de refracción del medio y el índice de refracción efectivo de la partícula prácticamente coinciden), origina un patrón de dispersión de luz anisotrópico en contraste con el patrón (isotrópico) correspondiente a una partícula homogénea (no estructurada o estratificada); esta diferencia se manifiesta esencialmente en la aparición de un mínimo intenso obtenido a cierto ángulo en el espectro de dispersión de la partícula estructurada.

Una consecuencia importante de esto, es que el caso de un material mixto transparente constituido por dominios estructurados (i.e. multicomponentes en diversas fases), la composición a la que se minimiza la opalescencia (haze) no coincide con aquella en la cual se maximiza la transmitancia directa^{44,45}. Otro resultado importante, es que se pueden reducir significativamente tanto el coeficiente de extinción como la opalescencia cuando se tiene una distribución inhomogénea de componentes como en una partícula tipo core-shell (core: parte central de la partícula, shell: capa que rodea al core y de composición distinta), respecto al coeficiente que se tendría cuando se tuviera una partícula de composición homogénea, con un índice de refracción (IR) sólo ligeramente diferente al índice de refracción del medio de dispersión.

1.3.3.3 Patrones de dispersión de coloides estratificados cerca de la región de máxima transparencia.

Es bien sabido que la luz dispersada por partículas mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz λ (tamaño $< \lambda/20$) no muestra ninguna dependencia angular en el plano perpendicular al eje de polarización del haz incidente (i.e. el patrón de dispersión es isotrópico en este sentido). Otro hecho bien conocido es que para partículas de este tamaño, la aproximación de Rayleigh es suficiente para explicar los fenómenos de dispersión. Por otro lado la teoría de Rayleigh-Gans es útil para partículas más grandes con índices de refracción (IR) cercanos a los del medio. Bajo esta última aproximación, la intensidad de la luz dispersada a un ángulo θ es proporcional al factor de forma P_θ , que en el caso de una partícula esférica tipo core-shell de radio total R_2 , radio del core R_1 , y con índices de refracción relativos respecto al medio de dispersión, m_1 para el core y m_2 para el shell, está dado por:

$$P(\theta) = N \left[(m_2 - 1) R_2^3 G_2(q) + (m_1 - m_2) R_1^3 G_1(q) \right]^2 \quad (11)$$

donde

$$G_i(q) = \frac{3 \left[\text{sen}(qR_i) - qR_i \cos(qR_i) \right]}{(qR_i)^3} \quad (12)$$

$$q = 4\pi \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (13)$$

y

$$N = \frac{1}{\left[(m_1 - m_2) R_1^3 + (m_1 - 1) R_2^3 \right]^2} \quad (14)$$

Como se puede ver de la ecuación (11), $P_\theta = 0$ cuando la amplitud del campo eléctrico dispersado por el shell es del mismo valor que el dispersado por el core, esto es si se cumple:

$$\frac{(m_2 - 1) \left[R_2^3 G_2(q) - R_1^3 G_1(q) \right]}{(m_1 - 1) \left[R_1^3 G_1(q) \right]} = -1 \quad (15)$$

lo que implica que, mientras las magnitudes de los campos sean las mismas, los dos vectores están fuera de fase. Esto significa que existe un conjunto de valores de índices de refracción $\{m_1, m_2\}$ que producen mínimos en el patrón de dispersión a ciertos ángulos específicos para cada par.

Ya que este fenómeno se relaciona básicamente con la cancelación de la contribución dipolar al campo dispersado, se requiere de una teoría exacta de dispersión de luz para no tomar en cuenta sólo las contribuciones dipolares. Por lo tanto, en general, la teoría de Mie permite calcular exactamente la posición del mínimo, aunque existirán casos en donde la teoría de Rayleigh-Gans sea razonablemente precisa.

Ha sido discutida⁴⁶ la sensibilidad de la posición del mínimo respecto a pequeñas variaciones de las características estructurales, tales como las asociadas a los índices de refracción del shell o del core de las partículas. Mientras más pequeña sea una partícula

mayor será la sensibilidad ($\approx 1/R^2$) hacia cambios de los índices de refracción o del espesor del shell. Esto implica que la posición del mínimo es un sensor extremadamente exacto y en principio puede ser usado para determinar la distribución de composiciones en partículas tipo core-shell.

Debido a que la aplicación principal de estos estudios de dispersión de luz pueden referirse a transparencia de sistemas coloidales, es necesario definir este término. Existen muchos criterios para definir la transparencia^{44,45}. Tres bien conocidos son:

- (i) La transmitancia directa ($\theta = 180^\circ$) debe ser mínima.
- (ii) La opalescencia debe ser mínima.
- (iii) La intensidad dispersada a 90° debe ser un mínimo.

El primer criterio implica que el coeficiente de extinción debe ser un mínimo. Si las partículas dispersan luz isotrópicamente, entonces la posición angular en que se minimiza el coeficiente de extinción debería ser 90° . Por el contrario si el patrón de dispersión de la partícula es asimétrico, el ángulo que proporciona el menor coeficiente de extinción se desplaza a una región donde la intensidad de luz dispersada no es la mínima. Los criterios de transparencia difícilmente se cumplen concurrentemente: en general se puede decir que la composición de un material en la que se encuentra la mínima opalescencia no coincide con aquella en la que se maximiza la transmitancia directa.

Resultados experimentales acerca de estudios de dispersión de luz en condiciones de cuasitransparencia con látexes monodispersos de poliacrilonitrilo, producto de este trabajo se mostrarán en el capítulo 3.

CAPITULO II
PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS Y DISPERSIONES COLOIDALES DE POLIACRILONITRILLO EN n-ALCANOS

Resumen.

El copolímero de bloques de PDMS/PS/PDMS se sintetizó de acuerdo a la técnica de polimerización aniónica clásica de *Szwarc* en un equipo de vidrio diseñado especialmente para este fin. El equipo podía funcionar ya sea al vacío o bien bajo una sobrepresión de argón, lo que permitía la adición de reactivos sin comunicación directa con la atmósfera. Los reactivos utilizados fueron todos grado analítico y muchos de ellos fueron purificados más extensamente antes de la síntesis del copolímero. El primer paso de la preparación fue la síntesis del iniciador bifuncional de litio naftaleno. Este se usó para iniciar la polimerización aniónica de estireno produciendo *PS vivo*, es decir oligómeros dianiónicos susceptibles de extenderse por sus dos extremos. Finalmente se añadió el monómero tricíclico de silicón (HMCTS) para obtener así el copolímero de bloques ABA, por rompimiento de la molécula cíclica del siloxano y su extensión a partir de los dos extremos de cada oligómero de PS. El copolímero fue caracterizado por diversas técnicas tales como: análisis cuantitativo, RMN, IR, TGA y GPC.

Las dispersiones coloidales de PAN en un alcano especialmente seleccionado por su temperatura de ebullición tal como n-heptano, se prepararon en un equipo de vidrio bajo atmósfera inerte a temperaturas entre 75 - 80°C utilizando un iniciador por radicales libres y el copolímero de bloques como estabilizador. Esto produjo dispersiones monodispersas en forma y tamaño de PAN en el n-alcano. El látex fue caracterizado por dispersión de luz, análisis cuantitativo y microscopía electrónica.

2.1 DISEÑO DE UN COPOLIMERO DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS PARA SU USO COMO ESTABILIZADOR.

El copolímero de bloques de poldimetilsiloxano (PDMS) y poliestireno (PS) en forma de un copolímero de bloques PDMS/PS/PDMS tipo ABA (A=PDMS, B=PS), ha sido utilizado por Stageman⁴⁷ para estudios de estabilidad de dispersiones coloidales.

El bloque de PS fue seleccionado como el segmento anclante no sólo debido a su insolubilidad en alcanos líquidos de pocos carbonos⁴⁸, sino también por otras dos razones importantes:

(i) Es bien conocida la preparación de poliestireno "vivo" mediante la reacción de estireno con iniciadores mono o bifuncionales⁴⁹⁻⁵¹. La síntesis de poliestireno vivo es el primer paso en la preparación de copolímeros de bloques.

(ii) La preparación y propiedades de varios copolímeros de bloques de PS y PDMS han sido reportados en la literatura⁵²⁻⁵⁸. Estos copolímeros han sido utilizados para preparar látexes poliméricos estables¹⁹⁻²⁶.

El bloque de PDMS fue seleccionado por sus extraordinarias propiedades. La tabla 2.1 muestra algunas de las propiedades físicas del PDMS^{59,60} junto con propiedades del PS⁴⁸. Algunos estudios han demostrado la inmensa flexibilidad de la molécula de PDMS, aún cuando existe un considerable impedimento estérico entre los grupos metilo adheridos a los átomos de silicio adyacentes. Los resultados del análisis de espectros de RMN⁶¹ han demostrado que existe una gran movilidad a escala molecular en la cadena principal del PDMS hasta temperaturas tan bajas como 160 K, alrededor de 80 K por debajo del punto de fusión del polímero. También se ha encontrado⁶² que el PDMS tiene una energía intermolecular extraordinariamente pequeña. Esta densidad de energía cohesiva tan baja y la gran flexibilidad del polímero, se reflejan en sus bajas temperaturas de fusión y de transición vítrea, esta última es la menor observada para cualquier polímero conocido (150 K).

TABLA 2.1
PROPIEDADES FISICAS DEL POLIDIMETILSILOXANO (PDMS), POLIESTIRENO (PS) Y n-HEPTANO^{59,48,60}

Compuesto	Densidad (g/cm ³)	Punto de fusión	Temperatura de transición vítrea	Parámetro de solubilidad
PDMS	0.98	234-244	150	14.9-15.6
PS	1.057	-	79	18.4
n-HEPTANO	0.68376	-90.61°C	-	15.1

El parámetro de solubilidad del PDMS también depende de la energía cohesiva y es muy pequeño, siendo casi idéntico al del n-heptano. En contraste el parámetro de solubilidad del PS es extremadamente alto comparado con el del PDMS. La similitud entre los parámetros de solubilidad del PDMS y los alcanos con número pequeño de carbonos, explica porqué el PDMS a temperatura ambiente es el polímero más soluble en estos líquidos. Han sido determinados los límites superiores de solubilidad de PDMS en alcanos líquidos⁶³. En la tabla 2.2 se muestran los valores de la temperatura teta superior de PDMS junto con las temperaturas críticas (T_c) de algunos alcanos. Ya que la temperatura teta inferior para PDMS en alcanos es extremadamente baja (i.e. -173 °C tanto para hexano como para heptano⁶⁴, el intervalo de temperaturas en el cual el PDMS es soluble en estos alcanos es muy amplio, confirmandose así la extraordinaria utilidad de este polímero para proporcionar una barrera estérica cuando está rodeando partículas coloidales dispersas en líquidos alcanoides.

TABLA 2.2
TEMPERATURA CRITICA (T_c) Y TEMPERATURA TETA (T_θ) DE ALGUNOS ALCANOS⁶⁴

Alcanos	T _c (°C)	T _θ (°C)
HEPTANO	267	255
HEXANO	234	220
PENTANO	197	180

2.1.1 Estudios acerca de la síntesis de copolímeros de bloques de PS y PDMS.

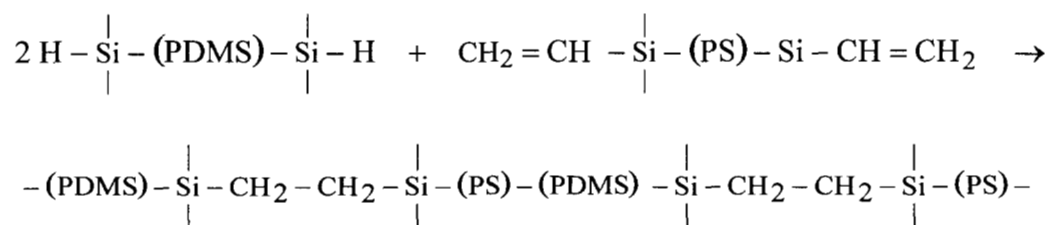
Existen dos métodos generales para la síntesis de copolímeros en multibloques de PDMS/PS que son:

- (i) por polimerización aniónica y
- (ii) por radicales libres.

En la *polimerización aniónica* existen dos rutas de preparación. En la primera de ellas el grupo o grupos aniónicos adheridos a uno o ambos extremos del PS (denominado poliestireno "vivo" por su capacidad de extenderse a través de uno o dos extremos aniónicos), ocasionan la apertura del anillo de un metilciclosiloxano para formar así el bloque de PDMS; este método es el que se ha utilizado en el presente trabajo y es descrito en detalle en la sección 2.2. La otra ruta consiste en la polimerización por condensación entre PDMS con hidrógenos terminales α,ω y oligómeros de PS terminados en grupos ω vinyl-aniónicos⁶⁵.

*Chaumont et al*⁶⁶ han sintetizado copolímeros de PS y PDMS mediante una reacción de policondensación entre polidimetilsiloxano y poliestireno vía los hidrógenos terminales, ω del PDMS y grupos correspondientes, ω de vinyl silanos adheridos especialmente en los extremos del PS. Estos grupos funcionales reaccionan muy efectivamente y se obtienen conversiones de hasta 90% respecto a la cantidad inicial que se tenga de ellos. Las reacciones colaterales no son importantes obteniéndose copolímeros de buena pureza. Los análisis por GPC confirman que la composición media de los copolímeros corresponde aproximadamente a la relación original de PS y PDMS, reforzando el hecho de que existe una conversión elevada entre los reactivos. Copolímeros alternados de PS y PDMS de entre 3 y 9 bloques se han sintetizado mediante este procedimiento correspondiendo a conversiones entre 70 y 90%. Para tener un tribloque PS-PDMS-PS en vez de multibloques es necesario contar con PS aniónico vivo monofuncional en vez de bifuncional, el cual se puede obtener mediante un iniciador adecuado, e.g. sodio naftaleno.

En esta técnica, para obtener copolímeros alternados la clave es la reacción de hidrosilación para que las cadenas de PDMS con extremos silano (-Si-H) condensen con el poliestireno aniónico vivo terminado en grupos funcionales vinilsilano:

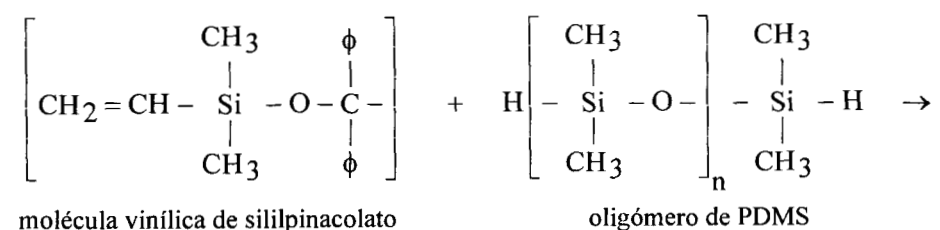


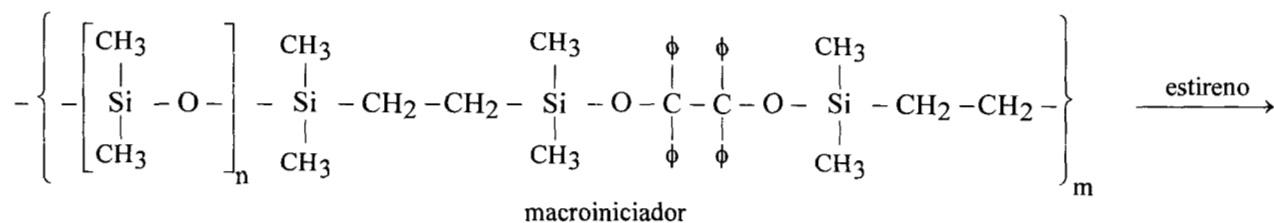
La síntesis de poliestireno conteniendo estos grupos terminales se realiza partiendo de poliestireno vivo, el que a su vez procede de la polimerización aniónica de estireno

utilizando un iniciador bifuncional tal como la sal potásica del tetrámero de metilestireno; la adición de clorometilvinilsilano a -90°C proporciona los extremos funcionales ω de vinilsilano por reacción con los sitios carbaniónicos del PS vivo. El ácido cloroplatínico se puede usar como catalizador para acelerar la reacción, que en principio es lenta por la extrema viscosidad del PDMS a esa temperatura.

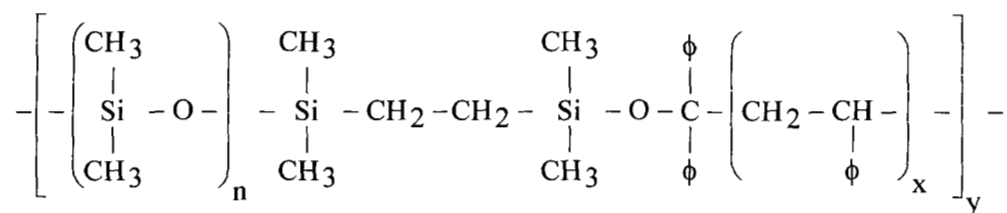
En la polimerización por radicales libres existen dos contribuciones importantes, por un lado la de *Tobolsky y Rembaum*⁶⁷ y por otro la de *Crivello et al.* La contribución pionera de Tobolsky y Rembaum inspiró la segunda. En la primera se sintetizaron diversos copolímeros de bloques, aunque no específicamente el sistema PS/PDMS, se logró realizar la copolimerización de monómeros vinílicos utilizando macroiniciadores que proporcionaron los radicales libres. El macroiniciador fue un diperoxycarbamato que se formó a partir del diisocianato de óxido de polipropileno e hidroperóxido de t-butilo, y sirvió como iniciador en la polimerización por radicales libres del monómero vinílico. Una de las principales ventajas de este sistema es que no se requieren reactivos de muy alta pureza como en el método aniónico, para obtener copolímeros de bloques. La desventaja es que se obtienen cantidades relativamente grandes de homopolímeros superiores a 25 %.

*Crivello et al*⁶⁵, han podido estudiar la estructura morfológica y las propiedades físicas de polímeros de multibloques de PDMS/PS sintetizándolos por la vía de radicales libres y obtener compuestos prácticamente libres de homopolímeros a diferencia de Tobolsky y Rembaum. La parte esencial de la síntesis es la copolimerización entre monómero de estireno y un macroiniciador de PDMS. El macroiniciador de PDMS se prepara mediante la reacción de hidrosilación entre oligómeros de este homopolímero terminados en hidrógenos, ω y un iniciador vinílico de bi(silil pinacolato). Los oligómeros de PDMS proceden a su vez de la apertura del anillo de un octametilciclotetrasiloxano ocasionada por un iniciador catiónico. Cada uno de los macroiniciadores de PDMS es susceptible de fragmentarse en macrodiradicales libres por inducción térmica en un disolvente apropiado. Estos diradicales pueden copolimerizar por ambos extremos en presencia de monómeros vinílicos, como estireno, para proporcionar copolímeros de bloques. El esquema global de la reacción es el siguiente:





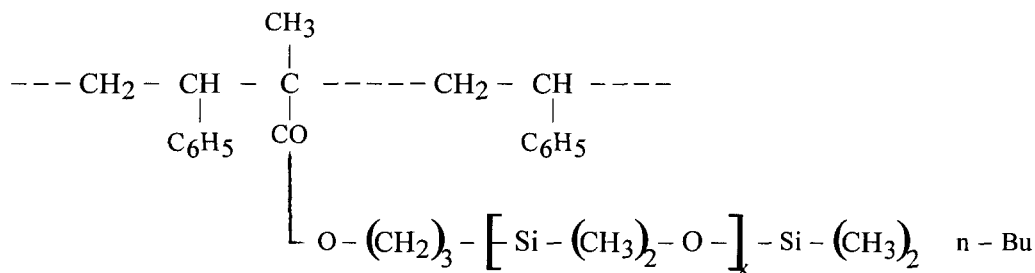
—



copolímero de bloques

Los bloques de PS son formados durante la copolimerización mediante la reacción del monómero con los radicales libres originados por el PDMS. El peso molecular y la distribución de pesos moleculares del bloque de PS son función de la longitud del bloque de PDMS, para una conversión dada de estireno.

*Cameron y Chisholm*⁶⁸ sintetizaron un copolímero de injerto de PS y PDMS, en donde la cadena principal es prácticamente de PS; bloques de PDMS penden de esta cadena principal mediante grupos metilacrilato (MA) que se encuentran en uno de sus extremos y están incrustados en diversos sitios a través de toda la columna vertebral de PS. Los pesos moleculares promedio en número ($\bar{M}_n$) fueron relativamente bajos (20,000 - 40,000 Da); los macrómeros de PDMS de los que se partió inicialmente fueron tres con pesos moleculares promedio en número de 500, 1,160 y 9,750 Da respectivamente. Algunos resultados interesantes mostraron que las temperaturas de transición vitrea de los copolímeros se ubicaron entre 165 - 170 K las cuales fueron de 15 a 25 K mayores que las Tg de los macrómeros precursores de PDMS. Las Tg obtenidas para diversos copolímeros exhibieron poca variación con su composición o la longitud de la cadena principal. La representación de estos copolímeros de injerto es la siguiente:



2.2 ASPECTOS BASICOS SOBRE LA SINTESIS DEL COPOLIMERO DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS POR POLIMERIZACION ANIONICA.

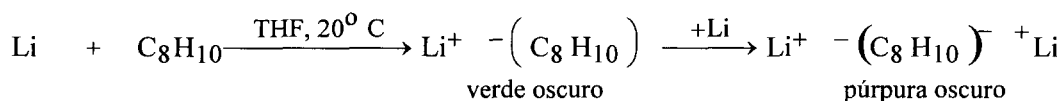
La preparación de un copolímero de bloques PDMS/PS/PDMS (tipo ABA) se lleva a cabo a través de la polimerización aniónica de un silano cíclico iniciada por poliestireno "vivo". Este método de preparación ha sido llamado "la técnica del polímero vivo" o de *Swarc*,⁶⁹ la cual era considerada hasta hace algunos años superior a otras técnicas usadas para la preparación de copolímeros de bloques⁷⁰. Las principales ventajas de la técnica del polímero vivo son las siguientes:

(i) Si las reacciones de terminación y de transferencia entre cadenas se excluyen rigurosamente, se obtendrá un producto libre de homopolímeros ya sean A, B, o ambos. De hecho un serio inconveniente de otras técnicas de preparación de copolímeros es su contaminación con homopolímeros^{52,70}.

