



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

482
 1980 DE 2002
 10/10/80

ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE LATEX ES-
 TRUCTURADOS OBTENIDOS POR EL METODO DE
 EMULSION MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA
 DE TRANSMISION CONVENCIONAL.

T E S I S
 Que para obtener el Titulo de
 Q U I M I C O
 p r e s e n t a

RODRIGO RAFAEL VELAZQUEZ CASTILLO

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

Ciudad Universitaria, Mexico D. F.

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE :

	PAG.
INTRODUCCION	1
La importancia de la microscopia en la caracterización de materiales poliméricos.	
CAPITULO I	5
Fundamento de microscopia electrónica de transmisión.	
Microscopia Optica y Electrónica	5
Microscopia electrónica de barrido y de transmisión.	8
Microscopia electrónica de transmisión.	10
Preparación de muestras de látices poliméricos para su observación al M.E.T.	12
CAPITULO II	19
Estudio de sistemas homopoliméricos simples.	
Generalidades de la polimerización en emulsión.	19
Experimentación.	24
CAPITULO III	32
Estudio de sistemas estructurados.	
Generalidades de partículas estructuradas.	32
Factores que influyen en la morfología.	33
Procesos de síntesis, formulaciones, secuencia de reacciones y cuestiones técnicas.	34
Estudio morfológico.	42
CAPITULO IV	51
Estudio de sistemas terpoliméricos.	
Síntesis del sistema.	52
Análisis del sistema a través del M.E.T.	55

CAPITULO V	61
Estudio de polimeros reticulados y redes interpenetradas.	
Síntesis de los materiales.	63
Estudio morfológico por microscopia electrónica.	66
Procesamiento a las imágenes obtenidas.	68
CAPITULO VI	72
Resultados, observaciones y conclusiones.	
Copolimeros Core-shell S/S-ABu.	74
Copolimeros estructurados AEH/AcV	84
Terpolimeros S-MMA-ABu.	94
Polimeros reticulados S-DVB y redes interpenetradas S-DVB/ABu.	104
Conclusiones generales.	113
ANEXO A	115
Componentes principales de un M.E.T.	
ANEXO B	123
Ecuaciones matemáticas de los fundamentos ópticos del M.E.T.	
ANEXO C	131
Preparación de muestras.	
ANEXO D	141
Agentes de contraste.	
ANEXO E	146
Fórmulas químicas.	
BIBLIOGRAFIA.	151

INTRODUCCION

La importancia de la microscopía en la caracterización de materiales poliméricos.

La gente abocada al estudio de los polímeros, sabe de la importancia que tiene una buena caracterización del material obtenido tras un proceso de síntesis dado, pero no es sabido para todos, o bien, no lo es lo suficiente, la importancia que tiene el conocer la microestructura y morfología de estos materiales, las ventajas que ello tiene y la gran cantidad de información adicional que se puede obtener realizando esta caracterización por medio de la microscopía electrónica.

Pero por otra parte, es bueno saber que el estudiar polímeros por medio de microscopía electrónica tiene cierta complejidad y presenta algunos problemas, derivados de sus características y propiedades como materiales orgánicos que son, y que nos obliga a generar una técnica para su estudio diferente a la que se utiliza con otros materiales como metales, semiconductores, cerámicos, etc.

Esta técnica debe contemplar los requerimientos y condiciones que el mismo microscopio nos fija para su óptimo funcionamiento, las propiedades físicas de los polímeros, las desventajas que presentan y lo que se pretende analizar de nuestro sistema, que nos dará la pauta del grado de resolución que debemos alcanzar y el tipo de microscopía que tenemos que utilizar.

Esto es algo que a primera vista se antoja laborioso y complicado, y bien puede poner en duda el uso de la microscopía como método de caracterización de macromoléculas.

Lo cierto es que la realidad es otra. Resulta ser relativamente fácil, en la mayoría de los casos, resolver los problemas que se presentan con los polímeros y el contrarrestar las desventajas que tienen, aunque aún persistan algunas limitaciones, como son el poder aplicar algunos métodos o técnicas finas de microscopía,

como es la ultra alta resolución y en la mayoría de los casos la técnica de patrones de difracción.

El presente trabajo pretende dar a conocer un panorama general de qué es la microscopía electrónica, sus diferentes modalidades, su aplicación a los polímeros ahondando en la problemática que estos presentan, el manejo para su estudio, los beneficios que tiene el hacer microscopía a este tipo de materiales, y a mayor detalle, cómo se aplicó la técnica respectiva para el estudio de látices estructurados obtenidos por el método de emulsión.

Pero una pregunta que se formularía de inmediato es, ¿ Por qué realizar estudios de tipo estructural a polímeros y utilizando para ello un microscopio electrónico de transmisión ? y se puede de inmediato contestar, que el estudiar la microestructura de un polímero nos conducirá a comprender mejor, e incluso predecir, el comportamiento macroscópico y propiedades que tendrá el material para después asignarle su utilidad práctica o aplicación. Es innegable la estrecha relación que existe entre la estructura fina y las propiedades de un material dado; por lo que respecta al por qué de usar un microscopio electrónico de transmisión (MET), para estos fines, se puede decir que este instrumento es el mejor medio para recabar información de este tipo por varias razones.

Para poder analizar la estructura de cualquier material, qué mejor que poder observarla y al mayor detalle posible; si dicha estructura es de tamaño microscópico, lo mejor es utilizar un microscopio para ello. El microscopio que nos ofrece una mayor resolución es el microscopio electrónico, que supera en mucho a la resolución que se puede alcanzar en uno de tipo óptico. Existe la posibilidad en principio de realizar una microscopía con rayos X , pero las dificultades técnicas no han permitido construir todavía lentes para rayos X. La técnica de transmisión en microscopía electrónica es la más adecuada, ya que ésta nos permite analizar la estructura interna del material.

Existen varias técnicas de caracterización con las cuales se puede obtener información que se relacione con la estructura de un material macromoléculas, pero estas en algunos casos, no nos

ofrecen una información detallada , en otros casos, la información no es muy exacta y confiable.

Además de todo esto, podemos añadir que hay información del sistema que ningún otro método nos proporcionaría y el poder descubrir fenómenos muy interesantes de interacción entre partículas y/o entre las diferentes fases posibles existentes en éstas.

Para poder tener un estudio confiable y tener la mayor información posible, los sistemas Core-Shell y los terpolímeros, fueron observados en el microscopio, utilizando para su "tinción", dos agentes de contraste separadamente, los cuales fueron, el ácido Fosfotúngtico (PTA) y el tetróxido de Osmio. Por lo que respecta a las condiciones utilizadas en el MET para todos los sistemas, hay que mencionar que se utilizó iluminación axial en campo claro, con imágenes poco contrastadas, cuidando la muestra de las interacciones con el haz electrónico que la pudiesen dañar.

Para la presente investigación, se utilizó el microscopio electrónico JOEL 100 CX del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

En la presente obra, hablaremos en su capítulo primero, del fundamento de microscopía electrónica de transmisión; el cómo se llegó y el por qué de su elección, para realizar las investigaciones, haciéndose unas pequeñas comparaciones entre otros tipos de microscopía y el elegido. Se habla también y de una forma más detallada, del MET como instrumento, de sus funciones y la preparación de muestras.

En el capítulo II nos abocaremos a lo que es el estudio de sistemas homopoliméricos, los cuales nos servirán como marco de referencia para el estudio de sistemas complejos, como por ejemplo, los copolímeros estructurados del tipo Core-Shell de los cuales se habla en el capítulo III; los terpolímeros obtenidos en procesos Batch y semicontinuo de los cuales aparecen en el capítulo IV, y los polímeros reticulados y redes interpenetradas

de las que se hace mención en el capítulo V. Por último, después de haber analizado a cada sistema a detalle y realizadas las respectivas conclusiones de los estudios elaborados, tal como aparecen en el capítulo VI, se menciona en esta parte el resultado que tuvo la aplicación de la técnica de MET a estos materiales.

CAPITULO I
FUNDAMENTO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

Como ya habíamos mencionado anteriormente, el mejor instrumento para realizar estudios de tipo estructural en diversos materiales es un microscopio y hablamos de la mejor capacidad de resolución que tiene el microscopio electrónico en comparación con el óptico. Bien cabe aquí definir que la Resolución es la distancia mínima entre dos objetos ó caracteres y que puede ser vista como tal apreciándose a detalle [1].

MICROSCOPIA OPTICA Y ELECTRONICA.

Existen varias similitudes y diferencias entre ambos tipos de microscopios, en lo que a su estructuración se refiere, que son dignas de analizar, así como sus principios ópticos de funcionamiento [2,3]

TABLA 1.1

TIPO DE MICROSCOPIO	OPTICO (MO)	ELECTRONICO (ME)
FUENTE DE ILUMINACION	LUZ	ELECTRONES
LENES	VIDRIO	BOBINAS MAGNETICAS
RECEPTOR DE IMAGEN	OJO	PANTALLA
OPERACION	SENCILLA	COMPLEJA
MEDIO AMBIENTE DE LA MUESTRA	AMBIENTE NORMAL	ALTO VACIO
COSTO DEL INSTRUMENTO	COSTOSO	MUY COSTOSO

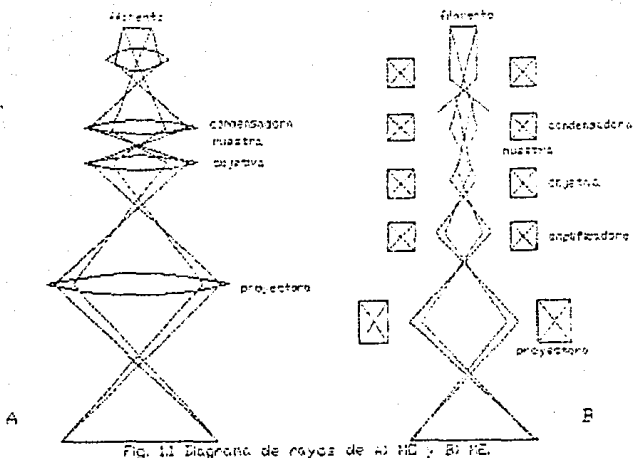
Tabla 1.2

TIPO DE MICROSCOPIO	OPTICO	ELECTRONICO
RESOLUCION	300 nm	0,2 nm
RANGO DE AMPLIFICACION	2 a 2000	200 a 2×10^6
SE PUEDE OBSERVAR	SUPERFICIE Y ESTRUCTURA INTERNA SI ES TRANSPARENTE O REFLEJANTE	ESTRUCTURA INTERNA ES NECESARIO TENER PELICULAS DELGADAS MENOS DE 2 MICRAS.
ANALISIS QUIMICO	NO	SI, RAYOS X Y PERDIDA DE ENERGIA EN ELECTRON

En la tabla 1.1, se puede ver una comparación entre ambos microscopios, en lo que a componentes del sistema se refiere y la naturaleza de éstos. Se puede observar la sencillez de las componentes del MO frente a la complejidad de las componentes electro-ópticas del ME. Con lo que respecta a su manejo, es de mayor facilidad manipular, ajustar y calibrar un microscopio óptico que uno electrónico y esto se debe gracias a que es más fácil hacer incidir y enfocar luz, que electrones; cabe mencionar la dificultad que tiene alinear el haz electrónico dentro del ME.

Sin embargo los principios ópticos de funcionamiento son muy similares, la manera de interactuar de los haces electrónicos con las lentes magnéticas es muy semejante a la que la luz tiene con las lentes de vidrio, la gran diferencia existente es la forma de interactuar de cada una de estas radiaciones con la muestra y las consecuencias que esto tiene.

En la figura 1.1, podemos observar que es muy semejante la óptica en los dos casos, y no sólo eso, sino también el orden de sus componentes en su estructuración.



En la tabla 1.2, se pueden analizar las propiedades y el alcance de ambos aparatos y se puede ver muy claramente la gran superioridad que como instrumento óptico tiene el ME. Este nos permite hacer una observación más a detalle y ahondar en estudios estructurales a un nivel molecular ó incluso atómico y su ordenamiento espacial, con esto es fácil visualizar que el ME es una mejor herramienta y además se puede ver que es un instrumento analítico muy importante que nos puede dar información a un nivel cuantitativo, cosa que con el MO no se puede alcanzar.

Cabe mencionar también las desventajas que hay en ellos, más aún en el ME, que sin duda es algo con lo que nos encontraremos en la experimentación y que puede ser un obstaculo a vencer o simplemente algo que debemos tomar en consideración para la realización de nuestra investigación. Tabla 1.3 .

TABLA 1.3

TIPO DE MICROSCOPIO	OPTICO (MO)	ELECTRONICO (ME)
DAÑOS POR RADIACION	NINGUNO	SEVEROS
CONDICIONES PARA LA MUESTRA	NINGUNA EN ESPECIAL	- SER NO VOLATIL - NO MODIFICARSE DEMASIADO CON EL HAZ - TENER CONDUCTIVIDAD TERMICA Y ELECTRICA
PREPARACION DE MUESTRA	FACIL	DIFICIL
CAMPO DE USO POR SU RESOLUCION	MEDIANO	MUY GRANDE

A pesar de las desventajas que tiene el ME, es fácil ver que son mayores sus ventajas y su mejor calidad frente al MO, además, las desventajas presentadas son fácilmente controlables si se tiene la técnica y cuidados adecuados. Por las cualidades presentadas del ME anteriormente, es por lo que este es el instrumento adecuado para el estudio de estructura fina de materiales, y si aún hay duda de ello, basta con observar en la literatura la cantidad de casos que utilizan este tipo de microscopía para realizar sus estudios o resolver sus problemas.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISION.

Bien, ahora vamos a contemplar más a fondo a la microscopía electrónica y hablar más a detalle de ella. Para comenzar diremos que hay dos tipos de microscopía electrónica, los cuales son, la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía electrónica de transmisión (MET). Al igual que como hicimos con el MO y el ME, analizaremos estos dos tipos de microscopía y compararemos sus funciones.

Antes de observar las cualidades de cada tipo de microscopía, cabe aclarar que no se trata de poner a uno de ellos por encima del otro, sino tratar de visualizar cual es el más adecuado para el estudio de la estructura de látiices estructurados. Hay que

mencionar que lejos de estar en competencia, ambos tipos de microscopía se complementan uno al otro y son utilizados en su caso, dependiendo del tipo de estudio que se vaya a realizar.

TABLA 1.4

TECNICA	MEB	MET
RESOLUCION	10 nm	0.2 nm
RANGO DE AMPLIFICACION	20 a 1×10^5	200 a 2×10^6
PUEDO OBSERVAR	SUPERFICIES SOLAMENTE	ESTRUCTURA INTERNA Y VOLUMEN
PUEDO DETECTAR ORIENTACION MOLECULAR	NO	SI
ANALISIS QUIMICO	RAYOS X SOLAMENTE	RAYOS X, Y PERDIDA DE ENERGIA EN ELECTRONES
UTILIZADO PARA ESTUDIOS DE	TOPOGRAFIA Y FENOMENOS DE SUPERFICIE	MORFOLOGIA ESTRUCTURA INTERNA Y ARREGLO ESPACIAL
DAÑOS POR RADIACION	PEQUEÑOS	SERIOS
PREPARACION DE MUESTRAS	FACIL	DIFICIL

De la tabla anterior se pueden observar las funciones y aplicaciones que tienen los diferentes tipos de microscopía, y de ahí podemos concluir cual es el tipo de microscopía que más nos conviene para nuestras necesidades.

En nuestros estudios vamos a observar la estructura y morfología de partículas de látex, en todos los casos nos vamos a interesar en cómo está constituida la partícula, la cual puede estar formada, ó no, de varias capas, fases o arreglos macromoleculares. En estos detalles de la estructura de las partículas, es donde va a centrarse la atención de nuestras investigaciones. Por las necesidades mencionadas y después de observar las funciones de cada tipo de microscopía, se puede concluir que el MET es la mejor técnica de microscopía para nuestros fines. El MEB únicamente nos podría dar información de la superficie de las partículas y de su

interacción mutua, pero de cómo están constituidas en el interior, de cómo interactúan las diferentes fases y de la estabilidad de las estructuras presentes, no nos daría información alguna y sería como tratar de conocer como está formada una naranja sin quitarle la cáscara. La información que necesitamos y que ya mencionamos, sobre las partículas para conocerlas y mediar en como llegar a una estructura deseada a través de la síntesis, sólo nos la puede brindar el MET, y por ello es que fué elegido como el instrumento de caracterización para nuestros fines.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

Bien, ahora que se a seleccionado al MET, para la caracterización de nuestros materiales, vamos a hablar de él de una manera más detallada. Lo que se refiere a sus principios ópticos de funcionamiento, sus componentes, el funcionamiento de ellas y las ecuaciones matemáticas que describen dichos fundamentos se pueden consultar en los anexos A y B .

Nos ocuparemos en hablar de las técnicas de microscopía que nos brinda el MET y resaltando aquellas que nos son más utiles para el estudio de los materiales poliméricos.

Con el M.E.T. se pueden realizar cuatro técnicas de microscopía básicamente [4,5,11], la técnica de patrones de difracción, la alta resolución, la microscopía electrónica de transmisión en campo claro y en campo oscuro.

Los patrones de difracción de electrones, son una de las técnicas más importantes y atractivas de la microscopía electrónica de transmisión y es una de las más utilizadas por los microscopistas de materiales, ya que con élla se puede obtener una gran cantidad de información sobre el arreglo espacial de los átomos o moléculas que forman un material.

Un patrón de difracción, es un arreglo de puntos, los cuales representan posiciones atómicas (en el caso de cristales, representa familias de planos). De ellos se puede se puede obtener

información estructural de la materia y también de los defectos que ésta puede presentar.

La alta resolución, es una técnica muy especializada que nos permite observar espaciamentos en redes atómicas (dependiendo de la capacidad de resolución del instrumento). Esta técnica, unida a la de patrones de difracción, constituyen los principales recursos con los que cuenta la microscopía electrónica de transmisión, para la caracterización de materiales.

La microscopía electrónica de transmisión en campo claro. Esta técnica se realiza, cuando colocamos una apertura centrada con respecto al haz transmitido ó (000), logrando con ello, que la imagen del objeto se forme solamente con los haces electrónicos muy próximos al haz transmitido. El resultado que se tiene en la pantalla del M.E.T., es que se tiene la imagen del objeto con un fondo iluminado.

La microscopía electrónica de transmisión en campo oscuro. Esta técnica la vamos a lograr cuando en el microscopio coloquemos una apertura no centrada con respecto al haz transmitido. La apertura la podemos centrar en un haz diferente al (000), ó bien, centrandola en cierta región donde se tome más de un haz. Con esta técnica podemos hacer diferenciación de ciertos planos atómicos en muestras que tengan un arreglo policristalino.

El resultado que se tendrá en la pantalla al utilizar esta técnica, será la observación de la imagen del objeto sobre un fondo oscuro resaltándose aquellas regiones cristalinas que fueron elegidas al colocar la apertura en cierta zona.

De las técnicas anteriormente descritas, la única que nos es útil para la observación de los materiales poliméricos, es la microscopía electrónica de transmisión a campo claro. Esto se debe a que estamos trabajando con materiales orgánicos amorfos, que no dispersan bien los haces electrónicos, dan imágenes poco contrastadas y se dañan fácilmente con la interacción de la radiación. (ver anexo C).

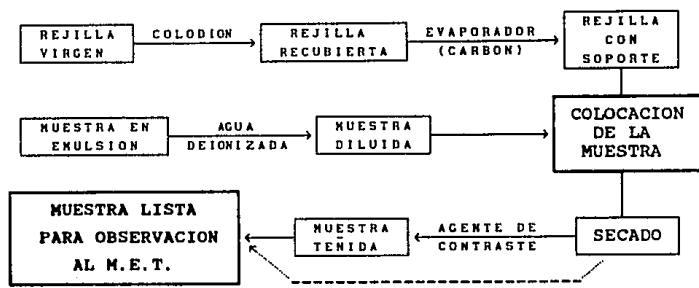
Haciendo un resumen de todo lo anterior de éste capítulo, sobre el por qué del uso del M.E.T., podemos concluir. El mejor instrumento para el estudio de la morfología de partículas de látex de polímero, es el microscopio electrónico de transmisión, utilizando la técnica de campo claro.

PREPARACION DE MUESTRAS DE LATICES POLIMERICOS PARA SU OBSERVACION AL M.E.T.

No hay duda de que para realizar microscopía de calidad, es necesaria la preparación de buenas muestras del objeto que se desea observar (ver anexo C), es por ello que resulta necesaria la aplicación de la mejor técnica para su obtención, creando, si es necesario, una técnica novedosa, ó bien modificar alguna otra para que satisfaga al máximo nuestros requerimientos.

La técnica de preparación de muestras que se presenta a continuación, no es del todo novedosa, pero tiene varias modificaciones en aspectos técnicos que fueron necesarios incluir para nuestro caso en particular y llegar con ello a la obtención de las mejores muestras para nuestros fines.

En la figura 1.2 se esquematiza el proceso de preparación de muestras utilizado en nuestro estudio. Este método de preparación de muestras fué diseñado pensando en polímeros sintetizados en emulsión, pero puede aplicarse a otros con pocas modificaciones.



----- Indica la ruta para muestras que no requieren del uso de agente de contraste

Figura 1.2 . Diagrama del proceso de preparación de muestras para su observación en el M.E.T.

A pesar de la dificultad que implica, como se había mencionado anteriormente, el hecho de preparar muestras para microscopía electrónica de transmisión y de que estamos trabajando con muestras orgánicas aún más difíciles, se puede observar en la figura anterior, que es muy simple la preparación de muestras, teniendo ya, la metodología apropiada.

El método de preparación es muy simple. Primeramente, se tiene una rejilla de Cobre de 3 mm de diámetro a la cual vamos a cubrir con una capa monomolecular de un polímero llamado Colodión (pyroxylin, nitrato de celulosa), en solución al 2% en amil-acetato.

El método para recubrir las rejillas con el Colodión es el siguiente. Tenemos un recipiente de boca ancha (un vaso de precipitados o una caja Petri), conteniendo agua destilada; en el fondo de éste tendremos una malla provista de una asa. Las rejillas se colocan en la superficie de la malla, guardando una distancia razonable entre ellas, colocando el mayor número posible de ellas sin que se superpongan. Después de esto, se añade una gota de solución de Colodión, el cual formará una capa monomolecular en la superficie del agua, la cual quedará adherida en una cara de las rejillas al sacar del agua a la malla.

Las rejillas se dejan secar y luego se corta la película de Colodión para obtener las rejillas recubiertas, cortando por el borde de las mismas. Hay que tener cuidado al formar la monocapa de Colodión, ya que en ocasiones se llega a romper o a replegarse en sí misma, haciendo un mal recubrimiento.

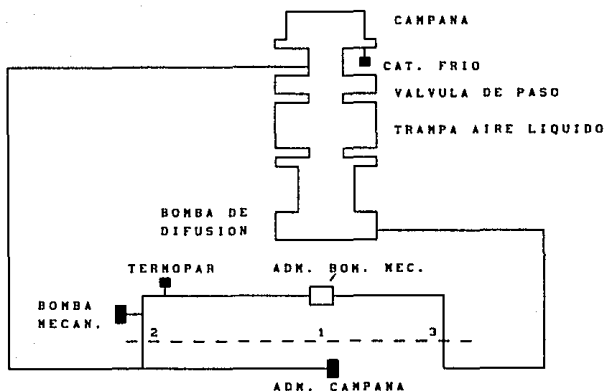
La rejilla de Cobre se debe recubrir para que pueda soportar a nuestras muestras de polímero en emulsión, ya que de no hacerlo, no existiría un sitio donde se pudiera asentar la muestra y poder ser observada.

Teniendo las rejillas recubiertas, estas ahora ya no presentan una superficie conductora, por lo que es necesario recubrirlas de un material conductor, el cual puede ser Oro, Aluminio o Carbón. Para nuestro caso utilizamos un recubrimiento de Carbón, ya que este es suficiente para la calidad de microscopía que se pretende alcanzar y además por ser el más económico y fácil de operar.

El recubrimiento con Carbón se logra por medio de la evaporación de este elemento en la cámara al vacío de una evaporadora.

Se tienen electrodos de Carbón, a los cuales se les agudiza los extremos que estarán en contacto, para tener una área más pequeña de interacción y sobre todo, para que la emisión de las partículas evaporadas sea lo más homogéneo posible (ver Figura 1.3). La evaporación se logra al hacer pasar una diferencia de potencial en los electrodos de 12 Volts, con una intensidad en la corriente de 100 Amperes, estando la cámara a una presión de 10^{-5} - 10^{-6} mTorr. Las rejillas recibirán la evaporación del Carbón, sobre la cara recubierta por el Colodión, dándoles un tiempo de exposición suficiente hasta alcanzar el espesor deseado en la capa de Carbón; este tiempo de exposición puede ser variable.

Con esto hemos logrado tener rejillas preparadas para poder recibir a nuestros látices poliméricos.



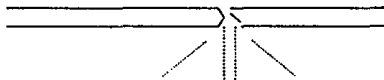
— — — Indica control de selección de bombeo.

1. Cerrado.

2. Bomba mecánica.

3. bombas mecánica y de difusión.

(A)



(B)

Figura 1.3 Esquema (A) de la evaporadora para recubrir rejillas con Carbón (B) de la manera en que se agudizan y hacen contacto los electrodos para llevar a cabo la evaporación.

Los materiales a observar, son emulsiones acuosas, las cuales fueron tomadas directamente del reactor de polimerización, al término de la reacción. Estas emulsiones se hayan a una gran concentración, por lo que es necesario diluirlas para su mejor observación. La dilución se lleva a cabo con agua deionizada, para no introducir iones a la emulsión que pudieran desestabilizarla (el por qué de la dilución y la magnitud de la misma, se encuentran en el capítulo II).

La dilución se hace tomando un volumen pequeño de látex ha diluir (0.01-0.1 ml) ya que no es necesario preparar una gran cantidad de látex diluido. De la disolución del látex, tomamos una porción con un tubo capilar y depositamos una gota de ella sobre la rejilla preparada previamente; después colocamos la rejilla con la gota para su secado, sobre un papel filtro y esperamos hasta la evaporación total del agua a condiciones ambientales.

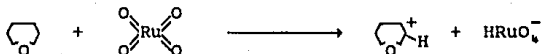
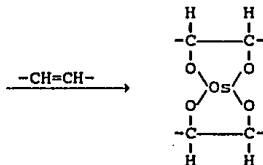
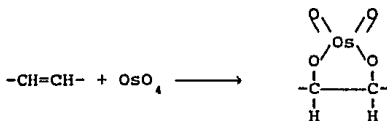
Ya colocada la muestra sobre la rejilla, procederemos a la aplicación del agente de contraste. Hay dos métodos para exponer una muestra al agente de contraste, estos toman en cuenta la manera de actuar y las propiedades que estas sustancias presentan. Estos métodos son: La exposición a los vapores generados por una solución acuosa de agente de contraste y el otro es el contacto directo con la solución.

El método de exposición a los vapores, se utiliza cuando los agentes de contraste a aplicar son el OsO_4 y el RuO_4 . El proceso es el mismo, aunque es diferente la reacción con el polímero.

Se prepara una solución de cualquiera de los dos óxidos, a una concentración del 5% en peso, en agua deionizada, la cual podrá ser almacenada por un espacio no mayor de seis meses en refrigeración y aislada de la luz. De esta solución, para el momento de la tinción, se toma un mililitro, el cual se diluye 10 veces su volumen, para tener al final, una solución de tetróxido al 0.5 % , la cual deberá colocarse en un recipiente de boca ancha. Las rejillas con la muestra, se pondrán en contacto con los vapores desprendidos de esta solución, por espacio de 10 minutos y después de esta operación, la muestra ya esta lista para su estudio al microscopio electrónico.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo, entre los diferentes tetróxidos y el polímero, se presentan a continuación. La reacción ocurre con las dobles ligaduras presentes en la macromolécula, que pueden ser $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{N}<$ ó $-\text{C}=\text{O}$, pero también pueden actuar en alcoholes, éteres, aminas y para el caso del RuO_4 , también con aromáticos [1, 8 , 10 y 16].

Estos agentes de contraste, realizan una tinción positiva.



El segundo método, consiste en poner las rejillas con muestra en contacto directo con la solución del agente de contraste, que en este caso será el ácido fosfotúngstico (PTA).

Se prepara una solución de PTA al 1 % en peso y se colocan gotas de esta solución, sobre una superficie de teflón. Las rejillas se colocan con la cara que contiene la muestra, hacia abajo haciendo contacto con la gota, dejando interactuar por un lapso de 5 minutos, cuidando que la rejilla no caiga de la gota ó se sumerja en la misma. Después de este tiempo la rejilla se deja secar y quedará lista para ser introducida al M.E.T.

Es necesario mantener la solución restante de PTA en refrigeración y aislada de la luz, renovandola cada cuatro meses para evitar su

cristalización.

La forma de actuar de este agente de contraste, es formando una capa al depositarse en la superficie del objeto, sin realizar una reacción química con el polímero en la mayoría de los casos, por lo que a esta forma de tinción se le llama negativa.

En algunas ocasiones el PTA llega a tener una reacción química con algunos grupos funcionales existentes en la macromolécula, como hidroxilos, carbonilos y aminas, actuando así, como un agente de tinción positiva.

Bien, estando ya establecido el método de preparación de muestras utilizado para este estudio, vamos ahora a comenzar el análisis de lo que fué la caracterización de los diferentes sistemas.

CAPITULO II

ESTUDIO DE SISTEMAS HOMOPOLIMERICOS SIMPLES.

En este capítulo vamos a analizar los sistemas homopoliméricos con varios objetivos. Estos sistemas nos sirvieron para ajustar condiciones para la preparación de muestras, pulir la técnica, servirnos de marco de referencia para estudios más complicados y además de ser necesario su estudio, control y caracterización como sistemas poliméricos.

Los parámetros importantes a analizar para estos sistemas y en común para todos los que se caracterizarán en este estudio, son el tamaño del diámetro promedio de las partículas y la homogeneidad del material dentro de las mismas. Esto tiene su razón de ser si analizamos detalladamente el proceso de polimerización en emulsión en especial en lo que a mecanismos de iniciación y crecimiento de las partículas se refiere, también podemos visualizar con este análisis el porqué del uso del M.E.T. para la caracterización.

GENERALIDADES DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

Para llevar a cabo una reacción de polimerización, en un proceso en emulsión [19 a 22 y 28 a 29], se requiere una formulación que contenga principalmente los siguientes componentes:

1. Monómero(s).
2. Medio de dispersión.
3. Generador de micelas.
4. Iniciador.

Primeramente tenemos el reactor de polimerización con agua a la temperatura ideal para el sistema que pretendemos sintetizar, a este se le adiciona el generador de micelas (emulsificante), el cual, después de saturar al agua formará micelas. Teniendo como resultado de lo anterior, moléculas de emulsificante dispersas en el agua y otras agrupadas formando micelas. Es muy importante la carga inicial de emulsificante, ya que esta definirá el número y el tamaño de las partículas de látex.

Después de esto se adiciona el monómero, el cual formará, principalmente, gotas grandes dentro del agua, una fracción pequeña penetrará a las micelas y otra fracción aún más pequeña, se disolverá en el agua.

Si tenemos el caso de un monómero que es soluble en agua, la fracción que se disuelve en el agua es grande y muy importante a considerar.

Al agregar el iniciador. Si es el caso de un peróxido como por ejemplo el Persulfato de Potasio, una parte de este reaccionará con el agua y otra parte del mismo formará radicales libres, los cuales son los necesarios para comenzar la reacción de polimerización.

