

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

MICROSEPARACION DE FASES DE POLIMEROS EN
BLOQUE Y SU ESTUDIO POR DIFRACCION DE
RAYOS-X EN ANGULO PEQUEÑO

TESIS DOCTORAL

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
P R E S E N T A :
ENRIQUE CAMPOS LOPEZ

México, D. F., 1970



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo se realizó en el

Instituto de Polímeros

de la

Universidad de Akron

bajo la dirección del

DR. DONALD McINTYRE a quién

agradezco profundamente su guía y amistad tan amablemente
brindadas

Los estudios doctorales que culminan con esta tesis
fueron posibles gracias a una beca concedida por el:

Instituto Nacional de la Investigación Científica

Agradezco a los Doctores:

Lewis J. Fetters del Instituto de Polímeros, su asistencia en la síntesis de las muestras.



P. W. Schmidt de la Universidad de Missouri su colaboración con la parte computacional.

Alfredo Maquet el haber leído el manuscrito

Agradezco al

Dr. José F. Herrán

su confianza y estímulo

A tī Mina

Con esperanza a mis hijos

A mis Padres

I N D I C E

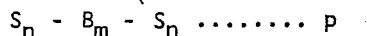
I .-	INTRODUCCION	1
II .-	ANTECEDENTES	4
II.1.-	Termodinámica de la microseparación de fases	5
II.1.1.-	Separación de fases en un sistema polímero(1)-polímero(2)	6
II.1.2.-	Microseparación de fases	7
II.1.3.-	Hipótesis fundamentales	8
II.1.4.-	Entropía	9
II.1.5.-	Entalpía H_{sf}	15
II.1.6.-	Predicción del radio del dominio	17
II.1.7.-	Otras teorías que explican cambios en la morfología	20
II.2.-	Difracción de rayos-X en ángulo pequeño	22
II.2.1.-	Intensidad difractada por una partícula	24
II.2.2.-	Intensidad promedio	25
II.2.3.-	El factor de forma $P(\)$	26
II.2.4.-	Variación de $F^2(h)$	28
II.2.5.-	Difracción por un grupo de partículas	29

11.2.6.- Interpretación de un máximo en en la curva de difracción	31
III.- PARTE EXPERIMENTAL	33
III.1.- Síntesis del polímero	34
III.2.- Caracterización	35
III.3.- Preparación de películas para su estudio por difracción	41
III.4.- Equipo de difracción	42
III.5.- Correcciones	46
IV.- RESULTADOS Y DISCUSION	70
IV.1.- Estudios preliminares	70
IV.1.1.- Influencia del disolvente	71
IV.1.2.- Influencia del peso molecular en el bloque de poliestireno	75
IV.1.3.- La influencia del peso molecu- lar en el bloque de polibuta-- dieneo	78
IV.2.- Estudio detallado	81
IV.2.1.- Región de Guinier	83
IV.2.2.- Zona de Bragg	85
IV.2.3.- Difracción por esferas	94
IV.2.4.- La macrored	108

IV.3.- Estadística del arreglo	122
IV.4.- La macrored y algunas teorías termodinámicas	130
V.- CONCLUSIONES	136
VI.- BIBLIOGRAFIA	138

1.- INTRODUCCION

Un polímero en bloque puede ser representado como:



en donde S y B indican unidades monoméricas químicamente diferentes, m y n los grados de polimerización de los diferentes bloques y p el número de éstos.

Es regla general que las mezclas de homopolímeros se separen en fases cuando son termodinámicamente incompatibles. Los polímeros en bloque también experimentan separación, según se ha encontrado por medio de diferentes técnicas experimentales como: análisis térmico diferencial (1-3) y microscopía electrónica (4-11), pero las dimensiones de las fases son microscópicas, ya que la unión química establecida entre los bloques provoca una pérdida en la movilidad. El componente menor en volumen forma pequeños agregados denominados dominios que se encuentran embebidos en una matriz constituida por el componente mayor.

Cuando S es un polímero de características plásticas, por ejemplo poliestireno, B es un elastómero, tal como polibutadieno y $p = 3$, las propiedades físicas de tales materiales se asemejan a las de un polímero reticulado (4,7 y 12),

lo cual parece ser debido a la presencia de dominios de estireno y a la propiedad de éstos para absorber la tensión.

Los estudios de microscopía electrónica han demostrado que dichos dominios presentan formas geométricas definidas, principalmente esferas y cilindros. Asimismo se ha demostrado que las dimensiones de tales agregados son bastante regulares. Esto depende, principalmente, de los porcentajes relativos en volumen de los diferentes bloques. Junto con este fascinante problema morfológico se encuentran sus implicaciones termodinámicas y el desarrollo de un modelo termodinámico que lo explique y permita preveer, no solo las condiciones necesarias para la obtención de las microfases, sino predecir la forma y dimensiones de tales agregados.

En la actualidad se han propuesto un gran número de modelos termodinámicos⁽¹⁴⁻²¹⁾, pero la ausencia de datos experimentales, principalmente en lo referente al parámetro de interacción χ_{sb} y a la tensión interfacial γ_{sb} , han impedido comprobar la veracidad de dichos modelos.

El presente trabajo es una contribución al esclarecimiento del problema, ya que se propone comprobar, mediante la aplicación de difracción de rayos-X en ángulo pequeño, no solo la existencia de dominios definidos, en cuanto a forma y ta-

maño, sino también que éstos, guardan entre sí arreglos definidos, constituyendo una macro-red de dimensiones gigantescas - $\sim 600 \text{ \AA}$ que depende, en cuanto dimensiones, de los pesos moleculares y así mismo que la isotropía del arreglo es función de las proporciones relativas de las subcadenas. En base a los parámetros estructurales obtenidos, tales como dimensiones del dominio esférico, distancias entre los mismos, etc., se calculan algunos valores termodinámicos tomando como base las teorías propuestas hasta la fecha.

II.- ANTECEDENTES.

Son dos los aspectos que se discutirán: El primero, la presentación de las principales generalidades termodinámicas sobre el -- fenómeno de la microseparación, revisando algunas de las teorías reportadas durante el año de 1969. Posteriormente, en la segunda parte, se darán algunos conceptos de la teoría de difracción de rayos-X en ángulo pequeño, en los cuales se fundamenta la interpretación, que posteriormente en el capítulo IV, se hace sobre los resultados experimentales obtenidos.

11.1.- TERMODINAMICA DE LA MICROSEPARACION DE FASES

Al ser disueltos dos componentes, llevan asociada una energía libre de mezcla ΔG_m , dada por la ecuación clásica:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

en donde ΔH_m y ΔS_m representan los cambios en la entalpía y entropía observados durante el proceso. Un valor negativo en ΔG_m indica que se logrará obtener completa miscibilidad y en caso contrario se observará una separación de fases. Esta ecuación es aplicable para procesos en equilibrio o bien reversibles. Sin embargo, aunque la mezcla de cadenas de dos homopolímeros químicamente diferentes no puede ser clasificada -- dentro de tales procesos, se ha encontrado que se puede, al menos cualitativamente aplicarla, debido a la tremenda restricción que sufren las cadenas en su movilidad.

La mezcla de dos componentes va invariablemente acompañada de un aumento en el desorden, es decir, de un ΔS_m mayor que cero. Este desorden será menor cuando se tengan cadenas poliméricas aunque indudablemente, seguirá conservando su carácter positivo. Esto, el desorden, favorecerá la formación de un sistema homogéneo.

El cambio ΔH_m es, en el caso de un sistema polímero(1)-polí--

mero(2), una medida de la afinidad entre las cadenas. Las macromoléculas tienen interacciones que originan un ΔH_m apreciable y positivo, siendo el resultado neto de la ecuación (1): ΔG_m mayor que cero y como regla general la separación de fases. La presencia de un sistema heterogéneo en polímeros en bloque, se ha reportado frecuentemente por la existencia de dos temperaturas de transición vítrea T_g (1-3) o bien, por medio de microscopía electrónica (4-11). Diferentes modelos de la microseparación de fases se han elaborado durante el último par de años. Casi todos los autores derivan su tratamiento a partir de principios termodinámicos.

11.1.1.- Separación de fases en un sistema polímero(1)-polímero(2).

Para calcular las propiedades en el equilibrio de un polímero en bloque, independientemente del número de éstos, es indispensable conocer dos parámetros fundamentales (22-24):

χ_{sb} .- Parámetro de Interacción polímero(1)-polímero(2)

γ_{sb} .- Tensión Interfacial entre los mismos sistemas.

El parámetro de interacción χ_{sb} (cantidad semiempírica adimensional, que caracteriza a la energía de interacción entre segmentos diferentes) puede ser calculado a partir de estudios de equilibrio de fases en mezclas de los oligómeros. La tensión interfacial hasta la fecha no ha sido estudiada para el sistema poliestireno-polibutadieno y los únicos valores encontrados en la literatura (25-30) son las tensiones interfaciales críticas individuales contra aire, así como su dependencia con el peso molecular y de la temperatura.

11.1.2.- Microseparación de fases.

Se han desarrollado diferentes aproximaciones para fundamentar termodinámicamente este fenómeno y la principal diferencia estriba en la importancia relativa que se le dé a los diferentes parámetros. Desafortunadamente, la carencia de datos experimentales, tanto para χ_{sb} como para γ_{sb} hace imposible la comprobación de ellas.

Feddors(14), Meier(15), Krause(16 y 17) Bianchi(18), Marker(19), Kaelbe(20) e Inoue (21) principalmente, han estudiado algunos de los aspectos fundamentales con diferentes

enfoques, coincidiendo todos ellos en afirmar la existencia de una energía libre de mezcla ΔG_m positiva, la cual igualan a la energía libre de separación de fases ΔG_{sf} pero con signo negativo.

$$\Delta G_{sf} = -\Delta G_m = \Delta H_{sf} - T\Delta S_{sf} \quad (2)$$

la energía libre que acompañe a tal fenómeno, deberá ser, por lo tanto menor que cero y los términos ΔH_{sf} y ΔS_{sf} estarán constituidos por diferentes aportaciones siendo necesario explicarlas cada una en forma separada.

11.1.3.- Hipótesis fundamentales

Las hipótesis fundamentales sobre las cuales descansan las diferentes teorías se resumen en los siguientes incisos:

- 1.- Las muestras se consideran monodispersas es decir, que todas ellas contienen cadenas con las mismas dimensiones promedio.
- 2.- Se asume completa separación de fases.
- 3.- El dominio, independientemente de su forma, está constituido únicamente por segmentos S.
- 4.- La cadena cumple con las características de estadística de "vuelo al azar", con perturbaciones permitidas por el uso del parámetro de expansión de cadena isotrópica.

5.- Los polímeros son amorfos, evitando contribuciones que pueda tener el orden interno de las cadenas en la entropía.

11.1.4.- Entropía

En la microseparación de fases la entropía está dada por diferentes aportaciones las cuales dependen del modelo de dominio adoptado. Ya que la interpretación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se hizo tomando como base un dominio esférico, se exponen a continuación las teorías basadas en tal geometría.

11.1.4.1.- Entropía de fijación ΔS_p

Al efectuarse la microseparación, es evidente que los puntos de contacto entre los segmentos S.....S-B.....B-S ...S deberán localizarse en la interfase, figura 1, ocasionando una apreciable disminución en la entropía al restringirse no solamente la movilidad de ese segmento sino el número de configuraciones que pudieran adoptarse

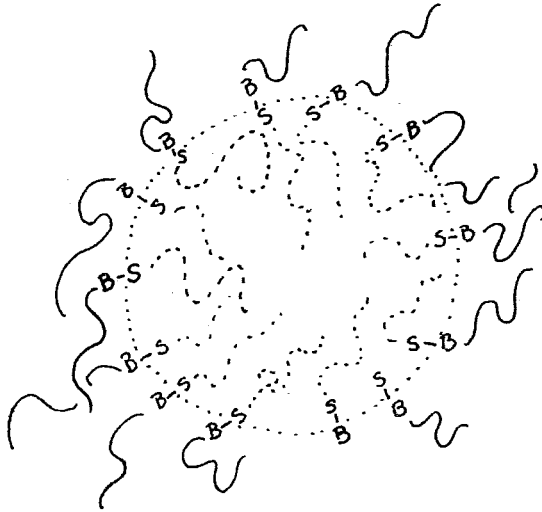


Figura 1.- Puntos de Contacto Localizados en la Interfase

Meier (15) y Krause (16 y 17) derivan esta entropía dividiendo la interfase en tantas celdas como subcadenas de S estén constituyendo el dominio y suponen que cada celda tiene la misma probabilidad de ser ocupada. Sin embargo, la principal diferencia estriba en que Meier toma en cuenta el espesor de la interfase

$$\Delta S_p = k N_{sb} \ln \frac{3\sigma_s}{\sigma_s + \sigma_b} \frac{\Delta R}{R} \quad (3)$$

y Krause la expresa como:

$$\Delta S = 2(m-1) \ln \frac{(z-1)}{e} \quad (4)$$

en donde N_{sb} representa el número total de cadenas en el sistema, σ_s y σ_b el número de segmentos que constituyen los bloques S y B respectivamente, k la constante de Boltzmann, R el radio del dominio en Angstroms, z el número de,

coordinación de la red*, m el número de bloques en la cadena y e la base natural de los logaritmos.

11.1.4.2.- Cambio de entropía al restringirse el volúmen disponible ΔS_v

Ya se mencionó en el inciso anterior que al fijarse las uniones entre los bloques en la interfase, la entropía ΔS_{sf} se reduce notablemente, por disminución del número de configuraciones disponibles. el resto de los segmentos también se afecta no solamente en el número de configuraciones posibles sino que deben ocupar determinados volúmenes, ya que los segmentos S deberán localizarse en el dominio y los B en la matriz. Esta restricción en los volúmenes disponibles y su efecto en la entropía ha sido tratada (15) como un problema de difusión, considerando que el inicio de la subcadena o bloque S.....S se encuentra localizado en la interfase y su extremo libre en $r < R$ en donde R es el radio del dominio y r la distancia del extremo libre al centro del dominio escogido como el origen.

De manera similar el principio del bloque B.....B se sitúa en la interfase pero su extremo se debe encontrar en $r > R$

* El término red se refiere, en este caso, a la teoría de la red para soluciones(31 y 32)

Este tratamiento considera únicamente cadenas de cadenas constituidas por dos bloques y, obviamente, al aumentar en uno el número de ellos, se requerirán correcciones (las cuales se mencionarán en el capítulo IV) que tomen en cuenta que ambos extremos de las subcadenas B.....B tendrán que situarse en la interfase, ya sea del mismo o de diferente dominio.

Si P_s representa la probabilidad de que el extremo del bloque S.....S se localice dentro del dominio, Meier (15) obtiene:

$$P_s(\sigma_s \cdot r, r < R) = 2 \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} J_0(i\pi r/R) \exp \dots \dots \dots (-i^2 \pi^2 \sigma_s^2 / 6R^2) \quad (5)$$

donde J_0 representa una función Bessel de orden cero, l las dimensiones del segmento estadístico o bien, unidad monomérica, σ_s el número de segmentos en el bloque y r la distancia al origen del extremo libre.

De igual manera, la probabilidad, P_b , de encontrar el extremo libre del bloque B en $r > R$ queda dada por :

$$P_b(\sigma_b \cdot r, r > R) = 1 - R \operatorname{Erfc} / r \quad (3/2 \sigma_b^2)^{1/2} (r-R) \quad (6)$$

en donde

$$\operatorname{Erfc} = 1 - \operatorname{Erfz}^* \quad (7)$$

El cambio total en la entropía por este concepto es:

$$* \operatorname{Erfz} = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

$$\Delta S_v = N_{sb} k (\ln P_s + \ln P_b) \quad (8)$$

el cual puede ser calculado conociendo las dimensiones de los bloques y α , la relación existente entre las dimensiones no-perturbadas de la cadena y el radio del dominio. Este aspecto será abordado nuevamente en 11.1.7.

Krause (16 y 17) no considera este tipo de contribuciones sino que, partiendo, de la mezcla completa, introduce un término que toma en cuenta, el cambio en la entropía experimentado al separarse las fases y supone que el volumen disponible para los diferentes segmentos antes y después de la microseparación se mantiene constante:

$$S = k(v_s \ln v_s + v_b \ln v_b) \quad (9)$$

v_s y v_b corresponden a las fracciones de volumen correspondientes.

Otro autor Bianchi (18), propone que el único cambio en la entropía sea el de tipo configuracional, que depende exclusivamente del número de microestados, en los cuales $2Y$ subcadenas de S puedan ser distribuidas en n dominios esféricos:

$$S = kT \ln \langle i \rangle \quad (10)$$

en donde $\langle i \rangle$ representa el promedio de subcadenas S por

dominio.

11.1.4.3.- Entropía de elasticidad ΔS_{el} .

Meier(15) es el único autor que considera este tipo de contribución que aunque despreciable en polímeros constituidos por dos bloques, no lo es en aquellos formados por tres subcadenas:

$$\Delta S_{el} = - 3 N_{sb} k (\alpha^2 - 1 - 2 \ln \alpha)/2 \quad (11)$$

en donde α es la relación entre las dimensiones no perturbadas de las subcadenas y el radio del dominio esférico, N_{sb} el número de cadenas constituyentes del sistema y k la constante de Boltzmann.

11.1.5.- Entalpia. ΔH_{sf} .

Son dos los factores que intervienen en los cambios de H_{sf} :

χ_{sb} el parámetro de interacción.

γ_{sb} la tensión interfacial.

Su importancia relativa varía de una teoría a otra, pero - todos los autores coinciden en señalar la ΔH_{sf} como el ne gativo del ΔH_m para una mezcla de los mismos homopolímeros.

Meier(15) propone:

$$\Delta H_{sf} = N_{sb} kT \chi_{sb} \Phi_s \quad (12)$$

en donde Φ_s representa la fracción, en volúmen, de S.

S. Krause (16 y 17) deduce:

$$\Delta H_{sf} = - kT V v_s v_b \chi_{sb} (1 - 2/z)/V_r \quad (13)$$

siendo V el volúmen total del sistema, v_s y v_b las fracciones en volúmen de los segmentos correspondientes, V_r el volúmen de cada sitio dentro de la red (Teoría de la Red de Soluciones), y z el número de coordinación dentro de la misma.

Otra contribución en ΔH_{sf} que debe considerarse la constituye la tensión interfacial, γ_{sf} , Bianchi supone que ésta es la -

única energía determinante en la ΔH_{sf} y propone:

$$\Delta H_{sf} = (4\pi)^{1/3} (3v_s)^{2/3} \gamma_{sb} (\langle i \rangle^{-1/3} - 1) \quad (14)$$

v_s representa el volúmen ocupado por el segmento s en el sistema, v el número total de moléculas e $\langle i \rangle$ el promedio de sub-cadenas de S contenidas por dominio. Meier por su parte considera que existe una interacción residual debida a la tensión interfacial y la denomina energía libre de superficie:

$$G_s = 9N_{sb} M_s^{1/2} \gamma_{sb} / 4 A \alpha \rho K \quad (15)$$

en dicha ecuación γ_{sb} representa la tensión interfacial, A el número de Avogadro, ρ la densidad de la mezcla, α el parámetro de expansión de cadena (la relación entre la dimensión no-perturbada y el radio del dominio), M_s el peso molecular del bloque S y K una constante determinada experimentalmente (66).

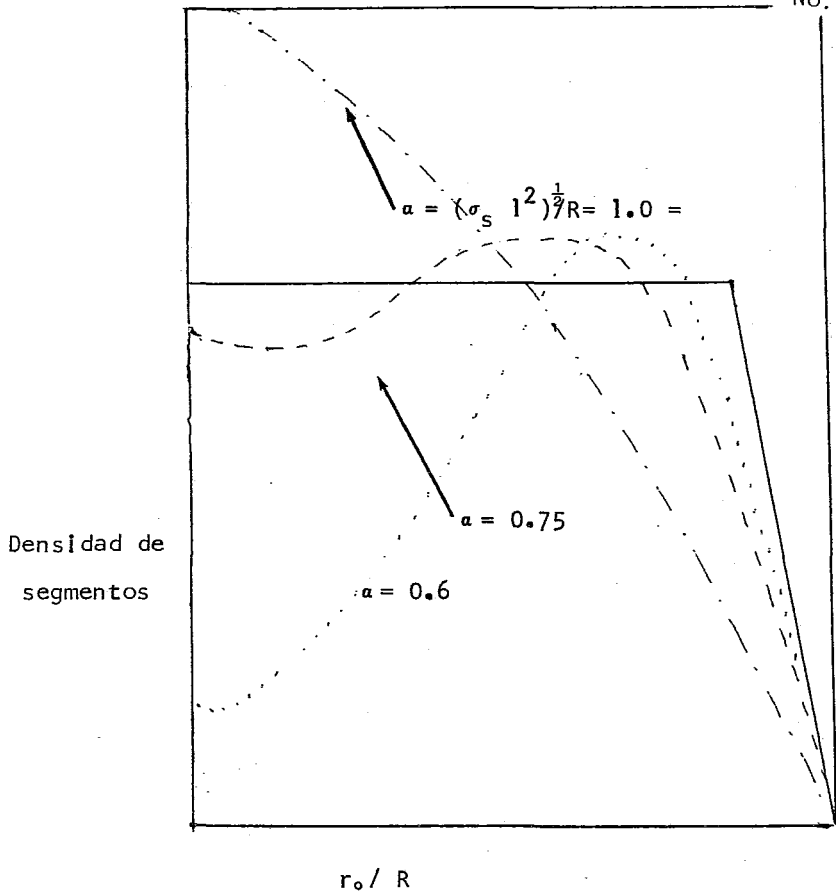
11.1.6.- Predicción del radio del dominio.

El radio del dominio esférico está relacionado con dos parámetros:

$$\begin{aligned} & \text{Dimensiones no perturbadas de extremo } \langle r_0^2 \rangle^{1/2} \\ & \text{Tensión interfacial } \gamma_{sb} \end{aligned}$$

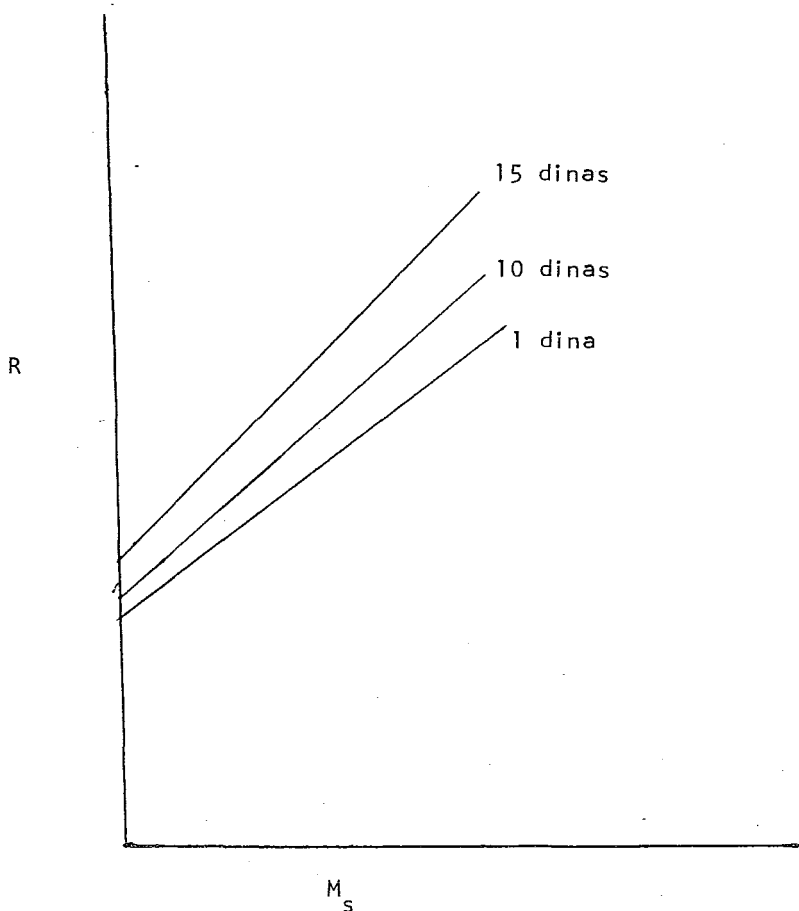
Meier(15) predice algunos radios de dominios constituidos por cadenas monodispersas con diferentes valores hipotéticos de tensiones interfaciales y calcula las dimensiones para diferentes pesos moleculares.

La distribución de segmentos deberá de ser uniforme a través del dominio, es decir, que debe una relación α entre las dimensiones no perturbadas y el radio del dominio que permita obtener una densidad de segmentos homogénea. Las gráficas 1 y 2 presentan los resultados teóricos reportados por el citado autor.



Gráfica 1.- Distribución de segmentos para diferentes valores de α .

Como se puede apreciar el valor de 0.75 en α produce la distribución de segmentos más homogénea a través del dominio.



Gráfica 2.- Varación del dominio esférico con el peso molecular del bloque de S para diferentes tensiones interfaciales.

Posteriormente en el capítulo IV se cotejarán los datos experimentales obtenidos en este trabajo con lo reportado por Meier.

11.1.7.- Otras teorías que explican cambios en la morfología.

Uno de los más importantes aspectos de este fenómeno es la posible relación entre la concentración relativa de los diferentes bloques y la morfología, es decir, la formación de textura como lo denomina Inoue (21).

Diversos estudios muestran que conforme se aumenta la concentración relativa del segmento S, se experimentan transformaciones morfológicas notables y de un simple coloide a concentraciones bajas, digamos alrededor del 8% en S, se pasa a esferas en el intervalo de 15-40%, para tener cilindros y láminas en concentraciones del 50%. Posteriormente ocurre una inversión, el bloque S pasa a constituir la matriz y el segmento B a formar los dominios esféricos.

Dentro de los factores que influyen grandemente en este fenómeno se encuentran: la tensión interfacial, como fuerza directriz que tiende a disminuir el área de contacto entre las dos fases para minimizar la energía de interacción. De tal manera, cuando dos dominios se han acercado a determinada distancia, se produce, según Kaelbe (20), la formación de una pequeña "unión" (figura 2) entre las dos esferas, cuyas dimensiones, en cuanto a superficie, tienen que ser menores que el área de las dos secciones eliminadas de las esferas originales, lográndose una disminución en la energía. Posteriormente, dos esferas conecta-

das entre sí se unirán por el mismo mecanismo a otras dos, etc formando, si lo hacen en el mismo eje, cilindros y si lo hacen en dos dimensiones, láminas, hasta llegar a obtener una inversión en las características morfológicas.

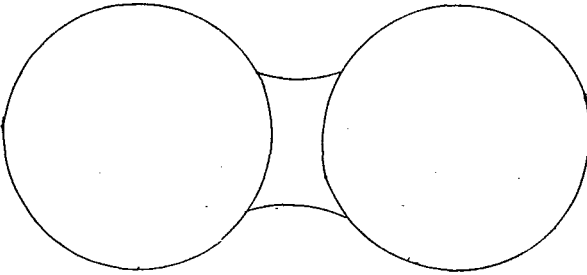


Figura 2.- "Unión" entre dos dominios esféricos.

Se han propuesto concentraciones críticas para la obtención de estas transformaciones en la morfología, aspecto que, por supuesto está afectado por las condiciones experimentales. Sin embargo la mayor parte de los resultados experimentales reportan morfologías que no coinciden con lo predicho.

11.2.- DIFRACCION DE RAYOS-X EN ANGULO PEQUEÑO. (33-36)

Los electrones son los responsables de la difusión de los rayos-X y la interferencia o difracción ocurre entre los rayos difundidos por las nubes electrónicas que rodean a los núcleos atómicos. De una manera más general se puede decir que los efectos de interferencia son el resultado de variaciones en la densidad electrónica del material.

Si los átomos se encuentran arreglados en una red espacial - el ángulo de difracción, 2θ , está relacionado con la distancia interplanar, d , por la ecuación de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (16)$$

en donde n es un número entero y λ la longitud de onda, generalmente entre 0.5 y 2.0 Å.

Cuando la distancia interplanar, d , es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda, λ , como es el caso común, los efectos de difracción aparecen en ángulos generalmente superiores a 5° y la técnica que se utiliza para su estudio se le denomina difracción de rayos-X en grandes ángulos; sin embargo cuando se estudian distancias interplanares de 50°Å en adelante el ángulo de difracción será menor a 2° siendo necesario el estudio de la difracción en ángulo pequeño.

Ahora bien ¿ cuáles son los materiales que pueden ser estudiados por esta técnica y qué tipo de inhomogeneidades ocasionan la difracción en esta región?. Las suspensiones coloidales, algunos catalizadores y los polímeros son de los más investigados y en el caso específico de polímeros, las inhomogeneidades pueden ser de los siguientes tipos:

a.- Presencia simultánea de fases cristalinas y amorfas en muestras constituidas por el mismo material polimérico.

b.- Microporos dispersos en una matriz polimérica sólida.

c.- El que se sugiere en este trabajo: arreglo de dominios en polímeros en bloque.

Los requisitos experimentales de esta técnica se abordarán posteriormente en el capítulo III.