(ii) Las longitudes de cada uno de los bloques que constituyen el copolímero pueden ser ajustadas convenientemente mediante una dosificación adecuada de A y B en el reactor de polimerización.

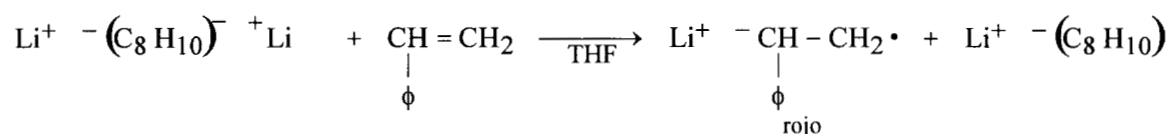
Por lo tanto, la etapa inicial en la preparación de un copolímero de PDMS/PS/PDMS consiste en la preparación de poliestireno vivo, es decir un dianión con sus dos extremos activos para la subsiguiente propagación de la cadena. Un iniciador bifuncional, tal como litio naftaleno⁷¹, se deja reaccionar con el monómero de estireno en un medio aprótico (e.g. tetrahidrofurano THF) para obtener, ω dilitiopoliestireno, el que a su vez inicia la apertura del anillo y la polimerización del hexametildiclotrisiloxano.

El iniciador dilitionaftaleno es preparado a partir de la reacción entre litio metálico y una solución deaerada y seca de naftaleno en THF bajo agitación constante:

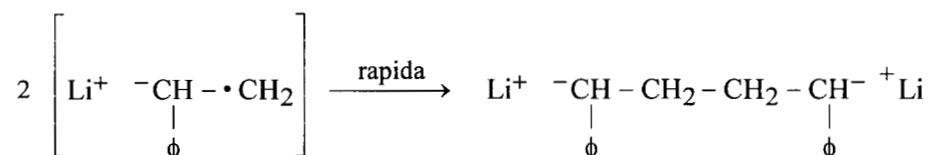


El litio fue utilizado en vez de otros metales del grupo I de la tabla periódica tales como Na o K, debido a que estos metales normalmente sólo conducen al primer paso de la reacción (i.e. la formación del complejo monoaniónico de color verde oscuro). Algunos estudios⁷² han demostrado que el complejo monoaniónico es en realidad un sistema de dos iones libres (en THF) mientras que el complejo dianiónico (púrpura oscuro) forma un complejo iónico no disociado. Para sodio y potasio, el ión negativo de naftaleno se encuentra asociado a los iones Na⁺ o K⁺ respectivamente, y son en consecuencia mucho menos reactivos que su equivalente de Li. La importancia del litio se refleja en una gran velocidad de polimerización del siloxano cíclico ocasionada por el dianión de poliestireno.

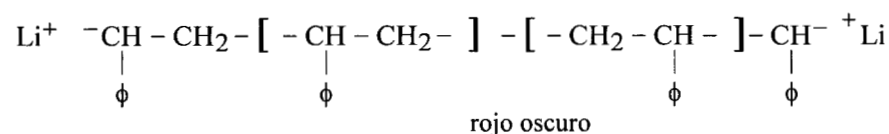
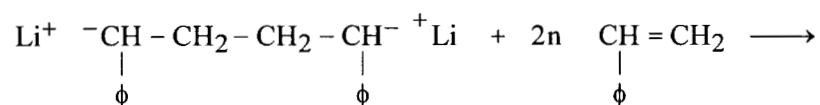
La polimerización de estireno es iniciada por el complejo púrpura oscuro de dilitio naftaleno, en una mezcla de disolventes apróticos conteniendo 40 % de THF. La reacción inicial consiste en la producción de radicales aniónicos:



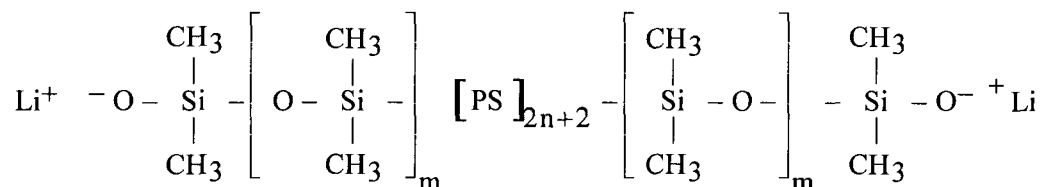
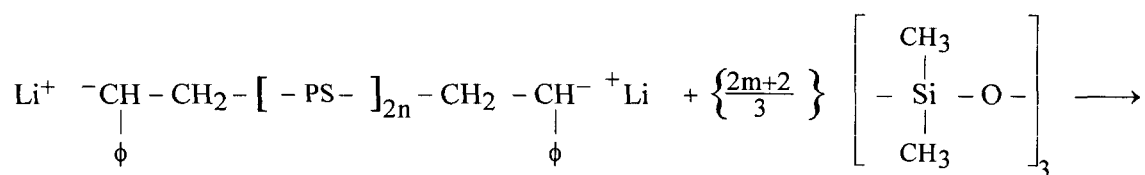
Estos radicales aniónicos dimerizan rápidamente para dar:



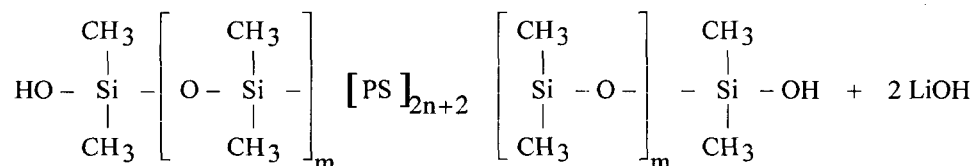
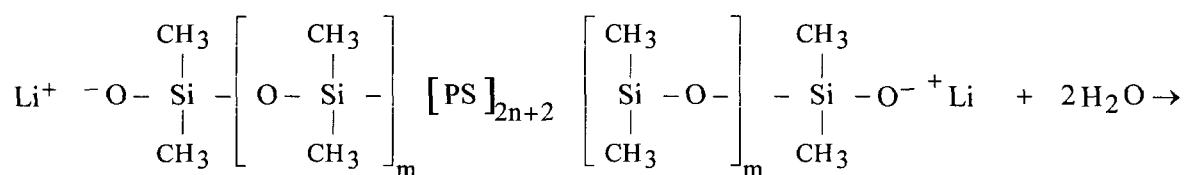
obteniéndose grupos terminales aniónicos. La propagación de la cadena continua hasta que se agota el monómero. Se obtiene finalmente, dilitio poliestireno con dos grupos aniónicos:



Al añadir el monómero de hexametildiclotrisiloxano (HMCTS), los grupos vivos del dilitio poliestireno inician la polimerización aniónica por apertura del anillo del monómero de silio para obtener un copolímero de bloques ABA con grupos terminales de silanolato de litio:



Esta última reacción es la base para sintetizar copolímeros de bloque ABA bien definidos. Contrario a las polimerizaciones típicas de ciclosiloxanos con silanolatos de Na o K, en este caso no se producen reacciones de escisión de cadena o reacciones colaterales⁵⁸ cuando se usa litio como contraión. La selección de HMCTS como monómero para obtener PDMS es también muy importante, ya que esta molécula cíclica tiene una energía de tensión más grande que cualquier otro siloxano de ciclo mayor (e.g. octametiltetrasiloxano), produciéndose una polimerización más rápida. Reacciones colaterales ocurren cuando se usa HMCTS⁷³, pero éstas son lentas comparadas con la reacción principal de polimerización y su efecto puede minimizarse aún más si la reacción es terminada antes de que se alcance la conversión total del HMCTS. Se puede utilizar agua para esta etapa de terminación, obteniéndose un copolímero de bloques con grupos terminales de silanol:



A pesar de la aparente simplicidad de la técnica del polímero vivo para obtener copolímeros, en la práctica esto no es simple. Tienen que ser eliminadas trazas de

impurezas de todos los reactivos y disolventes, y las paredes del aparato de vidrio que llegan a establecer contacto con polímeros vivos tienen que haber sido desgaseificadas previamente a una preparación. La humedad es una de las impurezas más peligrosas, por ejemplo, 2 ppm de agua en un sistema son capaces de aniquilar 10% de todos los polímeros vivos⁷⁴.

La descripción anterior se refiere a tribloques de PS y PDMS, pero también existen estudios para la síntesis de copolímeros AB de estos compuestos. *Dawkins y Taylor*^{18,19 y 75} han obtenido por polimerización aniónica copolímeros AB de PS/PDMS, con pesos moleculares para PS entre 9,000-44,000 Da y para el PDMS entre 2,400-48,000 Da respectivamente. El copolímero AB se obtuvo en una mezcla de disolventes de THF-tolueno o benceno y se utilizó un iniciador comercial monofuncional de n-butil litio disuelto en n-hexano; el cual inició la polimerización de estireno a 30°C dando poliestiril litio "vivo" con un solo extremo aniónico. Posteriormente se añadió el HMCTS lográndose tener finalmente el copolímero deseado. Por medio de esta técnica los homopolímeros correspondientes se obtuvieron en muy pequeñas cantidades. Los copolímeros mostraron una distribución muy estrecha de masas moleculares, con una polidispersidad $M_w/M_n < 1.2$.

2.3 SINTESIS DEL COPOLIMERO DE BLOQUES.

2.3.1 Equipo.

La preparación de los copolímeros de bloques se realizó en un equipo similar al que se muestra en la figura 2.1. El equipo estuvo exento de humedad y no permitía la entrada de aire. La presencia de trazas de estas impurezas provocan el aniquilamiento de especies aniónicas durante la síntesis. Se utilizaron válvulas para vacío Rotaflo GP3 con vástago de teflón y juntas hemiesféricas esmeriladas de 9 mm en las uniones entre las diferentes partes del equipo. Todos los matraces y conexiones de vidrio de la línea de preparación, fueron rigurosamente lavados antes de iniciar la preparación del copolímero. El equipo contenía un sistema de vacío formado por una bomba mecánica Edwards acoplada a una bomba de difusión de aceite de la misma marca y una trampa conteniendo nitrógeno líquido, como se muestra en la figura 2.1. La presión fue medida en un manómetro tipo Penning 8.

El equipo se evacuó durante varias horas antes de ser iniciadas las síntesis del iniciador y del copolímero. El recipiente A', que se usará para coleccionar una muestra de PS vivo, se evacuó junto con el resto del equipo teniendo cuidado de cerrar la válvula que lo comunica con A. La reacción de polimerización se realizó bajo un flujo permanente de argón Linde grado ultra alta pureza y dosificado a través de un manómetro Linde con válvula de aguja. El Ar fue tratado especialmente, pues antes de introducirlo al matraz se pasó a través de una columna con tamiz molecular 5 Å.

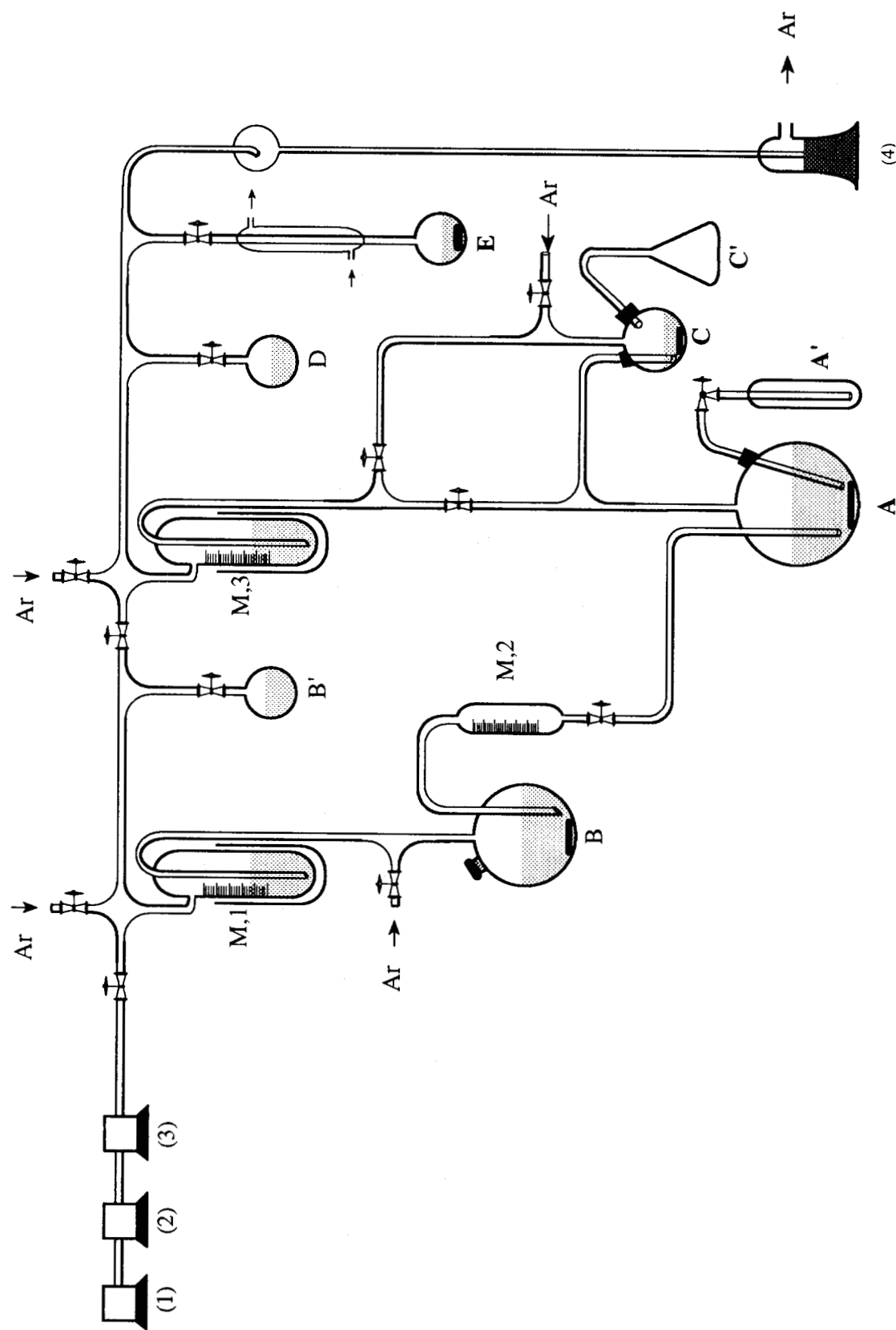


FIGURA 2.1

Diagrama del equipo de vidrio para la síntesis de copolímeros de bloques.

(1) Bomba mecánica, (2) Bomba de difusión, (3) Dedo frío, (4) Trampa de mercurio.

2.3.2 Reactivos.

2.3.2.1 Materiales.

Material	Marca
Tolueno	Mallinckrodt AR
Tetrahidrofurano (THF)	Mallinckrodt AR
Litio metálico en aceite mineral	Merck pureza > 99%
Hidruro de calcio	Merck pureza > 95%
Hidruro de litio y aluminio	Aldrich pureza > 95%
Naftaleno	Merck pureza > 99%
Estireno	Merck pureza > 99%
Hexametildiclotrisiloxano (HCMTS)	Aldrich pureza 98%
Argón	Linde UHP
Metanol	Baker grado HPLC
Tamiz molecular 5 Å	Merck

2.3.2.2 Purificación y almacenamiento previo de los reactivos.

Tolueno.- El tolueno grado reactivo se purificó por destilación fraccionada bajo un flujo de nitrógeno seco, e introduciendo piezas de sodio metálico recién cortado. Se almacenó a 5°C en un matraz sellado conteniendo hidruro de calcio.

THF.- Se purificó por destilación fraccionada bajo flujo de nitrógeno seco y en presencia de hidruro de calcio, almacenándose en un frasco con hidruro de calcio.

Monómero de estireno.- Se purificó por destilación a baja presión en presencia de sodio metálico dividido en trozos pequeños, se descartaron el primer 10% y el último 20% del volumen total de destilado. Se almacenó en un frasco sellado con hidruro de calcio a -5°C.

Naftaleno.- Se recrystalizó tres veces a partir de disoluciones en metanol y se guardó en un desecador con gel de sílice.

Monómero de silicio (HMCTS).- Inicialmente se colocó en un desecador con gel de sílice y después se purificó por sublimación como se describirá posteriormente.

2.3.3 Técnica de preparación del copolímero.

2.3.3.1 Preparación del iniciador de litio naftaleno.

Una vez que el equipo fue evacuado se colocaron las cantidades necesarias de naftaleno y litio metálico finamente dividido (procedente del reactivo con aceite mineral), en un matraz de 250 ml (recipiente B fig.2.1). El volumen indispensable de THF fue destilado hacia B procedente del matraz B', y la mezcla se agitó vigorosamente con una barra magnética. La solución de THF, naftaleno y litio metálico reaccionaron para formar primero una solución de color verde, que sin dejar de agitar pasó a un color púrpura final. Cuando los reactivos utilizados están perfectamente purificados la reacción se lleva a cabo entre 15 y 30 minutos.

2.3.3.2 Copolimerización de estireno y HMCTS

Inicialmente los disolventes tolueno y THF fueron colocados en los recipientes respectivos (E y B'), para ser destilados de nuevo justo antes de iniciar la síntesis.

A continuación se fluyó continuamente argón al equipo bajo una presión positiva (con respecto a la atmosférica), y se introdujeron algunos de los reactivos. El septum en el reactor principal A fue removido, para colocar algunas piezas de tamiz molecular y el agitador magnético. El HMCTS se purificó por sublimación a partir del recipiente lateral de vidrio C' hacia el matraz C, calentando suavemente el monómero. La corriente de vapor de HMCTS, al llegar al matraz C condensó debido a que éste estaba sumergido parcialmente en un baño de acetona con hielo seco. A continuación se reemplazó al recipiente C' por un septum realizando esta maniobra bajo el flujo de argón.

El THF para ser introducido en A fue nuevamente destilado, justo antes de iniciar las reacciones, a partir de un complejo de sodio-naftaleno (en E) bajo argón seco hacia el recipiente de medida M1. El complejo de sodio naftaleno se preparó adicionando pequeñas piezas de sodio y una pequeña cantidad de naftaleno dentro del matraz E, conteniendo THF. La mezcla se llevó a reflujo hasta conseguir una coloración verde (de 30 a 60 minutos). El tolueno se destiló posteriormente (también desde E una vez terminada la destilación de THF), rodeado con algunas piezas de sodio bajo nitrógeno seco y el destilado se recibió en M3. Una mezcla con las cantidades necesarias de tolueno y THF se introdujo al matraz C, conteniendo el HMTCS mientras que otro volumen de esta mezcla se puso en el reactor A. El monómero de silicio en C fue disuelto en la mezcla de disolventes con ayuda del agitador magnético.

En seguida el monómero de estireno con hidruro de calcio en el matraz D, se destiló al vacío hacia M3. La mezcla de disolventes Tolueno-THF previamente colocada en el reactor A, se enfrió a -5 °C usando un baño de hielo con sal. Se mantuvo el flujo de argón durante todas las reacciones de polimerización.

Para preparar el copolímero en bloques, primeramente se adicionó al reactor A, conteniendo la mezcla de disolventes, la cantidad adecuada de iniciador litio-naftaleno desde el medidor M2, y se puso en marcha la agitación magnética. La polimerización de estireno se realizó lentamente a -5 °C, añadiendo primeramente una pequeña cantidad (5 ml) del monómero. Adiciones pequeñas de estireno se hicieron espaciadamente durante

alrededor de una hora, hasta terminar con la provisión disponible. La reacción se dejó transcurrir por una hora más a -5°C obteniéndose al final poliestireno "vivo". Para analizar posteriormente las propiedades de este homopolímero, se tomó una muestra succionando un volumen de la solución de poliestireno hacia el recipiente A', que se tenía al vacío y el cual, a partir de esta operación, se aisló de A cerrando la válvula correspondiente.

A continuación se procedió con la polimerización del HMCTS dentro del reactor A, iniciada por el poliestireno vivo. Una pequeña cantidad de la solución de HMCTS en THF y tolueno, fue transferida del matraz C al A, y se esperó hasta observar la formación de un gel. En ese momento se rodeó al reactor A con un baño termostático a 60°C y esta temperatura se mantuvo hasta el fin de la polimerización. Pequeñas cantidades de HMCTS fueron añadidas al sistema por alrededor de 3 horas hasta terminar con la provisión. Se dejó proseguir la reacción por dos horas más y se terminó con inyección de 2 ml agua desionizada.

El copolímero fue precipitado, mezclando la solución con 1 litro de metanol. Finalmente se recuperó el sólido por filtración. El sólido se redisolvió en 200 ml de benceno, se reprecipitó en metanol y se filtro de nuevo lavando con cantidades adicionales de metanol y se secó a 40°C . La muestra de poliestireno viviente contenida en C', fue precipitada y purificada de manera similar al copolímero.

En la tabla 2.3 se muestran las cantidades de reactivos utilizadas para preparar el copolímero PDMS/PS/PDMS-1.

