
CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LÁTEX
FUNCIONALIZADOS CON ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS.

TESIS QUE PRESENTA:
MARÍA DEL ROSARIO RUIZ GUERRERO

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN QUÍMICA

ABRIL 1999

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA, División de Ciencias Básicas e Ingeniería



A mis Padres

Son un verdadero ejemplo a seguir para mi, los amo.

A mis hermanos

Tanto tiempo, tanto espacio y coincidir...

A la familia que cada vez es más grande



Esta tesis se realizó bajo la dirección del Doctor Alberto Rojas Hernández y el Dr. Javier Revilla Vázquez, en el Laboratorio del Área de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.

Este tesis se realizó con el apoyo económico al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID), Grupo GIRSA.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, un reconocimiento por el financiamiento económico otorgado durante mis estudios de Maestría.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores Dr. Alberto Rojas Hernández y Dr. Javier Revilla Vázquez por el interés que han tenido en este trabajo de investigación, Alberto gracias por corregirme hasta los errores ortográficos (creo que ya aprendí un poco), Javier gracias por concederme un paréntesis en tus múltiples ocupaciones.

A los miembros del Jurado: Dr. Humberto Vázquez Torres, Dr. José Antonio Trejo O'Reilly, Dr. Javier Revilla Vázquez y Dr. Alberto Rojas Hernández, por sus comentarios y sugerencias a este trabajo.

Dr. Ignacio González, gracias a tu forma exclusiva de ver la vida, este período en la escuela ha sido el más formativo de mi vida.

A mis amigos y compañeros de la UAM que han hecho agradable esta estancia: Margarita Miranda, Irma Cisneros (por esas crónicas cotidianas), Teresita Oropeza, Eliceo Sosa, Roel Cruz, Evelia Morales, Ulises Morales, Victor Cruz, Aurora Veloz, Rene Antaño, Norma Negrete, Lourdes Pacheco, Martín Gómez, Carlos Ponce, Roman Sierra.

A la gente del CID, Norma Hernández, Margarito Albarran, Ma. Teresa Salamanca, Sergio del Valle, Georginas (madre e hija), Angeles Escalona, Graciela Flores, Hector Vázquez, Piedad Valencia, esta tesis fue posible en gran medida gracias a ustedes.

Al Dr. Leonardo Rios Guerrero, porque aun sin tener el compromiso me apoyó desinteresadamente.

Al Dr. Oscar Monroy y Carmen Fajardo, gracias por las facilidades y ayuda prestada en la CZE.

Ing. F. Miguel Morales por las Micrografías por AFM.

M en C. Atilano Gutiérrez por las RMN.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL.....(2)

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.....(11)

1.1 INTRODUCCIÓN

1.2 COMPONENTES DE UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

1.3 MECANISMOS DE FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS

1.4 ESTABILIDAD DE LOS LÁTEX

1.4.1 La doble Capa Eléctrica

1.4.2 Estabilidad Electrostática

1.4.3 Estabilidad Estérica

1.5 RELACIÓN ESTRUCTURA- PROPIEDADES

1.5.1 Propiedades Térmicas

1.6 COPOLÍMERO ESTIRENO/BUTADIENO

Referencias.....(31)

CAPÍTULO 2

OBTENCIÓN DE LÁTEX MODELO.....(33)

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS

2.2 SÍNTESIS

2.2.1 Evolución de Tamaño de Partícula

2.2.2 Concentración de los Monómeros Empleados

2.2.2 Curvas de Porcentaje de Conversión

2.3 LAVADO DE LOS LÁTEX

2.3.1 Separación de las Fases

2.4 CONCLUSIONES DEL CAPITULO 2

Referencias.....(52)

CAPITULO 3

CARACTERIZACIÓN DE LÁTEX MODELO Y COMERCIALES.....(53)

3.1 CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDO SUPERFICIAL.....(57)

3.1.1 Generalidades

3.1.2 Procedimiento

3.1.3 Resultados

3.2 FISICOQUÍMICA DE INTERFASES.....(79)

3.2.1 Generalidades

3.2.2 Energías Intermoleculares

3.2.3 Energía Interfacial

3.2.3.a Energía de Superficie

3.2.3.b Trabajo de Adhesión y Cohesión

3.2.3.c Ángulo de contacto y ecuación de Young

3.2.3.d Papel de las Interacciones Dispersivas y no Dispersivas

3.2.4 Resultados

3.3 ELECTROFORESIS CAPILAR DE ZONAS (CZE).....(97)

3.3.1 Generalidades

3.3.1.1 Movilidad Electroforética

3.3.1.2 Electroósmosis

3.3.1.3 Movilidad Total

3.3.2 Fenómenos que Acompañan a la Electroforesis Capilar

3.3.3 Determinación de la Movilidad Efectiva

3.3.4 Influencia del pKa en la Migración Electroforética

3.3.5 Parte Experimental

3.3.5.1 Preparación de los Electrolitos

3.3.6 Resultados

3.3.6.1 Flujo Electroosmótico	
3.3.6.2 Migración de los Monómeros	
3.3.6.3 Efecto del Amortiguador	
3.3.6.3A Amortiguadores de Fosfato y Borato	
3.3.6.3B Dispersión Electroforética	
3.3.6.4 Migración de las Partículas de Látex	
3.3.6.4A Látex Modelo	
3.3.6.4B Látex Comerciales	
3.4 AFM.....	(127)
3.4.1 Introducción	
3.4.2 Generalidades	
3.4.2.1 Interpretación de imágenes por AFM	
3.4.2.2 Muestras Modelo	
3.4.2.3 Muestras Comerciales	
Referencias.....	(141)
CAPITULO 4	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	(147)
Referencias.....	(161)
CAPITULO 5	
CONCLUSIONES Y PROYECCIONES.....	(165)
APENDICES	
ESPECTROSCOPIA.....	(171)
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	
FTIR	
FTIR/ATR	

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR ^1H (RMN ^1H)
CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)
TEMPERATURA DE TRANSICION VÍTREA (T_g 's)

MEMÓRIAS DE CÁLCULO.....(191)

INTRODUCCIÓN GENERAL

INTRODUCCIÓN GENERAL

El látex (del latín licor) natural es una sustancia viscosa de aspecto lechoso secretado por ciertos vegetales, en particular del árbol de caucho (*hevea brasiliensis*), el látex natural esta conformado principalmente por el cis-1,4 poliisopreno [1] y se encuentra en los capilares microscópicos entre la corteza y la capa de cámbium de la planta, se obtiene recogiendo el líquido que se extrae al efectuar incisiones en la corteza de la misma [2].

El látex natural puede ser obtenido de manera sencilla y práctica conforme al procedimiento anterior. Sin embargo, las necesidades de la industria, entre las que destaca la manufactura de llantas que la invención del automóvil demandó en forma exponencial lo han hecho insuficiente. Durante la 2da guerra mundial diversas aplicaciones científicas, entre ellas el desarrollo del látex sintético, fueron incorporadas a la industria militar al sustituir el caucho natural por el copolímero estireno-butadieno; esto implicó un gran apoyo económico para las ciencias químicas aplicadas como es el caso de la investigación en el área de los polímeros, lo que redundo en un auge en la producción masiva del látex sintético.

El látex sintético es una dispersión constituida de partículas de polímero sintético que se mantienen en suspensión en una fase acuosa; las partículas de polímero suspendido son de un tamaño comprendido entre 10 nm. y algunos micrómetros (tamaño coloidal). La distribución del tamaño de las partículas puede ser grande y la homogeneidad en tamaño de partícula depende de la técnica de polimerización utilizada. El conjunto (polímero/fase acuosa) constituye un sistema en el que ciertas características y propiedades son independientes de la naturaleza del polímero pero resultan del estado de dispersión; la distribución del tamaño de las partículas y la naturaleza de la interfase polímero/agua son las que juegan un papel determinante sobre el valor de uso de los productos

manufacturados con estos látex. De estas características dependen la estabilidad, la viscosidad del látex y la capacidad para formar una película de polímero (o capacidad de filmificación) después de la eliminación de la fase acuosa [3].

La estructura de las partículas de látex es de suma importancia para las propiedades finales del polímero, pues ayuda a mejorar las características del producto, y esto está directamente ligado al método empleado para su preparación; también las propiedades superficiales de las partículas juegan un papel muy importante que imparten características específicas para aplicaciones variadas. A fin de asegurar la estabilidad de las partículas en suspensión, se usan diversos tipos de estabilización, los cuales se mencionan brevemente a continuación

- 1) Partícula lisa cargada en la superficie (estabilización iónica o electrostática), ilustrada en la figura 1.

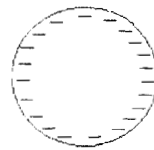


Figura 1

- 2) Partícula sin carga en la superficie, estabilizada con cadenas de polímero denominados "cabellos" (estabilización estérica), ilustrada en la figura 2.



Figura 2

3) Partícula con "cabellos" y con carga en la superficie (estabilización electroestérica), ilustrada en la figura 3.

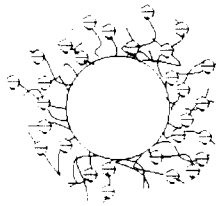
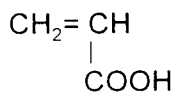


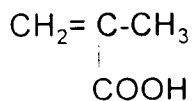
Figura 3

Para el caso de las partículas estabilizadas iónicamente la introducción de las cargas superficiales se hace, ya sea incorporándolas por medio de emulsificantes (tensoactivos) iónicos; que son moléculas que presentan una cabeza hidrofílica ionizable y un cuerpo hidrófobo constituido por un esqueleto hidrocarbonado, y/o utilizando un monómero funcionalizado durante la síntesis del látex; el cual posee grupos ionizables que permiten estabilizarlas. Estos monómeros funcionalizados que se introducen en las cadenas tienen carácter hidrofílico y se disponen preferentemente en la superficie de la partícula, haciendo aparecer cargas eléctricas si las condiciones son aptas, lográndose la estabilidad deseada. En la figura 4 se dan algunos ejemplos de monómeros funcionalizados que están dentro la composición de numerosos látex.

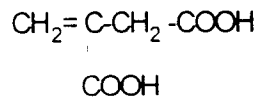
Figura 4 Ejemplo de monómeros funcionalizados



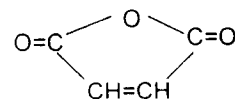
Ácido acrílico



Ácido metacrílico



Ácido Itacónico



Anhidrido Maleico

La utilización de métodos analíticos modernos ha permitido progresar en el conocimiento de la morfología interna y superficial de las partículas de los látex, así como comprender mejor su comportamiento coloidal y las propiedades de las películas que de ellos se obtienen. Esto constituye un aspecto fundamental que proporcionan elementos de información sobre los mecanismos que controlan la constitución de la partícula y, por otra parte, son un apoyo necesario para la interpretación teórica del comportamiento de las películas de los látex (propiedades mecánicas, permeabilidad, transparencia, etc.).

Hasta ahora, la industria química se ha auxiliado de diversas técnicas instrumentales para la caracterización de los látex, como son la cromatografía de permeación en gel (GPC), útil en la determinación de pesos moleculares; el equipo de dispersión de luz para determinar el tamaño de partícula; y la cromatografía en fase líquida (HPLC) para la separación de especies, entre otras. Sin embargo, en la actualidad existen métodos novedosos que están siendo estudiados y que podrían ser de gran utilidad para mejorar la caracterización de este tipo de productos e incorporar su uso cuando haya sido determinado su potencial en la caracterización de partículas coloidales.

Las técnicas típicas para conocer la cantidad de los grupos ácidos son la potenciometría y la conductimetría. Este trabajo está apoyado además en técnicas tales como la Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier y de Reflectancia Total Atenuada (FTIR/ATR), la Electroforesis Capilar de Zona (CZE), el Ángulo de Contacto (AC) y la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), ya que el simple uso de las técnicas de titulación no permiten conocer a profundidad las características morfológicas de las partículas de látex.

En el presente trabajo se pretende realizar una caracterización fisicoquímica de látex modelo y aprovechar el conocimiento generado para caracterizar con ventaja látex comerciales de estireno-butadieno funcionalizados

con grupos ácidos, en razón de que la introducción de grupos carboxílicos dentro de las cadenas de polímero de látex mejora muchas propiedades tales como la estabilidad coloidal y las propiedades reológicas. Este mejoramiento se debe a la distribución de grupos ácidos en el látex, y muy especialmente a los que están contenidos en la superficie de la partícula. Ésta distribución, por supuesto, está ligada a la manera como se incorporan los grupos funcionales y a la naturaleza del monómero carboxílico (tipo de ácido utilizado). Es esta razón por la que la densidad superficial de grupos ácidos ha sido estudiada en numerosos trabajos con varios tipos de copolímeros carboxilados [4,5,6].

El trabajo de tesis incluye, en el capítulo 1 una revisión general de los conceptos teóricos de la polimerización en emulsión; los componentes de ésta, los mecanismos para la formación y crecimiento de las partículas de látex, los tipos de estabilidad que presentan las emulsiones de látex, y finalmente se habla un poco de las relaciones estructura propiedades que se tienen en los diferentes copolímeros.

En el capítulo 2 se describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo durante la síntesis de los látex modelo; el procedimiento, equipo y sustancias usadas en esta etapa, la identificación de muestras y el tratamiento al que fueron sometidos los látex modelo para su posterior caracterización.

El capítulo 3 reúne los resultados obtenidos durante la caracterización tanto de los látex modelo como de los comerciales empleando diversas técnicas, en cada una de ellas se realiza una introducción al fundamento de la técnica; seguida de la caracterización efectuada y el análisis de resultados.

En el capítulo 4 se realiza una discusión global de resultados y, por último, en el capítulo 5 se concluye sobre el trabajo realizado y se dan las proyecciones que podrían establecerse.

OBJETIVOS

Sintetizar varios látex modelo mediante la técnica de polimerización en emulsión con diferentes grupos ácidos en su superficie, con la finalidad de utilizarlos como testigo al caracterizar a detalle algunos látex comerciales de interés industrial.

Evaluar el uso de técnicas modernas para la caracterización de los látex antes mencionados.

Determinar la influencia del tipo de monómero funcionalizante (ácidos carboxílicos) en las propiedades superficiales de las partículas obtenidas.

Comparar dos o mas técnicas de las utilizadas para tratar de establecer correlaciones que permitan interpretar mejor los resultados obtenidos y establecer las bases del análisis global de la caracterización de látex funcionalizados con ácidos carboxílicos.

REFERENCIAS

1. Fisher, H. L. "*Chemistry of Natural and Synthetic Rubbers*", New York (1957).
2. Jean-Claude D., *Pour la Science*, **3**, 54 (1988).
3. Ottewill, R. H. "*Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and their Applications*", 129-157 (1982).
4. Vijayendran B. R, *J.of Applied Polimer Science.*, **23**,893(1979).
5. Charmot, D., J.F.D'Allest, *Polymer.*, **37**, 5237(1996).
6. Fordyce, R. G., Ham, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**,695(1947).

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión acuosa (aceite en agua, O/W) ocupa un lugar privilegiado en el dominio de la producción de materiales ya que permite, por reacción a través de radicales libres, la obtención de dispersiones coloidales de partículas de polímero denominados látex [1]. El mecanismo involucrado en este tipo de polimerización (con una gran subdivisión de los sitios de reacción), conduce a la formación de polímeros de alto peso molecular y porcentajes de sólidos que pueden llegar al 50% y aún al 60%, por lo que este tipo de procedimiento ha sido muy utilizado industrialmente para la síntesis de polímeros de producción masiva (elastómeros sintéticos, ligantes para pinturas, adhesivos, etc.).

Gracias a los importantes progresos logrados actualmente en el conocimiento de los mecanismos de polimerización en medio heterogéneo, así como sobre la caracterización de propiedades coloidales, es posible ahora adaptar cada vez mejor las características del látex a la aplicación final prevista.

De los años 80's a la fecha, se han desarrollado numerosos procedimientos que permiten la síntesis de látex que presentan propiedades particulares. Por una parte se encuentran los llamados látex estructurados, que poseen una estructura heterogénea; y por otro lado los látex donde un grupo funcional (ácido, alcohol, amina) en pequeña cantidad, está concentrado en la superficie o en el interior de

las partículas. Por razones prácticas ambos tipos de látex son frecuentemente copolímeros, de donde se desprende la posibilidad de preparar un gran número de látex modelo, utilizables para estudios de correlación síntesis-estructura-propiedades.

1.2 COMPONENTES DE UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Los componentes principales para un sistema de polimerización en emulsión son: el (los) monómero(s), el medio dispersor, el agente emulsificante y el iniciador o generador de radicales. El medio dispersor casi siempre es agua y su calidad es de gran importancia, en virtud de que la presencia de iones en concentraciones elevadas pueden interferir con el proceso de iniciación o con la acción del emulsificante. El agente emulsificante es un tensoactivo cuya acción principal es la formación de micelas, dentro de las cuales se efectúa la polimerización en emulsión. La energía libre superficial del sistema disminuye a medida que se incrementa la concentración del emulsificante. (fig. 1.1)

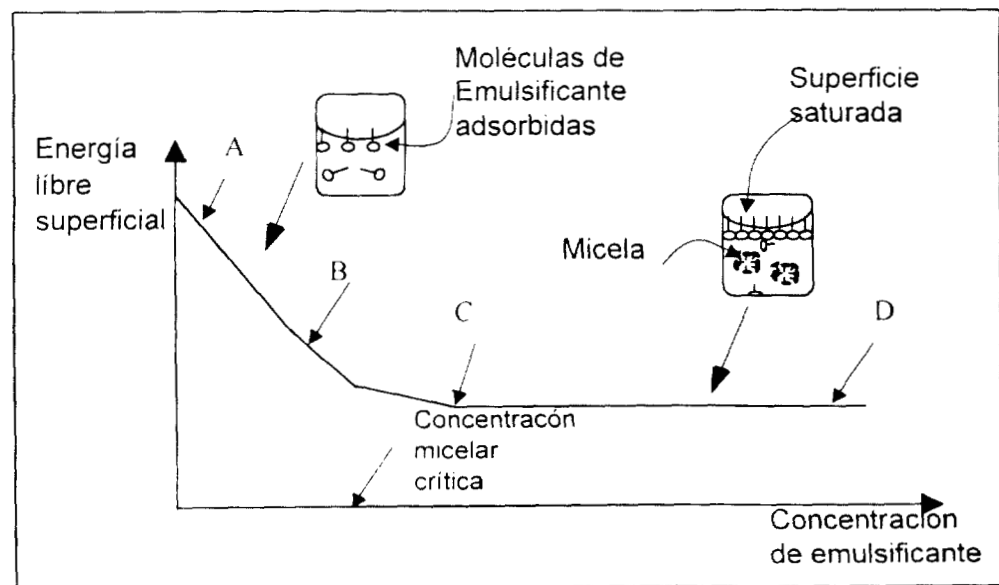


Figura. 1.1 Efecto de la concentración de emulsificante sobre la energía libre superficial.

Para explicar la acción del emulsificante, considérese un sistema que contiene sólo agua y emulsificante; este último, al ser una sustancia superficialmente activa, posee dos regiones: una región polar que tiene afinidad por el medio acuoso, y otra región no polar que no posee dicha afinidad. Los términos hidrofílico e hidrofóbico son utilizados para distinguir dichas regiones respectivamente.

Las moléculas de emulsificante son representadas convencionalmente por una pequeña barra con una burbuja en el extremo; la barra representa la porción hidrofóbica y la burbuja la porción hidrofílica (ver figura 1.2). Muchas de las propiedades de estas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa mientras que, al mismo tiempo, la porción polar es retenida en ella, reduciéndose con esto la energía libre y favoreciendo que las moléculas se adsorban en la interfase agua/aire.

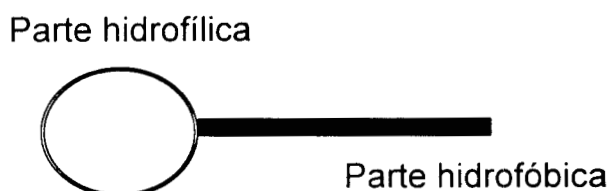


Figura 1.2 Representación esquemática de una molécula anfifílica

La porción descendente (A-B) de la curva de energía libre superficial vs concentración de emulsificante (fig. 1.1) se interpreta como la sustitución gradual de la interfase aire/agua por una interfase aceite/agua, siendo esta última de menor energía superficial. Cuando se ha añadido suficiente emulsificante para saturar la superficie, ya no ocurre mayor reducción en la energía libre, porción (C-D) de la curva.

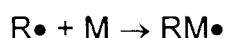
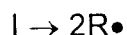
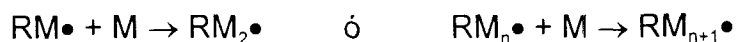
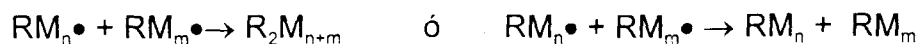
Para que el sistema se estabilice después de la saturación de la interfase aire/agua, debe operar un mecanismo para que la porción hidrofóbica de las moléculas pueda removerse de sus alrededores acuosos. La formación de micelas se postuló como el mecanismo que ocurre cuando muchas moléculas individuales de emulsificante se arreglan de tal manera que las partes hidrofóbicas quedan en el interior de la micela y las partes hidrofílicas están en la superficie exterior.

Las micelas tienen la habilidad de embeber pequeñas cantidades de sustancias no polares, que se absorben en su interior, éste fenómeno se conoce como solubilización. El monómero, generalmente insoluble en agua, pasa al interior hidrofóbico de las micelas, lo que es esencial en la polimerización en emulsión, ya que el monómero solubilizado en el interior de las moléculas constituye el principal sitio de polimerización.

La capacidad del agente emulsificante para proporcionar estabilidad a las emulsiones está determinada por la estructura de las moléculas tensoactivas, concentración y por la energía de interacción con los medios polar y no polar.

En el entendido que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, tarde o temprano una emulsión tiende a desestabilizarse al separarse en los líquidos que le dieron origen o tratándose de polimerización en emulsión, en las fases que la forman.

Los iniciadores utilizados en la polimerización en emulsión casi siempre son solubles en agua (como los persulfatos de amonio o de potasio) aunque pueden utilizarse iniciadores parcialmente solubles como los azocompuestos. Una notación abreviada para el mecanismo de acción de las reacciones del iniciador se presenta en el esquema 1.

Iniciación:**Propagación:****Terminación:****Esquema 1. Mecanismo de Acción del Iniciador (I)**

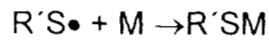
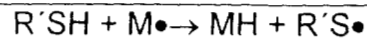
Donde I Representa al iniciador R• representa a un radical libre, y M a un monómero.

Por iniciación se considera la totalidad de procesos que permiten que un centro de propagación esté presente para la polimerización en el lugar de la misma. Estos procesos incluyen varias etapas individuales, entre las cuales se encuentran:

- Formación de radicales por descomposición homolítica del iniciador.
- Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.
- Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos, de la fase acuosa hacia el sitio principal de la polimerización.
- Iniciación de centros propagantes dentro del sitio principal de la polimerización

Dentro de un sistema de emulsión, algunos otros componentes pueden estar presentes; como pueden ser los electrolitos utilizados para controlar el pH de

la emulsión; los secuestrantes, usados para enmascarar la presencia de iones indeseables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , etc.); y los agentes de transferencia (mercaptanos, alcoholes, disolventes, etc.), que se utilizan ampliamente cuando se desea disminuir peso molecular; el agente de transferencia entra en el esquema de propagación cede un protón al radical que forma la cadena en crecimiento, y la termina. Aunque a veces puede iniciar otra cadena. Este mecanismo se muestra en el esquema 2.



Esquema 2. Mecanismo de Acción del Agente de transferencia

Donde R'SH representa a un mercaptano.

1.3 MECANISMOS DE FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS

Los mecanismos que gobiernan la formación y el crecimiento de las partículas en la polimerización en emulsión juegan un papel muy importante para la determinación de las características coloidales (morfología interna y superficial de las partículas) del látex final.

En una emulsión el monómero se encuentra bajo la forma de gotas, suspendido en el agua y disuelto dentro de las micelas; el emulsificante disuelto en agua, adsorbido sobre las partículas o reunido en micelas (sólo si la concentración es mayor a la concentración micelar crítica); y el iniciador, disuelto en la fase acuosa (ver figura 1.3).

Según estudios experimentales, en el curso de la polimerización pueden distinguirse tres períodos [2,4] (esta distinción es frecuentemente arbitraria pues el primer período puede prolongarse hasta el final de la reacción). Los tres períodos se distinguen basándose en el número de partículas monómero-polímero ("N") existentes y en la presencia de una fase monomérica separada (gotas de monómero). Esto último no siempre se observa, ya que existen algunos fenómenos que impiden su presencia, como puede ser la disminución del número de partículas por efectos de aglomeración y la presencia de un monómero muy soluble en agua que favorece la formación de nuevas partículas.

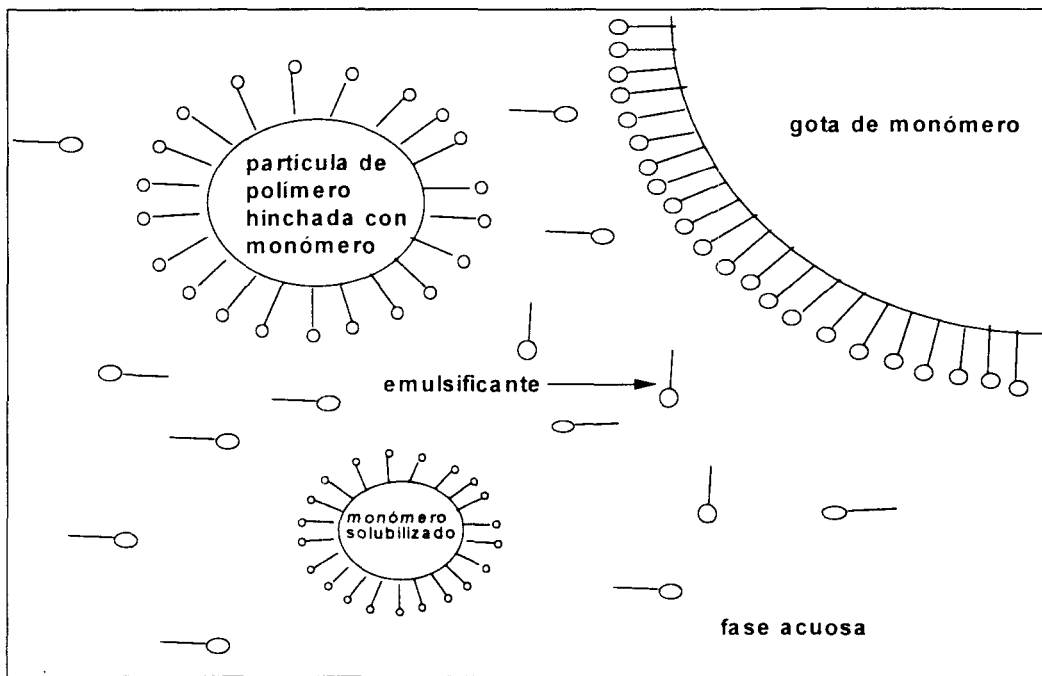


Figura 1.3 Representación esquemática del mecanismo de polimerización en emulsión.

En la figura 1.4 se representa la variación de la velocidad de polimerización durante el curso de la reacción, en donde se distinguen los tres intervalos (mencionados anteriormente) cuyas características son las siguientes:

INTERVALO I. Comienza con la generación de radicales libres y procede hasta que el número de partículas ha alcanzado un valor constante. Existen gotas de monómero en la fase separada.

La cinética de esta etapa depende del mecanismo de nucleación involucrado (sección AC de la curva). La nucleación de partículas conduce a un aumento en la velocidad de polimerización a través del tiempo, hasta que se alcanza un cierto número de partículas. El monómero se difunde hacia el interior de las partículas monómero-polímero para reemplazar al que ya ha reaccionado.

El sistema reaccionante experimenta un cambio significativo durante este intervalo. El número de partículas, N , se estabiliza en un valor que sólo es una pequeña fracción de la concentración de las micelas inicialmente presentes, alrededor de 0.1% (N está en el intervalo de 10^{13} - 10^{15} partículas/ml.)

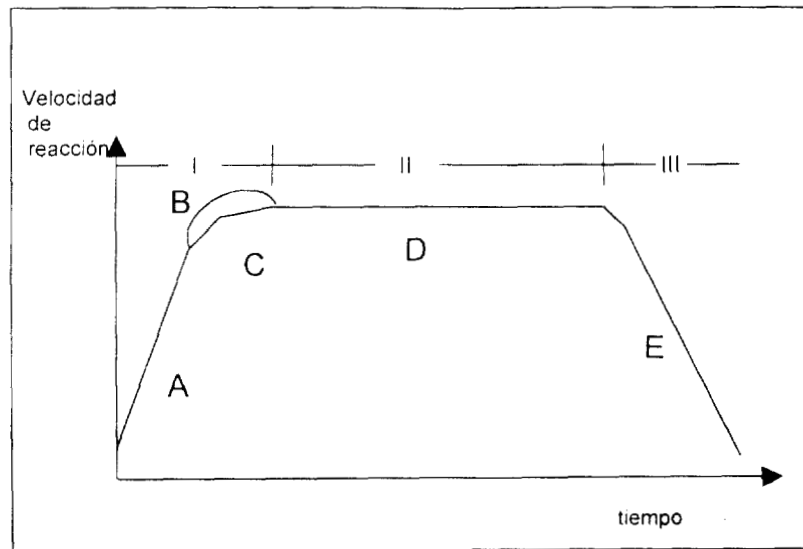


figura 1.4 Variación de la velocidad de polimerización durante el curso de la reacción

A medida que las partículas crecen en tamaño y adsorben más tensoactivo, las micelas inactivas se desestabilizan y desaparecen por la disolución del

surfactante. Hacia el final del intervalo I, o bien en el inicio del intervalo II, todo o casi todo el emulsificante del sistema ha sido adsorbido por las partículas de monómero-polímero. Como consecuencia, las gotas de monómero son relativamente inestables y coalescen si se suspende la agitación. El intervalo I es generalmente el más corto, su duración se presenta en el intervalo del 2% al 15% de conversión, de acuerdo a determinaciones de Ugelstad [3]; sin embargo, si la velocidad de iniciación es lenta, el intervalo I puede prolongarse hasta conversiones mayores

A medida que los monómeros son más solubles en agua, el intervalo I es más rápido, debido a que la nucleación homogénea aumenta. El máximo de la curva B se llega a observar cuando la velocidad de iniciación es suficientemente alta.

INTERVALO II. Este intervalo comienza cuando ha terminado la formación de partículas y termina cuando el monómero, presente como una fase separada, desaparece. El límite superior varía considerablemente para diferentes monómeros.

El volumen de las partículas aumenta proporcionalmente a la conversión, por lo que la concentración de monómero dentro de ellas se considera constante; esto implica también que la constante de terminación no varía durante el intervalo. En este intervalo la velocidad de reacción permanece constante, alcanzándose un estado estacionario.

INTERVALO III. Cuando el monómero desaparece como una fase separada en forma de gotas, se pasa al intervalo III. En éste intervalo la concentración de monómero en la partícula disminuye, dando como resultado una disminución en la velocidad de reacción y, por otro lado, el volumen de la partícula disminuye

ligeramente debido a la diferencia en densidades del polímero respecto al monómero.

El tratamiento original de esta teoría incluía solamente los intervalos I y II, aunque la definición actual de los intervalos fue descrita por Gardon [2]. Smith y Ewart [4] a fines de los años 40's trataron la descripción física de Harkins en una forma cuantitativa y desarrollaron esta teoría que, hasta la fecha, es considerada como la teoría cuantitativa canónica de la polimerización en emulsión.

A principios de los años 80's apareció otra teoría llamada "nucleación coagulativa", en donde esencialmente sus autores, Gilbert y Napper [5, 6], describen la formación de la fase de partículas de polímero como resultado de una coagulación de precursores, que ocurre a partir de una precipitación homogénea de oligoradicales, suponiendo la activación de micelas por penetración de radicales. La aproximación cuantitativa de Gilbert y Napper sobre la nucleación coagulativa se ha beneficiado del enorme progreso en materia de análisis de tamaño y distribución de tamaño de partícula, particularmente al final del período de nucleación. En general los resultados a nivel del planteamiento de las expresiones para velocidad de nucleación, el número y la distribución de tamaño de partículas en función del tiempo son bastante congruentes, aunque no se puede decir lo mismo en cuanto a la predicción del número de partículas en función de la concentración del emulsificante y del iniciador [6].

En la tabla la tabla 1.1 se presenta un resumen de los parámetros a tomar en cuenta en una polimerización en emulsión.

TABLA 1.1

**Algunas variables que intervienen durante una
síntesis de polimerización en emulsión**

MONÓMEROS

- Propiedades (polaridad, solubilidad en el agua, reactividad, etc.)
- Composición de mezcla
- Concentración total

EMULSIFICANTE

- Naturaleza (iónico, no iónico, zwitteriónico, etc.)
- Propiedades (CMC, punto Krafft, solubilidad en el agua, etc.)
- Concentración

ELECTROLITOS

- Naturaleza y propiedades (tamaño iónico, carga, acidez, etc.)
- Concentración

INICIADOR

- Naturaleza (en general hidrosoluble y con una carga iónica)
- Propiedades (cinética de descomposición, acidez, etc.)
- Concentración

OTROS ADITIVOS

- Naturaleza y propiedades (plastificantes, lubricantes, inhibidores de cadena, etc.)

CONDICIONES DE REACCIÓN

- Geometría del reactor
- Agitación (como, tipo de agitador, posición del agitador, dimensiones)
- Temperatura (perfil de variación de temperatura, sistema de control)
- Atmósfera (en general inerte)
- Presión

PROCEDIMIENTO

- Número de etapas de polimerización (una o varias etapas, nucleo-coraza, etc.)
 - Tipo de adición de los monómeros (batch, simi batch, continuo, etc.)
-

1.4 ESTABILIDAD DE LOS LÁTEX.

La solución al problema de la inestabilidad en las dispersiones coloidales es la habilidad o la tendencia a permanecer por largos periodos como sistemas estables, ajenos a la agregación de las partículas. En general, las partículas de dimensiones coloidales están dispersas en un líquido y permanecen dispersas a consecuencia del movimiento Browniano. Cuando en un sistema las partículas se asocian en forma de agregados o cúmulos, se dice que el sistema es inestable, por lo que el límite entre la estabilidad y la inestabilidad es el punto de mayor importancia a considerar en cualquier dispersión.

Para prevenir la coagulación, es decir evitar la asociación de las partículas en aglomerados que conduce a la sedimentación de las mismas, existen dos modos de protección: una protección de origen eléctrico y una de origen mecánico o estérico:

- La estabilización electrostática, es debida a las cargas eléctricas que se incorporan en la superficie de la partícula, forman en ella una barrera de potencial de origen electrostático que evita que las partículas se aproximen unas con otras por repulsión de cargas.

- La estabilización estérica, es debida a la presencia de cadenas de polímero en la interfase partícula- partícula.

En los sistemas acuosos, en los cuales un papel importante de la estabilización pertenece a factores electrostáticos, las leyes generales de la floculación (término característico en emulsiones donde las fuerzas de repulsión electrostáticas son muy pequeñas o inexistentes), están vinculadas a las de la coagulación, y se describen en la teoría DLVO, que debe el nombre a sus autores, Derjaguin, Landau, Verveij, Overbeek. [7,8].

Antes de entrar en detalle en la estabilidad de los coloides, es útil comprender el concepto de la doble capa eléctrica y del potencial zeta.

1.4.1 LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

En la zona comprendida entre la interfase partícula-solución, se originan diferencias de potencial eléctrico y, como cada fase individual debe de ser eléctricamente neutra, la interfase presenta una separación de cargas. En el sistema partícula- solución, la manera como se ordenan los dipolos es función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción y repulsión a los que están sometidos. El orden estructural en la interfase se *denomina doble capa eléctrica* y es la que permite explicar ciertos fenómenos cinéticos en virtud de que las reacciones que experimentan las partículas varían con el potencial de la interfase. La doble capa se divide frecuentemente en dos partes, la primera formada por el plano interno de Helmholtz o capa interna y la segunda por la capa difusa.

De acuerdo al modelo de Stern [9] (uno de los modelos más sencillos para describir los fenómenos de la doble capa) la capa interna (próxima a la interfase y también llamada capa compacta o de Helmholtz) adsorbe iones; y ésta es continuada por la capa difusa (también llamada capa de Gouy- Chapman), que se extiende hasta el seno de la solución.

El sistema de la doble capa causa un potencial eléctrico superficial (ψ) en la interfase, entre la superficie de la partícula y el electrolito de la solución; dentro de la capa compacta el potencial eléctrico decrece casi linealmente con la distancia x a partir de la intercara en una magnitud ϕ . El potencial de la capa difusa tiene una caída exponencial con la distancia x de la superficie, una magnitud ζ (llamada

potencial zeta) hasta alcanzar el potencial interno de la solución (ψ_1). Esto se representa gráficamente en la figura 1.5.

La expresión del potencial en un punto cualquiera de la capa difusa en función de la distancia al plano externo de Helmholtz cuando este tiene un potencial muy bajo esta dado por:

$$\zeta = \varphi_i e^{(-kx)}$$

donde:

ζ = Potencial zeta

φ_i = Potencial en el plano externo de Helmholtz.

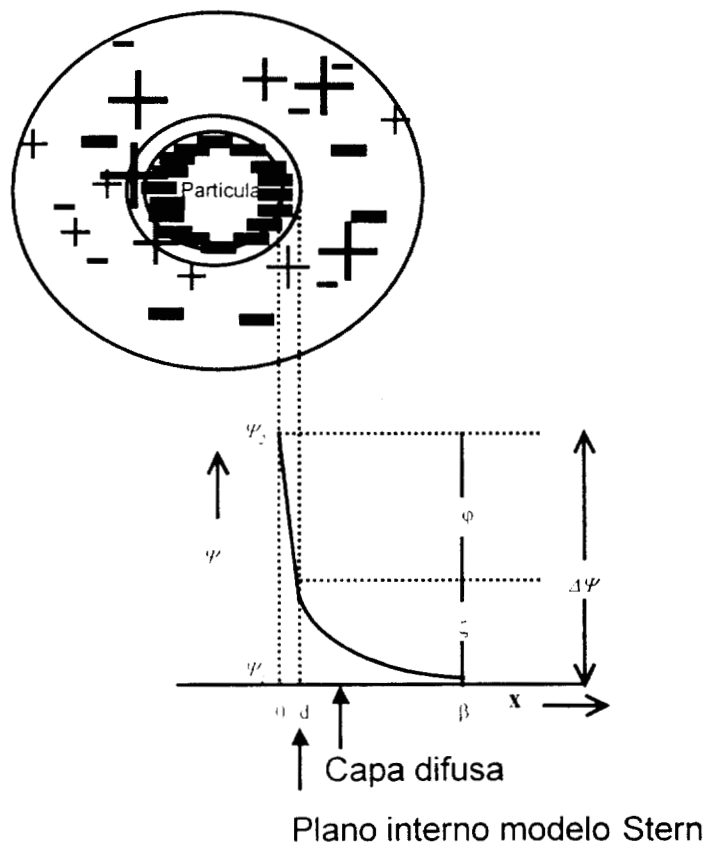


Figura. 1.5 Representación esquemática de la Doble Capa y del potencial ζ

Para el caso de las partículas de látex que son estabilizadas iónicamente, la carga superficial está en equilibrio con los contraiones adsorbidos y con la parte

difusa de la doble capa eléctrica; de tal modo que, mediante un tratamiento con resinas de intercambio iónico, puede ser intercambiado el H^+ de un ácido superficial o el OH^- de una base superficial por un coion. La estimación de intercambio de los iones H^+ u OH^- en titulaciones (seguidas conductimétricamente o potenciométricamente) permite estimar la densidad de la carga superficial. Esto se define formalmente de la siguiente forma:

$$\sigma_0 = N_s |Ze| \quad (1.1)$$

donde:

σ_0 = densidad de carga superficial

N_s = es el número sitios cargados por unidad de área

Z = es la magnitud estimada de carga de la especie

e = es la carga fundamental del electrón [$1.6(10^{-19})$ coulombs]

Para partículas de polímero son frecuentes las cargas unitarias, como por ejemplo COO^- , donde $|Ze|$ es 1.