Existen dos mecanismos de iniciación de centros de crecimiento de las macromoléculas, uno de ellos es cuando un radical libre del iniciador, logra penetrar a una micela que contiene monómero. La reacción se inicia y prosigue, consumiendo el monómero contenido en la micela hasta agotarlo. A este mecanismo de iniciación se le llama " Nucleación Micelar".

El segundo mecanismo es cuando el radical libre generado por el iniciador, reacciona con el monómero que se halla disuelto en el agua; el radical oligomérico comienza a crecer y luego debido al peso y tamaño que alcanza, comienza a precipitar y para estabilizarse en el medio acuoso, se rodea de moléculas de emulsificante. A este mecanismo de iniciación se le conoce como " Nucleación Homogénea ". El monómero que se encuentra formando gotas en el agua, comenzará a disolverse poco a poco conforme las partículas vayan agotando la porción de monómero que se encontraba disuelta en el agua al absorberlo durante el crecimiento de la cadena polimérica, el cual proseguirá hasta agotar por completo el monómero existente.

Basándonos en la cinética de la reacción, en todo proceso de polimerización en emulsión se pueden distinguir los siguientes intervalos, los cuales estan representados en la figura 2.1.

En esta representación esquemática de la variación de la velocidad de conversión con respecto al tiempo se distinguen tres intervalos: Intervalo I (curva AC, máximo B): Comienza la generación de radicales libres y procede hasta que el número de partículas ha alcanzado un valor constante. Existen gotas de monómero en una fase separada, la cinética de esta etapa es

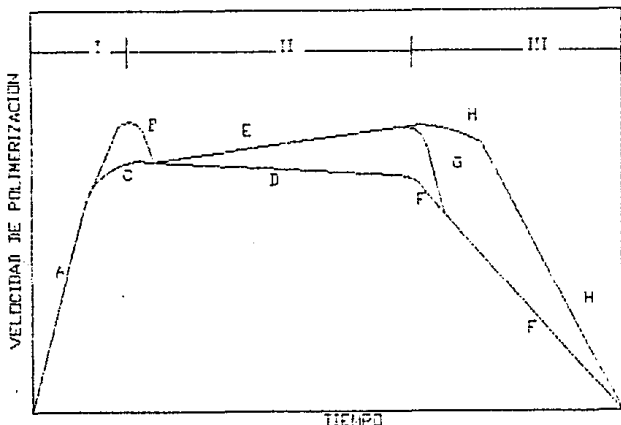


Fig. 2.1 Representación esquemática de la variación de la velocidad de conversión con respecto al tiempo.

independiente del mecanismo de nucleación (sección AC de la curva). La nucleación de partículas ocurre con un aumento en la velocidad de polimerización a través del tiempo hasta que se construye un cierto número de partículas.

El monómero se difunde dentro de las partículas polímero-monómero para remplazar al que ya ha reaccionado.

El sistema reaccionante experimenta un cambio muy significativo durante el intervalo I. El número de partículas se estabiliza a un valor que es sólo una pequeña fracción, alrededor del 0.1% de la concentración de las micelas inicialmente presentes.

A medida que las partículas crecen en tamaño y contienen tanto polímero como monómero, absorben más y más emulsificante de la solución, con el fin de mantenerse estables. Rápidamente la concentración de emulsificante en solución disminuye abajo de su concentración micelar crítica, las micelas inactivas llegan a ser inestables y desaparecen por la disolución del emulsificante.

Hacia el final del intervalo I ó bien en el inicio del intervalo II, todo o casi todo el emulsificante del sistema ha sido absorbido por las partículas polímero-monómero. Como consecuencia las gotas de monómero son relativamente inestables y coalescen si se suspende la agitación.

El intervalo I es generalmente el más corto de los tres, su duración varía del 2 al 15 % de conversión.

En la medida en que los monómeros son solubles en agua, el intervalo I es más largo debido a que la nucleación homogénea aumenta y esto retardará el que se alcance el estado estacionario, en cuanto a concentración de centros activos se refiere. El máximo B de la curva se llega a observar cuando la velocidad de iniciación es suficientemente alta.

Intervalo II la velocidad de polimerización es constante (curva D) ó varía ligeramente con el tiempo (curva E): El intervalo empieza cuando ha terminado la formación de partículas y termina cuando el monómero presente como una fase separada, desaparece. El final del intervalo II varía considerablemente para diferentes monómeros siendo por ejemplo, 20 % de conversión para el acetato de vinilo y aproximadamente 70 % para cloruro de vinilo. El volumen de las partículas aumenta proporcionalmente con la conversión, la concentración de monómero dentro de la partícula se considera aproximadamente constante.

Esto implica también que la constante de terminación no varía en todo el intervalo.

Intervalo III (curvas F, G, H): Cuando el monómero desaparece como una fase separada, comienza este intervalo y está determinado por el grado de conversión. La concentración de monómero decrece al aumentar la conversión y el volumen de la partícula disminuye ligeramente debido a la contracción por polimerización.

Debe notarse que esto sólo es estrictamente cierto bajo condiciones en que se puede desprestigiar la cantidad de monómero disuelto en la fase acuosa (monómeros insolubles en agua). Puesto que en muchas reacciones, más del 50% de monómero polimeriza en el intervalo III. La disminución de la concentración de monómero durante este intervalo conduce a un continuo incremento de la viscosidad dentro de la partícula. La terminación bimolecular entre los dos radicales poliméricos es una reacción muy rápida, pero que aún en solución es con frecuencia controlada por difusión. La reacción de terminación depende entonces de la viscosidad del medio y puede aún en el intervalo II ser considerablemente menor que en solución.

La reducción de la movilidad de los macrorradicales es cada vez más pronunciada en el intervalo III y conduce a un decremento en la constante de terminación. El decremento puede ser particularmente fuerte a alta conversión cuando la concentración de polímero es bastante grande como para causar "enmarañamiento" dentro de las partículas. La disminución en la velocidad de terminación a mayor conversión provoca el "efecto gel" o "Trommsdorf".

Después de haber visto las generalidades de un proceso de polimerización en emulsión, es más fácil entender la razón por la cual se analizan ciertos parámetros en nuestro estudio y además es fácil también comprender por qué se utilizó el M.E.T. para ello, y por qué este instrumento es el más adecuado para adentrarnos en la microestructura de las partículas.

Ahora pasemos a hablar de nuestro estudio, en concreto de lo que es la parte experimental.

EXPERIMENTACION

Primeramente realizamos ensayos con poliestireno (este material no requiere del uso de agente de contraste), con el fin de establecer la concentración idónea que debe tener la muestra de látex para su observación en el M.E.T.. Esta concentración debe ser tal que, se tenga un número suficientemente grande de partículas en el campo, que sean representativas de todo el sistema pero sin caer en un gran número, de tal manera que se aglomeren demasiado las partículas y no sea posible su observación y por otra parte, que el número de ellas sea tan poco que no tengamos una muestra representativa del sistema y poder caer en un caso muy particular del mismo.

Después de haber encontrado la mejor concentración para nuestros fines, se hizo un ensayo con los agentes de contraste. Se hizo la "tinción" de los diferentes homopolímeros con los diferentes agentes de contraste con el objeto de ver cual de ellos es el más adecuado para cada homopolímero y que resultados se tienen en lo que al contraste se refiere, para después poder identificar cierto tipo de homopolímero en un sistema más complicado. A su vez, se hicieron pruebas de los tiempos de exposición óptimos de las muestras a cada agente de contraste para evitar, por una parte una sobreexposición que daría como resultado la cristalización del agente de contraste sobre la muestra impidiendo su observación y por otra parte una falta de exposición que nos diera imágenes poco contrastadas y difíciles de estudiar.

Los resultados obtenidos de estas pruebas son : Para el caso de los látices con una concentración de sólidos muy cercana al 20 % en peso, es necesario diluirlos de 10 a 15 veces su volumen.

En lo que a la aplicación del agente de contraste se refiere, es necesario un tiempo de exposición de la muestra al agente de contraste de 5 minutos para el caso con PTA a una concentración del 1 % en peso y 10 minutos para OsO_4 y RuO_4 con una concentración de 0.5 % en peso. Los resultados de la tinción de los diferentes homopolímeros con los diferentes agentes de

contraste se puede observar en la tabla 2.1 .

TABLA 2.1

HOMOPOLIMERO	PTA	OsO ₄	RuO ₄
Acetato de Vinilo		X	X
Acr. de 2-Etil Hexilo	X		
Metacrilato de Metilo		X	X
Acrilato de Butilo		X	X
* Estireno	X		X

* No es necesario el uso de A.C. para su observacion al H.E.T.

Es de gran importancia una buena selección del agente de contraste, ya que de ello dependerá que logremos imágenes de buena calidad. Por una parte debemos observar al hacer la selección, que cierto agente nos dé el mejor contraste posible y que sea el más adecuado considerando la naturaleza química del polímero en que será usado, pero por otra parte, no hay que olvidar las propiedades químicas y físicas de los agentes y su mecanismo de acción en el proceso de tinción.

Hay que considerar siempre que el tetróxido de Rutenio es un agente oxidante más fuerte que el tetróxido de Osmio, siendo importante esto, ya que se puede alterar el material a observar.

También cabe mencionar que el ácido Fosfotúngstico, al depositarse en la superficie de las partículas (ver anexo D), crea una cáscara dura haciendo rígida la partícula. Esto puede ser ó no benéfico para nosotros todo dependerá de lo que pretendamos observar.

Bien, ahora pasemos a analizar el primer sistema homopolimérico, el poliestireno. Este sistema tiene una gran importancia ya que de él se partirá para la síntesis de sistemas estructurados de tipo "Core-Shell" y sistemas reticulados e interpenetrados.

Los parámetros importantes a controlar para este sistema son: la estabilidad del látex por medio de los emulsificantes y la homogeneidad del diámetro promedio de las partículas. Estos parámetros son importantes para este sistema debido a que se utilizará como semilla para el crecimiento de un Core-shell y para poder realizar un sembrado es necesario tener una emulsión bien estabilizada para que se pueda realizar otra reacción de polimerización en emulsión con la cantidad de emulsificante ya existente y partículas muy homogéneas en el tamaño de su diámetro para después poder determinar qué tanto creció la partícula en el sembrado y tener sitios de polimerización muy equivalentes y estadísticamente equiprobables. Para el control de estabilidad se realizó además la determinación del número promedio de partículas.

El control de estos dos parámetros a través de microscopía electrónica y su evolución hasta llegar a su grado óptimo se puede observar en el Diagrama I(A) del capítulo VI, donde se puede apreciar claramente como se fueron mejorando éstas características variando formulaciones en las síntesis y toda la secuencia de reacciones de polimerización y sus variaciones en los resultados, fueron monitoriadas utilizando el M.E.T.

Las formulaciones empleadas en las diversas reacciones de polimerización se pueden observar en la tabla 2.2 . Los resultados de la determinación del diámetro promedio de partícula tanto por dispersión de luz como por M.E. se encuentran en el capítulo VI al igual que la determinación del número promedio de partículas.

De la tabla siguiente de formulaciones, se puede analizar como fué que se llegó a la formulación final para obtener la semilla con las características de estabilidad y homogeneidad que se deseaban.

TABLA 2.2
Síntesis de poliestireno (semilla).

CORRIDA #	1	2	3	4	5	6	7*
Monómero: Estireno	20.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Iniciador: $K_2S_2O_8$	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Emulsif.:							
MA 80	0.79	1.18	—	—	0.2	0.2	1.8
22 N	—	—	0.07	0.6	0.005	0.05	0.35
Dispersante: H_2O	79.86	79.86	89.3	88.9	89.39	89.55	86.65
Concent. de tensoact./cmc	0.70	1.06	0.7	4.0	0.32	0.21	2.32
Conversión %	85	94	94	91	97	93	97

* Esta es la formulación final usada para la semilla.

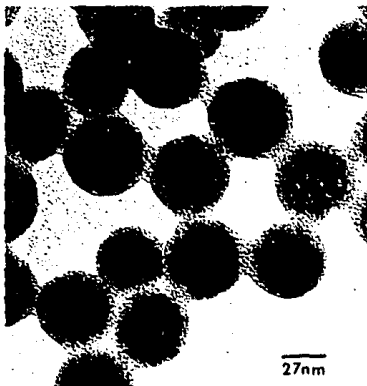
Como se puede observar, primeramente se utilizó el emulsificante M.A.80 Aerosol Cyanamid (Dihexil sulfosuccinato de sodio) , obteniéndose el control de la monodispersidad en el látex, pero obteniendo partículas de un tamaño muy grande para nuestros fines.

Después se sustituyó en la formulación el uso de éste emulsificante por el 22N Aerosol Cyanamid [N(1-2-Dicarbocetil)N-octadecil sulfosuccinato, tetrasodio], encontrándose que este emulsificante da muy buenos resultados para el control de un tamaño pequeño de partícula, pero se obtienen con este emulsificante látex muy dispersos en tamaño de partícula. Ambos emulsificantes son de tipo aniónico, siendo el primero parcialmente soluble en agua (30 x a 30°C) y soluble en solventes orgánicos, el segundo de ellos es soluble en agua e insoluble en solventes orgánicos.

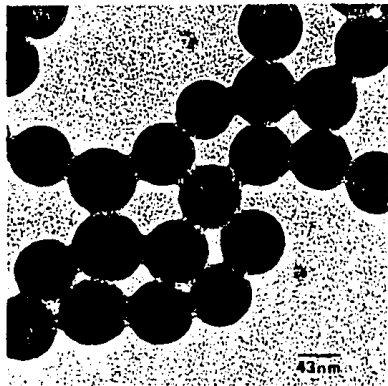
Al observarse que cada emulsificante por separado es capaz de controlar un parámetro en especial, se decidió hacer formulaciones que contengan mezclas de ambos emulsificantes, hasta obtener la

composición adecuada de la mezcla, que nos permita controlar ambos parámetros, la estabilidad y la monodispersión, lográndose además tener la mejor conversión posible.

Para realizar la microscopia de este poliestireno, no se utilizó agente de contraste, ya que este material es capaz de dispersar bien los haces electrónicos y por ello, obtener imágenes con buen contraste. Cabe mencionar algo interesante observado en el microscopio referente a las partículas de poliestireno y es que al hacer una observación a detalle de las partículas a una amplificación alta, se puede observar la esfera de hidratación, que da la apariencia de ser una partícula estructurada, esto puede ser observado en las siguientes fotos.



PS # 4



PS # 6

Los siguientes sistemas homopoliméricos a analizar son los de poliacetato de vinilo y poliacrilato de 2-etil hexilo. Estos sistemas tienen un gran interés debido a que de ellos se partirá también para la síntesis de partículas estructuradas "Core-Shell", además de sistemas copoliméricos sintetizados en proceso semicontinuo. El Acetato de Vinilo se empleó para la capa externa de los Core-Shell's y para el copolímero en semicontinuo junto con el acrilato de 2-Etil Hexilo, el cual, es el de mayor importancia ya que éste se utilizó como semilla para las partículas estructuradas.

Las formulaciones empleadas en las seis corridas de poliacrilato de 2-etil hexilo variaron como se indica en la tabla 2.3 . Las corridas 1, 2 y 6 de PAEH son del tipo F-I [con n-dodecil mercaptano (n-Dm)] y las corridas 3, 4 y 5 son del tipo F-II (sin n-Dm). Estas variaciones se hicieron con el objeto de tener semillas con pesos moleculares bajos y altos.

En este sistema en particular, se controló el diámetro promedio de las partículas.

TABLA 2.3

CORRIDA	PAcV	PAEH	
		F-I	F-II
Monómero	20.0 g.	20.0 g.	20.0 g
L.S.S.	0.3	0.3	0.3
Na ₂ S ₂ O ₈	0.03	0.03	0.03
K ₂ S ₂ O ₈	0.03	0.03	0.03
NaHCO ₃	0.20	0.20	0.20
n-Dm	0.10	0.10	----
H ₂ O	79.37	79.37	79.47

Para este sistema se utilizó como emulsificante el Lauril sulfonato de sodio (LSS). A través de las diferentes corridas se

logró homogeneizar el diámetro promedio de las partículas y la emulsión fue muy estable gracias al emulsificante utilizado; lográndose también buena conversión.

Como se dijo anteriormente, para la síntesis de la semilla de poliacrilato de 2-etil hexilo se utilizó el n-dodecil mercaptano (nDm); ésta sustancia es un agente de transferencia a la cadena el cual va a generar moléculas que tengan un peso molecular menor al que se tendría en el caso en el cual no se utiliza este agente de transferencia.

Los resultados obtenidos de la microscopía para este sistema se pueden observar en el diagrama II(a) del capítulo VI, en el cual podemos apreciar microfotografías obtenidas sólo a las corridas de homopolímero que se utilizarán como semilla, al igual que los resultados obtenidos en las determinaciones del diámetro promedio de partícula, tanto por dispersión de luz como por microscopía electrónica.

Los restantes sistemas homopoliméricos a analizar son: el polimetacrilato de metilo y el poliacrilato de butilo. Estos sistemas se estudiaron con el único fin de ser utilizados como referencia al analizar sistemas más complicados.

De los anteriores se observó únicamente como actuaron los diferentes agentes de contraste con ellos. Los resultados se observan en la tabla 2.1.

El Metacrilato de metilo se utilizó en la síntesis del sistema terpolimérico S-MMA-ABu, sintetizado tanto en proceso Batch como en proceso semicontinuo, al igual que el Acrilato de butilo, este último además se utilizó en la síntesis del sistema estructurado Core-Shell S/S-ABu.

Es muy importante tener una buena referencia de la densidad electrónica y de los tonos de gris a los que se traduce estando en una fotografía, para que después se reconozcan fases en las

partículas y si es posible que incluso se pueda cuantificar su composición.

Lo mencionado anteriormente, sobre de la posibilidad de poder cuantificar fases dentro de alguna estructura, es objeto de un estudio más a fondo y de gran interés. Posteriormente a estos estudios de la morfología de partículas de látex obtenidas en un proceso en emulsión, se ahondará en esta posible técnica de caracterización cuantitativa de estructuras; pero esto es tema aparte que va más allá de los objetivos de esta obra.

CAPITULO III

ESTUDIO DE SISTEMAS ESTRUCTURADOS

En el capítulo anterior, analizamos los sistemas simples para ser utilizados posteriormente como referencia y control en el estudio de sistemas complejos. Ahora en este capítulo nos abocaremos al análisis de partículas estructuradas del tipo llamado "Core-Shell".

GENERALIDADES DE PARTICULAS ESTRUCTURADAS.

Una partícula estructurada de tipo Core-shell es aquella que se obtiene sintetizando primeramente una partícula pequeña de cierto material, la cual comunmente es de homopolímero pero, puede ser de un material copolimérico; a esta partícula sintetizada primeramente se le llama "semilla". A partir de la semilla se realiza una reacción de polimerización subsecuente para construir en derredor de ésta una capa externa de un material diferente que puede ser un homo, co ó terpolímero. La estructura antes descrita se ilustra en la figura 3.1 [30].

Dentro de la estructura Core-shell existen diferentes variaciones o tipos de estructura que se presentarán de acuerdo con la manera de interactuar de las diferentes fases. Estas diferencias van desde la miscibilidad de ambas fases hasta la segregación total de la semilla.

Cuando ocurre la miscibilidad, las dos capas se van mezclando poco a poco, perdiéndose totalmente la definición de la interfase, esta combinación puede ser parcial o incluso llegar a ser total y dar como resultado una partícula, que si se observase, se podría pensar que se trata de una no estructurada.

Cuando no hay afinidad química entre ambas fases, el núcleo de la estructura poco a poco se aproximará a la superficie de la partícula hasta salir de ella completamente y desprenderse de la misma dejando un hueco, el cual puede o no desaparecer con el

tiempo. Esta variedad de tipos de morfología de las partículas ha provocado que, para denominarlas, se prefiera utilizar el termino "Partículas Estructuradas".

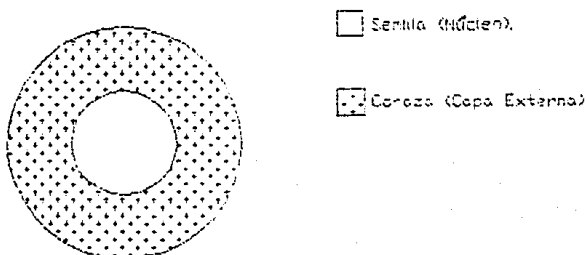


Fig. 3.1 Diagrama de la estructura de un Core-Shell.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA MORFOLOGIA.

Los factores que se creen son los que más afectan a la morfología son [29]: las características de polaridad de los monómeros, grado de compatibilidad de los polímeros de ambas fases, su tensión interfacial; tipo, proporción, velocidad y forma de adición de otros ingredientes, tales como emulsificante, iniciador, agente de transferencia y de entrecruzamiento; grado de hidrofiliad (polaridad) de los polímeros de la coraza, temperatura de reacción y tipo de proceso de síntesis.

Es muy importante la estructura heterogénea que se presente en el material, ya que ella tendrá gran influencia en las propiedades mecánicas. En la figura 3.2 se pueden observar los distintos

tipos de partículas estructuradas que se pueden presentar. Hay diversas técnicas por las cuales se puede llevar a cabo la caracterización de estas estructuras, pero la más importante es la microscopía electrónica de transmisión, ya que ésta es la única que permite la observación directa de la morfología de las partículas de látex y posteriormente, a la información en imágenes que éste nos proporciona, se les puede hacer varios tipos de procesamiento para obtener más y mejores datos sobre la micromorfología del sistema.

PROCESO DE SINTESIS, FORMULACIONES, SECUENCIA DE REACCIONES Y CUESTIONES TECNICAS.

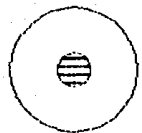
Los sistemas que se analizaron en nuestro estudio, se sintetizaron bajo un proceso semicontinuo. El primero de ellos es un sistema con una semilla de poliestireno a la cual se le hizo crecer una capa externa formada de la copolimerización de Estireno-Acrilato de Butilo. Para este sistema se varió por una parte el porcentaje en moles en la alimentación de los monómeros para la capa externa y dentro de una alimentación de monómeros dada, se utilizaron dos cantidades diferentes de semilla, teniendo así dos diferentes Core-Shell por cada alimentación dada de monómeros. Se hicieron tres diferentes relaciones entre monómeros en la alimentación.

Además, por cada diferente relación en la alimentación de monómeros, se sintetizó un sistema tricapas, con la última capa formada de Acrilato de Butilo.

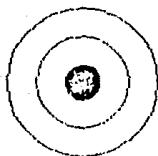
Las formulaciones utilizadas para la síntesis de este sistema aparecen en la tabla 3.1 .

La secuencia de reacciones de polimerización realizadas, para la obtención de las estructuras señaladas anteriormente, se presenta en el diagrama de la figura 3.3. Ahí podemos analizar la vía por la cual se llega a la concepción de un Core-shell de éste tipo.

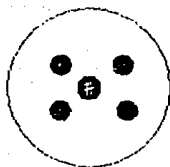
PARTICULAS COMPUESTAS



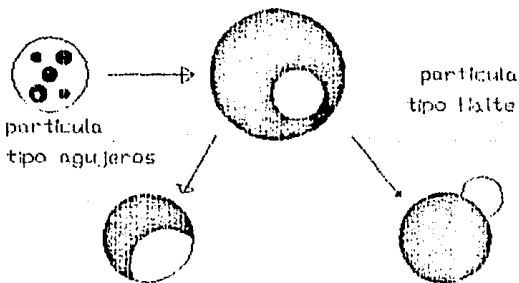
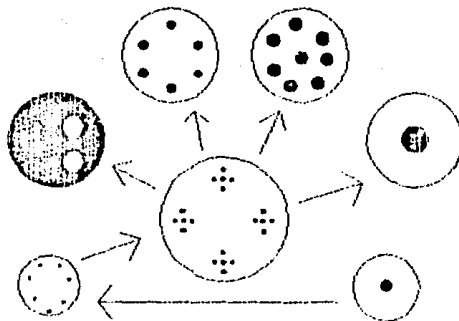
Core-Shell



Multicapas



Confeti



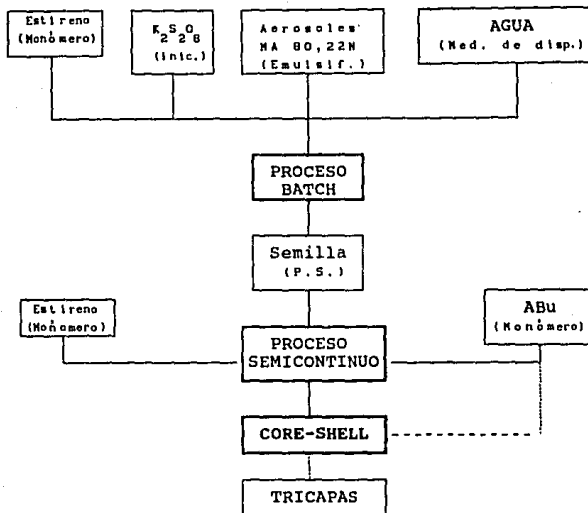
particula tipo halte

particula tipo agujeros

Fig. 3.2 Diversos modelos de particulas estructuradas.

TABLA 3.1
FORMULACION DE LOS CORE-SHELL Y TRICAPAS

	NATURALEZA DEL PROCESO	MONOMEROS	ALIMENTACION MONOMERO (g)	ALIMENTACION % MOLES
SAB 6-6	Core-Shell S.C.	Semilla PS S ABu	2.3 20.8 76.9	27 73
SAB 6-6 (10% PS)	Core-Shell S.C.	Semilla PS S ABu	10.0 13.1 76.9	27 73
SAB 6-6 PABu	Tricapas S.C.	Semilla PS S ABu ABu (c.e.)	10.0 13.1 66.9 10.0	27 73
SAB 6-7	Core-Shell S.C.	Semilla PS S ABu	4.5 40.3 55.2	50.5 49.5
SAB 6-7 (10% PS)	Core-Shell S.C.	Semilla PS S ABu	10.0 34.8 55.2	50.5 49.5
SAB 6-7 PABu	Tricapas S.C.	Semilla PS S ABu ABu (c.e.)	10.0 34.8 45.2 10.0	50.5 49.5
SAB 6-8	Core-Shell S.C.	Semilla PS S ABu	6.9 61.8 31.3	73 27
SAB 6-8 (10% PS)	Core-Shell S.C.	Semilla PS S ABu	10.0 58.7 31.2	73 27
SAB 6-8 PABu	Tricapas S.C.	Semilla PS S ABu ABu (c.e.)	10.0 58.7 21.3 10.0	73 27



*El emulsificante usado, sólo es el incluido en la semilla.

-- Indica la ruta alterna para llegar a un tricapas

Figura 3.3 Diagrama del proceso de síntesis de los materiales.

El segundo sistema estudiado es un Core-shell formado por una semilla de poliacrilato de 2-etil hexilo y una capa externa de poliacetato de Vinilo. La semilla de poliacrilato de 2-etil hexilo, como se apuntó en el capítulo anterior, es de dos tipos que difieren en el peso molecular (tipo F-I y tipo F-II), la capa externa, al igual que la semilla, también es de dos tipos e igualmente diferentes en peso molecular. Lo anterior nos lleva a la obtención de 4 diferentes estructuras resultado de la combinación de dos tipos de semilla con dos tipos de capa externa (Ver figura 3.4)

Además de las estructuras Core-shell, se sintetizaron sistemas no estructurados obtenidos también en proceso semicontinuo.

La formulaciones usadas para la síntesis de estos sistemas se pueden observar en las tablas 3.2 y 3.3. Nótese el uso de n-Dodecilmercaptano, que variará el peso molecular de la capa externa.

TABLA 3.2
FORMULACION DE CORE-SHELL

Corrida	CS-1 *	CS-2 *	CS-3 ⊙	CS-4 ⊙	CS-5 ⊙	CS-6 *
Semilla PAEH	10.0 g	10.0 g	10.0 g	10.0 g	10.0 g	10.0 g
Ac. Vinilo	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Na ₂ S ₂ O ₅	0.03	0.06	0.12 [⊙]	0.12 [⊙]	0.12 [⊙]	0.12 [⊙]
K ₂ S ₂ O ₈	0.03	0.06	0.12 [⊙]	0.12 [⊙]	0.12 [⊙]	0.12 [⊙]
NaHCO ₃	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
n-Dm	0.10	0.10	0.10	0.10	----	----
H ₂ O	79.64	79.58	78.46	79.46	79.56	79.56

* Semilla tipo F-I

⊙ Semilla tipo F-II

• La adición de los iniciadores en estas corridas se hizo en dos tiempos. Inicialmente 0.06 de Persulfato y *meta*-Bisulfito al inicio y la segunda carga inmediatamente después de la primera hora de polimerización.

El camino químico por el cual se llega a la obtención de este tipo de materiales, se puede observar en la figura 3.4 . La formulación y el método de síntesis para la semilla en sus dos tipos, se encuentra en el capítulo II.

FORMULACION DE PARTICULAS NO ESTRUCTURADAS EN SEMICONTINUO

TABLA 3.3

FORMULACION PIES DE CUBA*

Pie de Cuba	PC-I	PC-II	PC-III	PC-IV
Ac. Vinilo	8.92 g	8.92 g	8.92 g	8.92 g
AEH	19.09	19.09	19.09	19.09
L.S.S.	2.10	2.10	4.20	4.20
$K_2S_2O_8$	0.42	0.42	0.42	0.42
$Na_2S_2O_5$	0.42	0.42	0.42	0.42
$NaHCO_3$	1.40	1.40	1.40	1.40
n-Dm	0.70	----	0.70	----
H_2O	106.95	106.95	104.95	104.95

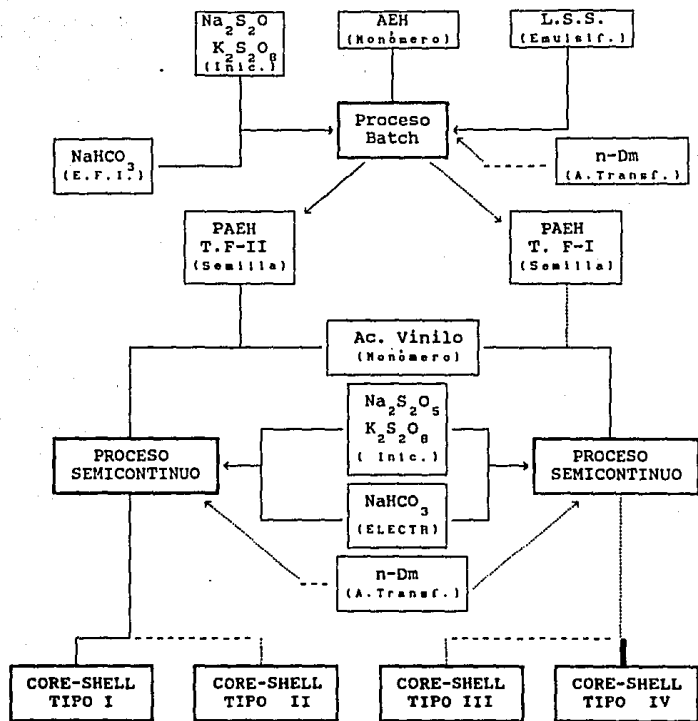
* Estas polimerizaciones se realizaron en proceso Batch.

Tabla 3.4

FORMULACION SEMICONTINUO

CORRIDA	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4	SC-5
Pie de Cuba	PC-I	PC-III	PC-IV	PC-II	PC-I
Ac. Vinilo	38.29 g	35.65 g	35.65 g	38.29 g	40.61 g
AEH	82.21	76.34	76.34	82.21	86.96
$K_2S_2O_8$	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
$Na_2S_2O_5$	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
$NaHCO_3$	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
H_2O	446.80	444.83	444.83	446.83	446.83

* Se utilizó para estas síntesis el emulsificante contenido en los pies de cuba.