TABLA 2.3
CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LA SINTESIS DEL COPOLIMERO

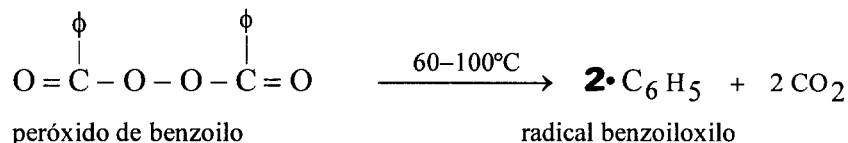
REACTIVOS	CANTIDADES
PARA EL INICIADOR	
Litio metálico	1.00 g
Naftaleno	1.22 g
THF	50 ml
PARA EL PS "VIVO"	
THF	98 ml
Tolueno	82 ml
Estireno	24 ml
PARA EL PDMS	
THF	22 ml
Tolueno	18 ml
HMCTS	23 g

2.4 FUNDAMENTOS SOBRE LA POLIMERIZACION DEL POLIACRILONITRILO

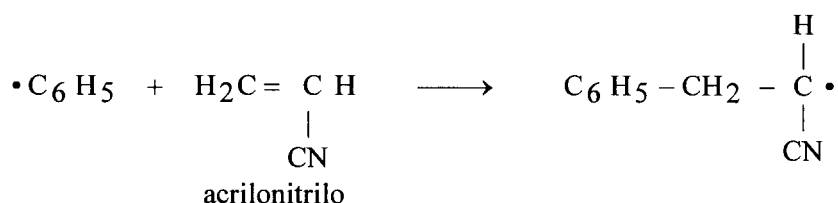
2.4.1 Mecanismo de reacción de la polimerización del AN por radicales libres.

Las reacciones principales que ocurren durante la polimerización del acrilonitrilo por radicales libres son las siguientes:

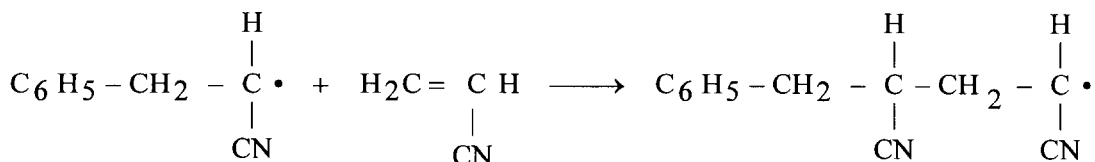
Pasos iniciadores de la cadena:



La constante de descomposición del peróxido de benzoílo⁴⁸ en n-heptano a 80 °C es de $3.11 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Otro iniciador que podría ser utilizado es el azobisisobutironitrilo (AIBN) el cual se descompone a temperaturas similares. La iniciación de la molécula de monómero se realiza de la sig. manera:



Pasos propagadores de la cadena:

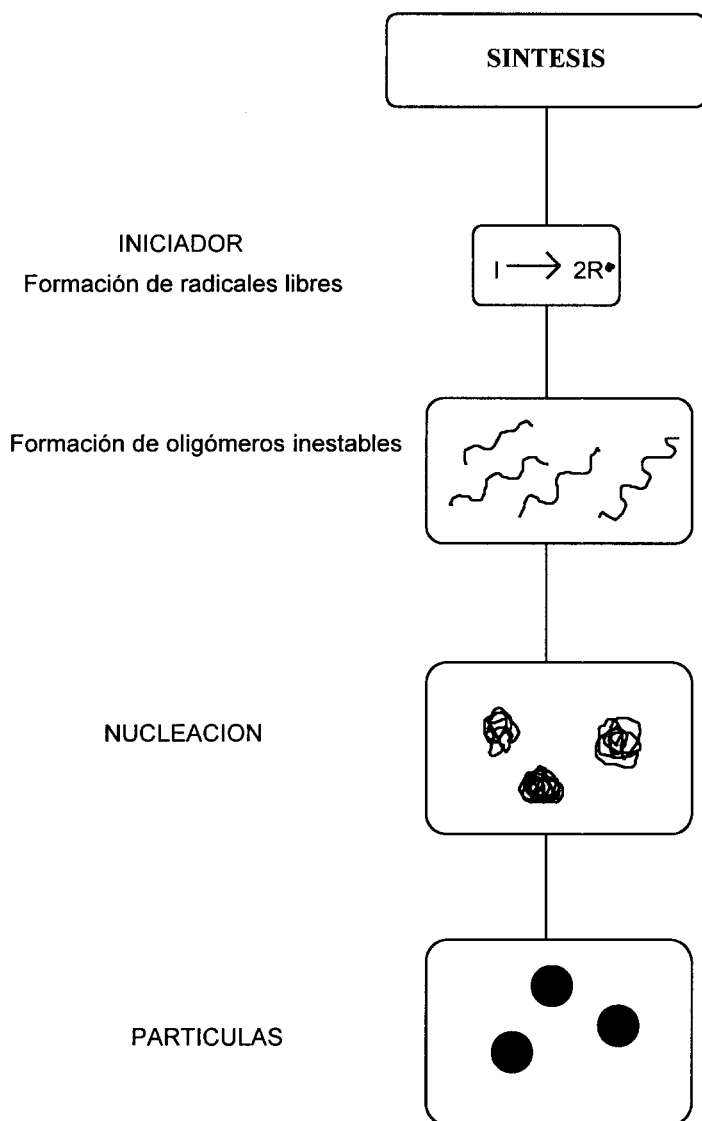


El consumo de monómero se manifiesta en un crecimiento de los radicales oligoméricos para dar lugar a cadenas más grandes cada vez. Sobreviene un fenómeno súbito de agregación de oligómeros para formar núcleos. Una vez formadas las partículas la

Error

An error occurred while processing this page. See the system log for more details.

MECANISMO DE FORMACION DE LAS DISPERSIONES POLIMERICAS COLOIDALES DE PAN



El monómero de acrilonitrilo (AN) disuelto en un n-alcano polimeriza a partir de los radicales libres generados por un iniciador, e.g. peróxido de benzoilo. Los oligómeros nestables de PAN, capaces de seguir propagándose, son generados durante los primeros instantes de la reacción para después asociarse irreversiblemente y formar núcleos. Las moléculas de estabilizador se encuentran presentes desde el inicio de la reacción y una vez que los núcleos aparecen se adsorben sobre ellos. La polimerización continúa, manteniéndose un número de partículas fijo; el diámetro de las partículas estabilizadas se incrementa constantemente hasta que se agota el monómero.

La preparación de dispersiones poliméricas de PAN se puede realizar por dos procedimientos: el de una sola etapa (polimerización batch) y el de multietapas. En el primero se realiza la polimerización colocando en el reactor principal el monómero, disuelto en el medio de dispersión, el estabilizador y el iniciador. Se deja reaccionar este sistema hasta el fin de la reacción. El método de multietapas se inicia con un paso de siembra, similar a la polimerización batch, seguida de varias cargas adicionales de reactantes. El objetivo es lograr la obtención de partículas poliméricas estables del tamaño deseado. En ambos procedimientos la temperatura se mantiene constante, sumergiendo al reactor en un termostato y se trabaja con una presión positiva (respecto a la atmosférica) de algún gas inerte puro para evitar la presencia de oxígeno.

2.4.3 Estudios cinéticos acerca de la polimerización de PAN.

Existen algunos estudios acerca de la cinética de la polimerización en dispersión de acrilonitrilo en hidrocarburos^{76,77}. Los principales resultados señalan que la velocidad de polimerización, justo después de que se ha efectuado la nucleación, es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del polímero. Cuando se avanza en la conversión de acrilonitrilo, la mayor parte del monómero se sitúa dentro de las partículas y la velocidad aumenta hasta ver un valor máximo y después decrece de manera inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración inicial de monómero. Las explicaciones de estos hechos pueden basarse en el siguiente esquema. Inicialmente, la cantidad de monómero dentro de las partículas está limitada por la cantidad total de polímero producido. Esto es debido a que la polimerización toma lugar preferentemente en la parte central (core) de las partículas; por lo tanto la velocidad de reacción es función de la cantidad de polímero (en este caso la raíz cuadrada de la concentración del polímero)¹. El rápido aumento en velocidad que se observa después, se puede explicar en términos de un "efecto gel". Este efecto causa la inhibición de las etapas de terminación de los radicales poliméricos en crecimiento. Esto a su vez se debe a que la viscosidad del medio de polimerización dentro de las partículas aumenta, haciendo difícil que los radicales poliméricos se difundan dentro de las partículas y se recombinen para aniquilarse entre sí. El monómero por otra parte, se puede difundir mucho más fácilmente y por lo tanto existe un aumento notable y rápido de las longitudes de las cadenas de polímero (i.e. de su masa molecular) conforme aumenta la conversión. El agotamiento de monómero conducirá, sin embargo, eventualmente a una segunda relación para la velocidad de reacción: ésta será inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración inicial de monómero.

2.5 SINTESIS DE LAS DISPERSIONES COLOIDALES DE POLIACRILONITRILLO.

2.5.1 Equipo.

El equipo utilizado para la polimerización en dispersión de PAN se muestra en la figura. 2.2. El reactor principal fue un matraz, A, de tres bocas (tamaños 24/40) de 1 litro. El

matraz se encontraba acoplado a un agitador mecánico, S, marca Chesapeake para trabajar en vacío movido por un motor marca Caframo tipo RZR1, M, de alto torque y velocidad ajustable. Este agitador consistía en una varilla de vidrio con un aspa de teflón en su extremo. También tenía sellos (O-rings) de neopreno entre la varilla de vidrio y un adaptador 24/40 conectado a la boca central del reactor, los que evitaron la presencia de aire durante la reacción. Por una de las bocas laterales se tenía además un dispositivo de vidrio, B, para introducir nitrógeno al sistema, consistente en un tubo de vidrio con junta 24/40 y conectado en un extremo a un adaptador Young con sello de teflón, al cual llegaba una manguera proveniente de la salida de un manómetro con válvula de regulación de flujo del cilindro de nitrógeno (Linde de alta pureza). El nitrógeno pasaba a través de una botella conteniendo zeolita seca para remover la humedad. Por la boca restante del matraz se encontraba montado un refrigerante, C, cuya función fue condensar los vapores de n-heptano durante la síntesis, y en su parte superior se adaptó un recipiente graduado, E, con llave de teflón para adicionar soluciones de reactivos además de una salida hacia una botella lavadora de gases, D, conteniendo el n-alcano.

La polimerización se realizó a 75-80 °C sumergido el reactor en un baño de inmersión Haake D3 de 6 litros de capacidad y control de temperatura ajustable digital con recirculación de agua.

2.5.2 Reactivos.

2.5.2.1 Materiales.

Material	Marca
Acrilonitrilo	Aldrich pureza 99+ %
Peróxido de Benzoilo	Merck pureza 98+ %
Cloroformo	Baker pureza 99.8 %
n-Heptano	Mallinckrodt grado espectroscópico
Nitrógeno	Infra
Tamiz molecular 5Å	Merck
Copolímero PDMS/PS/PDMS	<i>Esta tesis</i>

2.5.2.2 Purificación de reactivos.

El iniciador peróxido de benzoilo se recrystalizó dos veces de una solución en cloroformo y se almacenó en un desecador. El disolvente n-heptano se secó sobre tamiz molecular 5 Å y luego se destiló fraccionadamente bajo flujo de nitrógeno seco (85-87 °C). El monómero acrilonitrilo (AN) se purificó para remover al estabilizador del inhibidor hidroquinona, mediante una destilación fraccionada sobre tamiz molecular (63-65°C), bajo

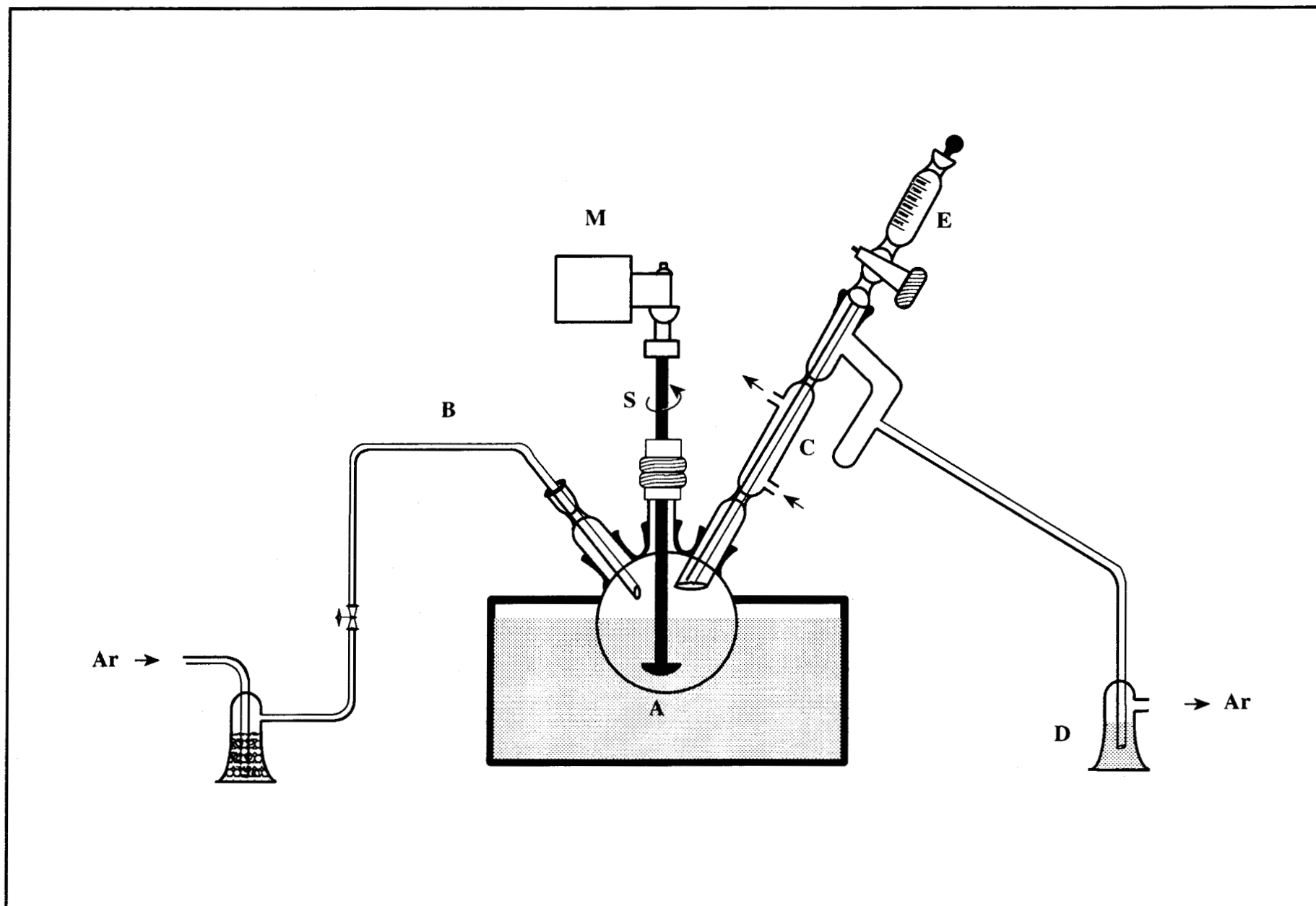


FIGURA 2.2

Diagrama del equipo de vidrio para la síntesis de dispersiones poliméricas coloidales en medio orgánico.

flujo de nitrógeno seco y se almacenó en un matraz color ambar conteniendo zeolita desgasificada por calentamiento. El frasco fue sellado y guardado a -5 °C hasta su uso. El copolímero de bloques se encontraba almacenado en un desecador.

2.5.3 Técnica de preparación del látex de PAN.

Una preparación típica se hizo de la siguiente manera: para la siembra inicial se adicionó n-heptano junto con la cantidad requerida de estabilizador. El agitador de vidrio a una velocidad aproximada de 200 r.p.m. logró la disolución del estabilizador y mantuvo homogéneo al sistema. Una suave corriente de nitrógeno seco fue burbujeada permanentemente en el n-heptano para remover y prevenir la entrada de oxígeno al sistema. La contradifusión de este gas hacia el sistema fue evitada debido a que la salida del condensador estaba comunicada a la atmósfera, a través de la botella de lavado de gases conteniendo n-heptano. Después de burbujear nitrógeno por una hora, el monómero AN y el peróxido de benzoilo se colocaron en el matraz de reacción. El reactor fue entonces rodeado con el baño termostático para elevar la temperatura del n-heptano e iniciar así la reacción.

Empezó a notarse opalescencia después de alrededor de 20 min, cuando el tamaño de los oligómeros ya era notable. El látex formado mostró un color blanco opaco una vez concluida la primera hora. El tiempo total de reacción para la siembra inicial fue de dos horas. Cuando se requirió de crecer las partículas se utilizó un proceso de alimentación de reactivos en multietapas. Se introdujeron más monómero, iniciador, estabilizador y disolvente al reactor por medio de un goteo continuo durante períodos de media hora. Las adiciones se efectuaron a través del recipiente E situado en el extremo del condensador; cada alimentación fue seguida por la siguiente después de una hora. Al terminar con las adiciones, la reacción se dejó transcurrir dos horas más, antes de apagar el baño termostático. El látex resultante se dejó enfriar gradualmente y se almacenó en un matraz Erlenmeyer. En las preparaciones realizadas se notó que prácticamente no hubo depósitos o precipitados de polímero dentro del reactor.

En la tabla 2.4a-2.4e se muestran las cantidades de reactivos utilizadas para preparar los diferentes látexes. Los látexes se rotularon de la siguiente manera: la primera cifra se refiere al número de estabilizador, la segunda cifra al número de preparación en orden cronológico y la última al número de cargas adicionales efectuadas (sólo cuando se realizaron).

TABLA 2.4a
CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LA PREPARACION DEL LATEX 1.1

ETAPA	AN (ml)	n - HEPTANO (ml)	ESTABILIZADOR PDMS/PS/PDMS-1 (g)	BP (g)
SIEMBRA	6	250	0.805	0.205

OBSERVACIONES: Látex de gran estabilidad, preparado a una temperatura de 75°C

TABLA 2.4b
CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LA PREPARACION DEL LATEX 1.1.2

ETAPA	AN (ml)	n - HEPTANO (ml)	ESTABILIZADOR PDMS/PS/PDMS-1 (g)	BP (g)
SIEMBRA	6	250	0.801	0.205
PRIMERA ALIMENTACION	6	60	0.504	0.104
SEGUNDA ALIMENTACION	6	60	0.505	0.108

OBSERVACIONES: Látex inestable preparado a 75°C, su siembra es la del látex 1.1.

TABLA 2.4c
CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LA PREPARACION DEL LATEX 1.2.2

ETAPA	AN (ml)	n - HEPTANO (ml)	ESTABILIZADOR PDMS/PS/PDMS-1 (g)	BP (g)
SIEMBRA	6	250	0.801	0.216
PRIMERA ALIMENTACION	6	60	0.701	0.190
SEGUNDA ALIMENTACION	6	70	0.714	0.210

OBSERVACIONES: Látex de gran estabilidad, preparado a 80°C

TABLA 2.4d
CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LA PREPARACION DEL LATEX 1.3.4

ETAPA	AN (ml)	n - HEPTANO (ml)	ESTABILIZADOR PDMS/PS/PDMS-1 (g)	BP (g)
SIEMBRA	10	250	0.809	0.204
PRIMERA ALIMENTACION	6	60	0.715	0.210
SEGUNDA ALIMENTACION	6	60	0.710	0.237
TERCERA ALIMENTACION	6	60	0.717	0.220
CUARTA ALIMENTACION	6	60	0.720	0.225

OBSERVACIONES: Látex inestable, preparado a 77°C

TABLA 2.4e
CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LA PREPARACION DEL LATEX 1.4.4

ETAPA	AN (ml)	n - HEPTANO (ml)	ESTABILIZADOR PDMS/PS/PDMS-1 (g)	BP (g)
SIEMBRA	6	250	0.808	0.204
PRIMERA ALIMENTACION	6	110	0.705	0.210
SEGUNDA ALIMENTACION	6	110	0.700	0.214
TERCERA ALIMENTACION	6	150	0.703	0.201
CUARTA ALIMENTACION	6	160	0.700	0.204

OBSERVACIONES: Látex de gran estabilidad, preparado a 77°C. Se tuvo que agregar 290 ml extra de n-heptano durante las alimentaciones porque se estaba evaporando el disolvente.

2.6 CARACTERIZACION DEL COPOLIMERO DE BLOQUES.

2.6.1 Análisis elemental

Debido a que el copolímero contiene elementos químicos tales como C, O, H, Si, para conocer las cantidades ponderales de éstos es necesario recurrir al microanálisis. Los resultados de este análisis permitieron conocer la relación entre el número de segmentos de PDMS respecto al número de segmentos de PS: dado un copolímero $(PDMS)_A (PS)_B$ $(PDMS)_A$, es posible calcular $B/2A$. Esta relación de tamaño entre los bloques solubles (PDMS) y el bloque insoluble (PS) es importante como se mencionó anteriormente, debido a que influye sobre la solubilidad del copolímero en el n-heptano, la estabilidad de las partículas y grado de monodispersidad de tamaño entre las mismas.

También para la estudios de dispersión de luz, es importante conocer estos valores ponderales para calcular el índice de refracción efectivo de una partícula de látex recubierta por este estabilizador.

El análisis del copolímero fue realizado por los laboratorios Desert Analytics Organic Microanalysis de Tucson, Arizona, por técnicas microanalíticas para determinar % en peso de C, H, N, Si y residuo.

2.6.2 Resonancia magnética nuclear.

Mediante esta técnica se pudo determinar también la relación de tamaño entre los bloques soluble e insoluble. La resonancia protónica de los diversos grupos que constituyen el copolímero, dieron señales características de acuerdo al medio químico que los rodea en forma de un espectro. En este aparecieron bandas principales en la zona de H alifáticos e H aromáticos, también se detectó una banda específica para Si perteneciente a grupos siloxanos. Un espectro típico se mostrará en el capítulo de resultados. Los espectros obtenidos fueron realizados en diferentes equipos, en la UNAM fué un equipo marca Varian Gemini 200 MHz¹ y en la Universidad de Minnesota el equipo utilizado fue un marca Bruker².