1.4.2 ESTABILIDAD ELECTROSTÁTICA

Las interacciones electrostáticas se explican mejor si se considera la interacción entre dos superficies.

Cuando dos dobles capas difusas se aproximan, inmediatamente ocurre una repulsión entre las superficies y, en consecuencia, se genera una energía de repulsión entre las superficies (V_r). La energía de atracción, que pudiera existir, se debe fundamentalmente a las fuerzas de Van der Waals (V_a). En partículas con carga superficial se considera el total de la energía potencial de interacción (V_t) compuesta por tres términos

$$V_t = V_a + V_r \quad (1.2)$$

donde:

V_r = Es la energía potencial electrostática de repulsión, que se obtiene a partir de la integración de las fuerzas de repulsión con respecto a la distancia.

V_a = Es la energía potencial de atracción entre dos superficies.

Esto se representa en la figura 1.6.

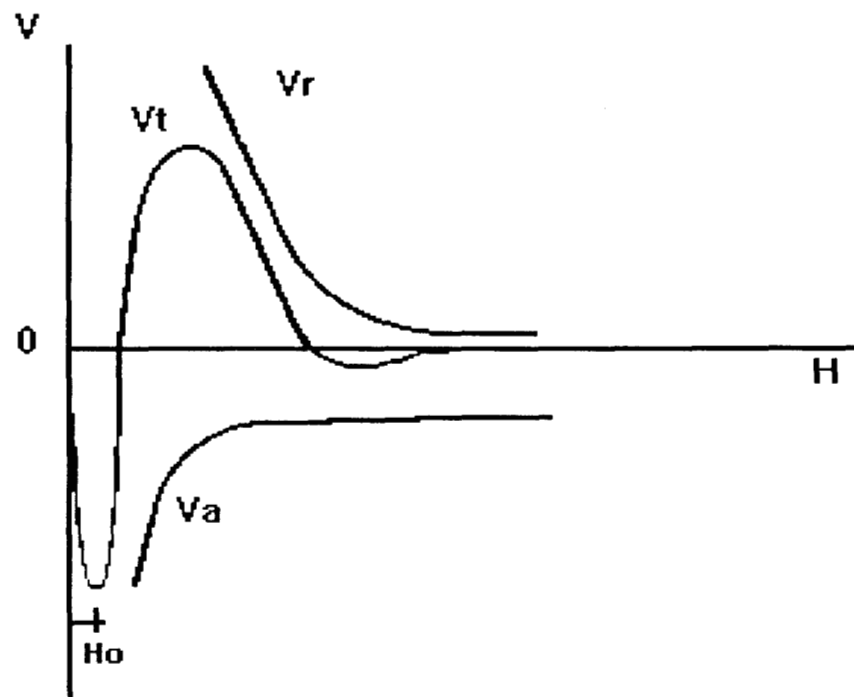


fig. 1.6 Variación de la energía potencial de interacción (V) en función de la distancia interparticular (H), según la teoría DLVO.

La curva muestra el primer mínimo a la distancia H_0 , que es la distancia máxima de aproximación entre las superficies de las partículas; en este punto la interacción está dominada por la atracción, seguido de un máximo donde las

fuerzas de repulsión (positivas) predominan; finalmente se presenta un segundo mínimo; donde se produce una fuerza de atracción relativamente débil.

La magnitud del potencial zeta ejerce una acción preponderante en la distancia H_0 .

1.4.3 ESTABILIDAD ESTÉRICA

Como complemento a la teoría DLVO, el modelo de la estabilización estérica [10], abarca todos los aspectos de la estabilidad de partículas coloidales no cargadas, dando una connotación termodinámica.

Cuando dos partículas se acercan una a otra sus capas de polímero adsorbido comienzan a traslaparse, y la región de traslape aumenta al doble (en promedio) la fracción de volumen de polímero, y es este incremento en la concentración de polímero la que produce una fuerza de tipo osmótico que evita la floculación. A este mecanismo se le conoce como "estabilización estérica" cuando las capas de polímero adsorbido comienzan a traslaparse hay un incremento en la energía libre ΔG_R que impide la floculación; esta ΔG_R es proporcional al volumen de traslape y se cumple:

$\Delta G = 0$ el volumen de traslape es cero

$\Delta G < 0$ hay un efecto de repulsión entre las partículas y el sistema es estable (no flocula).

$\Delta G > 0$ corresponde a una atracción la cual favorece la floculación

En general todos los sistemas de emulsión tienen $\Delta G \geq 0$ y la estabilización es no favorecedora.

la energía libre puede escribirse:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3)$$

de aquí

- a) Si $\Delta H > 0$ ó $\Delta S > 0$, entonces la entalpía se opone a la floculación y la entropía la favorece; además, como ΔS esta multiplicada por T , entonces un incremento en la temperatura hace que los efectos entrópicos sean mayores y, por lo tanto, un incremento en T favorece la floculación. En este tipo de sistemas se dice que muestran una *estabilidad entálpica*.
- b) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, entonces ΔS se opone a la floculación y ΔH la favorece, y también un incremento en la temperatura estabiliza el sistema. En este caso el sistema muestra *estabilidad entrópica*.
- c) Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, entonces $\Delta G > 0$ y por lo tanto el sistema es estable para cualquier temperatura.

Se debe de recordar que ΔH y ΔS son funciones de T y por lo tanto pueden cambiar de signo cuando T cambia. Adicionalmente la calidad del solvente es un factor importante ya que la estabilidad del sistema puede ser controlada en su debido caso por el ΔH y el ΔS de otro solvente.

Una característica de la estabilidad estérica es que es reversible, o sea que si el sistema flocula; éste se puede redispersar siempre y cuando la calidad del solvente mejore o se use una temperatura apropiada.

REFERENCIAS

1. Rodriguez Ferdinand, *"Principles of Polymer Systems"*. 3 Ed., New York, (1989).
2. Gardon J. L., *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 665 (1968).
3. Ugelstad J., F. K. Hansen, *Ruber Chemistry and Technology*, **49**, 3 (1976).
4. Smith W.V., R.H. Ewart, *J Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
5. Lichti G, Gilbert R.G, Napper D.H., *J. Polym. Sci Polym. Chem*, **21**, 269-291 (1983).
6. Feenes P.J, Napper D.H, Gilbert R.G, *macromoleculas*, **17**, 2520-2529 (1984).
7. Derjaguin B, Londau L., *Acta Physicochim.*, **14**, 663 (1941).
8. Verwey E, Overbeek J. T., *"Theory of the stability of Lypohobic Colloids"*, Elsevier, Amsterdam (1948).
9. Costa, J. M, *"Fundamentos de Electrónica, Cinética electroquímica y sus aplicaciones"*, Alhambra, Barcelona (1981).
10. Napper, D. H., *Colloid and Interface Sci.* Ed. Kerker, Vol I, (1977).

CAPÍTULO 2

OBTENCION DE LÁTEX MODELO

CAPITULO 2

OBTENCIÓN DE LÁTEX MODELO

En este capítulo se describe el procedimiento experimental seguido para obtener los látex modelo que fueron empleados en este trabajo, así como los equipos utilizados en su caracterización.

Se ha llamado en este trabajo "látex modelo" al grupo de látex sintetizados como testigos, al variar el monómero carboxílico funcionalizante. El procedimiento que se siguió para obtener estos látex modelo se describe a continuación.

PROCEDIMIENTO

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS

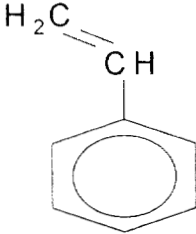
El ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (AM), ácido itacónico (AI), anhídrido maleico (AnhM) y estireno (Est) utilizados fueron de grado técnico; el iniciador fue persulfato de amonio, y los emulsificantes fueron lauril sulfato de sodio (LSS) y sulfosuccinato de dioctilo (SSD) de grado industrial, al igual que el bicarbonato de sodio y el Etilen diamino tetracetato disódico (Na_2EDTA). Todos estos reactivos se obtuvieron del CID(Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico), GIRSA y se emplearon tal como se recibieron.

Algunas propiedades de los monómeros base se dan en la tabla 2.1

2.2 SÍNTESIS

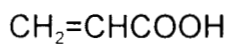
Ocho látex de estireno funcionalizados con diferentes tipos de ácido carboxílico fueron preparados por polimerización en emulsión a 80 °C con una agitación mecánica de paletas igual a 200 rpm. La fase orgánica consiste de 100 partes (en peso) de monómero de estireno y 2 partes de ácido carboxílico (látex modelo: ácido acrílico*, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido maleico y uno libre de ácido carboxílico), agua desionizada en 146 partes como fase continua, 0.8 partes de iniciador persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈), 0.2 partes de agente quelante (Na₂EDTA), 1 parte de lauril sulfato de sodio (LSS) y 0.4 partes de sulfosuccinato de dioctilo (SSD) como emulsificantes.

Tabla 2.1
Algunas propiedades de los monómeros base [1]

ESTIRENO	
	
Masa molar	104.15 g/ mol
Densidad	0.9060 g/ ml (20 °C)
Punto de ebullición	145.2 °C
Punto de fusión	-30.6 °C
Indice de refracción	1.5468 (20 °C)
Solubilidad en el agua	0.13 g/l (25 °C)

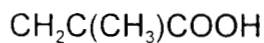
* Se sintetizaron 4 látex en 0.5, 2, 5 y 7.5 partes en peso de ácido acrílico por 100 de estireno.

ÁCIDO ACRÍLICO



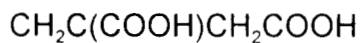
Masa molar	72.06 g/ mol
Densidad	1.0511 g/ ml (20 °C)
Punto de ebullición	141.6 °C
Punto de fusión	13 °C
Índice de refracción	1.4224 (20 °C)
Solubilidad en el agua	∞

ÁCIDO METACRÍLICO



Masa molar	86.09 g/ mol
Densidad	1.0153 g/ ml (20 °C)
Punto de ebullición	162 °C
Punto de fusión	16 °C
Índice de refracción	1.4313 (20 °C)
Solubilidad en el agua	-

ÁCIDO ITACÓNICO



Masa molar	130.10 g/ mol
Densidad	1.632 g/ ml (20 °C)
Punto de ebullición	-
Punto de fusión	175 °C
Índice de refracción	-
Solubilidad en el agua	-

ANHÍDRIDO MALEICO



Masa molar	116.07 g/ mol
Densidad	1.609 g/ ml (20 °C)
Punto de ebullición	-
Punto de fusión	139.4 °C
Índice de refracción	-
Solubilidad en el agua	-

La síntesis de los materiales se llevó a cabo en un proceso semicontinuo, mediante polimerización en emulsión en una etapa, la cual se describe a continuación con detalle:

Se partió de 42.50 g de un látex semilla de estireno/butadieno en una relación 30/70, con un tamaño de partícula de 60 nm*, en volumen, a fin de obtener una distribución de tamaño de partículas más homogéneo, junto con 1.25g de bicarbonato de sodio, 0.5g de Na₂EDTA, 1.67g de trifosfato de sodio, 2.11g de lauril sulfato de sodio, 0.34g de sulfosuccinato de dioctilo y 0.22g de persulfato de amonio disueltos en 270 ml. de agua desionizada que se colocaron dentro un reactor a 200 rpm. Una vez que se alcanzó la temperatura de reacción (80 °C) se fueron dosificando el emulsificante (compuesto por el LSS y el SSD restantes, el iniciador (persulfato de amonio restante), el estireno y el monómero carboxílico, a través de tres bombas dosificadoras (figura 2.1); de tal manera que al finalizar la reacción se tuvieran 700 g en peso Para el caso de los 4 látex modelo preparados a partir del ácido acrílico se hicieron las modificaciones necesarias en la formulación a manera de conservar los 700 g finales.

*Determinado por dispersión de luz con un equipo Marca Nicomp, modelo 370

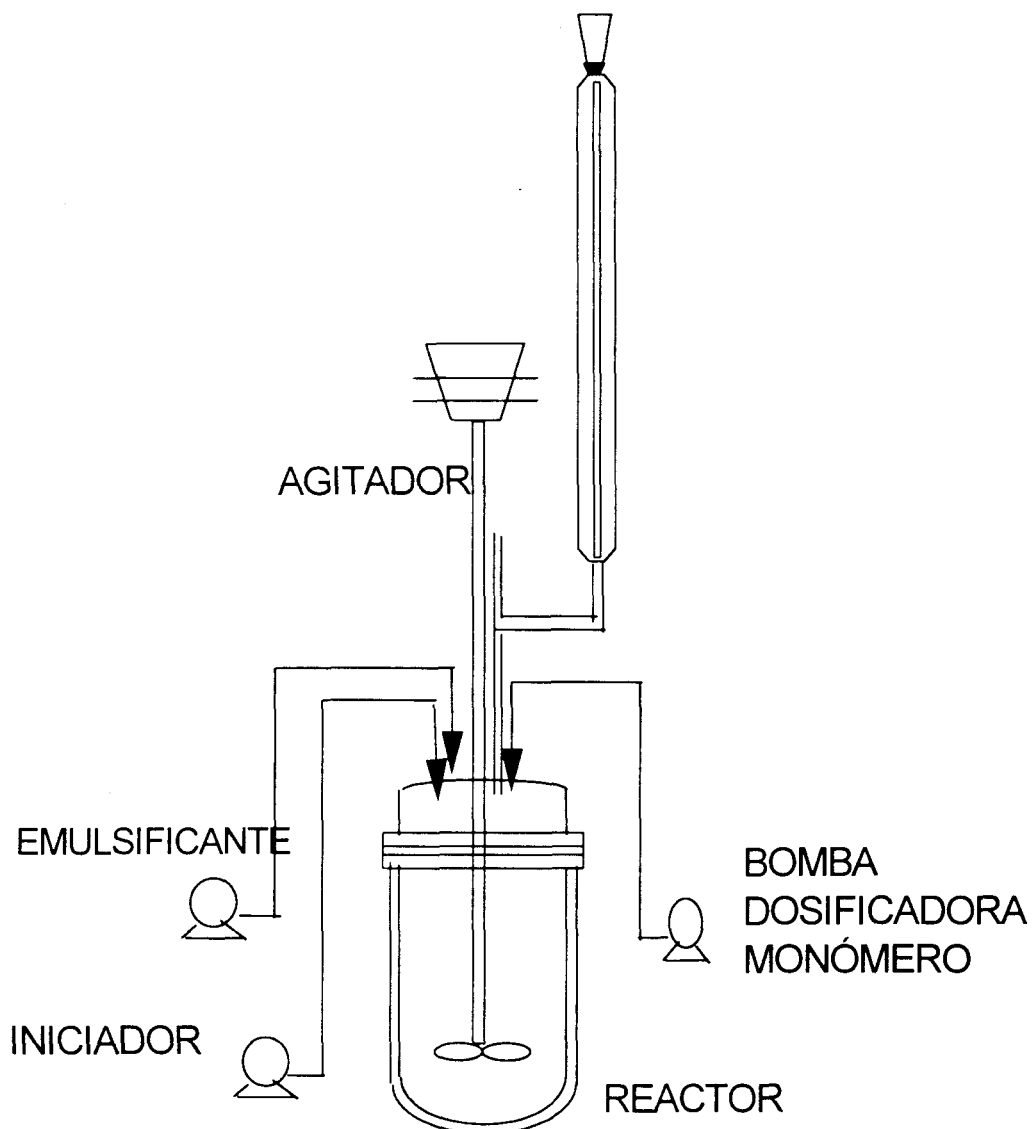


fig. 2.1 Esquema del reactor empleado en las polimerizaciones en emulsión de los látex modelo.

2.2.1 CONCENTRACIÓN DE LOS MONÓMEROS EMPLEADOS

En la tabla 2.2 se resumen las cantidades en moles de los monómeros carboxílicos y de estireno empleados durante las síntesis, ya que para los análisis subsecuentes se requiere conocer la concentración molar del monómero funcionalizante.

TABLA 2.2
Concentraciones en mmoles/g de látex

Monómero carboxílico	Identificación de las muestras de acuerdo al % peso de monómero carboxílico							
	Est-AA al 0.5%	Est-AA al 2%	Est-AA al 5%	Est-AA al 7.5%	Est-AM al 2%	Est-AI al 2%	Est-AnhM al 2%	Est-Est blanco
Ac. Acrílico mmol/g	3.03E-2	12.03E-2	29.72E-2	42.62E-2				
Ac. Metacrilico mmol/g					10.07E-2			
Ac. Itaconico mmol/g						6.67E-2		
Anh. Maleico mmol/g							7.47E-2	
Estireno mmol/g	3.80	3.78	3.74	3.57	3.78	3.78	3.78	3.82

Tamaño de la partícula final del látex Blanco: 120 nm.

El tiempo de reacción fue de seis horas, invariable en cada una de las síntesis y se muestreó cada $\frac{1}{2}$ ó una hora para seguir la cinética de reacción. Las gráficas de la variación de tamaño de partícula, promedio vs tiempo, correspondientes a cuatro de las reacciones se muestran mas delante.

Adicionalmente a los látex modelo, sintetizados y caracterizados también se evaluaron tres látex comerciales de estireno/butadieno, los que serán identificados como: A1, A2 y A3, los cuales son producidos por las compañías Daw (A1) y Quimir (A2 y A3)

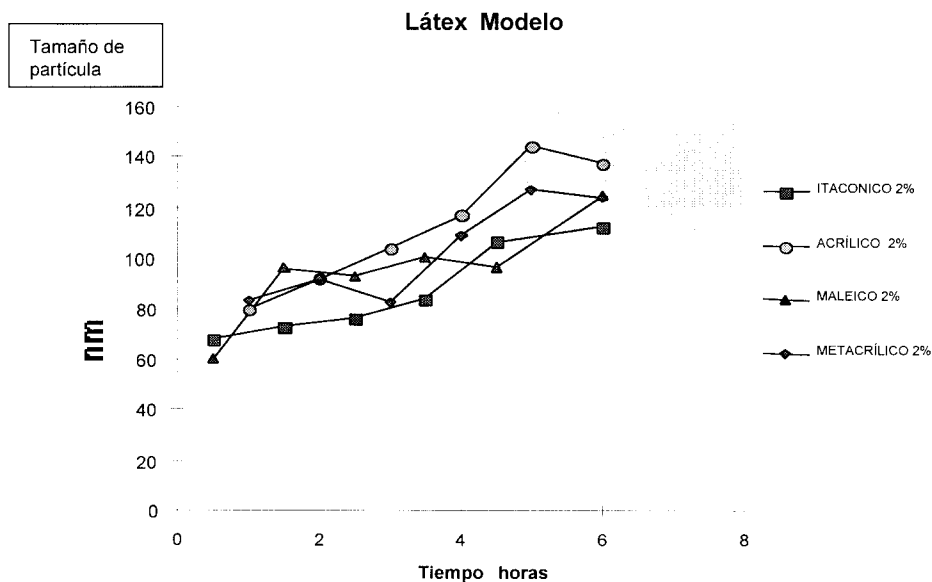
2.2.2 EVOLUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS.

En la tabla 2.3 se muestra la variación de tamaño de partículas durante las síntesis de los látex modelo. Las determinaciones se realizaron con un equipo marca Nicomp modelo 370

Tabla 2.3
Evolución del tamaño de partículas vs Tiempo de Reacción

Tiempo horas	Monómero empleado al 2% en peso (100% estireno)			
	Maleico	Itacónico	Metacrílico	Acrílico
0.5	60 nm	68		
1			83 nm	80 nm
1.5	96 nm	72		
2			92 nm	92 nm
2.5	93 nm	76		
3			82 nm	104 nm
3.5	100 m	84		
4			109 nm	116 nm
4.5	96 m	84		
5			127nm	144 nm
6	124 nm	106	123 nm	137 nm
Látex lavado	132 nm	103 nm	127 mn	125 nm

En la gráfica 2.1 se muestran las curvas de variación de diámetro de partícula respecto al tiempo de reacción obtenidas durante la síntesis de cuatro de los diferentes látex modelo.



Gráfica 2.1 Curvas de variación de tamaño de partícula

Como se puede apreciar, el tamaño de partícula tiene un crecimiento gradual en todo el intervalo de reacción para cada una de las síntesis. Cabe mencionar que los tamaños de partículas finales también fueron estimados a partir de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica, lo que será descrito en el capítulo posterior.

Tabla 2.4
Tamaños de partícula de los látex
comerciales

Muestra	Diámetro	Desviación estándar
A1	111 nm	0.295
A2	146 nm	0.311
A3	188 nm	0.224

2.2.3 ANÁLISIS CINÉTICO

La cinética del porcentaje de conversión determinada gravimétricamente para todas las reacciones se muestran en las gráficas 2.2 y 2.3. Este procedimiento se llevó a cabo para todos los látex modelo sintetizados.

El total de conversión de monómeros volátiles como el estireno puede ser útil para análisis gravimétrico (pesando el extracto seco de látex) este método consiste en pesar el residuo seco obtenido a partir de látex integral durante 2 hr a 110 °C.

Si definimos f como la relación máxima de masa que puede haber de monómero-polímero

$$f = \frac{W_r}{W_i} \quad (2.1)$$

donde

W_r = es el peso de reactantes que constituyen la cadena

W_i = peso total de látex

Entonces, para calcular el % de conversión con el tiempo se tiene:

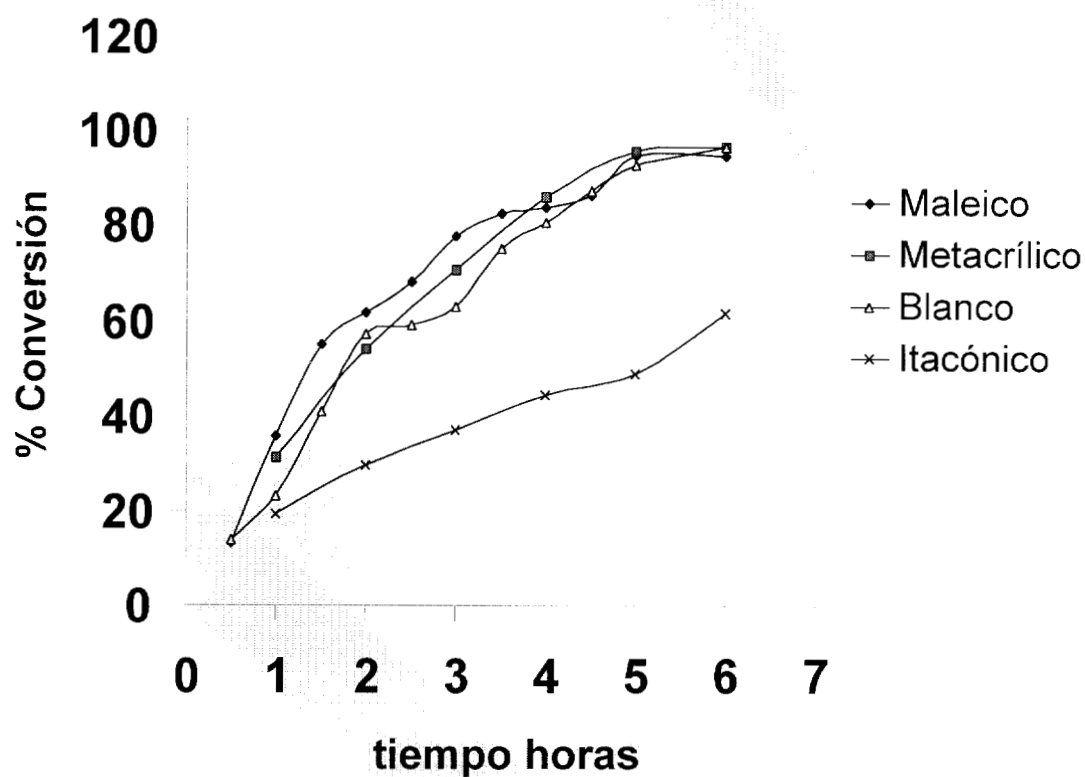
$$\text{Conversión} = \frac{W_p}{fW_i} \quad (2.2)$$

Donde

W_p = peso de polímero en el látex muestra, que esta en relación directa con el monómero reaccionado

W_i = peso del látex muestra

Las gráficas que a continuación se muestran corresponden al porcentaje de conversión de los monómeros durante las síntesis de los látex modelo, para aquellos látex que se sintetizaron con 2 partes de monómero carboxílico en peso. Los datos se muestran en la gráfica 2.2.



Gráfica 2.2 Porcentaje de Conversión, 2% en peso de monómero carboxílico

Como se puede observar para todas las reacciones de síntesis el porcentaje de conversión fue alto, siendo cercanas al 100% en casi todas las reacciones, a excepción del látex con ácido itacónico, debido probablemente a su menor reactividad o su baja pureza.

Las reactividades de los diferentes monómeros carboxílicos frente al monómero de estireno se muestran en la tabla 2.5

Tabla 2.5

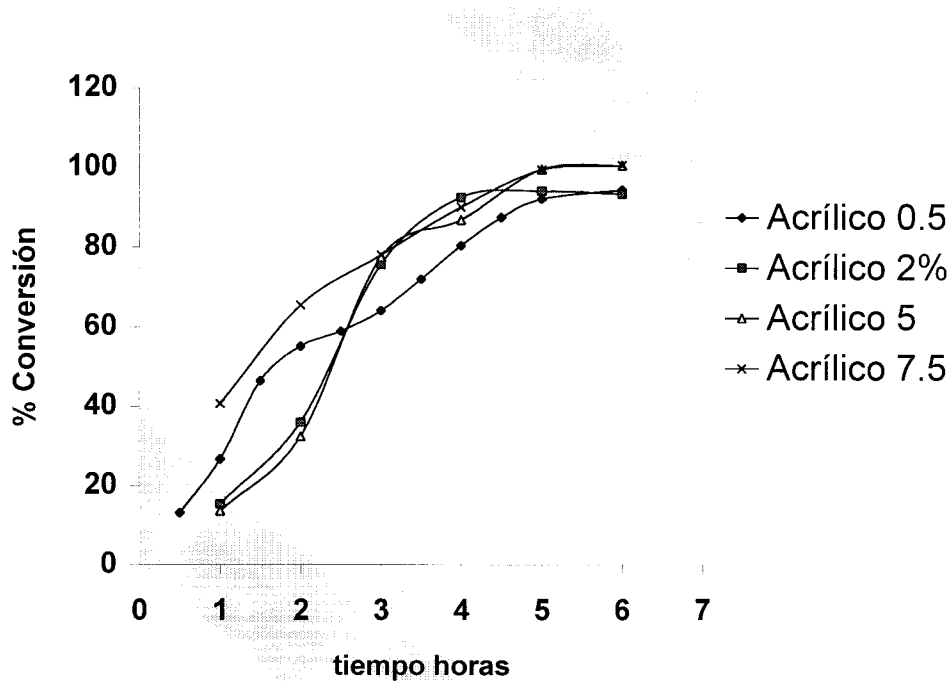
Reactividades de los diferentes monómeros empleados en la síntesis de látex modelo [1]

Monómeros	r_1	r_2
Estireno		
Ácido Itacónico	0.260	0.120
Anhídrido maleico	0.040	0.000
Ácido acrílico	0.150	0.250
Ácido metacrílico	0.041	0.631

Donde

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}, \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

K representan las velocidades de reacción, y los subíndices el monómero del que se trata, 1 monómero de estireno, 2 monómero carboxílico.



Gráfica 2.3 Porcentaje de Conversión, monómero ácido acrílico

La gráfica 2.3 corresponde a la cinética de reacción de los látex modelo, utilizando 0.5, 2.0, 5.0 y 7.5 partes de monómero de ácido acrílico en peso respecto a 100 de estireno.

2.3 LAVADO DE LOS LÁTEX

Este paso es indispensable para separar las especies remanentes solubles y eliminar los ingredientes que pueden perturbar la caracterización de la función química a analizar (residuos del iniciador y de sus productos de descomposición, electrolitos diversos, emulsificantes ionicos y no ionicos, monómeros residuales, etc.)

2.3.1 SEPARACIÓN DE LAS FASES

Una vez sintetizados, los látex modelo se lavaron junto con los látex comerciales. Varias técnicas pueden emplearse para separar las fases de un látex y la elección se hace de acuerdo al tipo de análisis que se desee hacer; así, se tiene por ejemplo la precipitación de partículas por desestabilización de la emulsión, que puede ser utilizada para aislar esta fase de la fase acuosa o suero. El polímero precipitado, lavado y seco serviría para determinar masas molares, temperatura de transición vítrea, etc. Otras técnicas pueden aplicarse para la caracterización de las partículas en estado coloidal en ausencia del suero original,. El intercambio de suero, que consiste en sustituir el suero original del látex por agua desionizada conduce a la obtención de un látex al que se le dice “lavado” sobre el que se puede practicar la cuantificación de grupos ácidos puede ser practicado. La técnica más utilizada en este trabajo fue la centrifugación, que permite el análisis de la fase de partículas (bajo su forma coloidal o floculada), así como de la fase acuosa.

Durante la centrifugación, el látex es sometido a una aceleración mucho más grande que la gravitacional. Esta aceleración permite la separación de las partículas por sedimentación en el fondo del recipiente que lo contiene, y su valor puede ser estimado a partir de la siguiente expresión: [2]

$$a=5.59E-6 n^2D \quad (2.3)$$

donde:

a= es la aceleración expresada en el número de veces el valor de la aceleración gravitacional (g)

n= es la velocidad de rotación en revoluciones por minuto y,

D= es el diámetro del rotor.

Cuando se centrifuga látex, la aceleración puede provocar floculación, por lo que es necesario centrifugar el látex a baja temperatura, si se está interesado en recuperar la fase de partículas redispersable en agua. Para la mayoría de los látex centrifugados en éste trabajo no hubo floculación durante las separaciones de partículas, utilizando las siguientes condiciones:

Aparato: Ultracentrífuga marca BECKMAN, modelo L8-M,

Equipado con un rotor de 20 cm de diámetro.

a: 54000 g

Velocidad de rotación: 22000 rpm

Temperatura de trabajo: 0 a 4 °C

Tiempo de centrifugación (por corrida): 120 min.

Concentración aproximada de látex: 50%

El número de lavados fue determinado apoyándose en mediciones de conductividad del suero recuperado en cada uno de los lavados, con el conductímetro marca Cole Parmer, modelo 19101-00. Se necesitaron varias centrifugaciones en cada uno de los látex para obtener partículas perfectamente libres de especies solubles.

La tabla 2.6 resume las conductividades obtenidas en los sueros recuperados en cada uno de los lavados.

TABLA 2.6

Valores de conductividad obtenidas en el transcurso de lavado de los látex.

Identificación (clave)	Lavado 2 mS/cm	Lavado 2 mS/cm	Lavado 3 μS/cm	Lavado 4 μS/cm	Lavado 5 μS/cm	lavado 6 μS/cm	lavado 7 μS/cm
Est-AAal 0.5%	<200	<200	165	128	54.6	17.7	9.7
Est-AA al 2%	<200	<200	177	135	46.1	11.1	4.3
Est-AA al 5%	<200	<200	195	113	40.6	17.7	5.3
Est-AA al 7.5%	<200	<200	183	133	56.3	14.3	8.9
Est-AnM al 2%	<200	<200	181	131	42.7	19.3	4.8
Est-AM al 2%	<200	<200	168	125	53.8	28.7	6.2
Est-AI al 2%	<200	<200	188	119	52.7	19.8	4.7
Est-Est	<200	<200	179	132	24.9	17.3	5.5
A1	<200	<200	<200	117	36.8	16.2	6.1
A2	<200	<200	198	117	39.6	19.4	10.1
A3	<200	<200	182	107	48.1	13.2	5.8

Las partículas coloidales no sufrieron ninguna aglomeración, como se confirmó por mediciones de tamaño de partícula efectuadas antes y después del lavado de los látex, (ver tabla 2.3) Esto se realizó utilizando la técnica de

dispersión de luz con un equipo dispersor, marca Nicomp, modelo 370. En todos los látex, una vez lavados, se calculó el número de partículas/ ml. de látex (ver tabla 2.7), lo que a continuación se detalla.

La combinación de las técnicas de caracterización cinética y tamaño de partícula permite el cálculo de funciones tales como el número de partículas por unidad de masa (frecuentemente por litro de emulsión). El número de partículas de látex en un momento dado durante la polimerización está dado por:

$$N_p = \frac{\text{Volumen de polímero formado}}{\text{Volumen de una partícula}} \quad (2.4)$$

TABLA 2.7

Algunas propiedades físicas de los látex modelo y comerciales

Identificación de muestras	pH de Látex integrales	% Sólidos látex Integrales	% Sólidos látex lavados	Concentración* de partículas/ml Np
Est-AAal 0.5%	4.76	40.20	-	-
Est-AA al 2%	3.89	40.06	0.59	5.39E13
Est-AA al 5%	3.98	43.73	-	-
Est-AA al 7.5%	3.97	43.80	-	-
Est-AnhMa al 2%	2.13	40.85	11.07	8.87E14
Est-AM al 2%	5.52	41.68	0.63	5.65E14
Est-AI al 2%	3.55	22.58	0.39	6.54E13
Est-Est	7.08	41.30	1.89	2.02E14
A1	10.11	51.22	3.57	4.81E14
A2	10.23	46.75	5.13	3.04E14
A3	10.24	46.79	4.57	1.26E14

La ecuación 2.5 sugiere que el número de partículas es función de la conversión (esta puede ser representada por el porcentaje de sólidos) y de la media del tamaño de partículas, ambas función del tiempo de reacción. El número de partículas es a menudo expresado por unidad de masa de látex en función del porcentaje de sólidos y de la media del diámetro de partículas:

$$N_p = 10^{-21} \frac{6PS}{\rho_p \pi D_p^3(t)} \quad (2.5)$$

donde:

N_p = Número de partículas por cm^3 de látex,

PS = Es el total de sólidos del látex, expresado en porcentaje,

ρ_p = Densidad de la masa del polímero, (1.05g /ml de poliestireno)

$D_p(t)$ = Es la media del diámetro de la partículas, en un tiempo dado durante la polimerización expresada en nm.

2.4 CONCLUSIONES

-Se sintetizaron ocho látex modelo, por medio de la polimerización en emulsión, a partir del monómero de estireno y diferentes monómeros carboxílicos con lo que se obtuvieron látex estables con tamaños de partícula coloidales.

-Los porcentos de conversión, en las reacciones fueron muy cercanos al 100%, excepto para el látex que se sintetizó a partir de estireno y el ácido itacónico, donde éste llegó solamente al 62% de conversión, lo que nos indica la baja reactividad del monómero carboxílico.

* Número estimado, a partir del diámetro de partícula obtenido por la técnica de dispersión de luz.

-Una vez lavados los látex, por medio de la técnica de ultracentrifugación, se obtuvieron partículas estables y libres de especies remanentes solubles que pueden perturbar la posterior caracterización de las partículas coloidales. Estos látex fueron utilizados como testigos para determinar el potencial de las diversas técnicas utilizadas y poder emplearlas en la caracterización.

Las técnicas analíticas aplicadas al estudio de los látex lavados se muestra detalladamente en el capítulo 3 de esta tesis.

REFERENCIAS

1. Brandrup, J., Immergut, E.H., "Polymer Handbook", New York: Wiley Interscience, (1970).
2. Perry, R. H, Chilton, C. H., "Chemical Engineer's Handbook" New York: Mc Graw Hill, (1973).

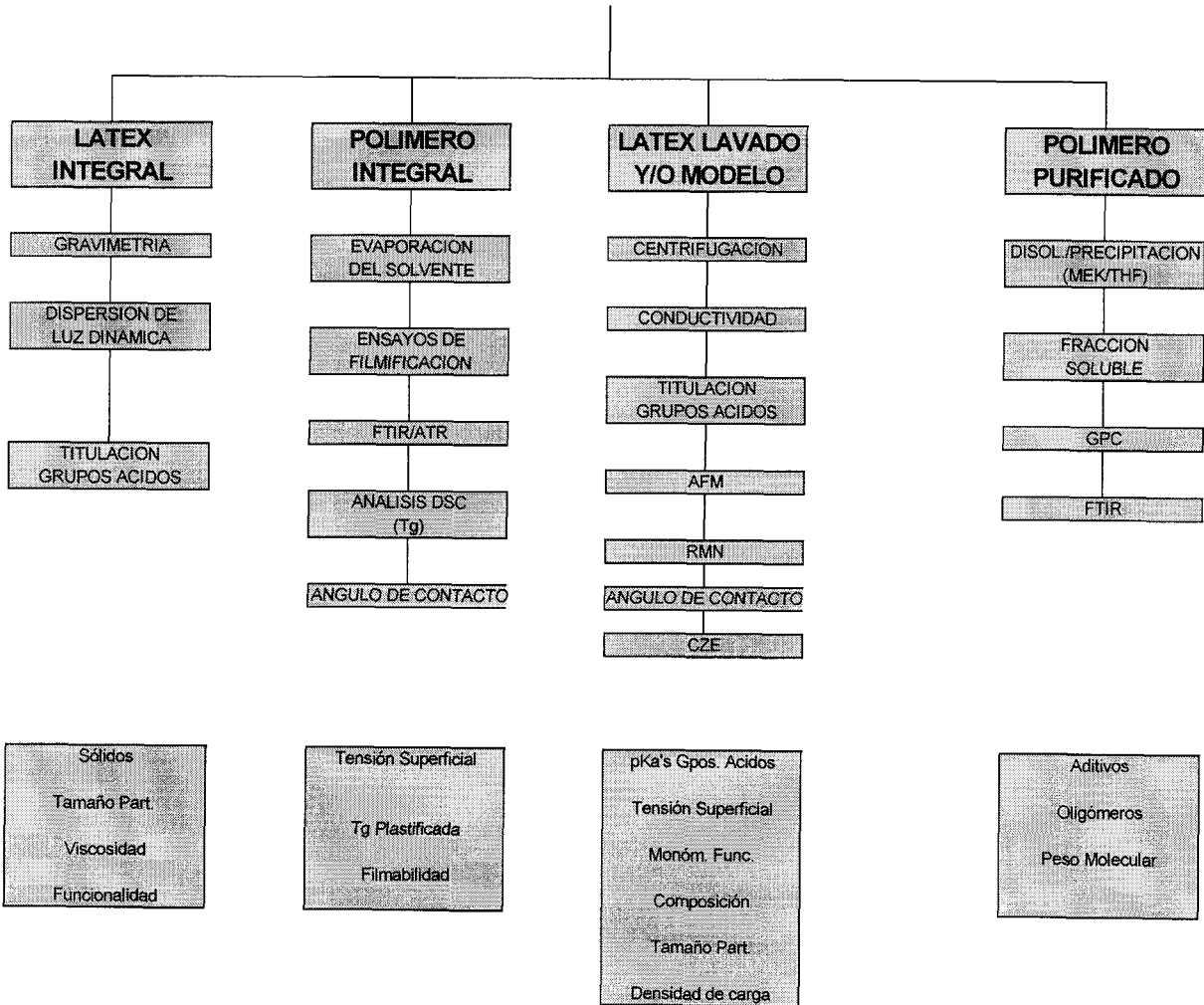
CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN DE LÁTEX MODELO Y COMERCIALES

ARBOL NORMATIVO

Antes de entrar en detalle con cada una de las técnicas de caracterización se muestra el esquema global seguido durante la caracterización. Al final de cada columna se menciona el objetivo que se pretende con cada una de ellas.