*Emulsificante usado, sólo el incluido en la semilla.

-- Indica la posibilidad y el resultado de emplear agente de transferencia (n-Dm).

█ Indica el resultado de emplear agente de transferencia tanto en la síntesis de la semilla, como en la de la capa externa.

TIPOS DE CORE-SHELL

Tipo	Peso Molec. (Semilla)	Peso Molec. (Capa externa).
I	ALTO	ALTO
II	ALTO	BAJO
III	BAJO	ALTO
IV	BAJO	BAJO

Figura 3.4 Diagrama del proceso de síntesis de los Core-shell.

Como se observó en los diagramas de proceso de síntesis, en ambos sistemas, se utilizó emulsificante sólo en la formulación de la semilla, para las reacciones de polimerización subsecuentes ya no se adicionó más.

Lo anterior tiene sentido si recordamos las generalidades de un proceso de polimerización en emulsión (ver capítulo II). Al terminar la reacción de polimerización que dió origen a la semilla, tendremos en el medio acuoso partículas de polímero rodeadas de emulsificante en la superficie y probablemente moléculas de emulsificante que se hallan disueltas.

Una cierta cantidad de este látex, se adiciona a un reactor con agua a cierta temperatura (según el sistema), para comenzar la etapa siguiente en la obtención de las partículas estructuradas. Si adicionáramos más emulsificante, éste formaría nuevas micelas libres de material en el centro.

Si en esas circunstancias añadimos el o los monómeros, en un proceso semicontinuo sucederá que, de la cantidad alimentada al reactor, una pequeña fracción irá al interior de las nuevas micelas, otra fracción pequeña penetrará en las micelas que ya contenían polímero y una última fracción se disolverá en el medio.

Al iniciarse la reacción, se darán los mecanismos de nucleación micelar y de nucleación homogénea, para formar con ambos, nuevas partículas en la forma ya antes expuesta. En las partículas de látex de la semilla, también habrá polimerización con el monómero que lograron absorber, a través del mecanismo de nucleación micelar, por lo tanto habrá una competencia por el o los monómeros entre todos los centros de crecimiento, siendo las partículas nuevas las que más monómero consumen. Esto estaría totalmente en contra de lo que estamos deseando, ya que la mayor parte de la polimerización se haría fuera de las semillas.

Es por lo anterior que, para la siguiente etapa en la obtención de

las partículas estructuradas, ya no se utiliza en la formulación más emulsificante. Así, todo el monómero o monómeros que se incluyan en el reactor, a través de la alimentación en semicontinuo para la segunda polimerización, serán absorbidos en su mayoría por las partículas de látex de la semilla y tal vez una pequeña parte estará como gotas dispersas en el medio; se inicia la polimerización y el crecimiento de las macromoléculas se dará en su mayor parte en el sembrado consumiendo en su totalidad el monómero que se está alimentando hasta completar el proceso.

Después de haber analizado la síntesis y los detalles técnicos de la misma, ahora nos enfocaremos a lo que fué la caracterización de estos sistemas a través de la microscopía electrónica de transmisión.

ESTUDIO MORFOLOGICO.

Para el primer sistema estructurado, Estireno/Estireno-Acrilato de Butilo, tenemos que, por una parte, la semilla es totalmente no polar y la capa externa es un copolímero formado con el mismo monómero del homopolímero semilla, más un monómero polar. Esto va a tener una gran influencia en la interacción química entre ambas fases y el grado de miscibilidad se verá afectado por la presencia de bloques de poliestireno dentro del copolímero.

En el caso de los tricapas, tendremos una capa adicional de un monómero polar, mismo que compone al copolímero de la ahora capa intermedia. Esto tendrá efectos en la interacción semejantes a los arriba mencionados y similar influencia en la miscibilidad de las fases, siendo ahora favorecida ésta para, las capas intermedia y externa, el hecho de que existan bloques de poliacrilato de Butilo dentro del copolímero.

Para poder realizar un buen estudio de la morfología de las partículas y de la estabilidad existente en ellas, era necesario definir bien las fases, contrastando al máximo una con respecto a la otra. Para ello se hizo la observación en el M.E.T. con dos

diferentes agentes de contraste por separado.

Primeramente se utilizó el agente de contraste Tetróxido de Osmio, el cual realiza la tinción sobre la capa externa del Core-shell, teniendo como resultado en la imagen, una región clara en el centro y en derredor de ésta una región oscura.

Se realizaron otras observaciones de las muestras, en esta ocasión utilizando como agente de contraste al ácido Fosfotúngstico, el cual ahora tendrá acción sobre el núcleo de las partículas, viéndose como resultado una imagen que es completamente la inversa a la obtenida con el OsO_4 .

Se realizó un ensayo utilizando los dos agentes de contraste sobre la misma muestra, para ver que tanto se mejoraba la imagen y si había una mayor definición de las fases. Primeramente se trató la muestra con el OsO_4 y después con el PTA. Lo inverso no es posible ya que si aplicásemos primeramente al PTA; éste formaría una capa superficial que después impediría la acción del segundo agente.

El resultado que se tuvo del ensayo anterior no fué satisfactorio, ya que el contraste casi es el mismo y las fases se aprecian igual y además, el tratamiento dado a la muestra con ambos agentes es más lento y problemático.

Los resultados obtenidos de utilizar los agentes de contraste por separado, fueron muy positivos ya que obtuvimos imágenes bien contrastadas y una buena definición de las fases, para ambos casos.

Se obtuvieron fotografías a baja amplificación ($8.3-13 \times 10^3$), para poder realizar medidas del diámetro promedio de partícula y ver condiciones generales de morfología, tales como, si es que realmente se obtuvo una estructura Core-shell y si ésta se presenta en la mayor parte de la población; también se obtuvieron fotografías a mediana amplificación ($33-50 \times 10^3$), para observar más a detalle la morfología, en particular, cómo se encuentran

distribuidas las fases y su interacción dentro de las partículas.

Por último, se obtuvieron imágenes a alta amplificación ($100-250 \times 10^3$), para hacer un estudio más a fondo a nivel interfase, viendo si ésta está bien definida o hay penetración de una fase en la otra, también se observó la homogeneidad del material en las fases.

Se observaron los diferentes Core-shell, encontrándose en algunos de ellos una interfase bien definida, en otros comenzaba la miscibilidad de una fase en la otra y en otros más, ésta miscibilidad se presentaba en un mayor grado de avance.

Lo anterior hace suponer que la afinidad entre las fases es tal que la estructura se vaya perdiendo poco a poco, tal vez hasta su desaparición total. Esto no necesariamente ocurre en todos los tipos de estructurados de este sistema.

Tiempo después, se volvieron a observar muestras de estos Core-shell y se encontró que algunos de ellos progresaron en la miscibilidad de las fases, estando ya unos incluso totalmente mezclados formando una partícula muy homogénea. Algunos otros de los Core-shell se mantuvieron iguales.

Se encontró también en algunos casos, que hubo crecimiento de partículas nuevas fuera de la semilla, generadas tal vez por nucleación micelar. Estas nuevas partículas, para estabilizarse en el medio acuoso, tomaron moléculas de emulsificante que se encontraban disueltas en el medio y muy probablemente, también tomaron algunas de las moléculas que se encontraban formando las micelas con polímero y que se lograron librar y quedar disueltas en el medio; claro está, sin que se desestabilizaran las partículas emulsificadas.

Las fotografías que nos muestran el resultado obtenido de la caracterización, por microscopía electrónica de transmisión, para este sistema, se pueden observar en el Diagrama I(8) del capítulo

VI. Ahí podemos apreciar las estructuras obtenidas según las condiciones y formulaciones usadas en las diferentes síntesis.

Al final de éste capítulo, se pueden observar algunas fotos que nos demuestran estructuras Core-shell que se lograron obtener en estos procesos de síntesis.

De las partículas tricapas no se logró observar las tres fases esperadas, sólo se logró apreciar partículas que no parecen tener una estructura. Esto tal vez es debido a que la capa externa de poliacrilato de butilo al reaccionar con el agente de contraste, no permite ver una estructura en el interior. Las fotografías de estas partículas también se hayan en el Diagrama I (B).

Nuestro segundo sistema estructurado, PAEH/Ac. Vinilo, está formado por una semilla y una capa externa de naturaleza semejantes. Ambas fases, por separado, están constituidas por un homopolímero formado a base de un monómero que contiene en su molécula un grupo funcional "Ester", el cual le da un carácter polar a la molécula.

En el caso del Acrilato de 2-Etil Hexilo, tenemos una cadena hidrocarbonada un poco más larga que en el caso del Acetato de Vinilo. Esto puede dar como resultado que el carácter polar del grupo Ester se pierda y tengamos una molécula predominantemente no polar (ver anexo E).

En el otro caso, tenemos que el Acetato de Vinilo es una molécula relativamente pequeña, en la cual el carácter polar del grupo Ester es más apreciable, lo que hará que la molécula tenga un carácter polar más dominante (ver estructura en el anexo E).

Las características mencionadas de cada molécula de monómero, pueden dar como resultado al traducirse éstas a una macromolécula, que la semilla de nuestro sistema tal vez pueda tener un carácter no polar y la capa externa puede ser de un carácter polar. Esto podría dar como resultado, en la interacción química de nuestras

fases, una cierta incompatibilidad, que se reflejaría en una inestabilidad de la estructura, pero todo esto sólo se puede afirmar con la observación y la experimentación, pero es una posibilidad que no hay que descartar.

Para la observación de las muestras de este sistema en el M.E.T., se utilizó, como en el sistema anterior, dos agentes de contraste por separado, para tener la diferenciación de ambas fases. Los agentes de contraste utilizados son los mismos que en el sistema anterior y las ampliaciones a las que se obtuvieron las fotografías, también son las mismas antes mencionadas y la razones de estas ampliaciones son las ya mencionadas.

En este sistema, como ya se había mencionado, tenemos cuatro tipos de estructura. Lo más relevante por observar para este sistema, es ver en cual de ellas se obtuvo la estructura Core-shell, la estabilidad de cada una y cual es la más estable.

Con la observación al microscopio se obtuvieron resultados muy interesantes, sobre la interacción de las fases de las partículas, se encontró estructura Core-shell en todos los tipos de estructurado. Algunos mostraron cierta estabilidad; otros por el contrario, se vió que la semilla poco a poco es expulsada hacia fuera de la partícula llegando en ocasiones, hasta la expulsión total, observándose como la semilla al salir deja un hueco en la superficie de la partícula. En otros casos se observó que el núcleo de la partícula se segmenta, pero se logra mantener en el centro sin segregarse.

Lo anterior mencionado puede tener una gran relevancia y una importante aplicación práctica. Si nosotros sintetizáramos un sistema en el cual la semilla logra ser expulsada de la partícula; si el hueco que dejase ésta tiene en la superficie grupos funcionales activos, estos podrían hacer de este hueco un sitio activo, que harían que la partícula funcionara como catalizador para ciertas reacciones químicas, incluso de tipo biológico, ó bien, que actúe como agente secuestrante de ciertas especies

afines al sitio activo, que se desean eliminar o aislar de cierto medio.

Se observó que en todos los tipos de estructura, existe una interfase bien definida. Esto, sumado al hecho de la expulsión del núcleo, puede hablar un poco de lo que está pasando con la interacción química de las fases y en cierta forma contribuir a lo antes mencionado sobre el carácter polar ó no polar que puede adquirir la macromolécula, con la existencia del grupo Ester y la presencia de una *cadena hidrocarbonada*. Claro está, que también tiene influencia en estas interacciones el hecho de tener diferentes masas moleculares tanto en el núcleo como en la coraza.

Otro fenómeno interesante que se logró observar, es que se encontró en ciertos casos, la presencia de partículas nuevas crecidas fuera de la semilla. El mecanismo de crecimiento y estabilización de estas partículas, muy probablemente sea el mismo que se mencionó para el sistema anterior.

Las fotografías obtenidas de este sistema, en el seguimiento de las reacciones químicas para la obtención de estas estructuras, se pueden encontrar en el diagrama II (8) del capítulo VI. En este podemos observar cual de estas estructuras es la mejor de acuerdo a nuestros fines de obtener una partícula Core-shell estable.

Al final de este capítulo, encontramos también algunas fotografías de este sistema, en las cuales se puede ver algunos de los fenómenos encontrados que se mencionaron con anterioridad.

De los látices no estructurados sintetizados en semicontinuo, se pretendía obtener partículas de copolímero homogéneo. Los resultados de la microscopía, dejan ver que hubo una progresión en la homogeneidad del material dentro de las partículas a través de las diferentes reacciones de polimerización que se llevaron a cabo, pero no se llegó a la total homogeneidad, permaneciendo fases en las partículas aunque poco definidas.

Las micrografías obtenidas de estos copolímeros homogéneos, fueron sometidas a un proceso de digitalización de imágenes la cual nos daría una mejor información del grado de homogeneidad alcanzado. Tanto las micrografías como las imágenes ya procesadas se encuentran en el capítulo VI.

Para culminar el análisis de los sistemas estructurados, debemos mencionar la presencia de dos fenómenos encontrados en común para ambos sistemas. El primero de ellos, más que relacionado con el sistema, en lo que a su composición, interacción, estabilidad o cualquier otro parámetro del mismo; tiene que ver más bien con las propiedades de los agentes de contraste, y su forma de actuar.

Se encontró que al tratar las muestras con OsO_4 , las partículas sufrían más rápidamente los daños causados por la interacción con el haz electrónico. Se observó como fluía la capa externa a los pocos minutos de estar en contacto con la radiación electrónica, lo cual no es tan rápidamente observable, notorio y en algunos casos no se llegó a observar, cuando las muestras se trataban con PTA.

Esto puede fundamentarse en lo ya mencionado, de que el PTA produce una cascarilla en la superficie de la partícula, dándole cierta dureza y resistencia. Se puede pensar en el caso en el cual, el PTA sólo actúa en el núcleo de la partícula y que no tendría afinidad con la capa externa, entonces se podría suponer que no se formaría la supuesta "cascarilla", pero el PTA siempre formará una capa, aunque sea delgada, en la superficie del objeto con el que tiene contacto.

El segundo fenómeno a mencionar, es la aparición de estructuras filamentosas formadas por el material polimérico, las cuales, no sólo se han encontrado en los sistemas estructurados y en general en todos los que han sido estudiados en esta tesis, sin importar su complejidad; sino que además se ha observado este mismo fenómeno en sistemas sintetizados por otros procesos diferentes al de emulsión con diferentes monómeros y condiciones diversas, lo

que hace difícil encontrar una relación ó un por qué, que nos permita su explicación.

A las estructuras filamentosas se les ha hecho observación a altas ampliaciones y se ha encontrado cierta morfología dentro del filamento; esta morfología ha variado de sistema a sistema, pero también sin ningún parámetro con lo que podamos relacionarlo.

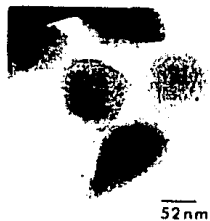
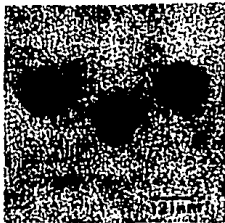
Además de las imágenes a alta ampliación, también se han tomado patrones de difracción de los diferentes filamentos encontrándose que la mayoría de ellos tienen un arreglo cristalino, lo cual es no sólo sorprendente sino importante, ya que hay que recordar la dificultad de sintetizar polímeros cristalinos y la aplicación que ellos tienen.

Otra variable observada de estos filamentos, es la cantidad en número, que se puede encontrar de ellos, ya que en ocasiones se puede ver unos cuantos en la muestra y en otras, es sorprendente la cantidad de filamentos que se han formado. Esto último bien puede relacionarse directamente con la formación de los filamentos, ó bien, puede atribuirse únicamente a la manipulación de muestras, en su preparación para su análisis en el M.E.T.

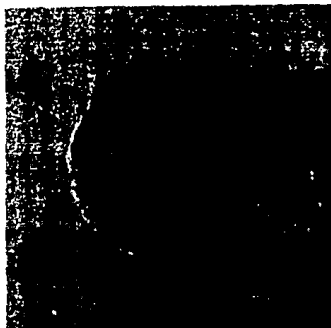
El fenómeno encontrado, sin lugar a dudas es motivo para un estudio más amplio y profundo, el cual, se realizará posteriormente, pero siendo éste un estudio, aunque derivado de esta tesis, independiente de los objetivos de esta obra.

SABu 68 10 % PS

SECUENCIA DE LA MEZCLA DE AMBAS FASES CON EL TIEMPO.



CORE-SHELL # 3



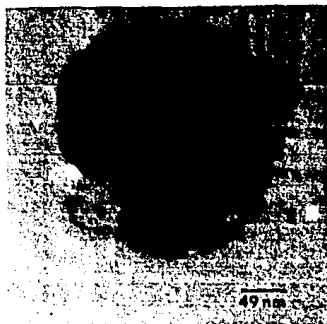
SEGMENTACION DEL NUCLEO

CORE-SHELL # 4



SEGMENTACION DEL NUCLEO

CORE-SHELL # 5



EXPULSION DEL NUCLEO

CORE-SHELL # 6



EXPULSION DEL NUCLEO

CAPITULO IV ESTUDIO DE SISTEMAS TERPOLIMERICOS.

Los terpolímeros son sistemas que últimamente están tomando mucha importancia en el campo de la investigación en materiales de origen orgánico y que además tienen una gran aplicación en la industria.

La polimerización de tres monómeros, tiene por objeto principal, que el material obtenido tenga propiedades que sean resultado de la combinación de las propiedades que tienen los homopolímeros de los monómeros que lo forman, viéndose influenciadas estas propiedades finales, del porcentaje de cada uno de los monómeros en la formulación de la alimentación del reactor, de su reactividad y de la homogeneidad que tenga el material terpolimérico en su composición química.

Las propiedades que se pretenden alcanzar, al realizar una terpolimerización, deben superar a las que se obtienen de hacer una simple mezcla física de los homopolímeros de los monómeros presentes. La obtención de las propiedades ya mencionadas sin duda alguna se verá grandemente afectada por la homogeneidad en el material, siendo el caso ideal el tener un material con una composición química tal, que las moléculas de los diferentes monómeros involucrados se hallen en forma alternada..

Uno de los métodos más utilizados para obtener materiales homogéneos es la polimerización en emulsión en proceso semicontinuo.

Para un proceso en semicontinuo en emulsión, la composición del terpolímero formado y la velocidad de polimerización, dependen de la velocidad de adición de los monómeros, de su solubilidad en agua y en las micelas, de sus reactividades relativas y de los fenómenos de superficie y transporte de materia. En este proceso se pueden obtener terpolímeros homogéneos si la velocidad de adición es menor que su velocidad de reacción del monómero menos

reactivo en la terpolimerización, si esto no fuera así, comenzará a darse la acumulación de monómero lo cual provocaría muchos problemas con la composición homogénea que estamos tratando de establecer.

Nuestro sistema terpolimérico, está formado de un monómero apolar como lo es el Estireno (S) y de dos monómeros acrílicos con caracter polar como lo son el Metacrilato de Metilo (MMA) y el Acrilato de Butilo (ABu). El monómero más reactivo en este sistema es el estireno, siguiendole el MMA y por último el ABu ; la mayor solubilidad en agua la tiene el MMA y el menos soluble de este trío es el estireno.

El objeto de la síntesis de este material terpolimérico, es la obtención de un polímero de composición homogénea y para poder determinar el grado de homogeneidad que las partículas de látex tienen , es de gran utilidad la microscopía electrónica de transmisión.

Se realizaron estudios de la morfología de estas partículas haciendo énfasis en la posibilidad de aparición de diferentes fases dentro de las mismas, que nos pudieran hablar de la posible presencia de diferentes regiones en las cadenas terpoliméricas con diferente composición química, claro está, sin olvidar otras posibles razones por la cual se puede obtener en la imagen zonas con diferente densidad electrónica.

SINTESIS DEL SISTEMA.

Para llegar a la obtención de un material terpolimérico homogéneo, primeramente se realizaron reacciones de polimerización a reactor cerrado en proceso Batch. Con esto se ajustaron condiciones de reacción y se buscó la mejor relación de monómeros en la formulación que nos diera la mayor homogeneidad en las partículas, para después poder utilizar dicha formulación en la alimentación de monómeros en el proceso semicontinuo.

En la tabla 4.1 se encuentran los porcentajes de cada monómero utilizados en la alimentación para el proceso Batch, en la siguiente tabla 4.2, se tiene la formulación total de todos los componentes para cada una de las reacciones de polimerización realizadas, haciendo notar también la temperatura y velocidad de agitación a la que se realizó cada polimerización.

TABLA 4.1
PORCIENTO EN MOL DE CADA MONOMERO EN LA ALIMENTACION.

BATCH #	1,2,5 y 6	3 y 4	8,9 y 10	7	11
% Monóm.					
S	25.0	43.03	25.0	18.6	25.7
MMA	58.3	31.42	50.0	37.2	53.5
ABu	16.7	25.55	25.0	44.2	20.8

TABLA 4.2
FORMULACIONES PARA LOS PROCESOS EN BATCH.

BATCH #	MASA MONOM. (g)	AGUA (g)	$K_2S_2O_8$	Na_2CO_3	L.S.S.	n-Dm	T (°C)	W RPM
1	100	600	0.4	2.0	2.5	0.5	55	500
2	100	600	0.4	2.0	2.5	0.5	55	500
3	100	600	0.4	2.0	2.5	0.5	55	500
4	100	600	0.8*	2.0	2.5	0.5	55	500
5	100	600	0.8*	2.0	2.5	0.5	55	500
6	100	600	0.4	2.0	2.5	0.5	55	700
7	100	600	0.4	2.0	2.5	0.5	55	700
8	100	600	0.4	2.0	2.5	---	65	700
9	100	600	0.4	2.0	2.5	0.5	65	700
10	200	500	0.4	2.0	2.5	0.5	65	700
11	100	600	0.4	2.0	5.0	0.5	65	700

* Aquí el iniciador se adicionó en dos partes iguales, la primera parte al inicio de la reacción y la segunda a los 60 minutos del comienzo de la misma.

Ya que se encontraron las condiciones adecuadas para nuestros fines, el siguiente paso fué realizar las reacciones en semicontinuo. La cantidad de monómeros utilizada para la alimentación del reactor para las diferentes reacciones, se encuentra en la tabla 4.3, siendo esta mezcla de monómeros inyectada al reactor con cierta velocidad constante.

El resto de la formulación empleada para las reacciones en proceso semicontinuo, aparecen en la tabla 4.4, en la que además podemos encontrar las temperaturas y velocidades a las que se realizaron dichas reacciones.

TABLA 4.3
PORCIENTO EN MOL EN LA MEZCLA DE MONOMEROS PARA LA ALIMENTACION
DEL PROCESO EN SEMICONTINUO.

SEMICONTINUO #	Del 1 al 6	7
% Monómeros S	25.7	18.6
MMA	53.4	37.2
ABu	20.9	44.2

TABLA 4.4
FORMULACIONES UTILIZADAS PARA LOS PROCESOS EN SEMICONTINUO.

SEM. #	MASA MONOM. (g)	AGUA (g)	$K_2S_2O_8$	Na_2CO_3	L.S.S.	T (°C)	Vel. Ad. (g/min.)
1	95	600	0.4	2.0	2.5	55	0.8370
2	80	600	0.4	2.0	2.5	55	0.4766
3	90	600	0.4	2.0	2.5	55	0.4466
4	90	600	0.4	2.0	2.5	55	0.2727
5	105	600	0.4	2.0	2.5	65	0.3427
6	97	400	0.4	2.0	2.5	55	0.3500
7	103	600	0.4	2.0	2.5	55	0.3427

NOTA: En todas las reacciones se utilizó n-Dm (0.5 g) y la velocidad de agitación fué de 700 rpm.

Para este sistema se realizaron diversas técnicas de caracterización (ver ref 23), pero para los fines particulares de este estudio aquí presentado, únicamente se expondran los resultados obtenidos de la caracterización del material a través de microscopía electrónica, de la dispersión de luz y del análisis térmico diferencial. El análisis del sistema y las conclusiones obtenidas se lograron apoyandonos principalmente en los resultados de las técnicas anteriores, sin dejar en la total descontemplación a la ayuda que otras técnicas pueden dar.

ANALISIS DEL SISTEMA A TRAVES DEL M.E.T.

Para la caracterización por microscopía electrónica, este sistema presentaba un problema en particular. El sistema está formado, además de estireno, por dos monómeros que reaccionan con los mismos agentes de contraste, como es el caso del Metacrilato de Metilo y el Acrilato de butilo (ver tabla 2.1 cap. 11).

Esto provoca que no se logre distinguir fácilmente, un monómero del otro estando en la cadena polimérica, haciendo al mismo tiempo muy difícil el poder determinar la composición química de las diferentes fases que se presenten en las particulas.

Para poder solucionar este problema, primeramente se realizaron observaciones del sistema al microscopio utilizando los diferentes agentes de contraste por separado y una más sin utilizar ningún artificio de contraste.

Con lo anterior pretendimos encontrar cual o cuales son las mejores alternativas para lograr una mejor diferenciación de los componentes de la muestra, que junto con los resultados de la interacción de cada agente de contraste con los diferentes homopolimeros, nos daría como resultado la obtención del mejor método de preparación de la muestra, en lo que a "tinción" para acrecentar el contraste en la imagen y definición de zonas se refiere.

Se obtuvo como resultado, que se obtiene la mejor definición de imágenes utilizando el OsO_4 . Se realizaron observaciones con mezclas de agentes de contraste, en especial de PTA y OsO_4 , pero se encontró que se tenían mejores resultados al utilizar dicho agente de contraste solo, además de ser más simple la preparación del espécimen.

De las fotografías obtenidas, se realizó el proceso de digitalización de imágenes con seudocoloración para definir aún más las diferentes zonas existentes en las partículas, lo cual probablemente pueden ser diferentes fases. (ver referencia 12).

El objeto de seudocolorear una imagen es el de resaltar zonas o regiones en una imagen que a simple vista se ven como si fuesen una misma, ya que el ojo humano no puede distinguir una gran variedad de tonos de gris y si le pedimos a la computadora que le de un color a cada tono de gris existente en la imagen, dará como resultado una imagen a color con regiones bien diferenciadas para el ojo, apareciendo zonas que en la imagen en blanco y negro no se distinguían.

Hay que aclarar que la imagen a color, producto del seudocoloreo, no es la imagen real del objeto como se ve a color, sino que esto solamente es un artificio para resaltar de una mejor forma diferentes regiones en la imagen.

En nuestro sistema terpolimérico S-MMA-ABu, dará como resultado de haberlo expuesto a los vapores del OsO_4 , que este haya reaccionado sólo con el MMA y el ABu, como es lógico de esperar, lo que producirá una imagen en la cual aparecerán estos dos monómeros en tonos de gris oscuro, apareciendo el Estireno de un color blanco.

Lo que esperamos apoyándonos en toda nuestra experimentación previa, es que los dos monómeros que sí reaccionan con el agente de contraste den tonos de gris diferentes correspondientes a cada uno de ellos, los cuales se puedan distinguir a través de la

digitalización de imágenes.

Se observaron las partículas de látex obtenidas tanto en proceso Batch como en semicontinuo, utilizando el mismo medio de contraste y obteniendo fotografías a baja amplificación para determinar la distribución del diámetro promedio de las partículas, otras a mediana amplificación para un estudio general de la morfología y encontrar las características predominantes de las partículas y por último, se obtuvieron fotografías que muestran el resultado de un estudio morfológico más a fondo a altas amplificaciones en las cuales se aprecian detalles finos de la estructura que se presenta en cada caso de este sistema.

El procesamiento digital de imágenes sólo se aplicó a fotografías a alta amplificación de los látices obtenidos en proceso semicontinuo, ya que las reacciones de polimerización en proceso Batch fueron un medio para encontrar condiciones y formulación de monómeros a utilizar en semicontinuo y que por lo tanto no ameritan un estudio tan detallado. Se escogieron las fotografías a alta amplificación porque es en estas donde se aprecian mejor las diferentes fases dentro de las partículas.

En la experimentación se observaron las características más importantes que presentan la mayoría de las partículas para cada caso, obteniendo resultados interesantes. De lo que a continuación se expone sobre el seguimiento de las reacciones de polimerización de este terpolímero, a través de la microscopía electrónica, son variaciones en la morfología e interacción de las partículas, que en general se dieron en todos los casos sin contemplar a detalle los casos particulares que se dieron, limitándonos sólo a mencionarlos.

Para las reacciones de polimerización en proceso Batch, se observó que a través de ellas se fué logrando una disminución en los fenómenos de agrupación de las partículas, obteniéndose también cada vez, partículas más homogéneas en su diámetro promedio y cada vez más esféricas. Encontrándose para el caso de la reacción

número 10 la distribución de tamaño de partícula más estrecho y para el caso de la reacción número 7 la distribución más amplia de tamaños, siendo este caso el que se sale de la tendencia general a mejorar la uniformidad en el diámetro.

En lo que a homogeneidad del material dentro de las partículas se refiere, se ve que cada vez se mejora, que las partículas presentan cada vez fases menos notorias o definidas, aunque otra vez se presentó la excepción en el caso del batch 7 , el cual tiene una heterogeneidad notoria en la composición de las partículas.

La reacción en Batch que produjo el material con las mejores características de estabilidad, diámetro de partícula más homogéneo y mejor homogeneidad en composición, fue la reacción número 10.

En las reacciones realizadas bajo proceso en semicontinuo, se observó que cada reacción daba origen a partículas cada vez más esféricas y que se agrupan menos entre ellas, aunque presentan una ligera tendencia a tener un diámetro promedio de partícula un poco más amplio cada vez.

La homogeneidad en la composición del material dentro de las partículas, se vió favorecido conforme avanzamos en las reacciones de polimerización, hasta la obtención de un material casi homogéneo en su totalidad, pero en algunos casos se encontró que hubo partículas que tienen el aspecto de ser estructuradas, presentando dicha estructura, para algunos casos, como si fuese Core-shell y para otros una estructura extraña.

Estas partículas estructuradas, fueron encontradas coexistiendo con partículas que parecen tener una muy buena homogeneidad y aunque el número de éstas últimas es mucho mayor, no deja de ser importante el mencionar su existencia, ya que es común encontrar partículas con diferentes tipos de estructura en polimerizaciones

de este tipo, teniendo dichas partículas una estructura con equilibrio metaestable, que tiende a perderse con el tiempo.

Lo que podría estar pasando en el interior de la micela, es que hay una reacción total en los monómeros más reactivos S y MMA, y del tercer monómero la reacción es casi total, quedando una pequeña fracción sin reaccionar, la cual se acumula. Después de que se han agotado los monómeros en la reacción de crecimiento de la cadena, comenzará a reaccionar la fracción acumulada del monómero menos reactivo, produciendo una capa externa de material homopolimérico en la partícula.

La movilidad de las fases durante su acomodamiento dentro de la partícula de acuerdo con la afinidad entre ellas, hace que se tenga esta variedad de estructuras.

Lo realmente interesante: ya sea una causa u otra la que ocasiona este fenómeno de estructuración de las partículas, es que se presenta en un número pequeño de partículas y en casos diferentes.

La reacción 6 en semicontinuo, fué la que dió como resultado el material con mejor estabilidad del látex, un diámetro de partícula muy estrecho, sin llegar a ser el mejor, pero lo más importante, una homogeneidad casi total de la composición en el material.