11.2.1.- Intensidad difractada por una partícula

La intensidad difundida por un electrón está dada por la ecuación de Thomson:

$$I_e = I_0 \cdot 7.90 \times 10^{30} (1 + \cos^2 2\theta / 2) \quad (17)$$

en donde I_e es la energía difundida por unidad de ángulo sólido por segundo por un electrón situado en un haz de rayos-X con una energía de I_0 por metro cuadrado de sección transversal.

Al trabajar en ángulos pequeños la difracción por partículas es independiente de las interacciones a corto intervalo pudiéndose considerar a la partícula como un gas de electrones con dimensiones y densidad determinadas por la distribución de materia dentro de ella. Si la densidad electrónica es uniforme, la intensidad difractada por la partícula es:

$$I(\theta) = I_e N_e^2 P(\theta) = I_e V^2 \rho_e P(\theta) \quad (18)$$

siendo N_e el número de electrones en la partícula, V el volumen de la misma, ρ_e la densidad electrónica y $P(\theta)$ el factor de forma, el cual depende de la forma geométrica de la partícula. La ecuación (18) también es frecuentemente encontrada:

$$I(h) = I_e \sum \sum f_k f_m \cos(hr_{km}) = I_e F^2(h) \quad (19)$$

en donde f_k y f_m son los factores de difusión de los centros dispersores correspondientes, r_{km} su disposición relativa - h es la magnitud del vector de interferencia y es igual a $4\pi \sin \theta / \lambda$, y $F(h)$ el factor de estructura el cual contiene la información tanto de la forma de la partícula como de su población electrónica.

11.2.2.- Intensidad Promedio

En el estudio de coloides, soluciones etc. aspectos comunmente abordados por esta técnica, las partículas están dotadas de un gran número de grados de libertad y la intensidad observada es el promedio de las contribuciones de las diferentes orientaciones que la partícula pueda adoptar, de tal manera que:

$$\langle I(h) \rangle = I_e \langle F^2(h) \rangle^* \quad (20)$$

de la ecuación (19) se tiene:

$$\langle I(h) \rangle = I_e \langle \sum_k \sum_m f_k f_m \cos(h \cdot r_{km}) \rangle \quad (21)$$

siendo en el caso de simetría esférica:

$$\langle \cos(h \cdot r_{km}) \rangle = \text{sen } h \cdot r_{km} / h \cdot r_{km} \quad (22)$$

*

$\langle \rangle$ significa valor promedio.

en donde f_k y f_m son los factores de difusión de los centros dispersores correspondientes, r_{km} su disposición relativa - h es la magnitud del vector de interferencia y es igual a $-- 4\pi \sin \theta / \lambda$, y $F(h)$ el factor de estructura el cual contiene la información tanto de la forma de la partícula como de su población electrónica.

11.2.2.- Intensidad Promedio

En el estudio de coloides, soluciones etc. aspectos comunmente abordados por esta técnica, las partículas están dotadas de un gran número de grados de libertad y la intensidad observada es el promedio de las contribuciones de las diferentes orientaciones que la partícula pueda adoptar, de tal manera que:

$$\langle I(h) \rangle = I_e \langle F^2(h) \rangle^* \quad (20)$$

de la ecuación (19) se tiene:

$$\langle I(h) \rangle = I_e \langle \sum_k \sum_m f_k f_m \cos(h \cdot r_{km}) \rangle \quad (21)$$

siendo en el caso de simetría esférica:

$$\langle \cos(h \cdot r_{km}) \rangle = \text{sen } h \cdot r_{km} / h \cdot r_{km} \quad (22)$$

*

$\langle \quad \rangle$ significa valor promedio.

de tal manera que la ecuación(20) queda:

$$\langle I(h) \rangle = I_e \sum \sum f_k f_m \operatorname{sen} hr_{km} / hr_{km} \quad (23)$$

o bien en términos de una distribución de carga continua:

$$\langle I(h) \rangle = I_e \iint \rho_k \rho_m \operatorname{sen} hr_{km} / hr_{km} dv_k dv_m \quad (24)$$

siendo ρ_k ρ_m las densidades electrónicas en los elementos de volumen dv_k y dv_m respectivamente.

El empleo de las ecuaciones anteriores supone un conocimiento previo de los factores de difusión, es decir, de la estructura atómica o sub-atómica, sin embargo, en ángulos pequeños los espaciamentos atómicos son demasiado pequeños siendo válido asumir una distribución electrónica constante.

11.2.3.- El Factor de Forma $P(h)$.

De la ecuación(23) y suponiendo una partícula esférica, homogénea, el factor de forma está dado por:

$$\left(\operatorname{sen} hr / hr \right) 4 \pi r^2 dr \quad (25)$$

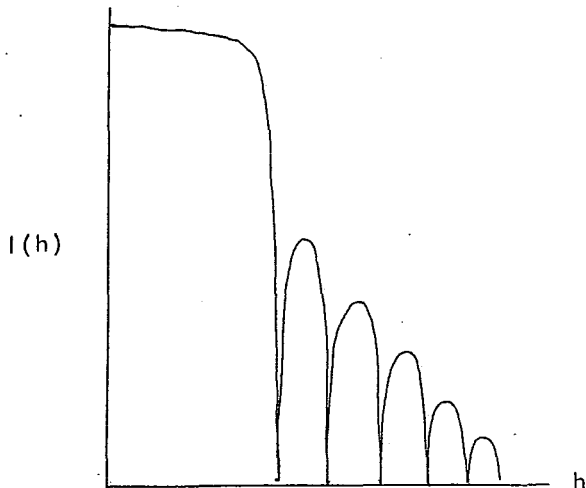
ya que el elemento de volumen para una esfera es:

$$dv = 4 \pi r^2 dr \quad (26)$$

el resultado de esta integración fué reportado por Rayleigh (44), en su teoría de difusión para pequeñas partículas:

$$P^2(h) = \left[3(\sin ha - ha \cos ha) / h^3 a^3 \right]^2 \dots \dots \dots 3(\pi/2)^{\frac{1}{2}} (J_{3/2}(ha)/h^3 a^3)^2 \quad (27)$$

en donde $J_{3/2}$ representa una función Bessel de orden 3/2 y a el radio de la esfera. El cuadrado de este factor se caracteriza por tener un máximo principal en $h = 0$ seguido por una serie de máximos subsidiarios los cuales decrecen en intensidad y cuya posición esta dada por los ceros en la función Bessel. La gráfica (3) representa la función de difracción para una esfera perteneciente a un ensamble al azar de esferas sin interferencias, cuando estas se presentan la curva se modifica tal como se discutirá posteriormente.



Gráfica 3.- Difracción por una esfera

11.2.4.- Variaciones de $F^2(h)$ con respecto a θ .

Una de las principales características del factor de estructura ha sido deducido por Guinier (37) quien ha encontrado que para pequeños valores de h :

$$I(h) = I_0 \exp(-KR^2\theta^2) \quad (28)$$

en donde R representa el radio del giro de la partícula o sea, la raíz cuadrada media de la distancia de los electrones al centro de carga y K es $16\pi^2/3\lambda^2$; para esferas se tiene que:

$$R = \sqrt{3/5} a \quad (29)$$

siendo a el radio geométrico. La utilidad de esta aproximación se mencionará en el capítulo IV.

Existen también otras aproximaciones como la de Porod (38), quién relaciona la intensidad para grandes valores de h con la superficie interfacial (pero no será tratado ya que no se utilizó en este trabajo).

11.2.5.- Difracción por un grupo de partículas.

El desarrollo expuesto en los incisos anteriores corresponde a la intensidad difractada por una partícula; si se aumenta su número y éstas difractan independientemente, la intensidad total observada será la suma de las particulares. Si suponemos que las partículas son idénticas:

$$I(h) = I_e(h) N F^2(h) \quad (30)$$

donde N representa el número total de partículas en el medio iluminado.

Si se continúa aumentando la concentración llegará un momento en el cual la curva de difracción se empieza a desviar -- del comportamiento original -- ver gráfica (4) -- lo anterior se debe a que las ondas difractadas por las diferentes partículas empiezan a sufrir interferencias provocando cambios notables en la intensidad angular difractada, llegándose inclusive a observar máximos cuya interpretación física es aún motivo de polémica.

La distribución de las partículas en tales circunstancias -- ha sido explicada (39) en base a una función de distribución $G(r)$ siendo:

$$4 \pi r^2 G(r) dr \quad (31)$$

el número de partículas cuyos centros están comprendidos entre una distancia r y $r + dr$, de un origen escogido en el centro de una de las esferas.

La ecuación general que incluye tal distribución es:

$$I(h) = F^2(h) \left\{ 1 + \frac{2}{hv} \int [G(r) - 1] r \sin(hr) dr \right\} \quad (32)$$

siendo v el volumen de la partícula.

11.2.6.- Interpretación de un Máximo en la Curva de Difracción

Cualitativamente una curva que no decrece monotónicamente indica la presencia de un cierto grado de orden y éste será mayor a medida que la curva sea más irregular (40).

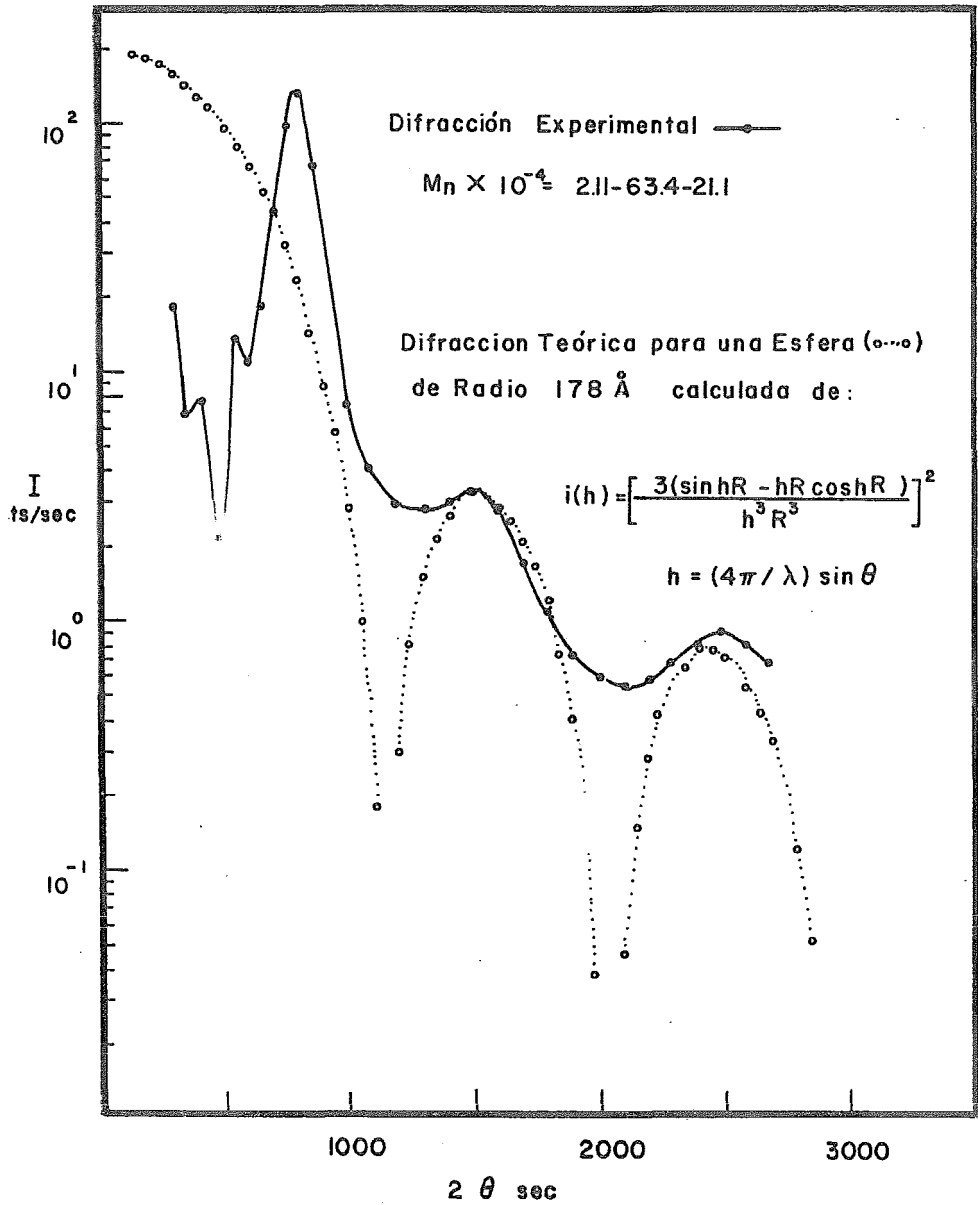
Algunos autores (41-43) se han inclinado por explicar de una manera más sencilla la existencia de tal máximo, haciéndolo en términos de la existencia de una distancia promedio, d , -- Hosemann (42) propone además, un arreglo en el cual los centros de las partículas estén localizados en una red cúbica centrada en las caras, el eje del cual es igual a $\sqrt{2} d$. El mismo autor ha demostrado(43) que la intensidad $I(h)$ muestra no solo máximos θ_1 sino que también en θ_2, θ_3 correspondiendo a planos de índices mayores en una red estadística, pudiéndose calcular a partir de la ecuación de Bragg:

$$2 d_2 \text{ sen } \theta_2 = 1.22 \lambda$$

$$2 d_3 \text{ sen } \theta_3 = 1.41 \lambda \quad (33)$$

$$2 d_4 \text{ sen } \theta_4 = 1.75 \lambda$$

Las intensidades de tales reflexiones son débiles y difíciles de observar, sin embargo dada la resolución del difractor usado en nuestro experimento se pudo detectar la presencia de varios de ellos.



III.- PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental, presentada en este capítulo, estuvo enfocada principalmente al estudio de las características morfológicas de polímeros en bloque del tipo:

Poliestireno- Polibutadieno- Poliestireno

empleando la técnica denominada de difracción de rayos-X en ángulo pequeño, mencionada en el capítulo anterior.

En este capítulo se presentarán las principales técnicas empleadas, tanto para el estudio de difracción, como para la síntesis y caracterización de las muestras. Posteriormente se da una idea de los métodos de corrección de las intensidades difractadas que es un aspecto de primordial importancia.

III.1.- Síntesis del polímero

Las muestras fueron sintetizadas por polimerización aniónica (7,45-50) empleando butilo secundario de litio como iniciador. La síntesis se llevó a cabo en alto vacío a presiones de 10^{-5} m.m. de Hg. Esta técnica es conocida como de "los polímeros vivientes" ya que las condiciones de pureza y la realización de la polimerización a temperaturas sumamente bajas eliminan al máximo los riesgos que implica la presencia de agentes terminadores de la reacción. De tal manera, las cadenas conservan su extremo reactivo, inclusive una vez agotado el monómero, pudiéndose posteriormente reiniciar la polimerización con el mismo o con otro monómero, si es que se desea agregar un bloque diferente, como en el caso de este tipo de polímeros.

De esta manera, el desarrollo de las cadenas es estadístico y crecerán tantas de ellas, como moles de iniciador se agreguen al sistema. Lo anterior no solamente ocasiona una distribución de pesos moleculares que se acerca bastante a la monodispersidad que obedece una distribución de tipo Poisson (31), sino que puede, regulando la relación de iniciador y monómero, obtener el peso molecular deseado que estará dado por:

$$\text{Peso molecular} = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{moles iniciador}}$$

Las muestras sintetizadas se usaron para observar la influencia en la morfología de los siguientes aspectos:

1.- Concentraciones relativas S y B.

2.- Influencia del peso molecular para una concentración dada de los segmentos.

3.- Efectos de la cadena de estireno, en cuanto a peso molecular, manteniendo constantes las dimensiones del dieno.

4.- Efecto de la cadena de dieno manteniendo constantes las dimensiones del bloque de estireno.

III.2.- Caracterización

III.2.1.- Peso molecular número promedio M_n

La determinación se llevó a cabo en un osmómetro Mechrolab 502.

III.2.2.- Peso molecular peso promedio M_w .

Se encontraron por dispersión de la luz en un difractor marca Brice- Phoenix

III.2.3.- Dispersión

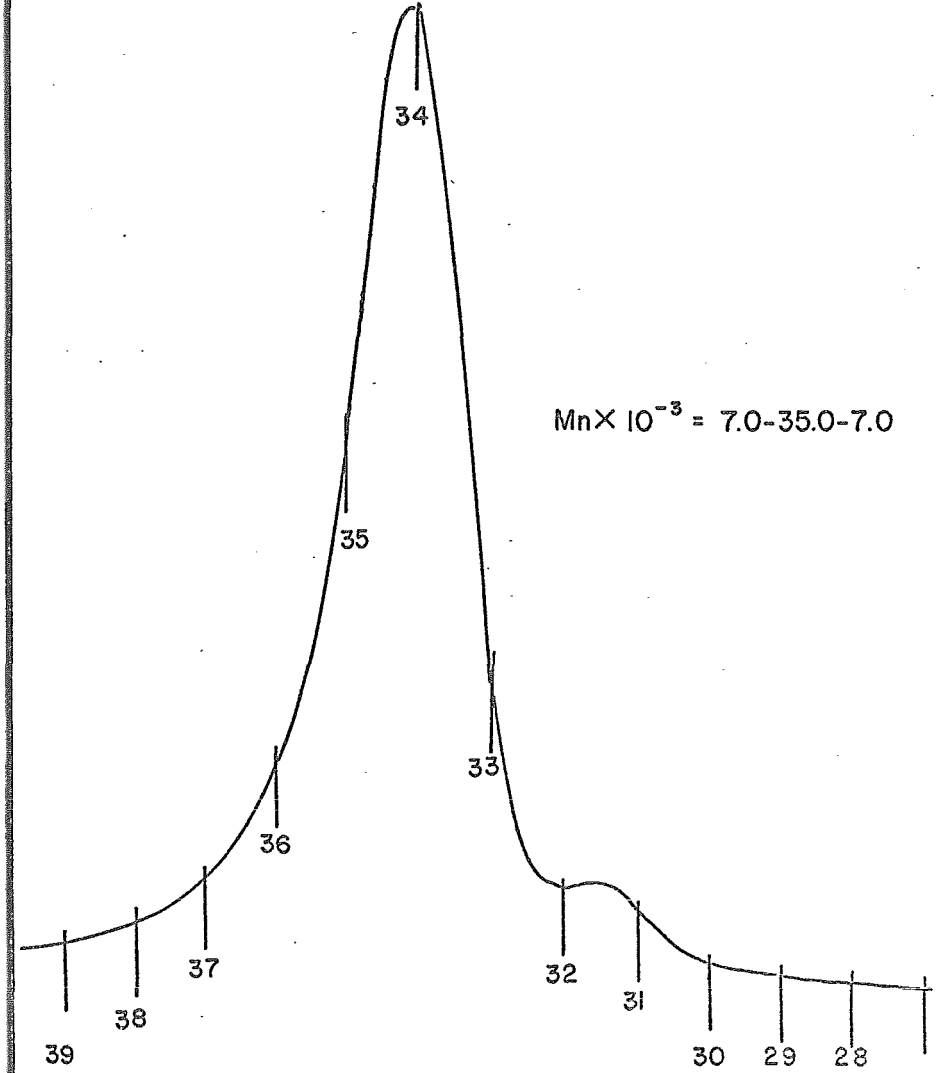
Cromatografía por permeación a través de una columna de poliestireno reticulado, Es uno de los más novedosos métodos para la determinación de pesos moleculares y de su distribución (51-55). Se determinaron los cromatogramas de soluciones al 1/8% en peso del polímero en tetrahidrofurano, utilizando

un cromatógrafo analítico de Waters. En las gráficas 5, 6 y 7 se muestran algunos cromatogramas.

CROMATOGRAMA

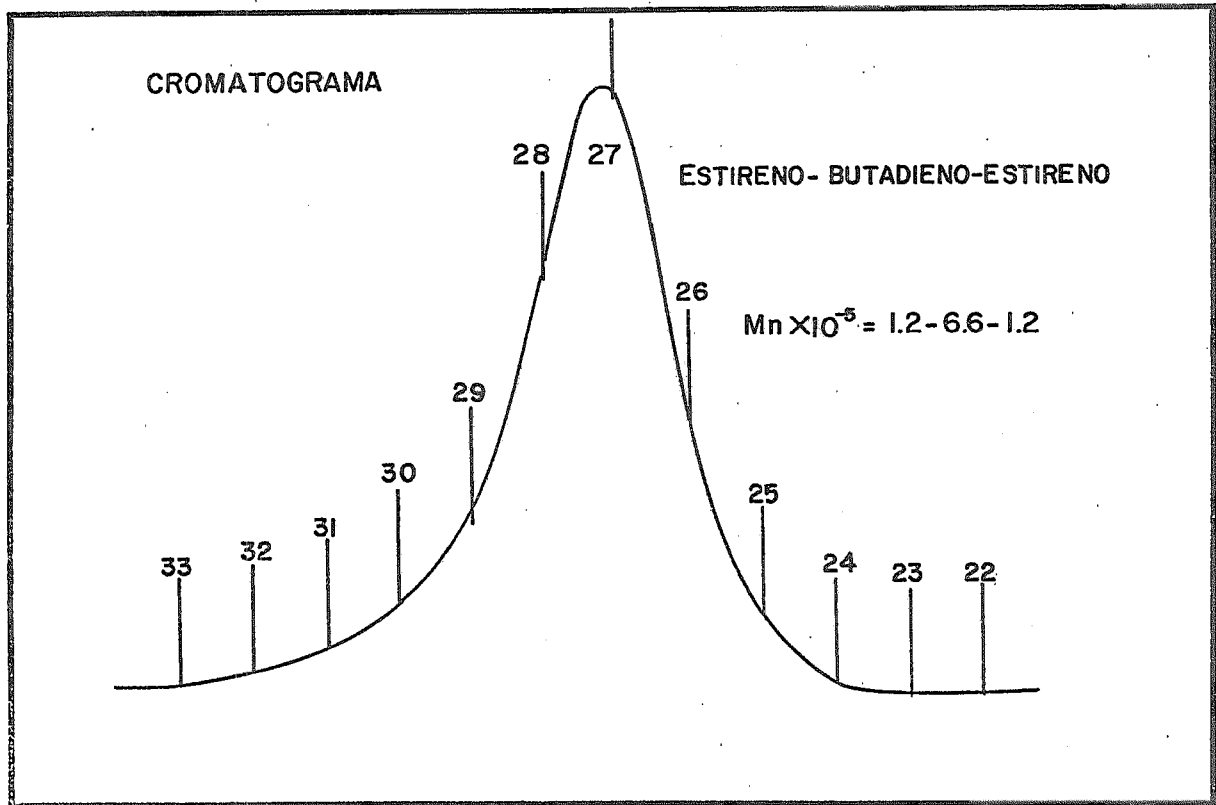
ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO

$$M_n \times 10^{-3} = 7.0-35.0-7.0$$



Gráfica 5. Volumen de Elución

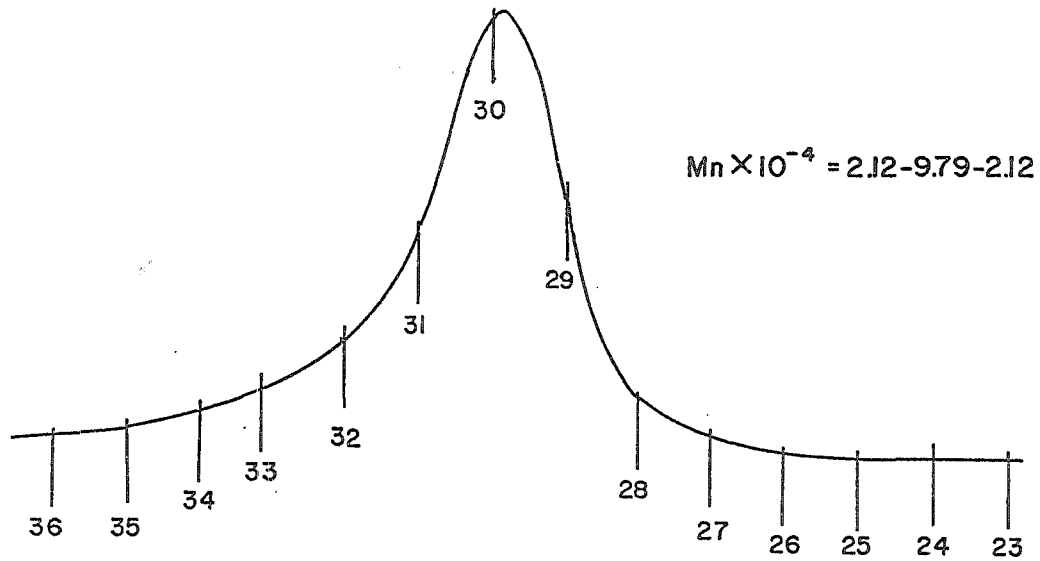
Gráfica 6



Gráfico

CROMATOGRAMA

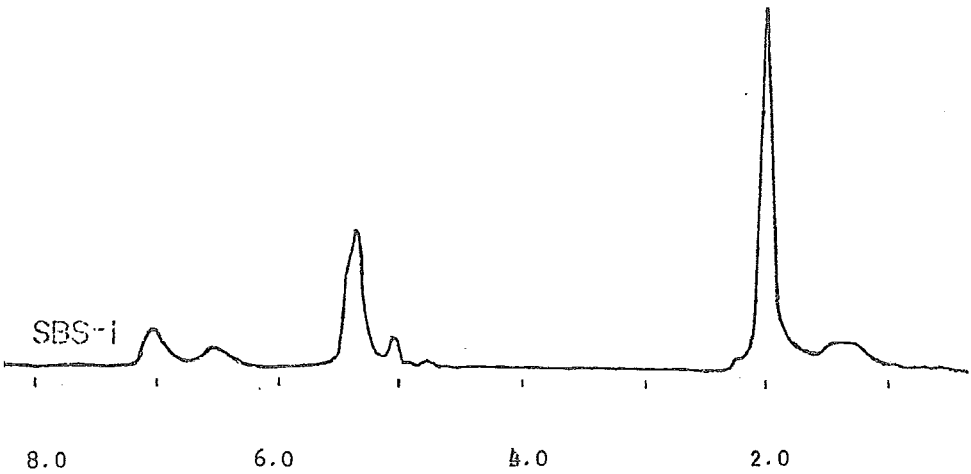
ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO



Volumen de Elución

III.2.4. Contenido Estireno-dieno.

Se empleó el método de la resonancia magnética nuclear en di-sulfuro de carbono, integrando las áreas bajo los protones aromáticos en 7.1 y 6.6 ppm. y de los alifáticos por microestruc-tura 1,4 y 1,2 en 5.45 y 5.15 ppm. (gráfica 8). La relación - entre las áreas nos dará el porcentaje relativo de cada uno de los segmentos.



Gráfica 8.

III.3.- Preparación de películas para su estudio por difracción.

Las películas se prepararon a partir de soluciones de polímero, al 10% en tetrahidrofurano-metil-etil-cetona, 90:10 v/v, (excepto en dos muestras en las que se empleó tetracloreto de carbono, benceno-heptano, 90:10 v/v) pero se siguió la misma técnica, que fueron agitadas durante 24 horas para lograr una homogeneización completa. La solución se vertió sobre una plancha de vidrio en donde se hizo pasar una cuchilla Gardner-Knife con la cual se ajustó el espesor a dos milésimas de cm, y dejándose evaporar a presión y temperatura ambiente durante seis horas, después de lo cual, ya obtenida la película, se secó al alto vacío (10^{-4}) y a una temperatura de 95°C hasta peso constante, aproximadamente seis días.

El sistema de disolvente (THF-MEC) fue seleccionado debido a que disuelve ambos sistemas y se ha reportado (4) que produce las mayores dimensiones en el dominio.

Una vez obtenidos los especímenes se determinaron sus coeficientes de transmisión *, sobreponiendo diferentes capas -

$$* \text{ Coeficiente de transmisión } = \frac{I \text{ con muestra } (\theta = 0)}{I \text{ sin muestra } (\theta = 0)}$$

hasta obtener $\sim 60\%$ de transmisión en $\theta = 0$, con filtro de atenuación 10^3 , que fué la condición óptima de trabajo. Los espesores fueron del orden de 1.5 m.m.

III.4.- Equipo de difracción

El equipo utilizado consistió de un generador ultraestable marca Philips modelo PW1310/PW1320, (cuyas condiciones de operación fueron mantenidas constantes en 40 Kv y 20 ma) y del difractómetro de Bonse-Hart (56-59) constuido por Advanced Metal Rsearch. La fuente de radiación fué de CuK de 1.54 \AA .

El difractómetro de Bonse-Hart sustituye el sistema de rejillas colimantes tradicionales por dos cristales de germanio ranurados y perfectamente pulidos, en los cuales incide el haz y es reflejado internamente seis veces figura 3.

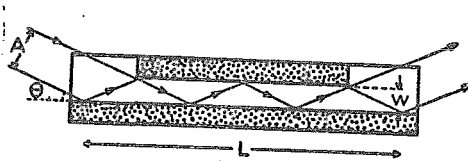


Figura 3.