METODOLOGIA SEGUIDA DURANTE EL TRABAJO DE INVESTIGACION



3.1 CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDO SUPERFICIAL

Esta parte del trabajo tiene por objeto el analizar las partículas de látex, de acuerdo a la cantidad de grupos carboxílicos superficiales, apoyados en las técnicas de potenciometría y conductimetría.

En una polimerización en emulsión clásica, en donde se involucran grupos carboxílicos funcionalizantes, es posible encontrar dichos monómeros de la siguiente forma, dependiendo de las condiciones de polimerización:

1).- Grupos carboxílicos incrustados en la parte superficial de la partícula que de ahora en adelante se denominarán como grupos ácidos "superficiales".

2).- Grupos carboxílicos que están ocluidos dentro de la partícula de látex o que son inaccesibles a la detección por el método presentado aquí, llamados "ocluídos".

3).- Monómeros que no reaccionaron, desorbidos ó solubilizados en el suero serán llamados "ácidos libres", a menos que se especifique otra cosa.

Las técnicas típicas para conocer la distribución de estos ácidos son la titulación potenciométrica y conductimétrica, siendo la más empleada esta última. Hen [1] ha mostrado que una simple titulación conductimétrica con H_2SO_4 por retroceso da información muy valiosa acerca de esa distribución. Sin embargo existe cierta discrepancia con Vanderhoff [2], que emplea otro tipo de titulación conductimétrica, donde se titulan directamente los grupos carboxílo con NaOH. Estas diferencias serán mencionadas mas adelante.

3.1.1 GENERALIDADES

La figura 3.1 muestra una curva típica de una titulación conductimétrica obtenida con látex de poliestireno carboxilado. En general las características de la curva están de acuerdo por lo descrito por Hen [1].

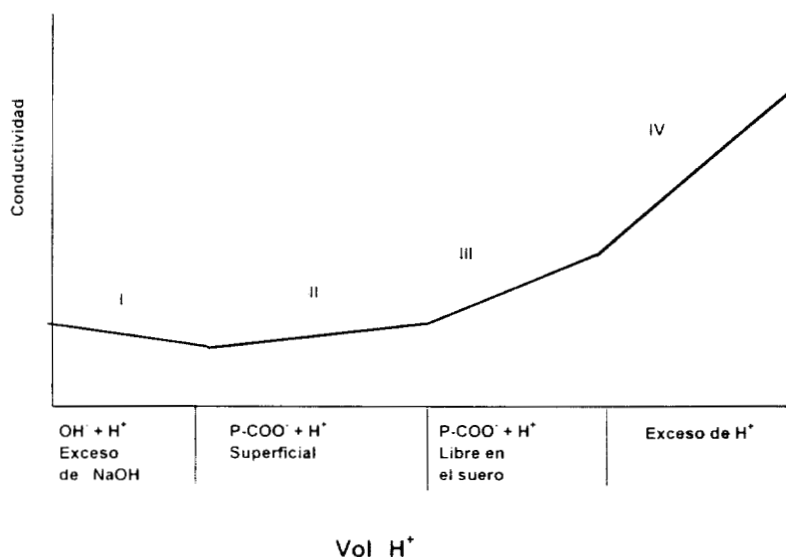


Fig 3.1. Representación esquemática de una titulación conductimétrica típica de látex por el método de Hen.

En la curva se pueden apreciar cuatro regiones, de las cuales la primera de ellas (I) corresponde a la neutralización del exceso de NaOH, seguida de la región (II) correspondiente a la neutralización de los grupos carboxílicos superficiales; las regiones tres (III) y cuatro (IV) corresponde a la neutralización de los grupos en el suero y el exceso de ácido con el que fue titulada la muestra. Así es como se ha convenido determinar la distribución de ácidos carboxílicos de un látex.

La distribución de grupos ácidos que es estimada de esta manera suele ser una asignación arbitraria, pues la distribución del ácido cambia con el tiempo [3]; este cambio puede deberse a que la partícula que esté expuesta al álcali se hinche y haya difusión de grupos carboxílicos del interior de la partícula a la superficie. Este método es de gran utilidad si es empleado en sistemas donde es preciso hacer una comparación de distribución de ácidos, siempre y cuando se lleven a cabo los experimentos bajo las mismas condiciones (temperatura, agitación, tiempo de titulación).

La figura 3.2 muestra una curva de una titulación directa típica; es decir, que el látex es valorado directamente con sosa sin ningún tratamiento previo. La región (I) es debida a los grupos sulfato terminales de las moléculas del polímero, provenientes del emulsificante y/o iniciador, la región (II) corresponde a los grupos carboxílicos del copolímero. El contenido carboxílico determinado por este método se acerca al correspondiente contenido superficial determinado por el método de Hen.

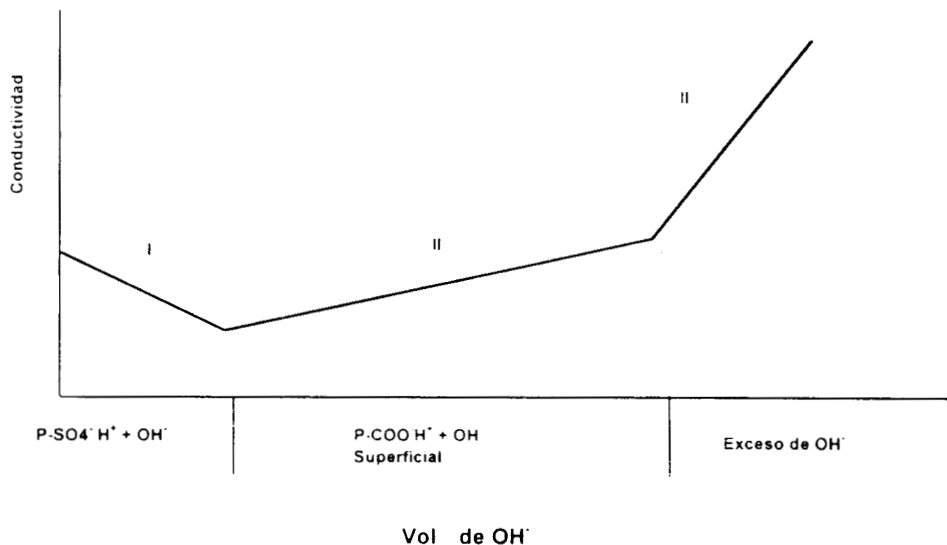


Fig. 3.2. Representación esquemática de una titulación conductimétrica típica de látex por el método de Vanderhoff [2].

Antes de entrar en detalle con los resultados obtenidos a partir de las técnicas de conductimetría y potenciometría, es necesario repasar algunos conceptos teóricos relacionados con la conductimetría:

Cuando una corriente eléctrica fluye en una celda electroquímica la corriente es transportada por los iones en movimiento (positivos y negativos); una celda simple de conductividad se ilustra en la figura 3.3. La celda se llena con solución y la resistencia de la celda se mide mediante la colocación de ésta sobre un puente de Wheatston que funciona en este caso con corriente alterna.

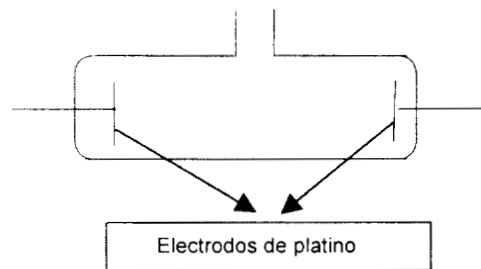


Figura 3.3 Representación de una celda conductimétrica

La resistencia está dada por:

$$R = \frac{l}{kA} = \frac{1}{L} \quad (3.1)$$

donde:

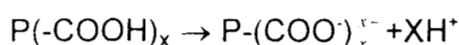
$L = \frac{kA}{l}$ es la conductancia en unidades [$\text{Ohm}^{-1} = \text{S}$]

l = es la distancia entre los electrodos [cm]

A = es el área [cm^2]

Las soluciones electrolíticas obedecen la ley de Ohm, y también se sabe que la conductividad está compuesta de contribuciones individuales de cada ion, lo que se conoce como la *ley de la migración independiente de iones*.

Si se considera la partícula (P), de látex cargado con X grupos carboxilo que se encuentran completamente disociados en V_+ (H^+) iones positivos y V_- ($P-COO^-$) iones negativos.



Sean N_+ y N_- el número de iones positivos y negativos por unidad de volumen respectivamente, sus velocidades v_+ y v_- y sus cargas z_+e y z_-e , entonces la densidad de corriente es:

$$j = N_+v_+z_+e + N_-v_-z_-e \quad (3.2)$$

Si se tienen c^* moles del compuesto por unidad de volumen, la composición sería:

$$N_+ = V_+c^*N_H \quad (3.3)$$

y

$$N_- = V_-c^*N_H \quad (3.4)$$

Como $F = N_He$, la expresión se transforma en:

$$j = c^*F(V_+z_+v_+ + V_-z_-v_-) \quad (3.5)$$

donde F es la carga equivalente.

De acuerdo a la movilidad ($v = \mu E$) donde μ se define como movilidad y E como campo eléctrico).

$$j = c^* F (V_+ z_+ \mu_+ + V_- z_- \mu_-) E \quad (3.6)$$

y comparando con la ley de Ohm, tenemos que la conductividad es:

$$k = c^* F (V_+ z_+ v_+ + V_- z_- v_-) \quad (3.7)$$

De la ecuación 3.7 se puede apreciar que k es proporcional a la concentración de la solución, c^* ; las demás propiedades son constantes, excepto la movilidad μ_+ y μ_- ; que dependen ligeramente de la concentración; entonces se define la conductividad molar o equivalente del electrolito por:

$$\Lambda \equiv \frac{k}{c^*} \quad (3.8)$$

Combinando las ecuaciones 3.7 y 3.8 se tiene:

$$\Lambda \equiv F (V_+ z_+ \mu_+ + V_- z_- \mu_-) \quad (3.9)$$

ya que las conductividades individuales están definidas por:

$$\lambda = (V_+ z_+ \mu_+) F \quad (3.10)$$

$$\lambda = (V_- z_- \mu_-) F \quad (3.11)$$

Se redefine la ecuación 3.9 como:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3.12)$$

Donde se expresa la conductividad equivalente como la suma de las conductividades de cada ion presente en el sistema (esto es cierto si la solución electrolítica está diluida).

3.1.2 PROCEDIMIENTO

Antes de efectuar las titulaciones de los látex se siguieron potenciométricamente las titulaciones de los monómeros empleados en las síntesis de los látex modelo (ver tabla 3.1) con el fin de calcular su pKa y tenerlo como referencia. Posteriormente, las titulaciones de los látex modelo (sólo los látex sintetizados al 2% en peso del monómero funcional carboxílico) y comerciales se siguieron potenciométrica y conductimétricamente.

Tabla 3.1

Identificación de Látex

Látex (clave)	Monómero carboxílico empleado
Látex Modelo	
Blanco	Sin monómero carboxílico
Est AA	Acido Acrílico
Est-AMet	Acido Metacrílico
Est-AMal	Acido Maleico
Látex comerciales	
A1	Desconocido
A2	Desconocido
A3	Desconocido

3.1.2.1 Titulación de los Monómeros.

Los monómeros fueron titulados con $[\text{NaOH}] = 0.09523\text{N}$, estandarizada con ftalato ácido de potasio, a temperatura ambiente. Las curvas se muestran en las figuras 3.4 y 3.5

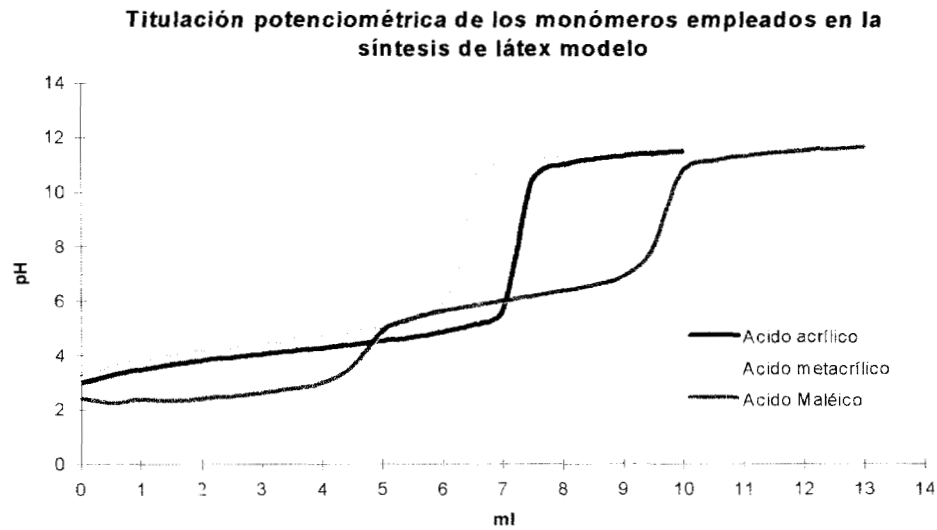


Figura 3.4 Titulaciones potenciométricas de monómeros acrílicos

Determinación de pK experimental aplicando la ec. de Henderson Hasselbalch

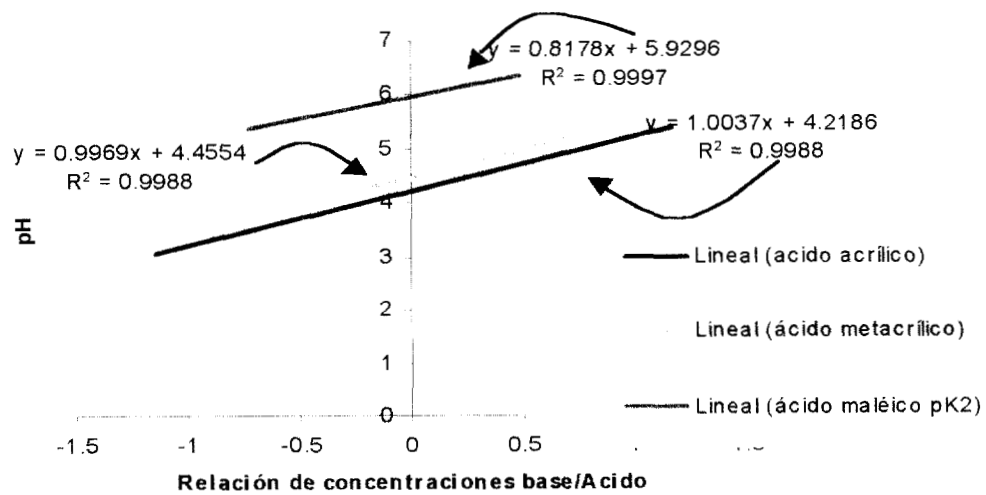


figura 3.5 determinacion de pKa's con la ecuación Henderson Hasselbalch

La *tabla de variación de cantidades molares*, mediante el *modelo de perturbaciones aditivas* [4], sirve para describir las curvas potenciométricas obtenidas para los monómeros; ésto se ejemplifica con el monómero de **ácido maleico**. Estas tablas nos ayudan a visualizar las cantidades molares que hay en cada punto en la reacción de valoración*.

1era Reacción de valoración

$$\text{COOHCH=CHCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{COOHCH=CHCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

Inicio	CoVo			
Se agrega		zVCo		
a.p.e	Co(Vo-zv)	ε VoCo	zvCo	Cte
p.e1	γ VoCo	ε VoCo	VoCo	Cte

2da reacción de valoración

$$\text{COOHCH=CHCOO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{COOCH=CHCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

Inicio	VoCo			
Se agrega		zv'Co		
a.p.e	Co(Vo-zv')	ε 'VoCo	zv'Co	Cte
p.e2	ε 'VoCo	ε 'VoCo	VoCo	Cte
d.p.e 2	ε 'VoCo	Co(zv'-Vo)	VoCo	Cte

donde:

Vo, v, v' = el volumen en mililitros

Co= Concentración mmol/mililitro

La relación v y v'es: $v=v'+Vo/z$

ε = Cantidad adimensional que representa la cantidad de valorante que no reacciona.

z representa la relación de concentraciones $\frac{C}{C_0}$, C de la sosa y Co de ácido.

* Se desprecian los equilibrios de interferencia. ver referencia 5, pagina 127

Los valores de pKa estimados por el método Henderson Hasselbalch se muestran en la tabla 3.2 y se comparan con los datos reportados en la literatura.

Tabla 3.2

Estimados de pK por el método Henderson Hasselbalch

Monómero	pKa Estimado	pKa Reportado [6]
Acido acrílico	4.22	4.25
Acido metacrílico	4.45	4.66
Acido maleico	[*] , 5.93	1.83, 6.07
Acido itacónico	-	-

3.1.2.2 Titulaciones de los látex modelo y comerciales.

A partir de los látex modelo y comerciales una vez lavados por ultracentrifugación, excepto el correspondiente a Estireno-Acido Itacónico (Est-AI) por presentar problemas con esta técnica:

1. Se determinó la densidad y se procedió a titular cada uno de los látex
2. En cada uno de los casos se tomó una alícuota aproximada de 3g (ver tabla 3.3), y se agregaron 50 ml de agua desionizada. En el caso de los látex comerciales se tomaron pesos de muestra inferiores a 0.5 g (ver tabla 3.3).
3. Se realizó la titulación de la muestra con NaOH manteniendo la agitación y temperatura constantes a 25 °C. (cada titulación se realizó por duplicado y en algunos casos por triplicado). El seguimiento de las titulaciones se llevó a cabo por potenciometría y conductimetría al mismo tiempo.

^{*} No estimable por este método

El esquema de la celda de vidrio usada durante las titulaciones se muestra en la figura 3.6

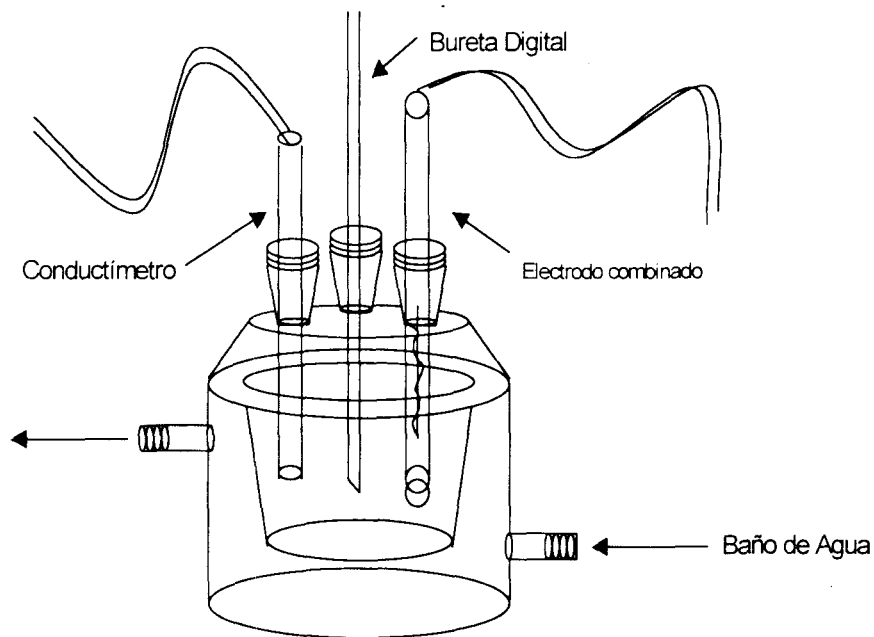


Figura 3.6 Diagrama de la celda empleada durante las titulaciones potenciométricas y conductimétricas

El equipo empleado fue el siguiente:

Potenciómetro: Marca Tacussel

Conductímetro: Marca Cole Parmer, modelo 19100-00

Bureta Digital: Marca: Brand II de 25 ml

4. La misma muestra se tituló por retroceso con HCl con seguimiento potenciométrico y conductimétrico.

Las concentraciones de los estándares utilizados fueron:

Látex modelo

[NaOH]= 0.9860 N

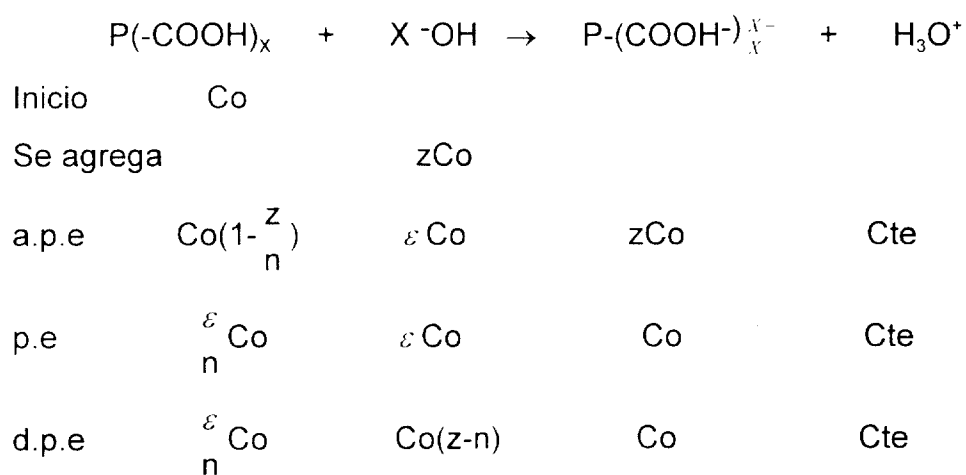
[HCl]= 0.0759 N

Látex comerciales

[NaOH]= 0.00975 N

[HCl]=0.0047 N

Con lo descrito anteriormente y junto con la ley de acción de masas es posible explicar la variación de conductividad durante el proceso de titulación de los látex. Consideremos la reacción de valoración, donde P simboliza la partícula de látex y $-\text{COOH}$ un grupo carboxilo cualquiera. La *tabla de variación de cantidades molares* estará dada de la siguiente forma:



donde:

Co es la concentración formal

Las conductividades en cada punto de la reacción de valoración están dadas por:

Inicio: $k = (C_{P-COO} \cdot \lambda_{PCOO} + C_{H^+} \cdot \lambda_{H^+})$

Antes del punto de equivalencia: $(C_{P-COO} \cdot \lambda_{PCOO} + C_{H^+} \cdot \lambda_{H^+})$

Punto de equivalencia: $k = (C_{P-COO} \cdot \lambda_{PCOO} + C_{H^+} + \lambda_{H^+})$

Después del punto de equivalencia: $k = (C_{OH} \cdot \lambda_{OH} + C_{P-COO} \cdot \lambda_{PCOO} + C_{H^+} \cdot \lambda_{H^+})$

Las titulaciones potenciométricas no resultaron de gran utilidad durante la cuantificación de ácido superficial debido a una menor sensibilidad en los puntos de equivalencia, como se verá más adelante.

En la tabla 3.3 se resumen algunas propiedades de los látex analizados

3.1.3 RESULTADOS

Tabla 3.3

Propiedades de los látex analizados

Muestra	Densidad (g/ml)	Masa de Látex	Concentración en No de partículas/por ml de solución *
Est-AA	1.0118	3.1186 g	2.75E12
Est -AcMet	1.0117	3.0257 g	3.79E12
Est-AcMal	1.0174	3.0643 g	3.63E12
Blanco	1.0130	2.6085 g	9.28 E11
A1	1.0118	0.2302g	2.18E12
A2	1.0116	0.2218g	1.33E12
A3	1.0120	0.2347g	1.43E12

* Calculado a partir de la concentración inicial tabla 2.5 y llevada al volumen de titulación.

Es importante notar que la acidez total del látex analizado depende del número de partículas de látex en la solución. De la tabla 3.1 podemos observar que el número de partículas posee un intervalo muy amplio de concentraciones, por lo que se debe de ser muy cuidadoso durante la interpretación de resultados.

Las curvas de titulación potenciométricas y conductimétricas que se obtuvieron por estas técnicas son numerosas, y sólo se mostrarán algunas de ellas, resaltando en cada caso lo más relevante observado.

3.1.2.1 Látex Modelo

Las curvas que se muestran a continuación corresponden a las titulaciones del látex modelo sintetizado con el monómero funcionalizante de ácido acrílico. En general todas las curvas obtenidas durante la titulación de los látex modelo tienen las mismas características.

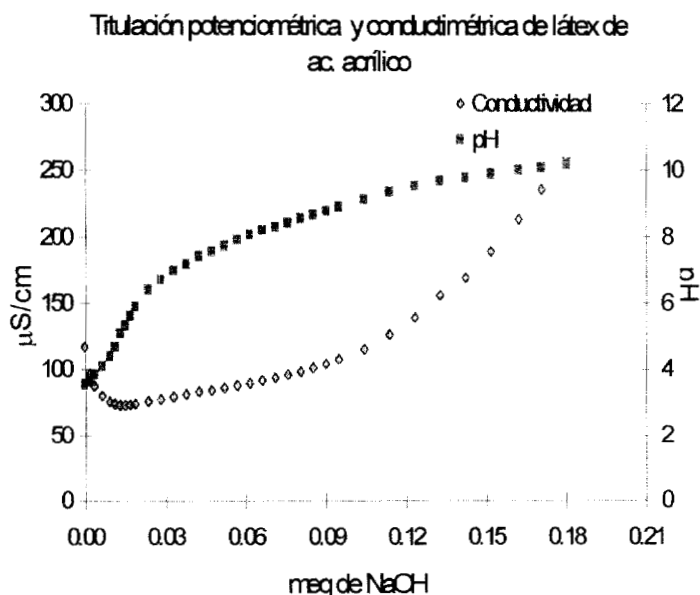


Fig. 3.7 Titulación Directa, Est-AA

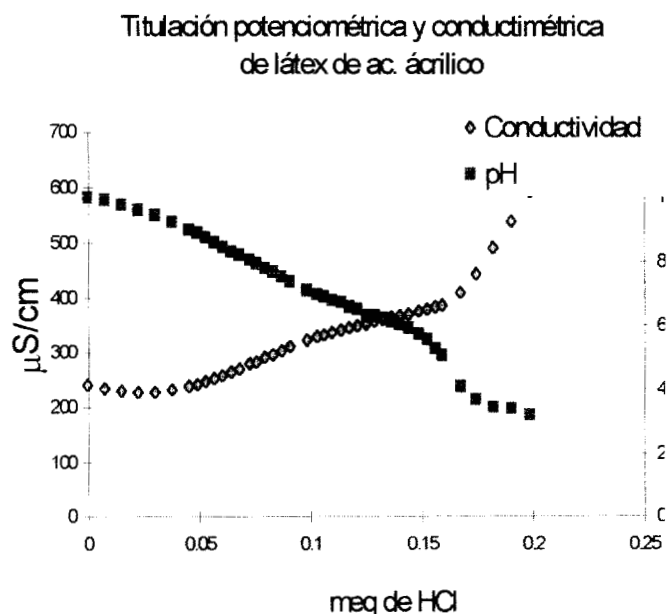


Fig. 3.8 Titulación por Retroceso Est-AA

En estas gráficas se muestran las curvas tanto conductimétricas como potenciométricas, de donde podemos ver que la técnica potenciométrica es mucho menos sensible que la conductimétrica a los cambios de pendiente, por lo que conviene analizar los puntos de equivalencia a partir de las curvas conductimétricas.

Las curvas correspondientes a las figuras 3.7 y 3.8 muestran varias pendientes, tal como es descrito por Hen [1] y Vanderhoff [2]. Asimismo, se comprueba que los miliequivalentes de titulante estimados a partir de la segunda pendiente, por el método Hen (retroceso) varía con el tiempo, aunque llega siempre a ser constante después de un período en el que el álcali ha permanecido en contacto con las partículas. Además de este efecto, las curvas obtenidas por retroceso presentan una tercera pendiente que en teoría debería corresponder al ácido libre (ver figura 3.1), lo que no es congruente en estos látex analizados, ya que fueron titulados libres del suero original, tal como fue descrito en el inciso 2.3.1 del capítulo 2.

Estas características en las curvas son reproducibles (ya que se realizaron 2 ó 3 valoraciones por cada muestra) por lo que se descarta la posibilidad de errores no sistemáticos durante la experimentación. En las figuras 3.9 y 3.10 se ejemplifica esta reproducibilidad con dos muestras del mismo látex funcionalizado con ácido acrílico.

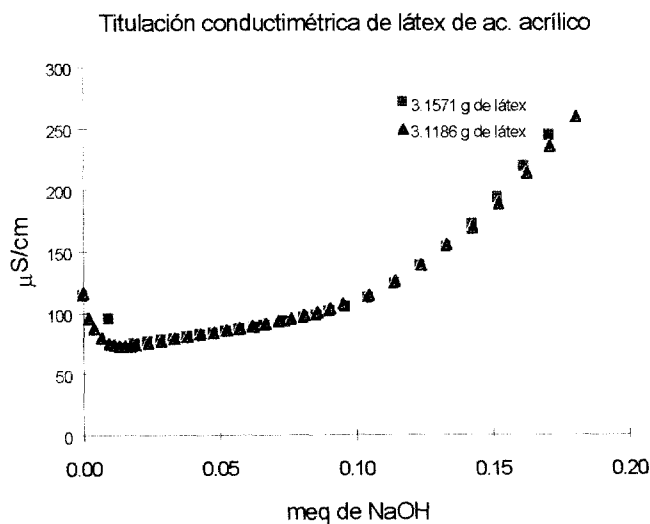


Fig. 3.9 Titulación Directa, Est-AA

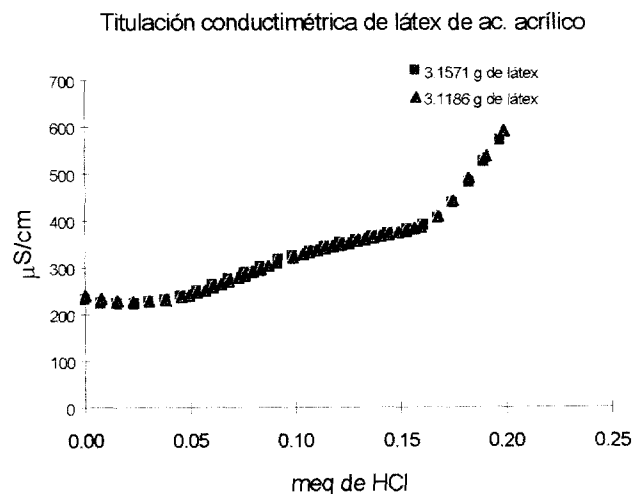


Fig. 3.10 Titulación por Retroceso Est-AA

El hecho de que los dos métodos no sean aparentemente consistentes entre ellos, y que los experimentos sean reproducibles en todos los casos, nos lleva a pensar que existe una fuerte respuesta debida a otro efecto que no es precisamente el de la reacción ácido-base en la superficie de la partícula. Sin embargo, es necesario determinar cual de los dos métodos es el más adecuado para estimar la cantidad de ácido superficial. Para esto se procedió a titular el látex que fue preparado en ausencia de monómeros carboxílicos (blanco) y se obtuvieron las curvas que se muestran en las figuras 3.11 y 3.12:

Titulación potenciométrica y conductimétrica del látex de Estireno (Blanco)

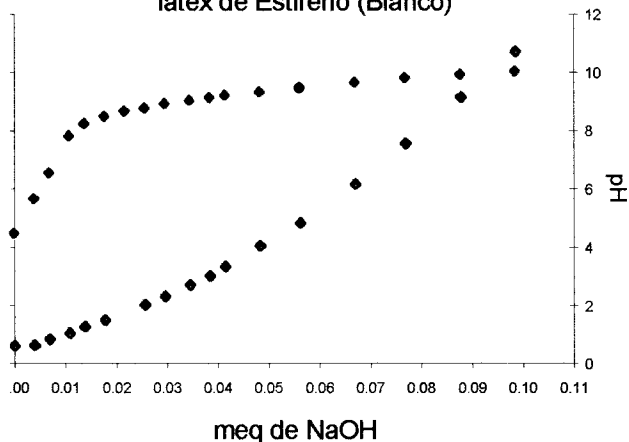


Fig. 3.11 Titulación Directa, Blanco

Titulación potenciométrica por retroceso de látex de Estireno (Blanco)

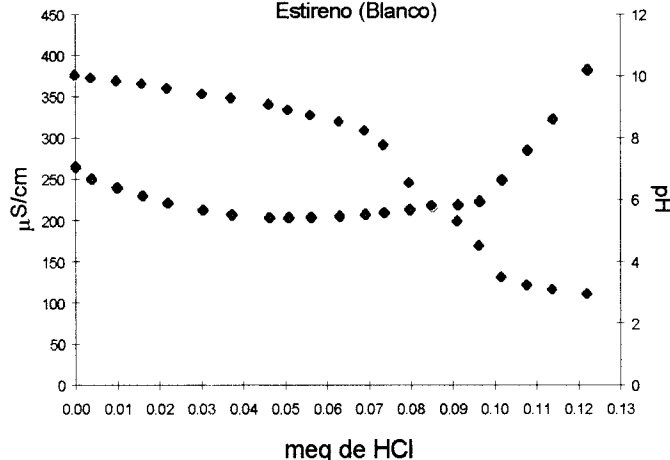
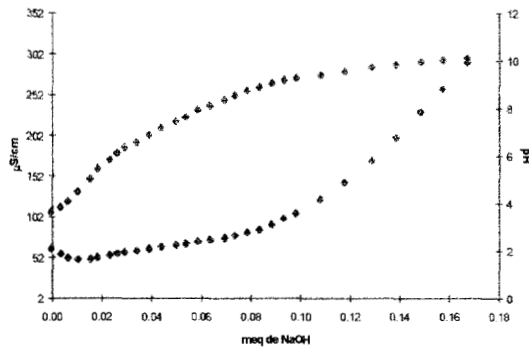


Fig. 3.12 Titulación por Retroceso, Blanco

De estas curvas podemos observar que en la titulación directa (figura 3.11) se presentan dos pendientes que no muestran un punto de equivalencia claro, como en el caso de las gráficas obtenidas a partir de los látex sintetizados con monómeros carboxílicos. Probablemente, la pendiente adicional se debe a las interacciones físicas de las partículas de látex presentes con la sosa adicionada. En la curva por retroceso para el látex blanco (figura 3.12) son evidentes tres pendientes, donde en teoría sólo deberían existir dos (la primera debida a la neutralización del exceso de sosa y la segunda provocada al ácido en exceso), todo esto nos lleva a pensar que en ambos procedimientos existe una fuerte interacción entre las partículas de látex y la sosa adicionada, la cual se aprecia mejor en las titulaciones por retroceso, y que muy probablemente se debe al hinchamiento que presentan las partículas al estar en contacto con álcali.

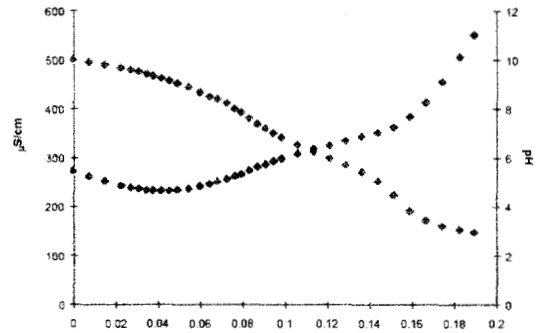
Las gráficas de los demás látex funcionalizados con los ácidos carboxílicos restantes se muestran en las gráficas 3.13 a 3.16.

Titulación potenciométrica y conductimétrica de látex de ac. Maléico (Est-AcMal)



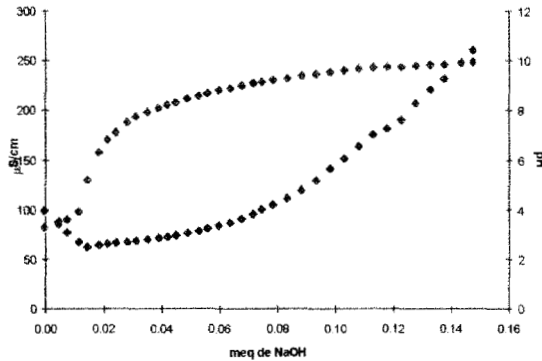
3.13 Titulación directa, Est-AcMal

Titulación potenciométrica y conductimétrica por retroceso del látex de ac. Maléico (Est-AcMal)



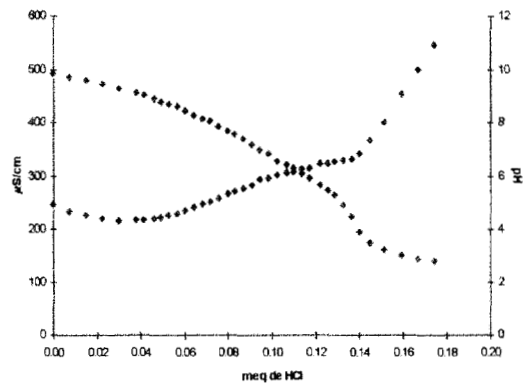
3.14 Titulación por retroceso, Est-AcMal

Titulación potenciométrica y conductimétrica del látex de Ac. Metacrílico (Est-AcMet)



3.15 Titulación directa, Est-AcMet

Titulación potenciométrica por retroceso de látex de Ac. Metacrílico (Est-AcMet)



3.16 Titulación por retroceso, Est-AcMet

En este punto existe tal controversia que es difícil definir cual de las dos técnicas es mejor para realizar una cuantificación ácida superficial. Sin embargo, un análisis más riguroso de las curvas obtenidas durante las titulaciones nos lleva a descubrir que las pendientes debidas a las interacciones físicas entre la partícula y el álcali se presentan en todas las titulaciones, tanto por el método de Hen como por el de Vanderhoff. Esto se describe mejor en los siguientes párrafos.

Para una mejor comprensión del efecto del álcali sobre las partículas de látex es necesario, entonces, reasignar las pendientes de las curvas de valoración conductimétrica de acuerdo a los efectos descritos en los párrafos anteriores que no están descritos en la literatura y que si se presentan en los látex analizados en este trabajo.

La figura 3.17 Corresponde a la titulación directa del látex con sosa, método de Hen.

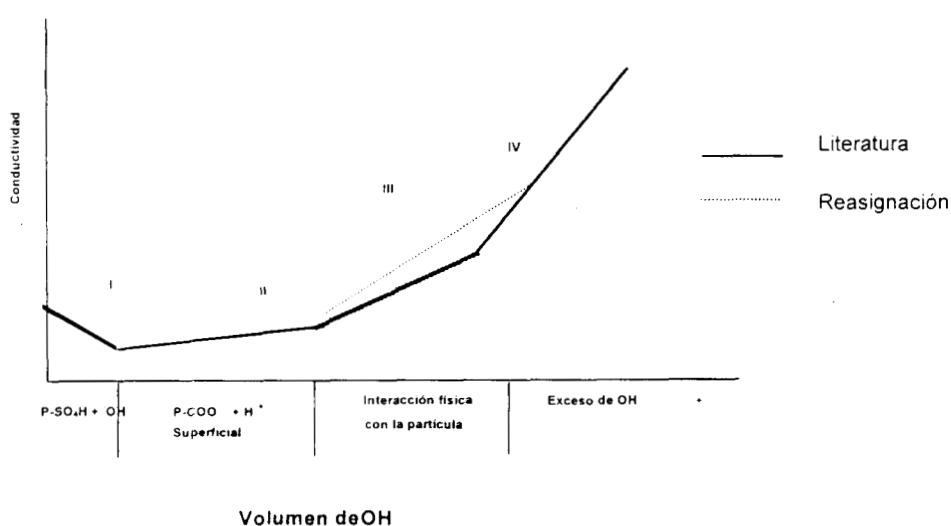


Figura 3.17 Reasignación de las pendientes en una curva de titulación por el método de Hen

La línea continua en la figura 3.1, representa lo descrito en la literatura y la reasignación, de acuerdo a lo analizado en nuestros látex, muestra una pendiente adicional que se representa por la línea punteada:

La pendiente I corresponde a la titulación de los grupos sulfato terminales; la pendiente II, a la acidez superficial de la partícula; la pendiente III, a la interacción física entre el álcali y las partículas; la pendiente IV, al exceso de sosa. Cabe recalcar que la pendiente II de la figura 3.17 es la misma en todos los látex carboxilados y corresponde (igualmente) a la segunda pendiente del látex blanco titulado con el mismo procedimiento, (figura 3.11).