2.6.3 Cromatografía de permeación en gel.

El equipo utilizado fue un marca Waters 600 con una columna capaz de separar masas moleculares entre 2,630 y 850,000 Da de Industrias Resistol³. El disolvente utilizado fue tetrahidrofurano (THF) y un detector de índice de refracción. La concentración de homopolímero en el disolvente fue 1% en peso.

¹Se agradece a la Dra. Adela Rodriguez su colaboración para la realización de este análisis.

²Se agradece al Dr. Roberto Olayo su colaboración para la realización de este análisis.

³Se agradece a la Q. Graciela Flores su participación en este análisis.

Por medio de esta técnica se pudo conocer la distribución de masas moleculares del homopolímero de PS, usando la pequeña cantidad que había sido aislada durante la síntesis del PS vivo, previo a la copolimerización del HMCTS. A partir de esta distribución se pudo conocer el grado de polidispersidad del homopolímero. Los resultados básicos que se obtienen son: masas moleculares promedio en número, peso promedio y el peso molecular z ó tercer momento en masa moleculares M_n , M_w y M_z respectivamente.

Para la determinación se utilizaron estándares de PS, provenientes de Dow Chemical, con pesos moleculares en el intervalo de la curva de calibración la cual se mostrará en el capítulo de resultados.

2.6.4 Análisis termogravimétrico.

Estos análisis se llevarón a cabo primero en un equipo marca Shidmazu Thermal Analyzer modelo DT-30⁴ y también en un equipo marca General V4.1C Dupont 2100.

El análisis termogravimétrico (TGA) permitió conocer la composición ponderal del residuo que resultó del tratamiento térmico de la muestra del estabilizador. El residuo es básicamente sílice proveniente de la descomposición de los grupos siloxano. También se pudo observar la estabilidad térmica del material. El experimento se realizó bajo atmósfera de nitrógeno y de oxígeno pudiéndose seleccionar la velocidad de calentamiento, que normalmente fue de 10 °C/min.

2.6.5 Espectroscopía infrarroja.

Los espectros se obtuvieron en un equipo marca Perkin Elmer modelo FTIR 1600. Por medio de esta técnica se tuvo un espectro en el cual se identificaron varios de los diferentes grupos que forman el estabilizador tales como: Si-CH, Si-O, Si-C, C-H, C-C, aromáticos, etc.

2.7 CARACTERIZACION DE LATEXES DE PAN.

2.7.1 Microscopía electrónica (TEM).

Por medio de esta técnica fue posible conocer la forma y en principio determinar estadísticamente el tamaño de las partículas; se utilizó un equipo marca Jeol modelo 100CX. Los resultados se presentan en el capítulo 3.

⁴Se agradece al Dr. Maximiliano Asomoza su valiosa y amable colaboración para este análisis.

2.7.2 Dispersión de luz.

Esta técnica permitió determinar el tamaño de las partículas coloidales de PAN en dispersiones diluidas de éstas en n-heptano o clorobenceno. El tamaño de partícula de los látexes seleccionados fue determinado por Espectroscopía de Correlación de Fotones, utilizando un aparato marca Brookhaven Instruments, modelo BI-200SM, equipado con un instrumento de correlación BI9000 y un láser de argón Lexel, modelo 75 de $\lambda = 488 \text{ nm}$. La distribución de tamaño de partícula fue posible visualizarla mediante un histograma de diámetro versus intensidad de luz dispersada. Una computadora AT se utilizó para el procesamiento de datos y automatización del equipo. De esta manera fue posible llegar a conocer el grado de monodispersidad de los látexes. La temperatura en el experimento de dispersión fue controlada por un baño con recirculación de un fluido (decalina), que permitió un control de 0.1°C alrededor de la celda. Otro *objetivo esencial* del experimento de dispersión de luz fue el de igualar los índices de refracción del medio de dispersión y partículas poliméricas core-shell para lograr condiciones de transparencia óptica del sistema.

Otra prueba importante, sobre todo para experimentos de dispersión de luz, fue determinar si existía una desorción apreciable del estabilizador de la superficie de las partículas, se redispersó el coloide en tolueno y durante un largo período de algunos meses se le monitoreó por dispersión de luz para evidenciar algún tipo de agregación. No hubo ningún tipo de floculación observable en este período.

Las muestras de látexes de PAN para medidas de dispersión de luz estática fueron preparadas de la siguiente manera: una muestra del coloide al 2% en volumen de PAN (correspondiente a una concentración de 0.006 g/ml) fue añadida sin filtrar a la celda cilíndrica usada para dispersión de luz, que contenía clorobenceno puro y sin polvo. Después de esto la celda se centrifugó a 3000 r.p.m. por 3 horas. Dado que las diferencias de densidad entre el PAN y el clorobenceno son del orden de 0.04 g/ml , la velocidad terminal de sedimentación del coloide a esa rotación angular es menor de 10^{-4} cm/s . Esto hace que la centrifugación sea un método efectivo para eliminar el polvo. Así el sobrenadante podría dispersarse en más clorobenceno y eliminar el polvo y las trazas de heptano.

CAPITULO III
RESULTADOS Y DISCUSION

Resumen

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la síntesis y caracterización del copolímero de bloques utilizado como estabilizador, así como los correspondientes a las dispersiones poliméricas coloidales de PAN en medio orgánico.

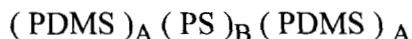
En cuanto al copolímero de bloques se discuten los resultados relativos a: 1) los tamaños de las cadenas y los valores de las masas moleculares de los bloques del copolímero, 2) la relación entre las longitudes de los segmentos solubles (PDMS) e insoluble (PS) y 3) algunas observaciones críticas relativas a la influencia de las propiedades anteriores sobre su: efectividad como estabilizador y tamaño de partícula.

Respecto a las dispersiones coloidales se analizan los resultados correspondientes a: 1) tamaño y forma de las partículas, 2) estabilidad del látex, 3) estudios respecto a experimentos de transparencia por dispersión de luz y 4) posibilidad de obtener sólidos porosos globulares de carbón.

3.1 COPOLIMERO DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS.

3.1.1 Resultados y discusión acerca de su síntesis y caracterización.

La fórmula general de este estabilizador se puede escribir como:



donde A representa el número medio de segmentos de cada cadena de PDMS, mientras que B es el número que corresponde a la cadena de PS. En esta formulación se supone, por simplicidad, que la longitud de cada una de las dos cadenas de PDMS es idéntica. El objetivo de la caracterización del copolímero es fundamentalmente obtener una indicación de las magnitudes de A y B, así como la relación ponderal entre ellas, puesto que estas cantidades son parámetros importantes que determinan las características de los látexes de polímeros (tamaño de partícula, estabilidad, etc.) que se pueden obtener con estos estabilizadores.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización del copolímero de bloques PDMS/PS/PDMS-1 obtenidos por las técnicas de GPC, microanálisis, RMN, TGA e IR.

3.1.2 Masas moleculares del copolímero y relaciones ponderales entre sus segmentos. GPC, microanálisis y RMN.

La masa molecular promedio en número M_n y la masa molecular promedio en peso M_w , correspondientes al segmento insoluble de PS del copolímero se presentan en la tabla 3.1. Estos resultados provienen del análisis del *cromatograma de permeación en gel* (GPC) presentado en la figura 3.1 y la curva de calibración utilizada está en la figura 3.2.

TABLA 3.1.
ANÁLISIS POR GPC DEL SEGMENTO DE POLIESTIRENO DEL
ESTABILIZADOR PDMS/PS/PDMS-1

Muestra	M_n	M_w	M_z	IP
Poliestireno PS-1	28 000 Da	71 000 Da	119 000 Da	2.5

(IP = Índice de polidispersidad definida como M_w/M_n .)

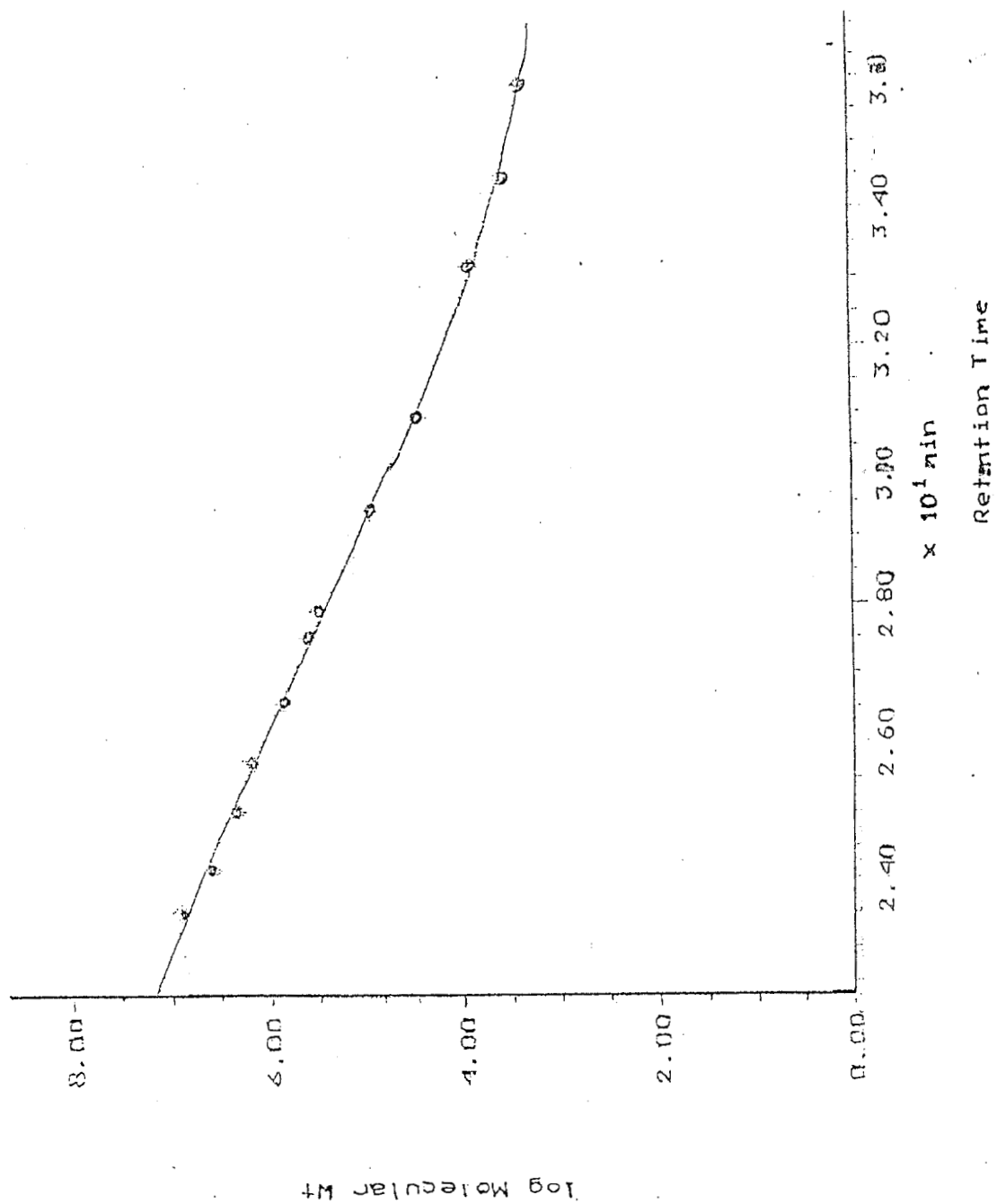


FIGURA 3.2
CURVA DE CALIBRACION PARA GPC A PARTIR DE ESTANDARES DE PS

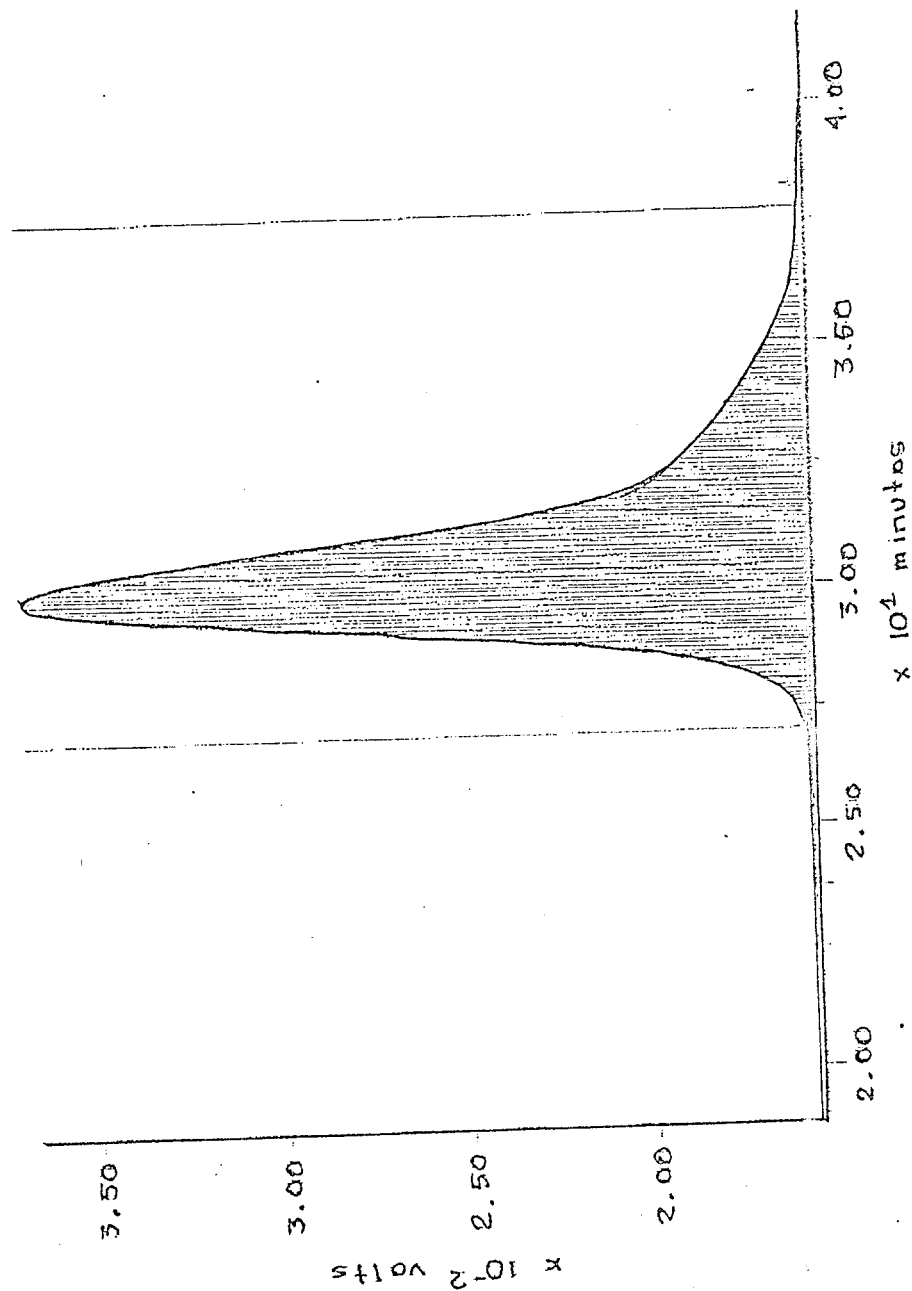


FIGURA 3.1

CROMATOGRAMA DE PERMEACION EN GEL DEL BLOQUE DE PS CORRESPONDIENTE AL COPOLIMERO DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS.

Debe notarse que la relación entre M_w y M_n de 2.5 obtenida para el PS es alta, considerando que la técnica de polimerización aniónica utilizada debe producir homopolímeros "vivos" de gran monodispersidad. Las posibles razones de este resultado se discutirán en un párrafo posterior.

La relación entre los números de unidades repetitivas de los segmentos soluble e insoluble del estabilizador B/2A, se calculó a partir de los resultados de microanálisis y resonancia magnética nuclear y los valores se muestran en las tablas 3.2 y 3.3 respectivamente. En la tabla 3.2 se incluye también la composición del copolímero de bloques en términos del porcentaje en masa de sus elementos químicos; y en la figura 3.3 se presenta el espectro de RMN protónica.

Se contó con resultados de 3 diferentes microanálisis cuantitativos sobre la misma muestra de copolímero (tabla 3.2). La relación B/2A se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$\frac{B}{2A} = \frac{6y - 24}{96 - 8y} ; \quad y = \frac{\%C}{\%H}$$

También podría ser posible calcular B/2A a partir del residuo suponiendo que éste está formado solo de SiO_2 , de la siguiente manera:

$$\frac{B}{2A} = \frac{74.09}{104} \left(\frac{1-q}{q} \right); \quad q = \left(\frac{74.09}{60.09} \right) \frac{\%\text{SiO}_2}{100}$$

O bien si se conoce el contenido en % de Si, B/2A se calcularía de esta forma:

$$\frac{B}{2A} = \frac{74.09}{104} \left(\frac{1-q'}{q'} \right); \quad q' = \left(\frac{74.09}{28.09} \right) \frac{\%\text{Si}}{100}$$

Los valores de 104 y 74.09 corresponden a las masas moleculares de las unidades repetitivas de PS y PDMS respectivamente, 60.09 es la masa molecular del SiO_2 y 28.09 es el peso atómico del Si.

Para el copolímero de bloques, en la tabla 3.4 se observan los valores correspondientes de M_w y M_n así como los valores promedio A y B relativos a las longitudes de cada bloque del copolímero y finalmente el balance ASB (i.e. la relación entre la masa del segmento insoluble y la masa del soluble). El número de segmentos B del copolímero puede calcularse ya sea a partir de M_n o M_w del PS, obteniéndose los siguientes valores: B = 269 (de M_n del PS) y B = 683 (de M_w del PS), estos valores se mantuvieron constantes para todo cálculo de microanálisis y de RMN, respecto al segmento A y masas moleculares del copolímero.

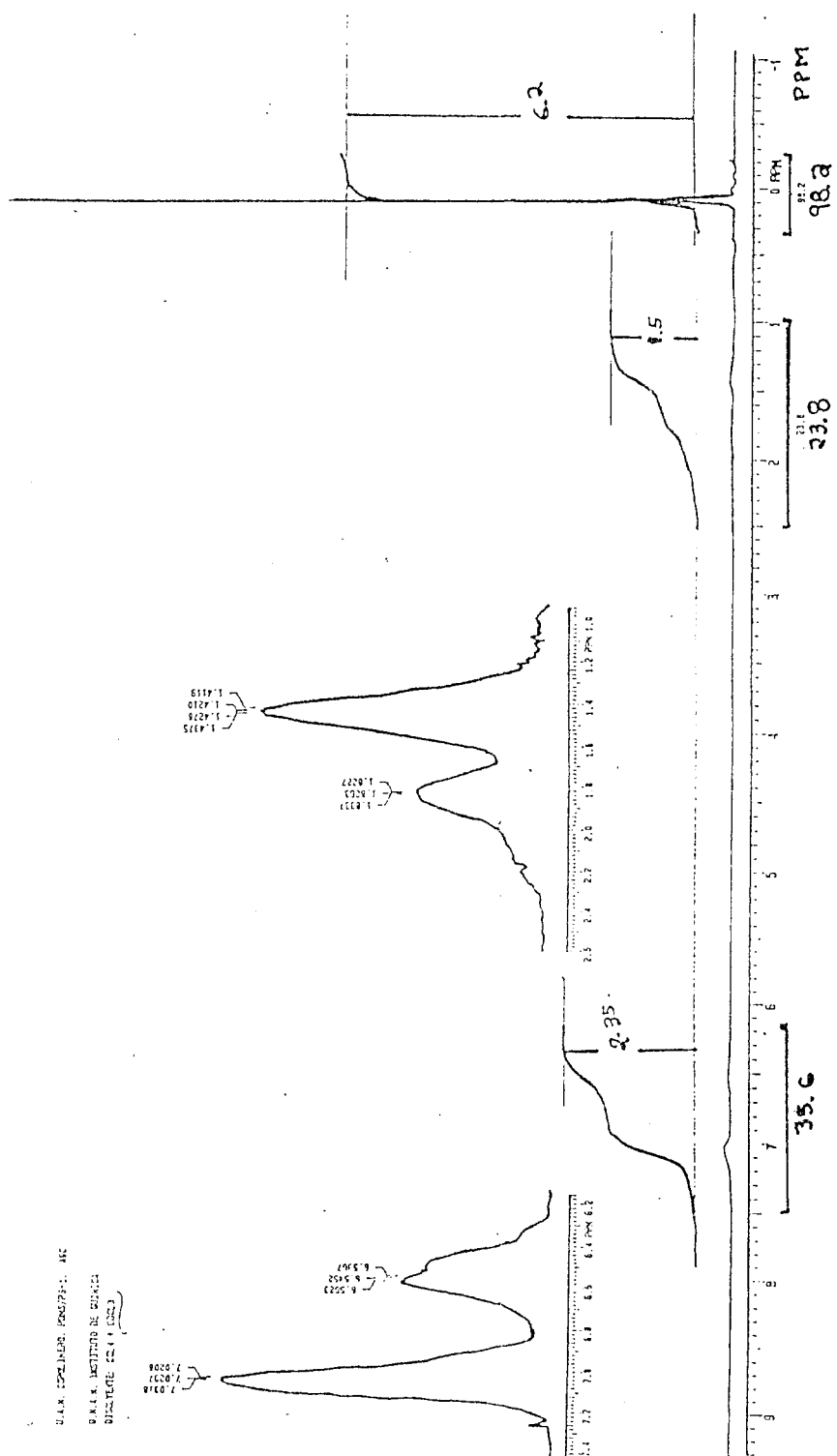


FIGURA 3.3

ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DEL COPOLIMERO DE BLOQUES DE PDMS/PS/PDMS

Específicamente para calcular M_N del copolímero se utilizó M_N del PS para calcular B, a partir del cual se obtuvo A:

$$B = \frac{M_{N(PS)}}{104} \quad ; \quad A = \frac{B}{2} \left(\frac{96 - 8y}{6y - 24} \right)$$

$$M_{N(copolimero)} = 104 * B + 74.09 * 2A$$

Para calcular M_W del estabilizador se recurrió a M_W del PS:

$$B = \frac{M_{W(PS)}}{104} \quad ; \quad A = \frac{B}{2} \left(\frac{96 - 8y}{6y - 24} \right)$$

$$M_{W(copolimero)} = 104 * B + 74.09 * 2A$$

El balance ASB se obtuvo de la siguiente forma tanto para M_n como para M_w :

$$ASB = \frac{B}{2A} \left(\frac{104}{74.09} \right)$$

TABLA 3.2.
ANÁLISIS Y ESTEQUIOMETRIA DEL COPOLIMERO PDMS/PS/PDM-1.
RESULTADOS DE MICROANÁLISIS

Elemento % masa	C	H	Si	Residuo	B/2A Microanálisis
Microanálisis 1	55.69	7.77	-	19.2	0.492
Microanálisis 2	53.39	7.97	7.49		0.382
Microanálisis 3	53.2	7.67			0.435

TABLA 3.3
ANÁLISIS Y ESTEQUIOMETRIA DEL COPOLIMERO
PDMS/PS/PDM-1. RESULTADOS DE RMN

Espectros realizados en:	B/2A RMN Por alturas	B/2A RMN Por integraciones
UNAM-1	0.5059	0.4928
UNAM-2	0.4854	0.4844
Minnesota	0.4650	0.4736

TABLA 3.4.
FORMULA QUIMICA PROMEDIO DEL ESTABILIZADOR
PDMS/PS/PDMS - 1. B = 269 para M_N y B = 683 para M_W .