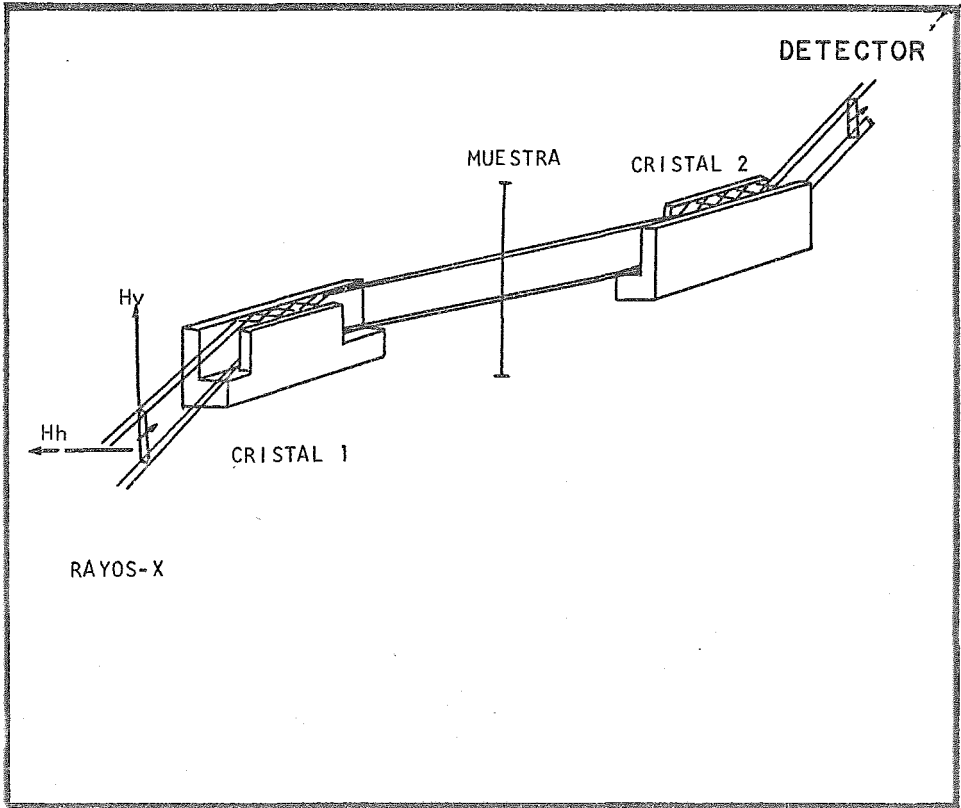


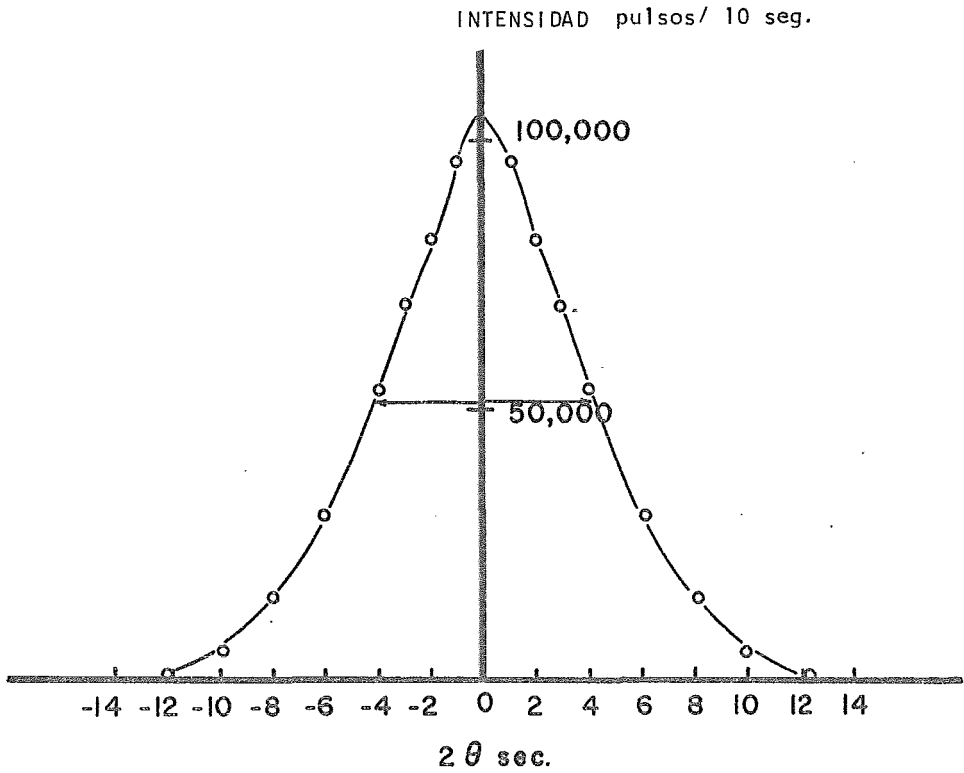
Figura 4.- Difractómetro de Bonse-Hart

Hv y Hh representan un par de micrómetros ortogonales entre sí, que tienen como finalidad definir dimensionalmente el haz primario, antes de incidir sobre el primer cristal, que actúa como colimador, de donde, después de ser reflejado internamente para ser difractado por la muestra. El haz difractado es recogido por el segundo cristal, que cumple las funciones de analizador y al salir de éste es recogido por el detector.

El segundo cristal está sujeto a rotación por un micrómetro externo que puede controlar la rotación en incrementos de un un segundo desde 0 hasta 6° de θ .

Con el objeto de garantizar una mejor resolución es necesario aprovechar al máximo la intensidad de la fuente, para lo cual se efectúan alineaciones periódicas en los cristales⁽⁶⁰⁾. Estos están dotados de tres grados de libertad proporcionados por otros tantos tornillos colocados en el cuerpo del ensamble del cristal.

Al estar recabando datos experimentales es conveniente determinar en cada ángulo el ruido de fondo provocado por una parte, por el sistema electrónico y por la difusión del haz en el aire por la otra, esto es sumamente importante sobre todo en ángulos cercanos a cero (donde la influencia del haz primario es notable) y en $\theta > 2,000$ segundos



Gráfica 9.- Intensidad del haz primario

- a).- Las características resolutorias del sistema están dadas por la simetría de la curva en las proximidades a $\theta = 0$. La caída en la intensidad del haz es sumamente drástica y como se puede apreciar en la gráfica 9 , a partir de 20 segundos la influencia del haz primario es mínima, pudiéndose perfectamente trabajar a partir de este ángulo..
- b).- En la última sección mencionada ($\theta > 2000$) la intensidad obtenida sin muestra es ~ 0.8 pulsos/seg y con el espécimen alrededor de 1.5 pulsos/seg siendo necesario, para tener certeza estadística, medir para cada ángulo tanto para ruido de fondo como para muestra el tiempo necesario para acumular 10,000 cuentas.

III.5. Correcciones

Un estudio como este, en el que es tan importante el conocimiento exacto de las intensidades difractadas

por las partículas -dominios estirénicos- carecerá de valor si las Intensidades experimentales no son sometidas a una serie de correcciones que eliminen aspectos tales como: ruido de fondo, difusión por aire y principalmente efectos de colimación. El objeto de este inciso es describir las correcciones que se llevaron a cabo con el fin de obtener un máximo de veracidad en la interpretación de los resultados.

III.5.1. Substracción de ruido de fondo.

La primera corrección en la intensidad experimental tiene como objeto eliminar la contribución del ruido de fondo en la intensidad observada. Para esto se determinan las intensidades, sin muestra en el porta especimen y en los mismos ángulos estudiados con la muestra.

I corregida = I con muestra - I sin muestra \times Coef. de transmisión.

El coeficiente de transmisión se determinó midiendo la intensidad difractada por la muestra y la correspondiente al haz primario (1.1×10^4 pulsos/10 segundos) en $\theta = 0$; ya se mencionó en el capítulo an-

terior que se ajusta al espesor hasta obtener una transmisión de ~ 0.6 .

La intensidad así corregida se trata posteriormente con el objeto de eliminar efectos de colimación, el cual se describe en el siguiente inciso.

III.5.2.- Corrección de efectos de colimación.

En el diseño de un difractómetro de ángulo pequeño deben ser considerados los aspectos siguientes:

a.- Colimación. Se lleva a cabo por medio de rejillas o cristales como en el caso del difractómetro de Bonse-Hart. Su objeto es la definición dimensional del haz y disminuir la divergencia angular.

b.- Intensidad. Debe ser lo suficiente para permitir resolución.

El sistema con colimación perfecta, ideal por supuesto, estaría constituido por dos colimadores puntuales o por rejillas bidimensionales en las cuales una de las dimensiones, generalmente la altura, fuera infinitamente superior a la base. En tales condiciones la divergencia angular es nula y el ángulo nominal corresponde con el observado por el detector pero la intensidad se abate por completo.

Estas dificultades han hecho necesario el desarrollo de méto-

dos matemáticos de corrección que reproduzcan las condiciones de colimación perfecta. Guinier y Fournet (33) han encontrado que la corrección para la altura (que dadas las dimensiones de la rejilla es la importante) puede efectuarse empleando la ecuación siguiente:

$$\tilde{T}(h) = \int W(\varphi) I(h^2 + \varphi^2)^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

en donde $\tilde{T}(h)$ es la intensidad experimental, $I(h)$ la correspondiente a colimación perfecta, φ una variable en el plano del detector y $W(\varphi)$ una función de distribución generalmente gaussiana.

Para determinar matemáticamente $I(h)$ es necesario diferenciar $\tilde{T}(h)$ lo que introduce errores apreciables, habiéndose desarrollado diversos metodos para eliminarlos (61-63). Uno de los más recientes (63) consiste en tratar previamente a la intensidad experimental $\tilde{T}(h)$ por el metodo de los mínimos cuadrados utilizando un polinomio de tercer orden y posteriormente someterlo a la corrección conocida como "de rejilla infinita".

Brady y Gravatt (64) han demostrado que este metodo puede ser aplicado con bastante confianza al difractómetro de -- Bonse-Hart por lo cual fué seleccionado como método de corrección de los datos experimentales correspondientes a éste trabajo. En las páginas siguientes se presenta el programa escrito en Fortran IV y los resultados numéricos.

```

C CORRECCION DE INTENSIDADES REFRACTADAS METODO DE 'REJILLA INFINITA'
C LOS DATOS CORRESPONDEN A MUESTRAS CON UNCONTENIDO DE ESTIRENO
C DE APROXIMADAMENTE 20 VOLUMEN (SBS-7 Y SBS-6)
C MAYO-11-1970
C DIMENSION T(220,100), F(200)
C DOUBLE PRECISION SJ1(220), SJ2(220), SJ3(220), A, B, C,
1 D, E, DD, EE, UIJ, V32IJ, V33IJ, T31IJ, DFL51, DEL52, DFL53, DEL42, VV
L0=5
L1=6
L2=7
1 FORMAT (F6.4)
2 FORMAT (2I4)
3 FORMAT (6I4)
4 FORMAT (I1,4X,10HANGLE (RAD) ,8X,14HCORRECTED INT.,8X,14HMEASU
1INT./)
5 FORMAT (5E11.4)
6 FORMAT (1X,F14.8,2X,E20.8,2X,E20.8)
READ (L0,1) A
READ (L0,2) JO, IMAX
READ (L0,3) N1, N2, N3, N4, N5, N6
N = N1
NN = N2
J00 = JO
JJ = 0
100 DO 105 J = JO, N, NN
IM = IMAX - J + 12
900 JJ = JJ + 1
DO 102 I = 6, 10
SJ1(I) = 0.000+00
SJ2(I) = 0.000+00
102 SJ3(I) = 0.000+00
B = J
IM1 = IM + 1
DO 104 I = 11, IM1
C = I - 10
D=C*C+(2.0+00)*C*B
E=(C-1.0+00)*(C-1.0+00) + 2.0 + 00*B*(C-1.0+00)
DD=DSQRT(D)
EE=DSQRT(E)
103 SJ1(I)=DLOG((C+B+DD)/(C+B-1.0+00+EE))
SJ2(I)=(C+B-0.50+00)*SJ1(I)-DD+EE
104 SJ3(I) = 0.50+00*((C+B)**2-1.000/3.000+0.500*B**2)*SJ1(I)
1 - 0.7500*(C+B)*DD+(0.7500*(C+B)+0.2500)*FE
DO 105 I = 10, IM
C = I - 12
UIJ= .6366198003/A
V32IJ= SJ2(I-1)- 2.00 * SJ2(I-2) + SJ2(I-3)
V33IJ= SJ3(I)-3.00*SJ3(I-1)+3.00*SJ3(I-2)-SJ3(I-3)
T31IJ = UIJ*(SJ1(I-1) - SJ1(I-2) + V32IJ + V33IJ)
DEL51= SJ1(I+1)-500*SJ1(I)+1000*SJ1(I-1)-1000*SJ1(I-2)+500*
1 SJ1(I-3)-SJ1(I-4)
DEL52= SJ2(I+1)-500*SJ2(I)+1000*SJ2(I-1)-1000*SJ2(I-2)
1 +500*SJ2(I-3)-SJ2(I-4)

```

```
DEL53=SJ3(I+1)-500*SJ3(I)+1000*SJ3(I-1)-1000*SJ3(I-2)
1 + 500*SJ3(I-3)-SJ3(I-4)
DEL42=SJ2(I)-400*SJ2(I-1)+600*SJ2(I-2)-400*SJ2(I-3)+SJ2(I-4)
VV=-200*DEL51+DEL52+900*DEL42+700*DEL53
105 T(I,JJ) = T3IJ + (5.*UFI*VV)/126
IF (N - N3) 110,111,111
110 N=N3
NN=N4
JO = N1 + N4
J01 = JJ - 1
GO TO 100
111 IF (N - N5) 112,200, 200
112 N = N5
NN = N6
JO = N3 + N6
J02 = JJ - 1
GO TO 100
SLIT LENGTH CORRECTION
200 READ (L0,2) J0, IMAX
WRITE (L1,4)
READ (L0,5) (F(I), I = 1, IMAX)
IF (J0 - N1) 201, 204, 204
201 NN = N2
JJ = (J0 - J00)/N2
IF (N1 - IMAX) 202, 203, 203
202 N = N1
GO TO 220
203 N = IMAX
GO TO 220
204 IF ( J0 - N3) 205,208, 208
205 NN = N4
JJ = J01 + (J0 - N1)/N4
IF (N3 - IMAX) 206,207,207
206 N = N3
GO TO 220
207 N = IMAX
GO TO 220
208 NN = N6
JJ = J02 + (J0 - N3)/N6
IF (N5 - IMAX) 209,210,210
209 N = N5
GO TO 220
210 N = IMAX
220 DO 230 J = J0,N,NN
IMAX1 = IMAX + 12 - J
JJ = JJ + 1
SUM = 0.0
DO 225 I = 10,IMAX1
K = J + I - 12
225 SUM = SUM + F(K)*T(I,JJ)
X = J
X = .001*A*X
230 WRITE(L1,6) X, SUM,F(J)
```


EVEL 18

MAIN

DATE = 70131

No. 52
17/18/36

```
IF (N- I MAX) 251,200,200
251 IF(N - N3) 252,261,261
252 JO = N1 + N4
GO TO 205
261 IF (N - N5) 262,200,200
262 JO = N3 + N6
GO TO 208
END
```

ANGLE (RAD)	CORRECTED INT.	MEASU	INT.
0.00096800	-0.16464094E 05	0.21699997E	02
0.00101640	0.15566426E 05	0.20949997E	02
0.00106480	0.10054176E 05	0.19549988E	02
0.00111320	0.82705586E 04	0.18799988E	02
0.00116160	0.70426875E 04	0.17949997E	02
0.00121000	0.60880391E 04	0.17349991E	02
0.00125840	0.53464414E 04	0.17000000E	02
0.00130680	0.56571016E 04	0.16500000E	02
0.00135520	0.51807500E 04	0.16299988E	02
0.00140360	0.41379492E 04	0.15299999E	02
0.00145200	0.28789885E 04	0.15150000E	02
0.00150040	0.28290383E 04	0.15000000E	02
0.00154880	0.32546128E 04	0.15000000E	02
0.00159720	0.34577305E 04	0.14900000E	02
0.00164560	0.30303850E 04	0.14400000E	02
0.00169400	0.23714849E 04	0.14200000E	02
0.00174240	0.21882678E 04	0.14049999E	02
0.00179080	0.22026672E 04	0.14000000E	02
0.00183920	0.23325896E 04	0.13900000E	02
0.00188760	0.20555886E 04	0.13700000E	02
0.00193600	0.16167285E 04	0.13450000E	02
0.00198440	0.13301721E 04	0.13450000E	02
0.00203280	0.13568516E 04	0.13450000E	02
0.00208120	0.13665327E 04	0.13500000E	02
0.00212960	0.13192710E 04	0.13500000E	02
0.00217800	0.14311086E 04	0.13549999E	02
0.00222640	0.16539194E 04	0.13650000E	02
0.00227480	0.16939099E 04	0.13549999E	02
0.00232320	0.14768010E 04	0.13450000E	02
0.00237160	0.13730767E 04	0.13400000E	02
0.00242000	0.12366631E 04	0.13400000E	02
0.00246840	0.11021946E 04	0.13349999E	02
0.00251680	0.95384521E 03	0.13450000E	02
0.00256520	0.11043098E 04	0.13549999E	02
0.00261360	0.12748140E 04	0.13750000E	02
0.00266200	0.16644558E 04	0.13759999E	02
0.00271040	0.15962981E 04	0.13799999E	02
0.00275880	0.12729722E 04	0.13500000E	02
0.00280720	0.96396899E 03	0.13599999E	02
0.00285560	0.10739678E 04	0.13700000E	02
0.00290400	0.11303264E 04	0.13799999E	02
0.00295240	0.11856501E 04	0.13849999E	02
0.00300080	0.10960828E 04	0.13900000E	02
0.00304920	0.84670020E 03	0.13900000E	02
0.00309760	0.73633545E 03	0.14049999E	02
0.00314600	0.88112915E 03	0.14349999E	02
0.00319440	0.10275969E 04	0.14549999E	02
0.00324280	0.10677319E 04	0.14750000E	02
0.00329120	0.12562776E 04	0.15000000E	02
0.00333960	0.15091223E 04	0.15250000E	02
0.00338800	0.17402051E 04	0.15349999E	02
0.00343640	0.14923235E 04	0.15400000E	02
0.00348480	0.12417385E 04	0.15349999E	02
0.00353320	0.11050491E 04	0.15750000E	02
0.00358160	0.13062429E 04	0.16000000E	02
0.00363000	0.15690134E 04	0.16449997E	02
0.00367840	0.18363413E 04	0.16750000E	02
0.00372680	0.18344187E 04	0.16949997E	02
0.00377520	0.18198347E 04	0.17250000E	02
0.00382360	0.18599241E 04	0.17649994E	02
0.00387200	0.21222649E 04	0.18099991E	02

0.00392040	0.24075212E 04	0.18699997E 02
0.00396880	0.28006980E 04	0.19149994E 02
0.00401720	0.33985076E 04	0.19799988E 02
0.00406560	0.35643845E 04	0.20299988E 02
0.00411400	0.44663750E 04	0.20649994E 02
0.00416240	0.54047461E 04	0.21699997E 02
0.00421080	0.58961133E 04	0.21299988E 02
0.00425920	0.60160234E 04	0.21599991E 02
0.00430760	0.68321055E 04	0.21899994E 02
0.00435600	0.74244492E 04	0.21849991E 02
0.00440440	0.78310508E 04	0.21799988E 02
0.00445280	0.89702578E 04	0.21750000E 02
0.00450120	0.10047191E 05	0.21599991E 02
0.00454960	0.10457406E 05	0.20399994E 02
0.00459800	0.10375332E 05	0.19349991E 02
0.00464640	0.10753824E 05	0.18250000E 02
0.00469480	0.10961227E 05	0.17000000E 02
0.00474320	0.10065340E 05	0.15400000E 02
0.00479160	0.16193777E 05	0.14049999E 02
0.00484000	0.15431066E 05	0.12650000E 02

No. 54

ANGLE (RAD)	CORRECTED INT.	No. 55	
		MEASU	INT.
0.00096800	-0.21367758E 05	0.21099991E 02	02
0.00101640	0.93737891E 04	0.20649994E 02	02
0.00106480	0.53471172E 04	0.20449997E 02	02
0.00111320	0.48818711E 04	0.20099991E 02	02
0.00116160	0.39376917E 04	0.19599991E 02	02
0.00121000	0.33198896E 04	0.19500000E 02	02
0.00125840	0.32149182E 04	0.19399994E 02	02
0.00130680	0.28747021E 04	0.19299988E 02	02
0.00135520	0.25764204E 04	0.19250000E 02	02
0.00140360	0.26458105E 04	0.19349991E 02	02
0.00145200	0.28949934E 04	0.19449997E 02	02
0.00150040	0.30432095E 04	0.19429993E 02	02
0.00154880	0.30598904E 04	0.19399994E 02	02
0.00159720	0.26998140E 04	0.19299988E 02	02
0.00164560	0.22219563E 04	0.19199997E 02	02
0.00169400	0.22748892E 04	0.19399994E 02	02
0.00174240	0.25874341E 04	0.19599991E 02	02
0.00179080	0.25487131E 04	0.19599991E 02	02
0.00183920	0.24191360E 04	0.19699997E 02	02
0.00188760	0.26581133E 04	0.19899994E 02	02
0.00193600	0.29505540E 04	0.20049988E 02	02
0.00198440	0.28881106E 04	0.20049988E 02	02
0.00203280	0.26262092E 04	0.20049988E 02	02
0.00208120	0.24850869E 04	0.20199997E 02	02
0.00212960	0.21349304E 04	0.20399994E 02	02
0.00217800	0.25387480E 04	0.20699997E 02	02
0.00222640	0.34687847E 04	0.21399994E 02	02
0.00227480	0.37844797E 04	0.21349991E 02	02
0.00232320	0.34600620E 04	0.21299988E 02	02
0.00237160	0.32911218E 04	0.21599991E 02	02
0.00242000	0.34435134E 04	0.21750000E 02	02
0.00246840	0.36922107E 04	0.22199997E 02	02
0.00251680	0.41592734E 04	0.22500000E 02	02
0.00256520	0.45270508E 04	0.22799988E 02	02
0.00261360	0.47413398E 04	0.23049988E 02	02
0.00266200	0.51484609E 04	0.23250000E 02	02
0.00271040	0.56841758E 04	0.23599991E 02	02
0.00275880	0.56138047E 04	0.23599991E 02	02
0.00280720	0.57851211E 04	0.23649994E 02	02
0.00285560	0.65448789E 04	0.24250000E 02	02
0.00290400	0.68270586E 04	0.24149994E 02	02
0.00295240	0.66690781E 04	0.24099991E 02	02
0.00300080	0.70627734E 04	0.24599991E 02	02
0.00304920	0.83746719E 04	0.24899994E 02	02
0.00309760	0.96676875E 04	0.25199997E 02	02
0.00314600	0.99322773E 04	0.24699997E 02	02
0.00319440	0.94846016E 04	0.24099991E 02	02
0.00324280	0.10138598E 05	0.24199997E 02	02
0.00329120	0.11693129E 05	0.24250000E 02	02
0.00333960	0.12773801E 05	0.23549988E 02	02
0.00338800	0.13149016E 05	0.22449997E 02	02
0.00343640	0.12928070E 05	0.21149994E 02	02
0.00348480	0.13046906E 05	0.19699997E 02	02
0.00353320	0.13185133E 05	0.18549988E 02	02
0.00358160	0.13238785E 05	0.16649994E 02	02
0.00363000	0.12892402E 05	0.15000000E 02	02
0.00367840	0.17707242E 05	0.13000000E 02	02
0.00372680	0.15046328E 05	0.10000000E 02	02

IHC9001 EXECUTION TERMINATING DUE TO ERROR COUNT FOR ERROR NL

ANGLE (RAD)	CORRECTED INT.	MEASURED INT.
0.00096800	-0.12394199E 05	0.23849999E 02 280
0.00101640	0.21062254E 05	0.21799988E 02
0.00106480	0.12232887E 05	0.19500000E 02 220
0.00111320	0.10424035E 05	0.18899994E 02
0.00116160	0.10517059E 05	0.18000000E 02 240
0.00121000	0.86192148E 04	0.16750000E 02
0.00125840	0.64593594E 04	0.15650000E 02 260
0.00130680	0.53297305E 04	0.15250000E 02
0.00135520	0.52443242E 04	0.14849999E 02 270
0.00140360	0.49744609E 04	0.14500000E 02
0.00145200	0.42800430E 04	0.14000000E 02 300
0.00150040	0.43299023E 04	0.13650000E 02
0.00154880	0.41483672E 04	0.13500000E 02 320
0.00159720	0.33791523E 04	0.12650000E 02
0.00164560	0.23117922E 04	0.12450000E 02 340
0.00169400	0.20816399E 04	0.12250000E 02
0.00174240	0.18768630E 04	0.12200000E 02 360
0.00179080	0.18148646E 04	0.12150000E 02
0.00183920	0.16221653E 04	0.12150000E 02 350
0.00188760	0.22171052E 04	0.12200000E 02
0.00193600	0.25126633E 04	0.12349999E 02 400
0.00198440	0.26739944E 04	0.11799999E 02
0.00203280	0.17158059E 04	0.11700000E 02 420
0.00208120	0.10536240E 04	0.11150000E 02
0.00212960	0.78395532E 03	0.11500000E 02 440
0.00217800	0.12575403E 04	0.11599999E 02
0.00222640	0.12355259E 04	0.11650000E 02 400
0.00227480	0.16463528E 04	0.11700000E 02
0.00232320	0.17481084E 04	0.11799999E 02 410
0.00237160	0.14255532E 04	0.11400000E 02
0.00242000	0.10188137E 04	0.11450000E 02 470
0.00246840	0.10545662E 04	0.11500000E 02
0.00251680	0.10399060E 04	0.11549999E 02 420
0.00256520	0.10473655E 04	0.11650000E 02
0.00261360	0.12937380E 04	0.11750000E 02 540
0.00266200	0.15135171E 04	0.11849999E 02
0.00271040	0.13599602E 04	0.11700000E 02 600
0.00275880	0.10131135E 04	0.11599999E 02
0.00280720	0.85268750E 03	0.11700000E 02 180
0.00285560	0.90081055E 03	0.11799999E 02
0.00290400	0.88824683E 03	0.11950000E 02 610
0.00295240	0.91912231E 03	0.12049999E 02
0.00300080	0.90773901E 03	0.12250000E 02 420
0.00304920	0.97187207E 03	0.12400000E 02
0.00309760	0.11425864E 04	0.12650000E 02 640
0.00314600	0.12954619E 04	0.12849999E 02
0.00319440	0.13206443E 04	0.12950000E 02 460
0.00324280	0.13118689E 04	0.13150000E 02 670
0.00329120	0.13916829E 04	0.13349999E 02 640
0.00333960	0.15410823E 04	0.13599999E 02 670
0.00338800	0.17034014E 04	0.13849999E 02 770
0.00343640	0.18182620E 04	0.14049999E 02 710
0.00348480	0.20178020E 04	0.14299999E 02 720
0.00353320	0.21404016E 04	0.14549999E 02 730
0.00358160	0.21934224E 04	0.14700000E 02 200
0.00363000	0.23291309E 04	0.15049999E 02 200
0.00367840	0.26833164E 04	0.15400000E 02 260
0.00372680	0.30705291E 04	0.15750000E 02 300
0.00377520	0.35567500E 04	0.16049988E 02 250
0.00382360	0.39617566E 04	0.16299988E 02 200
0.00387200	0.43805391E 04	0.16399994E 02
0.00392040	0.48289844E 04	0.16549988E 02

0.00396880	0.52157344E	04	0.16500000E	02	210
0.00401720	0.55051328E	04	0.16349991E	02	210
0.00406560	0.57785703E	04	0.16199997E	02	210
0.00411400	0.62084883E	04	0.15900000E	02	210
0.00416240	0.64679063E	04	0.15549999E	02	210
0.00421080	0.64506172E	04	0.14849999E	02	210
0.00425920	0.65281250E	04	0.14250000E	02	
0.00430760	0.67358281E	04	0.13650000E	02	
0.00435600	0.64446758E	04	0.12599999E	02	
0.00440440	0.58583516E	04	0.11549999E	02	
0.00445280	0.53781406E	04	0.10799999E	02	
0.00450120	0.50721719E	04	0.10000000E	02	
0.00454960	0.47903203E	04	0.93999996E	01	
0.00459800	0.46118672E	04	0.87999992E	01	
0.00464640	0.45203164E	04	0.82999992E	01	
0.00469480	0.46130156E	04	0.78999996E	01	
0.00474320	0.44699844E	04	0.75000000E	01	
0.00479160	0.80471211E	04	0.70999994E	01	
0.00484000	0.78850117E	04	0.65000000E	01	