Sucede algo similar en la curva obtenida por retroceso, método de Vanderhoff. La reasignación de las pendientes se muestra en la figura 3.18 y, una vez mas, la barra punteada corresponde a lo observado en los látex analizados en este trabajo (Comparar con figura 3.1).

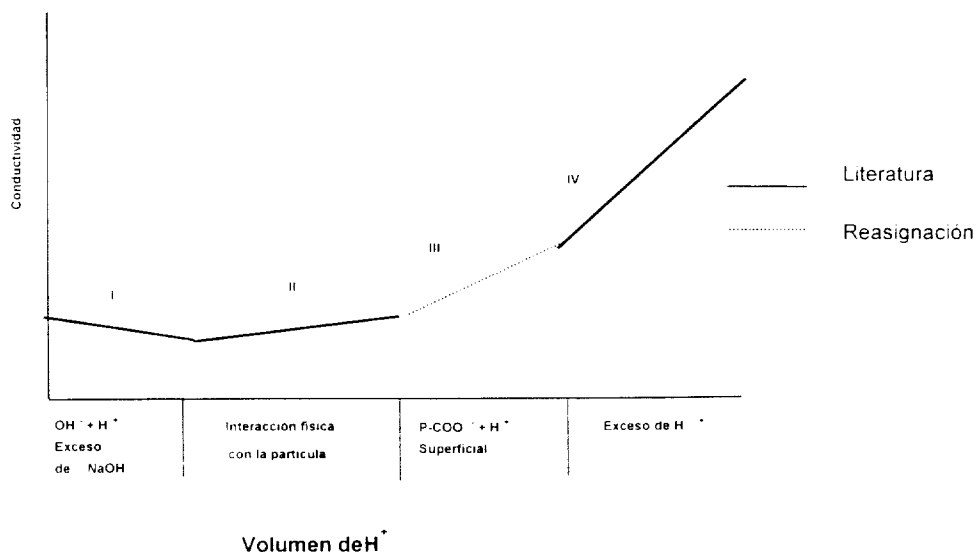


Figura 3.18 Reasignación de las pendientes en una curva de titulación por el método de Vanderhoff.

La pendiente I se origina durante la neutralización de la sosa; la pendiente II se debe a la titulación de los grupos hidroxilo adsorbidos en el interior de la partícula, la pendiente III es debida al ácido superficial; y la pendiente IV se debe al exceso de ácido.

Si se toman en cuenta estos fenómenos adicionales, la cantidad de ácido superficial determinado es la misma por cualquiera de los dos métodos; aunque son más evidentes los cambios de pendiente en las curvas obtenidas con la titulación por retroceso (método de Hen). Esta es la razón por la que se parte de estas curvas para la determinación de ácido superficial.

3.1.2.2 Látex Comerciales

Las curvas conductimétricas correspondientes a las titulaciones de los látex comerciales se muestran en las figuras 3.10, 3.11, 3.12, donde en cada caso se incluye la curva potenciométrica que al igual que en los látex modelo, no es lo suficientemente sensible para hacer determinaciones cuantitativas debido a los suaves cambios de pendientes en los puntos de equivalencia.

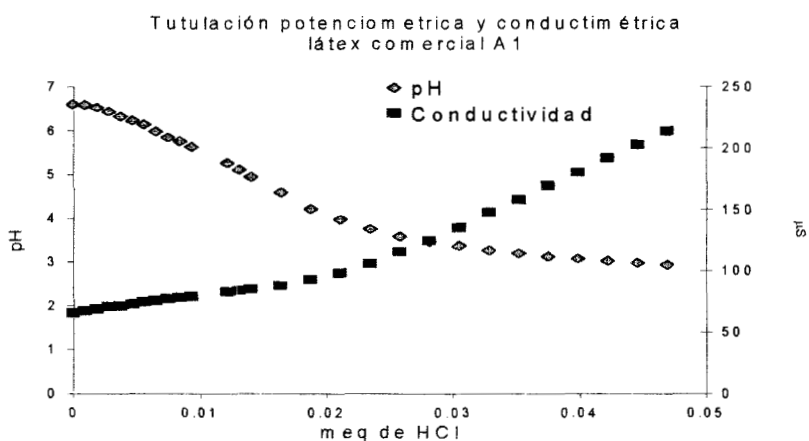


Figura 3.10 Látex comercial A1

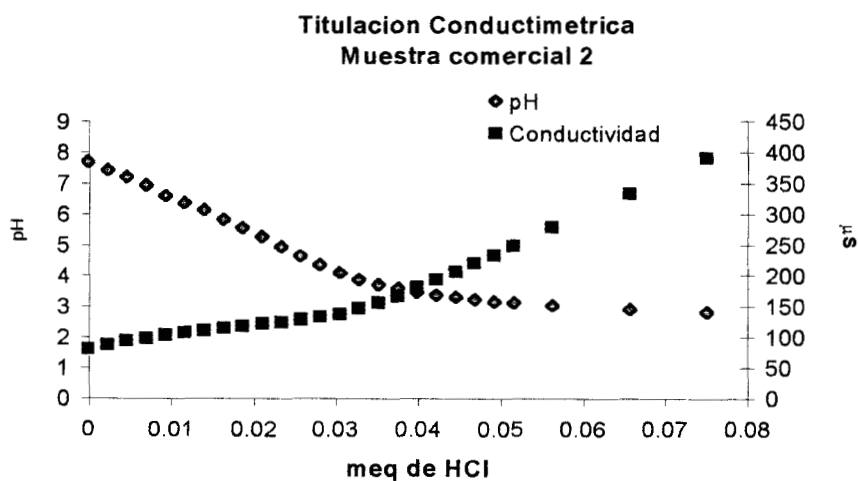


Figura 3.11 Látex comercial A2

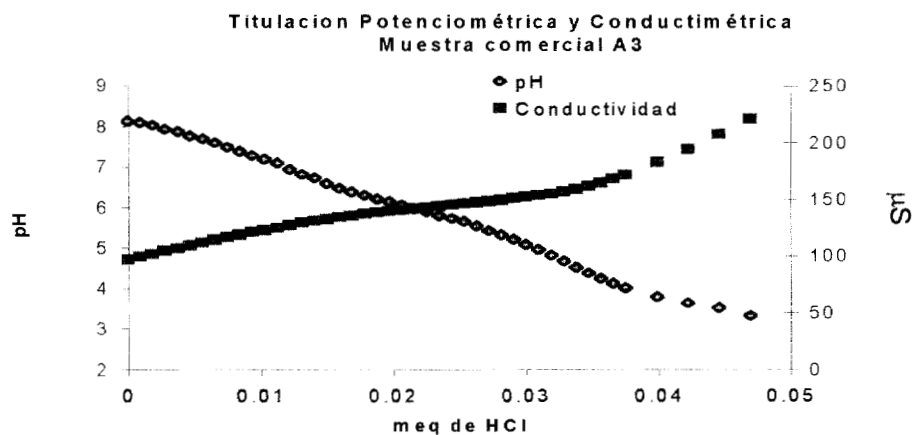


Figura 3.12 Látex comercial A3

En la tabla 3.4 se resumen los resultados de la acidez estimada en los látex analizados, utilizando el método de Vanderhoff.

Tabla 3.4	
Acidez superficial	
Muestra	Acidez superficial (miliequivalentes)
	total
Est-AA	0.088
Est -AcMet	0.047
Est-AcMal	0.065
Blanco	no
A1	0.023
A2	0.035
A3	0.035

A partir de la acidez superficial total es posible estimar la acidez individual de cada partícula, con ayuda del tamaño y número de partículas por muestra tituladas.

Tabla 3.5
Acidez por partícula

Muestra	Acidez superficial/por partícula (No de grupos ácidos)	Densidad de carga carboxílica [eq. nm ⁻² .partícula ⁻¹]
Est-AA	3.85E5	5.77
Est -AcMet	1.41E5	2.90
Est-AcMal	2.03E5	4.13
Blanco	no	no
A1	1.29E5	3.33
A2	3.16E5	4.72
A3	2.94E5	2.64

De aquí observamos que la acidez estimada decrece en el siguiente orden:

Látex modelo:

Est-AA > Est-AcMal > Est-AcMet > Blanco

Látex comerciales:

A2 > A3 > A1

3.2 FISICOQUÍMICA DE INTERFACES.

Se ha sabido por muchos años que el proceso de mojado de superficies es necesario para la adhesión; sin embargo, algunas veces es insuficiente para lo requerido en el desarrollo de fuertes uniones adhesivas.

En muchas aplicaciones importantes de polímeros se requiere que éstos se adhieran a otras sustancias. La adhesión es una manifestación de las fuerzas atractivas que existen entre los átomos de moléculas neutras. Tales fuerzas pueden caer dentro de tres categorías: fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London, y puentes de hidrógeno. Las dos primeras se llaman también *fuerzas de Van Der Waals*, electrofónicas. La fuerza ion-dipolo tiene importancia en las soluciones. Todas estas fuerzas son de naturaleza electrostática e implican atracción entre especies positivas y negativas, o con un momento dipolar eléctrico inducido o permanente.

3.2.1 GENERALIDADES

Cuando dos cargas ($+q$, $-q$) son separadas una distancia (r) se crea un dipolo eléctrico de polarización, qr , independientemente del campo eléctrico aplicado.



El diagrama muestra una línea horizontal con una flecha que apunta hacia la izquierda. Encima de la línea, en el punto medio, está el símbolo 'r'. Debajo de la línea, a la izquierda, está el símbolo '+q' y a la derecha, el símbolo '-q'. A la derecha del diagrama, está el número '(3.13)'.

$$(3.13)$$

fig. 3 13 representación esquemática de la separación de dos cargas

$$\mu = qr$$

El momento dipolar eléctrico(μ) es una cantidad vectorial y su dirección se muestra en el esquema 3.13 por una flecha desde la carga negativa a la positiva.

Si los centros de las cargas (negativa y positiva) en una molécula no coinciden, éstas no presentan momentos dipolares permanentes, como ocurre en moléculas diatómicas simétricas (H_2 , N_2 , etc).

En las moléculas heteronucleares los centros de masa no coinciden y la molécula no tiene un momento dipolar permanente.

El momento dipolar inducido es el resultado de un campo eléctrico aplicado. La estructura electrónica de la molécula es perturbada por ese campo eléctrico y se crea un momento magnético donde la intensidad es función de la capacidad de la molécula a ser polarizada.

El momento dipolar inducido es proporcional a la fuerza del campo aplicada.

$$\mu_{\text{inducida}} = \alpha E \quad (3.14)$$

donde

α = es la polarizabilidad de la molécula.

E= es el campo eléctrico aplicado

3.2.2 ENERGÍAS INTERMOLECULARES

Las fuerzas intermoleculares resultan de las interacciones entre cargas eléctricas, dipolos permanentes y dipolos inducidos.

La fuerza ion-dipolo es la que se da entre un ion y una carga parcial en el extremo de una molécula polar, éstas existen donde hay átomos con diferentes electronegatividades por ejemplo el HCl.

Las fuerzas dipolo-dipolo existen entre moléculas neutras con momento dipolar eléctrico permanente, éstas se atraen unas a otras cuando el extremo positivo de una molécula esta cerca del extremo negativo de otra y se repelen en caso contrario.

Las fuerzas de dispersión de London son las que se producen *instantáneamente* por el momento dipolar inducido en la molécula debido al movimiento de los electrones.

El puente de hidrógeno es un tipo especial de enlace químico que existe entre átomos de hidrógeno de un enlace polar y un par de electrones no enlazante en un átomo electronegativo de una molécula vecina.

3.2.3a ENERGÍA INTERFACIAL

3.2.3.1 ENERGÍA DE SUPERFICIE

La energía de superficie γ de un líquido es la variación de energía libre G por unidad de área o también fuerza por unidad de longitud.

$$\gamma = (\partial G / \partial A)_{T,P,X} = (\partial F / \partial l)_{T,P,X} \quad (3.15)$$

a T (temperatura), P (presión) y X (composición química) constantes.

A = Area

l = longitud

Esta cantidad es llamada “tensión superficial” para una interface líquido/aire y “tensión interfacial” para una interfase líquido/líquido. En el caso de un sólido/líquido se utiliza todo el término “energía de superficie”.

La tensión superficial de un líquido puede descomponerse según la manera más clásica en dos términos γ^d [14], que involucra las interacciones dispersivas y γ^p , las polares. Esta incluye todos los otros tipos de interacción propias de la naturaleza molecular iónica, o atómica, del líquido.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3.16)$$

3.2.3b TRABAJO DE ADHESIÓN Y DE COHESIÓN

Históricamente el desarrollo de estas ecuaciones se debe a Dupre [9,10], quien introdujo los conceptos de trabajo de cohesión, W^c y trabajo de adhesión, W^A .

Si se consideran dos fases distintas i y j que tengan la interfaz de área unitaria, al separar las dos fases formaremos 1m^2 de la fase i pura con una energía de Gibbs superficial γ_i y 1m^2 de la fase pura j con una energía superficial de Gibbs γ_j (ver figura 3.14).

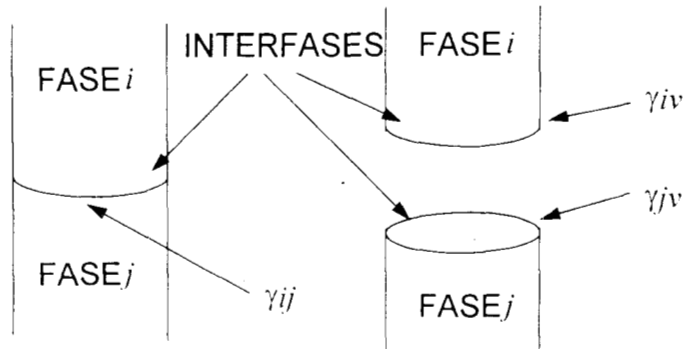


fig. 3.14 Trabajo de adhesión y cohesión.

El cambio o aumento de energía libre de Gibbs por unidad de área es el trabajo de adhesión, W_{ij}^A , entre las fases i y j . Hay que notar que las fases puras i y j están en contacto con la fase vapor, por lo que el cambio de energía libre de Gibbs del sistema es:

$$\Delta G = \gamma_{iv} + \gamma_{jv} - \gamma_{ij} \quad (3.17)$$

$$= W_{ij}^A \quad (3.18)$$

Se ha escrito γ_{iv} para la tensión interfacial entre i y la fase vapor. De manera similar, γ_{jv} es la tensión interfacial entre las fases j y la fase vapor en equilibrio.

Al separar la columna de la fase i pura, se forman $2m^2$ de superficie, y

$$\Delta G = 2\gamma_{iv} \quad (3.19)$$

$$= W_i^C \quad (3.20)$$

A este aumento de energía de Gibbs se llama trabajo de cohesión de i . Igualmente, $W_i^C = 2\gamma_{ii}$. Entonces,

$$W_{ij}^A = 1/2W_i^C + 1/2W_j^C - \gamma_{ij} \quad (3.21)$$

o bien

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2}(W_i^C + W_j^C) - W_{ij}^A \quad (3.22)$$

Cuando la energía de adhesión entre las fases i y j aumenta, γ_{ij} disminuye. Si $\gamma_{ij} = 0$, la mezcla de los dos líquidos es espontánea. En este caso el trabajo de adhesión es el promedio del trabajo de cohesión de los dos líquidos.

$$W_{ij}^A = 1/2(W_i^C + W_j^C) \quad (3.23)$$

Si se aplica el mismo razonamiento para la tensión interfacial entre un sólido y un líquido la ecuación 3.17 se transforma en

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (3.24)$$

Aun cuando γ_{sv} y γ_{sl} no son mensurables directamente es posible obtener una relación entre $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$, el ángulo de contacto, θ y γ_{lv} . Para hacer esto, considérese una gota de líquido reposando sobre la superficie de un sólido (figura 3.15).

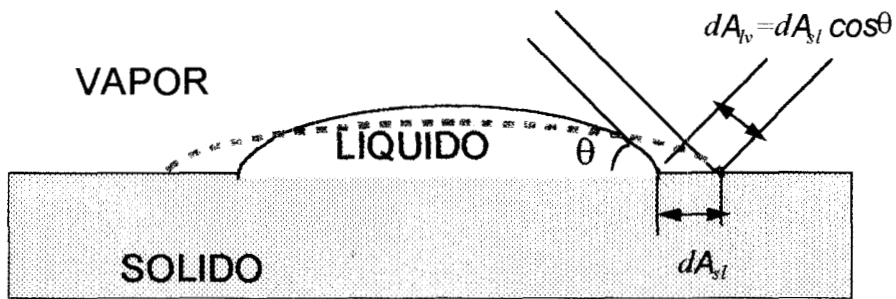


fig. 3.15 Extensión de un líquido sobre un sólido

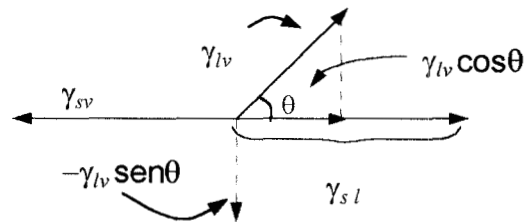


fig. 3.16 Resolución completa de fuerzas en la línea de las tres fases

Si se deforma ligeramente la superficie del líquido de manera que el área de la interface sólido- líquido aumente en dA_{sl} , entonces el cambio de energía de Gibbs es

$$dG = \gamma_{sl}dA_{sl} + \gamma_{sv}dA_{sv} + \gamma_{lv}dA_{lv} \quad (3.25)$$

ya que

$$dA_{sv} = -dA_{sl}$$

$$dA_{lv} = dA_{sl} \cos \theta$$

entonces,

$$dG = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta)dA_{lv} \quad (3.26)$$

se define

$$-\partial \mathcal{G} / \partial \mathbf{A}_{sl} = \pi_{is} \quad (3.27)$$

se tiene

$$\pi_{sl} = \gamma_{sl} + \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3.28)$$

Si el líquido es estable respecto a variaciones en el área en la interfase sólido líquido $\pi_{sl} = 0$, se tiene

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3.29)$$

Si combinamos la ecuación (3.29) con la ecuación (3.23), se deduce

$$W_{sl}^A = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (3.30)$$

De aquí es evidente que si $\theta = 0$, entonces $W_{sl}^A = 2\gamma_{lv}$, esto es, el trabajo de adhesión entre un líquido y un sólido es igual al trabajo de cohesión del líquido, por lo tanto, el líquido puede extenderse indefinidamente sobre la superficie, Y si $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$ y $W_{sl}^A = 0$, no se requiere gastar energía para separar el líquido del sólido, el líquido ni moja el sólido ni se extiende sobre él.

En el caso donde sólo las fuerzas dispersivas intervienen, el método propuesto por Fowkes [11], y comúnmente aceptado es la expresión de que la energía de adhesión es igual a la media geométrica de las energías libres de cohesión de las fases separadas

$$W_{ij}^d = 2 \gamma_i^d \gamma_j^d \quad (3.31)$$

Se puede entonces expresar la tensión interfacial entre las dos fases de la manera siguiente

$$\gamma_{ij}^d = \gamma_i^d + \gamma_j^d - 2 \gamma_i^d \gamma_j^d \quad (3.32)$$

3.2.3c ECUACIÓN DE YOUNG-DUPRÉ.

Termodinámicamente, el proceso de mojado (fig. 3.15) es una función de 4 parámetros, y fue Young [12] quien introdujo la primera ecuación que lo explicaba (ecuación 3.28). Posteriormente Dupré introdujo el concepto de presión de equilibrio en la película Π_e

$$\gamma_h \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \Pi_e \quad (3.33)$$

donde:

θ es el ángulo de contacto; γ_{lv}, γ_{sv} , son la energía libre del líquido y del sólido contra su vapor saturado; y γ_{sl} es la energía superficial del sólido en equilibrio con el vapor del sólido; Π_e es la presión de equilibrio del vapor del líquido adsorbido en el sólido (este termino es comúnmente e incorrectamente ignorado, debido a que la adsorción en la interfase del sólido es muy pequeña). Su importancia depende esencialmente de la presión de vapor del líquido y de la energía de la superficie del sólido. Se define como

$$\Pi_e = r_s - r_{sv} \quad 3.34$$

Las condiciones que se requieren para aplicar esta ecuación son numerosas pues la superficie debe ser:

1. Lisa (no rugosa ni porosa)
2. Homogénea (ninguna heterogeneidad en la superficie)
3. Indeformable
4. Insoluble para los líquidos utilizados en las determinaciones
5. Impermeable al líquido
6. Sin reorientación molecular superficial
7. Que el líquido no tenga una presión de vapor importante.

Estas condiciones son raramente reunidas, lo que complica considerablemente el estudio de las energías superficiales en los sólidos, recordando que la energía de superficie de un sólido no puede determinarse experimentalmente, pero sí se puede calcular por *métodos indirectos*.

3.2.3d PAPEL DE LAS INTERACCIONES DISPERSIVAS Y NO DISPERSIVAS

• CASO DE UN DE SÓLIDO UNIDISPERSO

A partir de la ecuación (3.31) podemos determinar la energía de superficie de un sólido disperso, determinando el ángulo de contacto que forma con un líquido de tensión superficial conocida o bien a partir una serie de líquidos (con tensiones superficiales conocidas) y graficando los cosenos de los ángulos en función de:

$$\cos \theta = 2 \frac{\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l} - 1 \quad (3.35)$$

Los valores de los ángulos de contacto (θ) de diversos líquidos (γ_l^d y γ_l conocidas) nos permiten determinar γ_s^d . El valor de γ_s^d (componente dispersivo de la superficie) será calculada a partir de la pendiente en la gráfica

$$\left[(\gamma_l^d)^2 / \gamma_l \right] \text{ en función de } 2(\gamma_s^d)^2 \quad (3.36)$$

• EN PRESENCIA DE INTERACCIONES POLARES

Owens y Wendt [13,14] ampliaron la aproximación de Fowkes a las interacciones no dispersivas (polares); y para los casos donde ambas fuerzas operan, dispersivas y no dispersivas, se supone que la ecuación (3.31) tiene la forma más general de la siguiente forma:

$$W_{sl} = 2 \gamma_l^d \gamma_s^d + 2 \gamma_l^p \gamma_s^p \quad (3.37)$$

y la ecuación (3.32) toma la forma

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \gamma_l^d \gamma_s^d - 2 \gamma_l^p \gamma_s^p \quad (3.38)$$

una manera más general de escribir la ecuación (3.37)

$$1 + \cos \theta = 2 \gamma_s^d \begin{pmatrix} \gamma_l^d \\ \gamma_{lv} \end{pmatrix} + 2 \gamma_s^p \begin{pmatrix} \gamma_l^p \\ \gamma_{lv} \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

γ^p denota los componentes de energía superficial debida a los enlaces de hidrógeno y las interacciones dipolo- dipolo.

El valor γ^p es determinado a partir de los valores de γ_l y γ_l^d con la ecuación 3.16, y determinando de θ para dos líquidos diferentes (en realidad deben ser tres o más) contra un sólido. Se obtienen ecuaciones simultáneas las cuales resuelven para γ_s^d y γ_s^p .

Los líquidos que se usaron para determinar las energías superficiales de los látex por medio del modelo de Owens-Wendt fueron agua, diiodometano y etilén glicol, los cuales tienen las siguientes propiedades fisicoquímicas:

Para cumplir con los requerimientos anteriores las películas de los látex se prepararon de la siguiente manera:

1. Las diferentes muestras de látex se vertieron en recipientes de teflon con la finalidad de obtener películas completamente lisas.
2. Las muestras fueron secadas durante 7 días a temperatura ambiente.
3. Posteriormente se determinó el ángulo de contacto con tres diferentes líquidos: agua, Etilen Glicol y Diiodometano, los que se describen en la tabla 3.6.
4. La determinación se realizó con un Goniómetro Marca Chiu Technical Corporation, modelo HG-DM goniómetro.

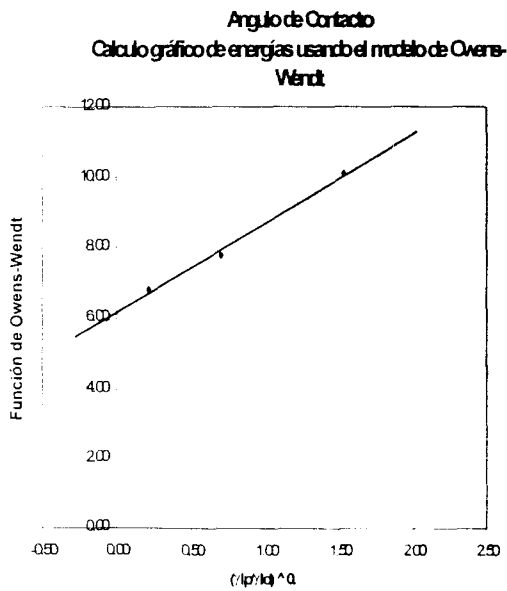
Tabla 3.6

**Valores fisicoquímicos de Tensiones superficiales
frente a agua a 20 °C (erg /cm²)**

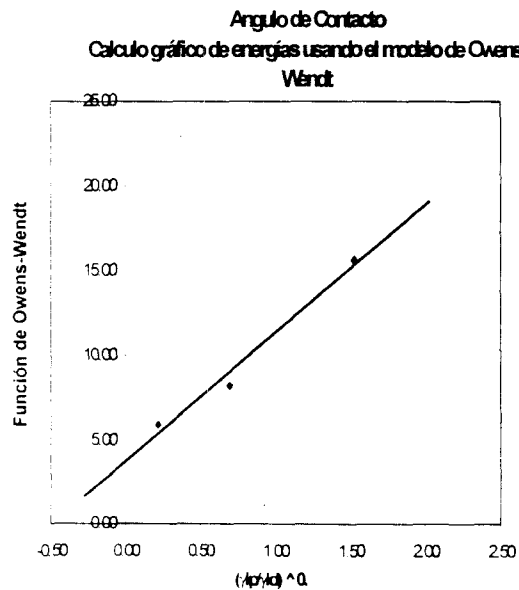
	Total	Dispersiva	Polar
	γ_t	γ_t^d	γ^p
Agua	72.8	21.8	51.0
Etilen Glicol	48.8	32.8	16.0
Diiodometano	50.8	48.5	2.30

Estos líquido fueron escógidos porque, además de que las películas de los látex no presentan ninguna alteración física con ellos, se hace un amplio barrido de polaridad con ellos.

A continuación se muestran algunas de las gráficas obtenidas por medio del modelo de Owens- Wendt para calcular las energías superficiales a partir de los ángulos de contacto formados en la superficie de la película de látex y cada uno de los líquidos usados.



**Gráfica 3.1 Función de Owens-Wendt
Látex Blanco**



**Gráfica 3.2 Función de Owens-Wendt
Látex Est-AI**

Estas gráficas muestran de qué manera se determina gráficamente la energía superficial de las películas de látex; los resultados para todos ellos se muestran en la tabla 3.7

TABLA 3.7

Superficie	Ángulo de Contacto			erg/cm ²			Correlación
	Agua	CH ₂ I ₂	Etilen glicol				
				γ_s^d	γ_s^p	γ_s	
Blanco	73	30	34	38.2	6.4	44.6	0.99
Est-AA 0.5%	75	21	33	42.4	4.6	46.9	0.98
Est-AA 2.0%	60	25	34	33.4	14	47.4	0.98
Est-AA 5.0%	59	29	36	33.7	8.4	42.2	0.99
Est-AA 7.5%	55	30	20	32.2	18.0	50.2	0.99
Est-Amal 2%	32	17	17	28.0	33.1	61.1	0.98
Est-Amet 2%	83	25	31	46.3	1.8	48.1	0.98
Est-AI2%	1	52	21	14.1	57.3	71.4	0.99
A2L	72	48	53	25.8	10.5	36.3	0.98
A2I	33	38	18	22.7	37.4	60.0	0.99
A3L	67	46	51	25.1	16.6	38.6	0.97
A3I	51	37	37	48.9	23.5	25.5	0.99
A1L	78	35	47	40.5	4.8	35.7	0.99
A1I	33	36	-	37.9	28.9	66.7	1.0

L= lavado, I= Integral

De esta tabla podemos observar que la variación de las energías superficiales de los látex analizados depende del tipo de monómero carboxílico que se haya empleado durante la síntesis. Podemos notar, asimismo, que el

aumento en la formulación de ácido acrílico provoca un aumento en la energía superficial que es atribuida a especies polares. Cabe aclarar que los látex modelo tratados aquí no fueron lavados previamente debido a que, después del lavado, las películas formadas eran quebradizas e impedían la medición del ángulo de contacto.

Para los látex comerciales analizados se determinó la energía superficial, tanto para los látex lavados como para los látex integrales y se observó que la energía superficial debida a factores polares en los látex sin lavar es mayor que en los látex lavados, por lo que podemos decir que las especies solubles en el medio influyen mucho en esta determinación.

En cuanto a los látex comerciales (familia de látex funcionalizados con ácido acrílico) es evidente un aumento en la energía superficial total, γ_s , conforme aumenta la concentración de ácido carboxílico, esta energía ha sido beneficiada por la contribución polar γ^p que se debe probablemente al aumento en la concentración superficial de ácido acrílico.

Los látex funcionalizados al 2% en peso con diferentes ácidos carboxílicos presentan variados valores en las contribuciones de energía polar y dispersiva a la energía total. Así tenemos que el látex funcionalizado con ácido itacónico presenta el mayor valor de energía polar, esto probablemente se debe al monómero de ácido itacónico que no reaccionó, hay que recordar que el látex que se obtuvo con este monómero presentó muy baja conversión, Gráfica 2.2.

3.3 ELECTROFORESIS CAPILAR DE ZONA

La técnica de electroforesis capilar de zona (CZE, de sus siglas en Inglés) se ha desarrollado rápidamente a partir de los 80's con los trabajos de Jorgenson [15, 16] y ha sido ampliamente aplicada en áreas como la bioquímica y biología molecular para la separación de moléculas como aminoácidos, pequeños péptidos, proteínas y oligonucleótidos, condiciones donde se ofrece un gran número de platos teóricos en el orden de miles o aún mayor.

Poco se ha hecho en el área de los polímeros, y existen muy pocas publicaciones de esta técnica aplicada a la caracterización de las partículas de látex [17, 18]; esta es la razón por la que esta parte del trabajo constituye un aspecto novedoso y con gran potencial para caracterizar las partículas coloidales de látex.

3.3.1 GENERALIDADES

Las separaciones típicamente vía CZE se realizan en capilares de sílice con diámetros internos de 25-100 μm . Las altas eficiencias de separación, resolución y/o tiempo en la estrechas columnas se deben a los grandes campos aplicados (200-500 V/cm.), resultando análisis de corto tiempo. Otra característica atractiva de la técnica incluye el requerimiento de un mínimo de volumen (μL .) para la resolución de los picos. El estrecho diámetro de las columnas que permite ventajas notables en la separación, también es responsable de la mayor limitación en la técnica, pues impide el paso de partículas muy grandes aunque la sensibilidad del equipo puede llegar a detectar concentraciones límite en el orden de 10^{-6} M [19].

La separación de las partículas en la electroforesis capilar es una consecuencia de la diferencia de su movilidad electroforética. Las movilidades

electroforéticas de las partículas son determinadas experimentalmente a partir de los tiempos de migración de ellas mismas.

La figura 3.17 muestra las partes que constituyen un sistema de electroforesis capilar

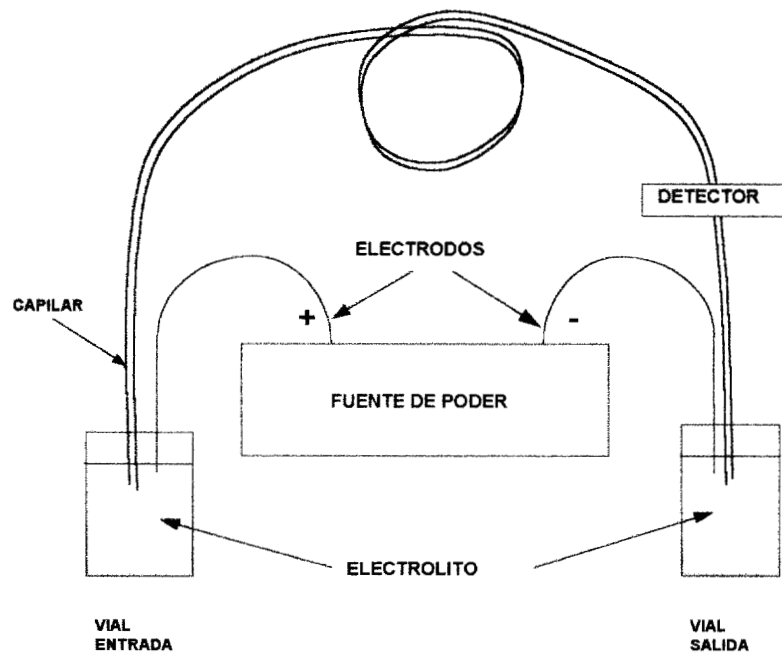


fig. 3.17 Sistema de electroforesis capilar

En un sistema de electroforesis capilar se crea un campo eléctrico a través del capilar cuando se aplica un alto potencial de voltaje, cargando así los analitos que migran a lo largo del capilar.

3.3.1.1 MOVILIDAD ELECTROFORETICA

La velocidad de una partícula cargada al aplicar un potencial se describe de la siguiente manera

$$v = \mu E \quad (3.40)$$

donde:

v = velocidad de la partícula cargada, en cm/seg.

μ = movilidad electroforética en $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$

E = intensidad del campo eléctrico, en V/cm

Considérese la migración de un compuesto cargado en una solución electrolítica a dilución infinita, donde no ocurren interacciones iónicas, en un campo eléctrico uniforme el componente i es acelerado por la fuerza eléctrica F_e :

$$F_e = Z_i e_0 E \quad (3.41)$$

Donde:

Z_i = Número de carga del componente

e_0 = Carga elemental [$1.602(10^{-19})\text{C}$]

E = Campo eléctrico [V cm^{-1}]

En un medio viscoso la fuerza de arrastre, F_d , actúa sobre el movimiento de las especies, y es proporcional al producto de la velocidad de migración v_i por la viscosidad newtoniana η del medio

$$F_d = k \eta v_i \quad (3.42)$$

k = constante de proporcionalidad [cm]

η = viscosidad newtoniana de la solución [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

v_i = velocidad de migración del componente i a dilución infinita [cm s^{-1}]

De acuerdo con la ley de Stokes, la constante k puede sustituirse por $6 \pi r$ para una partícula esférica, migrando en un medio sin turbulencia .

Si la aceleración causada por la fuerza eléctrica F_e se equilibra por la fuerza viscosa F_d , las especies cargadas migran a la velocidad

$$v_i^0 = \frac{Z_i e_0}{6\pi\eta r_i} E \quad (4.43)$$

De acuerdo a la ecuación 3.43, la velocidad de migración es proporcional al campo eléctrico aplicado y este factor es llamado movilidad electroforética. La velocidad de migración como la velocidad electroforética puede ser negativa o positiva, dependiendo del signo de número de carga del componente Z_i .

$$\mu_i^0 = \frac{v_i}{E} = \frac{Z_i e_0}{6\pi\eta r_i} \quad (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (3.44)$$

La movilidad electroforética absoluta μ_i^0 representa el promedio de velocidades de las especies cargadas por unidad de campo eléctrico.

No sólo la alta concentración del electrolito y las fuertes interacciones entre los iones de la solución electrolítica modifican la migración de las partículas, también las interacciones con el analito cargado y los contraiones; así que se debe tomar en cuenta esta influencia de la atmósfera iónica sobre la movilidad, para esto se considera el intercambio de la carga teórica por la pequeña carga esférica y el radio hidrodinámico por el radio efectivo del ion, incluyendo los contraiones de la atmósfera:

$$\mu_i = \frac{Q_{eff}}{6\pi\eta R} \quad (3.45)$$

donde:

μ_i = movilidad electroforética efectiva [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$]

Q_{eff} = carga efectiva del ion [C]

R = radio total del ion [cm]

Como consecuencia, si ocurren las interacciones del ion, la movilidad efectiva será siempre más baja que la movilidad electroforética absoluta.

Especialmente para coloides y partículas donde la migración electroforética basada en la teoría de Debye-Hückel es la de la doble capa eléctrica de la superficie de las partículas cargadas, von Smoluchowski [20] desarrolló esta ecuación para la movilidad electroforética.

$$\mu_i = \frac{\zeta \cdot \varepsilon}{4\pi\eta} \quad (3.46)$$

ζ = potencial zeta [V]

ε = permitividad (constante dieléctrica) del medio ($= 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r$) [Fm^{-1}]

En la literatura, se encuentra una ecuación similar a la 3.46, donde el factor $4\pi\eta$ se ha intercambiado por $6\pi\eta$. Esta diferencia de coeficiente numérico depende de la forma de la partícula y la relación de su tamaño al espesor de la atmósfera iónica.

La ecuación de Helmholtz- Smoluchowski puede escribirse en forma generalizada [21] como:

$$\mu_o = K \frac{\varepsilon\zeta}{\pi\eta} \quad (3.47)$$

donde K, es el coeficiente numérico y puede variar desde 2/3 hasta 1. En este caso $K=1$, pues la diámetro de las partículas, es mucho mayor que el espesor de la atmosfera iónica [22].

En resumen:

La causa de la separación de los analitos es la movilidad electroforética (μ_i) (fig. 3.18). Las moléculas cargadas negativamente migran hacia el ánodo (+),

mientras las moléculas cargadas positivamente migran al cátodo (-). La movilidad electroforética de las moléculas es una función de la carga efectiva y del promedio del radio de Stokes.

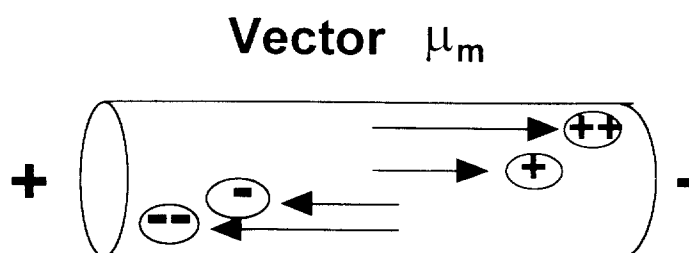


figura 3.18 Movilidad Electroforética

3.3.1.2 ELECTROÓSMOSIS

La electroósmosis es uno de los más viejos efectos electrocinéticos descubiertos. Stellan Hjertén [23], uno de los pioneros de la electroforesis, fue quien se enfrentó a las dificultades en el desarrollo de los primeros trabajos.

Este fenómeno es básico en toda separación electroforética, y se refiere al desplazamiento de una especie no cargada, respecto a la superficie estacionaria cargada; su magnitud y dirección dependen básicamente de la composición del capilar y de la naturaleza del electrolito.

En efecto, en la electroósmosis se crea en un sistema de dos fases; normalmente un sólido estacionario (sílica) y un líquido en movimiento (solución acuosa). Entre ellos se crea una doble capa eléctrica, en la que, al aplicar un gradiente de potencial, se mueve uno (el líquido) con respecto al otro.