Tipo de análisis	M_W ,	M_N	A 1)de M_n 2)de M_w	ASB
Microanálisis 1	173,837	68,512	1) 273 2) 694	0.6907
Microanálisis 2	203,347	80,159	1) 352 2) 894	0.5360
Microanálisis 3	187,721	73,788	1) 309 2) 785	0.6110
<i>Promedio Microanálisis</i>	188,302	74,153	1) 311 2) 791	0.6126
RMN - 1	173,686	68,443	1) 273 2) 693	0.6920
RMN - 2	175,467	69,194	1) 278 2) 705	0.6790
RMN - 3	177,838	70,083	1) 284 2) 721	0.6650
<i>Promedio RMN</i>	175,664	69,240	1) 278 2) 706	0.6787

Las masas moleculares en número y en peso del bloque de PDMS del copolímero, se calcularon a partir de la diferencia de M_W del copolímero menos la del M_W PS, los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5.
MASAS MOLECULARES DE LOS SEGMENTOS DE PDMS
(SEGMENTO INSOLUBLE A)

Tipo de análisis	Mn (Da)	Mw (Da)
Microanálisis 1	40,152	102,837
Microanálisis 2	52,159	132,473
Microanálisis 3	45,788	116,321
Promedio de Microanálisis	46,033	117,210
RMN 1	40,438	102,686
RMN 2	41,194	104,467
RMN 3	42,083	106,838
Promedio de RMN	41,238	104,664

3.1.3 Observaciones y comentarios acerca de las propiedades del estabilizador PDMS/PS/PDM-1.

Puede inferirse de los resultados mostrados que el estabilizador posee un grado de polidispersidad bastante alto, debido a la gran diferencia del bloque de poliestireno respecto a sus diversas masa molecular M_w , M_n y M_z , esperándose por lo tanto una distribución amplia de masas moleculares. Posiblemente el segmento de PDMS sea también polidisperso, aunque sería necesaria otra técnica experimental (e.g. dispersión de luz) para cuantificar las distribución de tamaños del bloque soluble.

Davies y Jones¹² así como Bywater et al.¹³ al sintetizar copolímeros de bloques PS/PDMS/PS y PDMS/PS encontraron valores de polidispersidad entre 1.06 y 1.52. Estos valores indican una polidispersidad bastante pequeña que puede ser atribuida a las muy cuidadosas técnicas de preparación de los copolímeros, los cuales fueron sintetizados en un equipo de vidrio que podía trabajar al vacío y con reactores o matraces conteniendo reactivos que se añadían mediante el rompimiento de sellos de vidrio en sus bocas (break seals).

Los altos índices de polidispersidad del homopolímero de PS y del copolímero de bloques preparados en este trabajo, pueden deberse entre otras cosas a que durante la síntesis se requirió de introducir algunos de los reactivos removiendo y reinstalando septa, lo que pudo ocasionar la entrada de aire y trazas de humedad a pesar de que se tenía un flujo constante de argón seco UHP. Algo importante también es *la curva de calibración*

utilizada para determinar la distribución de masas moleculares. La curva empleada cubre un intervalo muy amplio de masas moleculares; para pequeños valores de tiempo de retención se producen grandes cambios en la masa molecular del PS. Por ejemplo la curva de calibración utilizada obedece la ecuación:

$$\log MW = 4.21 + 1.73 t_R - 7.53 \times 10^{-2} t_R^2 + 9.16 \times 10^{-4} t_R^3$$

donde:

MW es la masa molecular de estándares de PS y t_R es el tiempo de retención en minutos. La variación $d \log MW / dt_R$ está dada por:

$$\frac{d \log MW}{dt_R} = 1.73 - 0.1506 t_R + 2.748 \times 10^{-3} t_R^2$$

Nuestras masas moleculares promedio del estabilizador están ubicadas en tiempos de retención de alrededor de 30 min, la derivada anterior adopta un valor de -0.3148 min^{-1} para este tiempo. Esto significa una variación de la masa molecular $|dMW/dt_R|$ de alrededor de 8,800 Da/min para Mw y de 22,400 Da/min para el PS. Esto significa que los valores de peso molecular son muy sensibles a variaciones relativamente pequeñas del tiempo de retención. Por lo tanto sería recomendable realizar las determinaciones de masas moleculares del PS por GPC utilizando un gel que permita trabajar con estándares de características más cercanas al poliestireno obtenido en este trabajo, además de contar con suficientes platos teóricos para una separación adecuada. Por ejemplo un buen intervalo sería entre 1,000 y 100,000 Da. En la curva de calibración utilizada el intervalo cubre valores entre 2,630 y 8,500,000 Da.

La polidispersidad del copolímero también aumenta debido a la presencia de homopolímero de estireno. Saam et al.⁵⁴ han confirmado la presencia de poliestireno puro hasta en un 5 % en masa en copolímeros de bloques AB. Una separación del homopolímero de PS del estabilizador podría lograrse por cromatografía de permeación en gel en un disolvente adecuado¹². Stageman⁴⁷ encontró por análisis de los cromatogramas de GPC, pequeñas cantidades de homopolímero de PS en estabilizadores PDMS/PS/PDMS. Los métodos para remover el poliestireno libre son difíciles pero algunos han sido reportados^{13,54}. Por lo tanto un aspecto importante para obtener copolímeros más puros sería el de separar el homopolímero.

La relación másica entre el bloque de PS y el bloque de PDMS^{17b} ha sido considerada tradicionalmente como una medida de la efectividad del copolímero de bloques como estabilizador. Esta relación se conoce habitualmente como el balance entre los grupos anclante y disolvente ASB. Los látexes estables de PAN requieren de un valor ASB apropiado, ya que la cadena de PDMS debe ser suficientemente larga para proporcionar la estabilidad estérica y la cadena de PS también debe poseer un tamaño adecuado para poder anclar fuertemente sobre la superficie de las partículas.

Empíricamente se piensa que la relación ASB debe estar en una proporción entre los límites 1:3 y 3:1⁷⁶ y buscar empíricamente el valor óptimo para que un copolímero pueda hacer la función adecuada como estabilizador^{17b}. En nuestro caso los valores de ASB calculados se encuentran dentro del intervalo anterior con valores entre 0.692 y 0.536 (i.e. en relación 1:1.45 y 1:1.87 respectivamente) y el estabilizador que se obtuvo fue *notablemente eficiente* pues produjo látexes indefinidamente estables. Por lo tanto el valor de ASB depende del tipo de sistema que se trate y en este caso indica que el poliestireno ancla irreversiblemente sobre las partículas y el bloque de PDMS es lo suficientemente largo para lograr la estabilidad estérica de éstas.

3.1.4 Degradación térmica del Copolímero. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial.

Como ya se mencionó anteriormente el análisis termogravimétrico nos da la medición de la variación de la masa en función de la temperatura de la muestra. Este análisis presenta dos modos principales de operación: (i) la termogravimetría estática o isotérmica, en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante y (ii) la termogravimetría dinámica, en la cual la muestra es calentada en forma programada. A nuestra muestra de copolímero se le aplicó este último modo de operación.

Se obtuvieron diferentes termogramas del copolímero de bloques por medio de TGA. Uno de ellos se realizó en un equipo marca Dupont 2100, en la figura 3.4 se presenta el termograma. La muestra fue calentada en forma programada a una velocidad de 10^o C/min en atmósfera de nitrógeno de tal forma que se observó que el material era estable hasta 278.60^o C, la descomposición ocurrió en una sola etapa. A la temperatura de 415.62^o C se encuentra la velocidad máxima de degradación de la muestra. Arriba de 450^o C prácticamente ya no existe materia orgánica o inorgánica, el valor final de 0.6064% de masa residual, se encontró después de alcanzar una temperatura de 512^o C .

Así mismo se obtuvieron otros dos termogramas en un equipo marca Shimadzu DT-30, el cual también permitió la posibilidad de observar espectros de DTA. En este caso el experimento fue realizado tanto en atmósfera de oxígeno como de nitrógeno a diferencia del termograma anterior, esto con el fin de comprobar si fuera posible que la cantidad de materia residual pudiera tener un valor tan bajo como en el primer termograma. El termograma de N₂ fue similar al obtenido en el otro equipo, mientras que en el de O₂ pudo comprobarse que realmente sí podría existir un porcentaje no despreciable de residuo (SiO₂), el cual fue de aproximadamente un 6% obteniéndose este valor a una temperatura de 500^o C y siendo constante a más de 900^oC. En la figura 3.5 se presenta el termograma en atmósfera de nitrógeno y la figura 3.6 presenta el de oxígeno.

En los espectros de TGA del copolímero de bloques, se encuentran también curvas correspondientes a DTA. Sin embargo dado que en el equipo utilizado (Shimadzu DT-30)

Sample: PS/PDMS-1 J. C. O. MANERO 0302 TGA
Size: 10.4450 mg
Method: O. MANERO
Comment: ATM. DE N2 VEL.DE CAL. 10°C/MIN

File: C:\PSPDMS-104.278
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 1-Jul-93 16:00

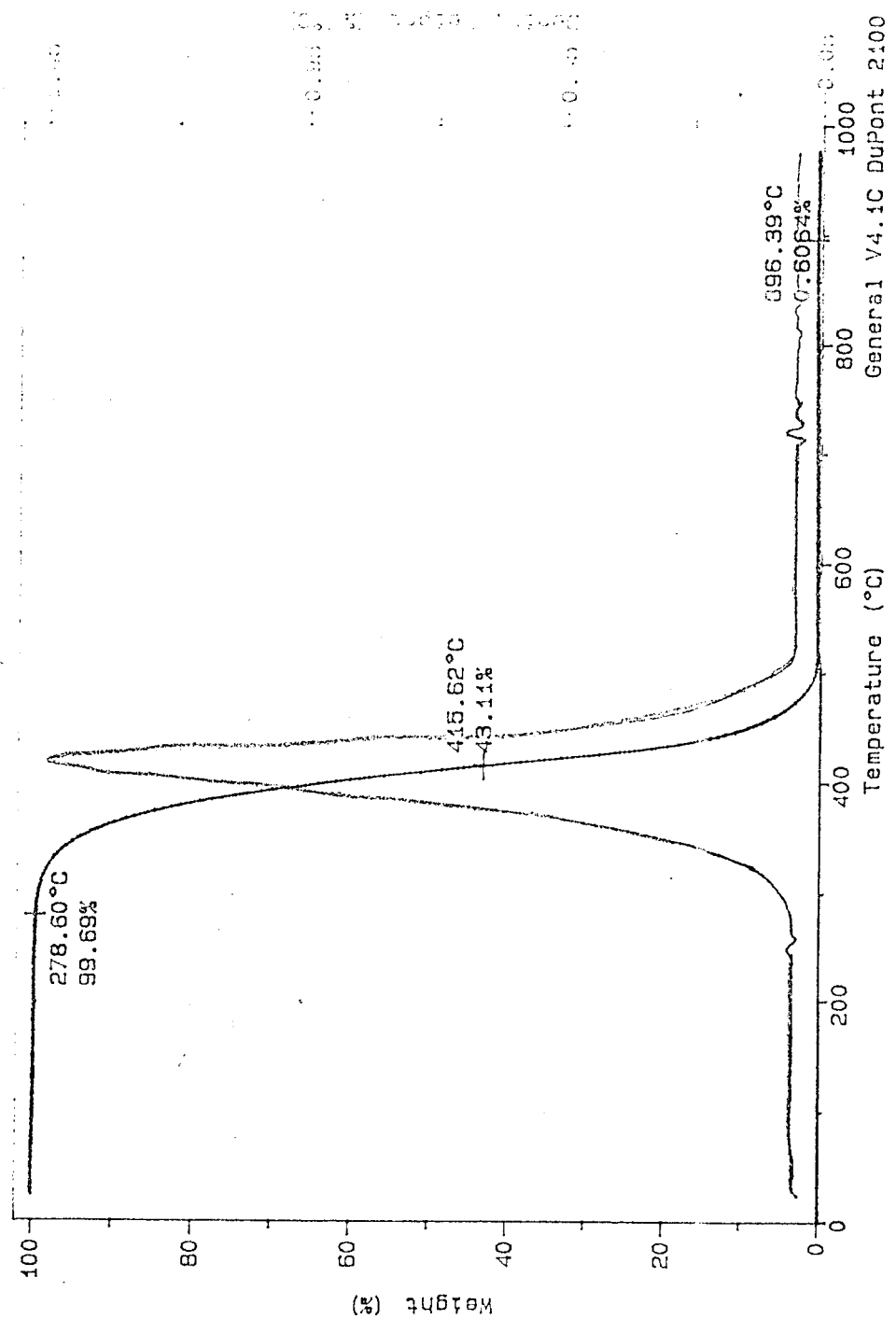


FIGURA 3.4

TERMOGRAMA DEL COPOLIMERO DE BLOQUES EN N₂

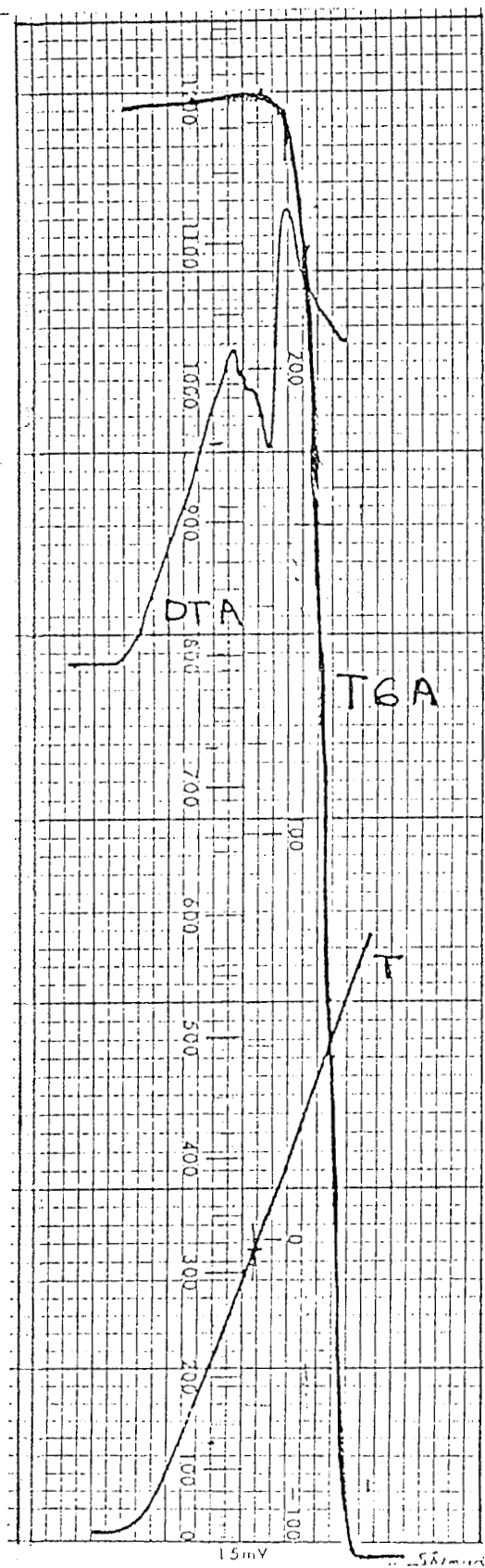


FIGURA 3.5

TERMOGRAMA DEL COPOLIMERO DE BLOQUES EN N_2 , Shimadzu DT-30

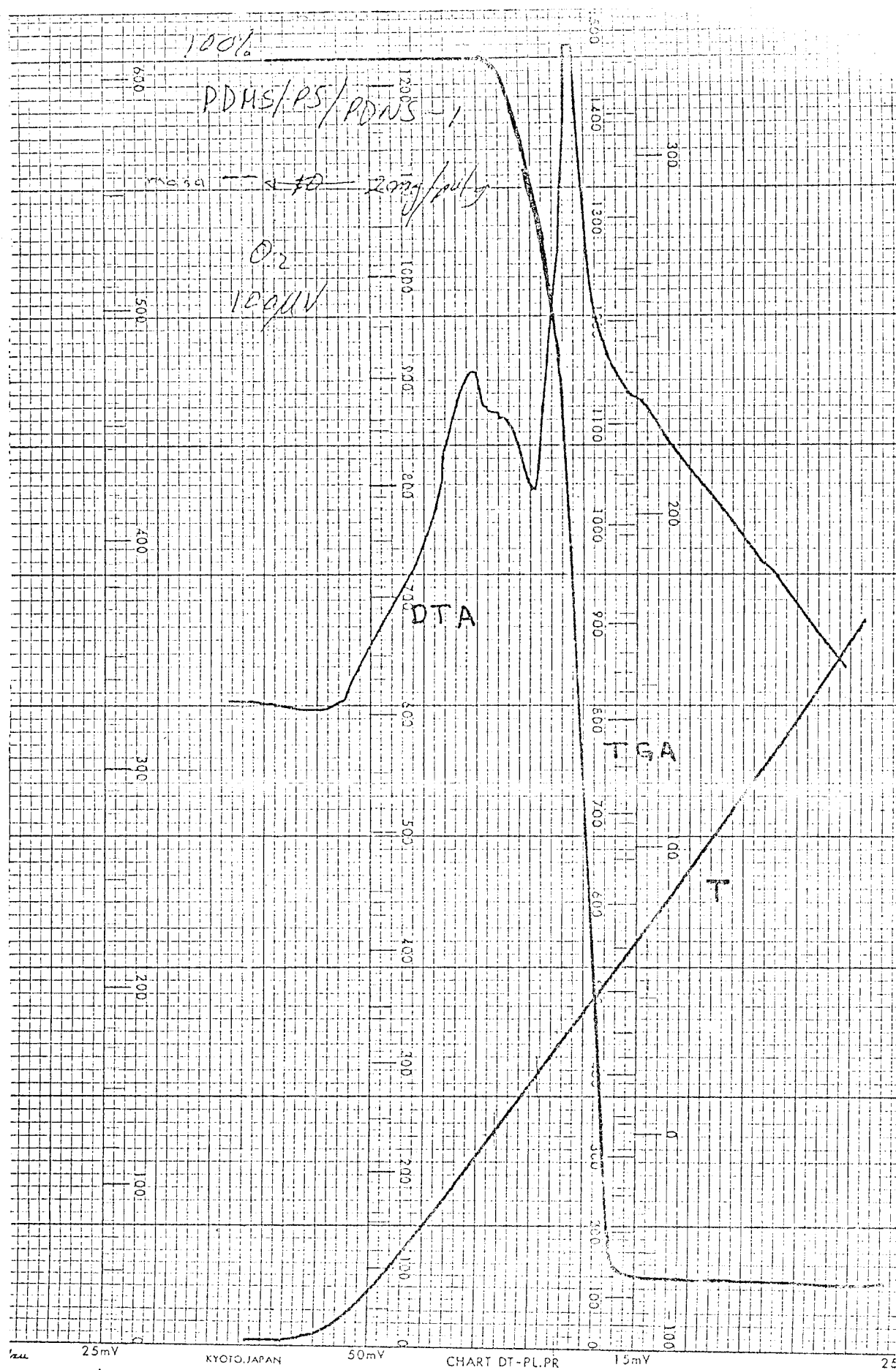


FIGURA 3.6

TERMOGRAMA DEL COPOLIMERO DE BLOQUES EN O₂, Shidmazu DT-30

no fue posible obtener una buena línea base para este último análisis, la descripción que se da a continuación es más bien cualitativa con algunas indicaciones cuantitativas.