HC900I EXECUTION TERMINATING DUE TO ERROR COUNT FOR ERROR NUMB

HC217I FIDCS - END OF DATA SET ON UNIT 5

SPACEBACK FOLLOWS-	ROUTINE	ISN	REG. 14	REG. 15	REG
	IBCOM		00058934	00058F00	000
	MAIN		00006068	50041020	000

ENTRY POINT= 50041020

ANGLE (RAD)	CORRECTED INT.	MEASURED ^{No. 58} INT.
0.00067360	-0.27201453E 05	0.38799988E 02
0.00072600	0.42548859E 05	0.35500000E 02
0.00077440	0.25792820E 05	0.32500000E 02
0.00082280	0.16211520E 05	0.28149994E 02
0.00087120	0.10599793E 05	0.27500000E 02
0.00091960	0.11468594E 05	0.26899994E 02
0.00096800	0.10673984E 05	0.25899994E 02
0.00101640	0.80504844E 04	0.24699997E 02
0.00106480	0.61090898E 04	0.23899994E 02
0.00111320	0.56901563E 04	0.23799988E 02
0.00116160	0.60266875E 04	0.23399994E 02
0.00121000	0.56038438E 04	0.23000000E 02
0.00125840	0.48156250E 04	0.22399994E 02
0.00130680	0.41486836E 04	0.22000000E 02
0.00135520	0.38411238E 04	0.21699997E 02
0.00140360	0.26746123E 04	0.21250000E 02
0.00145200	0.19888689E 04	0.20899994E 02
0.00150040	0.14999788E 04	0.21199997E 02
0.00154880	0.19735798E 04	0.21000000E 02
0.00159720	0.21764624E 04	0.21399994E 02
0.00164560	0.20662505E 04	0.21049988E 02
0.00169400	0.99726392E 03	0.21000000E 02
0.00174240	0.14640425E 04	0.21250000E 02
0.00179080	0.27376775E 04	0.21750000E 02
0.00183920	0.25312485E 04	0.21399994E 02
0.00188760	0.12361599E 04	0.20899994E 02
0.00193600	0.11410620E 04	0.21299988E 02
0.00198440	0.19771370E 04	0.21599991E 02
0.00203280	0.24413186E 04	0.21500000E 02
0.00208120	0.16479971E 04	0.21299988E 02
0.00212960	0.66006323E 03	0.20899994E 02
0.00217800	0.19346730E 03	0.21349991E 02
0.00222640	0.12022712E 04	0.21699997E 02
0.00227480	0.12725039E 04	0.22049988E 02
0.00232320	0.61812646E 03	0.21649994E 02
0.00237160	0.16809892E 03	0.22149994E 02
0.00242000	0.63328369E 03	0.22649994E 02
0.00246840	0.82316333E 03	0.23000000E 02
0.00251680	0.91716479E 03	0.23399994E 02
0.00256520	0.11549504E 04	0.23849991E 02
0.00261360	0.14598840E 04	0.24299988E 02
0.00266200	0.21432563E 04	0.24699997E 02
0.00271040	0.22077178E 04	0.25000000E 02
0.00275880	0.16609167E 04	0.24799988E 02
0.00280720	0.11669778E 04	0.25250000E 02
0.00285560	0.13223064E 04	0.25799988E 02
0.00290400	0.16090439E 04	0.26399994E 02
0.00295240	0.18867991E 04	0.27049988E 02
0.00300080	0.21680337E 04	0.27599991E 02
0.00304920	0.22580833E 04	0.28250000E 02
0.00309760	0.23439619E 04	0.28849991E 02
0.00314600	0.27114182E 04	0.29699997E 02
0.00319440	0.28034336E 04	0.30599991E 02
0.00324280	0.28093442E 04	0.31399994E 02
0.00329120	0.39477642E 04	0.33000000E 02
0.00333960	0.48131836E 04	0.34599991E 02
0.00338800	0.64943320E 04	0.35599991E 02
0.00343640	0.89039180E 04	0.37949997E 02
0.00348480	0.11383242E 05	0.38449997E 02
0.00353320	0.12660328E 05	0.38899994E 02
0.00358160	0.14127047E 05	0.39049988E 02
0.00363000	0.15177398E 05	0.38750000E 02

0.00367840	0.16447043E 05	0.38250000E 02	740
0.00372680	0.17582883E 05	0.37649994E 02	778
0.00377520	0.19397203E 05	0.36199997E 02	782
0.00382360	0.20436453E 05	0.34649994E 02	793
0.00387200	0.19982406E 05	0.31149994E 02	795
0.00392040	0.18317441E 05	0.27899994E 02	810
0.00396880	0.16758766E 05	0.24799988E 02	820
0.00401720	0.15944648E 05	0.21539993E 02	830
0.00406560	0.13915594E 05	0.18559998E 02	840
0.00411400	0.10637203E 05	0.14360000E 02	
0.00416240	0.76554375E 04	0.12150000E 02	
0.00421080	0.61560039E 04	0.10700000E 02	
0.00425920	0.52608906E 04	0.93599997E 01	
0.00430760	0.49724180E 04	0.87900000E 01	
0.00435600	0.45627734E 04	0.78199997E 01	
0.00440440	0.35828467E 04	0.67399998E 01	
0.00445280	0.32201838E 04	0.62999992E 01	
0.00450120	0.31715527E 04	0.60000000E 01	
0.00454960	0.28972407E 04	0.52999992E 01	
0.00459800	0.25595464E 04	0.50000000E 01	
0.00464640	0.25087593E 04	0.47099991E 01	
0.00469480	0.26392573E 04	0.45000000E 01	
0.00474320	0.25740566E 04	0.43499994E 01	
0.00479160	0.46062422E 04	0.40000000E 01	
0.00484000	0.44779805E 04	0.37399998E 01	

ANGLE(RAD)	CORRECTED INT.	No. 60 MEASURED INT.
0.00096800	-0.17318047E 05	0.26829987E 02 20
0.00101640	0.21043188E 05	0.24969986E 02
0.00106480	0.13727191E 05	0.23279999E 02 22
0.00111320	0.12225410E 05	0.22339996E 02
0.00116160	0.95966914E 04	0.20669998E 02 24
0.00121000	0.72588906E 04	0.19609985E 02
0.00125840	0.67058594E 04	0.19459991E 02 26
0.00130680	0.66665859E 04	0.18750000E 02
0.00135520	0.58852266E 04	0.18299988E 02 28
0.00140360	0.55366680E 04	0.17750000E 02
0.00145200	0.52004297E 04	0.17349991E 02 30
0.00150040	0.46771758E 04	0.16799988E 02
0.00154880	0.37845842E 04	0.16250000E 02 32
0.00159720	0.30107419E 04	0.15900000E 02
0.00164560	0.26523047E 04	0.15700000E 02 34
0.00169400	0.27003691E 04	0.15599999E 02
0.00174240	0.22316682E 04	0.15450000E 02 36
0.00179080	0.19372144E 04	0.15200000E 02
0.00183920	0.22047771E 04	0.15500000E 02 38
0.00188760	0.31006838E 04	0.15400000E 02
0.00193600	0.27202424E 04	0.15150000E 02 40
0.00198440	0.17155522E 04	0.14500000E 02
0.00203280	0.99192725E 03	0.14549999E 02 42
0.00208120	0.11196191E 04	0.14700000E 02
0.00212960	0.14828813E 04	0.14849999E 02 44
0.00217800	0.18401733E 04	0.15000000E 02
0.00222640	0.20022070E 04	0.14900000E 02 46
0.00227480	0.19118809E 04	0.14799999E 02
0.00232320	0.17516670E 04	0.14650000E 02 48
0.00237160	0.15072869E 04	0.14500000E 02
0.00242000	0.11054194E 04	0.14400000E 02 50
0.00246840	0.75918042E 03	0.14349999E 02
0.00251680	0.55883936E 03	0.14549999E 02 52
0.00256520	0.98204565E 03	0.14799999E 02
0.00261360	0.15024463E 04	0.15150000E 02 54
0.00266200	0.19038723E 04	0.15049999E 02
0.00271040	0.13881982E 04	0.14950000E 02 56
0.00275880	0.96861694E 03	0.14679999E 02
0.00280720	0.85659473E 03	0.15030000E 02 58
0.00285560	0.10375708E 04	0.15099999E 02
0.00290400	0.96823169E 03	0.15250000E 02 60
0.00295240	0.10812615E 04	0.15450000E 02
0.00300080	0.11992732E 04	0.15650000E 02 62
0.00304920	0.12743484E 04	0.15799999E 02
0.00309760	0.13790959E 04	0.16000000E 02 64
0.00314600	0.15995110E 04	0.16199997E 02 66
0.00319440	0.19066106E 04	0.16349991E 02 68
0.00324280	0.21732681E 04	0.16379990E 02
0.00329120	0.16825684E 04	0.16199997E 02 70
0.00333960	0.10153323E 04	0.15950000E 02
0.00338800	0.83358496E 03	0.16399994E 02 72
0.00343640	0.11454080E 04	0.16750000E 02
0.00348480	0.13158914E 04	0.17099991E 02 74
0.00353320	0.15048589E 04	0.17449997E 02
0.00358160	0.17048999E 04	0.17799988E 02 76
0.00363000	0.19047434E 04	0.18149994E 02
0.00367840	0.21825601E 04	0.18500000E 02
0.00372680	0.26851526E 04	0.18849991E 02
0.00377520	0.28439663E 04	0.19049988E 02
0.00382360	0.25377480E 04	0.18949997E 02
0.00387200	0.22984116E 04	0.19250000E 02
0.00392040	0.25339333E 04	0.19750000E 02

ANGLE (RAD)	CORRECTED INT.	No. 62	
		MEASU	INT.
0.00096800	-0.38803480E 05	0.61719986E 02	0.57000000E 02
0.00101640	0.49923020E 05	0.57000000E 02	0.54419998E 02
0.00106480	0.32746191E 05	0.54419998E 02	0.51500000E 02
0.00111320	0.31774715E 05	0.51500000E 02	0.48799988E 02
0.00116160	0.27172098E 05	0.48799988E 02	0.44949997E 02
0.00121000	0.20474000E 05	0.44949997E 02	0.43750000E 02
0.00125840	0.16291730E 05	0.43750000E 02	0.43199997E 02
0.00130680	0.17321605E 05	0.43199997E 02	0.41849991E 02
0.00135520	0.15855633E 05	0.41849991E 02	0.40000000E 02
0.00140360	0.13437445E 05	0.40000000E 02	0.39849991E 02
0.00145200	0.12053805E 05	0.39849991E 02	0.38949997E 02
0.00150040	0.13887215E 05	0.38949997E 02	0.38250000E 02
0.00154880	0.12423973E 05	0.38250000E 02	0.35849991E 02
0.00159720	0.90956758E 04	0.35849991E 02	0.35799988E 02
0.00164560	0.62770156E 04	0.35799988E 02	0.35949997E 02
0.00169400	0.70711406E 04	0.35949997E 02	0.36049988E 02
0.00174240	0.72802930E 04	0.36049988E 02	0.35699997E 02
0.00179080	0.69061367E 04	0.35699997E 02	0.35799988E 02
0.00183920	0.65197695E 04	0.35799988E 02	0.35899994E 02
0.00188760	0.67976602E 04	0.35899994E 02	0.35949997E 02
0.00193600	0.69617070E 04	0.35949997E 02	0.35849991E 02
0.00198440	0.63609063E 04	0.35849991E 02	0.35799988E 02
0.00203280	0.56833594E 04	0.35799988E 02	0.36349991E 02
0.00208120	0.59077656E 04	0.36349991E 02	0.36799988E 02
0.00212960	0.62749492E 04	0.36799988E 02	0.37000000E 02
0.00217800	0.61271445E 04	0.37000000E 02	0.37649994E 02
0.00222640	0.63064023E 04	0.37649994E 02	0.38399994E 02
0.00227480	0.70470859E 04	0.38399994E 02	0.39000000E 02
0.00232320	0.76765625E 04	0.39000000E 02	0.39649994E 02
0.00237160	0.83130586E 04	0.39649994E 02	0.40349991E 02
0.00242000	0.91307617E 04	0.40349991E 02	0.40949997E 02
0.00246840	0.97910508E 04	0.40949997E 02	0.41549988E 02
0.00251680	0.10583398E 05	0.41549988E 02	0.42349991E 02
0.00256520	0.11373012E 05	0.42349991E 02	0.43000000E 02
0.00261360	0.12613316E 05	0.43000000E 02	0.44000000E 02
0.00266200	0.14533184E 05	0.44000000E 02	0.44599991E 02
0.00271040	0.16703680E 05	0.44599991E 02	0.44699997E 02
0.00275880	0.18927676E 05	0.44699997E 02	0.44599991E 02
0.00280720	0.20939613E 05	0.44599991E 02	0.43549988E 02
0.00285560	0.22386246E 05	0.43549988E 02	0.42250000E 02
0.00290400	0.23277852E 05	0.42250000E 02	0.40649994E 02
0.00295240	0.24827684E 05	0.40649994E 02	0.38449997E 02
0.00300080	0.26450625E 05	0.38449997E 02	0.30299988E 02
0.00304920	0.25974742E 05	0.34849991E 02	0.26500000E 02
0.00309760	0.23053207E 05	0.30299988E 02	0.23329987E 02
0.00314600	0.20112371E 05	0.26500000E 02	0.20000000E 02
0.00319440	0.17607379E 05	0.23329987E 02	0.17529999E 02
0.00324280	0.15771074E 05	0.20000000E 02	0.14500000E 02
0.00329120	0.13375383E 05	0.17529999E 02	0.12809999E 02
0.00333960	0.11220590E 05	0.14500000E 02	0.11099999E 02
0.00338800	0.89259609E 04	0.12809999E 02	0.10219999E 02
0.00343640	0.75439453E 04	0.11099999E 02	0.95000000E 01
0.00348480	0.68831602E 04	0.10219999E 02	0.83199997E 01
0.00353320	0.72201172E 04	0.95000000E 01	0.67999992E 01
0.00358160	0.72787578E 04	0.83199997E 01	0.53999996E 01
0.00363000	0.59429531E 04	0.67999992E 01	0.51999998E 01
0.00367840	0.40360852E 04	0.53999996E 01	0.49899998E 01
0.00372680	0.64934492E 04	0.51999998E 01	
0.00377520	0.66989805E 04	0.49899998E 01	

ANGL F (RAD)	CORRECTED INT.	MEASU	No. 63 INT.
0.00096800	-0.27239672E C5		0.38250000E 02
0.00101640	0.31760719E 05		0.38250000E 02
0.00106480	0.21858949E 05 70		0.34049988E 02
0.00111320	0.15662871E 05		0.32349991E 02
0.00116160	0.14389793E 05 40		0.30795988E 02
0.00121000	0.12543340E 05		0.29649994E 02
0.00125840	0.10441121E 05 06		0.28099991E 02
0.00130680	0.85410117E 04		0.27299988E 02
0.00135520	0.83373555E 04 30		0.26699997E 02
0.00140360	0.81296328E 04		0.26149994E 02
0.00145200	0.71477773E 04 300 14.5		0.25199997E 02
0.00150040	0.57733945E 04		0.24449997E 02
0.00154880	0.49224102E 04 320 11.5		0.24000000E 02
0.00159720	0.44318125E 04		0.23649994E 02
0.00164560	0.42159297E 04 340 9.640		0.23399994E 02
0.00169400	0.40995938E 04		0.23199997E 02
0.00174240	0.39056736E 04 360 8.45		0.22899994E 02
0.00179080	0.36418665E 04		0.22649994E 02
0.00183920	0.33454624E 04 380 7.66		0.22399994E 02
0.00188760	0.29937881E 04		0.22149994E 02
0.00193600	0.26328467E 04 400 6.02		0.22000000E 02
0.00198440	0.24926323E 04		0.21899994E 02
0.00203280	0.25763813E 04 420 5.91		0.21899994E 02
0.00208120	0.25958298E 04		0.21799988E 02
0.00212960	0.21416965E 04 440 4.98		0.21599991E 02
0.00217800	0.16728354E 04		0.21500000E 02
0.00222640	0.17126431E 04 460 3.93		0.21699997E 02
0.00227480	0.21578557E 04		0.21899994E 02
0.00232320	0.25219124E 04 480 5.75		0.21949997E 02
0.00237160	0.25267283E 04		0.21849991E 02
0.00242000	0.22299458E 04 500 5.11		0.21649994E 02
0.00246840	0.18504666E 04		0.21549988E 02
0.00251680	0.16527085E 04 520 3.770		0.21549988E 02
0.00256520	0.16243867E 04		0.21649994E 02
0.00261360	0.16285776E 04 540 3.75		0.21750000E 02
0.00266200	0.16962056E 04		0.21849991E 02
0.00271040	0.18016453E 04 560 4.13		0.22000000E 02
0.00275880	0.18930735E 04		0.22049988E 02
0.00280720	0.19230723E 04 580 4.34		0.22099991E 02
0.00285560	0.18510276E 04		0.22099991E 02
0.00290400	0.15292993E 04 600 3.470		0.22049988E 02
0.00295240	0.12460281E 04		0.22099991E 02
0.00300080	0.11027656E 04 620 2.820		0.22349991E 02
0.00304920	0.11060251E 04		0.22599991E 02
0.00309760	0.13096409E 04 640 2.57		0.23000000E 02
0.00314600	0.17215698E 04		0.23399994E 02
0.00319440	0.19660549E 04 660 4.00		0.23649994E 02
0.00324280	0.20316960E 04		0.23799998E 02
0.00329120	0.21230125E 04 680 4.50		0.24000000E 02
0.00333960	0.19836016E 04		0.24149994E 02
0.00338800	0.17413660E 04 700 3.85		0.24250000E 02
0.00343640	0.17834753E 04		0.24699997E 02
0.00348480	0.21870881E 04 720 4.75		0.25149994E 02
0.00353320	0.24266113E 04		0.25500000E 02
0.00358160	0.24828396E 04 740 5.25		0.25750000E 02
0.00363000	0.25369736E 04		0.26099991E 02
0.00367840	0.27460093E 04 760 6.00		0.26500000E 02
0.00372680	0.32521729E 04		0.26899994E 02
0.00377520	0.32903013E 04 780 6.70		0.27199997E 02
0.00382360	0.28128650E 04		0.27149994E 02
0.00387200	0.26981536E 04 800 6.00		0.27750000E 02

0.00392040	0.32892832E 04		0.28599991E 02
0.00396880	0.39491047E 04	92. 9.01	0.29199997E 02
0.00401720	0.44347383E 04		0.29799988E 02
0.00406560	0.48010898E 04	11.0	0.30250000E 02
0.00411400	0.50850273E 04		0.30699997E 02
0.00416240	0.54667383E 04		0.31250000E 02
0.00421080	0.58600781E 04		0.31799988E 02
0.00425920	0.64619609E 04	11.8	0.32399994E 02
0.00430760	0.74068828E 04		0.33149994E 02
0.00435600	0.83645234E 04	19.1	0.33659988E 02
0.00440440	0.91561797E 04		0.33949997E 02
0.00445280	0.10040395E 05	23.2	0.34250000E 02
0.00450120	0.11143691E 05		0.34399994E 02
0.00454960	0.12403086E 05	26.1	0.34299988E 02
0.00459800	0.13717117E 05		0.33799988E 02
0.00464640	0.14256922E 05	27.0	0.32649994E 02
0.00469480	0.13916074E 05	27.0	0.30849991E 02
0.00474320	0.13381906E 05	27.0	0.29349991E 02
0.00479160	0.13228070E 05	30.0	0.28000000E 02
0.00484000	0.13437797E 05	30.0	0.26699997E 02
0.00488840	0.13765957E 05	31.5	0.25399994E 02
0.00493680	0.13720531E 05	31.5	0.23799988E 02
0.00498520	0.12395223E 05		0.22349991E 02
0.00503360	0.23532730E 05		0.21599988E 02
0.00508200	0.23842297E 05		0.20500000E 02

ANGLE (RAD)	CORRECTED INT.	MEASUREMENT	No. 65 INT.
0.00048400	-0.41503359E 05	0.50000000E 02	02
0.00053240	0.59161574E 05	0.45500000E 02	02
0.00058080	0.36443816E 05	0.41549988E 02	02
0.00062920	0.28296621E 05	0.38349991E 02	02
0.00067760	0.20859836E 05	0.35349991E 02	02
0.00072600	0.14295527E 05	0.33349991E 02	02
0.00077440	0.10705277E 05	0.32049988E 02	02
0.00082280	0.88947930E 04	0.31449997E 02	02
0.00087120	0.76483906E 04	0.30799988E 02	02
0.00091960	0.72669648E 04	0.30399994E 02	02
0.00096800	0.75060938E 04	0.30199997E 02	02
0.00101640	0.69065547E 04	0.29449997E 02	02
0.00106480	0.55814102E 04	0.28750000E 02	02
0.00111320	0.37677903E 04	0.28250000E 02	02
0.00116160	0.21825281E 04	0.27750000E 02	02
0.00121000	0.15761340E 04	0.28000000E 02	02
0.00125840	0.20182979E 04	0.28250000E 02	02
0.00130680	0.22962717E 04	0.28449997E 02	02
0.00135520	0.25083660E 04	0.28609985E 02	02
0.00140360	0.26269705E 04	0.28750000E 02	02
0.00145200	0.28802200E 04	0.28849991E 02	02
0.00150040	0.30315042E 04	0.28949997E 02	02
0.00154880	0.28600552E 04	0.28849991E 02	02
0.00159720	0.22922402E 04	0.28799988E 02	02
0.00164560	0.18534080E 04	0.28849991E 02	02
0.00169400	0.17165625E 04	0.29099991E 02	02
0.00174240	0.18901318E 04	0.29399994E 02	02
0.00179080	0.23385811E 04	0.29699997E 02	02
0.00183920	0.27436389E 04	0.29899994E 02	02
0.00188760	0.18618230E 04	0.29799988E 02	02
0.00193600	0.79813086E 03	0.29699997E 02	02
0.00198440	0.65920190E 03	0.30500000E 02	02
0.00203280	0.12136050E 04	0.31099991E 02	02
0.00208120	0.14479043E 04	0.31699997E 02	02
0.00212960	0.16947104E 04	0.32349991E 02	02
0.00217800	0.21029514E 04	0.33000000E 02	02
0.00222640	0.25765779E 04	0.33699997E 02	02
0.00227480	0.28799397E 04	0.34250000E 02	02
0.00232320	0.34361704E 04	0.34750000E 02	02
0.00237160	0.22629258E 04	0.35250000E 02	02
0.00242000	0.77676904E 03	0.35399994E 02	02
0.00246840	0.16420549E 04	0.37649994E 02	02
0.00251680	0.51962734E 04	0.39750000E 02	02
0.00256520	0.74233281E 04	0.40750000E 02	02
0.00261360	0.66562266E 04	0.40799988E 02	02
0.00266200	0.59517773E 04	0.41049988E 02	02
0.00271040	0.45440391E 04	0.42750000E 02	02
0.00275880	0.55984258E 04	0.43949997E 02	02
0.00280720	0.89622500E 04	0.48000000E 02	02
0.00285560	0.14086207E 05	0.50000000E 02	02
0.00290400	0.17503484E 05	0.51549988E 02	02
0.00295240	0.20699355E 05	0.52199997E 02	02
0.00300080	0.23029098E 05	0.52149994E 02	02
0.00304920	0.25770082E 05	0.51500000E 02	02
0.00309760	0.28626449E 05	0.50399994E 02	02
0.00314600	0.29590934E 05	0.47500000E 02	02
0.00319440	0.28740742E 05	0.43599991E 02	02
0.00324280	0.27446355E 05	0.40000000E 02	02
0.00329120	0.25879961E 05	0.35799994E 02	02
0.00333960	0.1957254E 05	0.31699997E 02	02
0.00338800	0.11741349E 05	0.27449997E 02	02

0.00343640	0.17795906E C5	0.23000070E 02
0.00348480	0.14787355E C5	0.19699997E 02
0.00353320	0.12580895E C5	0.17000000E 02
0.00358160	0.10335910E C5	0.14379999E 02
0.00363000	0.82607227E 04	0.12500000E 02
0.00367840	0.69298242E 04	0.11200000E 02
0.00372680	0.69934648E 04	0.10400000E 02
0.00377520	0.70830920E 04	0.97799997E 01
0.00382360	0.64631953E 04	0.81999998E 01
0.00387200	0.50849688E 04	0.73799992E 01
0.00392040	0.45927617E 04	0.67999992E 01
0.00396880	0.42876367E 04	0.63299999E 01

No. 66

ANGLE (RAD)	CORRECTED INT.	MEASU	No. 67 INT.
C.00067760	0.52858629E C5	0.38795988E	02
0.0007260C	C.32815648E C5	0.35500000E	02
0.00077440	0.25819012E C5	0.32500000E	02
0.00082280	0.16242121E C5	0.28149994E	02
0.00087120	0.10636742E C5	0.27500000E	02
0.00091960	0.11514723E C5	C.26895994E	02
0.00096800	0.10691539E C5	C.25895994E	02
0.00101640	0.83556016E C4	0.24699997E	02
0.00106480	0.62970078E C4	C.23899994E	02
0.00111320	0.53973594E C4	0.23575987E	02
0.00116160	0.55860469E C4	0.23295988E	02
0.00121000	0.59200352E C4	0.23045988E	02
0.00125840	C.49470664E C4	C.22399994E	02
0.00130680	0.35669695E C4	C.21699997E	02
0.00135520	0.34445581E C4	0.21699997E	02
0.00140360	0.29433628E C4	C.21449997E	02
0.00145200	0.22326179E C4	0.20895994E	02
0.00150040	0.14741604E C4	0.21195997E	02
0.00154880	C.19777136E C4	C.21000000E	02
0.00159720	0.21806787E C4	0.21399994E	02
0.00164560	0.20705542E C4	C.21049988E	02
0.00169400	0.10016614E C4	0.21000000E	02
0.00174240	0.14685356E C4	0.21250000E	02
0.00179080	0.27422810E C4	C.21750000E	02
0.00183920	0.25359661E C4	C.21399994E	02
0.00188760	0.12409990E C4	C.20899994E	02
0.00193600	C.11460317E C4	0.21295988E	02
0.00198440	0.19822468E C4	C.21599991E	02
0.00203280	0.24465789E C4	0.21500000E	02
0.00208120	0.16534189E C4	C.21295988E	02
0.00212960	0.66565942E C3	C.20895994E	02
0.00217800	0.19925124E C3	C.21345991E	02
0.00222640	0.12082588E C4	C.21699997E	02
0.00227480	0.12787117E C4	C.22045988E	02
0.00232320	0.62457349E C3	C.21645994E	02
0.00237160	0.17480621E C3	C.22149994E	02
0.00242000	0.64027515E C3	C.22649994E	02
0.00246840	0.83046558E C3	0.23000000E	02
0.00251680	0.92480811E C3	C.23399994E	02
0.00256520	0.11629690E C4	C.23845991E	02
0.00261360	0.14683179E C4	0.24295988E	02
0.00266200	0.21521511E C4	0.24699997E	02
0.00271040	0.22171208E C4	C.25000000E	02
0.00275880	0.16708975E C4	0.24795988E	02
0.00280720	0.11775989E C4	0.25250000E	02
0.00285560	0.13336531E C4	C.25795988E	02
0.00290400	C.16212122E C4	0.26399994E	02
0.00295240	C.18995082E C4	0.27045988E	02
0.00300080	0.21822212E C4	C.27599991E	02
0.00304920	0.22735168E C4	0.28250000E	02
0.00309760	0.23608369E C4	0.28849991E	02
0.00314600	0.27299846E C4	0.29699997E	02
0.00319440	0.28239688E C4	C.30595991E	02
0.00324280	0.28321646E C4	C.31395994E	02
0.00329120	0.39731855E C4	0.33000000E	02
0.00333960	C.48415156E C4	0.34599991E	02
0.00338800	0.65264688E C4	0.35595991E	02
0.00343640	C.90270859E C4	0.37949997E	02
0.00348480	0.10847590E C5	0.38445997E	02
0.00353320	C.13139582E C5	0.38895994E	02
0.00358160	0.15298074E C5	0.39895994E	02

0.00363000	C.1599C742E	C5	C.38C49988E	02
0.0036784C	C.15396801E	C5	C.3750C000E	02
0.0037268C	C.16535414E	C5	C.36829987E	02
0.0037752C	C.18857676E	C5	0.36199997E	02
0.0038236C	C.20513461E	C5	C.34649994E	02
0.0038720C	C.19982406E	C5	0.31149994E	02
0.0039204C	C.18317441E	C5	C.27899994E	02
0.0039688C	C.16758766E	C5	C.24799988E	02
0.0040172C	C.15944648E	C5	C.21539993E	02
0.0040656C	C.13915594E	C5	0.18559998E	02
0.0041140C	C.10637203E	C5	C.1436C000E	02
0.0041624C	C.76554375E	C4	C.1215C000E	02
0.0042108C	C.61560039E	C4	C.1C7C0000E	02
0.0042592C	C.526C8906E	C4	C.93599997E	01
0.0043076C	C.4972418CE	C4	C.879C0000E	01
0.0043560C	C.45627734E	C4	0.78199997E	01
0.0044044C	C.35828467E	C4	0.67399998E	01
0.0044528C	C.322C1838E	C4	C.62999992E	01
0.0045012C	C.31715527E	C4	0.6C0C0000E	01
0.0045496C	C.28972407E	C4	C.52999992E	01
0.0045980C	C.25595464E	C4	C.5C0C0000E	01
0.0046464C	C.25087593E	C4	C.47099991E	01
0.0046948C	C.26392573E	C4	C.45C0C000E	01
0.0047432C	C.25740566E	C4	0.43499994E	01
0.0047916C	C.46062422E	C4	C.400C0000E	01
0.0048400C	C.447758C5E	C4	0.37399998E	01