La electroósmosis genera un flujo electroosmótico (μ_0) que causa la migración del líquido que arrastra los solutos. Parte de los cationes solubles en el

electrolito se asocian a la pared del capilar cargado negativamente, induciendo un flujo de corriente al seno de la solución (figura 3.19).

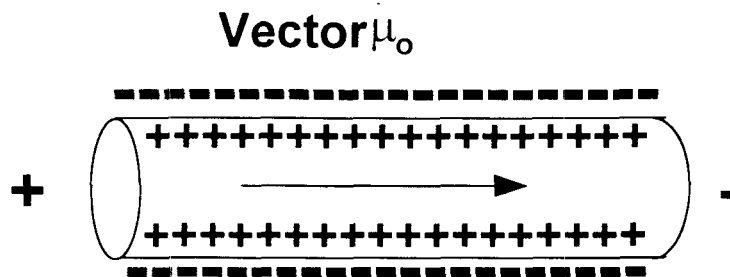


figura 3.19 Flujo electroósmotico

3.3.1.3 MOVILIDAD TOTAL

Dado que el largo del capilar es igual para todos los analitos, al aplicar un voltaje el factor que determina la separación es la movilidad particular del analito.

La movilidad total del analito se describe por:

$$\mu = \mu_i + \mu_0 \quad (3.48)$$

donde:

μ = movilidad del analito

μ_i = movilidad electroforética

μ_0 = movilidad electrosmótica

El total de la movilidad de todos los analitos (μ) (fig. 3.20), es la suma de todas las movilidades electroforéticas y de las movilidades electrosmóticas.

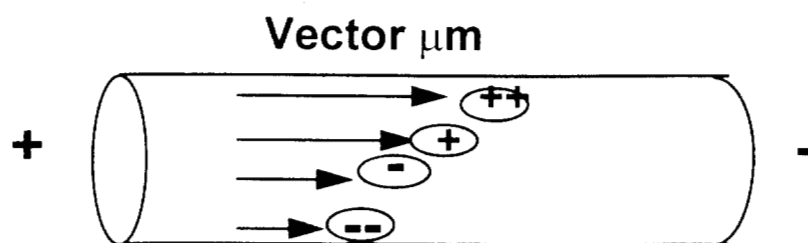


Figura 3.20 Movilidad Total

Como es suma vectorial, la movilidad electroósmótica se suma a la movilidad electroforética de los cationes, pero se resta a la de los aniones.

3.3.2 FENÓMENOS QUE ACOMPAÑAN LA ELECTROFORESIS

La electroforesis, siempre va acompañada de algunos fenómenos, los cuales se originan por el mismo método y/o la instrumentación usada, los fenómenos más importantes que la acompañan son:

- *PRODUCCIÓN DEL CALOR DE JOULE*

- *DIFUSIÓN*

- *ADSORCIÓN*

PRODUCCIÓN DEL CALOR DE JOULE

Cuando una corriente pasa a lo largo del capilar, la energía eléctrica es parcialmente convertida en calor de Joule; como consecuencia de esta generación de calor, la temperatura se incrementa dentro del capilar y puede ocasionar un incremento en la movilidad electroforética de hasta un 2% por grado centígrado [24, 25]. Este calor puede ser calculado determinando la diferencia de movilidades electroforéticas con dos diferentes voltajes.

El calor generado en un capilar por una corriente eléctrica ocurre homogéneamente a través de todo el capilar y la proporción por unidad de volumen esta dada por: [26].

$$Q = E^2 \Lambda C \varphi \quad (3.49)$$

Q = rendimiento de calor por unidad de volumen [$\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$].

E = campo aplicado [$\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$]

Λ = Conductividad equivalente de la solución del electrolito [$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$]

C = Concentración del electrolito [M]

φ = porosidad total del medio

DIFUSIÓN

Formalmente existen dos procesos diferentes que pueden ser observados en los fluidos, el primero de ellos es conocido como movimiento molecular Browniano; se presenta como un movimiento irregular de la masa causada por fluctuaciones locales con la energía térmica, el segundo aparece sólo si existe un gradiente de concentración en el fluido. lo que provoca un movimiento de iones de tal manera que los potenciales químicos se igualen y está definido por la ley de Fick como:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.50)$$

donde:

D es directamente proporcional a la temperatura T ,pero recíproca al radio hidrodinámico r .

ADSORCIÓN

Además del número de los efectos causados por la difusión y los efectos térmicos, pueden ocurrir, las interferencias en la migración electroforética causadas por el efecto de la adsorción, y esto se debe a que la superficie del sólido no es completamente indiferente a la constitución de la muestra y ocasionalmente una sustancia puede adsorberse reversible o irreversiblemente en el capilar.

Liu encontró que el diámetro del capilar decrece a consecuencia de las interacciones entre los solutos y la sílica, especialmente cuando se trabaja con voltajes altos [27].

De acuerdo a la referencia 12, la contribución de las interacciones adsorcivas se puede expresar con la varianza σ_1^2 :

$$\sigma_1^2 = \frac{2C_s(1-C_s)^2(\mu_{co} + \mu_i)rL_D n}{Z\alpha} \quad (3.51)$$

donde:

C_s = Concentración fraccional de un sólido

r = radio interno del capilar [cm].

Z = No. de moléculas, relativas a una unidad de área por segundo [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]

n = Numero de moléculas por unidad de volumen [cm^{-3}]

α =fracción de moléculas

L_D = Largo efectivo del capilar [cm]

3.3.3 DETERMINACIÓN DE LA MOVILIDAD EFECTIVA

El cálculo de las movilidades iónicas a partir de las ecuaciones 3.44, 3.45 ó 3.46 es muy difícil o incluso imposible. Sin embargo, estas movilidades pueden ser calculadas a partir de un electroferograma (figura 3.21), donde se muestra una separación típica de compuestos por electroforesis capilar de zona, con un capilar de sílica. Aquí se muestra la señal correspondiente al flujo electroosmótico, especie neutra (EOF, de sus siglas en Inglés).

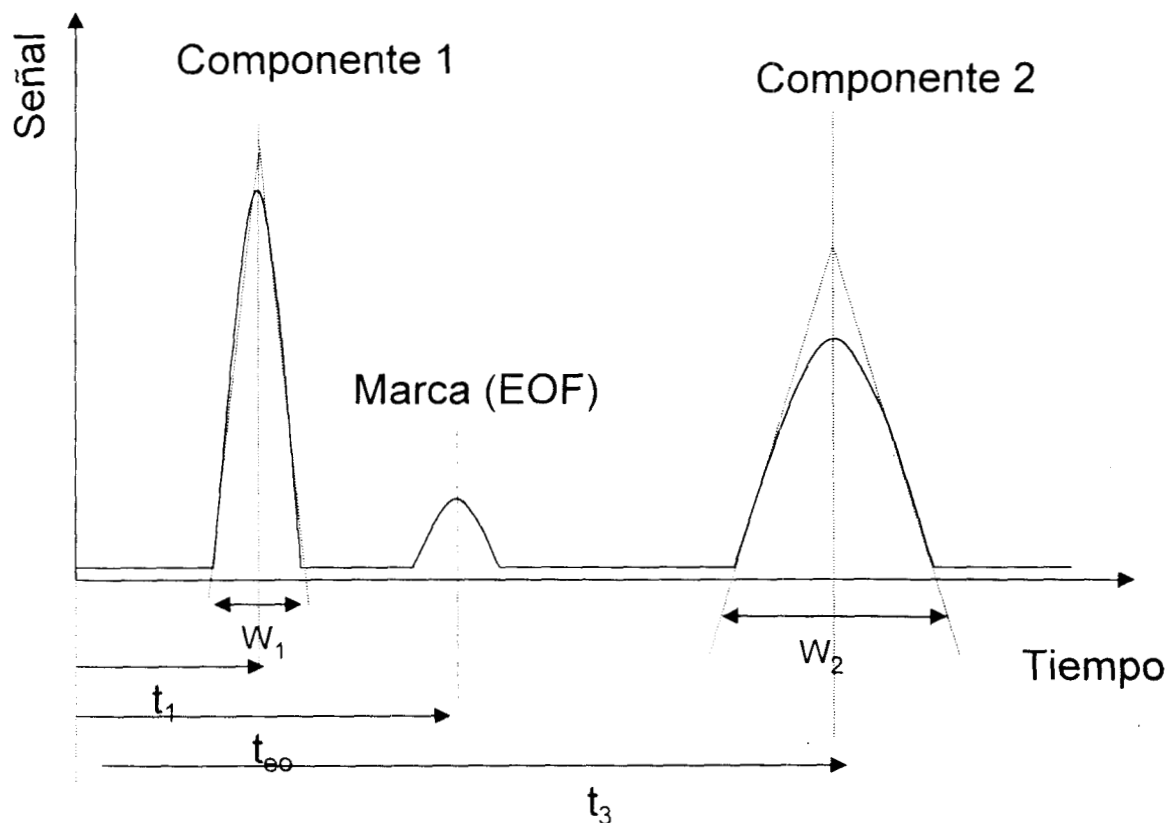


fig 3.21 Diagrama esquemático de una separación por electroforesis capilar

En el esquema 3.21, t_1 corresponde al tiempo de migración del componente 1, t_2 al tiempo de migración del componente 2, y t_{EO} al tiempo de migración de la

especie neutra; w_1 y w_2 son los anchos del pico a la base de los componentes 1 y 2 respectivamente.

En la figura 3.21 se puede observar que la velocidad neta $v_i(\text{net})$ del componente i se calcula dividiendo el largo del capilar del punto de inyección al detector (L_D) entre el tiempo. La velocidad electroforética v_i puede ser calculada a partir de la velocidad neta y del flujo electroosmótico como sigue:

$$v_i = v_i(\text{net}) - v_{eo} = \frac{L_D}{t_i} - \frac{L_D}{t_{eo}} \quad (3.52)$$

donde:

L_D = es el largo del capilar hasta el detector o largo efectivo del capilar (cm)

t_i = Tiempo de migración del componente i (s)

t_{eo} = Tiempo de migración de la marca electroosmótica (s)

$v_i(\text{net})$ = velocidad neta del componente i (cm s⁻¹)

v_{eo} = velocidad del flujo electroosmótico (cm s⁻¹)

Suponiendo que rápidamente se alcanza una velocidad constante.

De lo anterior se nota que v_i toma valores negativos para el caso de partículas cargadas con un v_{eo} mayor que $v_i(\text{net})$; así que los signos indican la dirección relativa de la velocidad de flujo y la movilidad electroforética o electroosmótica. En la práctica, el signo negativo es frecuentemente ignorado. La movilidad electroforética efectiva esta dada por:

$$\mu = \frac{v_i}{E} = \frac{v_i L_T}{V} \text{ (cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{)} \quad (3.53)$$

L_T = Distancia entre los electrodos o el largo total

V = Voltaje aplicado

3.3.4 INFLUENCIA DEL pKa EN LA MIGRACIÓN ELECTROFORÉTICA.

El valor de pH del electrolito empleado en la CZE es el parámetro más importante para la selectividad de cualquier sistema. En general las separaciones electroforéticas que están basadas en la movilidad de los analitos dependen de su tamaño y su carga neta.

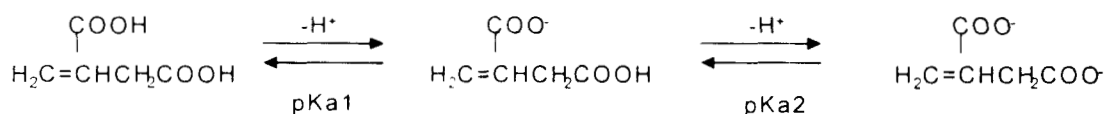
El tamaño, está relacionado con la masa molecular y el grado de hidratación depende de factores como la fuerza iónica y la polaridad de la solución. La carga neta de la molécula o ion depende del grado de ionización dado por el valor de pKa del ácido o grupo funcional de que se trate y del pH de la solución.

El valor de pH de un ácido en una solución acuosa está relacionado con el valor de pKa de acuerdo a la ecuación de Hendersson- Hasselbalch como sigue:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.54)$$

donde: $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ representa las concentraciones de la base y del ácido conjugado.

De acuerdo al valor de pH seleccionado un ácido (HA), o una base (BOH), puede estar cargada positiva o negativamente, así por ejemplo el ácido itacónico:



puede tener carga neutra, negativa o una doble carga negativa. A partir del esquema anterior podemos apreciar que en un electrolito con un $\text{pH} < \text{pKa}_1$ la especie será neutra.

Sin embargo, las movilidades electroforéticas no sólo están vinculadas con el valor del pKa ; éstas dependen también de las concentraciones de los pares conjugados ácido/base (por lo que el grado de disociación es muy importante). Algunos autores han mostrado una marcada dependencia con la fuerza iónica de la solución y han demostrado que el pI , punto isoeléctrico [$\text{pI} = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$] de las aminas se incrementa con la disminución de la concentración de la sal del electrolito [28]. Antecedentes como éste han dado pie a descubrir que las movilidades netas μ_i'' en un electrolito i débil están dadas por el producto de la movilidad absoluta y el grado de disociación, α , en ese pH particular.

$$\mu_i'' = \mu_i^0 \alpha \quad (3.55)$$

Por otro lado, estas movilidades han sido relacionadas con el valor de pKa del electrolito analizado. Conden [29] es quien presenta una relación de movilidades con el pKa como sigue:

$$\mu_i'' = \frac{\mu_i^0 [A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{\mu_i^0 K_A}{[H^+] + K_A} \quad (3.56)$$

3.3.5 PARTE EXPERIMENTAL

Todos los experimentos de CZE fueron realizados bajo las siguientes condiciones:

Equipo: Analizador Capilar de iones marca: Waters, modelo code cia

Capilar de sílica fundida con:

L_T : 50 cm

L_D : 42 cm

Diámetro interno: 75 μm

Inyección hidrodinámica por 4 segundos y 15 segundos (este último tiempo de inyección sólo se utilizó para la especie neutra, HOOCHO). En la práctica, el vial de la solución amortiguadora es reemplazado por el vial de la muestra; así que el capilar es inmerso en la muestra, lo que permite introducir la muestra una vez que es presurizado el vial que la contiene (inyección a presión).

Campo: 400 V. cm^{-1}

Temperatura: 25 °C

Tiempo de purga 10 min. (lavado de capilar entre muestra y muestra con el electrolito empleado).

Longitud de onda de la lámpara de detección UV: 214 nm

Fue necesario acondicionar la columna capilar con la que se trabajó; para esto se tomó la longitud deseada de capilar nuevo y se le hizo pasar NaOH 4M,

por un tiempo de 4 hr, agua desionizada por 2 hr. Enseguida se procedió a hacer las inyecciones de los analitos.

3.3.5.1 PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS

Ya que la conductividad es el parámetro limitante para que el equipo pueda trabajar con la corriente adecuada (alrededor de 2.0 mS/cm) y además se requería trabajar con diferentes pH's para establecer en qué electrolito existe una mejor separación de las especies migrantes, se prepararon seis electrolitos en el intervalo de pH de 6 a 10. Estas soluciones amortiguadoras se prepararon a partir de sales de fosfato o borato, ajustando en cada caso el pH y la conductividad con sosa. Después de obtener dichas soluciones, se determinó la concentración real de la *especie predominante* de fosfato o borato auxiliándose de valoraciones ácido- base, en cada caso fue necesario estandarizar el ácido clorhídrico o el hidróxido de sodio empleados con los patrones primarios: Bicarbonato de sodio y Ftalato de ácido de potasio, respectivamente. Las características de estos electrolitos se resumen en la tabla 3.6.

3.3.6 RESULTADOS

3.3.6.1 FLUJO ELECTROOSMÓTICO

En la tabla 3.8 también se indica, en la última columna, el tiempo de retención de una especie neutra, en este caso acetaldehído, el cual es necesario determinar para poder calcular el potencial zeta de las partículas de látex a partir de la ecuación de von Smoluchowski. Los electroferogramas se muestran en esquema de la figura 3.22:

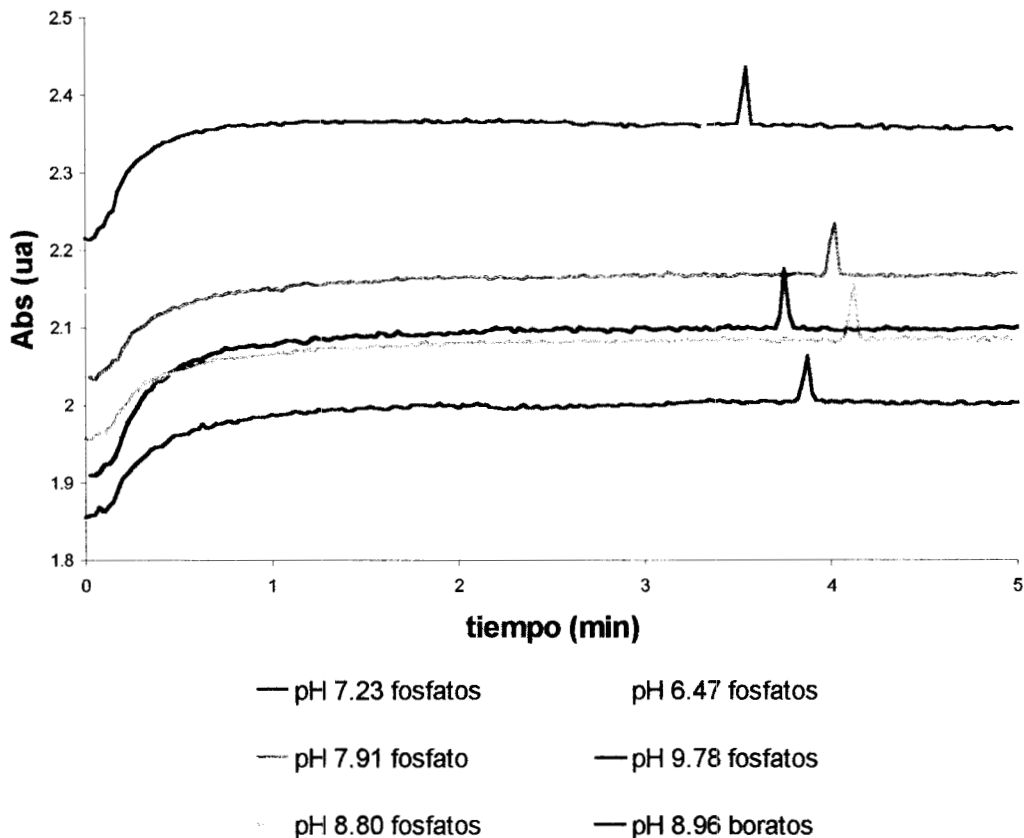


figura 3.22 Electroferogramas* correspondientes al acetaldehído, $\lambda_{det}= 214$ nm.

* Se usa en este trabajo la palabra "electroferograma" para referirse a los registros gráficos de CZE por la palabra inglesa *electropherogram*.

Tabla 3.8
Condiciones de los diferentes electrolitos empleados en la experimentación de Electroforesis Capilar de Zona

pH	Conductividad mS/cm	Sales empleadas en los amortiguadores				Especie ionica Predominante	Concentración	Tiempo* (minutos)
							(molar)	
		NaOH	NaH ₂ PO ₄	KHPO ₄	H ₃ BO ₄		Fosfatos totales	
6.47	1.900	✓	✓			H ₂ PO ₄ ⁻	1.54E-2	3.32
7.48	2.030	✓	✓			HPO ₄ ²⁻	1.17E-2	3.55
7.90	1.830	✓		✓		HPO ₄ ²⁻	1.10E-2	4.00
8.75	1.820	✓		✓		HPO ₄ ²⁻	0.92E-2	4.12
9.78	2.160	✓	✓			HPO ₄ ²⁻	1.38E-2	3.75
8.96	1.930				✓	H ₂ BO ₄ ⁻	7.29E-2	3.88

De esta tabla se puede observar que el tiempo de migración de las especies neutras (flujo electroosmótico) tiene tendencia a aumentar con el valor de pH, pero en soluciones donde la concentración molar del electrolito aumenta el tiempo de migración disminuye.

* Tiempo de migración de la especie neutra (HCOH) en la columna capilar.

3.3.6.2 MIGRACIÓN DE LOS MONÓMEROS

Antes de iniciar con el análisis electroforético de los látex modelo y comerciales, fue necesario verificar que valor de pH fuera el adecuado para realizar la mejor separación de la mezcla de partículas de látex; para esto se determinaron las velocidades de migración de todos los monómeros en cada uno de los electrolitos preparados. En la tabla 3.9 se integran los resultados correspondientes al tiempo de migración, la velocidad neta de cada uno de los componentes, la velocidad electroforética y la movilidad electroforética efectiva, de los monómeros con los diferentes electrolitos.

Tabla 3.9
Tiempos de retención de los diferentes Monómeros

Componente	Propiedad	Electrolitos						
		Fosfatos				Boratos		
		pH	pH	pH	pH	pH	pH	
		6.47	7.48	7.90	8.75	9.78	8.96	
A	t (min)		4.18	4.82	5.0	5.29	5.04	5.1
Acido	v (net)(cm. s ⁻¹)		16.7E-2	14.5E-2	14E-2	13.2E-2	13.9E-2	13.7E-2
Itacónico	v _i (cm. s ⁻¹)		-4.3E-2	-6.3E-2	-3.5E-2	-5.4E-2	-3.1E-2	-4.3E-2
	μ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)		-10.8E-5	-15.9E-5	-8.75E-5	-13.6E-5	-7.75E-5	-10.8E-5
B	t (min)		4.40	5.39	5.74	6.17	5.83	5.88
Acido	v(net)(cm. s ⁻¹)		15.9E-2	13E-2	12.2E-2	11.3E-2	12E-2	11.9E-2
Maleico	v _i (cm. s ⁻¹)		-5.2E-2	-7.9E-2	-5.3E-2	-7.3E-2	-4.9E-2	-6.1E-2
	μ (cm ² .V ⁻¹ . s ⁻¹)		-12.9E-5	-19.7E-5	-13.3E-5	-18.5E-5	-12.5E-5	-15.3E-5
C	t (min)		7.10	9.95	11.35	13.29	11.65	11.33
Acido	v(net)(cm. s ⁻¹)		9.86E-2	7.03E-2	6.16E-2	5.27E-2	6E-2	6.18E-2
Acrílico	v _i (cm. s ⁻¹)		-11.2E-2	-13.7E-2	-11.3E-2	-13.4E-2	-11E-2	-11.9E-2
	μ (cm ² .V ⁻¹ . s ⁻¹)		-28.1E-5	-34.6E-5	-28.3E-5	-33.5E-5	-27.4E-5	-29.6E-5
D	t (min)		8.25	14.26	15.40	19.41	17.05	14.75
Acido	v(net)(cm. s ⁻¹)		8.48E-2	4.91E-2	4.54E-2	3.60E-2	4.10E-2	4.74E-2
Metacrilico	v _i (cm. s ⁻¹)		-12.6E-2	-16E-2	-13E-2	-15E-2	-13E-2	-13.3E-2
	μ (cm ² .V ⁻¹ . s ⁻¹)		-31.5E-5	-40E-5	-32.4E-5	-37.6E-5	-32.2E-5	-33.2E-5

3.3.6.3 EFECTO DE LA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA

Tabla 3.10

Amortiguadores empleados más comúnmente en la CZE

Amortiguador	pKa	Intervalo de pH
Fosfato (pKa1)	2.12	1.1-3.1
Fosfato (pKa2)	7.2	6.2-8.2
Fosfato (pKa3)	12.3	11.3-13.3
Borato	9.2	8.2-10.2

La conveniencia del uso de un determinado amortiguador, depende de muchos factores, uno de los más importantes es el valor de pKa del amortiguador ácido o base. Para tener un amortiguador efectivo es necesario que el valor del pH sea muy cercano al valor de pKa. En la tabla 3.10 se muestran los valores correspondientes a los amortiguadores empleados en este trabajo. Además es muy importante que los analitos sean solubles en el electrolito o al menos que los componentes de la matriz sean dispersables y estables en el electrolito. Estos son algunos de los aspectos más importantes que deben de considerarse; adicionalmente, factores como la temperatura, generación de calor, capacidad de amortiguamiento, conductividad específica, deben de ser también considerados en la ECZ [30].

3.3.6.3A AMORTIGUADORES DE BORATO Y FOSFATOS

Los amortiguadores de borato y fosfato han sido utilizados en cientos de separaciones desarrolladas en medio alcalino, ya que sus propiedades químicas les permiten tener los requerimientos necesarios para servir como electrolitos ideales. Su absorción por el detector de UV (Vis.) no es tan grande dentro de los requerimientos de la ECZ, además son baratos y no tóxicos.

La eficiencia del amortiguador de fosfatos vs boratos se determinó al comparar los tiempos de migración de los componentes de la mezcla de monómeros en los electroferogramas que corresponden a los amortiguadores con valor de pH más próximo entre Sí (figura 2.23 y 2.24). La línea punteada en los electroferogramas señala el tiempo de migración de la especie neutra (CHCHO).

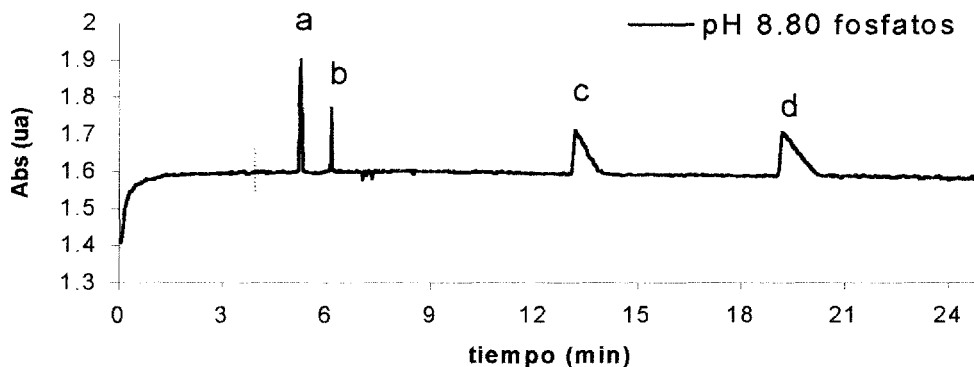


Fig. 3.23 Electroferograma de monómeros a pH 8.80, a: ácido itacónico, b: ácido maleico, c: ácido acrílico, d: ácido metacrílico.

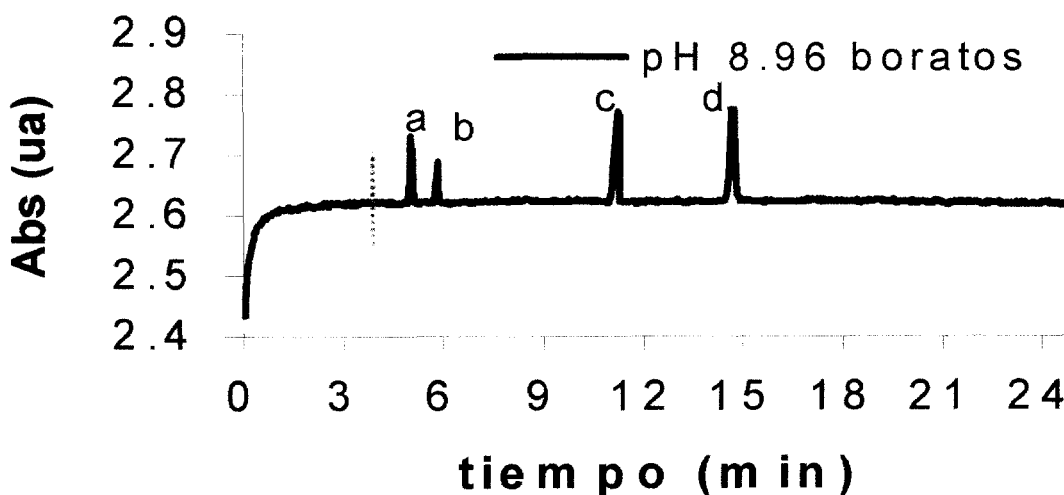


Fig. 3.24 Electroferograma de monómeros a pH 8.96, a: ácido itacónico, b: ácido maleico, c: ácido acrílico, d: ácido metacrílico.

Como se observa, el amortiguador de boratos permite una mejor separación, ya que el tiempo de migración de las especies se reduce en un 24%, lo que optimiza el proceso.

3.3.6.3B DISPERSIÓN ELECTROFORÉTICA

La dispersión electroforética es frecuentemente la responsable de la simetría del pico observado en la CZE [31] y dos factores son los responsables:

- La diferencia en la conductancia específica κ entre la muestra y el amortiguador.
- La relación de concentraciones de la muestra y el coion del amortiguador (C_m/C_b).

Ambos fenómenos tienen origen en las diferencias de movilidad entre la muestra y el co-ion.

Esto se ilustra mejor con los electroferogramas obtenidos con los amortiguadores de fosfato con pH: 6.24, 7.48, y 7.90 (figuras 3.25 a 3.28).

($\mu_B < \mu_A$): En el caso en el que la movilidad, μ_A , del analito A^+ es mayor que la movilidad del coion B^+ del amortiguador, μ_B , los iones A^+ , después de la separación al aplicar un voltaje; se mueven más rápido que B^+ , y la simetría del pico es similar al de la figura 3.25 ó 3.26, pico d.

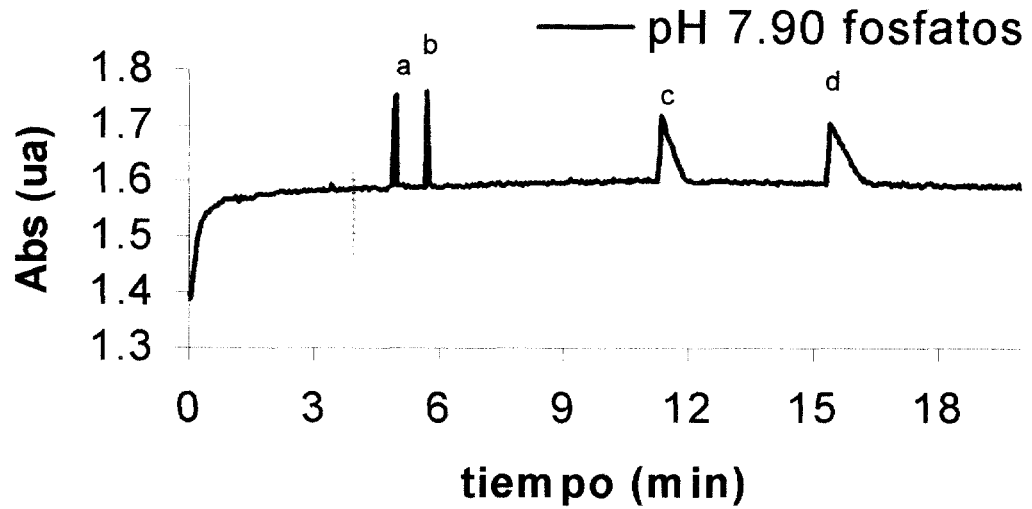


Fig. 3.25 Electroferograma de monómeros a pH 7.90, a: ácido itacónico, b: ácido maleico, c: ácido acrílico, d: ácido metacrílico.

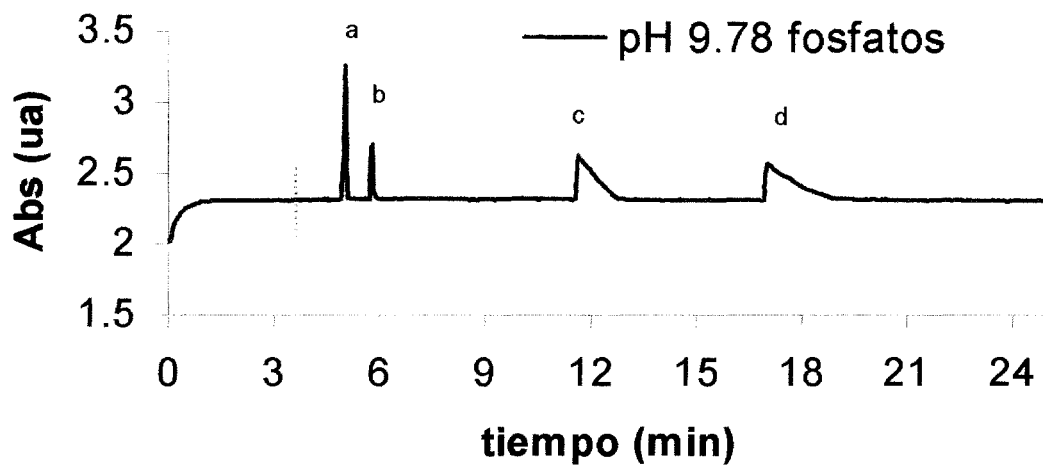


Fig. 3.26 Electroferograma de monómeros a pH 9.78 a: ácido itacónico, b: ácido maleico, c: ácido acrílico, d: ácido metacrílico.

($\mu B > \mu A$): En el caso opuesto, si la movilidad del analito es menor que la del co-ion, se tiene el efecto observado en la figura 3.27, pico d.

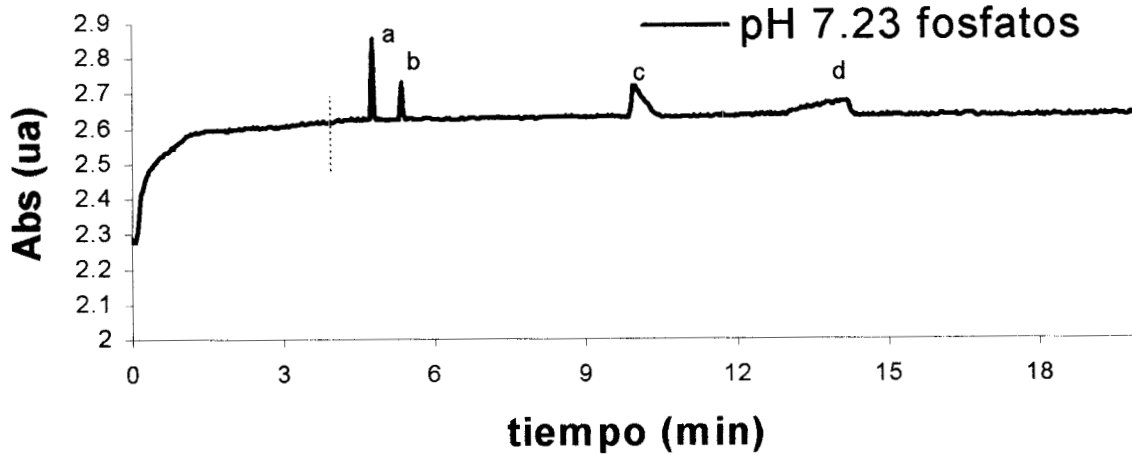


Fig. 3.27 Electroferograma de monómeros a pH 7.48 a: ácido itacónico, b: ácido maleico, c: ácido acrílico, d: ácido metacrílico.

($\mu B = \mu A$): Se tiene una ventaja al seleccionar un coion (carga opuesta del ion del amortiguador) con la misma movilidad, en la medida de lo posible, del ion del analito, para obtener un pico simétrico, ver figura 3.28, pico d. Por supuesto, si hay muchos iones en la muestra con diferentes movilidades, es difícil prever las dispersiones electroforéticas.

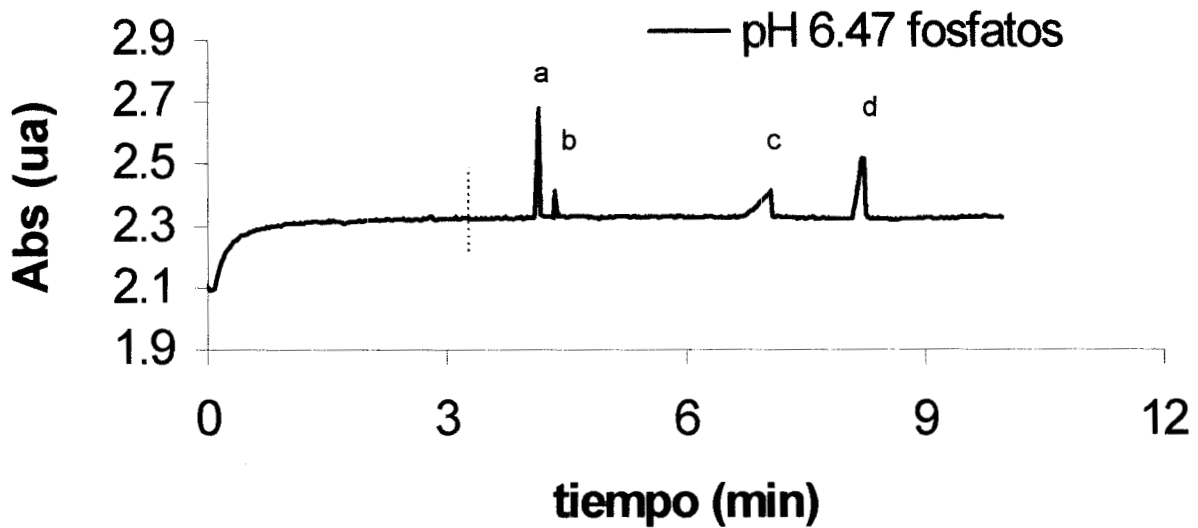


Fig. 3.28 Electroferograma de monómeros a pH 6.47 a: ácido itacónico, b: ácido maleico, c: ácido acrílico, d: ácido metacrílico.

A partir de las gráficas anteriores y de la tabla 3.9 podemos observar que existe una buena separación de la mezcla de monómeros en todos los electrolitos empleados y es en esta parte donde debe de hacerse una selección del electrolito de trabajo, tratando de optimizar el tiempo de corrida para las partículas de látex, de donde resulta evidente la selección del electrolito de fosfatos a pH= 6.47

Asimismo, observamos que los parámetros de pH y concentración tienen el mismo efecto en los monómeros que en las especies neutras; obviamente para los monómeros la carga de la molécula también está involucrada y podemos observar que la movilidad electroforética:

- Disminuye con la carga negativa del anión
- Disminuye con el pH
- Aumenta con la concentración del electrolito

3.3.6.4 MIGRACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE LÁTEX

En pruebas preliminares efectuadas con los diferentes látex en el equipo de CZE mostraron que el paso de látex por la columna capilar, se observó que va reduciéndose la señal de detección con el uso, por lo que no fue posible hacer numerosas pruebas con todos los electrolitos. Así que se seleccionó el pH en el que las movilidades electroforéticas son mayores para los monómeros con los que se funcionalizaron los látex.

3.3.6.4A LÁTEX MODELO

Los electroferogramas para los látex modelo se muestran en la figura 3.29.