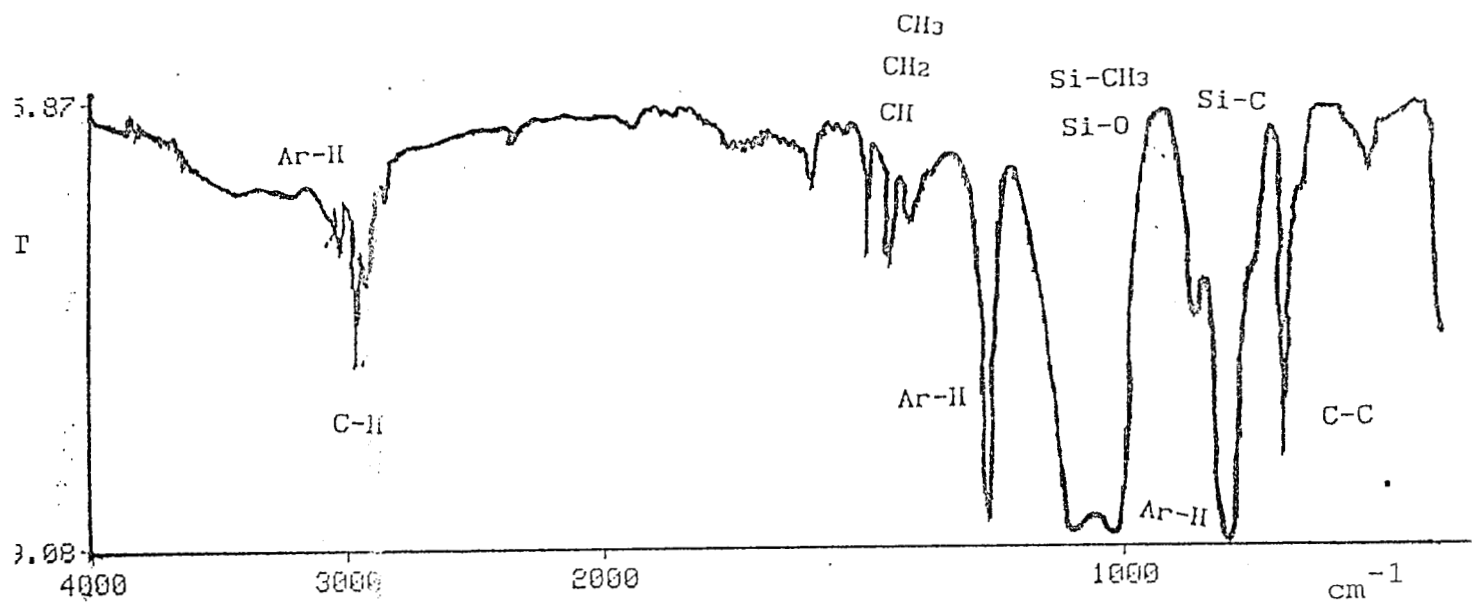
En presencia de oxígeno, el DTA muestra que el copolímero se descompone esencialmente a través de dos etapas exotérmicas que ocurren alrededor de 340°C y 475°C, respectivamente. Dada la contribución de dos bloques poliméricos a la estructura del estabilizador, no es extraña la existencia de estos dos picos. Una posible explicación sería la siguiente. El bloque de PS desaparece prácticamente por combustión, mientras que el bloque de PDMS se reduce sólo parcialmente debido a la formación gradual de SiO₂. La pérdida de peso después del primer pico exotérmico es del 50% aproximadamente (comparar con el contenido promedio de PS del 40% obtenido por Microanálisis y RMN), lo cual correspondería primordialmente a la combustión total del PS. Dado el equipo, en este análisis no fue posible proporcionar un valor cuantitativo definitivo acerca de la pérdida de peso después de la primera reacción exotérmica debido a problemas de ubicación de la línea base. La pérdida de peso después de la segunda reacción exotérmica típica en una descomposición termina en un 6%, que correspondería al residuo de SiO₂ que se formara.

En presencia de nitrógeno es posible también distinguir dos etapas exotérmicas a temperaturas aproximadamente de 340°C y 460°C, la intensidad de estos picos es menor que en contacto con oxígeno. Cuando aparece el primer pico se ha consumido aproximadamente 5% del copolímero y después de la segunda etapa no existe prácticamente ningún contenido de materia residual. La descomposición térmica del copolímero rodeado de N₂ toma lugar de manera más lenta originando una reacción menos exotérmica que con O₂.

Las cantidades de materia residual obtenida por TGA ($\cong$ 0% en N₂ y 6% en O₂) indicarían que existe poco PDMS en la molécula de copolímero. Esto contraviene los resultados de IR y de RMN, en donde se puede observar la presencia notable de cadenas de silicón. Posiblemente se requiera de más análisis por TGA y DTA para llegar a conclusiones definitivas; además la cantidad de muestra utilizada en estos análisis es del orden de 10 mg y una cantidad mayor garantizaría resultados más confiables.

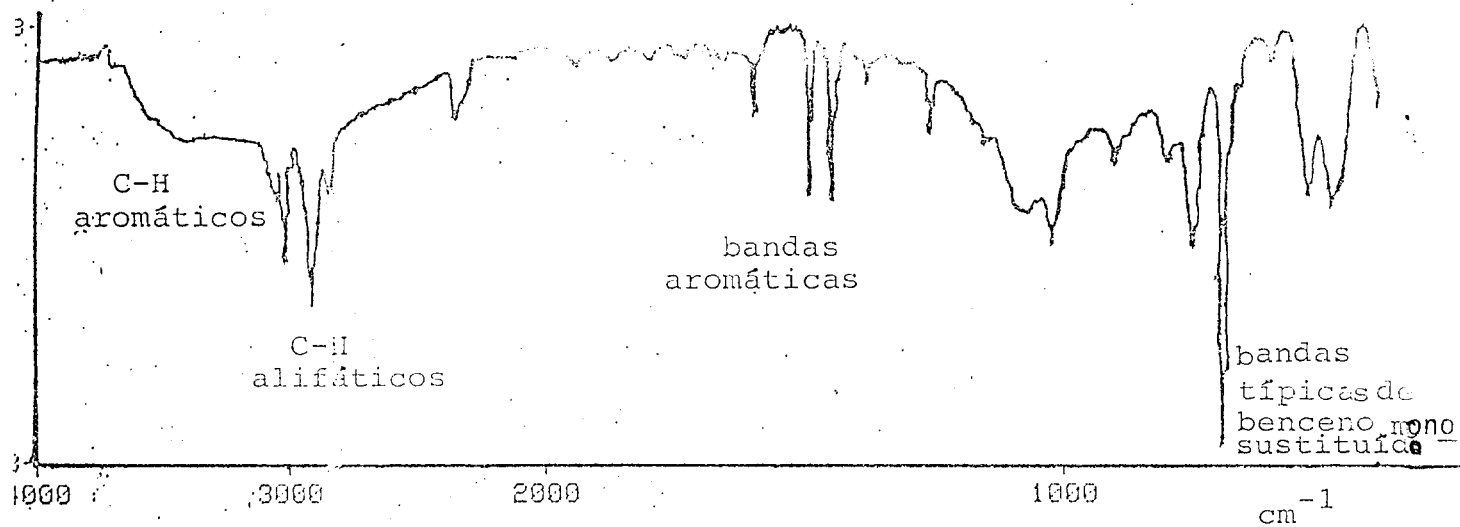
3.1.5 Identificación de grupos funcionales de la molécula de copolímero: Espectroscopía IR.

Para la identificación de los grupos funcionales de cada una de las unidades repetitivas del copolímero fue necesario hacer uso de la técnica de espectrofotometría infrarroja. El espectro de IR obtenido para el copolímero en el intervalo de 200 a 4000 cm⁻¹ y los grupos funcionales que forman la molécula del copolímero se presentan en la figura 3.7 y los reportados en la bibliografía. También se obtuvo un espectro IR para el homopolímero de PS, la figura 3.8 representa su espectro en el intervalo de frecuencias entre 500 y 4000 cm⁻¹. Los picos característicos del PS se identifican inmediatamente después de la figura.



γ (cm ⁻¹) experimental	γ (cm ⁻¹) reportada	Asignación
3060-3025	3070-3025	alargamiento C-H aromático
2923-2851	2910-2860	alargamiento C-H alifático
1412	1429-1389	Si-CH ₃ (Si trisustituído)
1412	~1460	CH ₂ , CH ₃
1261	1280-1230	Si-CH ₃
1097-865	1200-800	C-C
1023-698	900-735	bandas típicas del benceno monosustituído.
1023	1100-950	Si-O

FIGURA 3.7
Espectro de IR del copolímero de bloques de PDMS/PS/PDMS



γ (cm^{-1}) experimental	γ (cm^{-1}) reportada	Asignación
3082-3025	3070-3025	alargamiento C-H aromático
2923-2849	2910-2860	alargamiento alifático
1601-1384	1600-1300	bandas aromáticas
757-611	900-735	bandas típicas del benceno monosustituído.

FIGURA 3.8
Espectro de IR del homopolímero PS.

El grupo CH unido al fenilo del PS se manifiesta en una frecuencia de $3,082\text{ cm}^{-1}$ debido a vibraciones de tensión, los grupos fenilo originan señales también en $1,452$, 757 y 698 cm^{-1} . Las entidades CH_2 producen picos en $2,849$ y $2,923\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a vibraciones de tensión C-H. Los hidrógenos aromáticos del fenilo se identifican en $1,154$, $1,069$ y $1,028\text{ cm}^{-1}$ y son alargamientos en el plano del grupo aromático; los valores 906 , 757 y 698 cm^{-1} son deformaciones fuera del plano.

Respecto al copolímero, la gran mayoría de las señales anteriores aparecen como es de esperarse en su espectro IR; obviamente también se encuentran evidencias de grupos característicos del PDMS. La presencia del átomo de Si da origen a diversas bandas. Los grupos Si-O-Si proporcionan señales vibracionales de alargamiento en $1,097$ y $1,023\text{ cm}^{-1}$ (en la literatura se reporta un intervalo entre 1000 y 1110 cm^{-1}). La banda de deformación Si- CH_3 absorbe en 1261 cm^{-1} (tablas reportan valores entre 1280 y 1230 cm^{-1}). Las bandas propias de grupos alifáticos CH_3 para flexión simétrica y flexión asimétrica se encuentran reportadas en 1375 y 1450 cm^{-1} respectivamente; en el espectro se observan valores experimentales entre 1452 y 1412 cm^{-1} que pudieran asignarse a este movimiento, la sustitución en el benceno se presenta en la banda de 900 a 735 cm^{-1} .

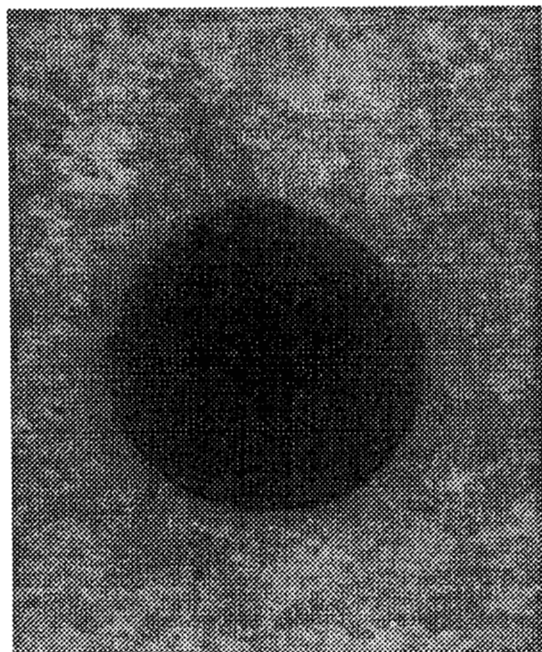
3.2 DISPERSIONES COLOIDALES DE POLIACRILONITRILO

3.2.1 Resultados y discusión acerca de su síntesis y caracterización. Microscopía electrónica de transmisión y dispersión de luz.

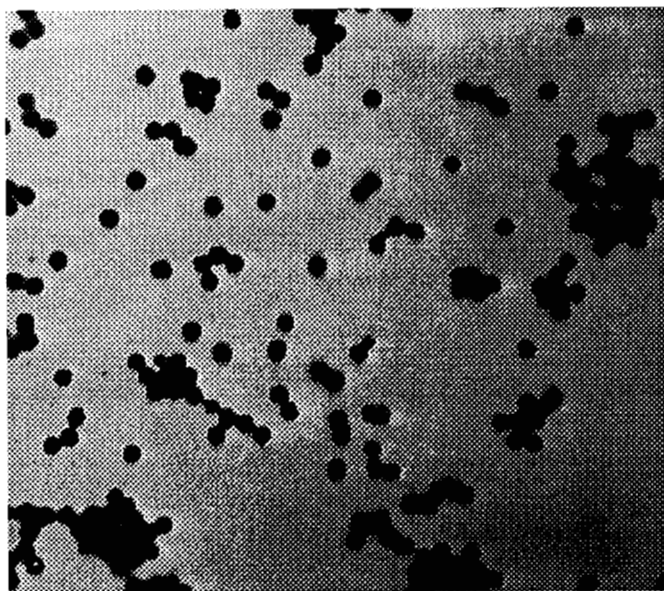
Las figuras 3.9, 3.10 y 3.11 muestran la forma de las partículas de algunos látexes estables seleccionados para conocer su forma por medio de las imágenes digitalizadas que proceden de las fotografías de microscopía electrónica de transmisión que corresponden a los látexes PAN 1.1, PAN 1.2.2 y PAN 1.4.4. No se tomaron fotografías de los látexes inestables (1.1.2 y 1.3.4) debido a que sólo se tenía interés en los látexes estables. En las figuras 3.12 y 3.13 se muestran los histogramas obtenidos por dispersión de luz, en las cuales se graficó diámetro de partícula contra intensidad de luz. En estos histogramas se aprecia la distribución del tamaño de las partículas de cada uno de los látexes preparados.

El látex 1.1 es monodisperso puesto que la forma y la distribución del tamaño de su partícula es muy estrecha ver figura 3.12(a). Una evidencia visual general del látex se presenta en la figura 3.9, en las cuales se aprecia la individualidad de las partículas, lo cual es reflejo de su estabilidad. La figura 3.9(a) muestra una partícula aislada del látex de gran esfericidad, mientras que la figura 3.9(b) nos da una idea general de la forma de las partículas.

Por estudios de dispersión de luz del látex 1.1 también se tiene información sobre la monodispersidad de las partículas, teniendo un diámetro medio de 142 nm , una varianza de 0.006 , un sesgo de -0.044 y un error cuadrático medio de 1.87×10^{-4} .

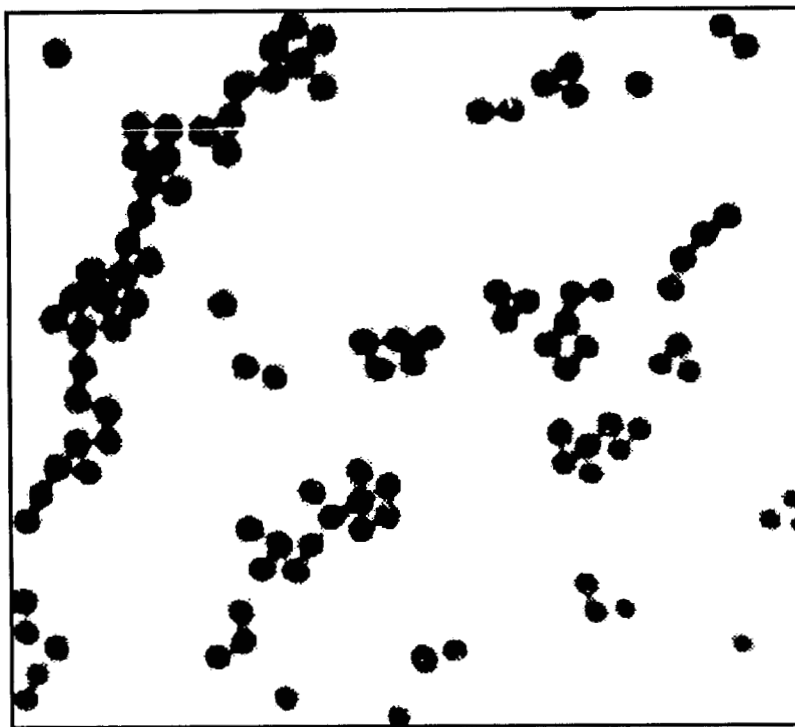


(a)

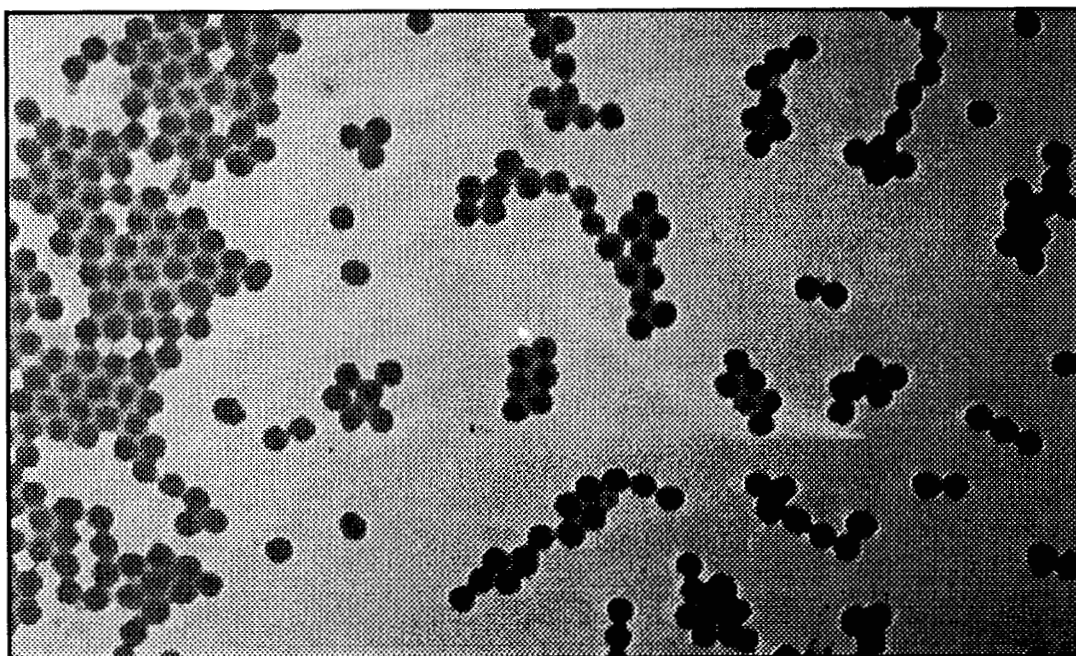


(b)

FIGURA 3.9
Partículas de PAN 1.1 $\phi=100\text{nm}$ por TEM
(a) vista de una partícula aislada de 500,000x y
(b) vista general de 20,000x

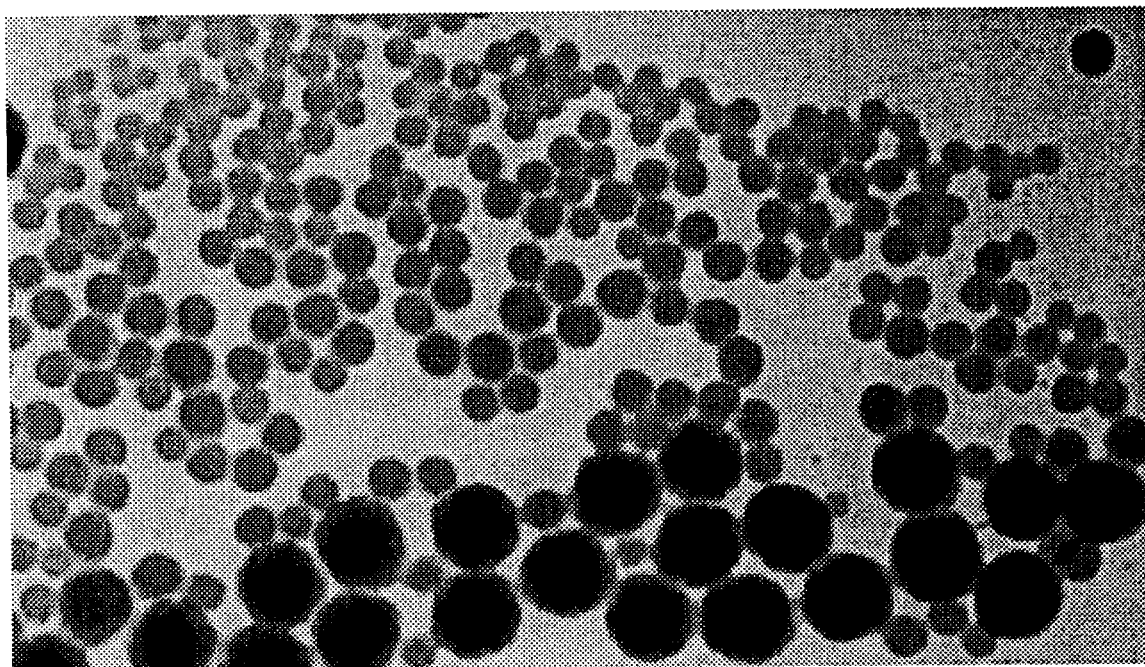


(a)

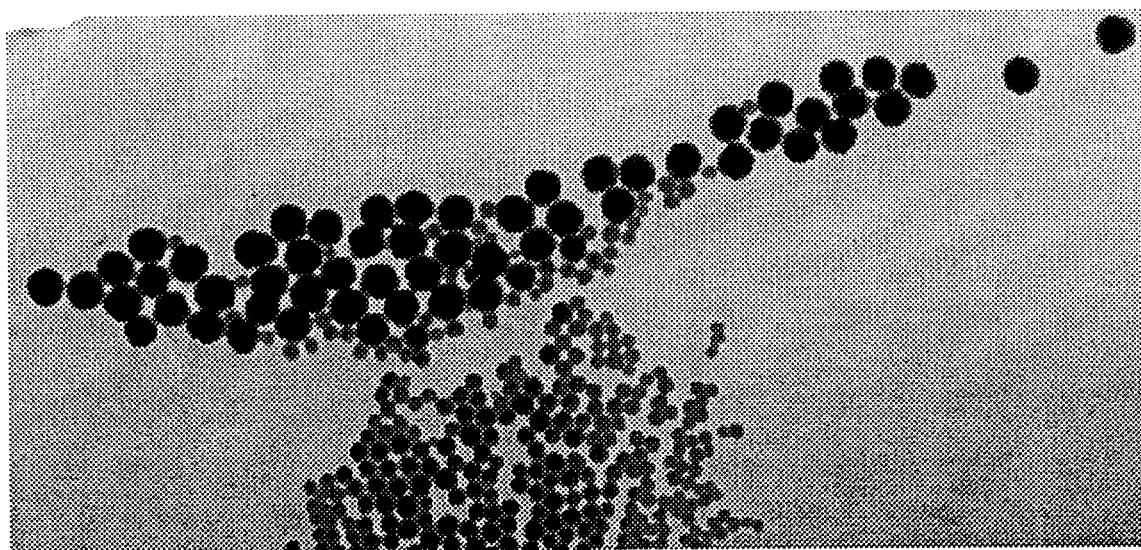


(b)

FIGURA 3.10
 Partículas de PAN 1.2.2 $\phi=100\text{nm}$,
 vista general de las partículas de 20,000x
 (a) imagen binaria e (b) imagen a medias tintas.