IHC900I EXECUTION TERMINATING DUE TO ERROR CCLNT FOR ERROR NUMBER

IHC217I FICCS - END OF DATA SET ON UNIT 5

TRACEBACK FOLLOWS-	ROUTINE	ISN	REG. 14	REG. 15	REG.
	I3CCM		CCC58934	0C058FD0	0CCC
	MAIN		CCC06C68	5CC4102C	CCC0

ENTRY POINT= 50041C2C

ANGLE (RAD)	CORRECTED INT.	MEASU	No. 69 INT.
0.00484000	-0.30384155E 04		0.13870000E 02
0.00508200	0.97896899E 03		0.15089999E 02
0.00532400	0.73483398E 03	1100	0.15959999E 02
0.00556600	0.89171411E 03		0.17679993E 02
0.00580800	0.15637229E 04	1200	0.19599991E 02
0.00605000	0.36943945E 04		0.22589996E 02
0.00629200	0.71270703E 04	1300	0.24469986E 02
0.00653400	0.82832969E 04		0.20899994E 02
0.00677600	0.59655703E 04	1400	0.11910000E 02
0.00701800	0.27926104E 04		0.59499998E 01
0.00726000	0.12250913E 04	1500	0.34699993E 01
0.00750200	0.70726367E 03		0.24799995E 01
0.00774400	0.47619629E 03	1600	0.19099998E 01
0.00798600	0.35297583E 03		0.15000000E 01
0.00822800	0.27344995E 03	1700	0.13299999E 01
0.00847000	0.22177734E 03		0.10599995E 01
0.00871200	0.17476756E 03	1800	0.94999999E 00
0.00895400	0.14955740E 03		0.82999998E 00
0.00919600	0.12044621E 03	1900	0.70999998E 00
0.00943800	0.10398256E 03		0.65999997E 00
0.00968000	0.94201706E 02	2000	0.58999997E 00
0.00992200	0.81823364E 02		0.52999997E 00
0.01016400	0.73928467E 02	2100	0.48999995E 00
0.01040600	0.67805435E 02		0.44000000E 00
0.01064800	0.59044586E 02	2200	0.39999998E 00
0.01089000	0.52452744E 02		0.35999995E 00
0.01113200	0.45135956E 02	2300	0.32999998E 00
0.01137400	0.43108948E 02		0.29999995E 00
0.01161600	0.39381134E 02	2400	0.27999997E 00
0.01185800	0.32170074E 02		0.23999995E 00
0.01210000	0.22643448E 02	2500	0.21999997E 00
0.01234200	0.19271866E 02		0.20999998E 00
0.01258400	0.17722931E 02	2600	0.20999998E 00
0.01282600	0.18004013E 02		0.20999998E 00
0.01306800	0.20590912E 02	2700	0.21999997E 00
0.01331000	0.35194244E 02		0.22999996E 00
0.01355200	0.42131454E 02	2800	0.22999996E 00
0.01379400	0.38299652E 02		0.16999996E 00
0.01403600	0.32152176E 02	2900	0.14999998E 00
0.01427800	0.30940765E 02		0.11999995E 00
0.01452000	0.25215866E 02	3000	0.79999983E-01
0.01476200	0.18093353E 02		0.49999997E-01
0.01500400	0.96524458E 01	3100	0.20000000E-01

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1.- Estudios preliminares

La primera evidencia (65) que se tuvo de la posible aplicación de la difracción de rayos-X en ángulo pequeño al estudio morfológico de polímeros en bloque, fué la presencia, en el diagrama de difracción, de un máximo sumamente intenso en ángulos que oscilaron entre 600 y 950 seg. Su existencia se interpretó como una distancia promedio entre dominios, empleándose para su cálculo la ecuación de Bragg:

$$d = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta \quad (35)$$

ya que para ángulos pequeños:

$$\operatorname{sen} \theta = \theta \quad (\text{en radianes}) \quad (36)$$

Con el objeto de estudiar la influencia, en tal distancia, de factores tales como disolvente, peso molecular etc., se llevaron a cabo los siguientes experimentos preliminares:

IV.1.1.- Influencia del disolvente

Aggarwal y colaboradores (4) han estudiado, por microscopía electrónica, la influencia del disolvente en la separación de las microfases en una muestra comercial denominada Kraton 101 (Shell Co.) con un peso molecular de 76,000 y 28% en peso de poliestireno. El análisis por cromatografía de permeación en gel presentó dos picos secundarios de pesos moleculares menores, lo cual demostró la falta de monodispersión. Se utilizaron los siguientes sistemas de disolventes:

Tetrahidrofurano-metiletilcetona (90-10)

Tetracloruro de carbono

Benceno-heptano (90/10)

y se encontró que las dimensiones del dominio y el grado de separación de las fases está influido notablemente -- por la naturaleza del disolvente. El THF-MEC es el que produce los mayores dominios y el benceno-heptano, el que origina la separación más completa

Los resultados reportados en este trabajo previo ---

concuerdan con lo obtenido por los autores citados.

Suponiendo que:

- 1.- La posición del máximo (2θ) representa la distancia interdominio más frecuentemente realizada.
- 2.- La intensidad, para el mismo espesor en la muestra, es función de la diferencia en densidades electrónicas de las fases ($\rho - \rho$) y ésta, a su vez, del grado de la microseparación.

los resultados contenidos en la tabla 2 y gráfica 10 muestran que:

- 1.- La distancia interdominio decrece en el orden:
 $\text{CCl}_4 > \text{THF-MEC} > \text{Benceno-Heptano}$
- 2.- La perfección en la microseparación decrece:
 $\text{Benceno-Heptano} > \text{THF-MEC} > \text{CCl}_4$

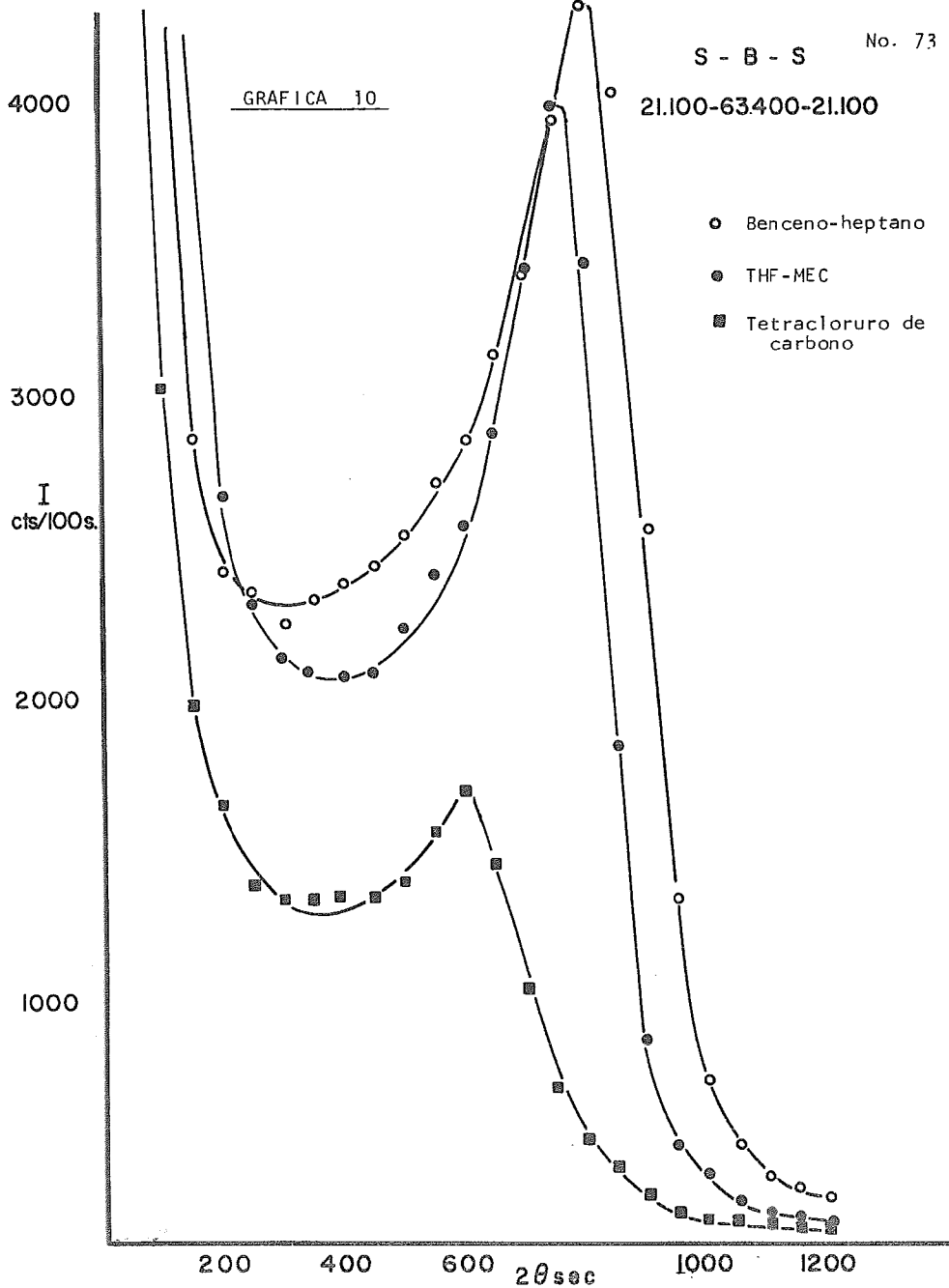
lo cual, en términos generales, concuerda con lo reportado previamente.

S - B - S

No. 73

GRAFICA 10

21.100-63400-21.100



T A B L A 2EFFECTO DEL SOLVENTE

Poliestireno - Polibutadieno - Poliestireno

21,100 - 63,400 - 21,100

Solvente	Distancia de Bragg	Intensidad Relativa
tetracloruro de carbono	530 \AA	1
tetrahidrofuranometil cetona	430 \AA	2.35
enceno-Heptano	410 \AA	2.41

IV.1.2.- Influencia del peso molecular en el bloque de poliestireno.

Se investigaron tres muestras, en las cuales se mantuvo constante el peso en el bloque de polibutadieno, haciéndolo variar en los de poliestireno hasta obtener 20%, 30% y 40% en volumen de estireno.

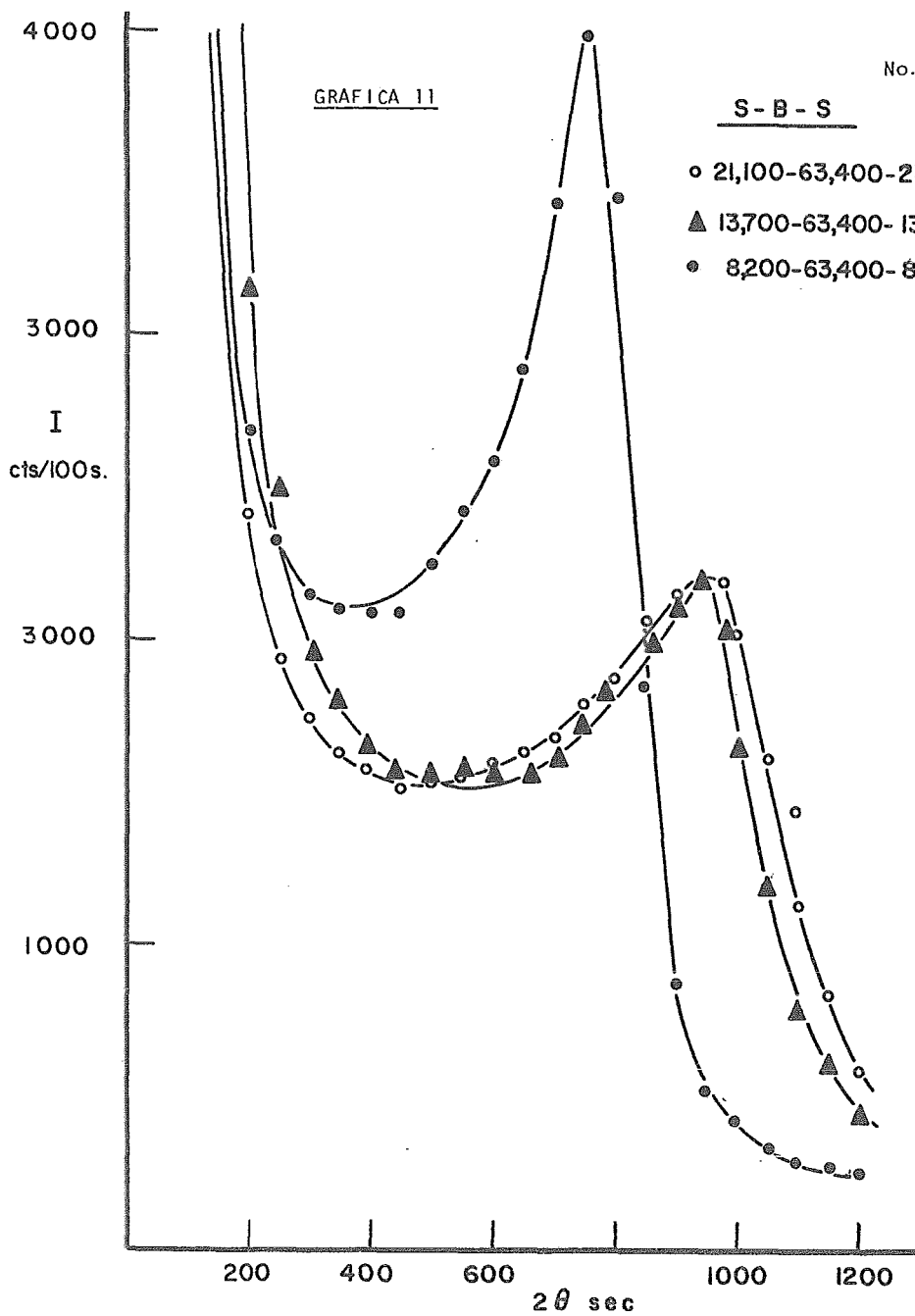
Es obvio suponer que al aumentar el peso molecular en la subcadena de estireno, se incrementan las dimensiones de los dominios, lo cual origina un desplazamiento en la posición del pico estudiado. Sin embargo, el tratamiento es algo más complicado para poder ser abordado exclusivamente con estos datos, además, los cambios encontrados en la simetría del arreglo, que en las siguientes secciones se abordarán, complican aún más su explicación.

En la tabla 3, se resumen los resultados, en los cuales se aprecia la tendencia a aumentar en las distancias interdominios, con las restricciones ya mencionadas.

GRAFICA 11

S - B - S

- 21,100-63,400-21,100
- ▲ 13,700-63,400-13,700
- 8,200-63,400-8,200



T A B L A 3DIFERENTE PESO MOLECULAR EN EL BLOQUE DE POLIESTIRENO

Peso Molecular Mn	Distancia de Bragg	Intensidad Relativa
8,200-63,400-8,200	325 Å	1
13,700-63,400-13,700	339 Å	1
21,100-63,400-21,100	430 Å	1.9

IV.1.3.- La influencia del peso molecular del bloque de polibutadieno.

Se estudiaron únicamente dos muestras con pesos moleculares de:

13,700- 63,400-13,700

13,700-104,000-13,700

Los resultados contenidos en la gráfica 12 y tabla 4, muestran una variación en la posición del máximo de $\sim 50 \text{ \AA}$: suponiendo que el dominio esférico tiene las mismas dimensiones en ambos sistemas, los desplazamientos observados son debidos, exclusivamente, al aumento en las dimensiones de la subcadena de polibutadieno. Si $\langle r_o^2 \rangle^{1/2}$ representa la distancia promedio no perturbada de extremo a extremo, para un peso molecular de M_1 tenemos

$$\langle r_o^2 \rangle^{1/2} = K M^{1/2} \quad (37)$$

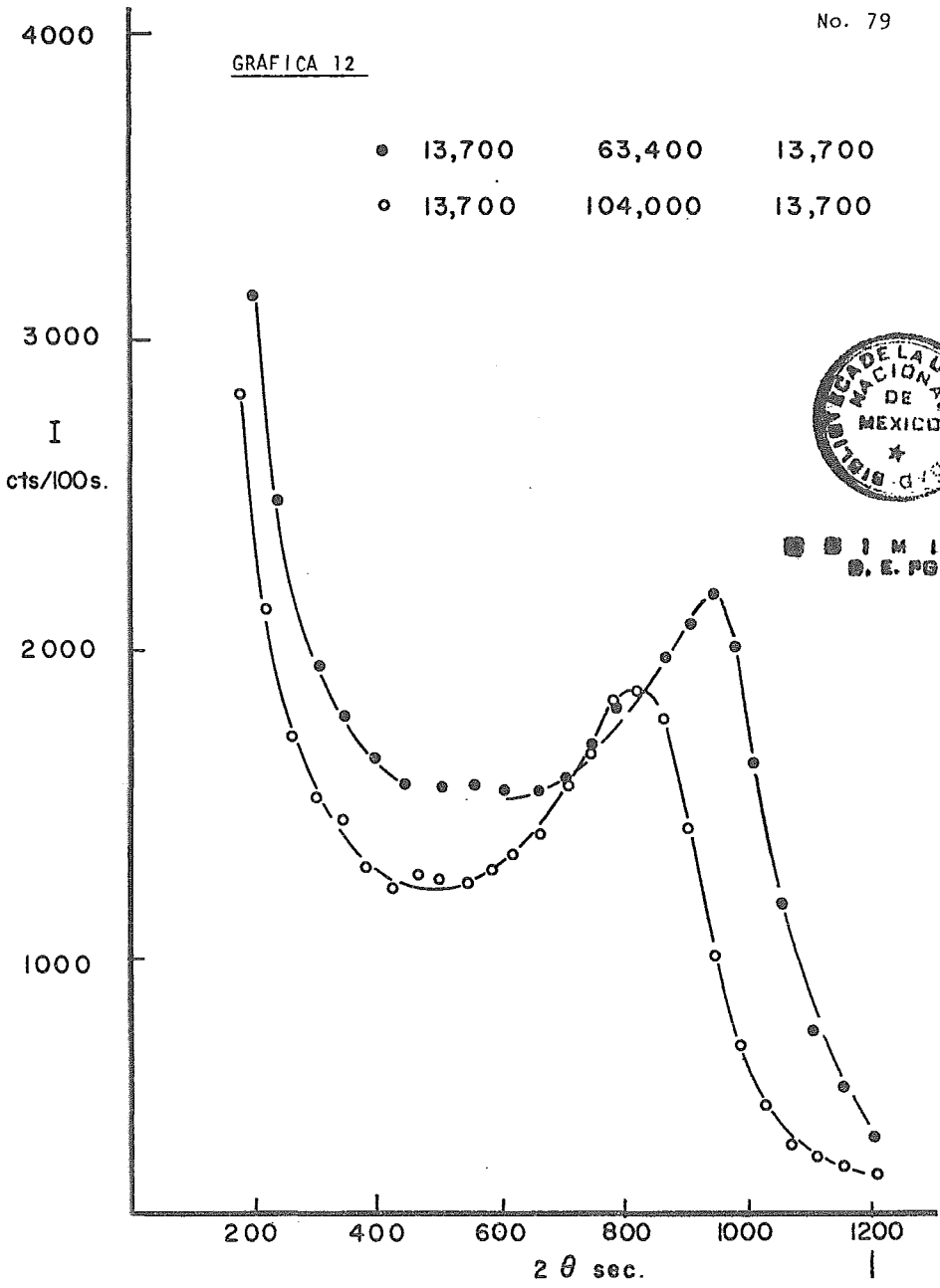
en donde K depende del disolvente empleado (tomando un valor de $K = 860$ (66)). La diferencia entre las dimensiones no perturbadas de cadenas con pesos moleculares M_1 y M_2 es:

$$\langle r_{o1}^2 \rangle^{1/2} - \langle r_{o2}^2 \rangle^{1/2} = K (M_1^{1/2} - M_2^{1/2}) \quad (38)$$

al efectuar los cálculos, esta diferencia resulta ser de $\sim 60 \text{ \AA}$, semejante a la encontrada a partir del diagrama de difracción.

GRAFICA 12

●	13,700	63,400	13,700
○	13,700	104,000	13,700



■ ■ I M I C A
□ □ D. E. PG.

T A B L A 4DIFERENTE PESO MOLECULAR EN EL BLOQUE DE POLIBUTADIENO

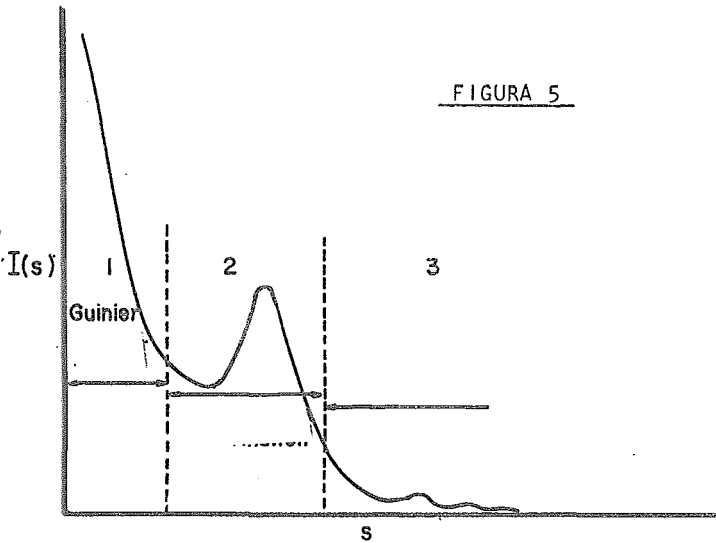
Poliestireno-polibutadieno-poliestireno

Peso Molecular Mn	Distancia de Bragg	Intensidad Relativa
13,700- 63,400-13,700	339 Å	1.1
13,700-104,000-13,700	388 Å	1.0

IV.2.- Estudio detallado

Una vez realizado el trabajo preliminar ya mencionado, se pensó que la curva de difracción contenía mas información, que podría obtenerse mediante el estudio detallado (intervalos angulares menores y tiempos de exposición mayores). La información así lograda se interpretó (67) de diferentes maneras. Para facilitar la presentación de los resultados se ha dividido el diagrama de difracción , figura 5 , en tres regiones de información gobernadas por diferentes modelos matemáticos.

FIGURA 5



1.- Guinier

$$I(s) = n^2 \exp \left[-\frac{4\pi^2 s^2 R^2}{3} \right]$$

$$s = 2 \sin \theta / \lambda$$

2.- Bragg

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

3.- Esferas

$$I(s) = \left[(\rho - \rho_0) \frac{4\pi a^3}{3} \right]^2 \frac{9(\sin 2\pi as - 2\pi as \cos 2\pi as)^2}{(2\pi as)^6}$$

IV.2.1.- Región de Guinier

Guinier (37) ha demostrado que la forma del diagrama de difracción, en ángulos próximos a $\theta = 0$, está relacionada con el radio de giro de la partícula, el cual puede ser calculado trazando $\log I(h)$ contra θ^2 (en radianes). Con los puntos experimentales se obtiene la mejor línea recta posible cuya pendiente estará relacionada con el radio de giro R por medio de la ecuación:

$$R = \left[6.9 (-\tan \alpha) \right]^{1/2} \lambda/4\pi \quad (39)$$

en donde $\tan \alpha$ es la pendiente de la línea recta. Al tratar con partículas esféricas el radio geométrico "a" y el radio de giro R , se relacionan por:

$$R = (5/3)^{1/2} a \quad (40)$$

Se aprecia de la gráfica ¹³, que la presencia de máximos impide obtener una línea recta perfectamente definida como la prevista teóricamente. Sin embargo, de la región comprendida entre $\theta_1^2 = 3 \times 10^{-7}$ y $\theta_2^2 = 5.5 \times 10^{-7}$ se obtiene un radio geométrico de 193 \AA . A causa del trazo arbitrario de la recta no se pudo considerar a esta región como fuente de información.

IV.2.1.- Región de Guinier

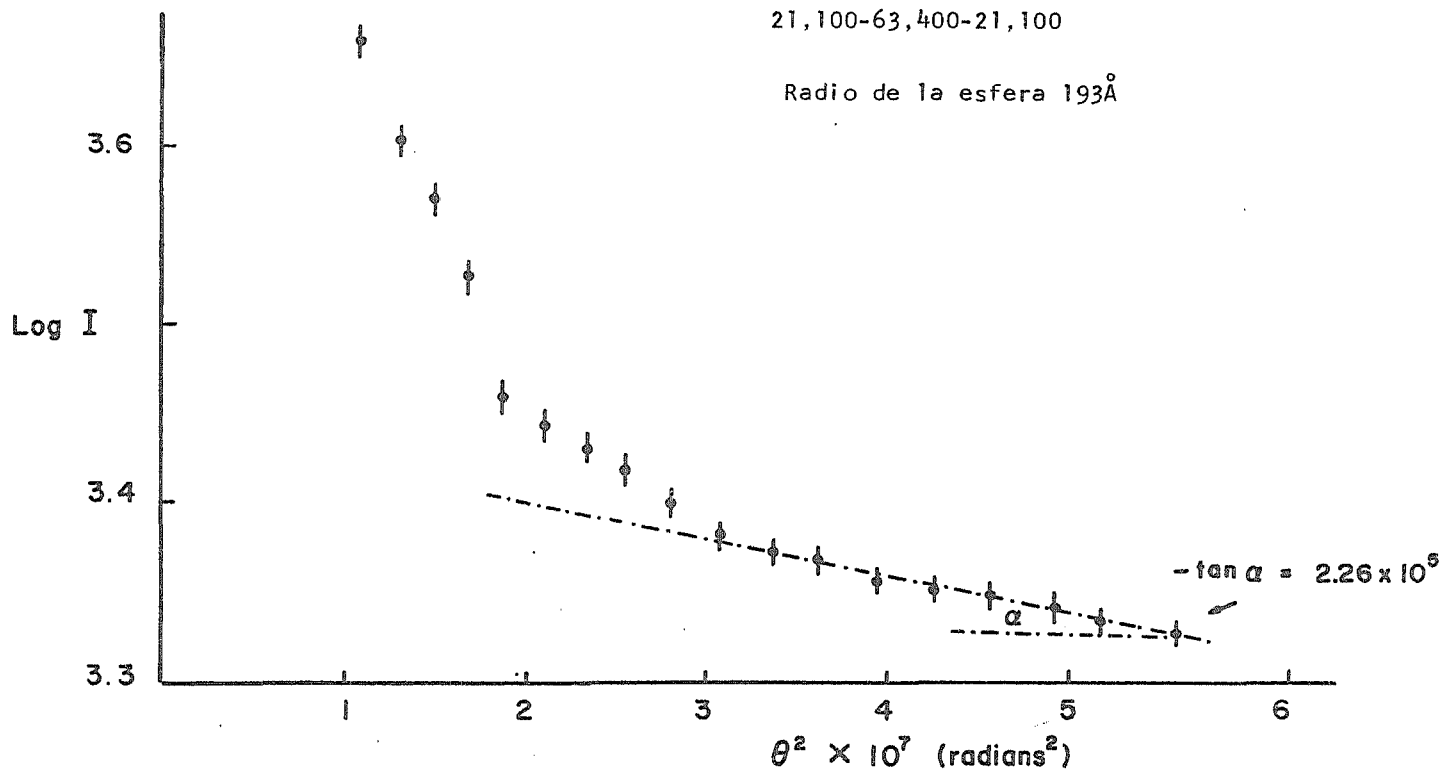
Guinier (37) ha demostrado que la forma del diagrama de difracción, en ángulos próximos a $\theta = 0$, está relacionada con el radio de giro de la partícula, el cual puede ser calculado trazando $\log I(h)$ contra θ^2 (en radianes). Con los puñtos experimentales se obtiene la mejor línea recta posible cuya pendiente estará relacionada con el radio de giro R por medio de la ecuación:

$$R = \left[6.9 (-\tan \alpha) \right]^{1/2} \lambda/4\pi \quad (39)$$

en donde $\tan \alpha$ es la pendiente de la línea recta. Al tratar con partículas esféricas el radio geométrico "a" y el radio de giro R, se relacionan por:

$$R = (5/3)^{1/2} a \quad (40)$$

Se aprecia de la gráfica 13, que la presencia de máximos impide obtener una línea recta perfectamente definida como la prevista teóricamente. Sin embargo, de la región comprendida entre $\theta_1^2 = 3 \times 10^{-7}$ y $\theta_2^2 = 5.5 \times 10^{-7}$ se obtiene un radio geométrico de 193 \AA . A causa del trazo arbitrario de la recta no se pudo considerar a esta región como fuente de información.