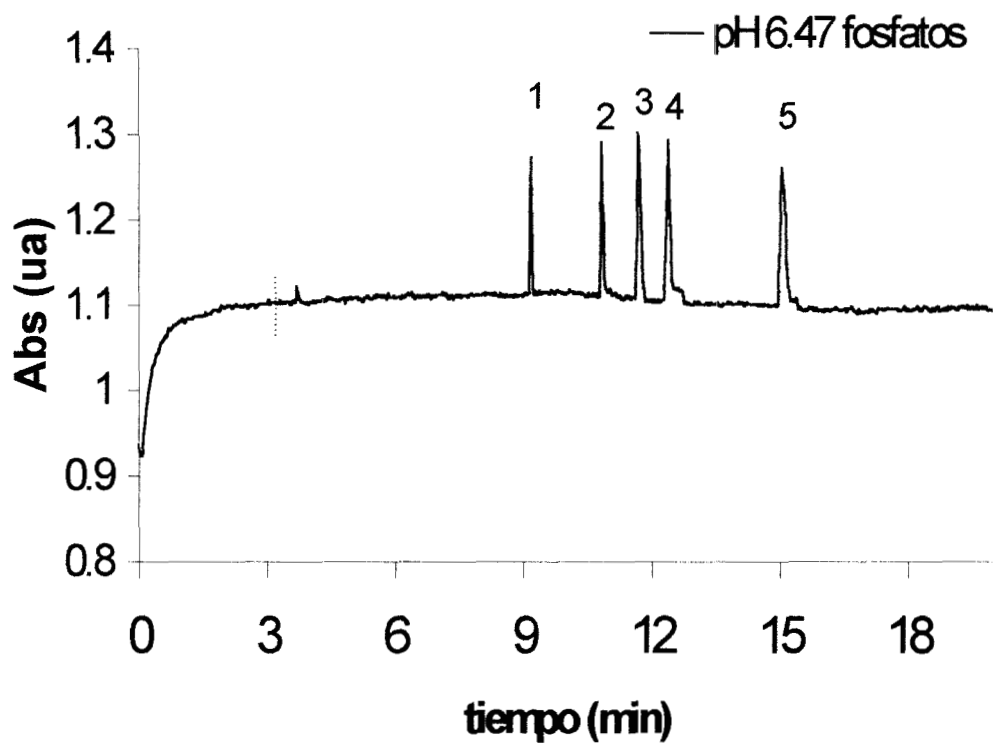


Fig. 3.29 Electroferograma correspondiente a los látex modelo 1: Est-Amal, 2: Est- Amet, 3: Est-AA, 4: Est-AI, 5: Est-Blanco

Cabe señalar que la señal de detección para cualquier otro ion no se vió afectada, aun cuando las señales de detección para los látex había disminuido en corridas sucesivas o incluso, eran nulas.

En la tabla 3.11 se pueden apreciar tanto las velocidades de migración como el potencial zeta de los látex modelo calculados con esta técnica.

Tabla 3.11**Potencial z y movilidades electroforéticas de los látex modelo**

Componente	Concentración		μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Potencial Z
	No de partículas/ml	Tiempo (min)		ζ (Volts)
1 Est-AMal	1.42E14	9.2	-33.69E-5	47.7
2 Est-AMet	9.04E12	10.85	-36.58E-5	51.8
3 Est-AA	8.14E12	11.7	-37.75E-5	53.4
4 Est-Al	1.04E13	12.4	-38.57E-5	54.6
5 Est (Blanco)	2.02E14	15.1	-41.12E-5	58.2

Para calcular el potencial zeta se consideró la permitividad del agua a 25 °C, $\epsilon = 708 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (ver memoria de cálculo para mayores detalles).

De aquí se puede ver que la especie con mayor movilidad corresponde a las partículas sin carga superficial (blanco), seguida de las funcionalizadas con ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y, finalmente, las partículas que están funcionalizadas con ácido maleico.

El hecho de que las partículas del blanco tengan una movilidad electroforética mayor a las partículas funcionalizadas (menor potencial zeta) puede deberse a que en éstas, al no presentar carga superficial, no se presenten repulsión a los aniones procedentes del electrolito fosfatos, y exista una adsorción específica de estos aniones en la superficie de la partícula. Esto será discutido con más detalle en el siguiente capítulo.

3.3.6.4B LÁTEX COMERCIALES

Los resultados para los látex comerciales se muestran en la siguiente curva y en la tabla 3.12.

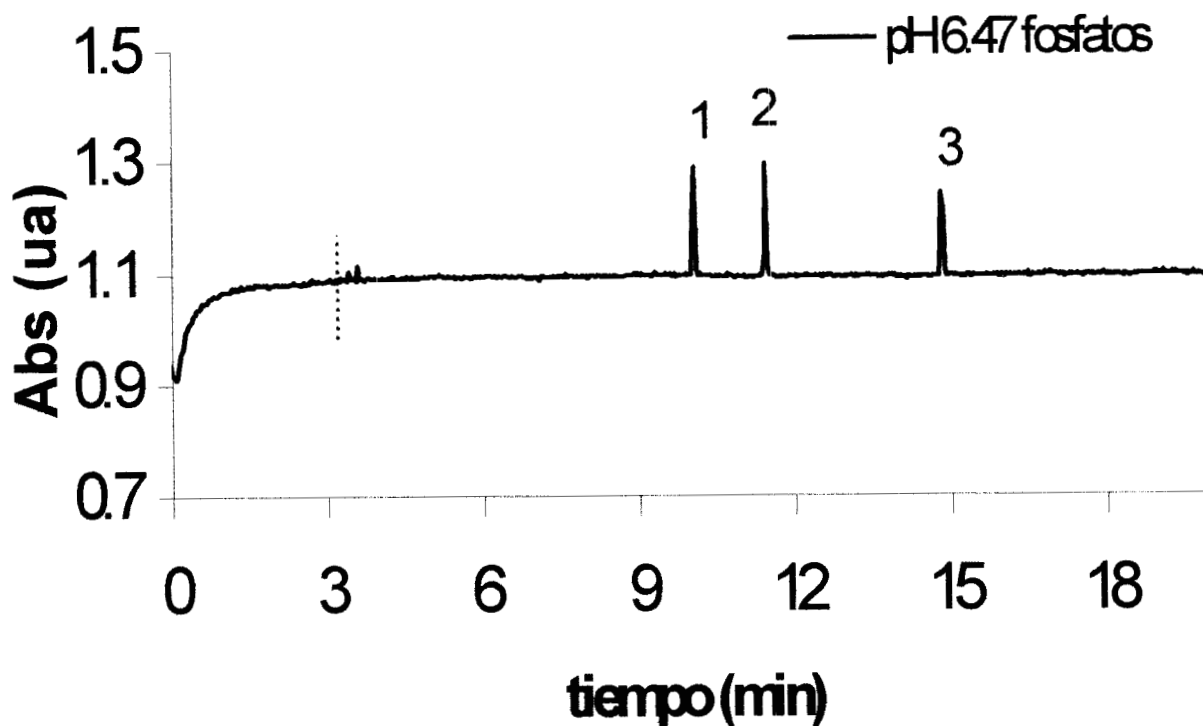


Fig. 3.30 Electroferograma correspondiente a los látex comerciales 1) A1, 2) A2, 3)A3

Tabla 3.12

Velocidades de migración de los látex comerciales

Componente	Concentración		Potencial Z	
	No de partículas/ml	Tiempo (min)	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	ζ (Volts)
1 A1	1.44E12	10.075	-1.06	50.0
2 A2	6.08E11	11.47	-1.12	53.0
3 A3	1.01E12	14.85	-1.22	57.9

De la tabla 3.12 se aprecia apreciar que las velocidades electroforéticas de menor a mayor se encuentran en el siguiente orden A3, A2, A1.

3.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

En esta parte del trabajo se pretende describir el efecto de los diferentes comonómeros carboxílicos usados en la funcionalización de los látex sintetizados, visualizar la morfología de estas películas por AFM, y correlacionar esta con las energías superficiales estimadas a partir de la técnica de ángulo de contacto (3.2 de este capítulo).

3.4.1 INTRODUCCIÓN

Una característica esencial de los látex preparados por polimerización en emulsión es la formación de películas de látex, la cual involucra tres pasos:

1. Evaporación del agua, dando por resultado un empaquetamiento de las partículas de látex.
2. Coalecencia y deformación.
3. Interdifusión de las cadenas a través de la partícula [30].

El último paso, que involucra la interdifusión de las cadenas de polímero en la interfase partícula-partícula, lleva eventualmente a la formación de la película. La naturaleza de la interfase es de profunda influencia, de tal manera que el tipo de partícula del látex es una consideración importante en el proceso de formación de las películas.

Se ha mencionado repetidamente que el uso de monómeros carboxílicos como el ácido acrílico o metacrílico provee de una mejor estabilidad coloidal al látex, brindando mejores propiedades físicas a las películas [31]. Numerosas técnicas han sido usadas en el estudio de la formación de películas [32, 33], entre las que destaca la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en Inglés) por ser particularmente poderosa en el estudio de la morfología de las películas de

látex. Con esta técnica es posible obtener imágenes tridimensionales de alta resolución de las superficies de las películas. Además, esta técnica opera de tal manera que la muestra no se destruye, lo que es extremadamente útil en estudios donde las muestras son examinadas en función del tiempo [34].

3.4.2 GENERALIDADES

A partir de la invención de la Microscopía de Efecto Túnel (STM, por sus siglas en Inglés) que fue desarrollada para analizar superficies metálicas o semiconductoras [35], ha sido posible visualizar las superficies a escala atómica. Posteriormente la Microscopía de Fuerza Atómica [36] brindó la posibilidad de detectar, en la misma escala rasgos o características de superficies no conductoras.

La AFM fue originalmente introducida para poder perfilar superficies con alta resolución; no obstante, con el progreso de sus aplicaciones, es claro que muchos materiales han podido ser objeto de estudio debido principalmente a que esta técnica hoy en día es una de los métodos más avanzados que permiten el análisis de superficies y el único que permite resolución de imágenes en un nivel atómico.

Existen dos formas de operar el microscopio de fuerza atómica: Modo de Contacto AFM y Modo Oscilatorio de AFM.

La ventaja del Modo de Contacto AFM sobre el Modo Oscilatorio, es la ausencia de fuerzas de fricción que originan fuerzas de torque en el cantiliver (ver figura 3.31). En el tradicional "Contact AFM", el circuito mantiene al cantiliver vibrando con una amplitud constante. El tip sobre el cantiliver es modulado a través de una excitación mecánica a su frecuencia de resonancia. Un láser es dirigido hacia el cantiliver microfabricado, el reflejo va hacia un espejo y este espejo dirige el reflejo hacia un arreglo de fotodiodos. El láser reflejado oscila

verticalmente a través del arreglo como resultado de la vibración del cantiliver. La señal de los fotodiodos es rectificadora, pasando por un filtro a cierto voltaje. La magnitud de la amplitud es proporcional al movimiento del cantiliver.

El sistema electrónico compara la amplitud con el voltaje y ambos se mantienen iguales, controlando el movimiento del cantiliver. Entonces el cantiliver se aproxima a la superficie de la muestra hasta una distancia tal que la punta del tip toca la superficie en el punto más bajo de oscilación, el voltaje es reducido por el circuito electrónico, moviendo el tip hacia la muestra, la muestra restringe el movimiento del cantiliver hasta que nuevamente se alcanza el voltaje deseado. La oscilación del cantiliver se mantiene constante moviendo el tip en el eje Z mientras es movido simultáneamente en los ejes X y Y.

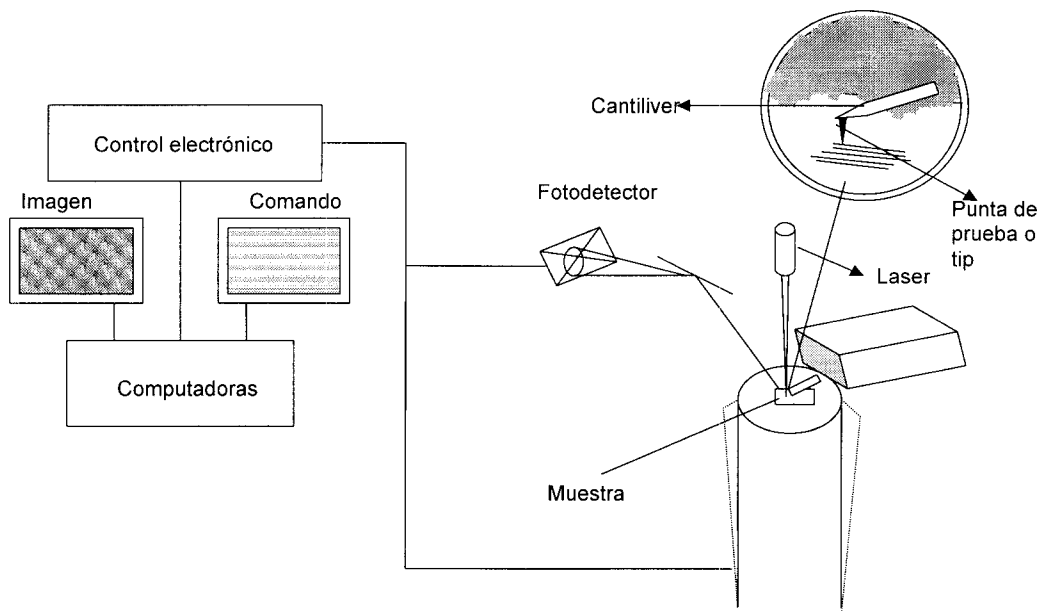


Figura 3.31 Representación esquemática de los componentes del equipo de Microscopía de Fuerza Atómica

Equipo empleado en este trabajo : Nanoscope III, Digital instruments. USA.

3.4.2.1 INTERPRETACION DE IMAGEN POR AFM

En la figura 3.31 se muestra una representación esquemática de los componentes principales de un equipo de Microscopía de Fuerza Atómica, la señal de detección es retroalimentada por el control de ajuste entre la punta de prueba y la muestra durante el barrido. Cuando se hace un barrido por AFM se origina una repulsión de fuerzas entre la punta localizada al final de la aguja y la muestra, que finalmente es convertida en imagen, este mecanismo involucra a todos los electrones superficiales en interacción con la punta, así que en AFM la imagen es descrita por la densidad electrónica total; en consecuencia, es razonable asignar la imagen obtenida a la topografía superficial.

Las imágenes que se muestran a continuación (figura 3.32) corresponden a las películas de látex secadas a temperatura ambiente obtenidas por Microscopía de Fuerza Atómica en Modo de Contacto (Contact Mode Atomic Force Microscopy: CMAFM).

3.4.2.2 MUESTRAS MODELO

La serie de imágenes pertenece a los látex modelo funcionlizados con diferentes ácidos carboxílicos. Este grupo de imágenes corresponde a la serie que contiene el mismo porcentaje en peso de monómero carboxílico (2%).

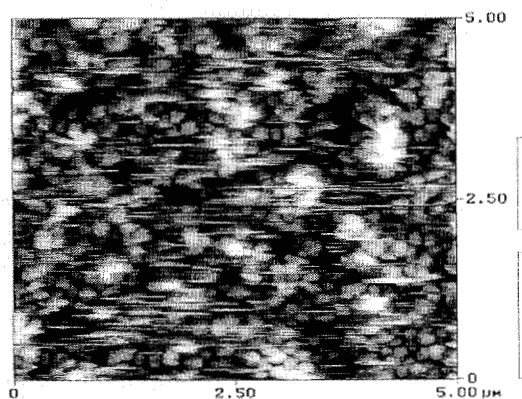


Figura 3.32 a) Est-AI 2%

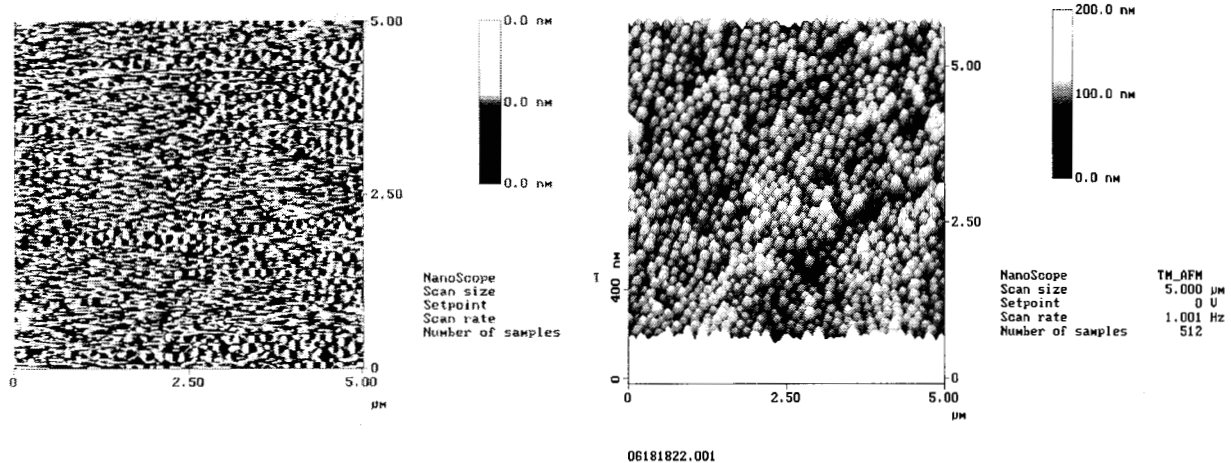


Figura 3.32 b) Est-Amal, c) Est-AA 2%

Las imágenes revelan que se trata de partículas que no muestran una simetría semejante entre ellas. Se puede observar que en algunas de estas figuras hay rayas horizontales (ruido) que puede ser relacionado al movimiento de las partículas debido al muestreo que hace la punta de prueba del microscopio sobre la superficie [37]. De alguna manera, esto indica que la punta de prueba es capaz de mover la superficie de la partícula.

3.32a). Las partículas de la muestra tienen la forma más redonda, aunque la película es poco organizada, 3.32b). Muestra una mejor organización, 3.32c). Muestran la mejor distribución y homogeneidad en el tamaño de partícula.

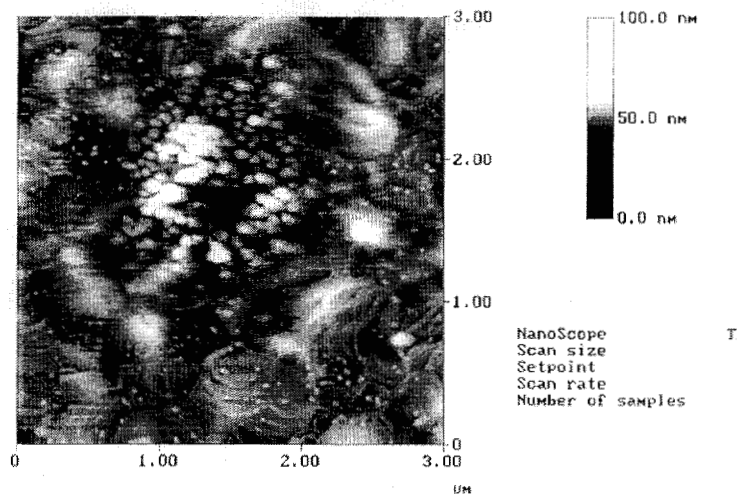


Figura 3.33 Est-Blanco

La figura 3.33 corresponde a la microscopía obtenida de la película de látex Est-blanco; aquí se puede observar que no existe ordenamiento alguno en la película de látex, e incluso los aglomerados de partículas son muy grandes; se aprecia una superficie muy rugosa y un tamaño de partícula poco homogéneo.

Con el objeto de observar el efecto que tiene en la película un aumento en la concentración de ácido carboxílico, se procedió a analizar la familia de látex sintetizados con diferente concentración de ácido acrílico:

Figura 3.34 Est-AA 0.5%

Figura 3.36. Est-AA 2.0%

Figura 3.37 Est-AA 5.0%

Figura 3.38 Est-AA 7.5%

El tipo de análisis que se realizó en estas muestras fue en Modo de Contacto (CMAFM) y en Modo Oscilatorio (TMAFM).

Preparación de las muestras:

- Las muestras denominadas como “húmedas” fueron preparadas con un tiempo de secado de 40 minutos a temperatura ambiente.

- Las muestras denominadas como “secas”, fueron preparadas con un tiempo de secado de 120 minutos a temperatura de 40 °C.

Látex Modelo

Est-AA 0.5%

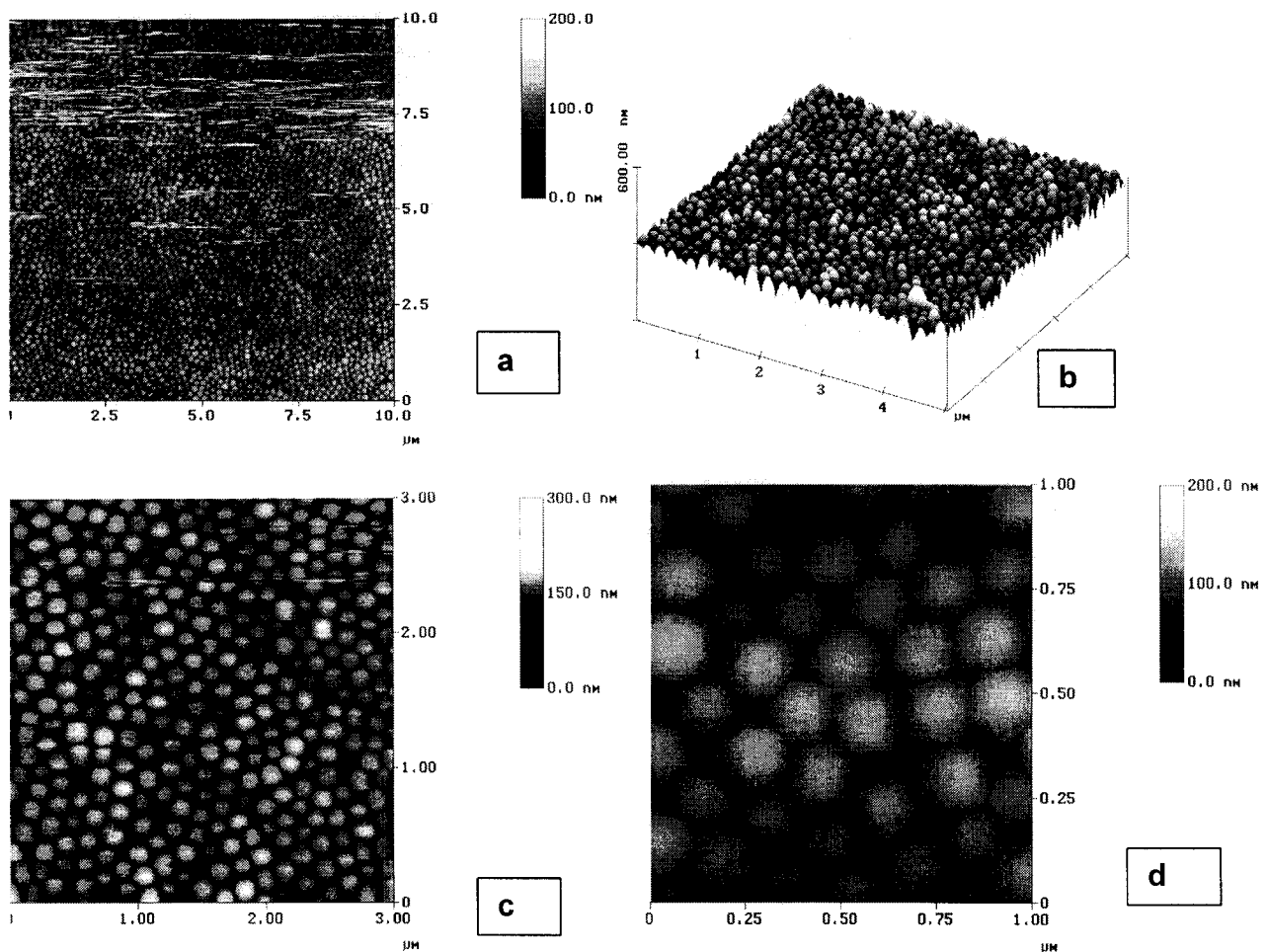


Figura 3.34 Est-AA 0.5%

La figura 3.34a) Muestra una imagen de la película húmeda, obtenida por CMAFM, se observa que las partículas están separadas pero no alcanzan a tener forma esférica, 3.34b) Muestra la misma imagen tridimensional. El tamaño de grano muestra una distribución homogénea, 3.34c) Las partículas usualmente adoptan dominios de corto alcance, 3.34d) su forma es hexagonal debido al empaquetamiento tan compacto.

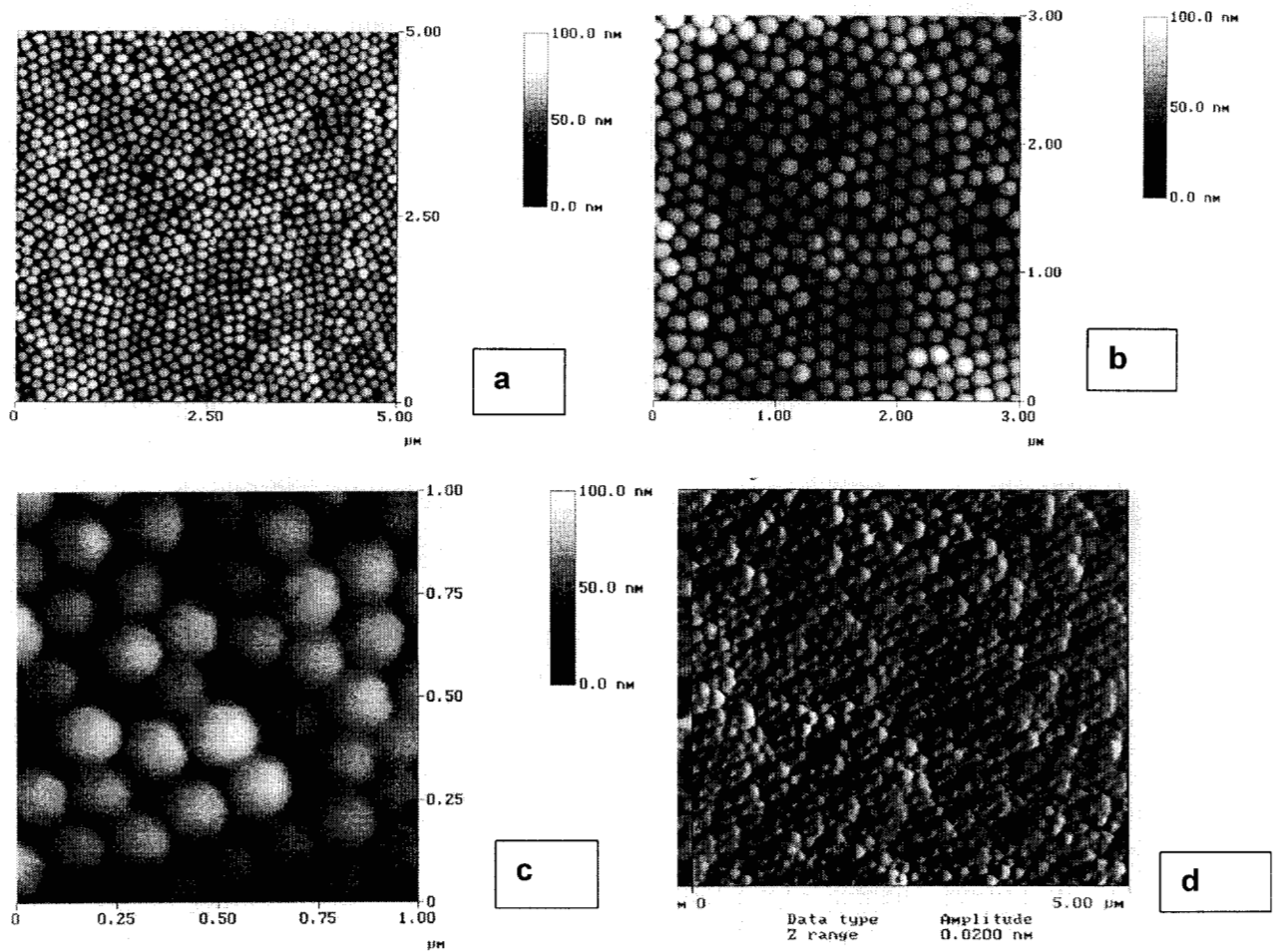


Figura 3.35 Est-AA 0.5%

Cuando la misma película fue muestreada con Microscopía de Fuerza Atómica en Modo Oscilatorio; 3.35a) se observaron dominios ordenados entre 35 y 40 partículas, 3.35b) las partículas tienen formas más redondas pero no están conectadas entre sí, como en el caso de las imágenes con Microscopía de Fuerza

Atómica en Modo de Contacto, lo cual significa que la imagen de las partículas puede estar influenciada por la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica empleada, 3.35c) Esta imagen muestra como las partículas están interconectadas, en el caso de una película húmeda. 3.35d) Cuando la película fue secada durante 2 horas a 40 °C, las partículas de látex se asociaron en dominios de largo alcance, la superficie es más organizada, lo cual muestra una influencia en el proceso de secado.

Est AA 2%

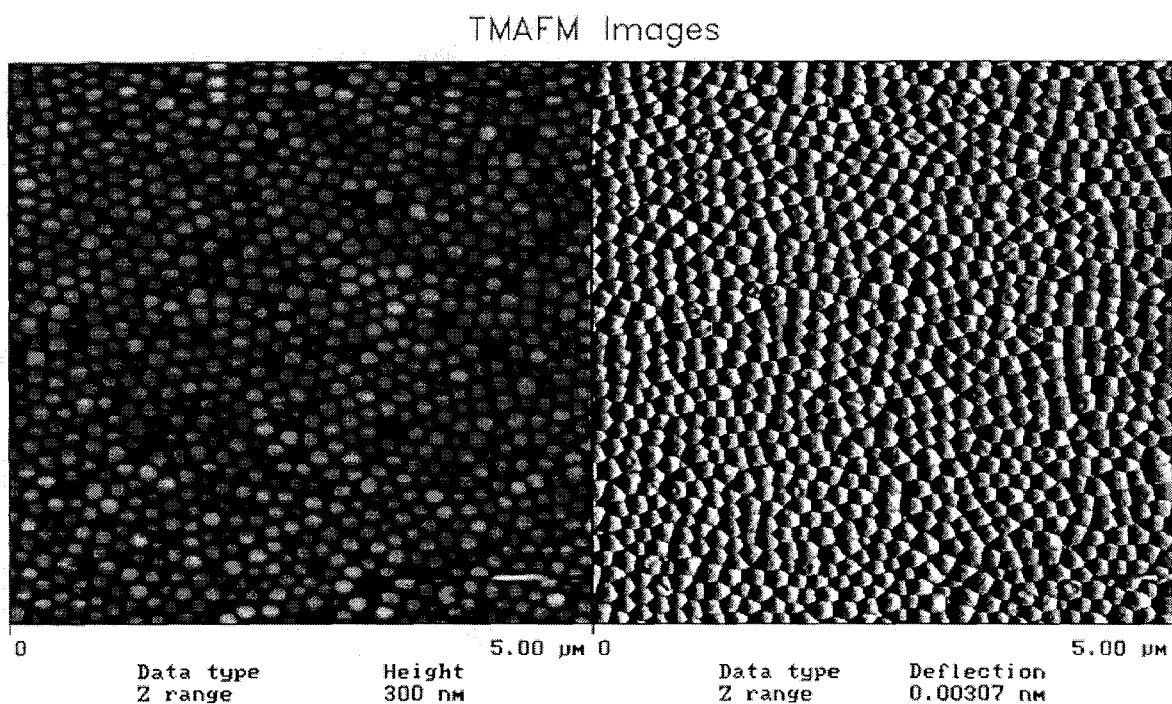


Figura 3.36 Est-AA 2%

Imágenes con Microscopía de Fuerza Atómica en Modo de Contacto de las películas secadas durante 2 horas a 40 °C.

Las partículas han mantenido su forma esférica y la película es uniformemente llana, el diámetro de las partículas está entre 120 y 130 nm. La

película parece tener la misma organización que la película que contiene 0.5% de ácido acrílico.

Est-AA 5%

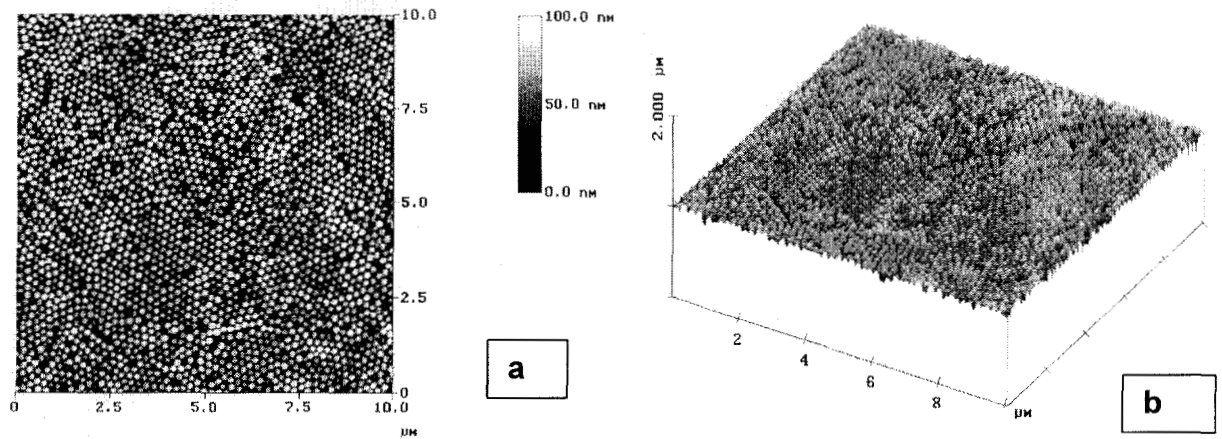


Figura 3.37 Est AA 5%

La imagen, figura 3.37, de la muestra húmeda del látex con Microscopía de Fuerza Atómica en Modo Oscilatorio muestra partículas que están organizadas en dominios de largo alcance (aproximadamente 100 partículas por dominio), en la figura 3.37b se muestran los dominios claramente organizados

Est-AA 7.5%

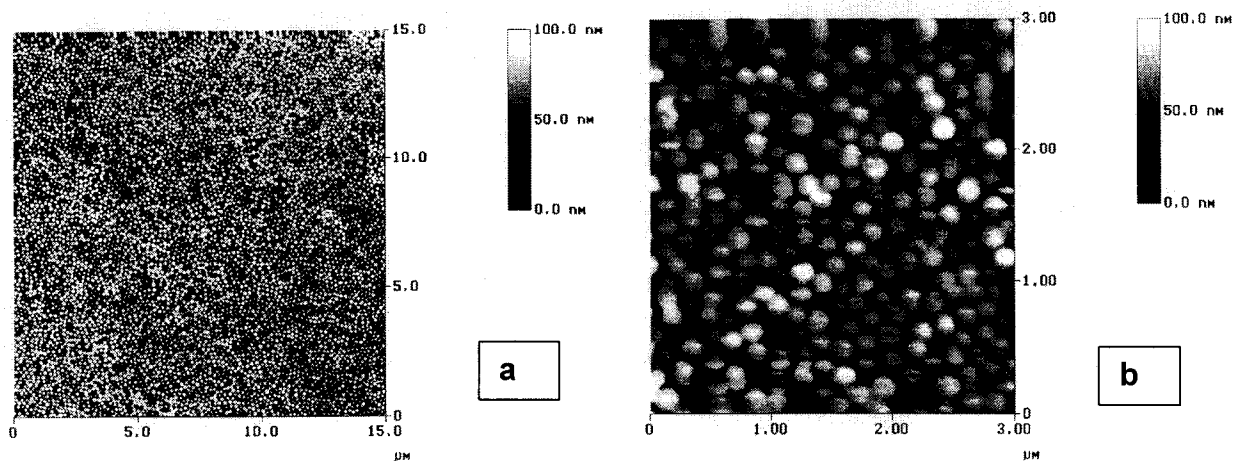


Figura 3.38 Est-AA 7.5%

Las mejores imágenes se muestran en el modo oscilatorio (figura 3.58a), en el cual la interacción de prueba/muestra es menor que en el caso de Modo de Contacto. La película forma pequeños dominios. Se puede observar que varias partículas de látex están aisladas individualmente, y se encuentran en la parte superior de la película, lo que indica de alguna manera la tendencia de asociación en forma de cadena, cuando se prepara en forma húmeda (figura 3.58b).

Del total de estas imágenes y de manera general se observa que las películas de látex con una cantidad intermedia de contenido de ácido acrílico presentan los mejores dominios (muestras 0.5, 2 y 5%, de ácido acrílico).

3.4.2.2 MUESTRAS COMERCIALES

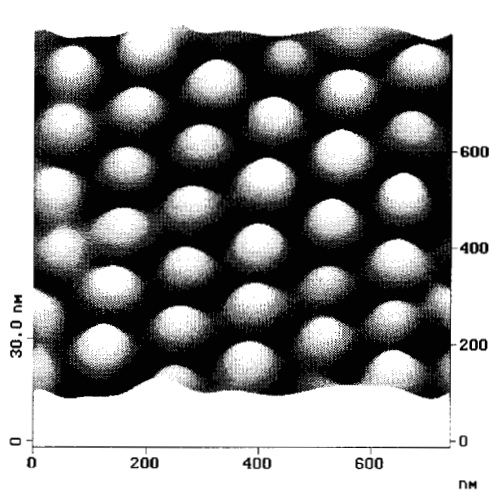


Figura. 3.39 Muestra Comercial A1

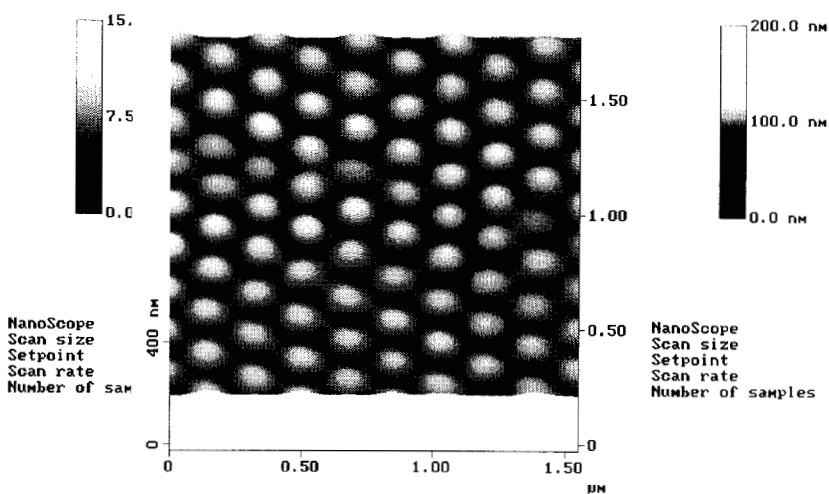


Figura 3.40 Muestra Comercial A2

Las muestras comerciales A1 y A2 muestran películas de látex perfectamente organizadas, con dominios de 15 o más partículas, y forman estructuras hexagonales (Figuras 3.39 y 3.40). Las partículas están distribuidas homogéneamente y tienen diámetros promedio de 109 y 130 nm respectivamente. En estas muestras ocurre, sólo ocasionalmente que falte una partícula o dos en el arreglo del dominio. Las partículas son perfectamente esféricas, y forman un arreglo perfectamente hexagonal. Las imágenes son de excelente resolución debido a la dureza y organización de las partículas de látex en la superficie de la película.

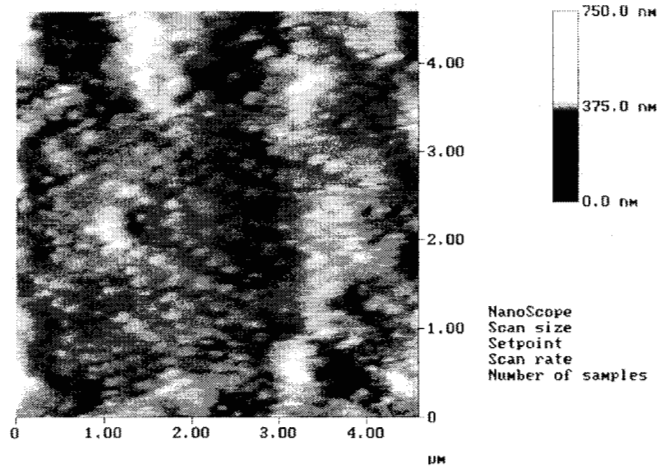


Figura 3.41 Muestra Comercial A3

Esta diferencia en la organización de las partículas entre las películas de los látex comerciales y los látex modelo sólo puede ser atribuible al hecho que las muestras comerciales tienen un alto contenido de butadieno, como puede observarse en los espectros obtenidos por RMN ^1H . (apéndice 1).