Los resultados de la determinación del diámetro promedio de partícula, tanto por dispersión de luz como por microscopía electrónica, se encuentran en el capítulo VI al igual que las fotografías obtenidas durante el estudio morfológico al M.E.T..

En ellas se encuentran las imágenes de los látices realizados tanto en Batch como en semicontinuo, mostrándose también las imágenes que fueron procesadas y pseudocoloreadas por digitalización de imágenes.

Una técnica que tendría una gran aplicación para este tipo de sistemas y que ayudaría enormemente a la explicación de fenómenos

como los aquí mencionados, sería la cuantificación de la composición química del material contenido en las fases, como ya lo habíamos comentado al final del capítulo II.

Esta técnica derivada de la microscopía, podría decirnos qué monómeros y en que cantidad están presentes en las cadenas poliméricas, basándose para ello en la diferente densidad electrónica que cada uno proyecta en la imagen. Al captar dicha imagen en una fotografía, esta densidad electrónica puede ser vista por una computadora utilizando la digitalización de imágenes, la cual mediante un programa adecuado, puede hacer la relación entre densidad electrónica y la composición presente en el material, obteniéndose así un análisis químico de la partícula con relativa rapidez y con buena confiabilidad.

Se está trabajando en la creación de esta técnica, la cual hasta ahora es sólo una posibilidad, pero de lograr su concepción, sin duda sería un gran avance para la caracterización de diversos materiales de origen orgánico.

CAPITULO V

ESTUDIO DE POLIMEROS RETICULADOS Y REDES INTERPENETRADAS

En la presente sección analizaremos los sistemas reticulados y las redes interpenetradas, os cuales son importantes debido a que presentan mejores propiedades mecánicas que los sistemas homopoliméricos sin este tipo de estructura.

Una red interpenetrada es el crecimiento de cadenas poliméricas dentro de un arreglo reticular sintetizado previamente. Lo anterior se esquematiza en la figura 5.1.

Nuestro sistema se compone en primera instancia de cadenas poliméricas reticuladas, formadas de la copolimerización de estireno y divinil-benceno (este último a diferentes concentraciones), las cuales forman una malla bidimensional.

Entre esta malla se hará el crecimiento de cadenas poliméricas de poliacrilato de butilo en una reacción de polimerización subsecuente, dándonos así un arreglo estructural tridimensional en el cual tendremos mallas unidas por cadenas simples estando estas últimas en los intersticios de las cadenas reticuladas.

De la estructura antes descrita se puede explicar el por qué del mejoramiento de las propiedades mecánicas y esto se debe a que al principio tenemos cadenas reticuladas planas, producto de la unión química entre unidades monoméricas de Estireno y Divinil Benceno, siendo estas últimas, las que permitirán que las cadenas se reticulen. Las mallas originadas por estos monómeros, tendrán interacciones a nivel de cadena entre ellas produciendo que el material tenga ciertas propiedades mecánicas a nivel macroscópico.

Si a estas mallas planas, se les hacen pasar cadenas lineales de poliacrilato de Butilo por los intersticios, las interacciones a nivel de cadena serán más, produciendo que la resistencia del material a los esfuerzos y a la tensión sea mejor.

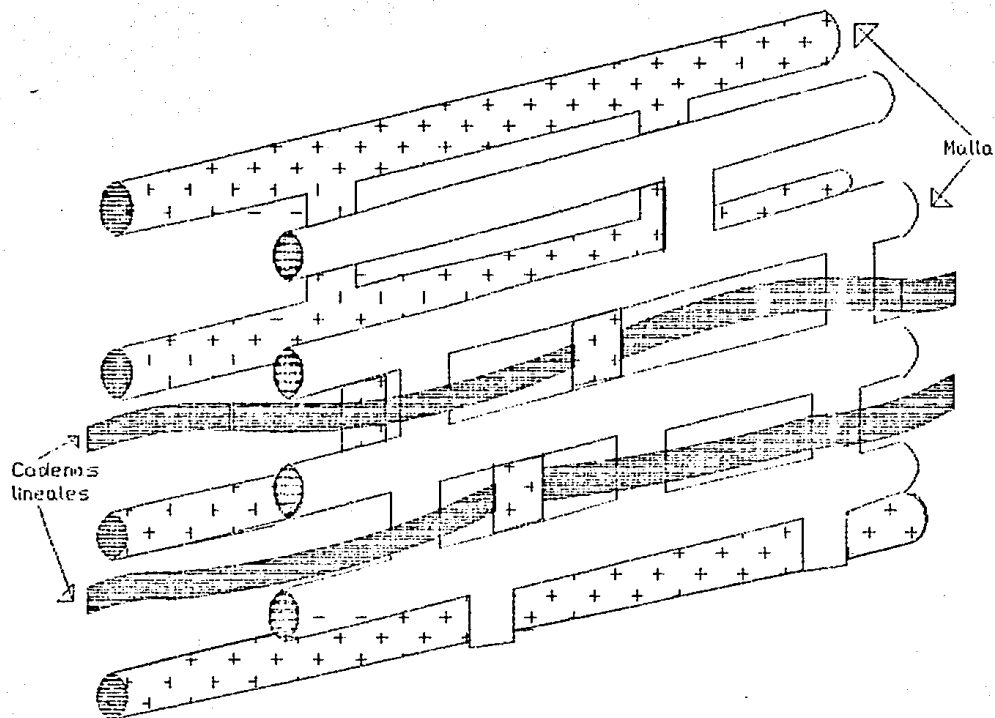


Fig. 5.1 Representación esquemática de una red interpenetrada.

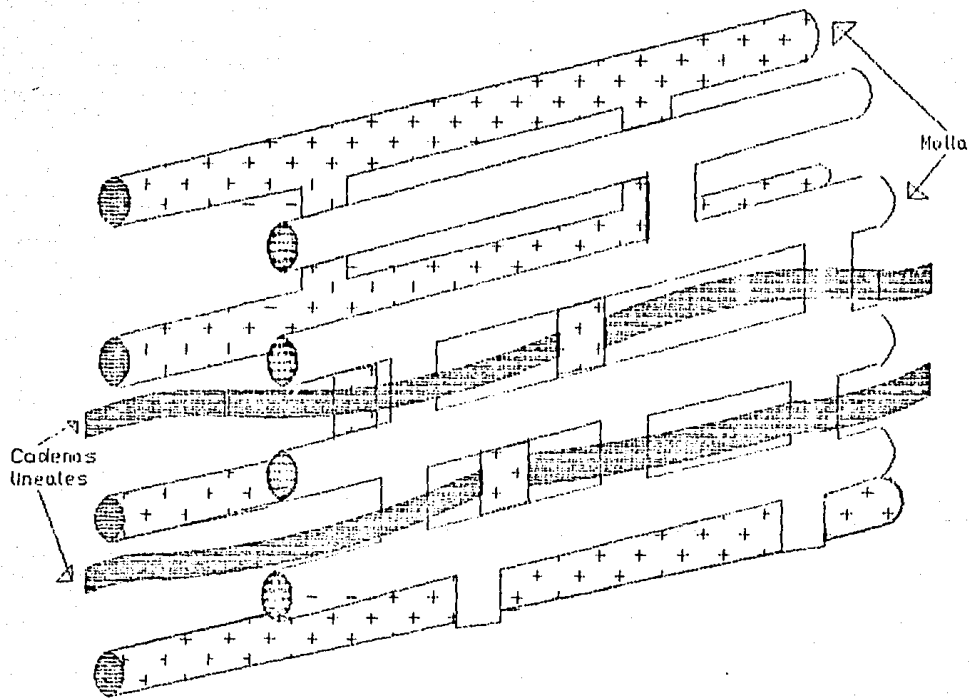


Fig. 5.1 Representación esquemática de una red interpenetrada.

SINTESIS DE LOS MATERIALES.

Como ya se había mencionado, para la obtención de nuestras redes interpenetradas, primeramente se realizó la síntesis de polímeros reticulados, los cuales fueron producto de la copolimerización de Estireno con Divinil benceno, estando este último a porcentajes de 0, 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso actuando como un agente de entrecruzamiento o reticulación para las cadenas de poliestireno.

La Formulación utilizada par obtener estos polímeros reticulados se encuentra en la tabla 5.1.

TABLA 5.1
FORMULACION PARA POLIMEROS RETICULADOS

PS-DVB	al 0 %	al 0.5 %	al 1.0 %	al 1.5 %
Monómero (Estireno)	100 g	100 g	100 g	100 g
Ag. de Ret. (DVB)	-----	0.5 g	1.0 g	1.5 g
Iniciador $K_2S_2O_8$	0.4 g	0.4 g	0.4 g	0.4 g
Emulsif. L. S. S.	2.5 g	2.5 g	2.5 g	2.5 g
Electrol. Na_2CO_3	2.0 g	2.0 g	2.0 g	2.0 g
Ag. de transf. (n-Dm)	0.5 g	0.5 g	0.5 g	0.5 g
Med. de disp. (AGUA)	600 g	600 g	600 g	600 g

Para la obtención de las redes interpenetradas, se tomaron como semilla a los látex de los polímeros reticulados a los cuales primeramente se les puso en contacto con el ABU y después se realizó la reacción de polimerización.

A una cantidad del látex semilla, se le adicionó agua y monómero según las cantidades requeridas y se sometió a agitación por cierto lapso para permitir primeramente, la penetración del ABu en la esfera de emulsificación y después iniciar el hinchamiento de la partícula de polímero con el monómero, siendo esta etapa la de mayor importancia ya que es necesaria una buena penetración de las moléculas de monómero en el interior del arreglo reticular del poliestireno-DVB, para que después, al hacer la reacción de polimerización del ABu, las cadenas crezcan insertándose en los espacios intersticiales de la red teniendo así el arreglo tridimensional que estamos buscando. Las formulaciones utilizadas para la obtención de las redes interpenetradas se encuentran en la tabla 5.2 .

La mezcla antes descrita de látex, monómero y agua. Se encuentra agitándose dentro de un reactor de polimerización. Al término de la operación de penetración del monómero, se agregó a esta mezcla el iniciador para dar inicio a la reacción de crecimiento de las macromoléculas.

Lo importante de esta síntesis es encontrar la cantidad de monómero a utilizar para que logre penetrar a las partículas una cantidad importante del mismo, sin que quede demasiado material disuelto en el medio y que de lugar a nuevas partículas

Otro parámetro a encontrar es el tiempo que se debe dejar en contacto el monómero con el polímero, para tener una buena penetración del monómero y así tener un buen hinchamiento, evitando que el monómero que logró entrar a las partículas quede solamente en la superficie de la misma, lo que provocaría al hacer la polimerización, el que obtuviéramos partículas estructuradas.

El camino químico que se siguió para obtener estas redes interpenetradas, se puede observar en la figura 5.2. Puede notarse en la tabla 5.2 que para la segunda reacción de polimerización, ya no se utilizó emulsificante, esto es para evitar la formación de nuevas micelas.

TABLA 5.2
FORMULACION UTILIZADA PARA EL POLIESTIRENO-DVB INTERPENETRADO
CON ACRILATO DE BUTILO.

	PS-DVB 0.5%	PS-DVB 1.0%	PS-DVB 1.5%
Polímero (Semilla)	400 g	400 g	400 g
ABu (Monómero)	38.33 g	31.3 g	38.76 g
$K_2S_2O_8$ (Iniciador)	0.4 g	0.4 g	0.4 g
AGUA	136.67 ml	70.0 ml	138.0 ml

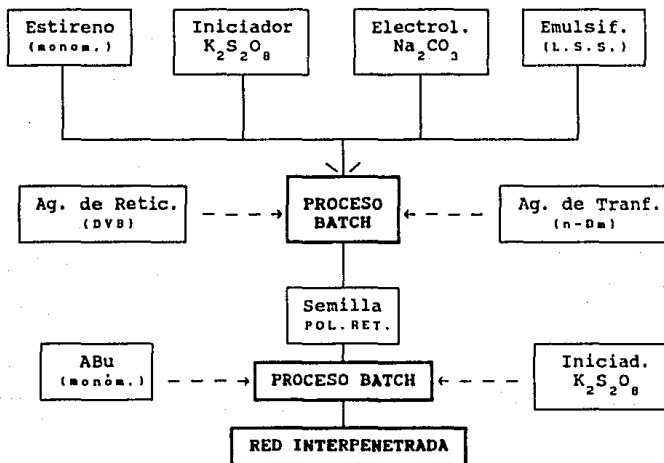


Figura 5.2 Diagrama para la obtención de una red interpenetrada.

ESTUDIO MORFOLOGICO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Lo más relevante a observar en los materiales reticulados es, primeramente, ver si efectivamente se logró la formación del polímero reticulado, para después tratar de determinar, si es que es posible, su grado de entrecruzamiento.

Se espera observar partículas de composición homogénea, resultado de la copolimerización de ambos monómeros. Si hubiesen fases de composición diferente, se pensaría que los monómeros están polimerizando formando sus respectivos homopolímeros y por lo tanto, no se está formando la red polimérica.

Para el caso de las redes interpenetradas, se observará si es que realmente las moléculas de monómero ABU penetraron en el interior de las partículas, llevándose a cabo el hinchamiento del material, produciéndose así, la formación del arreglo estructural deseado al realizarse la reacción de polimerización respectiva. Se espera que no exista una capa externa de PABu en las partículas de la semilla, ni tampoco que se hayan formado partículas nuevas.

Para poder estudiar los parámetros antes señalados para ambos sistemas, se realizaron principalmente, observaciones al microscopio utilizando altas ampliaciones, ya que estas son las más adecuadas para ello, ya que lo que se desea observar puede manifestarse en dimensiones muy pequeñas, siendo detalles finos de la estructura de los sistemas.

Cabe aclarar que no será posible observar directamente el arreglo reticular que tiene el material, primeramente porque la resolución de nuestro microscopio de trabajo no lo permite, después si quisieramos hacer la observación en un microscopio de alta resolución el material mismo no lo permitiría, ya que para ser observado en dicho microscopio la muestra debería tener un arreglo estructural periódico, el cual no existe en nuestros materiales, que son primordialmente amorfos.

El principal problema que presenta este sistema, es que tiene una cantidad muy baja de agente de reticulación, aún en el caso del PS-DVB al 1.5 %, lo que representa a nivel de estructura, la aparición de muy pocos sitios de reticulación y esto puede provocar que no haya una diferenciación notable entre los diferentes reticulados y el poliestireno normal, haciendo difícil la cuantificación del grado de entrecruzamiento que presenta cada caso.

Además de las observaciones a altas ampliaciones, también se realizaron otras a bajas ampliaciones para poder determinar el diámetro promedio de las partículas.

Con el fin de obtener en la imagen fotográfica, una evidencia clara de la reticulación de las cadenas poliméricas y además tratar de evaluar su grado de entrecruzamiento, se hizo la observación de las muestras, en un caso sin utilizar ningún artificio de contraste, ya que tenemos poliestireno que no requiere de ello y otro caso, fué utilizando PTA como agente de contraste.

Las fotografías obtenidas por ambos métodos, se compararon para ver alguna posible diferencia que nos hablase de sitios de unión reticular.

Para el caso de las redes interpenetradas, se hicieron observaciones a altas y medias ampliaciones para observar detalles de la microestructura y fotografías a baja ampliación, con las cuales se determinó el diámetro promedio de las partículas.

Se realizaron las observaciones utilizando primeramente PTA como agente de contraste y después el OsO_4 , ya que con este último se puede saber en donde y cómo está arreglado el poliacrilato de Butilo en las partículas del sistema.

PROCESAMIENTO A LAS IMAGENES OBTENIDAS.

Se puede observar en las fotografías obtenidas para el caso de los polímeros reticulados, que no se encontró la existencia de una capa externa similar a un Core-shell, ni tampoco hay evidencia de la existencia de partículas pequeñas. Lo anterior nos está indicando que muy probablemente se logró obtener el copolímero S-DVB con cierta homogeneidad, sin darse la formación de los homopolímeros en forma separada, formando diferentes fases.

Lo que no fué factible de determinar, es el grado de entrecruzamiento existente en los diferentes materiales. La evidencia que se tiene de la existencia de las cadenas reticuladas, no es lo suficientemente clara para poder determinar como esta el arreglo espacial de la estructura, es decir, no se logró saber por nuestros medios, la distribución de los sitios de entrecruzamiento ó reticulación dentro de las cadenas poliméricas.

Lo anterior podría poner en duda la existencia de una malla polimérica, pero los resultados de las pruebas mecánicas y otras técnicas de caracterización, apoyan a lo que se ha encontrado a través de la microscopía electrónica. Todos estos resultados unidos, nos hacen pensar más firmemente, en la existencia de la red polimérica.

Se hizo el procesamiento digital de imágenes a las fotografías obtenidas a alta amplificación, para ver si por este medio era posible obtener el grado de entrecruzamiento y tener además, una mayor evidencia de la existencia de las mallas y enriquecer los resultados que se tenían, pero no se logró obtener información adicional.

Se hizo una comparación entre las diferentes imágenes, tanto en la interpretación normal como en la que se utilizó el procesamiento de imágenes, se utilizó como referencia el poliestireno al 0 % de DVB.

Es muy probable que no se haya logrado determinar el grado de entrecruzamiento, a la vez que tampoco se pudo tener una mayor evidencia de la existencia de la red, debido a que es muy poca la cantidad de agente de reticulación, teniendose así, pocos sitios de entrecruzamiento, los cuales no son suficientes para poder de algún modo, manifestarse a través de su interacción con el haz electrónico y diferenciarse del resto del material en la partícula.

Para el caso de las redes interpenetradas. Cuando se utilizó PTA como medio de contraste, se logró observar una pequeña capa exterior de poliacrilato de butilo, pero no se pudieron encontrar regiones en el interior de la partícula, en las cuales se encontrase el homopolímero mencionado.

Se esperaba al principio, encontrar fases o regiones en el interior de las partículas, en las cuales creció el homopolímero, pero esto no fué así, lo cual nos está indicando que el monómero no está logrando penetrar en el interior de la red, quedando sólo en la parte externa de la partícula.

En contraste a lo esperado, se encontró para los casos de redes interpenetradas con 1 y 1.5 % de DVB, la existencia de partículas pequeñas, crecidas fuera de la semilla y que lo más probable es que se trate de poliacrilato de butilo que polimerizó fuera de la partícula semilla, ya que no logró penetrar al interior de ésta, tal vez debido a un corto tiempo de hinchamiento.

Para apoyar lo encontrado en las observaciones anteriores, se hicieron otras observaciones utilizando el OsO_4 como artificio de contraste. Se observó más claramente la existencia de una capa externa de poliacrilato de butilo, sin lograr encontrar cadenas de este polímero en el interior de las partículas. También se vieron con mayor claridad las partículas pequeñas.

Para este caso que se utilizó el OsO_4 , se vió que la capa externa

encontrada se difunde por la interacción con el haz electrónico. Se aprovecho este fenómeno para verificar si las partículas pequeñas eran realmente de poliacrilato de Butilo, dejando interactuar por un tiempo a estas partículas con el haz, observandose que ocurría el mismo fenómeno de difusión del material, lo que habla de que casi seguramente estas pequeñas partículas sean del supuesto polímero.

Esto es una gran información, ya que nos está indicando que el monómero no está penetrando en su totalidad en el interior de las micelas que contienen a la semilla, ya que tal vez no tienen el suficiente tiempo para ello y por otro lado, si el tiempo de hinchamiento es corto, tampoco será factible lograr que el monómero se introduzca hacia el interior del arreglo espacial de la malla, siendo esto cada vez más difícil al incrementarse el número de sitios de reticulación, o dicho de otra forma, al tener una malla cada vez más entrecruzada.

Por lo anterior se puede ver la necesidad de modificar el proceso de síntesis del material, más específicamente, en la etapa en la que se hace el hinchamiento de la semilla con el monómero.

Otro detalle importante que se debe tomar en cuenta, es que el poliacrilato de butilo presenta un carácter hidrófilo y esto puede tener influencia en el ordenamiento espacial de las fases de la partícula, dandose como resultado que las cadenas de PABu crezcan preferentemente en la superficie de la partícula, teniendo así, una mayor interacción con el agua, a diferencia de la que tendría si crecerá dentro del arreglo reticular.

Por otra parte, el copolímero S-DVB presenta un carácter hidrófobo, por el cual este material tenderá a mantenerse alejado del agua. Si viene un crecimiento posterior de cadenas de PABu en una semilla de PS-DVB, estas probablemente tenderán a colocarse en el exterior de la semilla con lo cual reducirían las interacciones agua/PS-DVB, siendo este ordenamiento estructural muy estable.

Los resultados obtenidos en el diámetro promedio de partícula, tanto para los polímeros reticulados como para las redes interpenetradas, se encuentran en el siguiente capítulo, al igual que las fotografías obtenidas para ambos sistemas. No se incluyen imágenes resultado del procesamiento digital, ya que debido a que no aportaron una información adicional, no son de gran relevancia.

También se encuentran en el siguiente capítulo, los resultados obtenidos en la caracterización de las propiedades mecánicas de los polímeros reticulados, los cuales nos dan prueba de la existencia de la red.

Se espera que posteriormente con los avances que se están logrando dentro de la microscopía y con la ayuda de las técnicas derivadas de ella y que fueron ya mencionadas en los anteriores capítulos, se logre comprobar y cuantificar el entrecruzamiento existente en polímeros reticulados como los aquí estudiados.

CAPITULO VI

RESULTADOS, OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES.

En esta última sección, se exponen los resultados obtenidos de la caracterización de los látices de emulsiones poliméricas, sintetizadas por el proceso de emulsión, utilizando el microscopio electrónico de transmisión convencional.

Se analizarán los resultados de los diferentes sistemas por separado, haciendo observaciones de los datos obtenidos y a su vez, relacionandolos con los resultados que se tienen de otros métodos de caracterización. Primeramente se exponen los resultados obtenidos de la determinación del diámetro promedio de partícula.

Se tienen valores, producto de la determinación de este importante parámetro, a través de dos métodos los cuales son : La microscopía electrónica y la dispersión de luz.

Así, por una parte, podemos hacer una comparación de ambos métodos y ver las ventajas, limitaciones y deficiencias que cada uno de ellos tienen; por otra parte, podemos hacer una comparación de los resultados que nos lleve a una mejor aproximación con el valor real del parámetro en cuestión.

Después de los resultados de los diámetros promedio de partícula, se exponen las fotografías obtenidas en el estudio morfológico realizado por medio del microscopio electrónico de transmisión.

Estos resultados, en algunos casos, se dan a conocer por medio de diagramas, los cuales nos permiten ver con mayor facilidad la evolución de las reacciones de polimerización y el seguimiento de ellas, hecho a través del M.E.T.

El orden de aparición de los resultados es : Primeramente los sistemas estructurados. Iniciándose con los sistemas homopoliméricos que se utilizaron como semilla, después los

sistemas estructurados "Core-shell" y por último, los sistemas derivados de ellos estructuras tricapas ó copolímeros homogéneos, según el caso.

Después, seguirán los resultados de los sistemas terpoliméricos, iniciándose con los sintetizados en proceso Batch y por último los obtenidos por proceso en semicontinuo.

Para finalizar, se presentarán los resultados de los polímeros reticulados y las redes interpenetradas.

Para la determinación del diámetro promedio de partícula por medio de microscopía electrónica, se tomó para cada caso, un número de 700 partículas; con los valores obtenidos de sus diámetros, se realizó todo el procesamiento estadístico necesario para la obtención de dicho valor del diámetro promedio (D_p), así como las gráficas de distribución de tamaños.

En los casos en los que se encontró una distribución bimodal en el D_p , se realizó una determinación por separado para cada distribución, dando una gráfica de distribución para cada valor promedio de diámetro encontrado.

Los resultados que se exponen del D_p por dispersión de luz, tanto para los casos en los que se encontró distribución bimodal, como para el resto de los casos, es global y no se separan las distribuciones bimodales, cuando estas aparecen, ya que el método no lo permite en este caso.

Por medio de técnicas de procesamiento digital de imágenes, se estudió a los sistemas obtenidos a través de procesos en semicontinuo. Con ello se logró tener una mejor visión de la distribución de las diferentes fases dentro de las partículas y así tener una mayor información de la homogeneidad del material, apoyando con esto a los resultados que se obtuvieron por el método de análisis térmico diferencial para estos mismos sistemas.

COPOLIMEROS CORE-SHELL S/S-ABU.

Para iniciar el análisis de nuestros sistemas, comenzaremos con los sistemas core-shell S/S-ABU. En este sistema tenemos primeramente, el estudio realizado durante el seguimiento del proceso de síntesis de la semilla de PS, para después dar paso a los copolímeros core-shell S/S-ABU y por último, se exponen los resultados de los sistemas tricapas S/S-ABU/ABU.

Para las gráficas de distribución de tamaños, en el caso de las diferentes reacciones de síntesis del PS, se usaron los mismos valores de intervalos de tamaño para casi todo los casos, con excepción del PS # 1, el cual por ser demasiado grande con respecto a los demás, se realizó una gráfica de distribución con valores de intervalos diferentes.

Para el caso del PS # 1 los valores de los intervalos y todos los datos estadísticos de esta corrida, son los siguientes :

Intervalo 1)	0 - 70	nm
Intervalo 2)	70 - 140	nm
Intervalo 3)	140 - 210	nm
Intervalo 4)	210 - 280	nm
Intervalo 5)	280 - ∞	

DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 279.03 \text{ nm}$ $\sigma = 10.5 \text{ nm}$

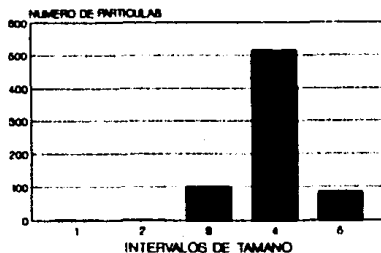
$M_x = 300.75 \text{ nm}$ $M_n = 205.67 \text{ nm}$

$E = 2.97 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 236 \text{ nm}$ $N_p/\text{cm}^3 = 0.25 \times 10^{13}$

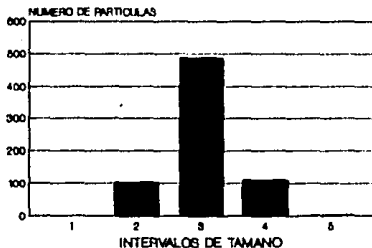
POLESTIRENO # 1



Para los PS's del # 2 al # 7, los valores de los intervalos de tamaño utilizados en las gráficas son los siguientes :

Intervalo 1)	0 - 34	nm
Intervalo 2)	34 - 68	nm
Intervalo 3)	68 - 102	nm
Intervalo 4)	102 - 136	nm
Intervalo 5)	136 - ∞	

POLIESTIRENO # 2



DATOS ESTADISTICOS

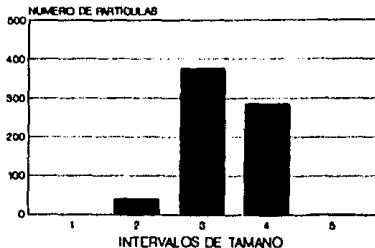
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 89.98 nm $\sigma = 10.7$
Mx = 118.4 nm Mn = 65.18 nm
E = 0.010

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3.92×10^{-3} nm
Np/cm³ = 6.5×10^{13}

POLIESTIRENO # 3



DATOS ESTADISTICOS

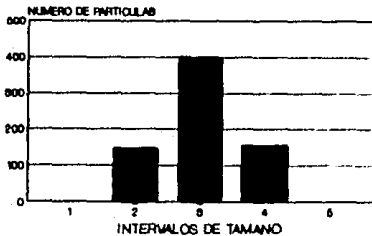
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 78.0 nm $\sigma = 42.7$
Mx = 152.3 nm Mn = 44.46 nm
E = 9.62×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3.90×10^{-3} nm
Np/cm³ = 4.8×10^{13}

POLIESTIRENO # 4



DATOS ESTADISTICOS

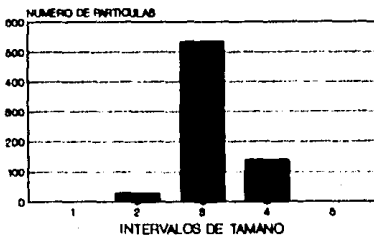
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 74.5 nm $\sigma = 27.63$
Mx = 102.3 nm Mn = 44.59 nm
E = 5.4×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3.72×10^{-3} nm
Np/cm³ = 4.8×10^{13}

POLIESTIRENO # 5



DATOS ESTADISTICOS

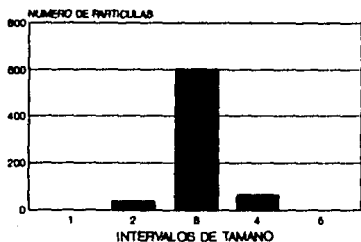
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 93.74 nm $\sigma = 47.47$
Mx = 188.3 nm Mn = 66.43 nm
E = 3.69×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3.109×10^{-3} nm
Np/cm³ = 1.9×10^{13}

POLIESTIRENO # 6



DATOS ESTADISTICOS

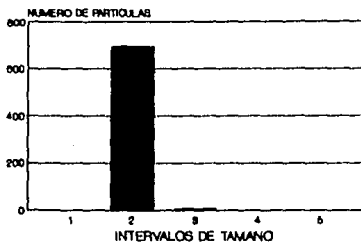
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 63.85 nm σ = 47.67
Mx = 101 nm Mn = 43.54 nm
E = 0.016

DISPERSION DE LUZ

Dp = 88 nm
Np/cm³ = 3.6 x 10¹³

POLIESTIRENO # 7



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 65.59 nm σ = 23.6
Mx = 86.23 nm Mn = 43.56 nm
E = 4.17 x 10⁻³

DISPERSION DE LUZ

Dp = 62 nm
Np/cm³ = 10.7 x 10¹³

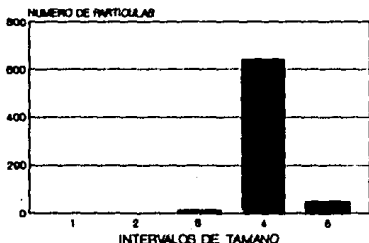
Para los core-shell y sistemas tricapas los intervalos de tamaño utilizados en las gráficas son los siguientes :

- Intervalo 1) 0 - 44 nm
- Intervalo 2) 44 - 88 nm
- Intervalo 3) 88 - 132 nm
- Intervalo 4) 132 - 176 nm
- Intervalo 5) 176 - ∞ nm

En los casos en los que hay una distribución bimodal de tamaño de partícula, las gráficas correspondientes a las partículas pequeñas tienen los siguientes valores de tamaño de intervalo :

- Intervalo 1) 0 - 16 nm
- Intervalo 2) 16 - 32 nm
- Intervalo 3) 32 - 48 nm
- Intervalo 4) 48 - 64 nm
- Intervalo 5) 64 - ∞ nm

SABu 66



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 155 nm σ = 12.37 nm

Mx = 188.39 nm Mn = 126.9 nm

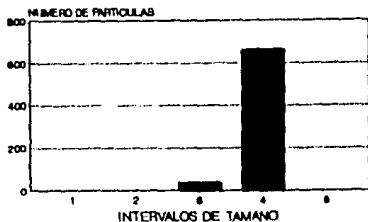
E = 3.38×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 160 nm

Np/cm³ = 1.02×10^{14}

SABu 66 10% PS PART.GRANDES



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 147.10 nm σ = 9.0

Mx = 170.69 nm Mn = 102.57 nm

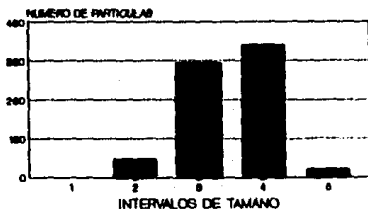
E = 1.85×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 99 nm