Gráfica 13.- Región de Guinier

IV.2.2.- Zona de Bragg

El estudio detallado de la parte interna de la curva de difracción permitió encontrar la presencia, simultáneamente con el máximo principal, de una serie de picos con intensidades relativamente débiles y que, en la mayoría de los casos, sus posiciones observaban relaciones numéricas entre sí. Se les interpretó como distancias promedio que, junto con la correspondiente al pico mayor, constituyen las distancias interplanares más probables de una red de grandes dimensiones. Para calcularlas se utilizó la ecuación de Bragg.

$$d = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta$$

Otra interpretación posible es en términos de la función de correlación $G(r)$, que mediante una inversión de Fourier (69) a la ecuación 32 queda como:

$$G(r) = 1 + \frac{V_1}{2\Pi^2 a} \int dh h [i(h) - 1] \operatorname{sen} hr \quad (41)$$

donde :

$$i(h) = I(h) / I_e N F^2(h) \quad (42)$$

Mediante el empleo de esta ecuación, es posible calcular la función de correlación para cualquier sistema compuesto de partículas idénticas, con la condición de poder determinar, experimentalmente, el diagrama de difracción -

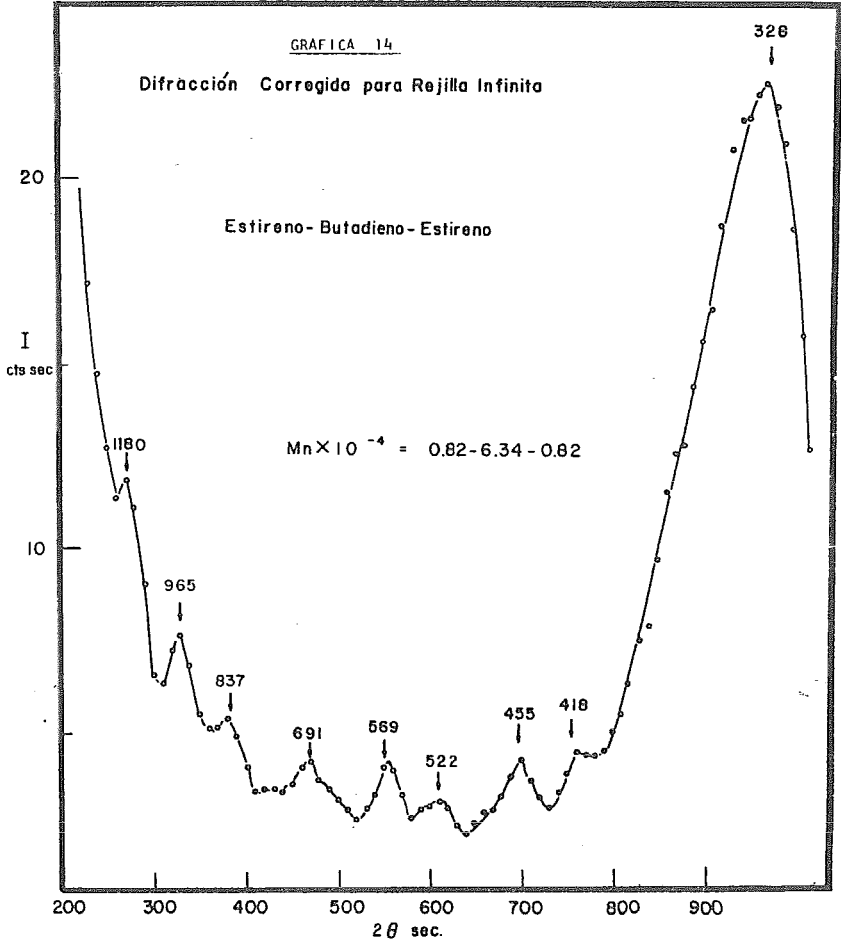
en ausencia de efectos de interferencia, aspecto que
fué imposible obtener en nuestro sistema, dada la
imposibilidad de llevarlo a máxima dilución

GRAFICA 14

Difracción Corregida para Rejilla Infinita

Estireno-Butadieno-Estireno

$$M_n \times 10^{-4} = 0.82 - 6.34 - 0.82$$



GRAFICA 15

Difracción Corregida para
Rejilla Infinta

Estireno-Butadieno-Estireno

$M_n \times 10^{-4} = 1.37 - 10.7 - 1.37$

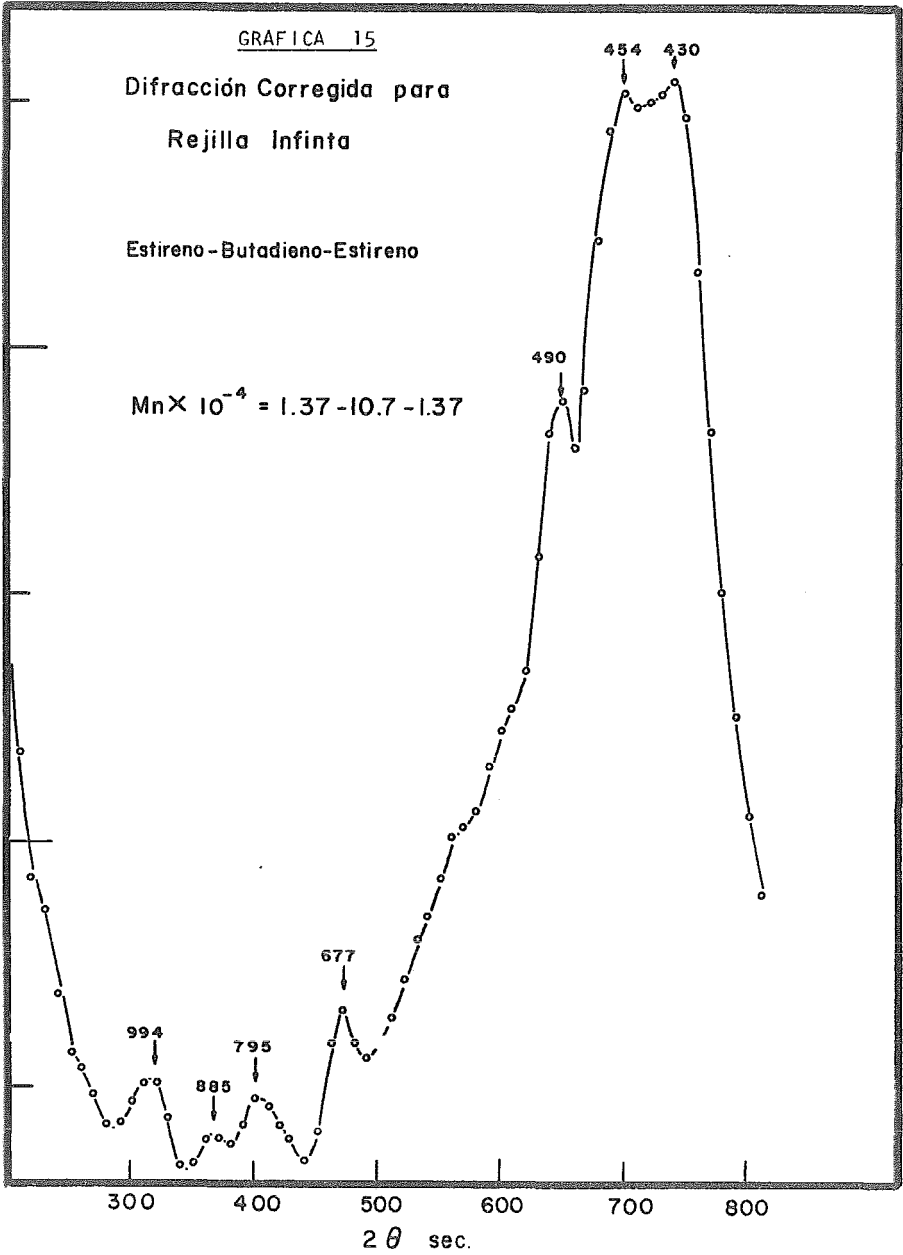
I
cts/sec

10

20

300 400 500 600 700 800

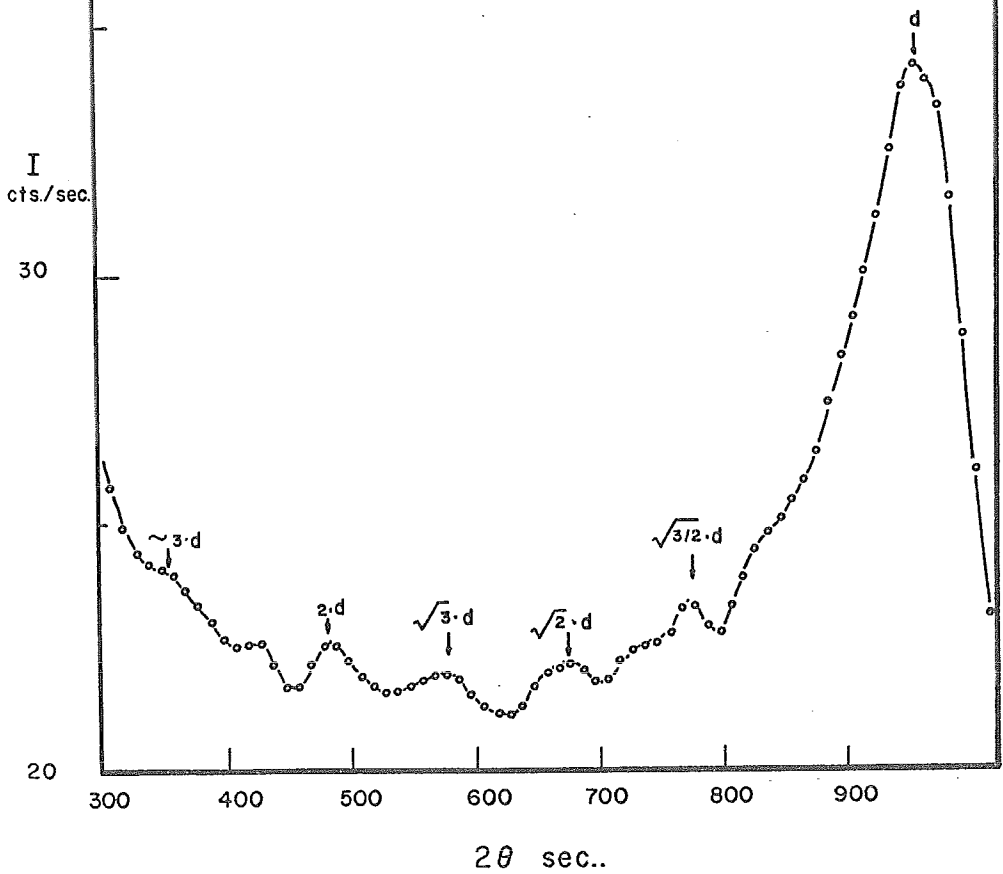
2θ sec.



GRAFICA 16

Difraccion corregida para rejilla infinita

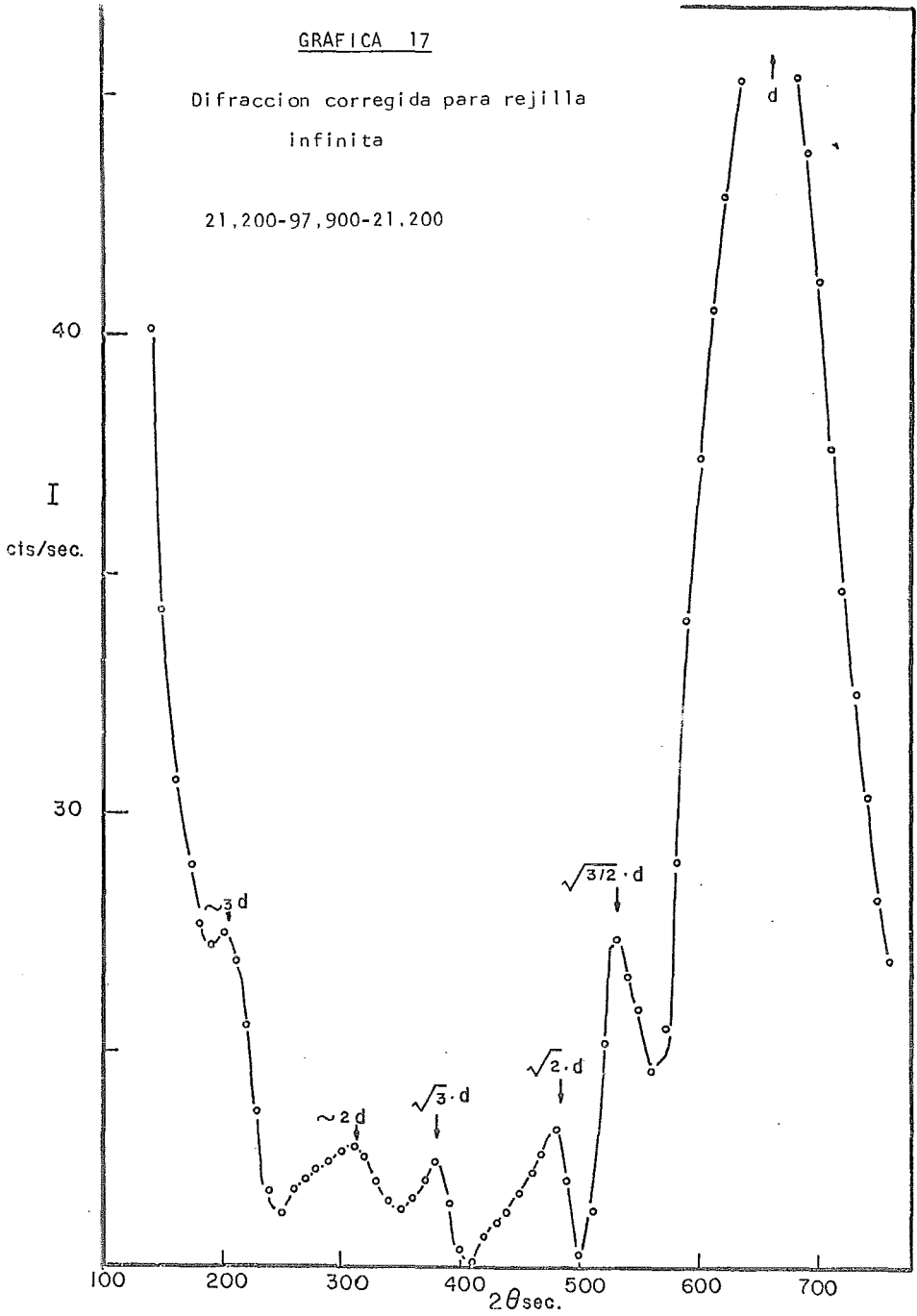
13 700- 63 400-13 700

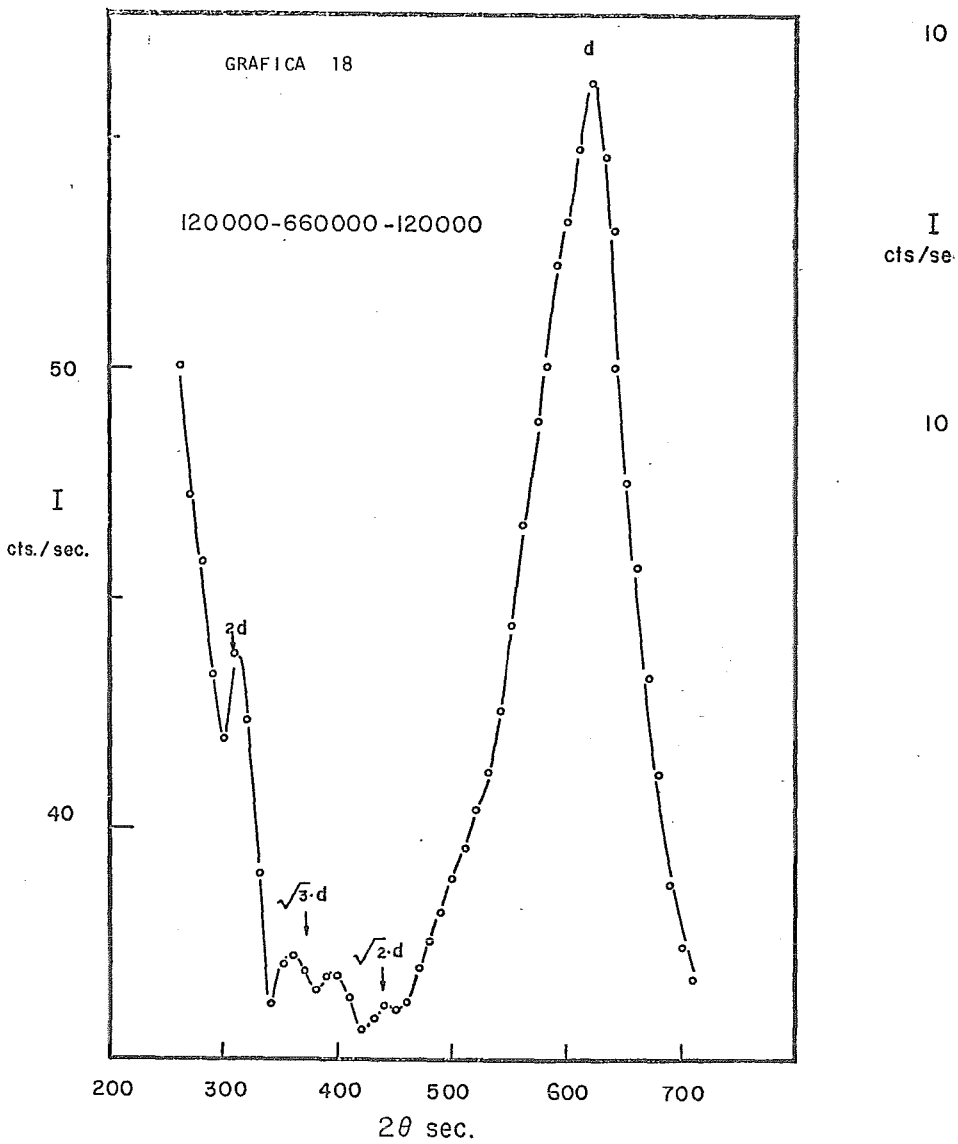


GRAFICA 17

Difraccion corregida para rejilla
infinita

21,200-97,900-21,200

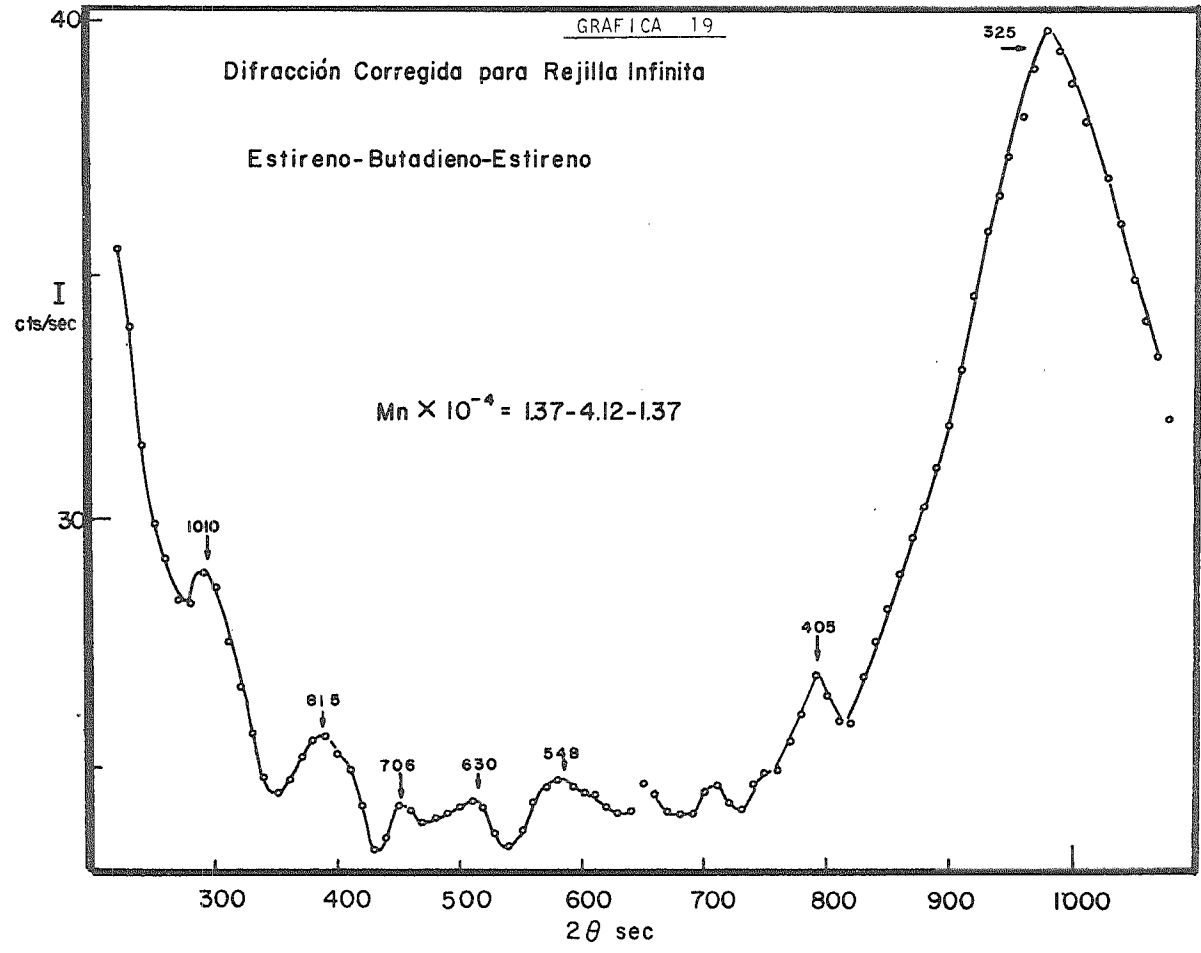




Difracción Corregida para Rejilla Infinita

Estireno-Butadieno-Estireno

$M_n \times 10^{-4} = 1.37-4.12-1.37$

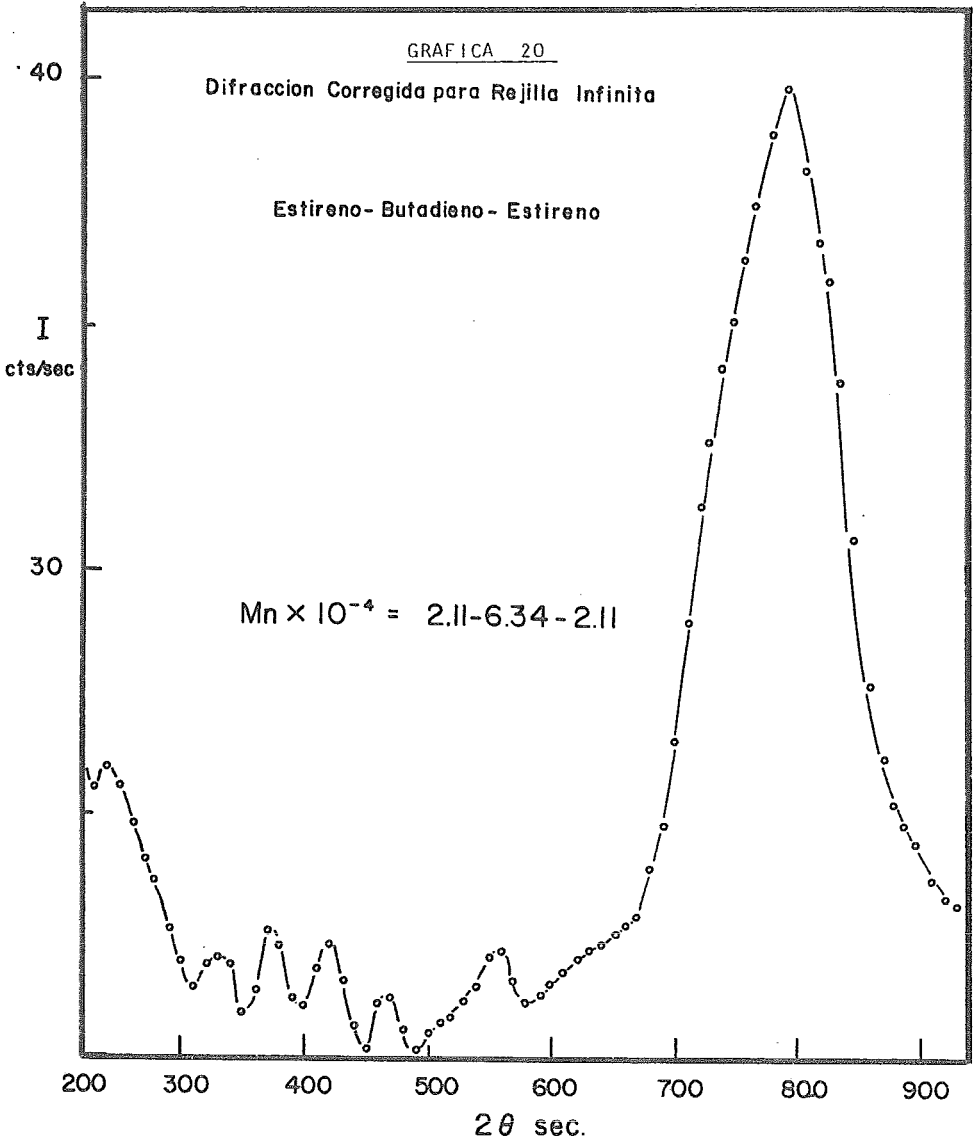


GRAFICA 20

Difraccion Corregida para Rejilla Infinita

Estireno-Butadieno-Estireno

$M_n \times 10^{-4} = 2.11-6.34-2.11$



IV.2.3.- Difracción por esferas

La parte externa de la curva de difracción ($\theta > 1000$ seg) fue interpretada tomando como base un factor de forma esférico, del cual puede ser calculado el radio del dominio. En algunas muestras se apreciaron hasta tres máximos subsidiarios que concordaron con lo establecido teóricamente por la relación matemática:

$$P(h) = \frac{3}{h^3} [\text{sen } ha - ha \cos ha]$$

Los valores de $h \cdot a$ ($h = 4\pi \text{ sen } \theta / \lambda$ y a radio de la esfera) correspondientes a los máximos subsidiarios se encuentran en la tabla siguiente:

Tabla 5 (35)

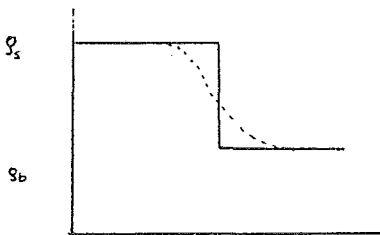
Máximo	$h \cdot a$ Máximo	Intensidad Relativa
0	0	1
1	5.31	0.0165
2	8.63	0.0038
3	11.85	0.00145
4	15.04	0.000696

Una vez determinado el número de orden de los máximos subsidiarios, se calculó el radio de la esfera de la manera siguiente:

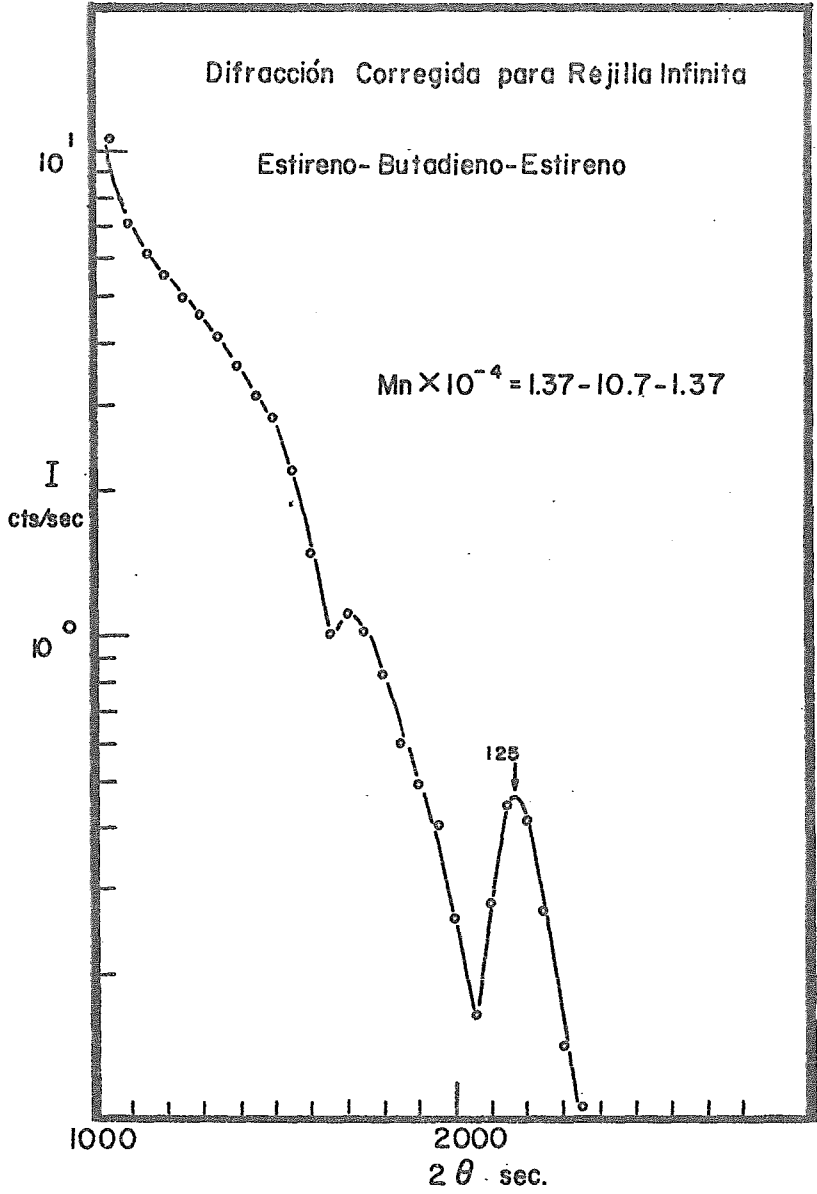
$$\begin{aligned}
 h_1 a &= 5.31 \\
 h_2 a &= 8.63 \\
 a &= \frac{5.31}{h_1} = \frac{8.63}{h_2} \quad (44) \\
 a &= \frac{5.31 \lambda}{4\pi \theta_1} = \frac{8.63 \lambda}{4\pi \theta_2}
 \end{aligned}$$

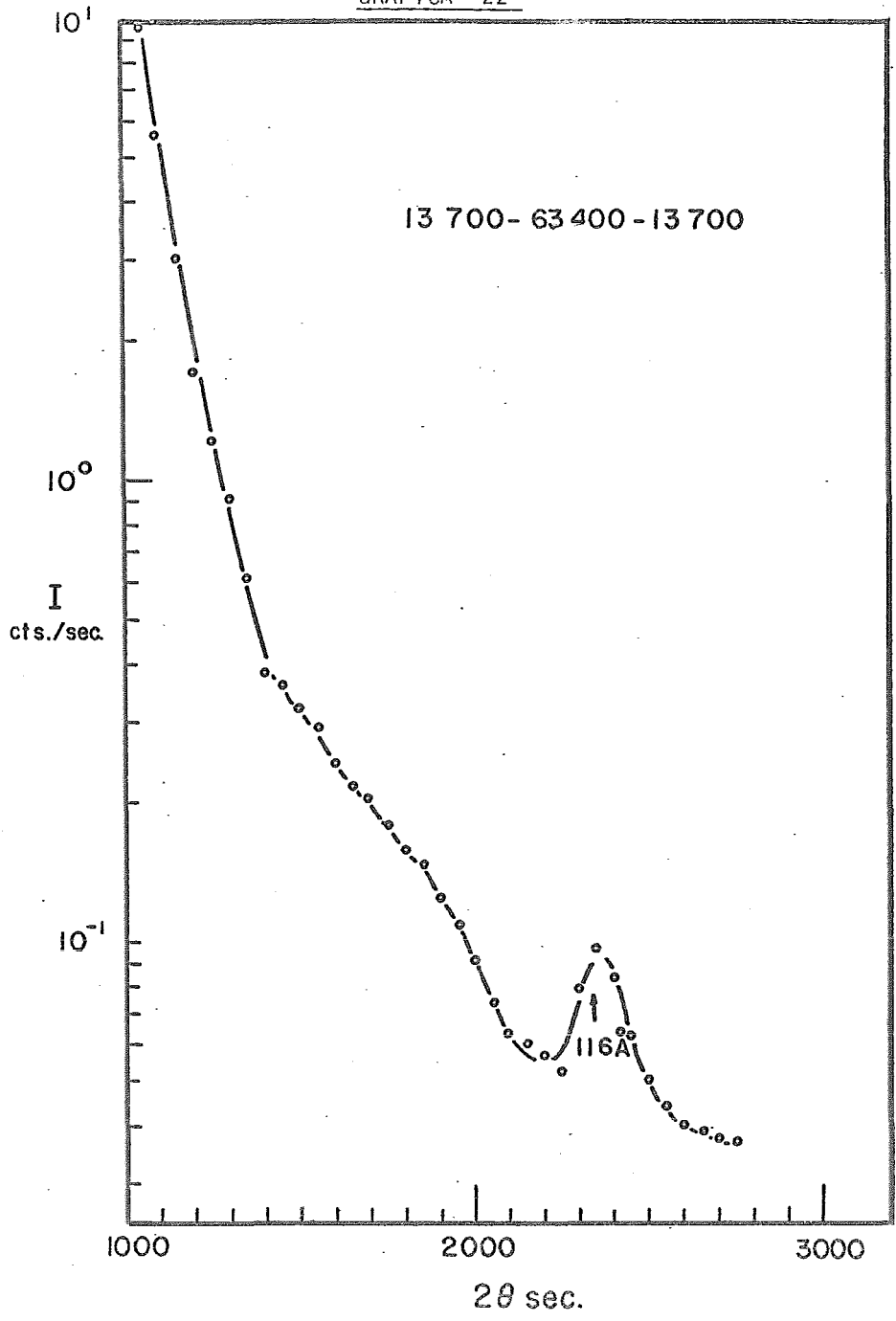
Los valores calculados para cada muestra se incluyen en las páginas siguientes, donde además se muestran los diagramas de difracción correspondientes.