Los tamaños de partícula que se obtienen por esta técnica SE MUESTRAN EN LA TABLA 3.13.

Tabla 3.13
Diámetros promedio de partícula por AFM

Muestra	nm
<u>Látex Modelo</u>	
Est-Blanco	130
Est-AA 0.5%	130
Est-AA 2.0%	130
Est-AA 5.0%	130
Est-AA 7.5%	130
Est-AcMet	80
Est-AcMal	140
Est-AI	120
<u>Látex Comerciales</u>	
A1	109
A2	130
A3	190

REFERENCIAS

- 1) Hen John, *J of Colloid and Interface Science.*, **49**,425(1974)
- 2) Van den Hul, H. J. and J.W. Vanderhoff, *Br. Polym. J.*,**2**,121(1970)
- 3) Vijayendran, B. R, *J.of Applied Polimer Science.*, **23**,893(1979)
- 4) Pérez Franco, Tesis de Maestría, UNAM, México (1996).
- 5) Franco Pérez, Tesis de Licenciatura, UNAM, México (1987)
- 6) Dean, J., Lange's HANBOOK of Chemistry, Mc Graww Hill, USA, 1985
- 7) Dupré A. "Theorie Mechanique de la Chaleur", Gauthier-Villars, Paris (1969).
- 8) Adamson, A.W "Phisical Chemistry of Surfaces", 5th, Wiley Intersance, New York (1990).
- 9) Fowkes, F.,*Ind. Eng. Chem.*, **56**, (1964) 12.
- 10) Young T., *Trans R. Soc. London* **95**, (1805) 65
- 11) Owens D. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14** (1970) 1725
- 12) Owens D.K., et Went R.C., *J. Appl Polym Sci.*, **14** (1969) 1725
- 13) Jorgerson , J. W., Lukacs, K. A *J Chromatogr* **218** (1981) 209-216.
- 14) Jorgerson , J. W., Lukacs, *Anal Chem* **53** (1981) 1298-1302.
- 15) Bocek Petr, Chambach Andreas, *Electrophoresis*, **12** (1991) 620-623.
- 16) Jones K., Ballou E., *Anal Cham.*, **52**, (1990) 2484-2490.
- 17) Albin M., Grossmary P. *Analytical Chemistry*, 65, No 10, May **15** (1993)

-
- 18) Bockris, Jhon O'M., Reddy, A. K., *Electroquímica Moderna Vol. 2*, Barcelona, (1980) 879
- 19). Kunn R., *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*, Berlin, (1993)
- 20) Schukin, E. D., Pertoov, A.V, *Química Coloidal*, URRS, (1988) **212**. En español
- 21) Hjertén S., *Chromatographia*, Rev. **9** (1967) 122-337
- 22) Wallingggford, R.A., Ewin, A.G., *Adv. Chomatogr.*, **29** (1989) 292^a.
- 23) Lorgerson . J.W., Lukcas, *J. Hagh Resolut. Chromatogr, Chromatogr. Comm.*, **8** (1995) 407.
- 24) Knox J., *Chromatographia*, **26** (1988) 329-337.
- 25) Lui J., Dolnik V., *Anal. Chem.*, **64** (1992) 1328-1336.
- 26) Tiselius. A., Svensson, H., *Trans Faraday Soc.*, **36** (1940) 16.
- 27) Consden, R, Gordon, A. H., *Biochem*, **40** (1946)33.
- 28) Reijenga J. C., Verheggen T., Martens J., Everaerts F, M., *J Chromatogr*. **744** (1966) 147.
- 29) Mikkers F., Everaest F. M, and Verheggen Th. P. E. M., *J Chromatogr*. **606** (1992)103-111.
- 30) Winnik, M.A., *Colloid Interface Sci* **2**, (1997), 193.
- 31) Ottelwill, R. H. *Emulsion Polymerization*; Priima., Ed.; Academic Press: New York, 1982; Capitulo 1
- 32) Kim H. B., Winnik, M.A., *Macromolecules* **28**, (1995), 2033.
- 33) Kim H. B., Winnik, M.A., *Macromolecules* **27**, (1994), 1007.

34) Young J. P., Doug Y. L., *Langmuir* **14** (1998), 5419.

35) Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., *Phys. Rev. Lett*, **49**, (1982), 57.

36) Binning G., Quate C., Gerber Ch., *Phys. Rev. Lett*, **56**, (1986), 930.

37) Ohnesorge, F., Binning G. *Science* 260, (1993), 1451.

CAPÍTULO 4

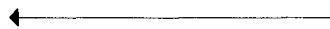
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPITULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al analizar los resultados obtenidos en la cuantificación de ácido superficial de acuerdo al método de titulación potenciométrica y conductimétrica, se obtuvieron resultados razonables en cuanto a la cantidad de ácido superficial esperada en una partícula de látex. Salvo cierta discrepancia con lo reportado en la literatura, al hacer la asignación superficial ácida por medio de las pendientes obtenidas, en las curvas de titulación conductimétricas los resultados coinciden tanto por el método de Hen como por el de Vanderhoff. Esto ya fue discutido en la primera parte del Capítulo 3 (página 72). En este sentido el orden de acidez para los látex modelo se reporta en el siguiente orden:

Est-AA> Est-Acmal>Est-Acmet >>> Est-Blanco



Acidez por partícula

Cabe aclarar que el ácido superficial por partícula se calculó a partir de los datos de número de partículas por mL de látex, estimados con el diámetro de partícula obtenido por dispersión de luz (ver memoria de cálculo 1 y 2).

Por otro lado, se esperaba que la acidez estimada con esta técnica fuera congruente, en la medida de lo posible, con la respuesta obtenida por la técnica de Electroforesis Capilar de Zona. Tomando en cuenta que en la literatura se encuentra reportada la separación de partículas de látex de acuerdo al diámetro de éstas [1,2,3], y con la certeza de que al tener en el grupo de los látex modelo y

comerciales diferentes órdenes de magnitud en cuanto a la carga superficial, se predijo una separación de acuerdo a esto.

En la figura 3.29 que corresponde al electroferograma obtenido de los látex modelo se observa el siguiente orden de migración:

Est-Acmal < Est-Acmet < Est-AA < Est-AI < Est-Blanco

Lo que equivale a detectar un orden de carga superficial negativa en el siguiente orden:

Est-Blanco > Est AI > Est-AA > Est-Acmet > Est-Acmal.



Carga por partícula

Si no se toma en cuenta a la muestra Est-AI (ya que esta muestra no fue titulada potenciométrica ni conductimétricamente, por lo ya mencionado en el capítulo 3, página 66) se puede observar que existe una contradicción en cuanto a lo que se esperaba. La primera contradicción salta a la vista al encontrar a las partículas del látex Est-Blanco con el mayor tiempo de migración (15 minutos), cuando en teoría deberían migrar en un tiempo aproximadamente igual al de la especie neutra (3.32 minutos, del acetaldehído, línea roja punteada en el electroferograma).

Esto pone de manifiesto que estas partículas de alguna manera, y a pesar de que los látex se sintetizaron en ausencia de grupos carboxílicos, tienen una fuerte carga superficial negativa.

En primera instancia podría pensarse que la carga superficial negativa se debe a los grupos sulfato terminales en la partícula, los que proporcionan cargas negativas, y que habrían sido introducidos en la partícula por el iniciador

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) usado durante la síntesis. Sin embargo, esta posibilidad puede descartarse, ya que la magnitud de carga que pudieran proporcionar estos grupos sulfato, de acuerdo a un análisis estequiométrico, es inferior al valor que se detectó por la técnica de Electroforesis Capilar. Además, por la técnica de potenciometría y conductimetría (página 73) el cálculo de acidez superficial, para la muestra Est-Blanco, demuestra que se trata de partículas con acidez muy pequeña (ver figuras 3.11 y 3.12).

El exceso de carga negativa podría deberse a que las superficies en contacto con medios acuosos se cargan negativamente. Esto se podría explicar debido a que los cationes están generalmente más hidratados que los aniones, por lo que tienen una mayor tendencia a permanecer en el seno del medio acuoso, mientras que los aniones, más pequeños, menos hidratados y más polarizables, tienen una mayor tendencia a adsorberse de manera específica.

Así, es posible que las partículas de látex Est- Blanco, que no tienen cargas negativas debidas a la carga superficial carboxílica, adsorbieran preferencialmente iones negativos, al no existir repulsión alguna de estos iones respecto a los demás látex.

En la figura 4.1a se hace una representación esquemática de lo que podría ser la superficie de una partícula de látex con una deficiente carga superficial carboxílica. En ella se puede visualizar que el área en la que se pueden adsorber específicamente aniones es mayor que en aquella partícula que tenga una menor carga negativa carboxílica, (figura 4.1b).

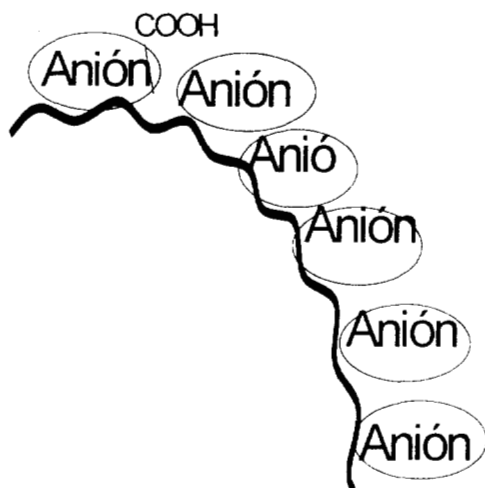


Figura 4.1a Esquema parcial de la superficie de una partícula de látex escasamente cargada superficialmente por grupos carboxílicos.

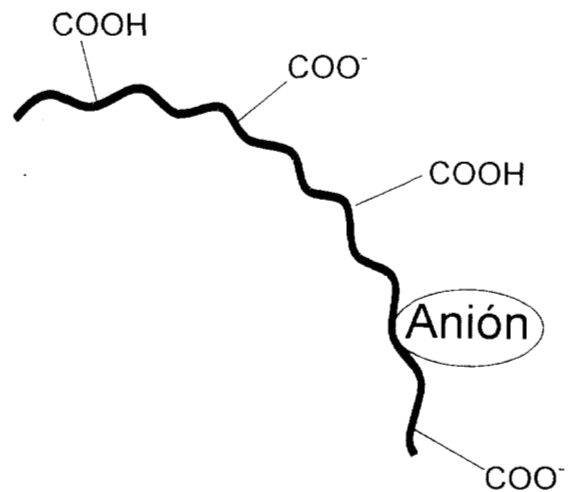


Figura 4.1b Esquema parcial de la superficie de una partícula de látex con considerable carga superficial debida a los grupos carboxílicos

Así, la inversión de acidez superficial aparente en la Electroforesis Capilar de Zona, respecto a las titulaciones potenciométricas y conductimétricas en las partículas de látex de Est-Acma1 y Est-Acmet, puede deberse a una adsorción específica de aniones, mayor en aquellas partículas con menor carga negativa superficial debida a los grupos carboxilato. Obviamente las partículas del látex Est-AA no muestran inversión de acidez (adsorción específica) al ser las partículas con mayor carga superficial carboxílica.

Este razonamiento es congruente con los resultados obtenidos con las técnicas volumétricas, sin embargo es necesario verificar que dichas técnicas arrojen resultados de acuerdo al número de grupos ácidos que son posibles fijar en la superficie de la partícula de látex por unidad de área. Para esto, con ayuda del programa computacional Gaussian 94 [4] se estimó el volumen molecular de los diferentes monómeros carboxílicos y se verificó con esta aproximación que es posible tener el número de moléculas carboxílicas por unidad de área de acuerdo con las técnicas volumétricas, ver tabla 4.1.

Cabe mencionar que los cálculos de volumen molecular de las moléculas de ácidos carboxílicos estimados con el programa computacional Gaussian se hicieron en fase vapor. Una representación esquemática de la conformación molecular con la menor energía se da en las figuras 4.2 a 4.4.

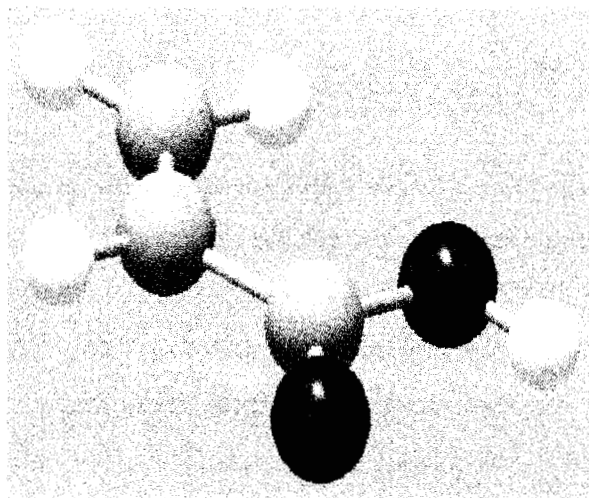


Fig. 4.2 Acido acrílico

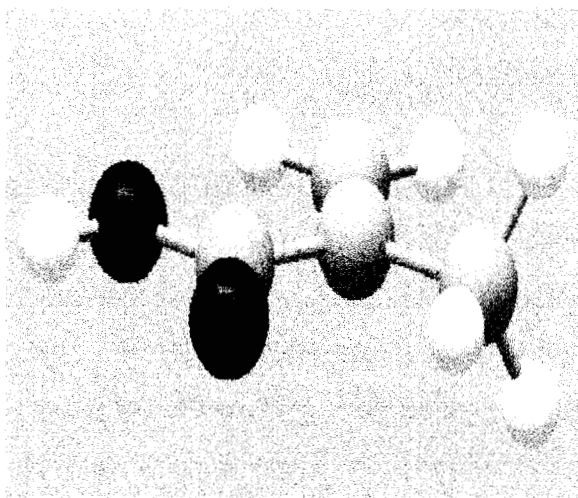


Fig. 4.3 Acido metacrílico

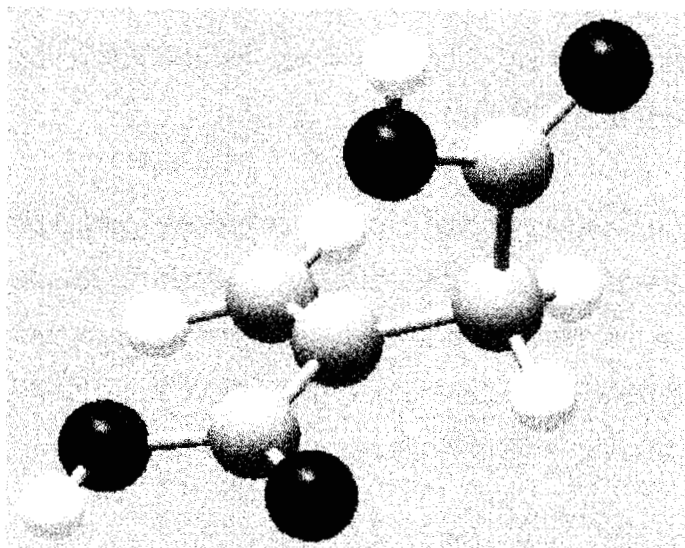


Fig. 4.4 Acido maleico

Tabla 4.1
Número de Grupos Carboxílicos estimados por unidad de área

Monómero	Area Superficial nm ²	Area Superficial de la molécula carboxílica en contacto nm ²	Area total por número de grupos por unidad de área.
Est-AA	1	0.28	1.63
Est-AcMet	1	0.31	0.44
Est-AcMal	1	0.30	0.63

Los resultados resumidos en la tabla 4.1 dan una idea (por tratarse de una estimación) de la superficie ocupada por los grupos carboxílicos en los diferentes látex modelo. Se puede observar que el látex funcionalizado con ácido maleico contiene una mayor densidad de carga superficial que el látex funcionalizado con ácido metacrílico, lo que es congruente con las titulaciones conductimétricas y potenciométricas. Cabe señalar que el área por unidad de grupos total estimada de esta forma no es buena en cuanto a valores pero sí en cuanto a tendencia.

Este hecho justifica también una mayor adsorción específica de aniones en el látex sintetizado con ácido metacrílico, de acuerdo con los resultados de la técnica con Electroforesis Capilar.

Lo que se ha descrito en los párrafos anteriores tiene base en el hecho de que estos látex parecen tener la capacidad de adsorber específicamente aniones, como se observa en la técnica de titulación conductimétrica, ver páginas 75 y 76, donde se puede observar una pendiente adicional debida a la adsorción de grupos oxhidrilo provenientes del hidróxido de sodio que se usa.

Sin duda la capacidad de adsorber aniones por parte de la partícula se ve afectada por el tipo de ion del que se trate, de tal forma que no es posible

comparar directamente la especie adsorbida durante las titulaciones conductimétrica-potenciométricas (hoxidrilos de NaOH) con los aniones del electrolito usado en la electroforesis capilar (fosfatos, H_2PO_4^- especie predominante a pH 6.47), el cual es considerablemente concentrado, ver tabla 3.8 (página 116).

La cantidad en equivalentes por partícula de oxhidrilos que son capaces de adsorber las partículas de látex, de acuerdo a la técnica de conductimetría, se muestran en la tabla 4.2. Este cálculo se realiza a partir la las curvas conductimétricas obtenidas por retroceso, método de Vanderhoff (pendiente II), ver página 76.

Tabla 4.2
Capacidad de partículas de látex modelo para adsorber aniones

Muestra	Densidad de carga adsorbida/partícula [eq. nm^{-2} partícula $^{-1}$]	Densidad de carga carboxílica total /partícula [eq. nm^{-2} partícula $^{-1}$]	Densidad de carga total [eq. nm^{-2} partícula $^{-1}$]
Est-Blanco	13.90	-	13.90
Est-AcMal	2.99	4.13	7.12
Est-AA	3.31	5.77	9.08
Est-AcMet	3.01	3.91	6.92

De acuerdo a estos resultados las partículas de látex tienen la capacidad de adsorber aniones oxhidrilo (carga negativa) en el siguiente orden decreciente:

Est-Blanco > Est-AA > Est-AcMet > Est-AcMal

Con esto es posible justificar la migración electroforética mayor del látex Est-Blanco, seguido del látex Est-AA, Est-AcMal y Est-AcMet. Aun así no se debe perder de vista que los aniones adsorbidos por las partículas por CZE son de fosfato y no los oxhidrilos de las titulaciones conductimétricas y potenciométricas (que son con los que se están tratando de comparar), y que el tiempo de migración electroforética se ve influenciado tanto por la carga específicamente adsorbida como por la carga neta superficial carboxílica.

Tabla 4.3

pKa's de monómeros carboxílicos y pKa's efectivos de látex modelo

Muestra	pKa monómero	pKa efectivo látex (titulación retroceso)	pKa aparente debido a la adsorción	Cambio de Energía Libre ΔG° (KJ/mol) [*]
Est-Blanco	-	-	9.04	22.41
Est-AA	4.22	6.48	8.57	21.24
Est-AcMet	4.45	6.05	8.59	21.29
Est-AcMal	5.93	6.5	8.40	20.82

Los valores de pKa aparente presentados en la tabla 4.3 se estimaron a partir de las curvas obtenidas de las titulaciones potenciométricas que fueron realizadas al mismo tiempo que las conductimétricas con las que se obtuvo la acidez superficial carboxílica. Método Vanderhoff. A partir de esto es posible estimar el cambio de energía libre de Gibbs, la que nos permite comparar energéticamente los látex modelo.

^{*} $\Delta G^\circ = 2.303RTpK$

Un análisis más detallado empleando los valores de pKa's efectivos (tabla 4.3) al representar nuestro sistema en un *diagrama lineal de zonas predominio* para las especies se representa en la figura 4.5.

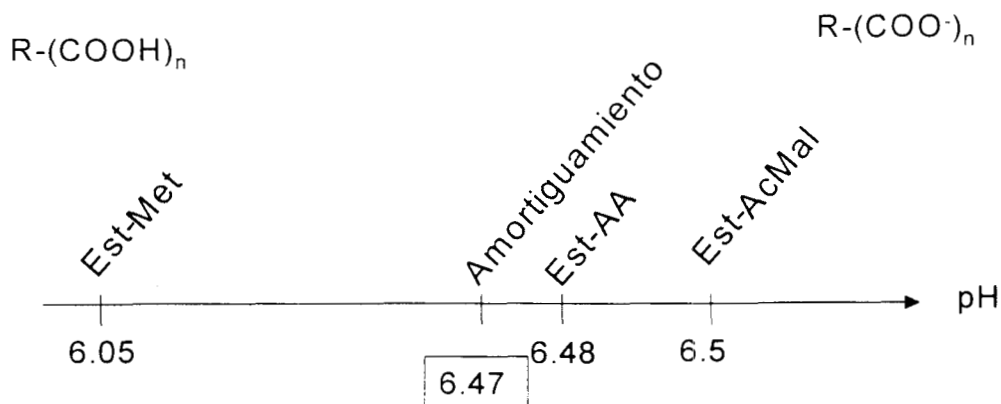


Figura 4.5 Diagrama lineal de zonas de predominio

En este diagrama es fácil visualizar que la especie más ionizada es el Est-AcMet, con un amortiguamiento de $pH = 6.47$ empleado en la CZE, seguida en orden decreciente de la ionización del Est-AA, y del Est-AcMal. Estos ordenes de ionización de los látex con grupos oxhidrilo, no son suficientes para predecir la carga neta superficial pues se trata de valores muy cercanos entre sí; pero justifican perfectamente el hecho de que las partículas de Est-Amal tengan un tiempo de migración inferior al de Est-Amet, pues este último al pH de amortiguamiento está más ionizado, no así las partículas de Est-AcMal que tiene un pKa aparente de 6.5.

Por otra parte, como el amortiguador está muy concentrado, el grado de adsorción de los látex debe ser más o menos cercano a uno. Esto justifica semicuantitativamente el orden observado en CZE.

Los látex comerciales muestran un grado de acidez (Capítulo 3 página 79) superficial en el mismo orden de magnitud que los látex modelo, lo que nos indica

que estas partículas tienen una carga superficial semejante entre sí, también coincide el potencial zeta estimado por electroforesis capilar.

Los tamaños de partícula obtenidos por la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica son semejantes a los que se obtuvieron por dispersión de luz, salvo con algunas fuertes variaciones en el tamaño de partícula en el látex Est-AcMal.

No se debe olvidar que la técnica de AFM, se realiza sobre una superficie seca y el tamaño de partícula por Dispersión de Luz se estima sobre una suspensión acuosa muy diluida. Esto conduce a considerar el potencial zeta como un factor importante en el proceso de filmificación.

Todos los látex modelo tienen aproximadamente la misma densidad de carga (carboxílica más adsorbida), como si se tratara de la capacidad máxima que tienen las partículas de soportar carga. Esto deja una pequeña diferencia en el valor de potencial zeta de cada látex, estimado por CZE, sin embargo el látex Est- AcMal resulta ser el segundo de los látex comerciales con menor potencial zeta, y ser el látex modelo con menor densidad de carga carboxílica. Lo que nos indica una menor capa difusa de la partícula, una vez que se ha secado la película de látex.

Esto provoca una disminución drástica en el tamaño de partícula observado por AFM, de 124nm por Dispersión de Luz a 80nm por Microscopía de Fuerza Atómica.

La tabla 4.4 muestra el diámetro promedio de partícula obtenido tanto por AFM como por dispersión de luz.

Tabla 4.4
Comparación de Diámetros promedio de partícula este
AFM y Dispersión de luz

Muestra	nm (AFM)	nm (dispersión de luz)
<u>Látex Modelo</u>		
Est-Blanco	130	120
Est-AA 0.5%	130	-
Est-AA 2.0%	130	137
Est-AA 5.0%	130	-
Est-AA 7.5%	130	-
Est-AcMet	80	124
Est-AcMal	140	125
Est-AI	120	106
<u>Látex Comerciales</u>		
A1	109	111
A2	130	146
A3	190	188

Con la técnica de AFM es posible visualizar las superficies de los diferentes látex, lo que permite observar la organización de las partículas de acuerdo a la composición de la emulsión. La mejor organización corresponde a los látex comerciales, debido a la composición de la partícula que brinda mejores propiedades elásticas y una baja polidispersidad (apéndice 2).

La Gráfica 4.1 muestra la relación comparativa de tamaño de partícula obtenida por la técnica de AFM respecto a la técnica de Dispersión de Luz.

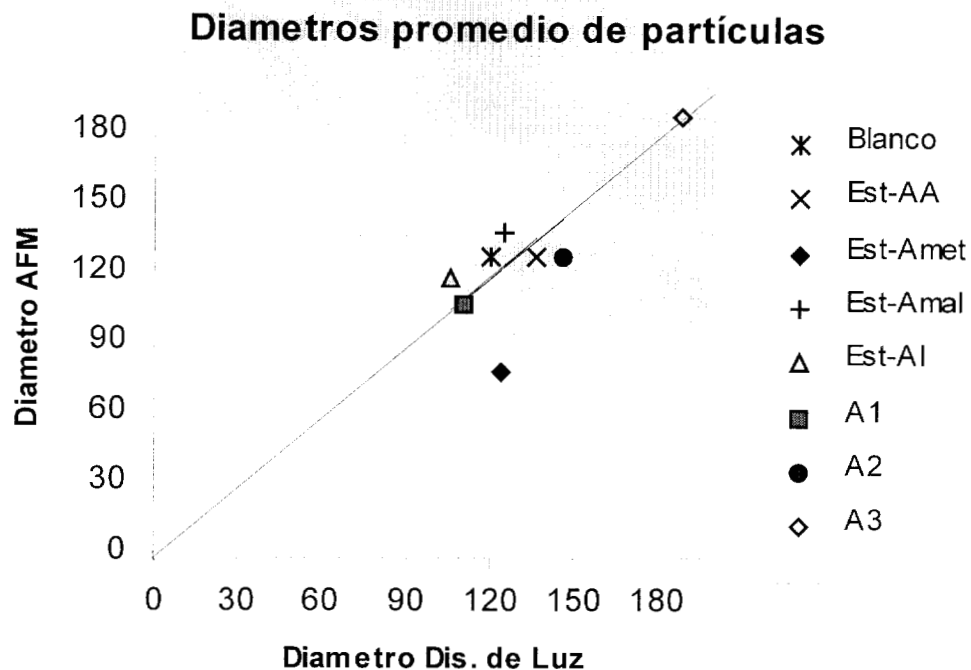


Figura 4.6 Correlación de diámetros por los métodos de Dispersión de Luz y AFM

En esta gráfica se observa que hay una estrecha variación en el tamaño de partícula por ambas técnicas, y aunque no hay una relación lineal de todos los puntos, es posible observar una tendencia paralela.

El comportamiento ideal al comparar ambas técnicas, sería aquél en el que todos los puntos se encontrasen sobre la línea negra, es decir que el tamaño de partícula estimado por AFM fuera igual al determinado por Dispersión de Luz, no obstante sólo algunos de los látex se encuentran ubicados en esta línea. Lo que indica para aquellos puntos que se encuentran debajo de la curva, que su potencial zeta (sobre todo el látex Est-Acma) ha sido disminuido durante el proceso de secado y su diámetro de partícula ha sido subestimado; para el caso de los látex que se encuentran por arriba de la curva, se tiene una sobreestimación en el diámetro de la partícula que puede ser atribuido incluso al error propio de la experimentación. Asimismo para aquéllos que se encuentran por debajo de la curva.

Es posible entonces decir que existe una estrecha relación entre potencial zeta y tiempo de secado, es decir al disminuir el contenido de agua en la partícula (como función del tiempo) la capa difusa se ve reducida y con ello el potencial zeta, lo que provoca agregación de partículas, disminuyendo así el tamaño observado por AFM de las partículas mismas.

$$\text{Potencial } \zeta = f(t_{\text{secado}}) \quad (5.1)$$

La representación gráfica de lo que se ha discutido en los párrafos anteriores se muestra en la figura 4.7

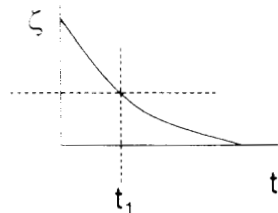


Figura 4.7 Potencial zeta como función de tiempo de secado.

De aquí vemos que:

- Si $t \leq t_1$, "ζ es grande" se tiene por AFM dominios a largo alcance.
- Si $t \geq t_1$ "ζ es pequeño" se observan dominios a corto alcance o agregación.

Con la técnica de AFM es posible constatar visualmente las diferencias superficiales que muestran las partículas de látex al variar el contenido de ácido carboxílico, lo que permite verificar que un aumento en su concentración mejora la organización de las partículas, de acuerdo a lo observado por AFM, siempre y cuando no se rebase un límite de esta concentración (el mejor intervalo se encuentra entre 2.0 y 5.0%), así tenemos que los látex preparados con una concentración de ácido al 7.5 % en partes presenta un ordenamiento muy semejante al del látex que contiene el 5%, sin embargo la primera película es mucho más blanda, por lo que se cree que existe una concentración límite óptima

de ácido que debe emplearse en la preparación de un látex, para obtener imágenes por AFM.

De las imágenes por AFM, que se tienen en el capítulo 3 de este trabajo es posible observar que las mejores imágenes están en función del tratamiento térmico que se haya realizado sobre las películas de látex, y resalta que aquellas películas aún húmedas presentan un mejor arreglo de dominios (ver figuras 3.37 y 3.38), lo que estaría de acuerdo con la relación 5.1; A mayor potencial zeta mejores imágenes lo que por supuesto esto está en íntima relación con el tiempo de secado.

Aquellas partículas con menor carga superficial, menor potencial ζ permiten obtener imágenes menos ordenadas que aquellas con mayor carga superficial.

Los látex comerciales presentan las mejores imágenes, al tener un potencial zeta intermedio y una baja polidispersidad^{*}, que es muy importante para el arreglo de dominios.

^{*} Ver Apéndice 2. Polidispersidad por GPC

REFERENCIAS

- 1) Bocek, P., Chrambach, A., *Electrophoresis.*, **12**, (1991), 620.
- 2) Van Orman. B. B., McIntire, G. L., *J. Microcolumn Sep.*, **1**,(1989), 289
- 3) Jones, H. K., Ballou, N. E., *Anal Chem.*, **62**, (1990), 2484
- 4) *Gaussian 94*, es un paquete de cálculo de estructura electrónica y propiedades moleculares. (Revision D.I), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, . A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, a. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, y J. A. Pople, gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

Se sintetizaron una serie de látex modelo de composición establecida por medio de polimerización en emulsión, los que se caracterizaron exhaustivamente, con la finalidad de aprovechar el conocimiento aquí generado en la caracterización de látex comerciales.

Técnicas de avanzada tecnología como la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y la Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H), que por su complejidad de interpretación no se han extendido ampliamente, permitieron caracterizar la composición del “seno” de las muestras, pero no la composición superficial. La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y la determinación de diámetro de partícula por Dispersión de Luz (DTP) son técnicas cotidianas en el ámbito de los polímeros que son muy confiables.

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es una técnica muy poderosa con la que es posible visualizar las superficies de las películas de polímero, esto permite una evaluación muy cercana de las características morfológicas que una composición diferente en la formulación proporciona.

Las técnicas de cuantificación ácida por métodos potenciométricos y conductimétricos hoy en día siguen siendo herramientas poderosas para el análisis ácido superficial de partículas de látex; sin embargo, el complementar éstas técnicas con la Electroforesis Capilar de Zona nos ha permitido comprender algunas de las divergencias que no se han logrado explicar en la literatura.

Con los resultados obtenidos por CZE se propone que existe una fuerte adsorción específica de aniones por parte de las partículas de látex, cosa que no había sido propuesta por técnicas volumétricas (conductimetría y potenciometría), con las que hay una concordancia de resultados.

La CZE, es una técnica difícil de realizar, por problemas ya citados en este trabajo, sin embargo resulta ser una técnica de mucho potencial pues con ella es posible estimar potenciales zeta y además con ella es posible separar látex con diferente tamaño de partícula y/o diferente grado de funcionalización. Siendo así una poderosa técnica de análisis para este tipo de materiales.

AFM correlaciona bien con DTP en látex pero debe considerarse una posible subestimación del diámetro por AFM cuando hay agregación (bajo potencial zeta).

Se comprobó que el tipo de ácido carboxílico empleado como monómero funcionalizante proporciona diferentes características físicas a las películas que de los látex se obtienen.

PRESPECTIVAS

El trabajo también involucró la determinación de energía superficial a partir del ángulo de contacto medido con diversos líquidos en la superficie de las películas de látex, desafortunadamente esto se realizó sobre superficies no lavadas lo que evita hacer una comparación directa de estos resultados con otras técnicas como la AFM, Aun así se confirmó una notable mejoría en el arreglo de partículas en aquellos látex que fueron sintetizados con un mayor contenido de ácido carboxílico (mayor potencial zeta). Restaría comprobar que efectivamente se observa esta mejoría en el arreglo de dominios por AFM el hace un estudio de látex lavados.

La concordancia de los resultados obtenidos entre los látex modelo y comerciales no fue del todo posible ya que los látex comerciales contenían (hidróxido de amonio) NH_4OH como regulador de pH, lo que impidió una correlación directa de los resultados. Para una mejor correlación sería necesario estudiar una serie de látex modelo que se hagan estabilizar también con hidróxido de amonio.

En el transcurso de este trabajo, se ha generado mucha información, la que puede ser analizada por medio de una tabla de correlación múltiple con un sistema experto. Esto podría generar información muy valiosa en la interpretación global de los resultados.

Se ha sugerido por las diferentes técnicas volumétricas empleadas en el transcurso de este trabajo y por la técnica de Electroforesis Capilar de Zona que los látex analizados son capaces de adsorber específicamente aniones, esto podría ser confirmado una vez más con otro experimento. Para esto puede emplearse un anión fluorescente o coloreado en la CZE con la finalidad de observar el efecto de adsorción a diferentes concentraciones, empleando como buffer una solución de dicromato (CrO_4^{2-}).

Finalmente, sería muy interesante poder comparar el Potencial zeta estimado para las muestras de látex por Electroforesis Capilar con el potencial zeta que pudiera arrojar un equipo destinado a ese ejercicio, como un Zetámetro, y poder comparar los resultados.

APÉNDICES

APÉNDICES

Antes de dar paso a la serie de técnicas de caracterización que se describieron en la primera parte de esta tesis, se emplearon otras, de uso común durante un análisis de materiales poliméricos. A fin de conocer la composición global de cada uno de los látex se contó con técnicas espectroscópicas, de cromatografía y de resonancia, las cuales dan información muy valiosa acerca del “seno” del material en cuestión.

En esta parte del trabajo se pretende dar un panorama general de la composición de los látex, resaltando en cada una de las técnicas usadas lo más relevante de ellas.

APÉNDICE 1

TÉCNICAS ESPECTOSCÓPICAS

ESPECROMETRÍA INFRARROJA, FTIR y FTIR/ATR

Generalidades

La radiación infrarroja se refiere a la parte del espectro electromagnético comprendido entre las regiones visible y microondas, 4000 cm^{-1} - 666 cm^{-1} .

Cuando una molécula orgánica absorbe radiación infrarroja con frecuencias menores a 100 cm^{-1} y las convierte en energía de rotación molecular, la absorción es cuantificada, originando así, un espectro de rotación molecular el cual está constituido de líneas discretas. Si la molécula absorbe radiación infrarroja en la región de 10000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} y la convierte en energía de vibración molecular, esa absorción también se cuantifica y el espectro aparece como bandas, no como líneas. Debido a que un cambio de energía vibracional simple va acompañado de varios cambios de energía rotacional, estas bandas de energía vibración-rotación que se presentan entre 4000 cm^{-1} y 666 cm^{-1} son las de interés particular en la espectroscopía infrarroja.

Preparación de las muestras:

1. Las diferentes muestras de látex se hicieron secar con vacío a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre un porta objetos de vidrio.
2. Las películas obtenidas de estos látex, se separaron del vidrio y se analizaron directamente en un equipo Nicolet, modelo 730 FTIR.

Los espectros infrarrojos (FTIR) de las muestras de látex comerciales A1, A2, A3 (figuras 1, 2 y 3) se muestran a continuación y los picos característicos se dan en la tabla 1.