Np/cm³ = 4.45×10^{14}

SABu 66 10% PS PART.CHICAS



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 36 nm σ = 6.36

Mx = 68.12 nm Mn = 28.09 nm

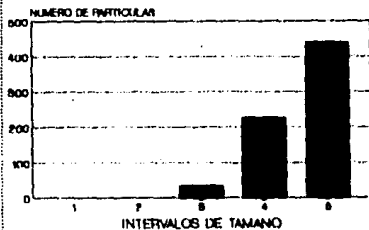
E = 0.0021

DISPERSION DE LUZ

Dp = 99 nm

Np/cm³ = 4.45×10^{14}

SABu 67



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 179.65 nm σ = 25.4

Mx = 248.37 nm Mn = 107.68 nm

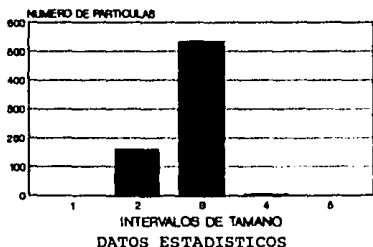
E = 1.56×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 150 nm

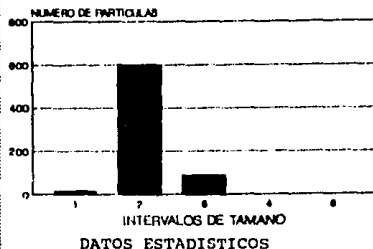
Np/cm³ = 1.24×10^{14}

**SABu 67 10% PS
PART. GRANDES**



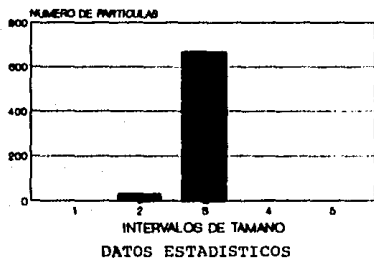
MICROSCOPIA ELECTRONICA
 $D_p = 123.7 \text{ nm}$ $\sigma = 11.7$
 $M_x = 151.2 \text{ nm}$ $M_n = 78.33 \text{ nm}$
 $E = 3.04 \times 10^{-3}$
 DISPERSION DE LUZ
 $D_p = 98 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 4.82 \times 10^{14}$

**SABu 67 10% PS
PART. CHICAS**



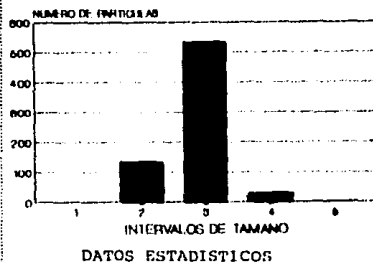
MICROSCOPIA ELECTRONICA
 $D_p = 16.95 \text{ nm}$ $\sigma = 12.4$
 $M_x = 38.43 \text{ nm}$ $M_n = 12.6 \text{ nm}$
 $E = 2.95 \times 10^{-3}$
 DISPERSION DE LUZ
 $D_p = 98 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 4.82 \times 10^{14}$

SABu 68



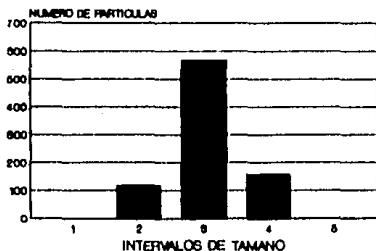
MICROSCOPIA ELECTRONICA
 $D_p = 109 \text{ nm}$ $\sigma = 10.4$
 $M_x = 158.86 \text{ nm}$ $M_n = 74.88 \text{ nm}$
 $E = 3.45 \times 10^{-3}$
 DISPERSION DE LUZ
 $D_p = 120 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 2.42 \times 10^{14}$

SABu 68 10% PS



MICROSCOPIA ELECTRONICA
 $D_p = 103.01 \text{ nm}$ $\sigma = 17.4$
 $M_x = 250.59 \text{ nm}$ $M_n = 61.81 \text{ nm}$
 $E = 1.55 \times 10^{-3}$
 DISPERSION DE LUZ
 $D_p = 110 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 1.11 \times 10^{14}$

SABu 66 PABu



DATOS ESTADISTICOS

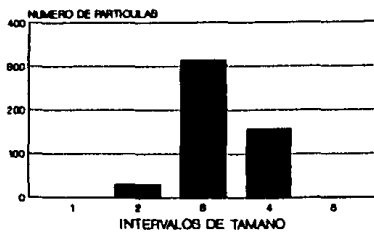
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 100.4 nm σ = 11.64
Mx = 145.5 nm Mn = 59.17 nm
E = 1.56×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3^{104} nm
Np/cm³ = 3.56×10^{14}

SABu 67 PABu PART. GRANDES



DATOS ESTADISTICOS

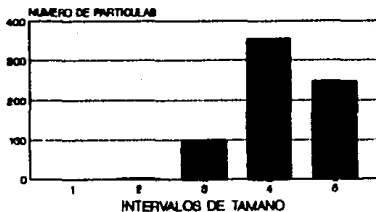
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 120 nm σ = 18.4
Mx = 275.53 nm Mn = 71.19 nm
E = 2.23×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3^{110} nm
Np/cm³ = 2.99×10^{14}

SABu 67 PABu PART. CHICAS



DATOS ESTADISTICOS

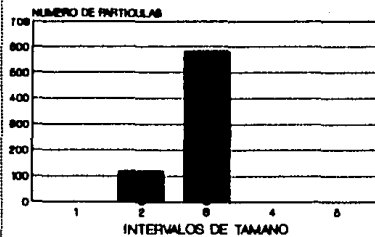
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 62.85 nm σ = 12.3
Mx = 122.19 nm Mn = 31.64 nm
E = 1.52×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3^{110} nm
Np/cm³ = 2.99×10^{14}

SABu 68 PABu



DATOS ESTADISTICOS

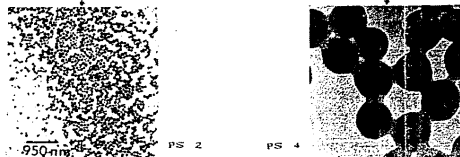
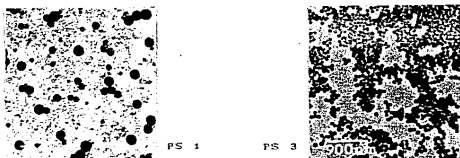
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 92.15 nm σ = 37.1
Mx = 126.05 nm Mn = 70.98 nm
E = 0.023

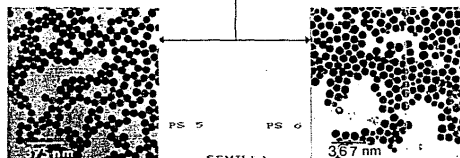
DISPERSION DE LUZ

Dp = 3^{117} nm
Np/cm³ = 2.47×10^{14}

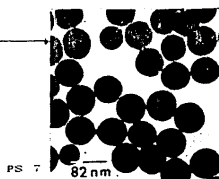
SEMILLA POLIESTIRENO
 EMULSIFICANTE AEROSOL MABO EMULSIFICANTE AEROSOL ZZ



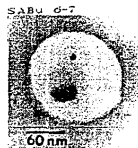
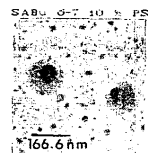
CON AMBOS EMULSIFICANTES



SEMILLA



CORE-SHELLS Y TRICAPAS



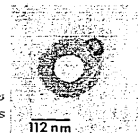
SABu 0-0 PABu



SABu 0-0 PABu



SABu 0-0
10 % PS



SABu 0-0
10 % PS

SABu 0-0



SABu 0-0

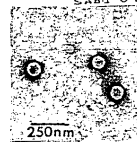


DIAGRAMA I. SEGUIMIENTO A TRAVES DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION PARA LA OBTENCION DE LOS CORE-SHELL SABu, DESDE LA SEMILLA HASTA LAS PARTICULAS TRICAPAS.

Se puede apreciar, tanto en las gráficas de distribución de tamaños de partícula, como en las fotografías de microscopía que se encuentran en el diagrama I (A), los avances que se lograron en la síntesis de la semilla de PS con las diferentes reacciones de polimerización realizadas.

Se observa al principio, cuando se utilizó únicamente el emulsificante "MA80" en la formulación y se sintetizaron los PS's # 1 y # 2, se obtuvieron látex con partículas de diámetros grandes, pero no muy dispersos. Después, al utilizar sólo el emulsificante "22N" en la formulación y se obtuvieron los PS # 3 y PS # 4, se vió que las partículas tienen un diámetro mucho menor a los anteriores, pero su distribución de tamaños es más disperso y hay una mayor tendencia de las partículas a agruparse, provocando que el látex se precipite.

Al utilizar en la formulación la mezcla de ambos emulsificantes, se lograron mejores resultados. Al principio, en la primera reacción realizada con dicha mezcla, se obtuvo un látex con partículas de tamaño de diámetro intermedio, cuyo tamaño es casi tan grande como el que se tiene en los casos en los que se utilizó el MA80 solo, pero se tiene una notable mejoría en la distribución de tamaños, ya que el látex es más monodisperso que aquellos en los que se usó únicamente el 22N. Esto puede ser resultado de que en la mezcla de emulsificantes, para esta corrida, se utilizó una mayor proporción de MA80.

En la corrida # 6, se usó una mayor proporción de 22N en la mezcla de emulsificantes, lo cual tuvo como resultado, un diámetro mucho menor, un látex más monodisperso y los fenómenos de agrupamiento disminuyeron.

Para la síntesis del PS # 7, se puso en la formulación una mayor cantidad de ambos emulsificantes, aunque la proporción de 22N frente al MA80 disminuyó. El resultado fué un látex muy monodisperso, de diámetro pequeño y muy apropiado para nuestros

fines y los fenómenos de agrupamiento entre partículas se eliminarón. Se obtuvo un buen látex para ser usado como semilla.

De los sistemas Core-shell se tienen los siguientes resultados : Se observó una inestabilidad de la estructura Core-shell dependiente del tiempo para casi todos los casos.

Al realizar una primera observación al M.E.T. de todos los sistemas, se encontró la existencia de la estructura core-shell, tal como se puede apreciar en el diagrama I (8).

Al realizar una segunda observación tiempo después, se vió que las partículas seguían siendo estructuradas, pero el núcleo presentó un notable aumento , como si éste hubiese crecido, ocupando en muchos de los casos, casi todo el volumen de la partícula.

Se realizó una tercera observación y se encontró que todas las partículas estaban ya sin estructura, resultado de la mezcla total de ambas fases. Esta combinación del núcleo con la capa externa, se puede deber a que la semilla es de PS y tiene mucha afinidad con la coraza, que está formada del copolímero S-ABu.

Sólo los sistemas SABu 66 10 % PS y SABu 68 presentaron estabilidad en su estructura, pero no hay parámetros que permitan relacionarlos con el fin de explicar el por qué de su estabilidad.

Para apoyar los resultados de microscopía a este respecto, se realizaron estudios con análisis térmico diferencial. Ya se tenían resultados de las temperaturas de transición vítrea de estos sistemas, los cuales se obtuvieron recién sintetizados los materiales. Al observarse la inestabilidad de la estructura, se volvieron a obtener las temperaturas de transición vítrea, después de que se observó la mezcla total de ambas fases. Los resultados son los siguientes :

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA °C

	INICIAL		
	T _{g1}	T _{g2}	T _{g3}
	PABu	SABu	PS
SABu 66		-18.0	103.2
SABu 67		7.3	103.2
SABu 68		44.6	103.3
SABu 66 10 % PS		-30.5	106.2
SABu 67 10 % PS		3.3	106.3
SABu 68 10 % PS		44.6	106.3
SABu 66 PABu	-54.88	-30.0	103.2
SABu 67 PABu	-56.90	3.3	103.3
SABu 68 PABu	-53.90	53.2	103.3
PS			101.8
PABu	-54.2		

DESPUES DE TERMINADA LA MEZCLA DE LAS FASES

	T _{g1}	T _{g2}	T _{g3}
SABu 66		-15.21	
SABu 67		3.85	
SABu 68		9.39	35.43
SABu 66 10 % PS		-16.37	39.35
SABu 67 10 % PS		3.0	
SABu 68 10 % PS		26.07	
SABu 66 PABu	-32.84	14.87	
SABu 67 PABu	-0.93	55.84	
SABu 68 PABu	-5.06	54.29	
PS			103.44

Los resultados del análisis térmico corroboran la desaparición de la estructura Core-shell y al parecer, también se está mezclando la capa externa de los sistemas tricapas, pero esto no se pudo observar por medio de la microscopia.

Con lo que respecta a la distribución de tamaños para estos sistemas, se encontró que hubo una distribución bimodal del diámetro promedio de partícula, para los sistemas SABu 66 10 % PS, SABu 67 10 % PS y para el SABu 67 PABu.

Probablemente, las partículas pequeñas que se encontraron son tanto partículas nuevas que crecieron fuera de la semilla, como partículas semillas en las cuales no hubo crecimiento durante la segunda reacción de polimerización.

En general se obtuvieron diámetros monodispersos, con tamaños promedio muy cercanos entre los diferentes sistemas. Cabe mencionar, que la determinación del diámetro promedio, se hizo con las fotografías de la primera observación realizada.

Las fotografías del diagrama I, resultado de la primera observación, muestran la presencia de diferentes fases para el caso de las partículas core-shell, pero no se logró la diferenciación de tres capas en los sistemas S/S-ABU/ABU.

En las fotografías de los core-shell, se puede ver únicamente una sola partícula de cada sistema, esto puede hacer suponer que se trata de un caso aislado y que no es representativo del sistema, pero no es así.

Se tiene únicamente una partícula en la foto debido a que para estudiar a fondo la estructura que se tiene en las partículas, es necesario utilizar grandes amplificaciones en el M.E.T. y esto ocasiona que sólo se pueda incluir en el espacio disponible en una fotografía una sola partícula, dado el tamaño que estas tienen. Si se utiliza una amplificación tal, que se logre incluir varias partículas en la fotografía, se pierden muchos de los detalles finos de la estructura.

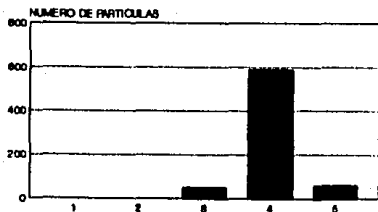
COPOLIMEROS ESTRUCTURADOS AEH/ACV

Los resultados obtenidos para este sistema se dan a continuación, iniciándose con los que se tienen para la semilla de PAEH, en sus dos tipos, seguidos de los sistemas Core-shell y finalizando con los sistemas sintetizados en proceso en semicontinuo.

VALORES UTILIZADOS PARA LAS GRAFICAS DE LA SEMILLA DE PAEH

Intervalo 1)	0	-	26	nm
Intervalo 2)	26	-	52	nm
Intervalo 3)	52	-	78	nm
Intervalo 4)	78	-	104	nm
Intervalo 5)	104	-	∞	

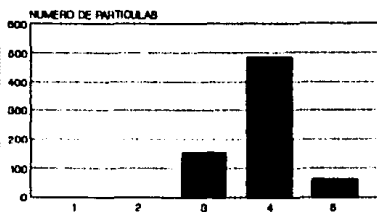
PAEH TIPO I



INTERVALOS DE TAMANO
DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA
 $Dp = 101.35 \text{ nm}$ $\sigma = 13.15$
 $Mx = 106.2 \text{ nm}$ $Mn = 74.77 \text{ nm}$
 $E = 1.23 \times 10^{-3}$
 DISPERSION DE LUZ
 $Dp = 103 \text{ nm}$
 $Np/cm^3 = 5.16 \times 10^{14}$

PAEH TIPO II



INTERVALOS DE TAMANO
DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA
 $Dp = 103.1 \text{ nm}$ $\sigma = 12.7$
 $Mx = 104.4 \text{ nm}$ $Mn = 76.34$
 $E = 2.23 \times 10^{-3}$
 DISPERSION DE LUZ
 $Dp = 106 \text{ nm}$
 $Np/cm^3 = 5.77 \times 10^{14}$

Para las gráficas de los sistemas estructurados del tipo Core-shell, se tienen los siguientes valores de los intervalos :

PARA LAS PARTICULAS GRANDES

Intervalo 1) 0 - 76 nm
 Intervalo 2) 76 - 152 nm
 Intervalo 3) 152 - 228 nm
 Intervalo 4) 228 - 304 nm
 Intervalo 5) 304 - ∞

PARA LAS PARTICULAS CHICAS

Intervalo 1) 0 - 14 nm
 Intervalo 2) 14 - 28 nm
 Intervalo 3) 28 - 42 nm
 Intervalo 4) 42 - 56 nm
 Intervalo 5) 56 - ∞

CORE-SHELL # 1



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 144.5 nm σ = 64.4

Mx = 159.17 nm Mn = 75.6

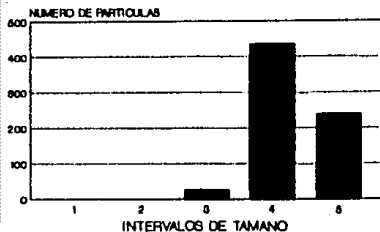
E = 0.0053

DISPERSION DE LUZ

Dp = 147 nm

Np/cm³ = 1.56 x 10¹⁴

CORE-SHELL # 2 PART.GRADES



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 261.3 nm σ = 81.1

Mx = 345.86 nm Mn = 210.44 nm

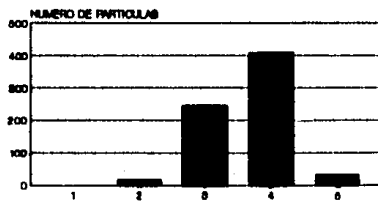
E = 0.0022

DISPERSION DE LUZ

Dp = 245 nm

Np/cm³ = 3.3 x 10¹³

CORE-SHELL # 2 PART.CHICAS



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 44.2 nm σ = 7.8

Mx = 73.18 nm Mn = 23.38 nm

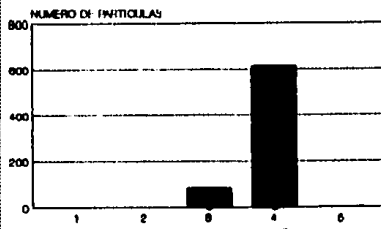
E =

DISPERSION DE LUZ

Dp = 245 nm

Np/cm³ = 3.3 x 10¹³

CORE-SHELL # 3



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 257.9 nm σ = 22.1

Mx = 309.5 nm Mn = 177.06 nm

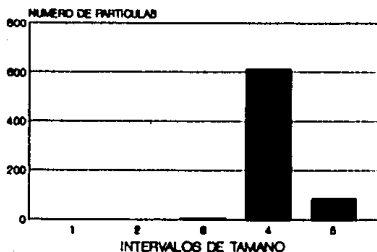
E = 3.26 x 10⁻³

DISPERSION DE LUZ

Dp = 255 nm

Np/cm³ = 3.1 x 10¹³

CORE-SHELL # 4



DATOS ESTADISTICOS

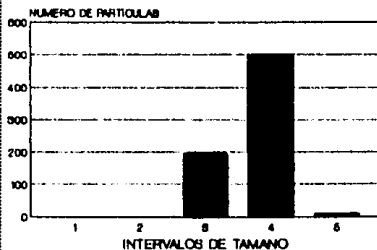
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 243.15 nm σ = 53.2
Mx = 305.1 nm Mn = 165.7 nm
E = 1.16×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 255 nm
Np/cm³ = 2.8×10^{13}

CORE-SHELL # 5



DATOS ESTADISTICOS

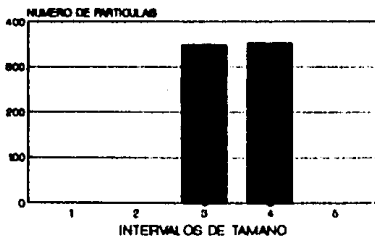
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 256.77 nm σ = 53.4
Mx = 308.99 nm Mn = 200.31 nm
E = 0.002

DISPERSION DE LUZ

Dp = 257 nm
Np/cm³ = 2.4×10^{13}

CORE-SHELL # 6



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 204.68 nm σ = 73.1
Mx = 307.9 nm Mn = 153.4 nm
E = 0.0022

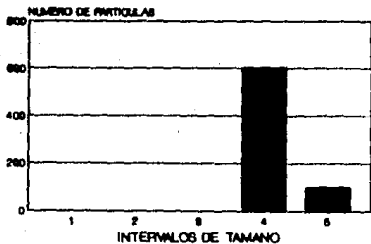
DISPERSION DE LUZ

Dp = 220 nm
Np/cm³ = 6.6×10^{13}

Para los copolímeros homogéneos sintetizados por proceso en semicontinuo, los valores de los intervalos de tamaño de partícula utilizados en las gráficas de distribución son los siguientes :

- Intervalo 1) 0 - 24 nm
- Intervalo 2) 24 - 48 nm
- Intervalo 3) 48 - 72 nm
- Intervalo 4) 72 - 96 nm
- Intervalo 5) 96 - ∞

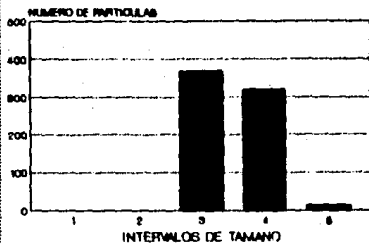
SEMICONTINUO # 1



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA
 $D_p = 95.32 \text{ nm}$ $\sigma = 7.5$
 $M_x = 193.64 \text{ nm}$ $M_n = 69.56$
 $E = 0.0014$
 DISPERSION DE LUZ
 $D_p = 115 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 3.37 \times 10^{14}$

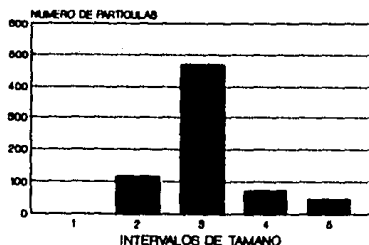
SEMICONTINUO # 2



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA
 $D_p = 66.2 \text{ nm}$ $\sigma = 9.4$
 $M_x = 105.7 \text{ nm}$ $M_n = 48.32 \text{ nm}$
 $E = 2.44 \times 10^{-3}$
 DISPERSION DE LUZ
 $D_p = 71 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 11.5 \times 10^{14}$

SEMICONTINUO # 3



DATOS ESTADISTICOS

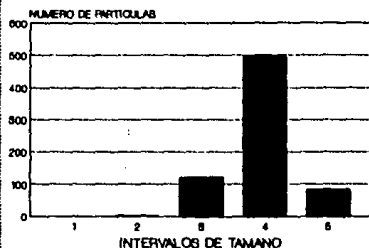
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 61.52 nm σ = 11.3
 MX = 96.69 nm M_j = 38.35 nm
 E = 6.94×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 60 nm
 Np/cm³ = 17.2×10^{14}

SEMICONTINUO # 4



DATOS ESTADISTICOS

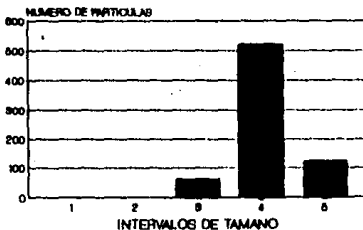
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 83.04 nm σ = 12.4
 MX = 111.99 nm M_j = 47.61 nm
 E = 6.27×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 82 nm
 Np/cm³ = 9.27×10^{14}

SEMICONTINUO # 5



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 88.9 nm σ = 8.6
 MX = 95.3 nm M_j = 71.8 nm
 E = 2.35×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 90 nm
 Np/cm³ = 7.2×10^{14}

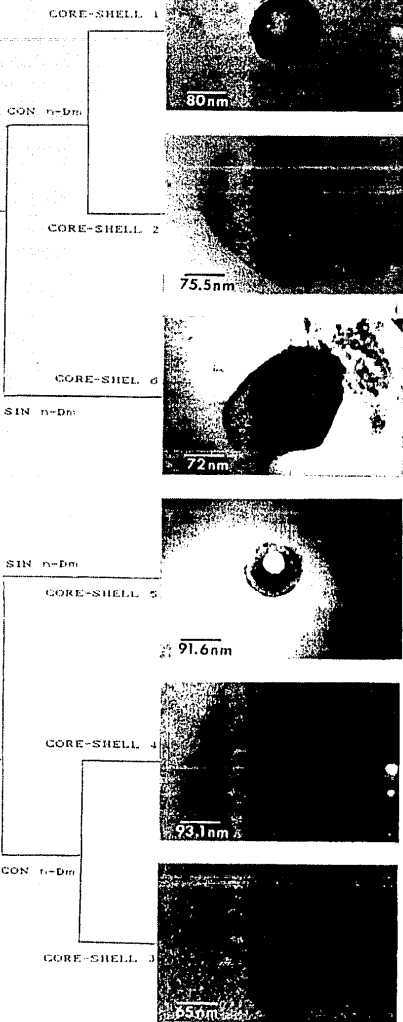
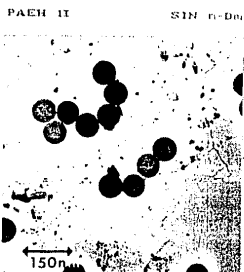
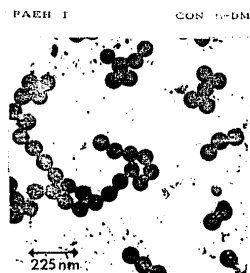


DIAGRAMA II. SEGUIMIENTO A TRAVES DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION PARA LA OBTENCION DE LOS CORE-SHELL AEH-AV.

Cuando se observaron los Core-shell AEH/AcV al M.E.T., se encontró la existencia de dicha estructura, tal y como se puede apreciar en las fotos del diagrama II. Para ver si tal estructura era estable y no se modificaba con el tiempo, se realizaron observaciones posteriores con resultados interesantes.

Se encontró, que existe para algunos sistemas, una tendencia a la expulsión del núcleo de las partículas, en otros el núcleo tiende a segmentarse sin ser expulsado y para el resto de los sistemas se encontró que la estructura es estable.

En los Core-shell # 3 y # 4, se tienen núcleos de alta masa molecular, con una capa externa de baja masa molecular y en ambos se presentó la tendencia a segmentarse el núcleo.

El Core-shell # 6 tiene núcleo de baja masa molecular y coraza de alta masa molecular y en él, se dió la expulsión total del núcleo.

Los Core-shell # 1 y # 2, con bajas masas moleculares, tanto en el núcleo como en la capa externa, presentaron estabilidad en la estructura.

Un caso un poco extraño es el del Core-shell # 5, el cual tiene una masa molecular alta, tanto en el núcleo como en la capa externa. Se podría pensar que este sistema es estable por tener las masas altas en ambas fases, pero se observó que las partículas de este sistema, también tienden a expulsar el núcleo.

Por lo anterior, se puede decir que cuando se tienen masas moleculares altas es cuando se presentan los cambios en la estructura. Si se tiene una capa externa de alta masa, ésta tiende a expulsar al núcleo sin importar la masa que él tenga.

Cuando la alta masa molecular se haya en el núcleo, éste puede comportarse de dos maneras dependiendo de la capa externa que lo rodea. Si el núcleo está envuelto por una capa externa de alta

masa, se favorecerá su salida al exterior. A su vez, cuando el núcleo se ve rodeado de una capa externa de baja masa molecular, ésta lo retiene provocando que el núcleo se fragmente.

Cuando se tienen bajas masas moleculares en la capa externa, el núcleo se conserva en el interior de la estructura. Se puede decir que una capa externa de esta clase favorece a la conservación de la estructura.

Si se tiene un núcleo de baja masa molecular, no se presentarán modificaciones en él y la estructura será estable, siempre y cuando la capa externa lo permita.

Haciendo un resumen de todo lo anterior se puede decir que :
Las altas masas moleculares en la capa externa provocan la expulsión del núcleo. Un núcleo de alta masa molecular es inestable. Si se tiene en ambas fases una alta masa molecular, la expulsión del núcleo se verá más favorecida. Una capa externa de baja masa permite la estabilidad de la estructura. Un núcleo de masa molecular baja es estable. Una estructura estable para este tipo de Core-shell AEH/AcV, se obtiene al tener en ambas fases una baja masa molecular.

Con lo que respecta a lo sistemas sintetizados en proceso semicontinuo, se encontró que no fué posible llegar a la obtención de un material completamente homogéneo, ya que al utilizar el procesamiento digital de imágenes, se vió la existencia de fases dentro de la partícula.

Se puede ver que la homogeneidad del material mejora con cada reacción de polimerización, teniéndose el material más heterogéneo en el semicontinuo # 1 y el más homogéneo en el semicontinuo # 5.

También hay una mejoría, aunque no muy notoria, en la dispersión del diámetro promedio, teniéndose cada vez látex más monodispersos, pero también con partículas cada vez más grandes.

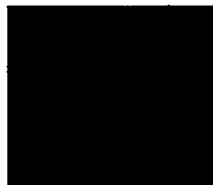
COPOLIMEROS HOMOGENEOS AEH/AcV POR PROCESO SEMICONTINUO

FOTOGRAFIA

IMAGEN PROCESADA



SC-1



SC-2



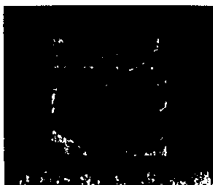
SC-3



SC-4



SC-5



Se puede ver en las imágenes procesadas de estos semicontinuos, sobre todo en aquellas correspondientes a las últimas dos reacciones de polimerización, que existen fases en las partículas que tienen un arreglo en forma de capas concéntricas. Esto bien puede deberse a que al principio de la reacción de síntesis, se está obteniendo un material con una gran cantidad del monómero más reactivo, después comienza a aumentar gradualmente la concentración del monómero menos reactivo en la composición de la cadena; como el proceso es en semicontinuo, con la adición de más mezcla de monómeros al reactor, se vuelve a repetir lo antes descrito. Para el final de la reacción hay un acumulamiento del monómero menos reactivo, el cual reaccionará al último provocando que se tenga una composición diferente al final de la cadena.

A todo lo anterior, se le puede unir la posibilidad de un reacomodo de fases dentro de la partícula, que den como resultado diferentes capas en el material.

Una posibilidad que no se debe descartar, es la de la afinidad que tienen estos materiales entre sí y que pudo ocasionar que no se logre la obtención de los copolímeros homogéneos.

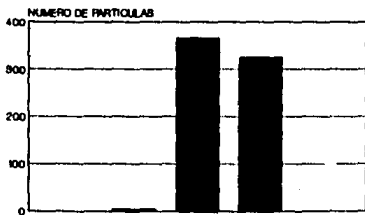
TERPOLÍMEROS S-MMA ABU.

Para este sistema, primeramente se dan los resultados obtenidos para los látex sintetizados en proceso Batch, seguidos de los resultados para los materiales obtenidos en polimerizaciones con proceso de adición programada de monómeros.