Como se podrá apreciar, en algunos casos las posiciones de los máximos subsidiarios coincidieron con lo previsto, sin embargo en otros se encontraron diferencias de hasta 7%; una de las interpretaciones posibles, que de esta desviación puede hacerse, es considerar a la esfera cubierta por una región interfacial ΔR , con densidad electrónica cambiante, lo cual puede ser representado gráficamente:



donde la línea sólida representa el caso ideal en el cual la separación de fases es perfecta ($\Delta R = 0$), y la línea punteada representa una interpretación más acorde con los resultados, experimentales. En efecto, Kerker (71) ha desarrollado matemáticamente este aspecto y sus resultados apoyan, al menos cualitativamente, esta hipótesis.



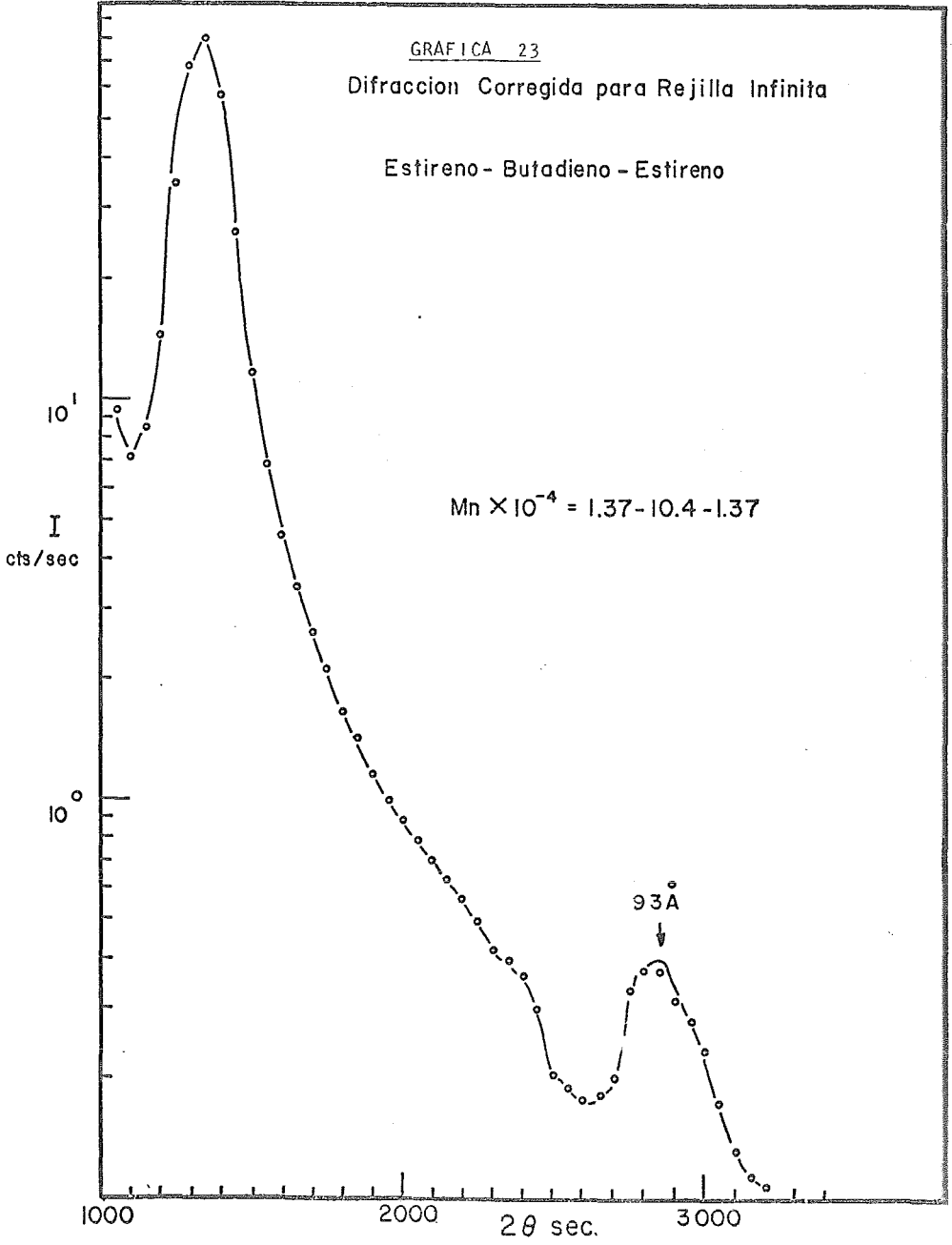


GRAFICA 23

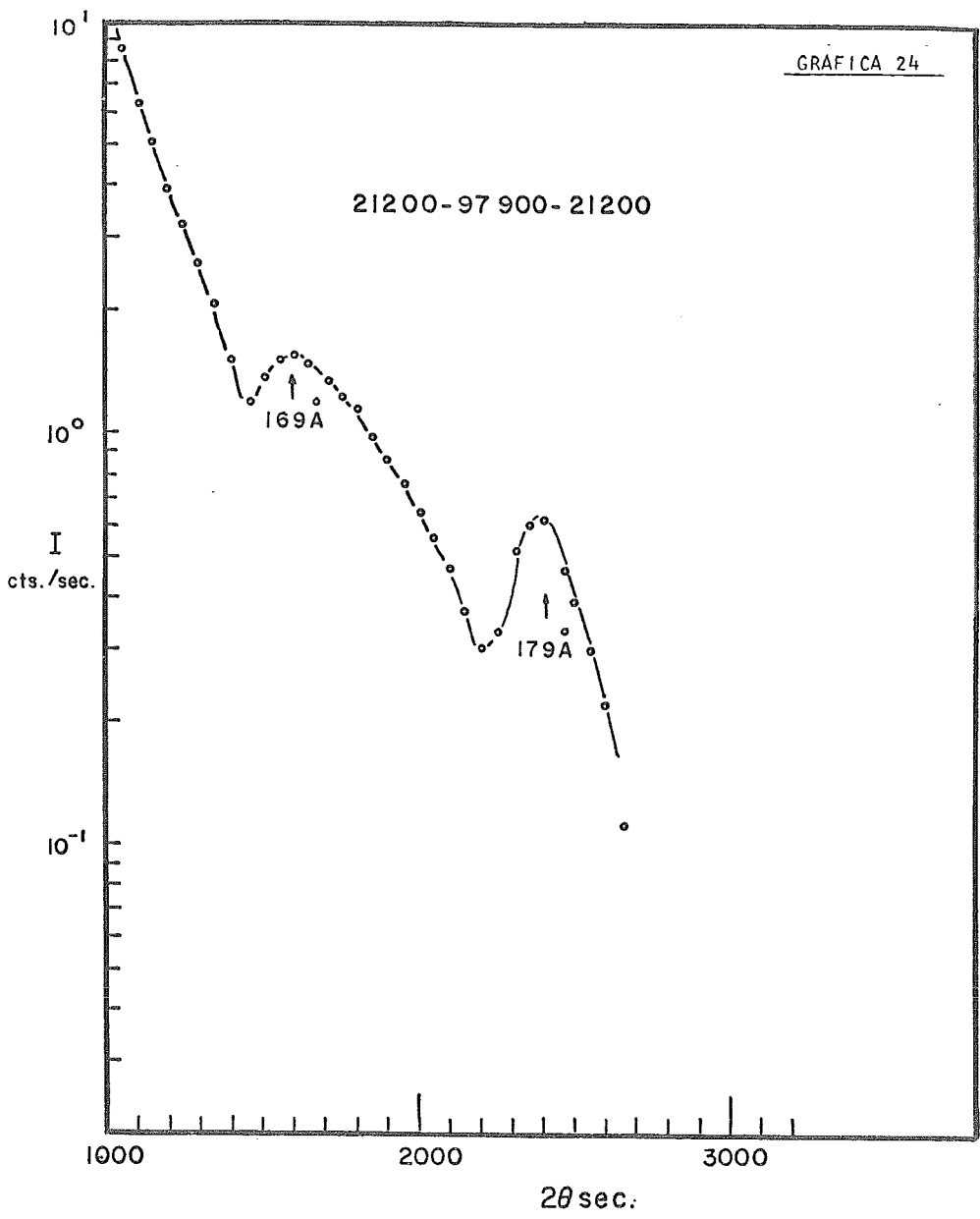
Difraccion Corregida para Rejilla Infinita

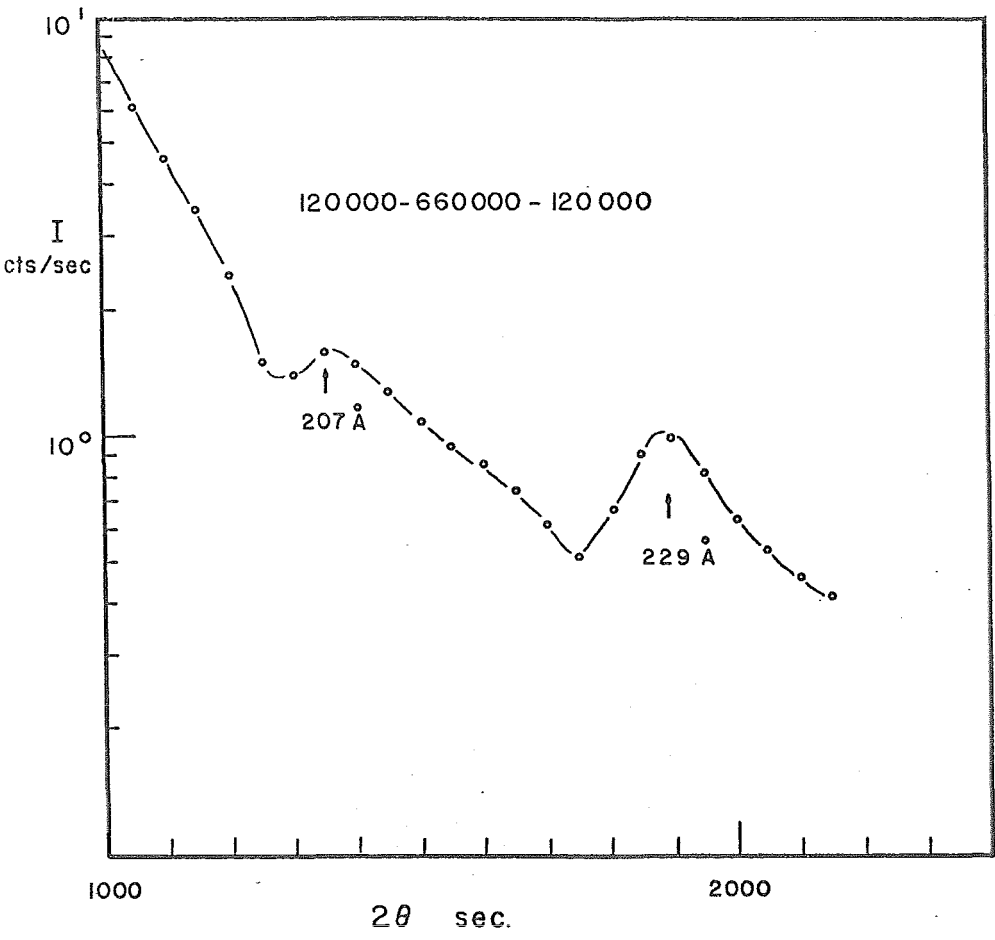
Estireno - Butadieno - Estireno

$M_n \times 10^{-4} = 1.37 - 10.4 - 1.37$



21200-97 900- 21200





GRÁFICA 26

Difracción Corregida para Rejilla Infinita

Estireno - Butadieno - Estireno

?

$M_n \times 10^{-4} = 1.37 - 4.12 - 1.37$

I
cts/sec

10^0

10^1

1000

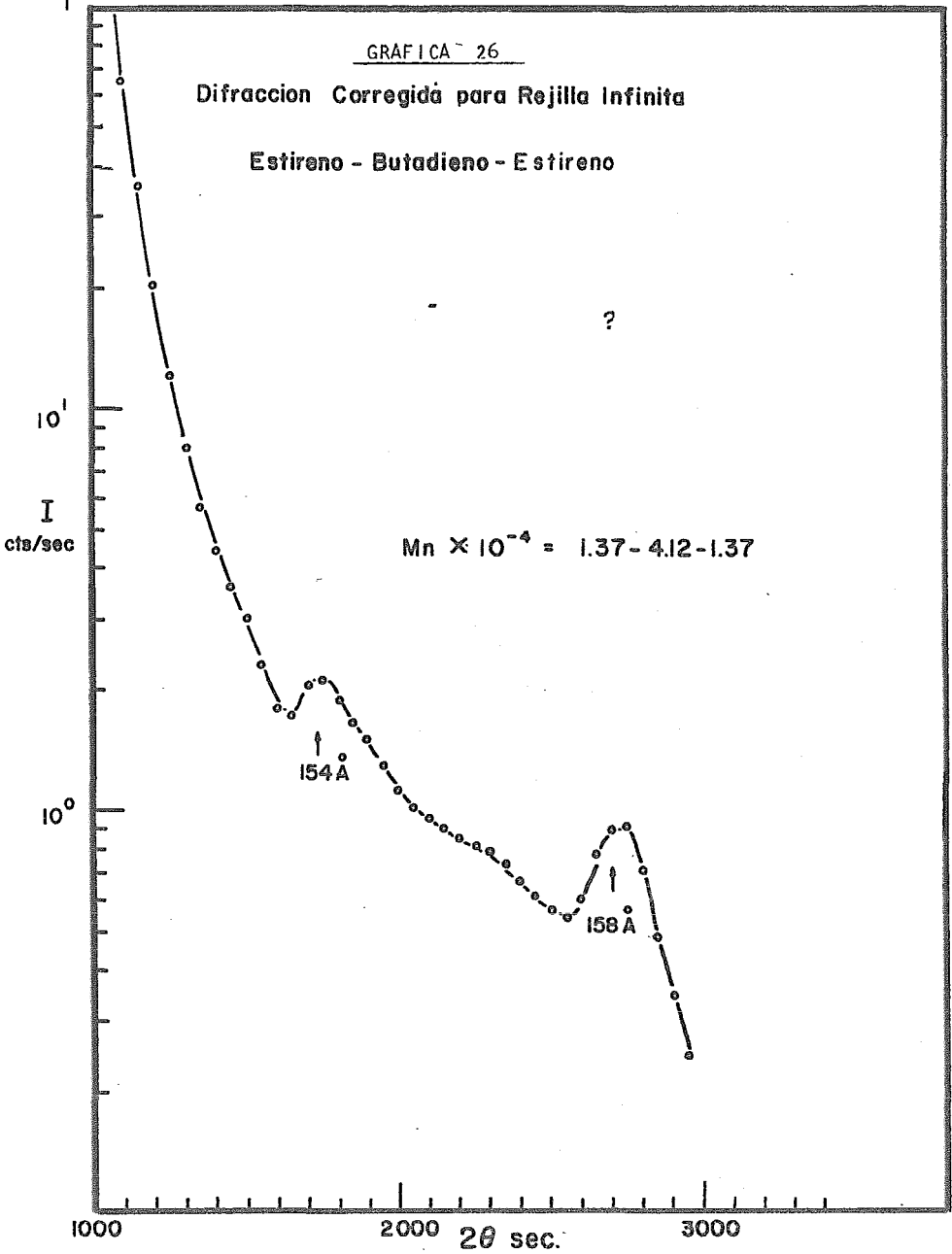
2000

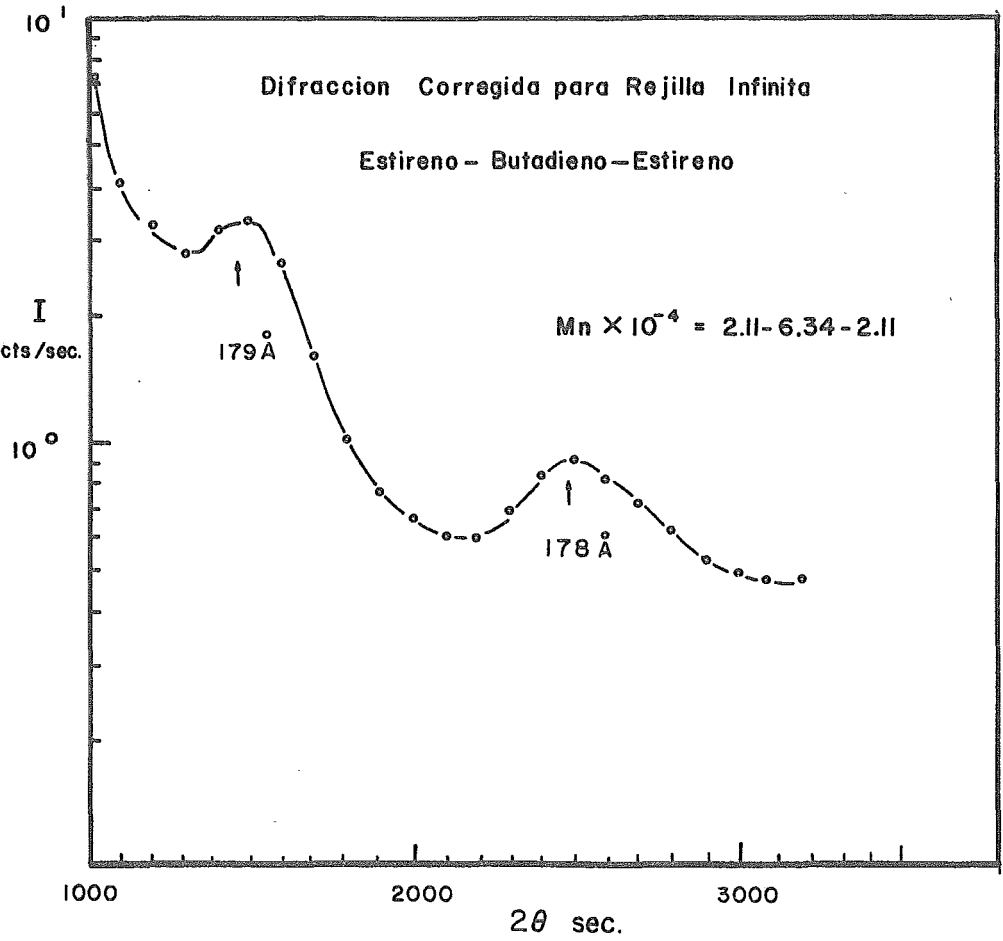
2θ sec.

3000

154 Å

158 Å





IV.2.3.1. Factor de estructura y difracción experimental.

Ante la imposibilidad de eliminar las interferencias se optó por calcular cuál sería el factor de estructura para una partícula esférica con un radio de 178 \AA y compararlo con el diagrama de difracción experimental de la gráfica. Como se aprecia de la gráfica 28, concuerdan bastante, lo cual es una evidencia más de la existencia de dominios esféricos.

Junto con la gráfica se presenta el programa computacional escrito en Fortran IV, así como los resultados numéricos de tales cálculos.

CALCULATION OF THE SCATTERING FUNCTION FOR SPHERES

USING THE RAYLEIGH EQUATION

DEL IS THE INTERVAL IN MILIRADIANS

K IS THE NUMBER OF INTERVALS

X IS THE ABSOLUTE VALUE OF THE VECTOR S TIMES THE RADIUS

BJ IS THE BESSEL FUNCTION OF ORDER ONE

SF IS THE SCATTERING FUNCTION

THE FORMULA USED IN THE CALCULATION OF THE SCATTERING FUNCTION
IS $BJ = (PI/2 * X) ** 1/2 * B(3/2)$

READ(5,1) K, DEL

1 FORMAT(13,E10.4)

H=(4.08E-03)*DEL

DO 20 J = 1,K,1

A=J

HI=(A-1.)*H

X=HI*178.

CALL BESJ(X,1,BJ,1.E-6,1ER)

SF=9.*(BJ/X)**2

20 WRITE(6,2) X,BJ,SF

2 FORMAT(1X,E10.4,5X,E10.4,5X,E10.4)

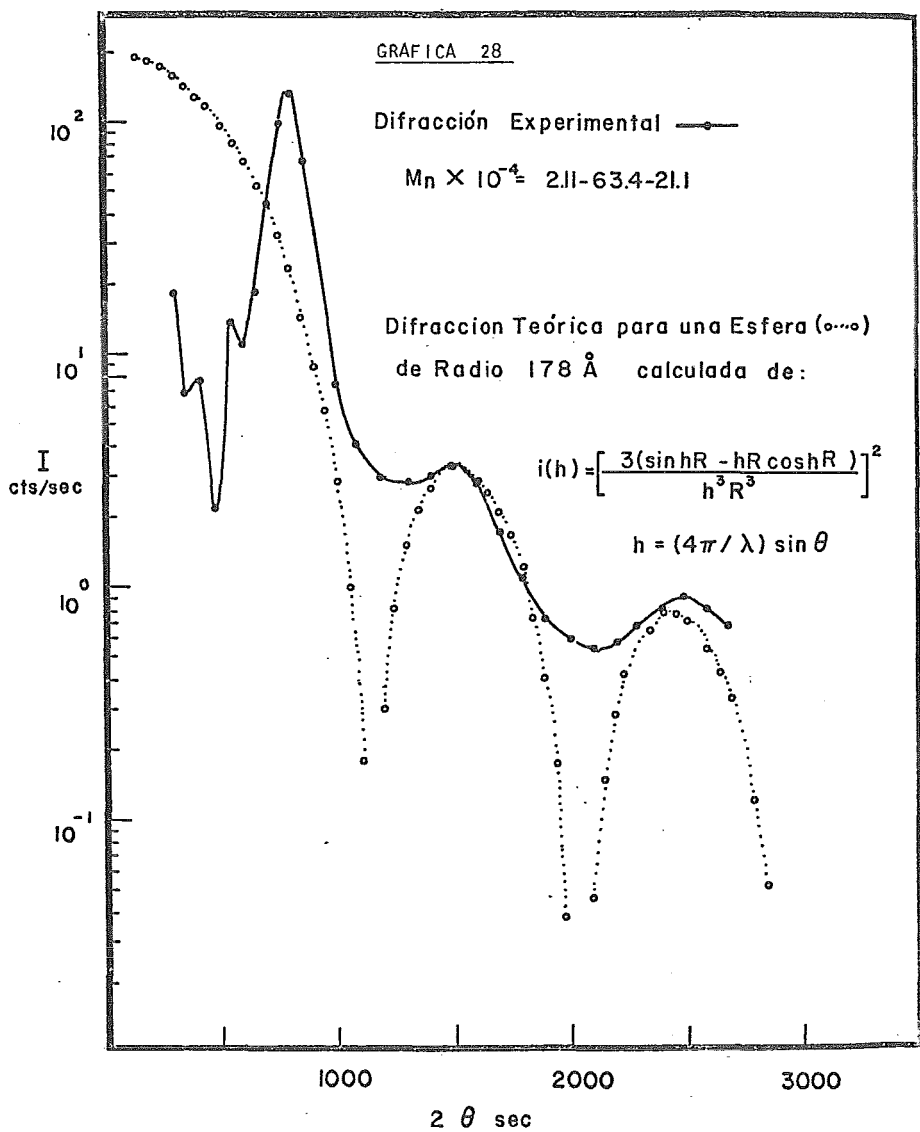
END

STANDARD FIXUP TAKEN , EXECUTION CONTINUING

0.0	0.0	0.0
0.1757E 00	0.8754E-01	0.2233E 01
0.3515E 00	0.1730E 00	0.2181E 01
0.5272E 00	0.2546E 00	0.2058E 01
0.7030E 00	0.3302E 00	0.1986E 01
0.8787E 00	0.3983E 00	0.1849E 01
0.1054E 01	0.4573E 00	0.1692E 01
0.1230E 01	0.5059E 00	0.1522E 01
0.1406E 01	0.5430E 00	0.1342E 01
0.1582E 01	0.5680E 00	0.1161E 01
0.1757E 01	0.5804E 00	0.9816E 00
0.1933E 01	0.5801E 00	0.8104E 00
0.2109E 01	0.5673E 00	0.6513E 00
0.2285E 01	0.5426E 00	0.5075E 00
0.2460E 01	0.5066E 00	0.3815E 00
0.2636E 01	0.4606E 00	0.2747E 00
0.2812E 01	0.4057E 00	0.1874E 00
0.2988E 01	0.3436E 00	0.1190E 00
0.3163E 01	0.2759E 00	0.6847E-01
0.3339E 01	0.2045E 00	0.3374E-01
0.3515E 01	0.1311E 00	0.1252E-01
0.3691E 01	0.5766E-01	0.2197E-02
0.3866E 01	-.1395E-01	0.1171E-C3
0.4042E 01	-.8198E-01	0.3702E-C2
0.4218E 01	-.1448E 00	0.1061E-C1
0.4394E 01	-.2009E 00	0.1882E-C1
0.4569E 01	-.2491E 00	0.2674E-C1
0.4745E 01	-.2883E 00	0.3321E-C1
0.4921E 01	-.3177E 00	0.3751E-C1
0.5097E 01	-.3368E 00	0.3931E-C1