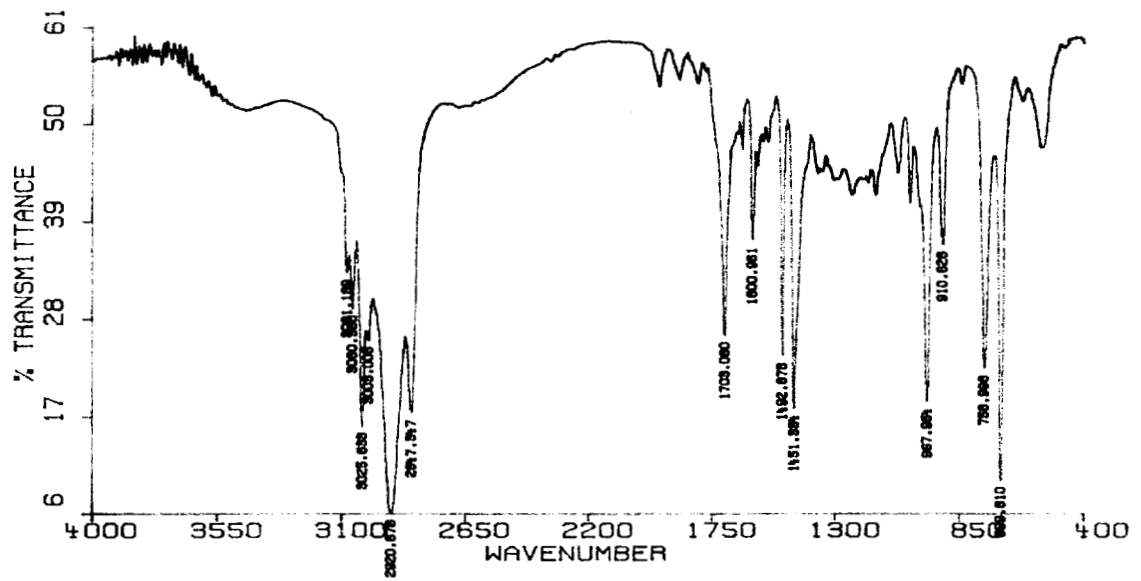


Figura 1 Muestra comercial A1, FTIR

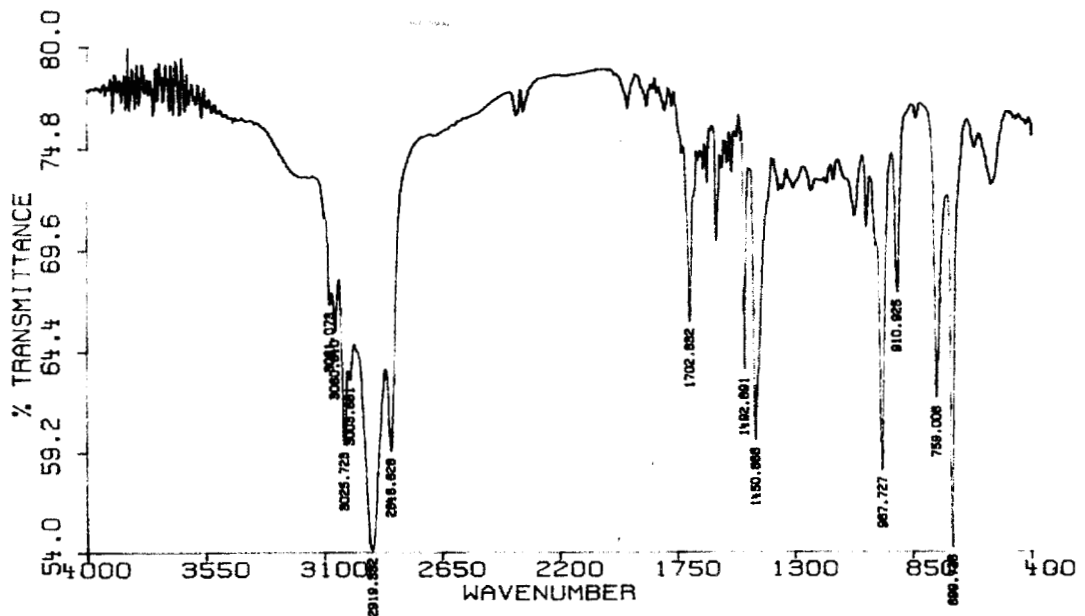


Figura 2 Muestra comercial A2, FTIR

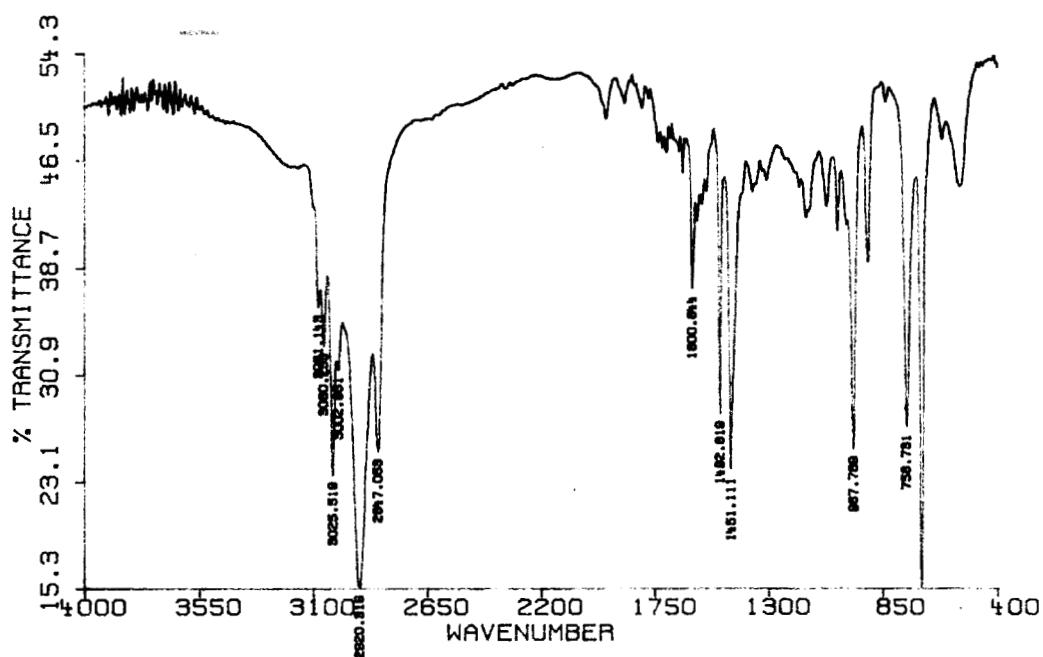


Figura 3 Muestra comercial A3, FTIR

Tabla 1 Picos Característicos por FTIR de los Látex Modelo

Grupo funcional	Fórmula	Frecuencia	Muestra		
		teórica cm ⁻¹	A1	A2	A3
Alifáticos	CH ₃	2960,1460	1451	1450	1451
	CH ₂	2925,2850, 1470,720	2920, 2847	2919,2846	2920,2847
Aromáticos		3030	3025	3025	3025
		2000-1600	1940-1710	1940-1710	1940-1710
		1600	1600	1600	1600
Vinílicos	=CH ₂	3080	3081	3081	3081
	=CH-	3020	3025	3025	3025
Carboxílico	C=O	1720-1707	1703	1702	-
Carboxílato	C(-O) ₂	1650-1550	-	-	-

De estas gráficas es interesante observar que la muestra comercial A3 (figura 3) no muestra banda característica de grupos carboxílicos, frecuencia (1700cm^{-1}). Tal situación concuerda con los resultados de potenciometría y conductimetría donde se detecta la menor acidez superficial, además, las imágenes de esta película por AFM, presentan una organización muy por debajo de las muestras comerciales A1 y A2.(figuras 3.39 a 4.41).

Existe otro modo de operar algunos equipos de FTIR, cuya técnica es conocida con el nombre de Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). En esta técnica, un haz de radiación infrarroja entra en un cristal hecho de un material transparente al IR que tiene un alto índice de refracción interno y el haz en este material crea una onda evanescente. En cada reflexión, la onda entra al cristal y a la muestra que está en contacto con el cristal. La penetración típica es de unas cuantas μm , lo que significa que pueden medirse IR con los materiales demasiado gruesos u opacos, prácticamente sin ninguna preparación. En la figura 4 se muestra la trayectoria óptica del ATR horizontal.

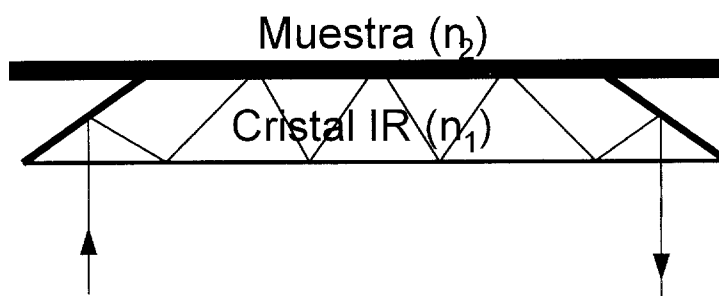


Figura 1 Reflexión múltiple del haz en el cristal y en la muestra.

Mediante la variación de ángulo de espejos y del índice de refracción del cristal, se puede cambiar el número total de refracciones a través del cristal así

como el grado de penetración en cada reflexión y la distancia óptica efectiva de haz. El accesorio usado en este trabajo (ATR horizontal) tiene 12 reflexiones en el cristal a un ángulo de 45°.

A continuación se muestran los espectros obtenidos de algunos látex modelo (figuras 4-6) y comerciales (figuras 7-8) y en la tabla 2 se resumen todas las longitudes de onda de los picos característicos.

Tabla 2 Picos Característicos por FTIR/ATR de los Látex Modelo

Grupo funcional	Fórmula	Frecuencia teórica cm ⁻¹	Muestra				
			Est-Blanco	Est-AA	Est-AcMet	Est-AcMal	Est-AI
Alifáticos	CH₃	2960,1460					1449
	CH₂	2925,2850, 1470,720	2929, 2832		2928, 2833		2924, 2845
Aromáticos		3030					3058
		2000-1600			1699		1943- 1800
		1600					1600
Vinílicos	=CH₂	3080					3058
	=CH-	3020		3026		3008	3024
Carboxílico	C=O	1720-1707		1700	1701	1743	1701

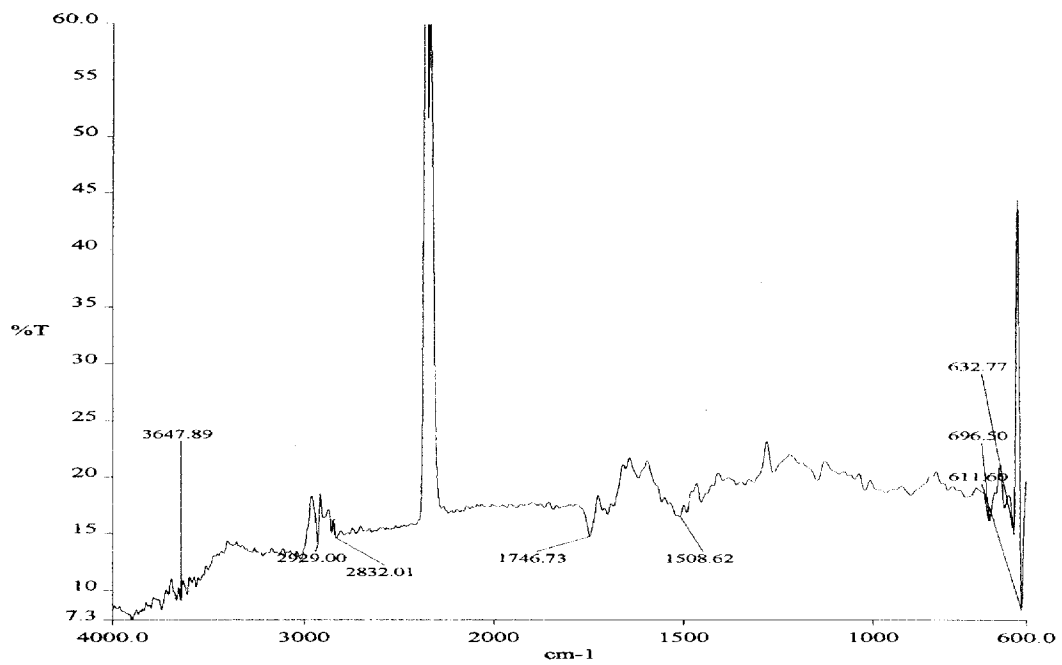


Figura 4 Látex Est-Blanco

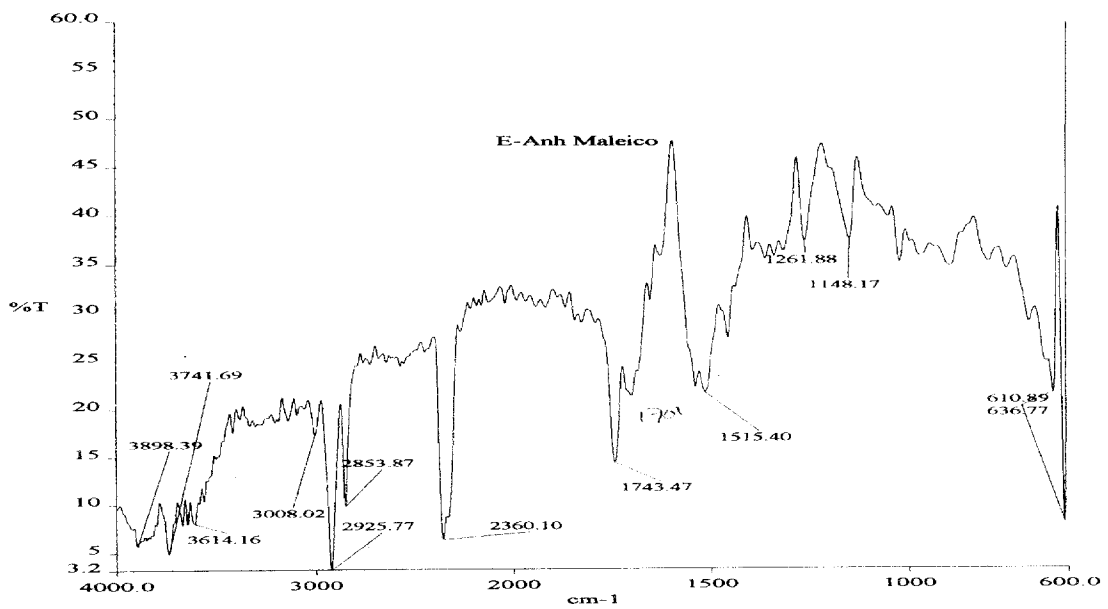


Figura 5 Látex Est-AcMal

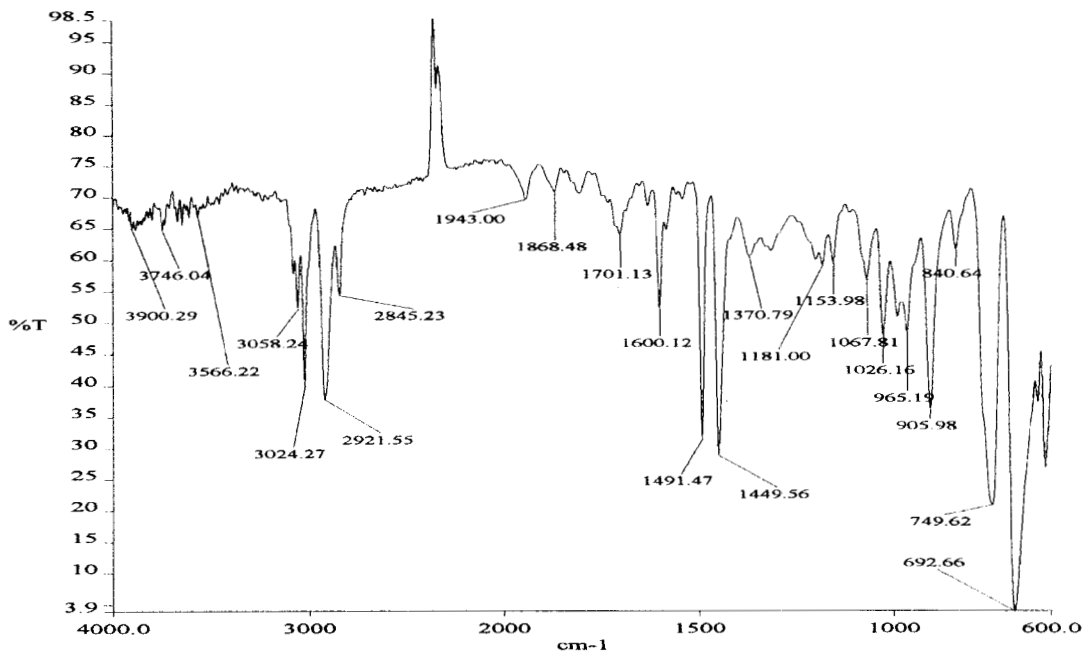


Figura 6 Látex modelo Est-A1

Las siguientes figuras (7 y 8) corresponden a la muestra comercial A1 obtenida por FTIR/ATR, para el látex integral y lavado respectivamente. Estos espectros se han incluido para mostrar que no existe una diferencia drástica entre ambos, incluso en muestran los mismos picos que ya han sido observados por la técnica FTIR, ver figura 1, lo que nos indica que aunque esta técnica hace un barrido superficial no es fácil determinar el tipo de grupo carboxílico que contiene.

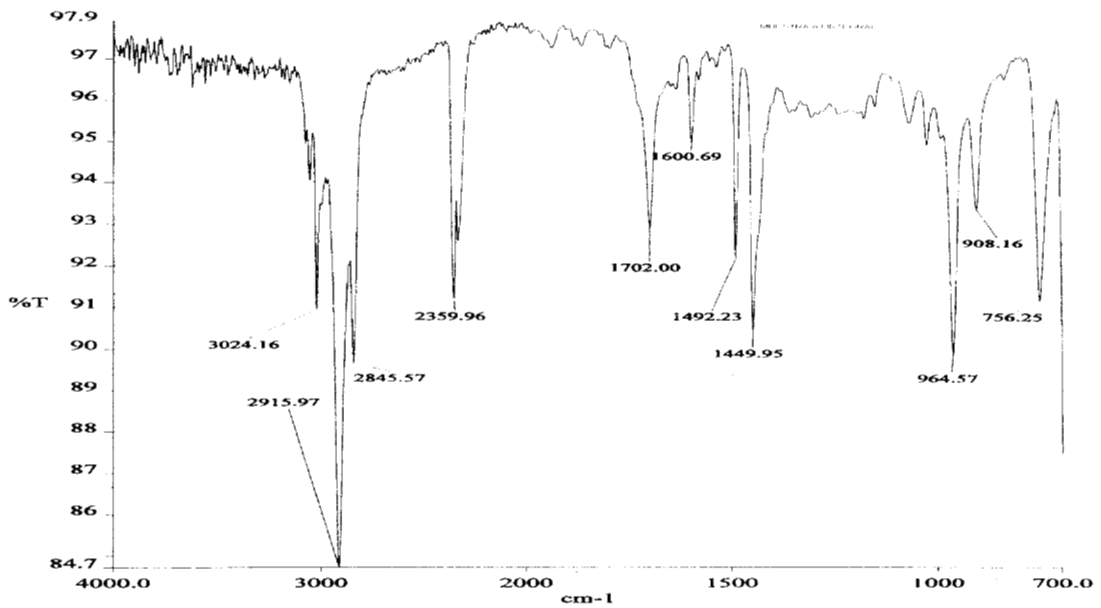


Figura 7 Muestra comercial A1, látex integral

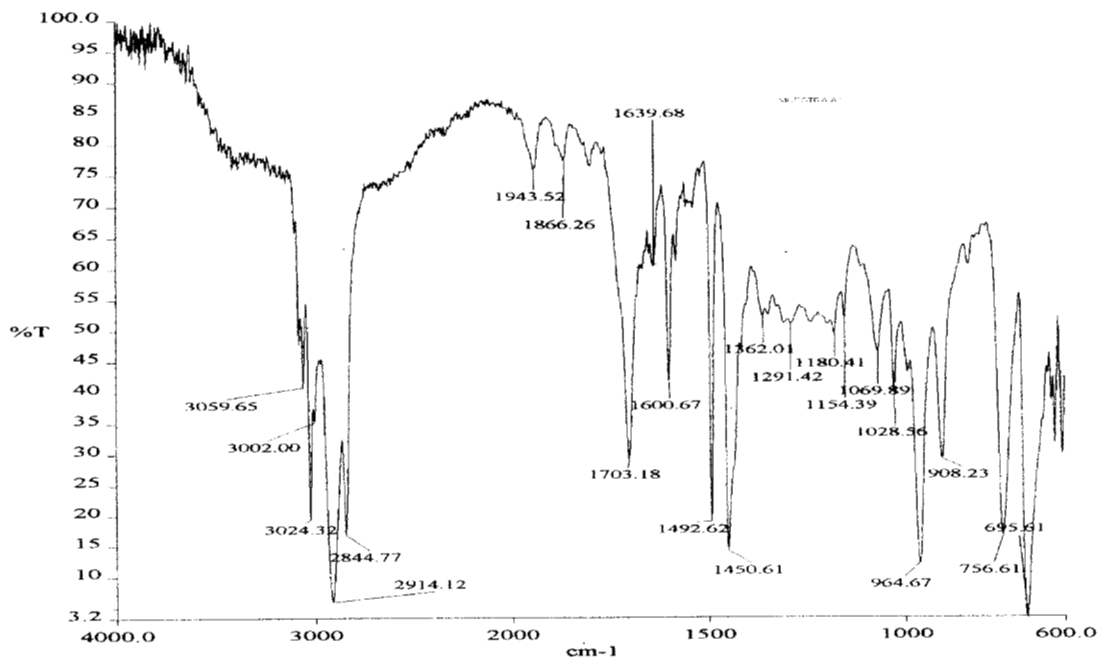


Figura 8 Látex comercial A1, lavado

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR DE ^1H)

EXPERIMENTACIÓN

Los látex tanto comerciales como modelo se prepararon de la siguiente forma:

-Una vez lavados los látex por ultracentrifugación, de acuerdo a lo descrito en el capítulo 2. Se centrifugaron a 25000 rpm por dos horas. Las pastillas de látex obtenidas de esta manera se redispersaron en dimetil sulfóxido y se llevaron a RMN de ^1H (500MHz).

Los espectros de RMN ^1H que se muestran a continuación corresponden a las muestras de los látex comerciales A1, A2, y A3 (figuras 9-11). Así mismo se realiza la caracterización estructural de estos productos.

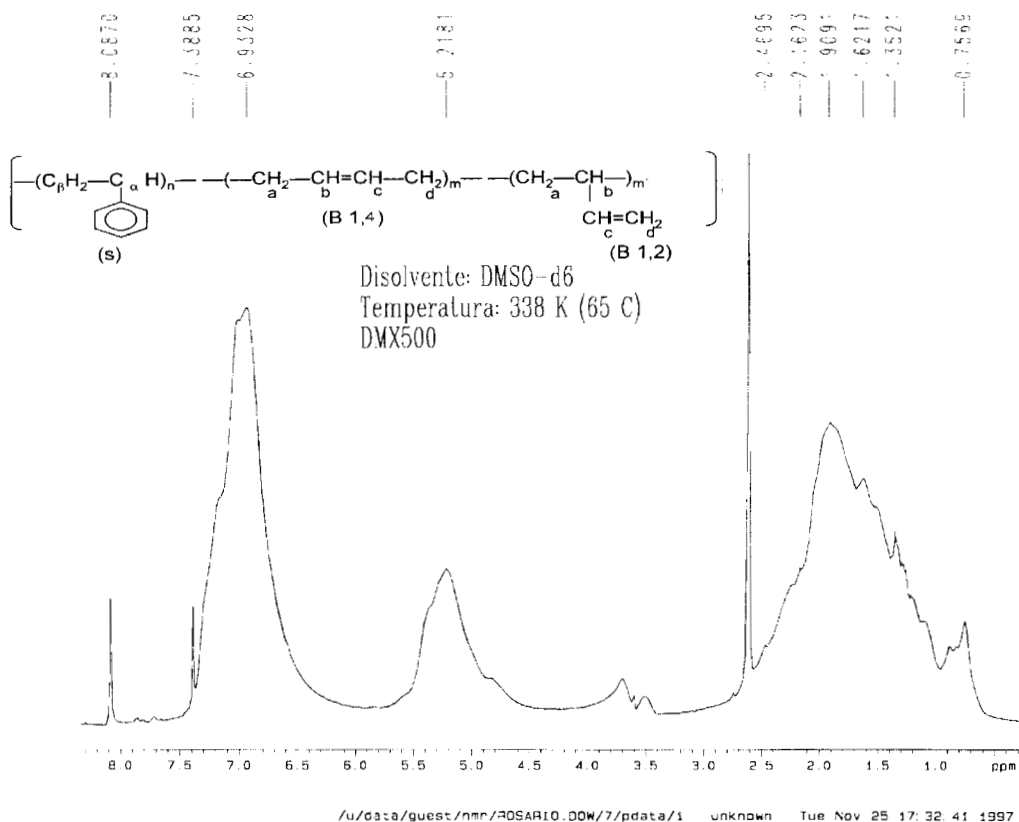


Figura 9 Espectro de RMN ^1H del látex comercial A1

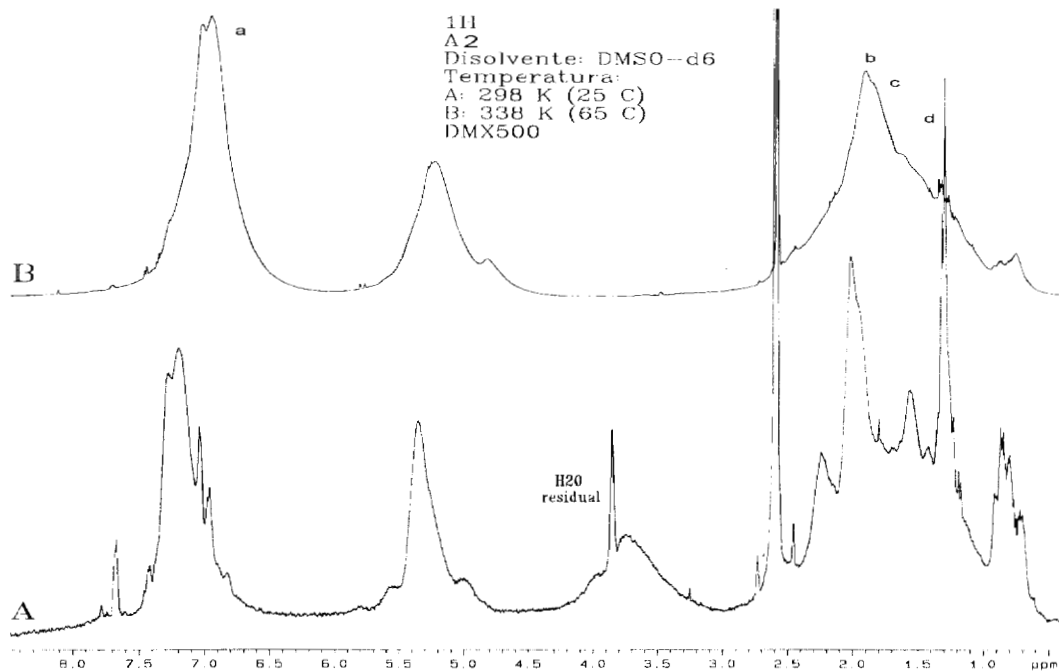


Figura 10 Espectro de RMN ^1H del látex comercial A2

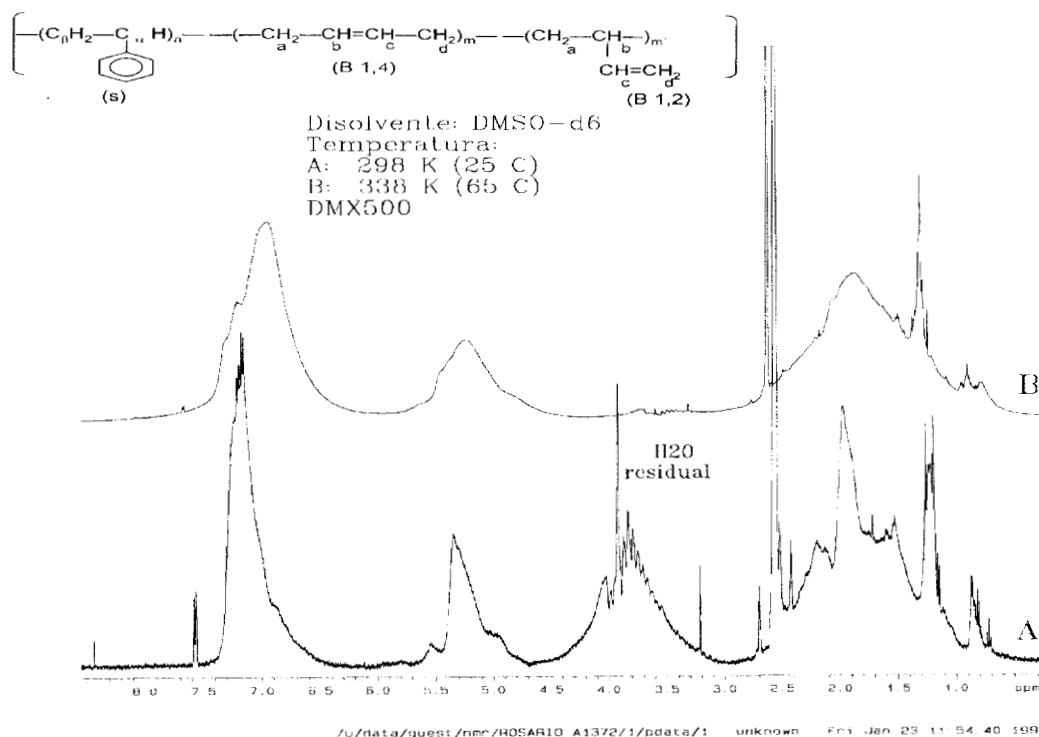


Figura 11 Espectro de RMN ^1H del látex comercial A3

Los espectros de dos de los látex modelo se muestran a continuación (figura 12 y 13), así mismo se muestra el análisis estructural correspondiente.

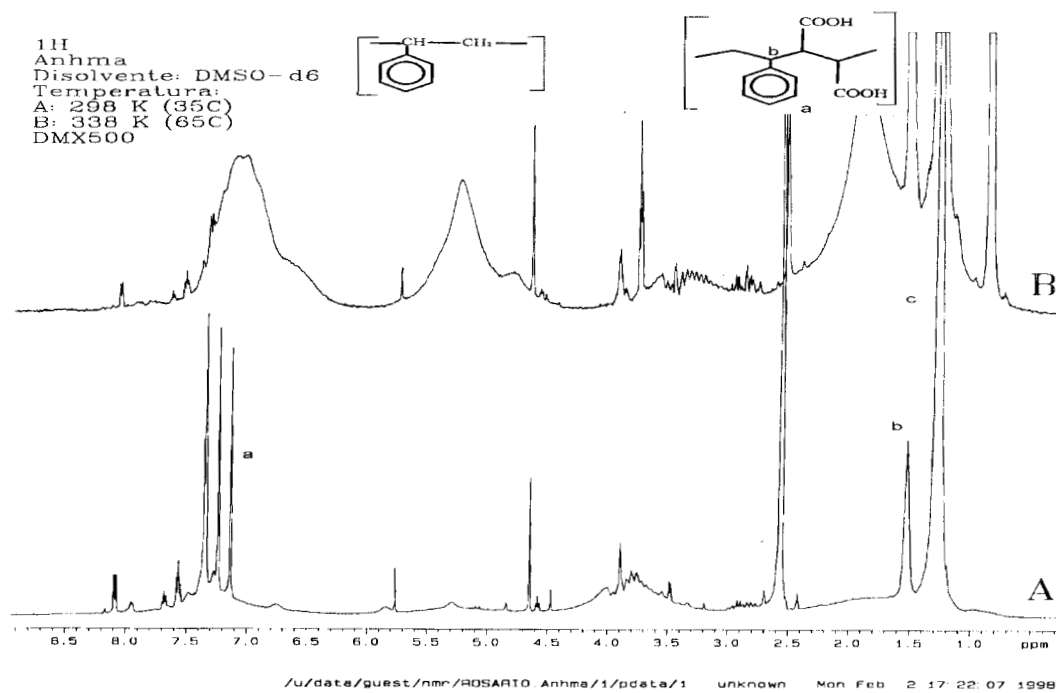


Figura 12 Espectro de RMN ¹H del látex modelo Est-AcMal

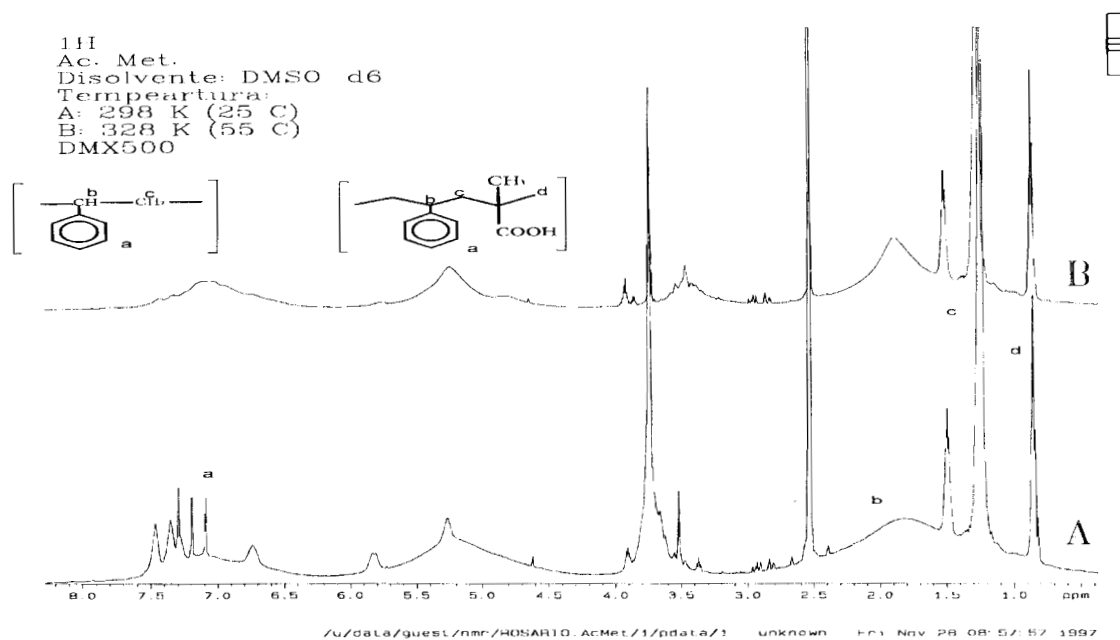
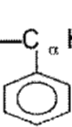


Figura 13 Espectro de RMN ¹H del látex modelo Est-AcMet

De acuerdo con los desplazamientos químicos observados, las gráficas de los látex comerciales corresponden en todos los casos a un copolímero de Estireno-Butadieno [3], ver tabla 3 para asignación. Sin embargo, por esta técnica resulta muy difícil determinar el tipo de ácido carboxílico superficial que en teoría contienen los látex modelo.

Tabla 4 Asignación del copolímero- Estireno-Butadieno	
$\left[\text{-(C}_6\text{H}_5\text{-C}_\alpha\text{H)-}_n \text{---(-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_m \text{---(-CH}_2\text{-CH-)}_m \right]$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(s)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(B 1,4)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>CH=CH₂</p> <p>(B 1,2)</p> </div> </div>	
δ (ppm)	Asignación
7.4-6.4	C ₆ H ₅ (s)
5.8-4.9	Hc (B 1,2) + Hb (B 1,4) + Hc (B 1,4).
4.4-4.6	2Hd (B 1,2)
2.4-0.1	2 (s) + 2 Ha (B1,4) 2Hd (B 1,4) + 2Ha (B1,4)
1.90	2Ha (B 1,4)
1.0-0.1	2Ha (B 1,2)

APÉNDICE 2

CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un método que se utiliza para separar, purificar y analizar las mezclas de sustancias poliméricas. Se emplea principalmente, en la determinación de pesos moleculares y polidispersidades.

El proceso de separación dentro de las columnas empacadas con el material poroso es el resultado de las diferencias en tamaño y, consecuentemente, el grado de penetración de las moléculas en solución a los poros del empaque.

Los resultados de pesos moleculares promedio y su distribución por GPC se presentan en la tabla 1.

Las condiciones bajo las cuales fueron analizadas las muestras son:

- Curva de calibración Poliestireno
- Equipo Cromatógrafo de líquidos marca Waters con detector de índice de refracción.
- Preparación de muestras: Se pesaron aproximadamente 10 mg de muestra seca a temperatura ambiente y se disolvieron en 10 ml de Tetrahidrofurano (THF), el cual también fue usado como eluyente.

**Tabla 1 Determinación de Pesos
Moleculares Promedio**

Muestra	Mn x10+4	Mw x 10+4	Mz x 10+4	Pd
A1	1.4	2.3	3.4	1.6
A2	1.3	2	2.6	1.5
A3	2	3	7	2.0
Est-Blanco	12	40	100	3.4
Est-AA (0.5%)	12	52	148	4.5
Est-AA (2.0%)	13	53	152	3.1
Est-AA (5.0%)	15	63	170	4.1
Est-AA (7.5%)	12	54	170	4.3
Est-AcMet	9	34	87	3.8
Est-AcMal	8	34	99	4.5
Est-AI	25	67	140	2.7

Mn= Peso molecular promedio en número

Mw= Peso molecular promedio en número

Mz= Peso molecular promedio en número

Pd= Polidispersidad (Mw/Mn)

APÉNDICE 3

PROPIEDADES TÉRMICAS

Se han definido muchos conceptos de resistencia térmica y al calor para los materiales poliméricos, para los cuales el primero se define como la temperatura mínima a la cual un polímero sufre alteración química (T_d), y, en consecuencia, sus propiedades

A continuación se describe la temperatura de transición vítrea, que es la más utilizada para efectos de análisis y fue la única propiedad térmica que se determinó experimentalmente en este trabajo.

La temperatura de transición vítrea (T_g) se define como la temperatura debajo de la cual un determinado polímero se comporta como material vítreo, y por arriba de la cual se comporta como líquido viscoso.

Para efectuar una interpretación molecular de la T_g , se considera que a temperaturas muy bajas (cercanas al cero absoluto) los átomos que constituyen la cadena polimérica solamente pueden vibrar alrededor de posiciones determinadas y el material es vítreo (un vidrio). A medida que se eleva la temperatura de la muestra, el movimiento es mayor hasta llegar a la T_g , es posible que se muevan secciones de la cadena y el material presente un comportamiento viscoso.

Las determinaciones de la T_g dependen tanto de la velocidad de calentamiento como de la historia térmica del material; es decir, de las condiciones de temperatura a las cuales haya sido sometida la muestra previamente. Debido a esto la T_g no es una transición termodinámica verdadera.

Las muestras de látex fueron analizadas bajo las siguientes condiciones:

Equipo DSC, DuPont, Modelo 2000

Rampa de calentamiento: 10 °C/min

Tabla 1 Determinación de temperaturas de Transición Vítreas

Muestra	Tg °C (media)
A1	-5.19, 11.5
A2	-10.39
A3	2.23
Est-Blanco	102.46
Est-AA (0.5%)	-
Est-AA (2.0%)	104.88
Est-AA (5.0%)	-
Est-AA (7.5%)	-
Est-AcMet	106.03
Est-AcMal	101.66
Est-AI	81.12

Las tg's correspondientes a los látex modelo muy cercanas en todos los casos a 100 °C se debe a que estas partículas están constituidas en su mayor parte de poliestireno. Los látex comerciales tienen Tg mucho más baja debido al alto contenido de butadieno.

REFERENCIAS

- 1) Illers, K. H, *Kolloid Z, Polymerce*, **190**, 16-33 (1963).
- 2) Napper, D. H., *Colloid and Interface Sci.* Ed. Kerker, **Vol I**, (1977).
- 3) Petiavd Roger, Waton Hughes, *Proton and Carbon NMR spectra of polymers* vol. 2. John Wiley & sons. New York, 398-401 (1983).

MEMORIAS DE CÁLCULOS

MEMORIA DE CÁLCULO 1

CÁLCULO DE NÚMERO DE PARTÍCULAS POR UNIDAD DE MASA.

El número de partículas esta dado por:

$$N_p = \frac{6PS}{10^{-21} \pi \rho_p D_p^3}$$

Si las partículas son esféricas:

$$V_p = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (D_p/2)^3 = \frac{1}{6} \pi D_p^3$$

V_p = Vol. de la partícula

D_p = Diámetro de la partícula*

Ya que:

$$N_p = \frac{m_{pol}}{m_p} \quad \text{y} \quad m_p = \rho_p V_p$$

$$N_p = \frac{6m_{po}}{\pi \rho_p D_p^3}$$

expresándolo en por ciento de sólidos:

$$m_{pol} = (100PS) \text{ g látex}$$

* Diámetro de partícula reportado por la técnica de dispersión de luz

$$N_p = \frac{600PS}{\pi\rho p D_p^3} \left[\begin{array}{l} \text{Partícula cm}^3 \\ 100\text{g látex nm}^3 \end{array} \right]$$

entonces:

$$N_p = \frac{6PS}{10^{-21}\pi\rho p D_p^3} \left[\begin{array}{l} \text{No de partículas} \\ \text{g látex} \end{array} \right]$$

MEMORIA DE CÁLCULO 2

CÁLCULO DE NÚMERO DE PARTÍCULAS POR UNIDAD DE VOLUMEN.

Es posible determinar el número de partículas por unidad de volumen a partir de la ecuación deducida en la memoria anterior

$$N_p = \frac{6PS}{10^{-21} \pi \rho_p D_p^3} \left[\frac{\text{No de partículas}}{\text{g látex}} \right]$$

Una vez que es conocida la densidad del látex en cuestión, el problema radica en hacer el cambio de unidades, de la siguiente forma:

$$N_p = \frac{6PS}{10^{-21} \pi \rho_p D_p^3} \left[\frac{\text{No de partículas}}{\text{g látex}} \right] \left[\frac{\text{g de látex}}{\text{ml}} \right]$$

MEMORIA DE CÁLCULO 3

CÁLCULO DE POTENCIAL ZETA.

De acuerdo a lo descrito en el capítulo 3 la movilidad electroforética esta dada por:

$$\mu_i = \frac{\zeta \cdot \varepsilon}{4\pi\eta}$$

de aquí:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\mu_i}{\varepsilon}$$

Como la permitividad o constante dieléctrica del medio esta dada por: $\varepsilon = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r$,
tenemos:

$$\zeta = \frac{\eta\mu_i}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \text{ [V]}$$

Para efectos de cálculo se consideró:

η , viscosidad del agua a 25 °C= 1.002 [Pas.s]

ε_0 , permitividad o constante dieléctrica del espacio libre= 8.85E-12 [F.m]

ε_r , Constante dieléctrica relativa del agua a 25°C= 80.