Los intervalos de tamaño de partícula utilizados en las gráficas de distribución, para los sistemas en Batch son los siguientes :

Intervalo 1)	0	-	36	nm
Intervalo 2)	36	-	72	nm
Intervalo 3)	72	-	108	nm
Intervalo 4)	108	-	144	nm
Intervalo 5)	144	-	∞	

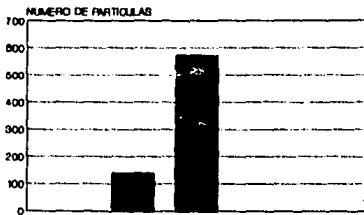
BATCH # 1



INTERVALOS DE TAMAÑO
DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA
Dp = 73.17 nm $\sigma = 12.2$
Mx = 115.31 nm Mn = 47.80 nm
E = 0.001
DISPERSION DE LUZ
Dp = 76 nm
Np/cm³ = 4.2 x 10¹⁷

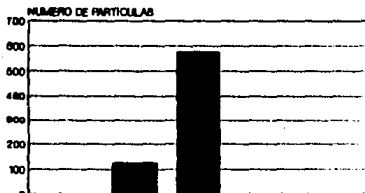
BATCH # 2



INTERVALOS DE TAMAÑO
DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA
Dp = 79.24 nm $\sigma = 9.30$
Mx = 102.9 nm Mn = 54.11 nm
E = 7.85 x 10⁻³
DISPERSION DE LUZ
Dp = 77 nm
Np/cm³ = 4.6 x 10¹⁷

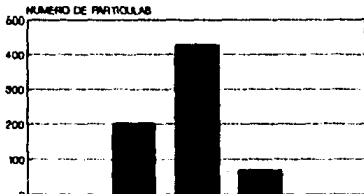
BATCH # 3



INTERVALOS DE TAMAÑO
DATOS ESTADISTICOS

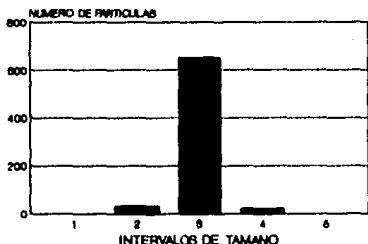
MICROSCOPIA ELECTRONICA
Dp = 81.91 nm $\sigma = 9.74$
Mx = 104.56 nm Mn = 70.5 nm
E = 7.85 x 10⁻³
DISPERSION DE LUZ
Dp = 80 nm
Np/cm³ = 4.2 x 10¹⁷

BATCH # 4



INTERVALOS DE TAMAÑO
DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA
Dp = 85.05 nm $\sigma = 56$
Mx = 199.12 nm Mn = 71.6 nm
E = 4.56 x 10⁻³
DISPERSION DE LUZ
Dp = 81 nm
Np/cm³ = 3.8 x 10¹⁷

BATCH # 5

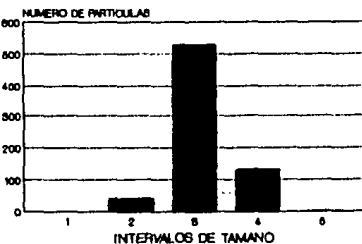
DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 86.03 nm σ = 29.1
 Mx = 123.75 nm Mn = 67.47 nm
 E = 0.0016

DISPERSION DE LUZ

Dp = 95 nm
 Np/cm³ = 3.8 x 10¹⁷

BATCH # 6

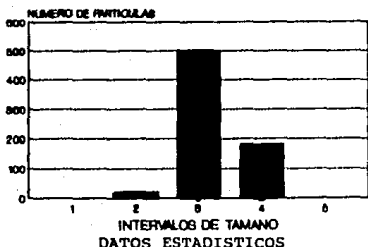
DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 84.8 nm σ = 14.5
 Mx = 155.37 nm Mn = 58.75 nm
 E = 2.6 x 10⁻³

DISPERSION DE LUZ

Dp = 88 nm
 Np/cm³ = 3.5 x 10¹⁷

BATCH # 7

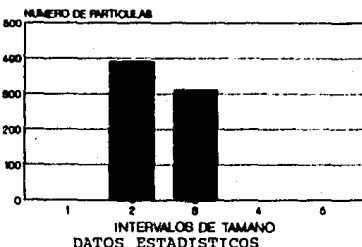
DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 90.76 nm σ = 67.3
 Mx = 186.13 nm Mn = 84.6 nm
 E = 4.1 x 10⁻³

DISPERSION DE LUZ

Dp = 95 nm
 Np/cm³ = 4 x 10¹⁷

BATCH # 8

DATOS ESTADISTICOS

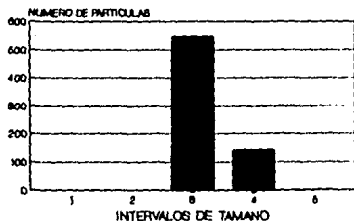
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 71.07 nm σ = 9.6
 Mx = 103.83 nm Mn = 48.45 nm
 E = 1.13 x 10⁻³

DISPERSION DE LUZ

Dp = 74 nm
 Np/cm³ = 4.9 x 10¹⁷

BATCH # 9



DATOS ESTADISTICOS

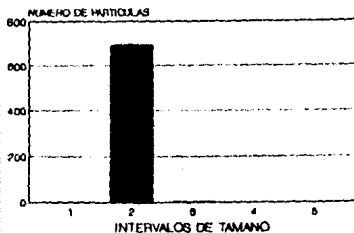
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 82.30 \text{ nm}$ $\sigma = 12.4$
 $M_x = 160.44 \text{ nm}$ $M_n = 52.3 \text{ nm}$
 $E = 1.8 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 87 \text{ nm}$
 $N_p/\text{cm}^3 = 6.7 \times 10^{17}$

BATCH # 10



DATOS ESTADISTICOS

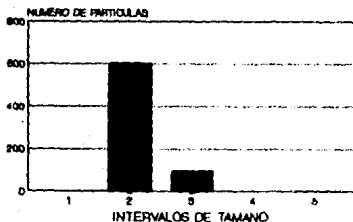
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 64.64 \text{ nm}$ $\sigma = 7.85$
 $M_x = 89.45 \text{ nm}$ $M_n = 45.39 \text{ nm}$
 $E = 4.4 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 68 \text{ nm}$
 $N_p/\text{cm}^3 = 7.3 \times 10^{17}$

BATCH # 11



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 61.15 \text{ nm}$ $\sigma = 18.8$
 $M_x = 147.29 \text{ nm}$ $M_n = 40.22 \text{ nm}$
 $E = 3.4 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 63 \text{ nm}$
 $N_p/\text{cm}^3 = 3.6 \times 10^{17}$

Para los sistemas sintetizados bajo procesos en semicontinuo, los valores de los intervalos de tamaño de partícula, para las gráficas de distribución son los siguientes :

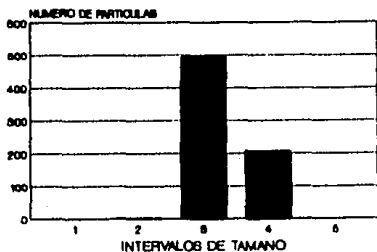
Para las partículas grandes

- Intervalo 1) 0 - 18 nm
- Intervalo 2) 18 - 36 nm
- Intervalo 3) 36 - 54 nm
- Intervalo 4) 54 - 72 nm
- Intervalo 5) 72 - ∞

Para el caso en el que se encontró distribución bimodal, los intervalos para las partículas pequeñas son :

- Intervalo 1) 0 - 8 nm
- Intervalo 2) 8 - 16 nm
- Intervalo 3) 16 - 24 nm
- Intervalo 4) 24 - 32 nm
- Intervalo 5) 32 - ∞

TERPOL.SEMICONT. # 1



DATOS ESTADISTICOS

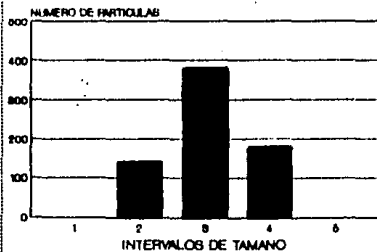
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 29.8 nm σ = 4.73
Mx = 55.64 nm Mn = 29.09 nm
E = 3.6 x 10⁻³

DISPERSION DE LUZ

Dp = 356 nm
Np/cm³ = 17 x 10¹⁴

TERPOL.SEMICONT. # 2



DATOS ESTADISTICOS

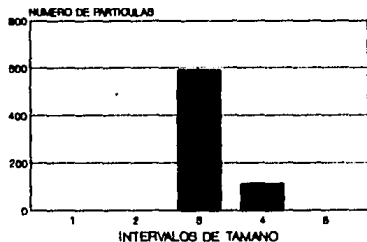
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 46.45 nm σ = 5.2
Mx = 71.05 nm Mn = 35.45 nm
E = 1.23 x 10⁻³

DISPERSION DE LUZ

Dp = 350 nm
Np/cm³ = 22 x 10¹⁴

TERPOL.SEMICONT. # 3



INTERVALOS DE TAMAÑO
DATOS ESTADISTICOS

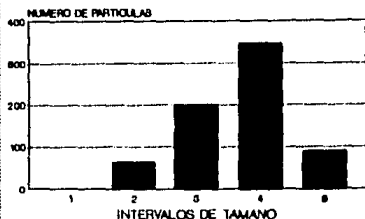
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 52.1 nm σ = 6.5
Mx = 70.15 nm σ = 38.07 nm
E = 3.5×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 70 nm
Np/cm³ = 13×10^{14}

TERPOL.SEMICONT. # 4 PART.GRADES



INTERVALOS DE TAMAÑO
DATOS ESTADISTICOS

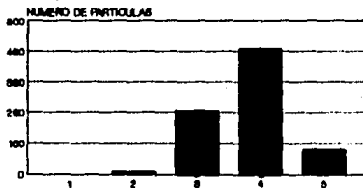
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 65.9 nm σ = 10.1
Mx = 75.66 nm Mn = 35.78 nm
E =

DISPERSION DE LUZ

Dp = 55 nm
Np/cm³ = 15×10^{14}

TERPOL.SEMICONT. # 4 PART.CHICAS



INTERVALOS DE TAMAÑO
DATOS ESTADISTICOS

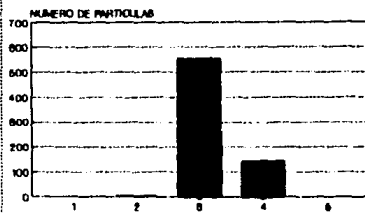
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 26.9 nm σ = 5.57
Mx = 33.45 nm σ = 23.23 nm
E = 2.3×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 55 nm
Np/cm³ = 15×10^{14}

TERPOL.SEMICONT. # 5



INTERVALOS DE TAMAÑO
DATOS ESTADISTICOS

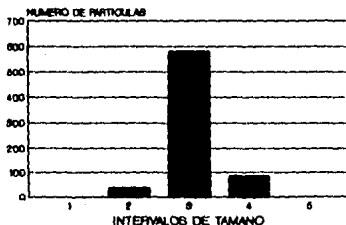
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 48.9 nm σ = 3.37
Mx = 65.23 nm σ = 34.41 nm
E = 2.7×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 56 nm
Np/cm³ = 13×10^{14}

TERPOL.SEMICONT. # 6



DATOS ESTADISTICOS

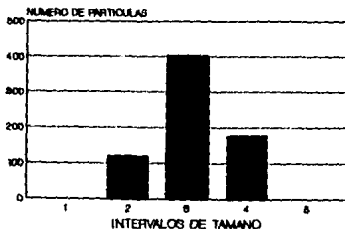
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 53.15 nm $\sigma = 4.5$
 Mx = 71.87 nm $Mn = 32.54$ nm
 E = 3.2×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = .60 nm
 Np/cm³ = 15×10^{14}

TERPOL.SEMICONT. # 7



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 55.2 nm $\sigma = 6.4$
 Mx = 75.6 nm $Mn = 34.44$ nm
 E = 3.3×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = .52 nm
 Np/cm³ = 13×10^{14}

Se puede observar en los resultados de la determinación del diámetro promedio de partícula, que aunque los sistemas se comportaron de una manera variante, existen ciertas tendencias dentro de ciertos parámetros.

Se encontró para los sistemas sintetizados en Batch, que el Dp al inicio, con las primeras 5 reacciones, tiene una tendencia a incrementarse, pero a partir de la reacción 6 comienza a disminuir este valor, obteniéndose látex con partículas cada vez más pequeñas, siendo la reacción 7 la que se sale de esta tendencia.

La homogeneidad en el diámetro de las partículas, también tiene una tendencia a mejorar a través de las diferentes reacciones. Las primeras 3 reacciones muestran esta tendencia, pero al llegar a la reacción 4, se ve un salto muy notorio, teniendo ésta una dispersión mucho más amplia que los casos anteriores, pero a partir de la misma, la dispersión vuelve a recuperarse cada vez,

con las reacciones subsecuentes, llegandose incluso a mejorar la dispersión que se tenía en los primeros látex. Al final se obtuvieron látex muy monodispersos, siendo nuevamente la reacción número 7, la que se sale de esta tendencia.

En lo que respecta a la homogeneidad del material dentro de las partículas, ésta presenta una mejoría más constante a través de las diferentes reacciones, tal y como lo muestran las fotos del diagrama III, llegandose a tener la mejor homogeneidad del material en el látex de la reacción 10.

En la reacción 4, se adicionó el iniciador en dos partes iguales, una al principio de la reacción y otra después de 60 minutos. Esto pudo haber provocado que la dispersión en el tamaño de partícula se incrementara. Esta adición de iniciador en 2 etapas termina en la reacción 5, para la siguiente reacción, el iniciador vuelve a adicionarse sólo al principio y es aquí cuando el valor de Dp comienza a disminuir.

En la reacción 10, la relación agua monómeros es mayor con respecto a las otras reacciones, teniendo una composición en la mezcla de monómeros de S y ABu 25 % cada uno y MMA 50 %. Esta composición se usó desde la reacción 8 hasta la reacción 10. La mejoría en la homogeneidad del material siguió su tendencia ya antes mencionada, pero al llegar a la reacción 11, ésta no presentó una mejor homogeneidad, debido a que la formulación en la mezcla de monómeros cambio y se volvió a disminuir la relación agua monómeros.

Para las reacciones de síntesis bajo proceso en semicontinuo, se encontró una ligera tendencia a incrementarse el valor del Dp y los látex son un poco más dispersos cada vez, teniendo un salto en la reacción 5, la cual tiene el valor de Dp más pequeño y la dispersión más estrecha.

La homogeneidad del material se ve notoriamente beneficiada con las diferentes reacciones. Las primeras 6 reacciones tienen la

misma composición en la mezcla de monómeros y se fué variando la relación agua monómeros y la velocidad de adición de éstos al reactor.

La relación agua monómeros, con excepción de la reacción 2, es cada vez más grande teniendo su máximo en la reacción 6. La velocidad de adición aumentó de la reacción 1 a la 2, pero disminuyó para la reacción 4 y es aquí donde se presentó una distribución bimodal del tamaño de partícula, encontrándose partículas pequeñas.

La reacción 5, se realizó a una temperatura más alta que las anteriores reacciones y se usó la cantidad más grande de agua y monómeros, pero la relación entre ellos no es tan grande como en la reacción 6. Tal vez a lo anterior se deba que esta reacción es la de menor D_p y mejor dispersión.

Para la reacción 6, se utilizó una menor cantidad de agua y la mayor relación agua monómeros de todas las reacciones, obteniéndose la mejor homogeneidad del material dentro de las partículas, pero se volvió a la temperatura a la que se realizaron las primeras 4 reacciones de polimerización y es por ello que tal vez no se obtuvo un valor de D_p y una dispersión como en la reacción 5.

Para la reacción 7, se cambió la formulación de la mezcla de monómeros y se volvió a disminuir la relación agua monómeros, por lo que la tendencia a mejorar la homogeneidad del material dentro de las partículas, ya no se siguió.

Según los resultados del procesamiento digital de las fotografías obtenidas de la microscopía electrónica, se ve que no se llegó a la homogeneidad total. Dentro de las partículas se pueden apreciar fases, producto de que al inicio de la reacción, se tienen cadenas ricas en el monómero más reactivo (S), después tenemos una composición cada vez más homogénea y al final, una composición más rica del monómero menos reactivo (ABU).

REACCIONES

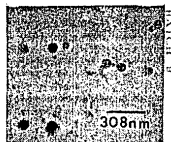
EN PROCESO BATCH

MICROFOTOGRAFIA

IMAGEN PROCESADA



BATCH 1



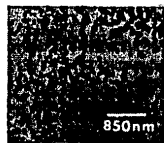
BATCH 2



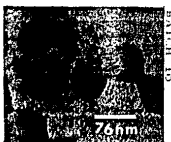
BATCH 3



BATCH 4



BATCH 5



BATCH 6



BATCH 7



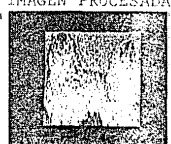
BATCH 8



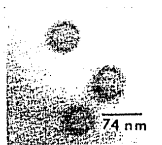
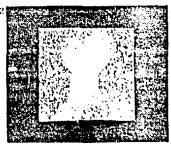
BATCH 9



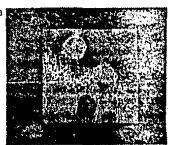
BATCH 1



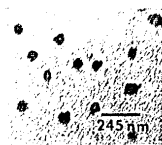
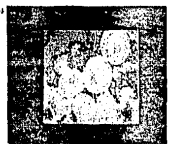
BATCH 2



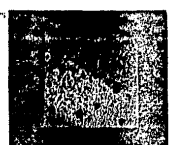
BATCH 3



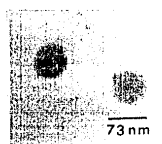
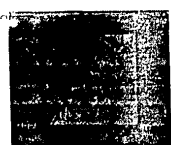
BATCH 4



BATCH 5



BATCH 6



BATCH 7



DIAGRAMA III. LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION DEL TERPOLIMERO S-MMA-ABU

Para apoyar a los resultados obtenidos de la microscopía electrónica con respecto a la homogeneidad, se determinaron los valores de Tg para estos materiales, teniendo los siguientes resultados :

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA °C

	Tg ₁	Tg ₂
SEM # 1	10	45
SEM # 2	8	44
SEM # 3	8	42
SEM # 4	13	41
SEM # 5	9	30
SEM # 6	9	25
SEM # 7	12	43

Los resultados de análisis térmico también dejan ver al existencia de diferentes fases en el material, apoyando a los resultados de microscopía. De los datos anteriores se puede observar también, como los dos valores de Tg tienden a acercarse cada vez más entre sí, con cada reacción efectuada, eso habla del mejoramiento en la homogeneidad del material.

Para terminar con este sistema podemos decir que, el terpolímero S-MMA-ABu, tiene una muy buena homogeneidad la cual se mejoró con con cada reacción, pero sin llegarse a la obtención de la homogeneidad total.

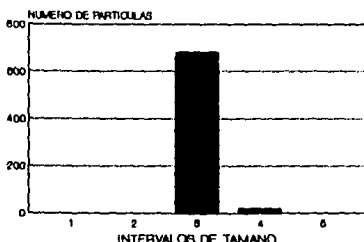
POLIMEROS RETICULADOS S-DVB Y REDES INTERPENETRADAS S-DVB/ABu.

Los resultados de la determinación del diámetro promedio de partícula se muestran a continuación.

Los valores de los intervalos de tamaño de partícula, utilizados para las gráficas de distribución, para el caso de los polímeros reticulados, son los siguientes :

Intervalo 1)	0	-	38	nm
Intervalo 2)	38	-	76	nm
Intervalo 3)	76	-	114	nm
Intervalo 4)	114	-	152	nm
Intervalo 5)	152	-	∞	

PS-DVB 0 %



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

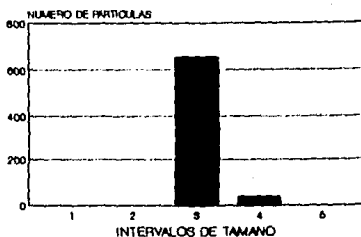
$D_p = 93.4 \text{ nm}$ $\sigma = 9.04$
 $M_x = 121.08 \text{ nm}$ $M_n = 75.05 \text{ nm}$

$E = 6.8 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 94.2 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 2.9 \times 10^{14}$

PS-DVB 0.5 %



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

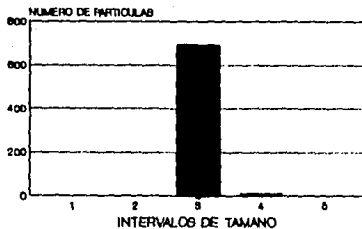
$D_p = 91.7 \text{ nm}$ $\sigma = 11.2$
 $M_x = 138.31 \text{ nm}$ $M_n = 90.27 \text{ nm}$

$E = 3.3 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 97.5 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 2 \times 10^{14}$

PS-DVB 1 %



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

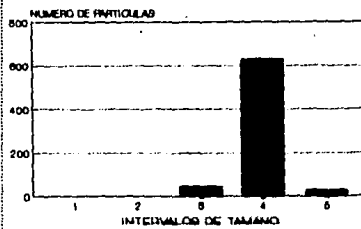
$D_p = 96.5 \text{ nm}$ $\sigma = 7.8$
 $M_x = 190.3 \text{ nm}$ $M_n = 74.6 \text{ nm}$

$E = 4 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 97.5 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 1.6 \times 10^{14}$

PS-DVB 1.5 %



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 95.06 \text{ nm}$ $\sigma = 62.6$
 $M_x = 155.68 \text{ nm}$ $M_n = 78.90 \text{ nm}$

$E = 6.8 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 94.2 \text{ nm}$
 $N_p/cm^3 = 2.9 \times 10^{14}$

Para el caso de las redes interpenetradas, los valores de los intervalos de tamaño de partícula, con los cuales se construyeron las gráficas de distribución, son los siguientes :

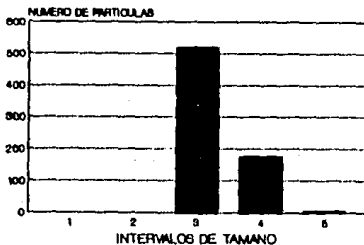
Para las partículas grandes

Intervalo 1) 0 - 40 nm
 Intervalo 2) 40 - 80 nm
 Intervalo 3) 80 - 120 nm
 Intervalo 4) 120 - 160 nm
 Intervalo 5) 160 - ∞

Para las partículas pequeñas

Intervalo 1) 0 - 10 nm
 Intervalo 2) 10 - 20 nm
 Intervalo 3) 20 - 30 nm
 Intervalo 4) 30 - 40 nm
 Intervalo 5) 40 - ∞

PS-DVB 0.5% INT.AB₁



DATOS ESTADISTICOS

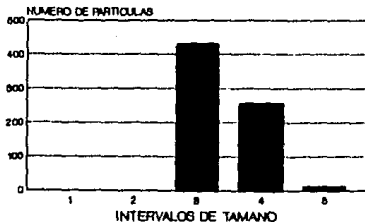
MICROSCOPIA ELECTRONICA

$D_p = 101.9 \text{ nm}$ $\sigma = 12.4$
 $M_x = 221.2 \text{ nm}$ $M_n = 96.08 \text{ nm}$
 $E = 2.1 \times 10^{-3}$

DISPERSION DE LUZ

$D_p = 104.5 \text{ nm}$ $\sigma = 14$
 $H_p/\text{cm}^3 = 3.5 \times 10^{-14}$

**PS-DVB 1 % INT.ABj
PART. GRANDES**



DATOS ESTADISTICOS

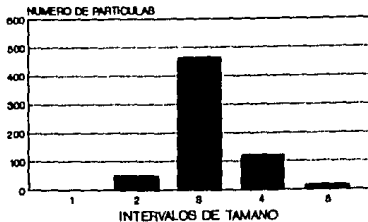
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 102.96 nm σ = 13.43
 Mx = 174.64 nm σ Mn = 96.5 nm
 E = 6.7×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3^{104} nm
 Np/cm³ = 2.4×10^{14}

**PS-DVB 1 % INT.ABj
PART.CHICAS**



DATOS ESTADISTICOS

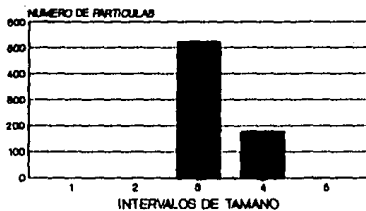
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 25.35 nm σ = 18.15
 Mx = 38.21 nm σ Mn = 18.3 nm
 E = 1.3×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3^{104} nm
 Np/cm³ = 2.4×10^{14}

**PS-DVB 1.5 % INT.ABj
PART.GRANDES**



DATOS ESTADISTICOS

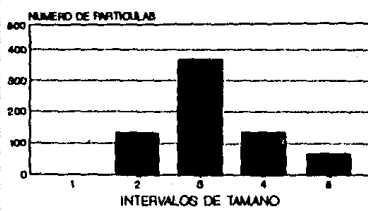
MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 109.56 nm σ = 15.43
 Mx = 177.01 nm σ Mn = 97.3 nm
 E = 1.9×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3^{111} nm
 Np/cm³ = 3.4×10^{14}

**PS-DVB 1.5 % INT.ABj
PART.CHICAS**



DATOS ESTADISTICOS

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Dp = 31.20 nm σ = 10.05 nm
 Mx = 45.45 nm σ Mn = 16.6 nm
 E = 2.1×10^{-3}

DISPERSION DE LUZ

Dp = 3^{111} nm
 Np/cm³ = 3.4×10^{14}

Se puede ver de las gráficas de distribución, que para los polimeros reticulados, que se tienen látex muy monodispersos en casi todos los casos, con excepción del PS-DVB al 1.5 % . También es notorio, que todos los látex tienen un valor de D_p muy cercano entre sí, lo cual nos dice que la variación de la cantidad de agente de reticulación no afecta al volumen final de la partícula, al menos a las concentraciones estudiadas.

Los resultados de la caracterización a través del M.E.T. dejaron ver que en todos los casos, no existen fases en las partículas y que el material es homogéneo. Esto indica, que se logró la obtención del material reticulado y que no polimerizaron los monómeros por separado, formando cadenas de sus respectivos homopolimeros. La polimerización dió como resultado, la unión de ambos monómeros para formar cadenas reticuladas.

Los resultados siguientes, de las pruebas mecánicas de estos materiales, dejan ver la existencia de la malla polimérica.

x DVB	T/T _{PSOX}	% Elong.	M/M _{PSOX}
0	1.00	2.69	1.00
0.5	3.93	3.14	1.74
1	1.09	2.74	0.89
1.5	----	----	----

Valores relativos con respecto al PS sin reticular.

T= Resistencia a la fractura.

M= Modulo elástico.

Se puede ver de los resultados de las pruebas mecánicas, como se mejoran las propiedades del material al reticularse, pero si la reticulación aumenta más, las propiedades comienzan a decaer.

Para corroborar aún más la existencia de cadenas reticuladas, se realizaron determinaciones de T_g para estos sistemas, con los siguientes resultados :

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA °C

% DVB	T _g	T _{abland.}
0	104	338
0.5	220	315
1	216	305
1.5	215	300

Se observaron temperaturas de ablandamiento en los materiales debidas a las altas temperaturas.

De los datos anteriores se puede ver claramente la influencia del DVB, al producir cadenas reticuladas y este efecto se refleja en las propiedades térmicas del material. También se puede ver en los datos anteriores, que sólo existe una T_g para los materiales, lo cual indica que no se obtuvieron diferentes fases en el material.

Para las redes interpenetradas, los resultados de la determinación del diámetro de partícula, dejan ver claramente un aumento en el valor del D_p y una mayor dispersidad en la distribución de tamaños al aumentarse el porciento de DVB.

Lo anterior hace pensar que, al aumentarse los sitios de reticulación y tener un malla polimérica cada vez más cerrada, los espacios por los cuales puede penetrar el ABu se reducen, haciendo que la cantidad de monómero que logra entrar en el interior de la partícula se cada cada vez menor, quedando la mayor parte del monómero en la superficie.

Al penetrar cada vez menos ABu en el interior de la partícula, la cantidad de monómero que se queda en la superficie será cada vez mayor, provocando que llegue un momento en el que no todo el ABu que se utilizó para hinchar a la partícula, pueda ingresar a la misma, quedando parte del monómero disuelto en el medio. Esto producirá, al realizarse la reacción de polimerización, que crezcan partículas nuevas.

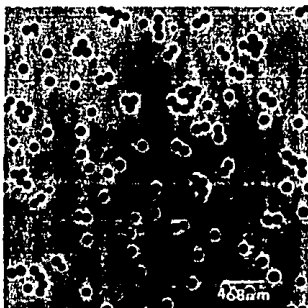
Las fotografías de microscopía electrónica dan evidencia de lo mencionado anteriormente. Se encontró en todos los casos de los sistemas interpenetrados, la existencia de una capa externa en las partículas. En los casos de las redes interpenetradas con porcentajes de DVB del 1 y 1.5 % , se encontró además, la existencia de partículas nuevas.

Al realizarse observaciones de los sistemas al M.E.T., utilizando el OsO₄ como agente de contraste, se comprobó que tanto las partículas nuevas como la capa externa en las partículas grandes, son de PABu.

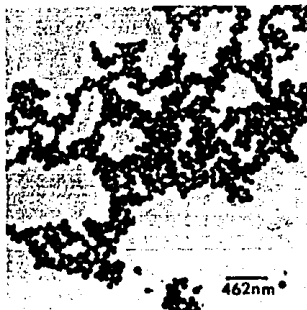
No se pudo encontrar evidencia de que existan cadenas de PABu que hayan crecido en el interior de la red, pero no se descarta la posibilidad de que una fracción del ABu haya producido cadenas interpenetradas.

De todo lo anterior se puede concluir lo siguiente : No se está logrando la obtención de las redes interpenetradas en la medida deseada, siendo necesario modificar el método de síntesis del material, dando más tiempo de hinchamiento a las partículas y utilizando como semilla, poliestirenos con bajo porcentaje de DVB:

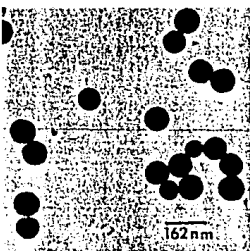
PS-DVB 0%



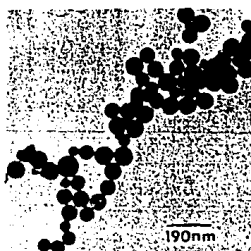
PS-DVB 0.5 %



PS-DVB 1 %

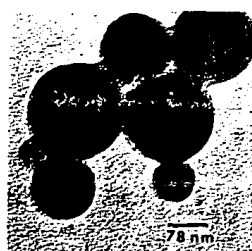
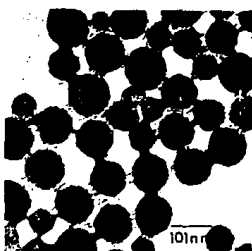
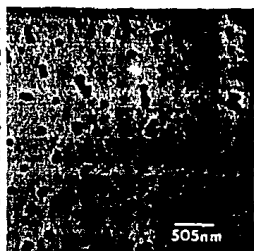


PS-DVB 1.5 %

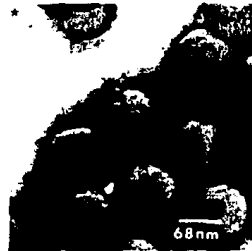
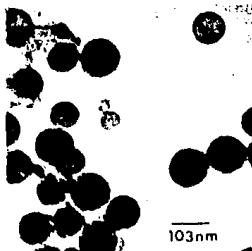
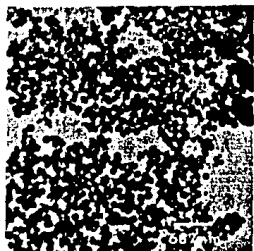


* INDICA QUE SE UTILIZO PTA COMO A.C.

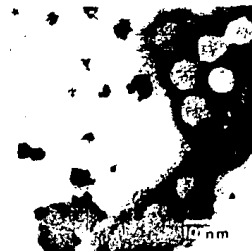
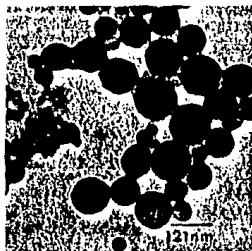
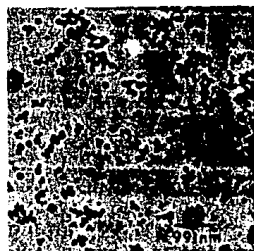
PS-DVB INT. ABU 0.5 %



PS-DVB INT. ABU 1 %



PS-DVB INT. ABU 1.5 %



Como se pudo haber notado, en los resultados obtenidos de la determinación del D_p , existe una diferencia entre el valor que se encontró a través de dispersión de luz y el determinado por medio de microscopía electrónica.