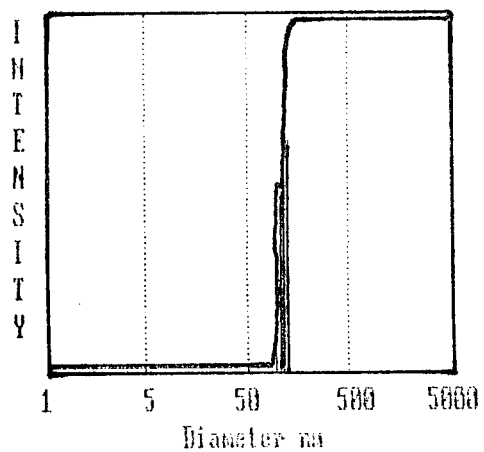


(a)

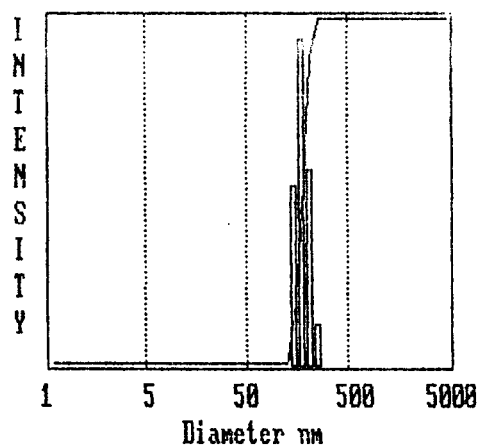


(b)

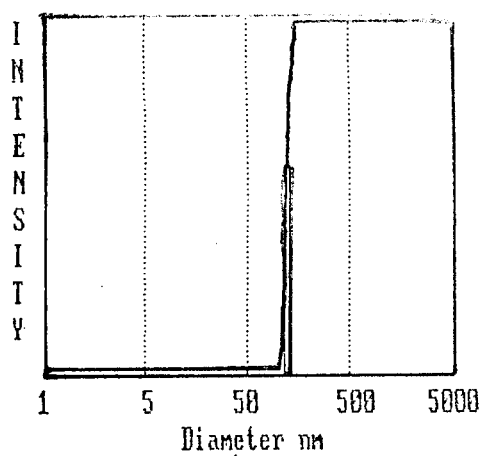
FIGURA 3.11
Partículas de PAN 1.4.4, con tres diferentes tamaños de partículas, obtenidas por TEM.



(a) PAN 1.1 (Látex estable)



(b) PAN 1.1.2 (Látex inestable)



(c) PAN 1.2.2 (Látex muy estable)

FIGURA 3.12

Histogramas obtenidos por dispersión de luz, graficando diámetro de partícula vs. intensidad de luz, de los diferentes látexes de poliacrilonitrilo.

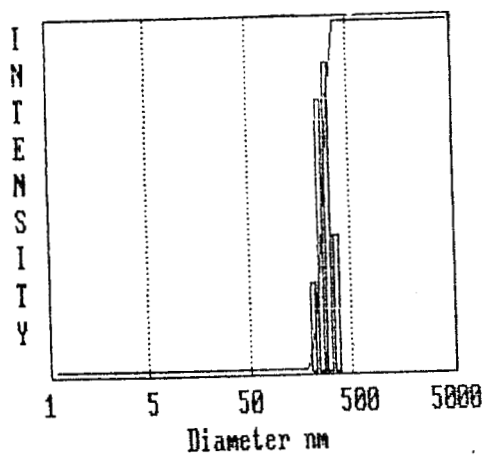
Se intentó crecer las partículas del látex 1.1 por medio de dos cargas adicionales de reactivos, obteniéndose el látex 1.1.2, sin embargo esta dispersión no fue estable; la coagulación de las partículas se llevó al cabo en un período de una semana aproximadamente. Inicialmente por lo tanto fue posible realizar estudios de dispersión de luz, ver figura 3.12(b). En este caso la distribución de partícula es amplia; evidenciando que ya existía agregación de las partículas. El diámetro medio de los cúmulos en el momento del experimento fue de 226 nm con una varianza y un sesgo relativamente amplios de 0.017 y 0.533 respectivamente.

Para el látex 1.2.2 se observa la forma y monodispersidad de sus partículas en la figura 3.10. Y por dispersión de luz se muestra en la figura 3.12(c) la distribución de tamaño de las partículas que lo constituyen. Cabe mencionar que éste látex posee una *estabilidad extraordinaria*, pues aún después de varios meses de preparado no es evidente la formación de un precipitado. Debido a esto se seleccionó como látex modelo para los estudios de dispersión de luz en la región de cuasitransparencia, pues su estabilidad y grado de monodispersidad fueron realmente los mejores con respecto a todos los demás.

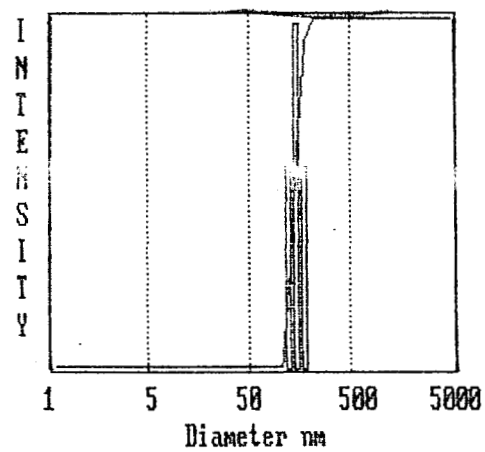
Los experimentos de dispersión de luz sobre el látex 1.2.2 dan como resultado la distribución de tamaño de partículas observada en la figura 3.12(c). El diámetro medio de las partículas es de 151 nm con un sesgo de 0.074 y una varianza muy pequeña de 0.002. Se confirma una vez más que este látex posee la mayor estabilidad y monodispersidad de todos.

El látex 1.3.4 fue preparado a partir de una siembra inicial y cuatro cargas adicionales de reactivos, éstas se debieron a que se deseaba tener un tamaño de partícula más grande que en los látexes anteriores. Se obtuvo, sin embargo, un látex inestable y esto se debió posiblemente a que en la siembra inicial se adicionaron 10 ml de AN a diferencia de los látexes anteriores, en los cuales se utilizaban 6 ml. y esto ocasiono que el estabilizador utilizado no fuera el suficiente para recubrir las partículas a así evitar la coagulación. Además pudo influir también la manera de adicionar los reactivos en las cargas adicionales ya que éstas deben ser dosificadas muy cuidadosamente puesto que cualquier dosificación brusca provoca inestabilidad; la coagulación de las partículas era evidente al cabo en un período de 4 días. Cuando el látex parecía estable fue posible realizar estudios de dispersión de luz, ver figura 3.13(a). En este caso la distribución de las partículas es amplia; lo cual evidencia que ya existía agregación de las partículas. El diámetro medio de los cúmulos en el momento de la medición fue de 338 nm con una varianza y un sesgo de 0.023 y 0.108 respectivamente. A este látex no se le realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión por ser inestable.

El látex 1.4.4 ha sido uno de los látexes más estables que se obtuvieron. A éste también se le adicionaron cuatro cargas de reactivos. Por microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron las figuras digitalizadas que se representan en la figura 3.11. En éstas se observa una polidispersidad de tamaño ya que se tienen tres familias principales de partículas caracterizadas cada una por un tamaño propio. Estó ocurrió seguramente durante la adición de las cargas adicionales. Es importante mencionar que éste látex ha sido de *gran*



(a) PAN 1.3.4 (inestable)



(b) PAN 1.4.4. (muy estable)

FIGURA 3.13

Histogramas obtenidos por dispersión de luz, graficando diámetro de partícula vs. intensidad de luz, de diferentes látexes de poliacrilonitrilo.

estabilidad ya que después de varios meses permanecen las partículas dispersas. El efecto de las cuatro cargas adicionales de reactivos se observa en el tamaño de partícula pues éste es mayor que los tamaños correspondientes a los látexes 1.1 y 1.2.2. Por dispersión de luz se demuestra que existe polidispersidad, ver figura 3.13(b). El diámetro medio de las partículas es de 178 nm con una varianza de 0.019 y un sesgo relativamente alto de 0.232, evidenciando estos dos últimos valores la polidispersidad de la muestra.

Comparando el tamaño de partícula medio obtenido por dispersión de luz para los látexes 1.3.4 y 1.4.4 se observa que los valores son significativamente diferentes, lo que refleja la inestabilidad del 1.3.4 ya que la siembra original de 10 ml de AN debió de producir un mayor número de partículas que en el caso de 1.4.4, en el que únicamente se adicionaron 6 ml. Esto equivaldría a esperar un tamaño de partícula menor para el látex 1.3.4. comparado con el 1.4.4 evento que no ocurre.

Las partículas de PAN poseen copolímero de bloques en su superficie y en el interior de éstas. Esto se debe a que las partículas crecen a partir de la agregación de otras más pequeñas y va quedando dentro de ellas copolímero "enterrado", que estaba anclado fuertemente sobre las partículas más pequeñas. Para cálculos de dispersión de luz en condiciones de transparencia es necesario conocer la proporción de copolímero dentro y fuera de las partículas pues esto influye sobre el índice de refracción efectivo del sólido. Una idea de como se podría evaluar la cantidad de estabilizador tanto en la superficie de las partículas como en el interior de éstas se puede expresar de la siguiente manera. En una dispersión de PAN en un medio dispersante adecuado se puede obtener por resonancia de Si^{29} , la cantidad de estabilizador en la superficie de las partículas. Para determinar la cantidad de copolímero "enterrado" dentro de las partículas, se pueden ir agregando algunas gotas de dimetilformamida que es un disolvente de PAN de modo que el PAN de las partículas se vaya plastificando. En el momento en que las cadenas internas de PDMS logren la suficiente movilidad se podrá ver su efecto sobre el espectro de RMN pudiéndose determinar la cantidad total de PDMS dentro y sobre las partículas.

Para conocer lo antes mencionado al coloide de PAN 1.2.2 lavado por sedimentación y secado, se redispersó en CDCl_3 (cloroformo deuterado). Y se obtuvo un espectro por resonancia protónica. No fué posible evaluar la proporción de PDMS sobre las partículas de PAN, sin embargo se observa la presencia de los hidrogenos alifáticos correspondientes al PDMS, PS y PAN y de los aromáticos del PS.

Un análisis estadístico de las fotografías digitalizadas de los látexes 1.1 y 1.2.2 mediante un programa gráfico de cálculo que aproxima el tamaño de cada partícula individual de látex, ajustando un círculo de radio mayor y otro de radio menor a cada glóbulo, permitió obtener los histogramas que se presentan en las figuras 3.14 y 3.15; en la figura 3.14 se presentan los histogramas correspondientes al látex PAN 1.1 y en la figura 3.15 al látex PAN 1.2.2. Obviamente cuando las partículas son monodispersas los radios menor y mayor prácticamente coinciden.

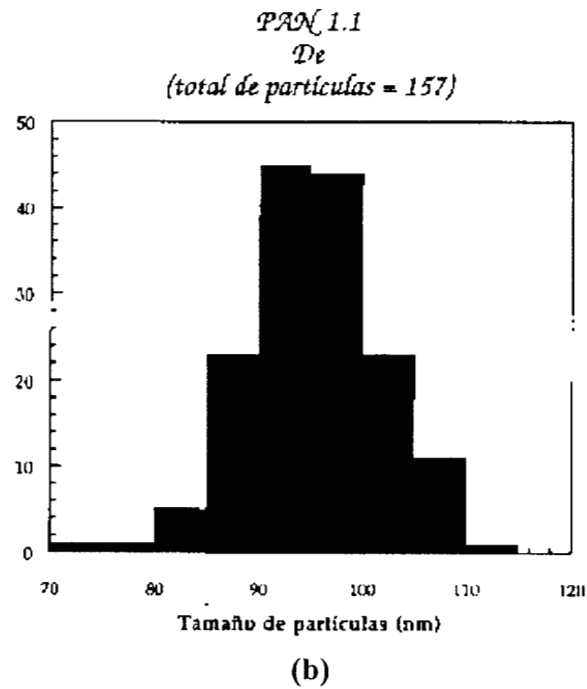
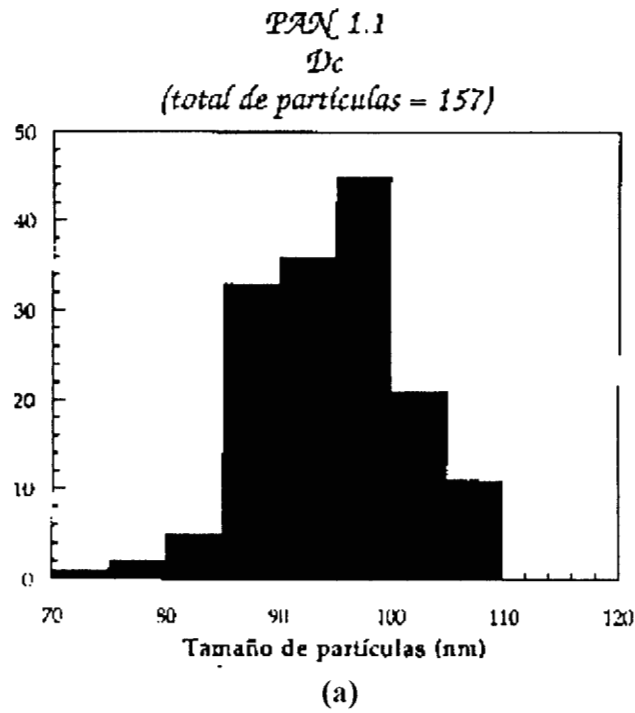
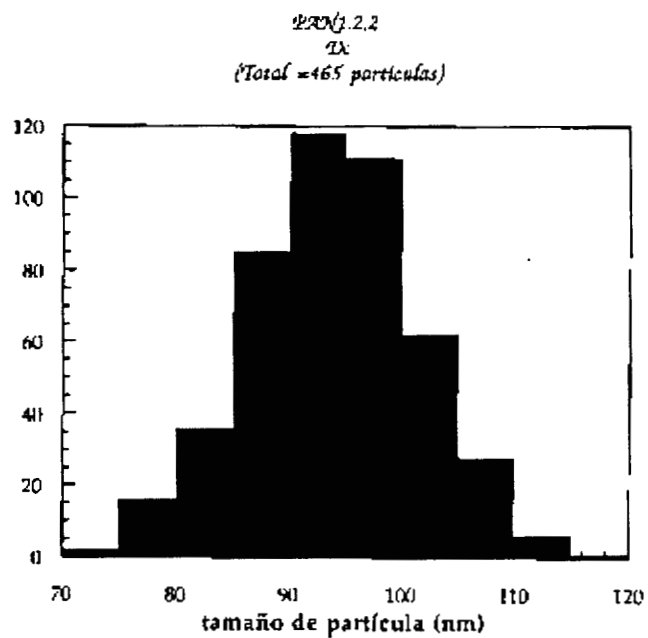
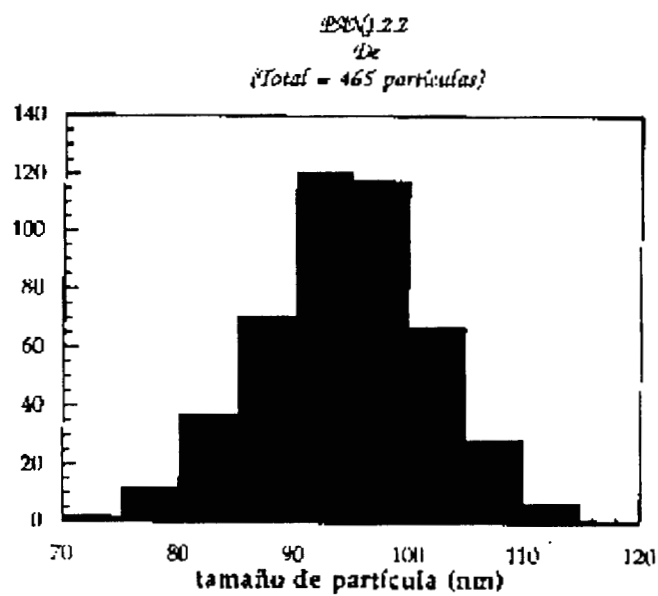


FIGURA 3.14

**Histogramas obtenidos a partir de las imágenes de TEM, para el látex de PAN 1.1
(a) diámetro calculado y (b) diámetro estimado.**



(a)



(b)

FIGURA 3.15

Histogramas obtenidos a partir de las imágenes de TEM, para el látex de PAN 1.2.2 (a) diámetro calculado y (b) diámetro estimado.

En este caso D_c define el diámetro medio de las partículas calculado a partir de la relación:

$$D_c = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Donde A es el área media por partícula, calculada sumando las áreas de cada círculo y dividiendo entre el número de éstos.

Similarmente D_e es el diámetro medio calculado mediante la relación:

$$D_e = \frac{\Sigma(\text{Radio mayor} + \text{Radio menor})}{2 * \text{Numero de partículas}}$$

Donde la suma se extiende a todo el número de partículas.

Los valores medios de diámetros D_c y D_e , la desviación estándar σ , el sesgo y la cuadratura obtenidos por microscopía electrónica se presentan en la tabla 3.4a. En la tabla 3.4b se presentan los parámetros estadísticos más importantes de la caracterización de los látexes de PAN por dispersión de luz.

TABLA 3.4a
RESULTADOS DE LOS DATOS ESTADISTICOS OBTENIDOS POR MICROSCOPIA
ELECTRONICA DE TRANSMISION

Látex	Diámetro (nm)	Media (nm)	Desviación Estandar (nm)	Sesgo	Cuadratura
PAN 1.1	D_c	94.213	7.474	-0.0697	-0.19
	D_e	94.439	7.4464	-0.0695	-0.19
PAN 1.2.2	D_c	95.92	7.977	1.2466	5.1948
	D_e	96.09	8.3206	1.6415	6.9436

TABLA 3.4b
RESULTADOS DE LOS DATOS ESTADISTICOS OBTENIDOS POR DISPERSION DE
LUZ.

Látex	Diámetro Medio (nm)	Varianza
PAN 1.1	142	0.006
PAN 1.1.2	226	0.017
PAN 1.2.2	151	0.002
PAN 1.3.4	338	0.023
PAN 1.4.4	178	0.019

Evidentemente existe un desacuerdo entre los valores de tamaño de partícula obtenidos por dispersión de luz y microscopía electrónica, de alrededor de 50%. Sin embargo los resultados de las tablas no son comparables, puesto que en la microscopía electrónica no se contó con estándares de calibración que permitieran obtener valores confiables. A pesar de no poder asignar valores precisos de tamaños a las partículas por microscopía, los histogramas correspondientes son útiles para observar la dispersión relativa de las distribuciones de tamaño, su asimetría y su cuadratura.

3.3 EXPERIMENTOS DE DISPERSION DE LUZ¹ EN DISPERSIONES DE PAN.

3.3.1 Ideas principales

El látex 1.2.2. fue seleccionado debido a su gran estabilidad para ser analizado vía experimentos de dispersión de luz, en la región de transparencia óptica en el equipo BI-200SM descrito en el capítulo 2. Como se vió en la sección anterior, mediante esta técnica fue posible obtener resultados acerca de la distribución de tamaño de partícula (valor medio del diámetro de la partícula y dispersión de la distribución). La aplicación principal de este látex fue para estudios de dispersión de luz en la región de cuasitransparencia óptica, i.e. cuando los índices de refracción del medio de dispersión y de la partícula core shell de PAN recubierta con estabilizador, prácticamente coinciden. Fue así como pudo demostrarse experimentalmente la existencia de un mínimo en el patrón de dispersión de luz, que había sido predicho anteriormente⁴⁶

Para estos estudios de cuasitransparencia, el látex original de PAN en n-heptano se redispersó en clorobenceno como se mencionó en el capítulo 2. A pesar de que este líquido

¹Estos experimentos fueron realizados por el Dr. R. Alexander y A. de la Rosa del Area de Polímeros del Departamento de Física de la UMA-I.

orgánico es un buen disolvente del PS no se observó ningún menoscabo en la estabilidad del látex, no hubo desorción del PS. Después se comprobó por los experimentos de dispersión de luz al no observarse cambios en el tamaño medio de partícula con el tiempo. Además la densidad del clorobenceno es tal que su diferencia respecto a la densidad del polímero es del orden de 0.04 g/cm^3 a 14°C , lo que impidió la interferencia de polvo, debido a que éste fue sedimentado previamente por ultracentrifugación. Para contar con resultados de dispersión de luz independientes de efectos de dispersión inherentes al medio en el que se encuentran las partículas coloidales, se trazó una línea base para clorobenceno a las mismas condiciones de luz incidente y temperatura; esta línea base fue restada de los datos obtenidos para el coloide de PAN.

En la figura 3.16⁴⁵ se muestran los resultados de los experimentos de dispersión de luz realizados a 14°C sobre el látex 1.2.2, en un diagrama θ vs. I_θ (intensidad de luz dispersada al ángulo θ). Fue a esta temperatura donde se encontró primero un mínimo en la intensidad de luz dispersada a 90° , cuando se realizó el barrido de temperatura versus I_{90° . Posteriormente se realizó, a esta misma temperatura, un barrido de intensidad de luz vs. ángulo de dispersión, identificándose un mínimo absoluto aunque amplio alrededor de 120° como se observa en la figura 3.17⁴⁵.