Para algunos de los casos, esta diferencia se debe únicamente al hecho de que estamos utilizando dos métodos distintos de determinación para una misma variable y sus resultados no necesariamente tienen que ser iguales, siendo ésta una causa por la cual se realizó la determinación de ésta magnitud por ambas técnicas, para comparar los resultados y tener una mayor información al respecto.

Para el resto de los casos, muchos de ellos presentan un valor de D_p más alto para el obtenido a través de dispersión de luz, pero algunos otros es lo contrario, teniéndose un valor de D_p más alto para el caso de microscopía electrónica.

La explicación a esto la encontramos en el hecho de que a través de dispersión de luz, la masa de las partículas tiene una gran influencia en el valor del D_p .

En dicha técnica, las partículas de mayor masa contribuirán más al valor promedio, siendo las partículas de mayor masa, aquellas que tienen un mayor volumen y por lo tanto, un diámetro mayor; dondese que, si existe un número considerable de partículas pesadas, su contribución será más fuerte que aquella que provenga de las partículas de menos masa, es decir, de las pequeñas; esto producirá que el valor del D_p tienda hacia los valores de las partículas mayores.

Si por^t el contrario, se tienen partículas pequeñas, ó bien, particular de mediano tamaño y el número de partículas grandes es muy pequeño con respecto a las anteriores, la contribución al valor promedio de partícula será mayor por parte de las partículas medianas y chicas, teniendo el D_p un valor tendiente a ellas.

En el caso de la microscopía, la medición es directa de la longitud de diámetro en las partículas por medio de un dedo electrónico y una tableta computarizada calibrada previamente, así, por este medio, la contribución de todas las partículas es muy equivalente y por otra parte, es fácil también encontrar la existencia de una distribución bimodal, en caso de haberla.

De acuerdo a lo anterior, cuando en el látex exista un número considerable de partículas de gran masa, el valor de D_p a través de dispersión de luz, será mayor al que se tenga de M.E., siendo el caso contrario, un valor más alto de D_p de M.E. con respecto al de dispersión de luz, debido a que en el látex hay una mayor cantidad de partículas de menor masa.

CONCLUSIONES GENERALES

Se realizó un estrecho seguimiento de las reacciones de polimerización de los diversos sistemas mencionados. Con ello se logró hacer los ajustes requeridos en los procesos de síntesis respectivos.

Se obtuvieron resultados muy reveladores acerca de la microestructura de los materiales. La información obtenida a través de M.E., amplian y mejoran, en la mayoría de los casos, a la información obtenida por otros medios.

Se tiene información muy importante que ningún otro método de caracterización nos puede dar.

Se descubrieron fenómenos muy interesantes en los materiales y esto no hubiera sido posible sin la ayuda del M.E.T.; además que los fenómenos encontrados sólo se pueden estudiar por medio de M.E.

Se logró establecer una técnica completa de caracterización, para látex de emulsiones poliméricas a través de microscopía electrónica de transmisión convencional.

La técnica desarrollada, va desde la preparación de la muestra, hasta el procesamiento de las imágenes obtenidas por varias técnicas, pasando por el cuidado que se debe tener para estos materiales y así evitar daños graves a las muestras.

Se modificaron técnicas de procesamiento de imágenes para ser aplicadas al análisis de diversos sistemas poliméricos.

Las técnicas modificadas, dieron pie a la creación de nuevas técnicas de procesamiento de imágenes más sofisticadas, que permiten realizar análisis más a fondo.

Con el estudio realizado y observando todas las técnicas de microscopía disponibles en la actualidad, queda ampliamente demostrado que el M.E.T., no es una lupa enorme, sino que en realidad es un instrumento de análisis y que sus alcances van más allá de un análisis estructural, llegando incluso a ser un instrumento de análisis químico con niveles cuantitativos.

RRVC.

ANEXO A
COMPONENTES PRINCIPALES EN UN M.E.T.

El microscopio electrónico es un instrumento de gran utilidad analítica en la caracterización de materiales, con él se puede obtener gran información sobre estructura y morfología de éstos y con ello poder predecir su comportamiento a nivel macroscópico.

El M.E.T. está formado por varias componentes electro-ópticas operadas a través de un sistema electrónico. Sus principales componentes son; una fuente de emisión de electrones, dos lentes condensadoras, un objeto ó muestra, una lente objetiva, las lentes intermedias ó amplificadoras, la lente proyectora y una pantalla ó film [1 a 3].

La fuente de electrones, es un cañón electrónico de emisión termiónica, el cual está formado por un filamento de tungsteno ó un monocristal de LaB_6 , más un extractor y enfocador de electrones. Al filamento para poder iniciar la emisión electrónica, se somete a un voltaje, llamado voltaje de aceleración, éste satura al filamento creando en torno a él una gran densidad de electrones. Cada vez que se incrementa el voltaje de aceleración para llegar a la saturación, se genera una corriente llamada "corriente de fuga", que se debe a que el extractor de electrones que se halla con un voltaje de -10 volts logra sacar electrones, aún antes de llevarse a cabo la emisión del filamento. La corriente de fuga llega a tener valores altos de más de 100 μA y se estabiliza alrededor de 55 μA . La saturación en el voltaje de aceleración se alcanza con un voltaje de 100 kv en el aparato utilizado en este trabajo.

Para sacar y enfocar los electrones se utiliza una placa extractora la cual como se ha dicho, está a -10 volts. Esta gran diferencia de potencial de 100 kv a -10 volts entre la placa y el filamento dan como resultado la emisión de electrones, los cuales son enfocados para que formen un haz.

Las lentes condensadoras son las primeras lentes que interactúan con el haz electrónico. Estas lentes al igual que todas las otras en el M.E.T. son lentes magnéticas, que tienen similitud con las lentes de vidrio en microscopía óptica. Las características del haz electrónico son determinadas por las lentes condensadoras, las cuales controlan la intensidad de iluminación y el ángulo de convergencia del haz; la radiación emitida por el filamento es eficientemente colectada por las lentes condensadoras como se ve en la figura A1, donde se puede apreciar como los haces electrónicos irradiados en varias direcciones, son agrupados en uno solo y con una sola dirección que es paralela al eje óptico. Las lentes condensadoras tiene cierta similitud con un colimador de un instrumento óptico.

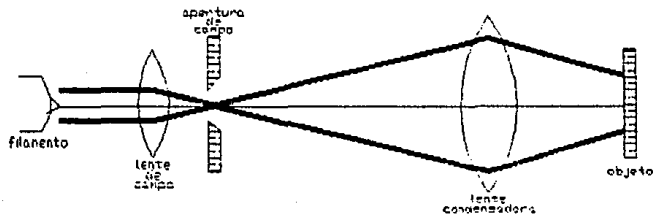


Fig.A1 Recolección de los haces electrónicos por la lente condensadora.

Ya enfocados los electrones por las condensadoras, incidirán sobre la muestra u objeto a observarse en el microscopio electrónico.

La muestra a observarse en el microscopio electrónico, no puede ser cualquier objeto, no podemos tomar cualquier cosa y observarla tal cual, los objetos para poder observarse en el M.E.T., deben reunir ciertas características y condiciones, esto limita en mucho la variedad de materiales que se pueden estudiar mediante

microscopía electrónica, genera problemas y crea la necesidad de dar un tratamiento previo a las muestras que variará dependiendo de la naturaleza y características del material. Las condiciones principales que deben reunir las muestras son; ser no volátiles, ya que el microscopio trabaja a un vacío de 10^{-6} bar aproximadamente. Este vacío es necesario ya que los electrones interactúan mucho con la materia y si hay demasiados gases en la columna y demás sistemas del microscopio, se afectará la resolución del instrumento.

Otra condición que debe observarse en las muestras es que deben ser conductoras de electrones para que sea factible el flujo de electrones a través de ella. La muestra además debe encontrarse en estado sólido y tener un espesor de película de 2 nm a 1 μ m. Estas condiciones mencionadas son necesarias en las muestras, pero algo que genera más problemas con respecto al tratamiento de muestras es la interacción haz electrónico-objeto.

La componente más importante del sistema óptico es la lente objetiva la cual además es la más cercana a la muestra. La calidad de la imagen alcanzada en el microscopio dependerá fuertemente de las características y del funcionamiento óptico de la objetiva; los errores en la imagen que se generen del objetivo se incrementarán con la ayuda de las otras lentes y no podrán corregirse después, si es que no se hace en la misma lente objetiva. Esta lente es la formadora de imagen y junto con las lentes intermedias y la proyectora forman el sistema de formación de imagen. La lente objetiva (figura A2), tiene una distancia focal corta y esta provista de una apertura en la parte posterior del plano focal (A), donde los rayos paralelos que abandonaron el objeto, dan como resultado un patrón de difracción y si se les permite continuar su trayectoria se combinarán para formar la imagen en la otra apertura situada en el plano normal de imagen, también en el plano focal posterior de la lente.

La formación de la imagen es un proceso en dos etapas . En la primera etapa los rayos difractados por el objeto, abandonan a éste en direcciones paralelas, se tiene el patrón de difracción en

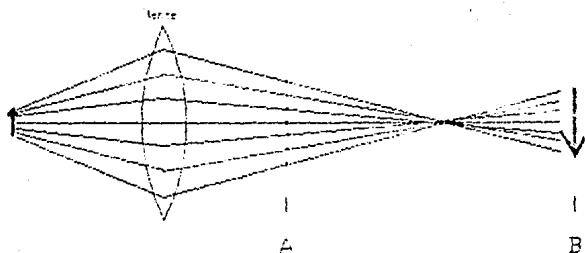


Fig. 46 Lente Objetiva, proceso de formación de imagen.

el plano A. Después en la segunda parte del proceso, los haces continúan y se recombinan para formar la imagen en el plano normal B. Matemáticamente se tiene que los haces difractados por el objeto para dar el patrón de difracción han sufrido una transformada de Fourier y después al combinarse para dar la imagen los haces sufren una transformada inversa de Fourier.

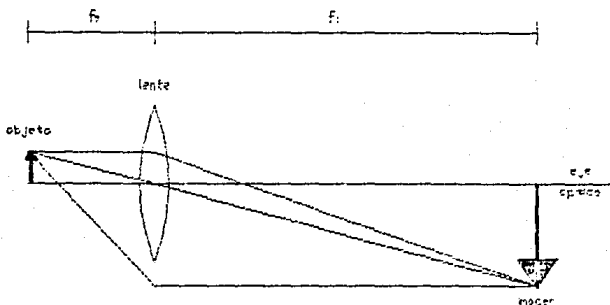
Los parámetros que más afectan la resolución son los coeficientes de aberración esférica y cromática, astigmatismo, curvatura de campo, distorsión y las inestabilidades de corriente en la lente objetiva.

Por todo lo anterior es fácil visualizar la gran importancia que tiene la lente objetiva para tener imágenes de alta calidad que nos llevarán seguramente a una buena cantidad de información que dará como resultado una mejor interpretación de los fenómenos estructurales y morfológicos que nos conduzcan a una mejor comprensión del sistema que se está analizando.

Después de la lente objetiva están las lentes intermedias y la lente proyectora, las últimas del sistema de formación de imagen.

El papel de estas lentes es amplificar la imagen proveniente de la objetiva y no tienen gran importancia en lo que a calidad de imagen se refiere, pero si existen errores y falsa información proveniente de la lente objetiva, esta se acrecentará a través de éstas lentes. Las posibles fallas ó errores generados en las lentes intermedias son fáciles de corregir.

El mecanismo de operación de una lente magnética es, para este caso, amplificar los haces electrónicos, los cuales llegan a la lente muy condensados con trayectoria muy cercana al eje óptico, cruzan la lente y son amplificados, ó sea, se cambia su trayectoria alejándolos del eje óptico sin modificar su dirección dispersando los haces, de un haz fino a uno más grueso, más diluido en intensidad. (Figura A3).



FIGA3 Mecanismo de operación de una lente

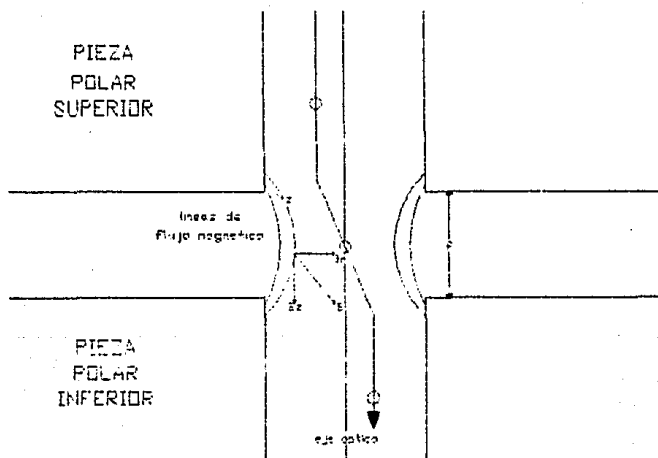
Existen dos distancias importantes con respecto a una lente [31]; una es la distancia objeto-lente en la parte anterior de ella y la otra es la distancia lente-imagen, en la parte posterior de la misma. Para lograr una amplitud mayor de la imagen de un objeto se debe tener una distancia corta entre el objeto y la lente y una distancia larga de la lente al plano donde se formará la imagen. Si formáramos la imagen en un plano a una distancia infinita de la

lente se tendría la máxima amplificación. Ec. (1).

$$M = - \frac{f_i}{f_o} \quad \text{EC. (1)}$$

De la figura A3 , tenemos las distancias entre la lente, el objeto y la imagen; f_o distancia objeto-lente, f_i distancia lente imagen. El signo negativo en la ecuación (1) sólo indica que la imagen se forma en el plano posterior de la lente.

La forma de interacción entre la lente y los electrones se muestra en la figura A4, como el campo magnético existente en la lente ejerce una fuerza sobre el electrón (ec. 2) y este campo magnético cambiará de dirección al electrón con tendencia hacia el polo positivo y lo enfocará hacia el eje óptico. Al entrar el electrón bajo la influencia del campo magnético de la lente, este adquirirá una velocidad rotacional (ec. 3). Al salir de la lente los electrones tendrán una trayectoria más alejada del eje óptico, con respecto a la que tenían antes de ingresar a ella.



FigA4 Interacción de los electrones con el campo magnético de las lentes.

$$\text{Fuerza/Electrón} = \vec{F}_{\text{mag}} = -e (\vec{v} \times \vec{H})_{\text{vacío}} \quad \text{Ec. (2)}$$

Ec. 2 donde \vec{v} es la velocidad del electrón antes de interactuar con la lente, \vec{H} es el campo magnético y e es la carga del electrón.

$$F_{\theta_{\text{In}}} = -V_z \times B_r \quad \text{Ec. (3)}$$

$$F_r = -V_{\theta_{\text{In}}} \times B_z \quad \text{Ec. (4)}$$

La distancia focal de una lente es importante ya que es la región de interacción del campo magnético de la lente con los electrones. Para las lentes delgadas se tiene :

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_o} + \frac{1}{f_i} \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde f es la distancia focal y f_o y f_i son las distancias objeto-lente y lente-imagen respectivamente.

Después del sistema de formación de imagen, se encuentra el sistema de visualización y grabado de las imágenes, esta última parte del microscopio electrónico se encuentra formada por una pantalla y placas fotográficas sensibles a los electrones.

La pantalla es una superficie plana de metal que tiene un recubrimiento de material fluorescente. Al incidir los electrones sobre esta pantalla, se provoca la fluorescencia del material de recubrimiento, el cual dará diferentes tonos dependiendo de la intensidad electrónica que esté incidiendo sobre cierta región haciendo que sea posible la observación de la imagen que forman los haces electrónicos.

La pantalla puede levantarse para dar paso a los haces electrónicos hasta una placa fotográfica, la cual se velará al contacto con los electrones y grabará la imagen que se estaba observando.

La utilización de placas fotográficas para capturar las imágenes del M.E.T., es el mejor método que hasta ahora se puede utilizar, ya que estas tienen una muy buena resolución, son fáciles de procesar y tienen un bajo costo.

Existen otros métodos por los cuales se puede visualizar y captar la imagen, uno de ellos es la utilización de un monitor de televisión. La imagen que se forma en la pantalla del microscopio puede pasar a un monitor de T.V. y ser analizada más a detalle, o bien, se puede hacer el seguimiento de algún experimento dentro del microscopio utilizando este monitor y además, la progresión de la experimentación puede ser captada mediante un videotape.

Estos métodos más sofisticados de grabado de las imágenes lógicamente tienen su desventaja desde el punto de vista económico, ya que pueden resultar muy costosos y de relativamente poca utilización.

ANEXO B
ECUACIONES MATEMATICAS DE LOS FUNDAMENTOS OPTICOS
DEL M. E. T.

Sería prácticamente imposible, tratar de explicar en pocas palabras y con algunas ecuaciones, todos los fenómenos físicos que ocurren en un microscopio electrónico. La física de un M.E. es muy complicada; para poder exponer de una manera general toda la física en la cual se fundamenta, sería necesario redactar un texto de volumen considerable.

Para poder expresar en un espacio pequeño y de manera simple, los principios por los cuales se puede hacer microscopía con electrones son los siguientes :

La luz tiene ciertos valores de longitudes de onda, que van de los 4000 a los 7000 Å. La resolución que se logre alcanzar en microscopía óptica dependerá en mucho de la longitud de onda (λ) de la luz.

No se pueden observar objetos o detalles en las muestras que sean más pequeños que la λ de la radiación que se esta utilizando para hacer la microscopía.

Se puede hacer incidir electrones sobre una muestra, teniendo estos una λ más pequeña que la de la luz, con ello conseguiremos poder ver objetos de tamaños muy pequeños, es decir, tendremos una mejor resolución espacial.

Cuando un haz de electrones incide sobre un conjunto de átomos [32], éstos se comportarán como ondas con longitud de onda λ dada por la ecuación de de Broglie :

$$\lambda = h/p \qquad (1)$$

donde h es la constante de Planck y p es el momentum del electrón.

El momento p , puede ser expresado en términos de la velocidad del electrón como :

$$P = m \cdot v/2 \quad (2)$$

m es la masa del electrón.

De las ecuaciones (1) y (2), se obtiene

$$\lambda = 2h/m \cdot v \quad (3)$$

De esta ecuación podemos ver que la λ del electrón disminuye al aumentar su velocidad.

La velocidad del electrón depende del potencial usado para acelerarlo de acuerdo con la ecuación

$$v = \frac{2}{m} \cdot (2m \cdot e \cdot V)^{1/2} \quad (4)$$

Donde V es el potencial de aceleración y e la carga del electrón. De aquí se puede ver que para potenciales altos, la velocidad de los electrones puede ser comparable con la velocidad de la luz.

De las ecuaciones (3) y (4) podemos obtener que

$$\lambda = h/(2m \cdot e \cdot V)^{1/2} \quad (5)$$

De aquí se desprende que al incrementarse el potencial de aceleración la λ disminuirá de tamaño. Así, si aplicamos un potencial de 100 kV tendremos λ en los electrones de 0.037 Å.

Ya que hemos visto como es posible tener electrones con λ pequeñas, útiles para hacer observaciones de objetos muy pequeños, ahora veremos como es que los electrones se propagan en el vacío, al través de aperturas y de lentes y como se forma una imagen.

Nos apoyaremos en el hecho de que tanto la luz como los electrones obedecen ecuaciones de onda similares, para así poder describir su propagación.

La propagación de la luz en el vacío está dada por la ecuación de onda

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (6)$$

Donde ψ representa el campo magnético de la onda electromagnética y su naturaleza vectorial ha sido ignorada. Si además suponemos que las ondas son de frecuencia bien definida, de modo que se pueda escribir

$$\psi = \phi(x, y, z) \cdot \exp(2\pi i \omega t) \quad (7)$$

$\phi(x, y, z)$ deberá satisfacer la ecuación de onda estacionaria

$$\nabla^2 \phi + 4\pi k^2 \phi = 0 \quad (8)$$

donde k a su vez debe satisfacer

$$k^2 = \omega^2 / c^2 \quad (9)$$

La propagación de los electrones en un potencial $V(x, y, z)$ está también dada por la ecuación de la forma (8) donde ahora ϕ es la "función de onda" cuyo cuadrado $|\phi|^2$ da la densidad de probabilidad de que la partícula se halle en una cierta región del espacio. k se relaciona con V por

$$4\pi k^2 = \frac{m}{\hbar^2} (e - V) \quad (10)$$

La ecuación (8) tiene soluciones en forma de ondas planas

$$\phi = B \exp[-2\pi i \hat{k} \cdot \hat{r}] \quad (11)$$

a condición de que

$$|\hat{k}| = k \quad (12)$$

donde k está dada por (9). Si $\hat{k} = (u, v, w)$ podemos escribir (11) como

$$\phi = B \exp[-2\pi i \{ux + vy \pm (k^2 - u^2 - v^2)^{1/2} z\}] \quad (13)$$

y la solución general de (8) está dada por la superposición de términos como los de (13)

$$\phi = \int A(u, v) \exp[-2\pi i \{ux + vy + wz\}] du dv \quad (14)$$

La expresión anterior recibe el nombre de representación de Rayleigh. W está determinada por

$$w = \pm (k^2 - u^2 - v^2)^{1/2} \quad (15)$$

el signo se escoge de tal manera que cuando $k^2 - u^2 - v^2 < 0$ represente ondas amortiguadas. Para esta descripción se tomará el signo - de modo que para $z > 0$ las ondas con $k^2 - u^2 - v^2 < 0$ tiendan a cero en amplitud. En el plano $z = 0$

$$\phi(x, y, z) = \iint A(u, v) \exp[-2\pi i \{ux + vy\}] du dv \quad (16)$$

y esta relación tiene la forma de una transformada de Fourier. Es común definir la transformada de Fourier de una función de 2

variables como

$$\bar{f}(f(x,y))(u,v) = \iint f(x,y) \exp[-2\pi i\{ux + vy\}] dx dy \quad (17)$$

y su transformada inversa

$$\bar{f}^{-1}[g(u,v)](x,y) = \iint g(u,v) \exp[-2\pi i\{ux + vy\}] du dv \quad (18)$$

de modo que (16) se convierte en

$$\phi(x,y,0) = \bar{f}^{-1}[A(u,v)](x,y,0) \quad (19)$$

$$\text{ó } A(u,v) = \bar{f}[\phi(x,y,0)](u,v) \quad (20)$$

Nótese que las variables u y v tienen por una parte el significado de vectores de onda en la ecuación (16) y por la otra el significado de frecuencias espaciales de la distribución de amplitud en la ecuación (20)

La relación (20) nos permite calcular $A(u,v)$ si se conoce la amplitud para $z=0$ $\phi(x,y,0)$. Por otra parte la ecuación (14) da los valores de $\phi(x,y,z)$ para cualquier punto en el espacio dado A ; esto es, al conocer ϕ en $z=0$ quedan determinados sus valores en todo el espacio.

Por desgracia en la práctica es tan difícil hallar $\phi(x,y,0)$ como $\phi(x,y,z)$ por lo que las relaciones (14) y (20) pueden usarse con ventaja solamente si se da un procedimiento relativamente sencillo para calcular $\phi(x,y,0)$. Un procedimiento de esta naturaleza es dado por la aproximación de Kirchhoff.

Supongase que en $z=0$ hay un objeto, la amplitud en $\phi(x,y,0)$ es igual a

$$\phi(x,y,0) = T(x,y) \cdot \phi_0(x,y,0) \quad (21)$$

donde $\phi_0(x,y,0)$ es la amplitud que habría en $z=0$ si el objeto no existiera y $T(x,y)$ es una función compleja que depende del objeto.

Si el objeto consiste de porciones transparentes y opacas entonces $T=0$ ó 1 respectivamente; en general

$$T = t \exp[i\delta] \quad (22)$$

donde t representa un cambio en la amplitud de la onda al pasar por el objeto y δ indica un cambio en la fase. T recibe el nombre de función de transmisión.

Al usar la ecuación (14) es más conveniente tomar la transformada de Fourier de ambos miembros

$$\hat{\phi} = \mathfrak{F}\phi = \hat{\phi}(u,v,0) \exp[-2\pi i(k^2 - u^2 - v^2)^{1/2}z] \quad (23)$$

con lo que se vé que en espacio recíproco, el efecto de propagar la onda desde $z=0$ hasta z está representado por multiplicación por $\exp[-2\pi i(k^2 - u^2 - v^2)^{1/2}z]$. En espacio real, las ecuaciones se obtienen aplicando la transformada inversa de Fourier a la ecuación (23) y usando el teorema de convolución

$$\phi(x,y,z) = \phi(x,y,0) * \mathfrak{F}^{-1}[\exp[2\pi i(k^2 - u^2 - v^2)^{1/2}z]] \quad (24)$$

donde $*$ denota una integral de convolución.

En el caso de electrones siendo difractados por un sólido, los ángulos de dispersión son bastante pequeños. Esto significa que u , v son pequeños con respecto a k por lo que podemos aproximar

$$(k^2 - u^2 - v^2)^{1/2} \approx k - \frac{(u^2 + v^2)}{2k} \quad (25)$$

con lo que (23) se reduce a

$$\hat{\phi}(u,v,z) = \hat{\phi}(u,v,0) \exp[2\pi i\left\{\frac{u^2 + v^2}{2k}\right\}z] \quad (26)$$

y en donde frecuentemente se omite el término $\exp[-2\pi ikz]$ pues es una fase constante respecto a u y v . La expresión (24) se simplifica

$$\phi(x,y,z) = [\phi(x,y,0) * \left(\frac{-i}{z\lambda}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{i\pi k}{z}(x^2 + y^2)\right\}] \exp[-2\pi ikz] \quad (27)$$

Las expresiones (26) y (27) junto con la aproximación de Kirchhoff (21) constituyen la aproximación de ángulos pequeños a la difracción de Fresnel.

El factor $\exp\left[-\frac{i\pi k}{z}(x^2 + y^2)\right]$ describe la propagación por una distancia z y recibe por ello, el nombre de propagador.

Si un objeto de transmisión $T(x,y)$ es iluminado por una onda plana, la amplitud a una distancia R está dada por

$$\phi(x,y,R) = T(x,y) * \exp\left[-\frac{i\pi k}{R}(x^2 + y^2)\right] \quad (28)$$

que es la ecuación (27) en la cual hemos omitido los términos que dependen exclusivamente de R .

La amplitud calculada por (28) se denomina como patrón de difracción de Fresnel.

Un caso importante es aquel en el cual R es grande comparado con las dimensiones del objeto. La ecuación (28) puede escribirse como $\phi(x,y) = \exp\left[\frac{-i\pi k}{R}(x^2 + y^2)\right] \cdot \iint \exp\left[\frac{-i\pi k}{R}(x'^2 + y'^2)\right] T(x',y') \cdot$

$$\exp\left[\frac{\pi i k}{R}(2xx' + 2yy')\right] dx' dy' \quad (29)$$

y como suponemos a R grande podemos despreciar en la integral el factor $\exp\left[\frac{-i\pi k}{R}(x'^2 + y'^2)\right]$. La ecuación anterior se convierte en

$$\phi(x,y) = \exp\left[\frac{-i\pi k}{R}(x^2 + y^2)\right] \cdot \iint dx' dy' T(x',y') \exp\left[\frac{2\pi i k}{R}(xx' + yy')\right] = \exp\left[\frac{-i\pi k}{R}(x^2 + y^2)\right] \cdot (\mathfrak{F}T)\left(\frac{x}{\lambda R}, \frac{y}{\lambda R}\right) \quad (30)$$

Este es el caso de la difracción de Fraunhofer, y se ve de la última expresión que la distribución de amplitud es la transformada de Fourier del objeto.

Después de describir sencillamente la propagación de los electrones, Ahora veremos como se forma una imagen. Para hacer una descripción sencilla de como es la formación de imágenes, trataremos únicamente el caso de una lente ideal.

Llamaremos lente ideal a un sistema óptico plano que tiene la propiedad siguiente :

Si a una distancia R de la lente se genera una onda esférica, la lente la convertirá en una onda esférica convergiendo hacia R' donde $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = \frac{1}{f}$ y f es un coeficiente que depende de la lente y se supone que $R, R' > f$.

Con lo anterior estamos diciendo que una lente ideal produce una imagen puntual de una fuente puntual.

La función de transmisión de la lente puede obtenerse fácilmente pues la onda $\phi(x,y)$ al propagarse hasta la lente producirá una amplitud

$$\phi = \delta(x,y) * \exp\left[\frac{-ik}{2R}(x^2 + y^2)\right] = \exp\left[\frac{-ik}{2R}(x^2 + y^2)\right] \quad (31)$$

y si la lente tiene una función de transmisión $T(x,y)$ la amplitud después de la lente será

$$\phi' = T(x,y) \exp \left[\frac{-ik}{2R} (x^2 + y^2) \right] \quad (32)$$

por otra parte, esta amplitud ϕ' al propagarse hasta R' debe producir una distribución puntual $\delta(x,y)$. Propagando esta distribución hacia atrás por R' tendremos que después de la lente

$$T(x,y) \exp \left[\frac{-ik}{2R} (x^2 + y^2) \right] = \exp \left[\frac{ik}{2R'} (x^2 + y^2) \right] \quad (33)$$

ó sea

$$T(x,y) = \exp \left[\frac{ik}{2} (x^2 + y^2) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \right]$$

Y como $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = \frac{1}{F}$

$$T(x,y) = \exp \left[\frac{ik}{2F} (x^2 + y^2) \right] \quad (34)$$

Con T dada por (34) es fácil ver que las propiedades que tienen las lentes de formar imágenes se reproducen fielmente. En efecto, suponga que un objeto plano tiene una transmisión $\phi(x,y)$; que sobre él incide una onda plana y que se encuentra a una distancia R de la lente; la amplitud $\phi'(x,y)$ a una distancia R' después de la lente será

$$\begin{aligned} \phi'(x,y) &= \int dx' dy' dx'' dy'' \phi(x',y') \exp \left[\frac{-ik}{2R} (x'' - x') + (y'' - y')^2 \right] \cdot \\ &\exp \left[\frac{ik}{2F} (x''^2 + y''^2) \right] \exp \left[\frac{-ik}{2R'} ((x - x'')^2 + (y - y'')^2) \right] \end{aligned} \quad (35)$$

si $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = \frac{1}{F}$ entonces la expresión se simplifica a

$$\begin{aligned} \phi'(x,y) &= \int dx' dy' dx'' dy'' \phi(x',y') \exp \left[\frac{ik}{2} \left(\frac{2x'}{R} + \frac{2x''}{R'} \right) x'' \right. \\ &+ \left. \left(\frac{2y'}{R} + \frac{2y''}{R'} \right) y'' + x'^2 \left(-\frac{1}{R} \right) + y'^2 \left(-\frac{1}{R} \right) + x''^2 \left(-\frac{1}{R'} \right) + y''^2 \left(-\frac{1}{R'} \right) \right] = \\ &\int dx' dy' \phi(x',y') \exp \left[\frac{ik}{2} \left(-\frac{x'^2}{R} - \frac{y'^2}{R} - \frac{x''^2}{R'} - \frac{y''^2}{R'} \right) \delta \left(\frac{x'}{R} + \frac{x''}{R'}, \frac{y'}{R} + \frac{y''}{R'} \right) \right] \\ &= R\phi \left(\frac{Rx}{R'}, \frac{Ry}{R'} \right) \exp \left[\frac{ik}{2} \left\{ x^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{R}{R'} \right)^2 + y^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{R}{R'} \right)^2 \right\} \right] \quad (36) \\ &Y \\ &|\phi'(x,y)|^2 = R^2 |\phi \left(-\frac{Rx}{R'}, \frac{Ry}{R'} \right)|^2 \quad (37) \end{aligned}$$

De esta última expresión puede verse que la imagen es una re-creación del objeto invertida y ampliada por $R'/R = M$.