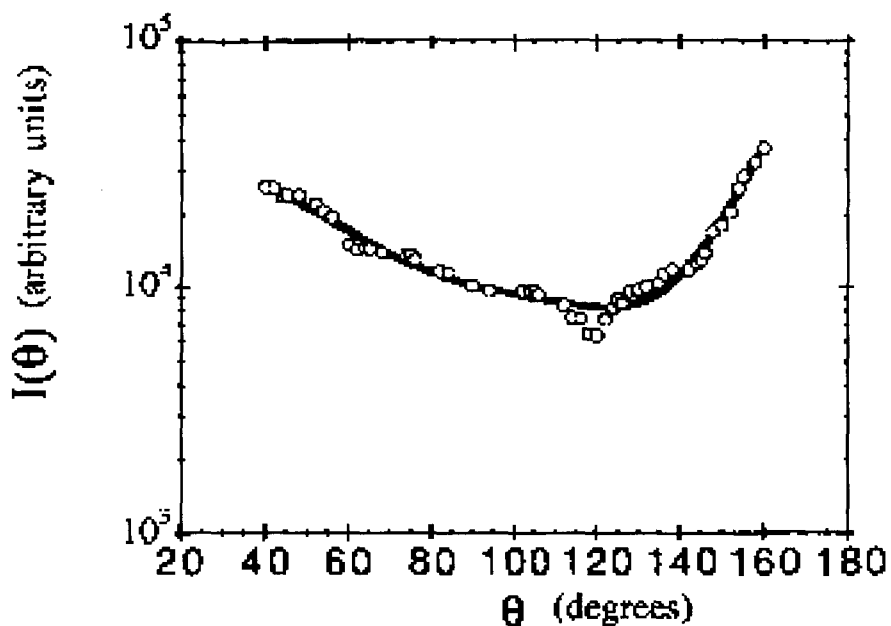


FIGURA 3.16

Intensidad de luz dispersada del coloide de PAN estabilizado con un copolímero de bloques de PDMS/PS/PDMS en clorobenceno a 14°C .

El radio hidrodinámico de Stokes de las partículas del latex 1.2.2 medido por dispersión de luz fue de 75 nm en n-heptano y de 80 nm en clorobenceno. Esta diferencia se puede

deber al hecho de que el heptano es buen disolvente del PDMS solamente, mientras que el clorobenceno moja e hincha no solo al PDMS sino también al segmento PS del estabilizador. La distribución de tamaño de partícula fue obtenida estadísticamente por técnicas de mínimos cuadrados. La distribución angosta que se obtuvo indicó que se tenía una muestra altamente monodispersa. Esto concidió con la evidencia visual aportada por las microfotografías de microscopía electrónica de transmisión que se obtuvieron. La figura 3.17 muestra teóricamente este mínimo.

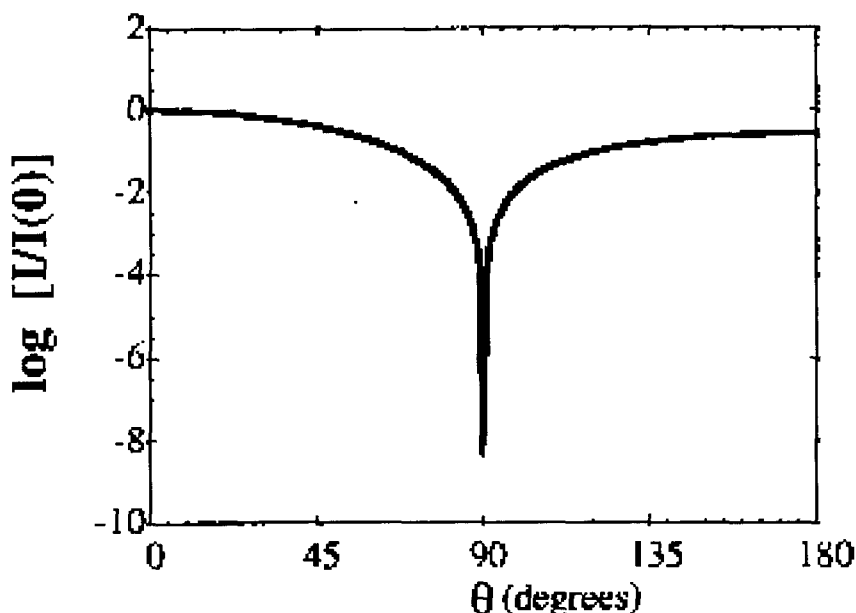


FIGURA 3.17

Patrón de intensidad de luz de una partícula core-shell con $R_1 = 75.75$ nm, $R_2 = 80$ nm, $n_1 = 1.526$ y $n_2 = 1.5878$ de acuerdo a la teoría de Rayleigh-Gans.

3.3.2 Resultados de la dispersión de luz en la región de transparencia.

La visualización más simple del coloide utilizado consiste en una parte central (core) de PAN rodeado de una capa sinuosa de estabilizador (shell). El PAN de la parte central de la partícula de látex 1.2.2 tiene un radio de aproximadamente 75.75 nm como se calculará posteriormente. En este intervalo de tamaños, índices de refracción y espesores de capa adsorbida, la teoría de Rayleigh-Gans da resultados bastante cercanos a las predicciones exactas de la teoría de Mie. Por lo tanto por simplicidad, se supuso que la teoría de Rayleigh-Gans era adecuada para interpretar los resultados.

La composición media del estabilizador determinada por RMN protónica, dió como resultado 40.43 % en masa de PS y 59.57 % de PDMS. Este resultado fue confirmado aproximadamente por análisis elemental dando una diferencia de 3.4 % menos de PS que el

resultado de RMN. Puesto que el bloque de PS posee las masas moleculares siguientes: $M_w = 71,000$ Da, $M_n = 28,000$ Da, entonces el segmento del PDMS tiene un $M_n = 41,238$ Da en promedio.

Considerando las cantidades de reactivos utilizados en la síntesis del látex 1.2.2, la composición global de las partículas (suponiendo un 100 % de conversión del monómero y un recubrimiento de las partículas con todo el estabilizador utilizado) correspondería a 86.73 % en masa de PAN y 13.27 % de PDMS. Para verificar aproximadamente esta composición se midió *indirectamente* el índice de refracción de la partícula por ajuste de su IR con el IR del clorobenceno usado como medio de dispersión. El índice de refracción fue medido con un refractómetro Abbe. A 14°C y $\lambda = 488$ nm, el IR medido del clorobenceno puro fue 1.5335 y el del coloide de 1.5325; este valor por lo tanto debe ser muy cercano al IR efectivo de las partículas. El valor preciso del IR de la partícula core-shell se dará en los párrafos subsiguientes y se verá que es prácticamente igual al valor anterior. Se verificó también que la variación del IR con la temperatura para clorobenceno correspondiera a la reportada⁴⁴: $dn / dT = -5.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Sabiendo que los IR de PAN, PS y PDMS a 14°C y 488 nm son respectivamente: 1.524-1.526 (n_1), 1.6058 y 1.405-1.411, se pudo utilizar la composición ponderal procedente de RMN para obtener un IR de refracción efectivo (n_{ef}) entre 1.5326-1.5343 para las partículas, el cual fue muy próximo al determinado experimentalmente de 1.5325. Los cálculos se realizaron en varias etapas de la siguiente manera:

$$n_{ef} = 0.8673 n_1 + 0.1327 n_2$$

El radio del core de PAN se calculó de la forma siguiente. Sabiendo el radio total de la partícula core shell R_2 por dispersión de luz, se puede calcular el radio del core de PAN mediante la expresión:

$$0.8673 = \frac{\rho_{PAN} R_1^3}{\rho_{PAN} R_1^3 + \rho_{EST} (R_2^3 - R_1^3)}$$

Donde ρ_{PAN} es la densidad del poliacrilonitrilo (1.17 g/cm^3) y ρ_{EST} la densidad del estabilizador. La densidad del estabilizador puede calcularse aproximadamente mediante la fórmula siguiente:

$$\frac{1}{\rho_{EST}} = \frac{0.4043}{\rho_{PS}} + \frac{0.5957}{\rho_{PDMS}}$$

lo cual proporciona un valor $\rho_{EST} = 1.00715 \text{ g/cm}^3$, para el PDMS. Con estos datos el valor de $R_1 = 75.75$ nm, suponiendo un valor de 80 nm para R_2 .

Finalmente el IR (n_2) de la capa que minimiza la intensidad dispersada a $\theta = 90^\circ$ de una partícula de radio total $R = 80$ nm, con una parte central de PAN ($n_1 = 1.526$) de radio $R_1 = 75.75$ nm es $n_2 = 1.5878$, calculado de la siguiente manera:

$$m_2 = \frac{R_2^3 G_2 - m_1 G_1 R_1^3}{R_2^3 G_2 - G_1 R_1^3}; \quad n_2 = m_2 n_1$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right); \quad G_1(q) = \frac{3}{(qR_1)^3} (\sin qR_1 - qR_1 \cos qR_1)$$

Estos cálculos realizados con $\lambda = 488$ nm, $\theta = 90^\circ$ y $n_1 = 1.5325$.

El patrón de dispersión para una partícula tipo core-shell de estas características se muestra en la fig. 3.17. Se observa que el mínimo previsto por Rayleigh-Gans se encuentra a 90° en vez de los 120° experimentalmente observados.

Una explicación posible acerca de esta discrepancia es la siguiente. Aunque las partículas son monodispersas en tamaño, cabe la posibilidad de que la composición química interna de las mismas no sea uniforme. Entre otras causas esto es debido, por ejemplo, a la posibilidad de que exista estabilizador atrapado dentro del core de las partículas. Esto ocasionaría una gama de índices de refracción efectivos, lo que daría origen a que el mínimo de dispersión se desplazara hacia valores diferentes a 90° y que además este mínimo se hiciera más amplio (menos agudo) alrededor de un intervalo angular debido a la varianza de la distribución de composiciones. Para discernir si esta posibilidad es válida se diseñó una comprobación alternativa, se supuso una cierta distribución de espesores de la capa de estabilizador (distribución de $R_2 - R_1$) manteniendo el tamaño de partícula constante. Para una distribución Gaussiana preestablecida de valores del espesor de la capa adsorbida, se fijó el valor del IR shell como el del PAN y se buscó el valor de m_2 que minimizara la intensidad dispersada a 90° . En la referencia 46 se muestran tres distribuciones Gaussianas escogidas para simular las variaciones del espesor de la capa adsorbida. Los patrones de dispersión generados a partir de esta distribución de espesores y del valor m_2 correspondiente a cada valor del espesor de la capa. Se ve que efectivamente el mínimo se ensancha y se desplaza hacia mayores ángulos. Sin embargo, este desplazamiento *no es tan grande* como el observado experimentalmente. Hay que considerar también, que la diferencia de 120° vs 90° posiblemente debería ser menor de no ser por el ruido experimental y la gran amplitud del mínimo. Esto sugiere que es necesario utilizar otros métodos independientes para obtener la distribución de composición de las partículas, como por ejemplo a través de una ultracentrífuga analítica, para perfeccionar los datos necesarios para los cálculos. También puede ser posible que la polidispersidad del estabilizador influya decisivamente; un estabilizador con distribución de masas moleculares más estrecha podría ser más adecuado en este respecto.

Como resumen de esta discusión se puede decir que en un sistema coloidal real tal como un látex polimérico, es razonable suponer que se puede controlar aproximadamente el radio de la parte central (core). Sin embargo, el espesor de la capa adsorbida es un parámetro que no se controla fácilmente. Variaciones de esta clase tienen un efecto más marcado sobre el patrón de dispersión que el tamaño de la partícula y no permitirán observar el mínimo agudo esperado por la teoría. Si se tiene un sistema de partículas con núcleos (core) de igual tamaño y con una distribución de espesores de la capa adsorbida (y concomitantemente una distribución de tamaños de partículas), donde el medio tiene un IR muy cercano al n_{eff} de las partículas, se observaría una anisotropía en la distribución de la luz dispersada, no con un mínimo agudo pero si lo suficientemente pronunciado para ser observable. Estudios más amplios sobre látexes de PAN detalladamente caracterizados podrían conducir a mínimos más pronunciados en el patrón de dispersión de luz.

CONCLUSIONES

- 1) Se pudo comprobar experimentalmente una vez más que los copolímeros de bloques de PDMS/PS/PDMS son buenos para sintetizar látexes poliméricos coloidales monodispersos en medio orgánico.
- 2) A pesar de la polidispersidad del estabilizador, se pudieron obtener látexes bastante estables y monodispersos.
- 3) Se observó experimentalmente *por primera vez* un mínimo en el patrón de dispersión de luz de látexes de PAN en clorobenceno. Este mínimo había sido predicho anteriormente por la teoría.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Overbeek J. Th. G., en "Colloids, A Fascinating Subject: Introductory Lecture", Coloidal Dispersions, Bristol 1982, 1-21.
- 2 Goodwin J. G., en "Some Uses of Rheology in Colloid Science", Colloidal Dispersions, Bristol 1982, 165-195.
- 3 Kruyt H. R., en Colloid Science vol. 1, "Irreversible systems" ed. Kruyt H. R., New York 1952, 2.
- 4 Duncan J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth, Liverpool 1970, 3.
- 5 Thompson M. W., in "Types of Polymerization", Polymer Colloids, eds. Buscall R., Corner T. and Stageman J. F., London 1985, 2.
- 6 Ottewill, Colloid Science vol. 1 Specialist Periodical Report, ed. Everett D. H., The Chemical Soc., Londres 1973, 173-219.
- 7 Napper D. H., en "Polymeric Stabilization", Colloidal Dispersions, ed. Goodwin J. W., Bristol 1982, 99-128.
- 8 Ref. 1 9
- 9 Buscall and R. H. Ottewill en "The Stability of Polymer Latices", Polymer Colloids eds. Buscall R., Corner T. and Stageman J. F., England 1985, 150.
- 10 Ref. 9 177-179.
- 11 Billmeyer Jr. F. W. Ciencia de los Polímeros, Reverté, Barcelona 1978, p. 357.
- 12 Davies W. G. and Jones D. P., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop, 1971, **10**, No. 2, 168.
- 13 Zilliox Z. G., Roovers J. E. L. and Bywater S., Macromolecules, 1975, **8**, 573
- 14 Barrett K.E. J. and Thomas H. R., en "Dispersion Polymerization in Organic Media", Barrett K. E. J. ed., Jhon Wiley & Sons, London 1975, Ch.4, 79.
- 15 Dawkins J. V. and Taylor G., Colloid & Polymer Sci., 1980, 258-279.

- 16** Ref. 7, p.107.
- 17** Walbridge D. J., en "Dispersion Polymerization in Organic Media", Barrett K. E. ed. John Wiley & London 1975, Ch 4, 45.
- 17a** Ref. 17, p.48.
- 17b** Ref. 17, p. 75.
- 18** Napper D. H. , Trans. Faraday Soc., 1968, **64**, 1701.
- 19** Everett D. H. and Stageman J. F., Colloid & Polymer Sci., 1977, **255**, 293
- 20** Everett D. H. and Stageman J. F., Faraday Disc. Chem. Soc., 1978, **65**, 230.
- 21** Dawkins J. V. and Taylor G., European Polymer J., 1979, **15**, 453.
- 22** Dawkins J. V. and Taylor G., Polymer 1979, **20**, 599.
- 23** Dawkins J. V. and Taylor G., Colloid & Polymer Sci., 1980, **258**, 79.
- 24** Lodge E. A., M. Sc. Thesis Bristol 1978.
- 25** Garner P. G., B. Sc. Thesis Bristol 1979.
- 26** Burkitt S. J., B. Sc. Thesis 1980.
- 27** Ref. 14, p. 116.
- 27a** Ref. 14, p. 134.
- 27b** Ref. 14, p. 139.
- 28** Cardoso J., Huanosta A. and Manero O., "Ionic Conductivity Studies on Salt. Polyzwitterion Systems", Macromolecules, 1991, **24**, 2890-2895.
- 29** Heler W. "Ordered and disordered aggregation of colloidal particles and macromolecules", Polymer Colloids, ed. Robert M. Fitch, Plenum Press, Nueva York 1978, 153.
- 30** Ref. 29, p. 193.
- 31** Luck W., Klier M. and Wesslav H., Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 1963, **67**, 75.

- 32** Vanderhoff J. W. van der Hul H. J., Tausk R. J. M. and Overbeek Th. G., in "Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies", Goldfinger G. ed. Dekker, New York 1970, 27-44.
- 33** van der Hul H. J. and Vanderhoff J. W. in "polymer Colloids", Fitch R. M. ed. Plenum Press, New York 1971, 1-27.
- 34** Hiltner P. A. and Krieger I. M., J. Phys. Chem., 1969, **73**, 2386.
- 35** Hiltner P. A., Papir Y. S. and Krieger I. M. Phys. Chem. 1971, **75**, 1881.
- 36** Krieger I. M and Hiltner P. A., in "Polymer Colloids", Fitch, R.M. ed. Plenum Press, New York 1971, 63.
- 37** Hachisu S., Kobayash Y. and Kose A., J. Colloid Interface Sci. 1973, **42**, 342.
- 38** Kose A., Ozaki M., Takano K., Kobayashi Y. and Hachisu S., J. Colloid Interface Sci., 1973 **44**, 330.
- 39** Kose A. and Hachisu S., J. Colloid Interface Sci., 1976, **55**, 487.
- 40** Vanderhoff J. W., Tarkowski H. L., Jenkins M. C. and Bradford E. B., J. Macromol. Chem. 1976, **1**, 361.
- 41** Watt W., Proc. Roy. Soc. London, 1970, **319A**, 5.
- 42** Watt W. and Johnson W., Applied Polymer Symposia 1969, **9**, 215.
- 43** Watt W., Carbon, 1972, **10**, 121.
- 44** Alexander-Katz R., Abstract International Symposium on Polymers, Polimex-93, Cancún, Quintana Roo, México, (1-5/Nov./93), 378-379.
- 45** Alexander-Katz R., Aída de la Rosa, Rojas F., Contreras C. and Cardoso J., in J. Macromolecular Symposia, 1994, **84**, 245-254.
- 46** Alexander-Katz R., J. Physical Review "A", 1990, No. 11, **42**, 6816-6822.
- 47** Stageman J. F., Ph. D. Thesis Bristol Bristol 1978.
- 48** "Polymer Handbook", Brandrup, J. and Immergut E. H. eds., Jhon Wiley & Sons, New York 1975.
- 49** Szwarc M., Nature 1956, **178**, 1168.

- 50 Szwarc M., Levy M. and Milkovich R., J. Am. Chem. Soc. 1956, **78**, 2656.
- 51 Szwarc M., "Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes", Wiley Interscience, New York 1968, 368-369.
- 52 Morton M., Rembaum A. A. and Bostick E. E., J. Appl. Polym. Sci., 1964, **8**, 2707.
- 53 U. S. Patente No. 3, 187, 031 to Dow Cornig Co. U. S. Filed 3.7.61 Granted 1.6.65.
- 54 Saam J. C., Gordon D. J. and Lindsey, s., Macromolecules, 1970, **3**, 1.
- 55 Saam J. C. and Fearon, F. W. G., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1971, No. 1, **10**, 10.
- 56 Saam J. C., Ward A. H. and Fearon F. W. G., Adv. in Chem. Ser. 1973, N0. 129, 239.
- 57 French Patent No. 2, 134,884 to G. E. C. Co. U. S. A. Files 23.4.71 Granted 13.10.72.
- 58 Plumb J. B. and Athrton J. H., in "Block Copolymers", Allport, D. C. and Janes W. H. eds., Applied Science, London 1973, Ch.6, 336-340.
- 59 Flory P. J., Crescenzi V. and Mark J. E., Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 146.
- 60 Flory P. J., Mandelkem L., Kinsinger J. B. and Schultz N. N., J. Am. Chem. Soc. 1952, **74**, 3364.
- 61 Huggins C., St. Pierre L. and Bueche A., J. Phys. Chem. 1964, **64**, 1304.
- 62 Shih H. and Flory P. J., Macromolecules 1972, **5**, 758.
- 63 Patterson D., Delmas G. and Somynsky T., Polymer 1967, **8**, 503.
- 64 Kuwahara N. and Kaneko M., Makromol. V. Chem. 1965, **82**, 205.
- 65 Daan F., Wilkes G. L. and Crivello J. V., Polymer, 1989, **30**, 1800-1813.
- 66 Chaumont P., Beinert G., Herz J and Rempp P., Polymer 1981, **22**, 663-666.
- 67 Tobolsky A. V. and Rembaum A., J. of Applied Polymer Science, 1964, **8**, 307-324.
- 68 Cameron G. G. and Chisholm M. S., Polymer 1986, **27**, 437-440.

- 69 Ref. 45, pp. 74-82.
- 70 Greber G. and Metzinger L., Makromol. Chem., 1960, 39, 167.
- 71 Buschow H. K. J. and Hoijtink G. J., J. Chem. Phys., 1964, **40**, 2501.
- 72 Ref. 45, p. 356.
- 73 Fessler W. G. and Juliano P. C., Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym, Chem. 1971, **12(2)**, 150.
- 74 Ref. 45, p.22.
- 75 Dawkins J. V. and Taylor G., Polymer Colloids II, ed. R. M. Fitch, Plenum Press, Nueva York 1978, 447-456.
- 76 Barrett K. E. J. and Thomas H. R., in "Dispersion Polymerization in Organic Media", Barrett K. E. J., ed. John Wiley & Sons, London 1975, Ch. 4. 190-191.
- 77 Barret K. E. J. and Thomas H. R., Kinet Mech. Polyreactions, Int. Symp. Macromol. Chem. Prepr., 1969, **3**, 375.