Cuando $R' = f$ tenemos en forma análoga

$$\phi(x', y') = \int dx' dy' \phi(x', y') \exp \left[-\frac{ik}{f} (x'^2 + y'^2 - 2xx' - 2yy') \right] \cdot \int dx'' dy'' \exp \left[\left(-\frac{ik}{2R} \right) ((x'' - x)^2 + (y'' - y)^2) \right] = \left(\frac{2\pi R}{ik} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{ik}{f} (x'^2 + y'^2) \right] \int dx'' dy'' \phi(x'', y'') \exp \left[\frac{ik}{2f} (-2xx'' - 2yy'') \right] \quad (38)$$

Dicho de otra manera, la distribución en $R' = f$ es el patrón de difracción de Fraunhofer.

ANEXO C

PREPARACION DE MUESTRAS

Para realizar microscopía electrónica de alta calidad se requiere cuando menos de tres condiciones: Un microscopio con las cualidades necesarias, conocimiento de la teoría respectiva y por supuesto, de buenas muestras. Una muestra bien preparada reduce considerablemente el tiempo de trabajo al M.E., hace posible la obtención de más y mejor información de las muestras observadas y facilita el procesamiento posterior de dicha información; siendo por el contrario que, una mala muestra obstaculiza el observar y estudiar los aspectos que se desean encontrar en ellas, dificulta la utilización de cualquier técnica de microscopía y puede hasta darse el caso de perder una sesión completa al microscopio.

Con lo anterior se puede deducir lo importante que es una buena muestra para microscopía. Para contestar a la interrogante que surgiría de inmediato, de ¿ Qué es una buena muestra y cómo se prepara ?, hay que analizar tres factores importantes : La naturaleza de la muestra, la transparencia de la muestra a los electrones y el daño que estos causan al material a observar. Los dos últimos factores se derivan de la interacción electrones materia, siendo la transparencia a los electrones, un problema sólo para la técnica de microscopía electrónica de transmisión y el daño por radiación es un problema común para todas las técnicas.

La naturaleza de la muestra es muy importante, ya que ella junto con lo que específicamente se pretenda estudiar en la misma, determinarán la técnica específica a utilizar.

La transparencia al haz de electrones es un factor muy variable. Es muy difícil de establecer un valor máximo de espesor de la muestra que puede ser atravesado por el haz de un M. E., ya que hay un número enorme de variables que determinarán qué tan gruesa

puede ser la muestra a estudiar : Voltaje de aceleración de los electrones incidentes, sección eficaz de dispersión para electrones del material bajo análisis, número atómico del material, limpieza de la muestra, etc. Sin embargo, un valor típico tanto para muestras biológicas como inorgánicas es el de 3000 Å de espesor, y eso considerando microscopios de medio y alto voltaje. Generalmente, para materiales no biológicos, a mayor número atómico menor deberá ser el grueso medio de la muestra que se introduce en el M.E.T. y este puede ser el primer criterio a tener en cuenta al preparar especímenes para observación en el microscopio electrónico.

Además, el arreglo atómico de los materiales a estudiar resulta un factor importante a considerar. En efecto, se sabe que materiales cristalinos pueden observarse en el microscopio usando muestras mucho más gruesas que las que es posible estudiar de materiales amorfos.

De lo anterior se comprenderá de inmediato la enorme dificultad asociada en la preparación de material biológico para microscopía.

El daño por radiación se debe a la alta cantidad de radiación que una muestra recibe en un microscopio (aproximadamente 10^{10} rad en un M.E.T.), lo que provoca, en algunos casos, que el material a observar sufra graves daños y alteraciones.

En la figura C1 se puede observar la interacción que existe entre los haces electrónicos y la muestra. Se pueden notar todas las radiaciones producto de esta interacción, al igual que los daños más comunes que tienen lugar al irradiar a los materiales con un haz de electrones de alta energía.

Muchas de estas radiaciones son útiles y dan información adicional de la muestra y se han aprovechado por medio de técnicas de microscopía que se basan en la utilización de una o de algunas de ellas, podemos citar por ejemplo, los electrones secundarios y retrodispersados son utilizados para hacer microscopía de barrido,

los rayos X se utilizan para realizar microanálisis químico y los

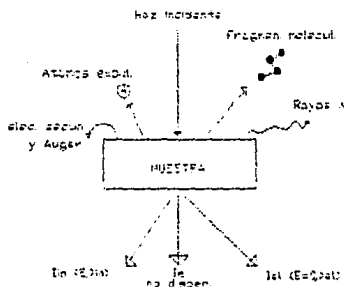


Fig. C1 Diagrama de la interacción de la muestra con los haces electrónicos

electrones transmitidos los que se utilizan para la microscopía de transmisión [2,3].

Debido a la interacción de los electrones y la muestra, el uso del microscopio electrónico lleva implícita una pregunta importante acerca de la representatividad de las observaciones que en él se hacen. En efecto, aún si se supone que la imagen de la muestra durará en la pantalla lo suficiente para tomar algunas fotografías, es importante el cuestionarse si lo que se observa es en realidad la estructura perteneciente originalmente al material, o bien si ha sido causada por el haz de electrones con el que se analiza la muestra.

En el caso de materiales de origen orgánico, este problema suele ser de gran importancia, ya que es muy común que sucedan alteraciones en la muestra debidas al haz electrónico. Por ello primeramente se debe tener el cuidado suficiente para evitar, o bien minimizar lo más posible, los daños a la muestra; esto es posible teniendo condiciones controladas en el microscopio, como

son la utilización de un haz poco condensado y teniendo un voltaje de aceleración bajo, apenas lo suficientemente energético para poder realizar la observación.

En algunas ocasiones, se puede dar cierta protección a la muestra con la utilización de recubrimientos de carbón, o bien con algunos agentes químicos, como lo encontrado en este estudio, que el PTA (un agente de contraste), al fijarse en la superficie de la muestra, crea una pequeña capa externa que hace que la muestra tenga una resistencia un poco mayor a la interacción con los electrones.

Las deformaciones debidas al haz de electrones y si es el caso, la utilización de un aditamento para reducir el daño en la muestra, o para cualquier otro fin, son de enorme importancia el tomarlos en cuenta y considerar sus efectos que pudiesen tener al momento de interpretar una imagen obtenida del microscopio.

Hay varias técnicas de preparación de muestras, las cuales varían dependiendo del tipo de material que se trate y de su naturaleza.

Las técnicas que a continuación mencionaremos, son aplicables para varios tipos de materiales y no todas ellas son aplicables a polímeros o demás materiales de origen orgánico, pero se mencionan ya que en un momento dado pueden resultar de utilidad para el lector. No se ahondará en los métodos a mencionar, pero si alguno resulta atractivo se puede obtener mayor información consultando la literatura [13 a 15].

Muestras para estudios en ciencia de materiales y otras aplicaciones en física.

Adelgazamiento: Esta técnica es util para materiales duros, no frágiles y que se pueden obtener de ellos piezas pequeñas. La técnica se puede dividir en dos partes que son : primeramente el adelgazamiento grueso en donde se puede alcanzar un espesor de la muestra de 0.1μ o menos, después un adelgazamiento fino o acabado de la muestra.

Para el adelgazamiento grueso, se tienen los métodos mecánicos tradicionales los cuales consisten en el uso de sierras, ya sean de alambre o circulares de acero o diamante. Cabe mencionar que estos métodos introducen muchos defectos y provocan muchos daños a la estructura de los materiales y por otro lado, las sustancias abrasivas y lubricantes que se utilizan en ellos, no son recomendables de usar para el caso de materiales porosos.

Otros métodos mecánicos a utilizar son la cortadora de "chispa", utilizable para materiales conductores, las mezclas abrasivas y las lijas.

Otro método de adelgazamiento grueso es el método electroquímico, el cual tiene la ventaja de ser un método que causa menores daños a la estructura de la muestra, pero tiene el inconveniente de ser un proceso muy preferencial debido a la reactividad selectiva de las sustancias químicas que usa lo que produce adelgazamientos no homogéneos en los casos de tener muestras de materiales con diferentes fases.

Para los adelgazamientos finos o de acabado final podemos citar a los sistemas de "jet" y a la erosión iónica. El primero de ellos es un caso particular de los métodos electroquímicos y consiste en hacer que una corriente fina de electrolito la cual proviene de un tubo. El tubo y la solución de electrolito, forman el cátodo y la muestra es el ánodo.

Este método produce buenas muestras con pocos daños pero tiene la desventaja de ser muy lento.

La erosión iónica consiste en un haz de iones que incide sobre la muestra y arranca átomos de ella. Este método da origen a muestras de muy alta calidad, pero resulta ser un método caro y en algunos casos difícil de monitorear y es muy lento.

Después de las técnicas de adelgazamiento, podemos mencionar las técnicas de evaporación en vacío. Estas técnicas tienen como fin

producir películas delgadas de los materiales a observar los cuales pueden ser cristalinos o amorfos.

La evaporación de un material requiere de una cámara de vacío y de un método como el que se ha descrito para la evaporación de carbón para recubrir rejillas de cobre que tienen una monocapa de colodión (VER CAPITULO 1). Existen muchos factores a controlar en esta técnica a fin de conseguir una película delgada de acuerdo a nuestros fines; sería muy extenso hablar de todas las variantes que esta técnica ofrece y de su importancia no sólo para la microscopía electrónica, sino también por sus aplicaciones tecnológicas; por ello es recomendable el consultar la literatura citada para tener una mayor información al respecto.

Una técnica más a utilizar para muestras para estudio en ciencia de materiales, es la de pulverizar el material a observar, hacer una suspensión de estos polvos en un solvente, colocar una gota de la suspensión en una rejilla de cobre y esperar a la evaporación del solvente. Para esta técnica hay que tener en mente si es conveniente o no pulverizar el material, ya que se puede perder información sobre el acomodo de diferentes fases y por otra parte hay que seleccionar muy bien el solvente a usar para realizar la suspensión, ya que éste no debe alterar a la muestra.

Preparación de muestras de origen orgánico.

Estas técnicas son muy importantes y tienen gran aplicación dentro del estudio de polímeros por microscopía electrónica. Cabe mencionar que la preparación de una muestra polimérica es de mayor dificultad que una muestra metálica, pero más sencilla que una muestra biológica.

En el caso de materiales de origen orgánico, además de los problemas derivados de la interacción electrones-materia, hay dificultades para su observación y que deben tomarse en cuenta al momento de preparar las muestras; estas dificultades se deben principalmente a las características propias de los materiales, como es el no poder condicionar la electricidad en la mayoría de los

casos, lo que provoca la acumulación de cargas electrostáticas que alterarán la imagen de la muestra en el microscopio, ya que estas cargas actuarán como pequeñas lentes magnéticas que interactúan con los haces electrónicos.

Otro problema que existe, es el que todos los materiales orgánicos están formados principalmente de carbón y este es un elemento que tiene un valor muy pequeño del factor atómico de dispersión, lo que hace que tengamos imágenes poco contrastadas de estos materiales.

Para resolver el problema derivado de la no conducción eléctrica, es necesario colocar a la muestra en una rejilla de carbón o bien, recubrirla con una película fina de un material conductor, el cual puede ser carbón, aluminio u oro.

Con lo que respecta al bajo contraste de las imágenes, estas pueden mejorar con la ayuda de un aditivo químico que se aplica a la muestra en un proceso llamado de "tinción", del cual hablaremos con detalle en el siguiente anexo.

Una técnica muy útil para obtener muestras de materiales de origen orgánico, es la microtomía. En esta técnica se hacen cortes muy finos del material a observar, con espesores lo suficientemente delgados para poder ser observados en el M.E.T., siendo este grosor del orden de los 200 nm.

La limitación que presenta la microtomía es que sólo puede ser usada para materiales de poca dureza. El caso contrario, de materiales muy blandos también es un problema, pero que tiene alternativas para poder llevar a cabo el corte.

Los materiales demasiado blandos los cuales no resistirían las manipulaciones que la técnica implica, es necesario encapsularlos dentro de una matriz de resina epóxica, realizar el corte y después disolver a la resina para recuperar a la muestra; pero esto origina el problema de poder disolver a la resina sin que se afecte la muestra.

Otro problema que se presenta, es que muchos materiales orgánicos se degradan con el calor generado durante el corte, por lo cual es necesario un congelamiento previo de la muestra, claro está que hay que hacer este congelamiento con mucho cuidado, ya que en algunos casos, este material puede contener agua en su interior, la cual se expandirá al congelarse y puede dañar la estructura de la muestra.

Otras técnicas de preparación de muestras orgánicas son la replicación y el sombreado ambas se basan en cubrir la superficie de la muestra con una película, evaporada al vacío.

Para el caso de la replicación, la película a depositar puede ser de carbón, polímero o de algunos metales o sus óxidos. Al remover la película, vamos a tener una réplica de la superficie del material original, siendo este paso el más delicado del proceso por lo que muchas veces resulta muy difícil conservar la muestra original, siendo de mayor facilidad el eliminarla por medio de su solvatación.

En la técnica de sombreado, la película que se evapora sobre la muestra puede ser de carbón, Pt/C, Au/Pd, Pt/Pb y WO. Se hace la evaporación con un ángulo de incidencia de alrededor de 45° y el resultado es la creación de sombras sobre la muestra debido a la existencia de protuberancias y endiduras en la superficie del material, ya que la película así depositada no es homogénea.

Con esta técnica se resuelven los problemas de bajo contraste en las imágenes, ya que la existencia de sombras hará que se mejore notablemente el contrastado en la imagen.

Hay que mencionar los problemas que las técnicas anteriores tienen y que son principalmente el tiempo que se toma en evaporar la película sobre la muestra y el controlar que en la película crezcan granos de tamaño pequeño que no cubran algunos detalles propios de la superficie de la muestra. Este problema es la principal limitación de la técnica, pues no permite lograr

resoluciones espaciales menores de 20 Å, que en muchos casos es insuficiente.

Hay otras técnicas de preparación de muestras ya más afocadas hacia los materiales poliméricos, estas varían dependiendo del proceso de síntesis del polímero o de como se tiene el material, el cual puede estar formando "pellets", perlas, filamentos, polvos, soluciones o emulsiones, etc.

Para el caso de tener polímeros en soluciones, suspensiones y emulsiones; se puede aplicar la técnica desarrollada y utilizada en los materiales estudiados en este trabajo. La descripción detallada de la técnica se encuentra en el capítulo I de esta tesis.

Cuando tenemos un polímero sólido, se pueden realizar las siguientes técnicas, teniendo siempre en mente lo que se pretende observar y que la técnica misma no altere la estructura del material.

Se puede realizar una solución del polímero con una cantidad pequeña de disolvente, apenas el necesario para lograr la solvatación del mismo. Después de esto, se coloca una gota de solución en una rejilla y se espera hasta la evaporación total del disolvente.

Una variante de esta técnica que puede ser usada para materiales de estructura compleja (por ejemplo poliestirenos de alto impacto). Consiste en disolver a la muestra en un disolvente poco volátil o de presión de vapor baja. Se coloca una gota de la solución sobre la rejilla y se espera a la evaporación total, la cual será muy lenta, pero dará tiempo al acomodamiento de la estructura propia del material, cosa que un disolvente que evapora rápidamente no permitirá.

Por último mencionaremos la técnica pulverización y suspensión del material a observar. Aquí, el material es molido y sus polvos se

ANEXO D
AGENTES DE CONTRASTE

Como ya habíamos mencionado con anterioridad, uno de los graves problemas que se tiene al trabajar con muestras de materiales de origen orgánico, es el poco contraste que presentan al observarse al microscopio electrónico. La razón de este problema ya se ha dicho, es por los valores tan cercanos y tan pequeños de los factores atómicos de dispersión de los elementos que forman al material.

En la microscopía electrónica de transmisión, el contraste es la diferencia en densidad electrónica de diversas partes de la muestra [1,3,4].

En el caso de los polímeros y en general de todos los materiales orgánicos, la variación en la densidad electrónica es muy pequeña, lo que ocasiona que tengamos imágenes con muy poca definición perdiéndose la mayor parte de la información microestructural del objeto en observación, provocando esto que no sea posible realizar un estudio morfológico del material.

Un método muy común para solucionar este problema es el utilizar un aditivo químico que permita cambiar de manera controlada la densidad electrónica, produciendo un mayor contraste. Al proceso de añadir dicho aditivo se le llama *tinción* y a la sustancia química que se utiliza como aditivo se le llama *agente de contraste*.

En el significado estricto de la palabra, no estamos realizando una tinción propiamente del material, ya que no estamos agregando un colorante. Lo que se hace realmente es introducir en las macromoléculas del material, moléculas del agente de contraste, lo que producirá en la imagen una mejor diferenciación de las diferentes regiones que pudieran existir en la muestra y que interactuaron con las moléculas de dicho agente, ya que estas

sustancias tienen en su estructura molecular, átomos con un factor atómico de dispersión alto y por lo tanto, habrá una diferencia en la densidad electrónica en dichas regiones, resaltándolas y permitiendo que se observen detalles de la estructura presente en la muestra [1].

Los agentes de contraste se pueden separar en dos grupos, dependiendo de su forma de actuar sobre el material en el que se aplica [1].

Un agente de tinción positiva, es aquel que no reacciona químicamente con la muestra, existiendo solamente una interacción física con la muestra. Esta interacción se da principalmente a nivel superficial, pero es sabido, que también existe una cierta penetración de las moléculas del agente de contraste hacia el interior de la muestra; el grado de penetración dependerá de la sustancia utilizada para hacer el teñido y de la naturaleza del sustrato en el que se está aplicando [17].

Este tipo de agentes de contraste, no alterarán la naturaleza química de la muestra, pero tampoco se logra realizar con ellos, una tinción selectiva en la muestra y por lo tanto, no será fácil distinguir fases dentro de la muestra, si es que éstas existen.

Ejemplos de agentes de tinción positiva, son el ácido Fosfotúngstico (PTA) y al Acetato de Uranilo.

Los agentes de tinción negativa, son aquellos que reaccionan químicamente con la muestra. La reacción química se dará con ciertos grupos funcionales de los existentes en las moléculas de la muestra.

Cada agente de contraste tiene sus grupos funcionales preferenciales con los cuales reaccionará, dando con esto una tinción selectiva, ayudando a que se distingan bien las fases que pudiesen existir en una muestra.

Con este tipo de agente de contraste si hay un cambio en la naturaleza química de la muestra, siendo esto de mucha relevancia en el momento de interpretar una imagen obtenida.

El OsO_4 y el RuO_4 son ejemplos de este tipo de agentes de contraste.

El utilizar un agente de contraste para mejorar la definición en las imágenes, tiene sus desventajas, las cuales se deben tomar en cuenta para poder realizar un estudio serio de algún material que requiera de su uso. Las diferentes desventajas que se pueden presentar son :

Un cambio estructural de la muestra debido a que realmente, no estamos viendo la estructura real de la muestra, sino la estructura resultante de haber incluido el agente de contraste en la muestra.

Cristalización del agente de contraste sobre la muestra, lo que causa un enmascaramiento de la misma. Esta cristalización puede ser provocada por el uso de una cantidad excesiva de la sustancia contrastante (una alta concentración de la solución utilizada, ó bien, un tiempo de contacto muy prolongado); por la interacción con el haz electrónico ó ambos.

Una limitación en la resolución, lo que impedirá hacer estudios a fondo del material.

Una tinción preferencial en el caso de los agentes de tinción negativa, lo cual puede ser benéfico en algunos casos pero en otros puede resultar un problema serio.

La mayoría de estas sustancias son muy tóxicas, lo que ocasiona que se deba tener un cuidado especial al manipularlas, tratando de evitar el contacto directo con las sustancias y con los vapores que se puedan desprender de ellas.

En la tabla D.1 encontramos algunos grupos funcionales que se pueden encontrar en diferentes materiales poliméricos, con ellos aparecen los agentes de contraste que se pueden utilizar para cada caso.

El método a emplear para realizar la tinción, puede variar de sustancia a sustancia, al igual que la concentración y el tiempo de exposición que se requiere para lograr el teñido óptimo.

No se entrará en detalles de los diferentes métodos que existen para hacer una tinción, ni tampoco se ahondará en la forma de actuar de cada uno de los agentes de contraste.

En la tabla siguiente se pueden encontrar los agentes de contraste de uso más común y los materiales poliméricos en los cuales se pueden aplicar. Si se desea ampliar la información de alguno de estos agentes de contraste, de su modo de empleo, de su forma de actuar, ó bien, encontrar otras sustancias a aplicarse en los polímeros mencionados o en algunos otros materiales, se recomienda consultar la literatura citada en las referencias (1), (6), (14) y de la (16) a la (18).

Algo digno de mencionarse, es que algunos autores en la literatura, recomiendan más el uso de la tinción negativa que el de la tinción positiva, argumentando que en ocasiones la capa superficial que se forma con éste último tipo de agentes se llega a remover a causa del vacío existente en el microscopio electrónico [7].

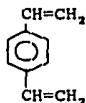
TABLA D.1

GRUPOS FUNCIONALES MAS COMUNES Y AGENTES DE CONTRASTE QUE SE PUEDEN UTILIZAR PARA ELLOS.

GRUPO FUNCIONAL	EJEMPLOS	AGENTE DE CONTRASTE
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	CADENAS SATURADAS	Acido Cloro-sulfónico
	(PE, PP)	Acido Fosfo-tungstico
$-\text{CH}=\text{CH}-$	CADENAS INSATURADAS	Tetróxido de Rutenio
	(Polibutadieno, Hule)	Tetróxido de Osmio
$-\text{OH}$	Alcoholes, aldehdos	Tetróxido de Osmio
$-\text{COH}$	(Alcohol Polivinílico)	Tetróxido de Rutenio
$-\text{O}-$	ETERES	Sulfuro de Plata
		Tetróxido de Osmio
$-\text{NH}_2$	AMINAS	Tetróxido de Rutenio
		Tetróxido de Osmio
$-\text{COOH}$	ACIDOS	Hidrazina y Tetróxido de Osmio
	ESTERES	Hidrazina y Tetróxido de Osmio
$-\text{COOR}$	(Acrilato de Butilo)	Acido fosfo-tungstico
	(Poliesteres)	Sulfuro de Plata
$-\text{CONH}_2$	AMIDAS	Acido fosfo-tungstico
	(Nylon)	Cloruro de Estaño
$-\text{CONH}-$	AROMATICOS	Tetróxido de Rutenio
	Poliámidas aromáticas	Sulfuro de Plata
	Oxido de polifenileno	Trifluoro-acetato de Mercurio

***Divinil Benceno.** (AROMATICO).

1-4 Divinil Benceno; (4-Vinil Estireno) ($C_{10}H_{10}$).



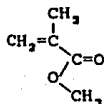
***ESTIRENO.** (AROMATICO)

Vinil Benceno; (Fenil etileno) (C_8H_8).



***METIL METACRILATO.** (ESTER)

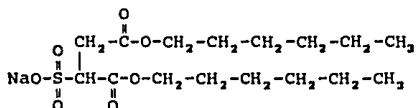
2-Metil-propenoato de metilo ($C_5H_8O_2$).



EMULSIFICANTES

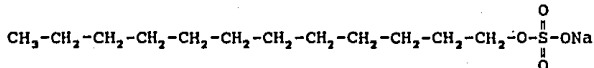
*M.A. 80 Aerosol Cyanamid.

Dihexil sulfosuccinato de sodio (C₁₈H₂₈O₇SNa).



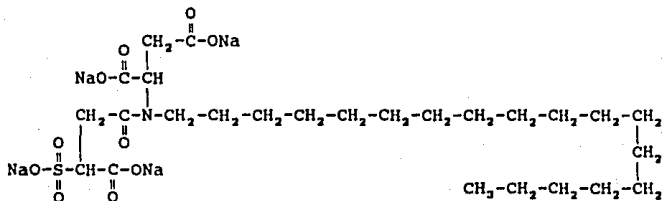
*LAURIL-SULFATO DE SODIO.

n-Dodecil-sulfato de sodio (C₁₂H₂₅O₄SNa).



*22 N Aerosol Cyanamid.

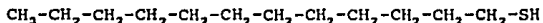
N (1-2-Dicarboxietil) N-octadecil sulfosuccinamato tetrasódico.
(C₂₈H₄₈O₁₀NSNa₄).



AGENTE DE TRANSFERENCIA A LA CADENA.

***n-DODECIL MERCAPTANO.**

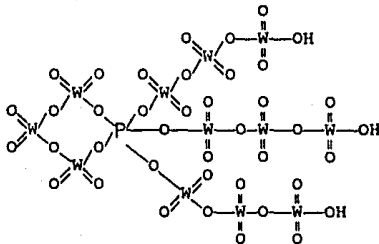
n-Dodeciltiol ($C_{12}H_{26}S$).



AGENTES DE CONTRASTE

***ACIDO FOSFOTUNGSTICO (PTA).**

Acido fosfowolfrámico ($H_2[P(W_3O_{10})_4]$).



***TETROXIDO DE OSMIO.**

Oxido de Osmio (VIII) (OsO_4).



***TETROXIDO DE RUTENIO.**

Oxido de Rutenio (VIII) (RuO_4).



BIBLIOGRAFIA.

- 1) L.Sauyer and D. Grubb. POLYMER MICROSCOPY , Chapman and Hall, New York 1987.
- 2) Heindrich Robert FUNDAMENTAL OF TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY , Interscience Pub., New York 1965.
- 3) D.K. Bowen and C.R. Hall MICROSCOPY OF MATERIALS , John Wiley and Sons, New York 1975.
- 4) J.W. Edington PRACTICAL ELECTRON MICROSCOPY IN MATERIAL SCIENCE , Mc Millan-Phillips Tecnical Library, 1975.
- 5) G.F. Bahr, F.B. Jonhson and E. Zeitler QUANTITATIVE ELECTRON MICROSCOPY , Williams and Wilkins, Baltimore 1965.
- 6) M.A. Hayat PRINCIPLES AND TECHNIQUES OF ELECTRON MICROSCOPY. BIOLOGICAL APPLICATIONS. Vol. 1, University Park Press, Baltimore 1981.
- 7) D. Hemsley MICROSCOPY OF POLYMERS SURFACES IN DEVELOPMENTS IN POLYMER CHARACTERIZATION , Edited by J.V. Dawkins (Applied Science, London 1978).
- 8) A.S. Holik, R.P. Kambour, D.G. Fink and S.Y. Hoobs MICROSTRUCTURAL SCIENCE , Vol 7 (Elsevier North Holland, Amsterdam 1979).
- 9) J.L. Stoves FIBRE MICROSCOPY , Van Nostrand, New Jersey 1958
- 10) C.H. Leigh-Dugmore MICROSCOPY OF RUBBER , Heffer, Cambridge 1961.

- 11) F.A. Ponce ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ATOMICA DE SOLIDOS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION. , Xerox Palo Alto Reserch Center , California 1987.
- 12) V.M. Castaño and F.A. Lagos ON THE USE OF DIGITAL IMAGE PROCESSING TECHNIQUES IN THE STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF EMULSION POLYMERS. , Material Letters, Vol 8 No.3, 1989.
- 13) P.J. Goodhew SPECIMEN PREPARATION IN MATERIALS SCIENCE IN PRACTICAL METHODS IN ELECTRON MICROSCOPY , Edited by A.M. Glauert, North Holland-American Elsevier, Amsterdam 1973.
- 14) M.S. Isaacson PRINCIPLES AND TECHNIQUES OF ELECTRON MICROSCOPY, BIOLOGICAL APPLICATIONS , Cap 1, Ed. M.A. Hayat, Van Nostrand Reinhold Company, Nueva York 1977.
- 15) P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan ELECTRON MICROSCOPY OF THIN CRYSTALS , Cap 2 Butterworth, Londres 1971.
- 16) J.S. Trent, J.I. Scheinbeim and P.R. Couchman RUTHENIUM TETRAOXIDE STAINING OF POLYMERS FOR ELECTRON MICROSCOPY , J. Am. Chem Soc. Mccromolecules, Vol 16 No. 4 1983.
- 17) M.A. Hayat POSITIVE STAINING FOR ELECTRON MICROSCOPY , Van Nostrand Reinhold, New York 1975.
- 18) P.R. Lewis and D.P. Knight STAINING METHODS FOR SECTIONED MATERIALS IN PRACTICAL METHODS IN ELECTRON MICROSCOPY , Edited by A.M. Glauert, North Holland-American Elsevier, Amsterdam 1977.

- 19) Billmeyer W.F. CIENCIA DE LOS POLIMEROS. , Reverté 1978.
- 20) Rodriguez F. PRINCIPIOS DE SISTEMAS DE POLIMEROS. , segunda ed., El Manual Moderno, México D.F., 1981.
- 21) Odian G. PRINCIPLES OF POLYMERIZATION. , second edition, John Wiley and Sons, New York 1981.
- 22) P.J. Feeney, D.H. Naper and R.G. Gilbert EMULSION POLYMERIZATION , J. Am. Chem. Soc. Vol 16 No. 4 1984.
- 23) J.Díaz, A. Cruz, L.M. Ruiz, R. Enriquez, L. Ríos, ESTUDIO DE LA TERPOLIMERIZACION DEL ESTIRENO, METACRILATO DE METILO Y ACRILATO DE BUTILO EN SEMICONTINUO. , Soc. Pol. Méx. Cong. IV, México D.F., 1988.
- 24) H. Rincón, N. Mirón, ESTUDIO DE LA COPOLIMERIZACION DE ACETATO DE VINILO/ACRILATO DE 2-ETIL HEXILO POR LA ADICION PROGRAMADA DE MONOMEROS EN EMULSION SINTESIS Y CARACTERIZACION. , Soc. Pol. Méx., 1988.
- 25) R. Velázquez, A. Cruz y V.M. Castaño ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE PARTICULAS DE EMULSIONES POLIMERICAS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION CONVENCIONAL. , Soc. Pol. Méx., IV Cong. Nac. Pol., México D.F., 1988.
- 26) A. Roldan y H. Diego SINTESIS DE POLIESTIRENO RETICULADO. RELACION SINTESIS-ESTRUCTURA Y PROPIEDADES , TESIS, Fac. de Química, U.N.A.M. , México 1989.
- 27) H.R. Shew, M.S. El-Aasser, and J.W. Vender Hoff, GRAD. RES. PROG. REPTS. , Emulsion Polymers Institute, Lehigh University 26,6, 1986.
- 28) A. Cruz, POLIMERIZACION EN EMULSION , División de Estudios de Posgrado, Fac. de Química, UNAM, 1987.

- 29) Blackley, D.C. EMULSION POLIMERISATION. THEORY AND PRACTICE , Great Britain L.T.D. 1975.
- 30) D.C. Basset PRINCIPLES OF POLYMER MORPHOLOGY , Cambridge University Press, Cambridge 1981.
- 31) M. Born and E. Wolf, PRINCIPLES OF OPTICS. , 6a. Edición, Pergamon, Oxford, 1980.
- 32) J.M. Cowley, DIFFRACTION PHYSICS. , 2A. Edición , North Holland, Amsterdam, 1981.
- 33) R.T. Morrison and R.N. Boyd ORGANIC CHEMISTRY , 4a. Edición, Fondo Educativo Interamericano, México 1984.
- 34) Productos Químicos y Reactivos, Merck 1974-75 Pag. 47 México 1974.