0.5272E 01	-.3455E 00	0.3866E-01
0.5448E 01	-.3439E 00	0.3585E-C1
0.5624E 01	-.3322E 00	0.3139E-C1
0.5800E 01	-.3111E 00	0.2589E-C1
0.5975E 01	-.2814E 00	0.1956E-01
0.6151E 01	-.2444E 00	0.1420E-C1
0.6327E 01	-.2011E 00	0.5092E-C2
0.6503E 01	-.1531E 00	0.4986E-C2
0.6678E 01	-.1018E 00	0.2090E-C2
0.6854E 01	-.4878E-C1	0.4558E-C3
0.7030E 01	0.4321E-02	0.3400E-C5
0.7206E 01	0.5598E-C1	0.5432E-C3
0.7381E 01	0.1047E 00	0.1811E-C2
0.7557E 01	0.1492E 00	0.3507E-C2
0.7733E 01	0.1882E 00	0.5329E-C2
0.7909E 01	0.2206E 00	0.7004E-C2
0.8084E 01	0.2458E 00	0.8317E-02
0.8260E 01	0.2630E 00	0.9122E-C2
0.8436E 01	0.2719E 00	0.5352E-C2
0.8612E 01	0.2725E 00	0.9014E-02
0.8787E 01	0.2649E 00	0.8180E-02
0.8963E 01	0.2455E 00	0.6972E-C2
0.9139E 01	0.2268E 00	0.5544E-C2
0.9315E 01	0.1978E 00	0.4056E-C2
0.9490E 01	0.1633E 00	0.2663E-02
0.9666E 01	0.1245E 00	0.1492E-02
0.9842E 01	0.8263E-01	0.6344E-C3
0.1002E 02	0.3903E-C1	0.1268E-C3
0.1019E 02	-.4997E-02	0.2163E-05
0.1037E 02	-.4812E-01	0.1938E-C3
0.1054E 02	-.8906E-C1	0.6419E-C3
0.1072E 02	-.1266E 00	0.1255E-C2
0.1090E 02	-.1597E 00	0.1934E-C2
0.1107E 02	-.1875E 00	0.2581E-C2
0.1125E 02	-.2091E 00	0.3111E-C2
0.1142E 02	-.2241E 00	0.3462E-C2
0.1160E 02	-.2320E 00	0.3600E-C2
0.1178E 02	-.2328E 00	0.3516E-02
0.1195E 02	-.2264E 00	0.3231E-C2
0.1213E 02	-.2133E 00	0.2785E-C2
0.1230E 02	-.1939E 00	0.2237E-02
0.1248E 02	-.1689E 00	0.1650E-C2
0.1265E 02	-.1391E 00	0.1088E-C2
0.1283E 02	-.1055E 00	0.6088E-C3
0.1301E 02	-.6915E-01	0.2544E-03
0.1318E 02	-.3117E-01	0.5032E-C4
0.1336E 02	0.7261E-02	0.2660E-05
0.1353E 02	0.4497E-01	0.5937E-C4
0.1371E 02	0.8082E-C1	0.3120E-C3
0.1388E 02	0.1137E 00	0.6041E-C3

GRAFICA 28



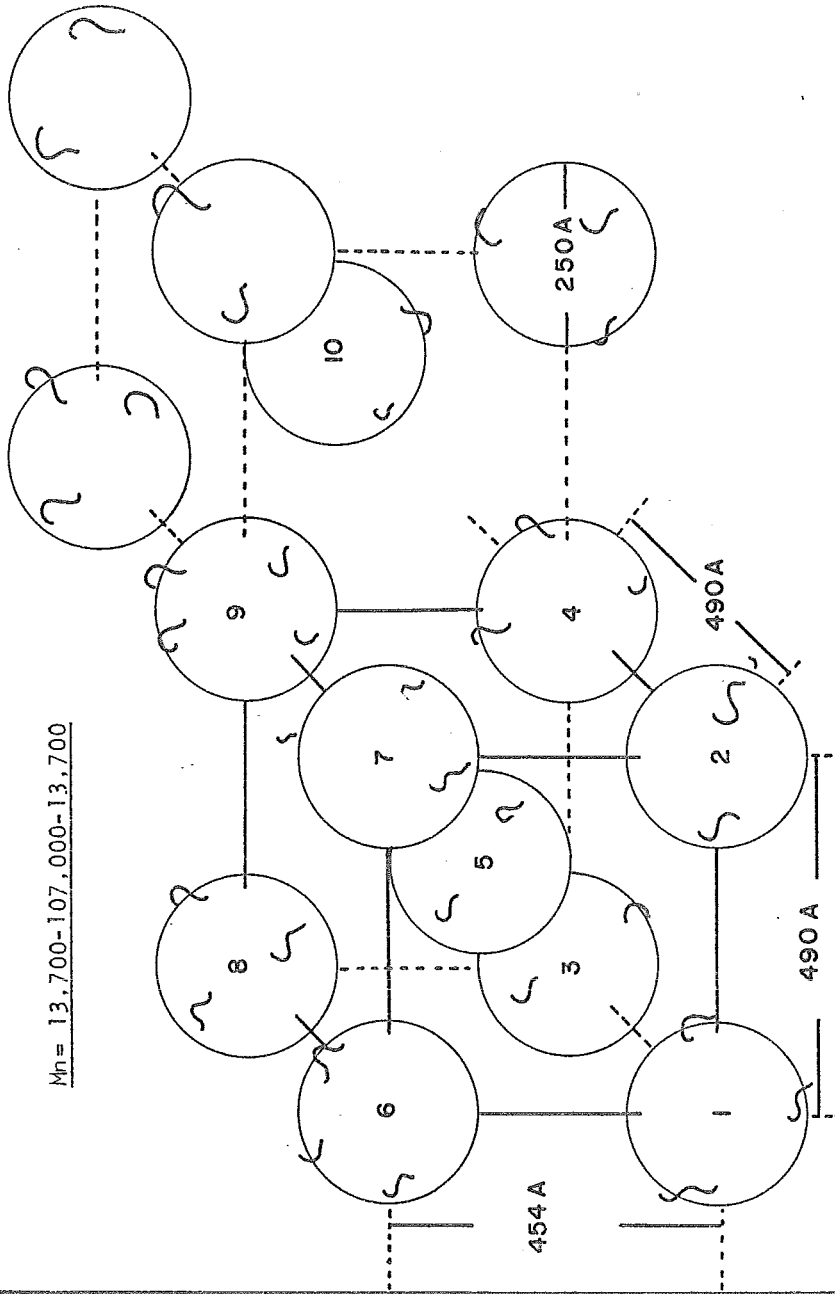
IV.2.4.- La Macro-Red.

En base a los resultados obtenidos en los dos incisos anteriores (radio del dominio y distancias entre ellos) se propone la existencia de una macro-red constituida por dominios esféricos los cuales son mantenidos en ese arreglo por los requerimientos estadísticos de las cadenas de polibutadieno que los unen. Este fenómeno, la macro-red, se presentará únicamente al tratar con polímeros constituidos por tres bloques, ya que en este caso el bloque diénico tendrá el doble compromiso de fijar ambos fines en la interfase del mismo o diferente dominio.

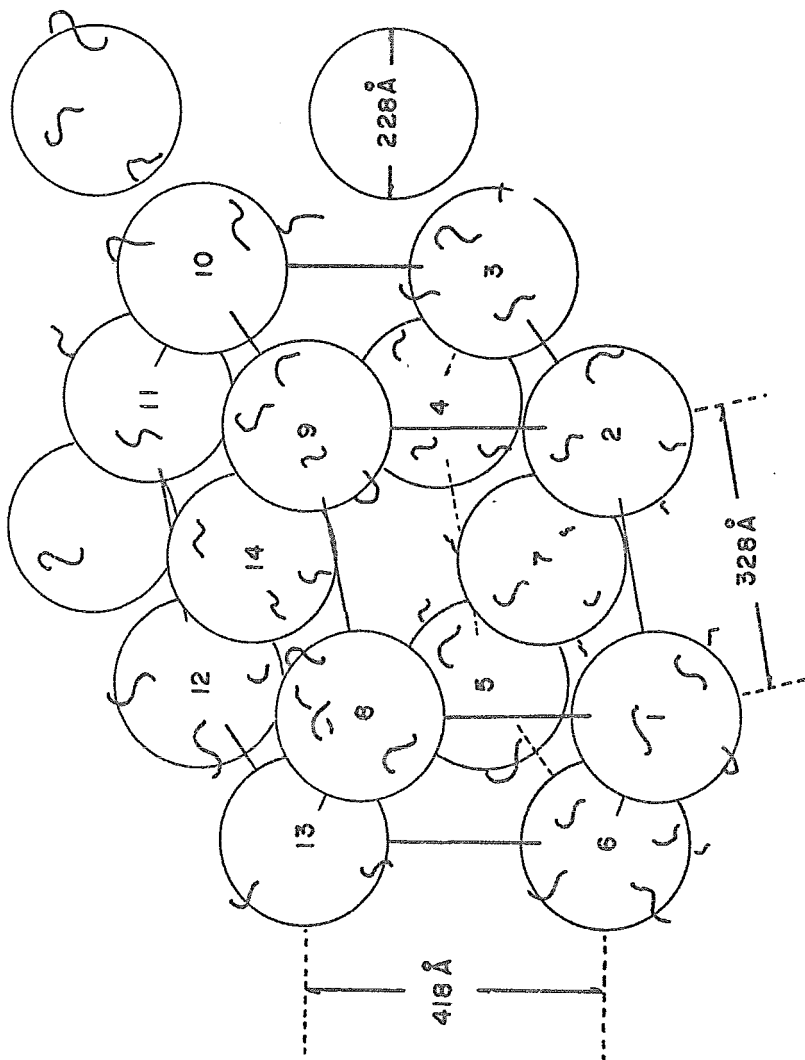
En el caso más simple, cúbico centrado en las caras, las dimensiones de la celda estarán dadas por $\sqrt{2} d$, siendo d la distancia más frecuentemente encontrada, es decir la correspondiente al máximo principal. En los arreglos correspondientes a 40% de Poliestireno, estos pierden simetría y las dimensiones de la celda dependen de la posición de los picos encontrados y que no son relación directa de d .

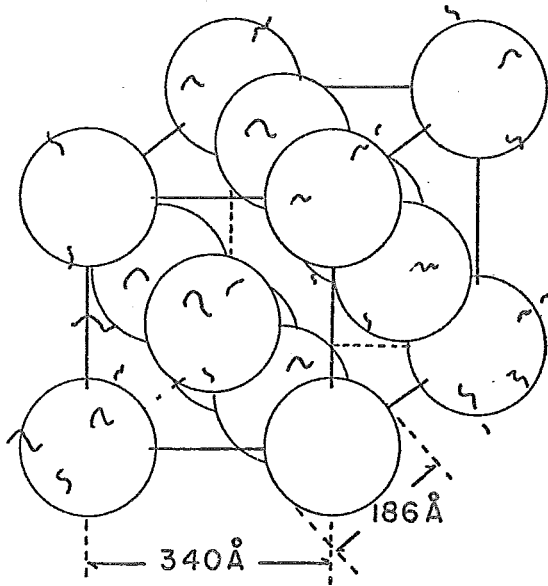
En las páginas siguientes se presentan las interpretaciones morfológicas de los resultados ya obtenidos.

Mn = 13,700-107,000-13,700

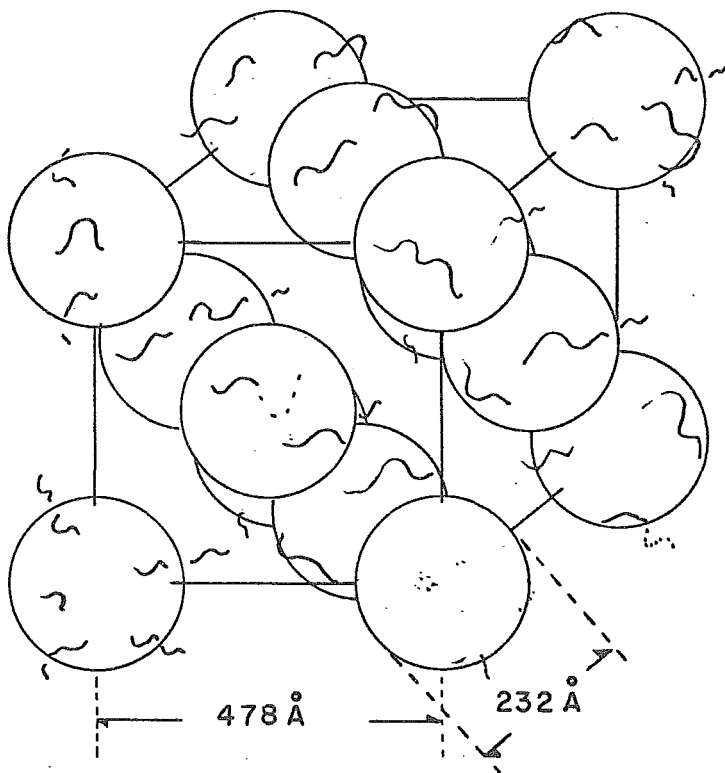


Mn = 8,200 - 63,400 = 8,200

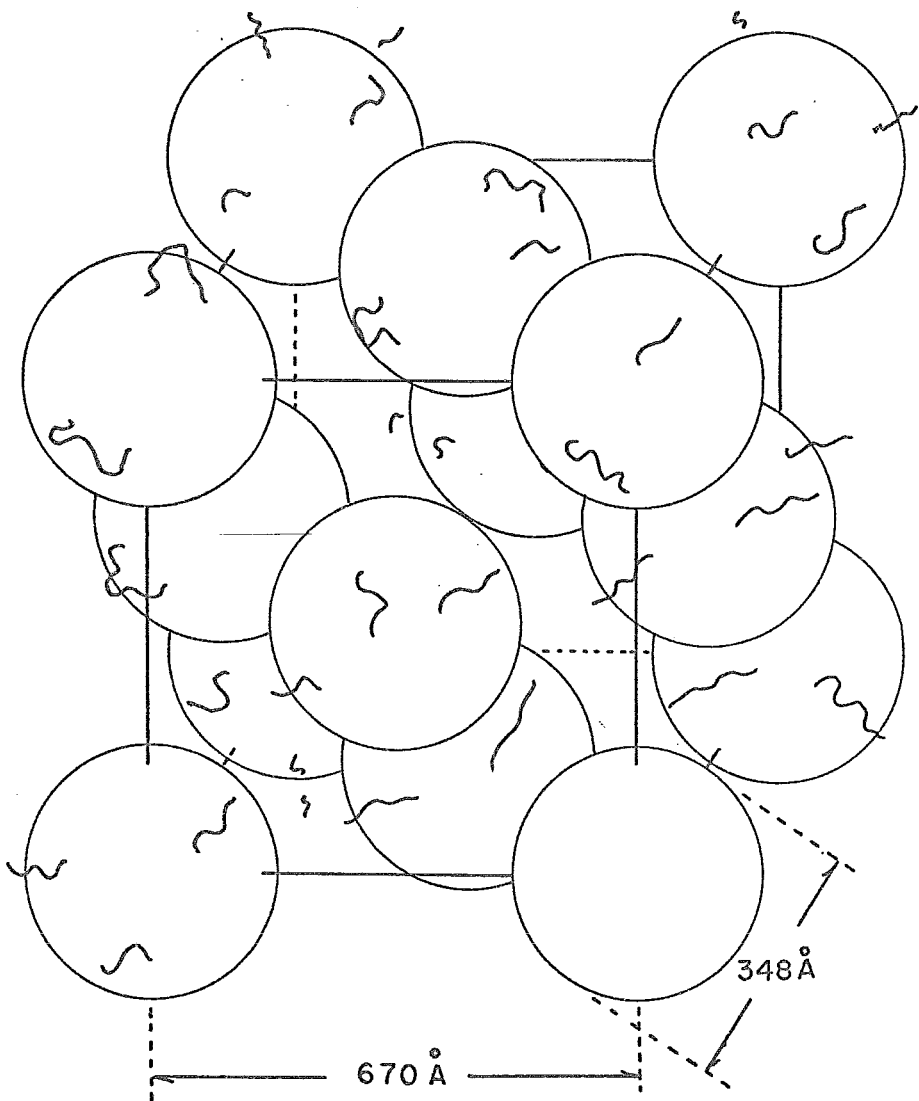




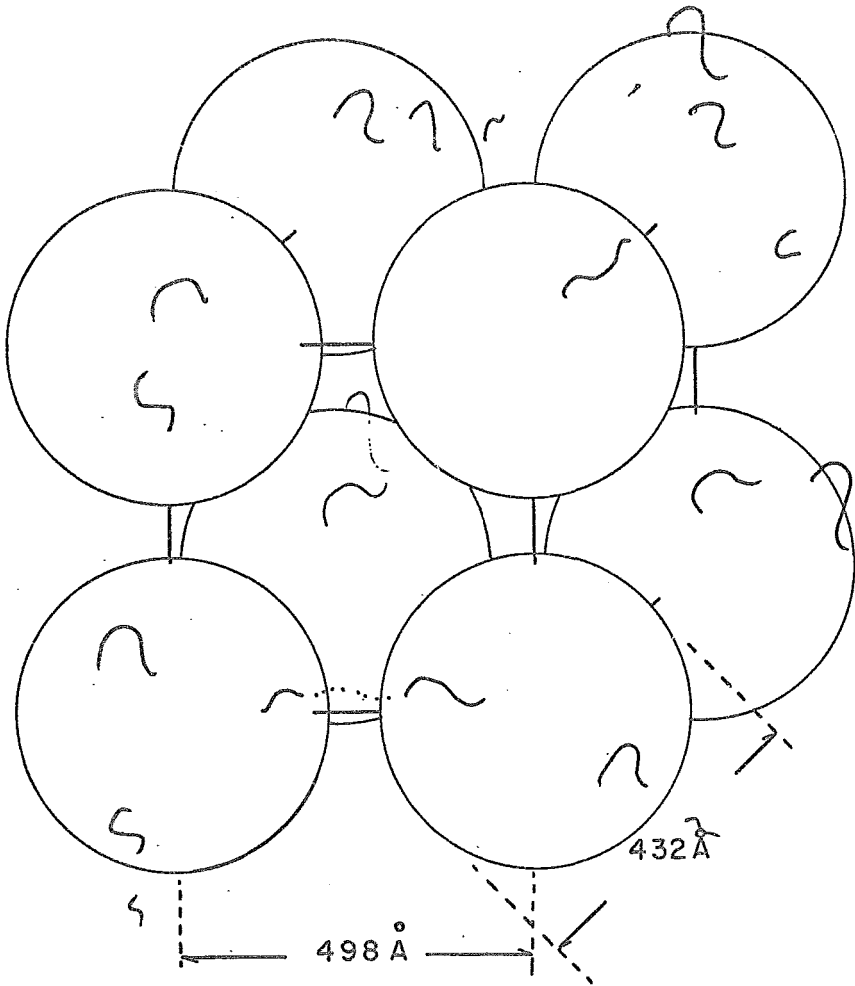
$M_n = 7,000-35,000-7,000$



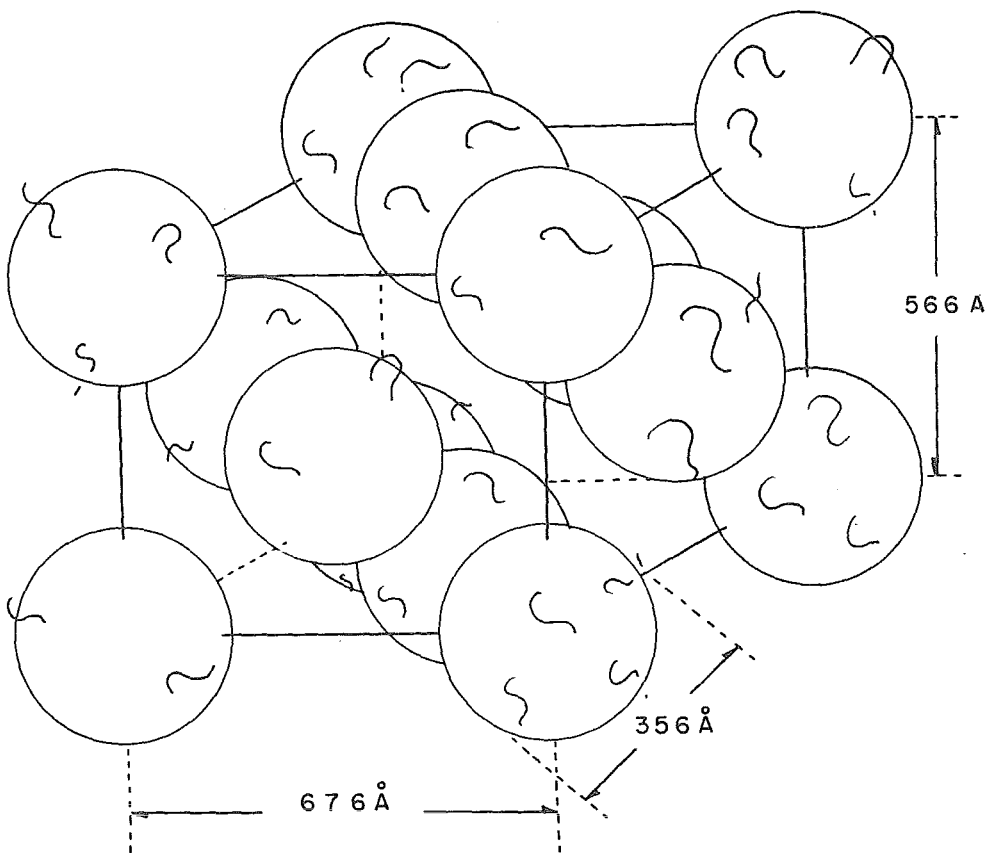
Mn = 13,700-63,400-13,700



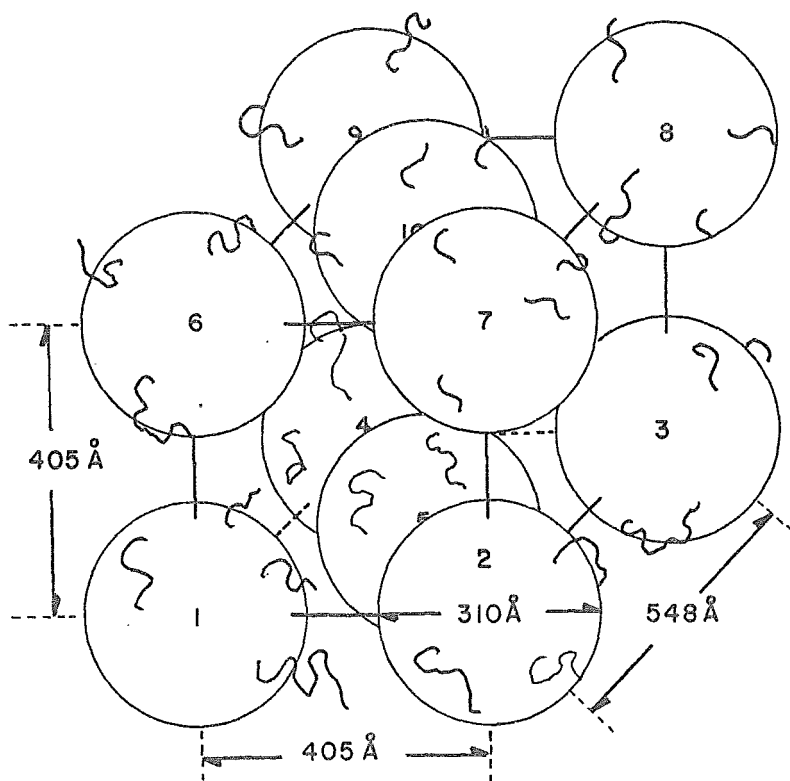
$M_n = 21,100-97,900-21,100$



Mn = 120,000-660,000-120,000



$M_n = 21.200-63.400-21.100$



$M_n = 13,700 - 41,200 - 13,700$

IV.2.4.1.- Volúmen de la celda y volúmen estequiométrico.

A partir de las dimensiones del dominio y celda unitaria se calcularon los porcentajes relativos de las dos fases- poliestireno y polibutadieno- dentro de la celda:

$$\begin{aligned} \text{Volúmen del dominio} &= 4 \pi a^3 / 3 \\ \text{Volúmen de la celda} &= (\sqrt{2} d)^3 \\ &(\text{cúbico centrado en las caras}) \end{aligned}$$

En un sistema cúbico centrado en las caras se tienen un total de cuatro dominios por celda, de donde la fracción , en volúmen de poliestireno, es:

$$\Phi = 16 \pi a^3 / 3 (\sqrt{2} d)^3 = 8 a^3 / 3 \sqrt{2} d^3$$

por otra parte, el porcentaje estequiométrico se calculó tomando una densidad de 0.89 (72) en el polibutadieno (característico de un material con 50% trans, 40% cis y 10 % 1-2) y 1.036 (73) en el poliestireno.

Los resultados numéricos se encuentran en la tabla 6, en donde se puede apreciar que en la mayoría de los casos concuerdan el volúmen calculado a partir de la

celda con el estequiométrico. Sin embargo en dos muestras existe una diferencia muy notable, la que puede ser explicada considerandolas como casos limites, en las cuales la microseparación no se ha experimentado adecuadamente. La primera muestra (peso molecular de 7,000 en el bloque de poliestireno) se encuentra en los límites de la separación de fases según lo previsto por Fedors (14): la segunda muestra corresponde a la de mayor peso molecular y como puede suponerse las cadenas han perdido notablemente su movilidad, provocando que la separación de fases sea incompleta, ocasionando la formación de una región interfacial de gran espesor.

T A B L A 6

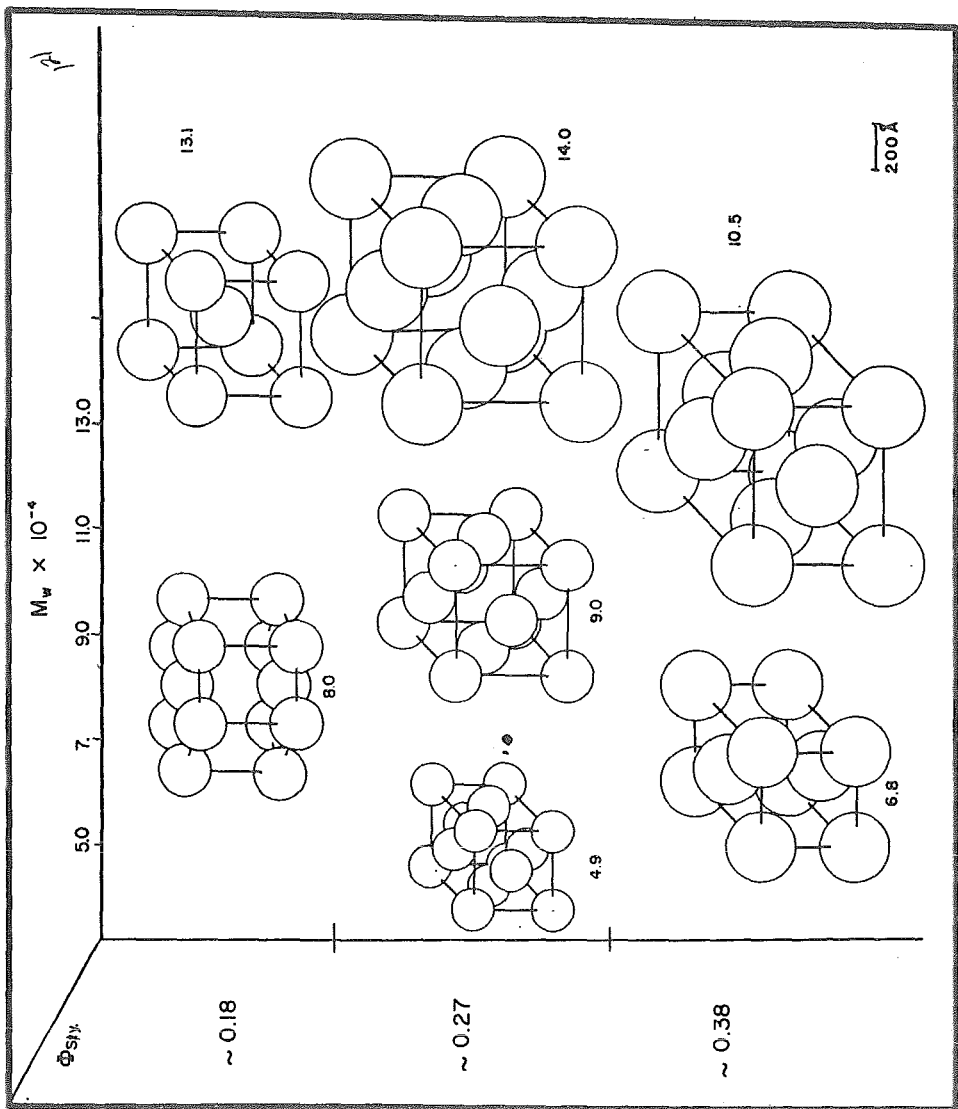
$M_n \times 10^{-3}$	Φ_s Estequiométrico	Volúmen(%) de la Macro-red
8.2-63.4-8.2	0.182	15.9
13.7-109.-13.7	0.163	15.2
7.0-35.0-7.0	0.27	34.0
13.7-63.4-13.7	0.266	25.6
21.2-97.9-21.2	0.266	27.0
120.0-660.-120.	0.235	29.5
13.7-41.2-13.7	0.365	35.0
21.1-63.4-21.1	0.363	36.5

IV.2.4.2.- Simetría del arreglo.

De los arreglos deducidos se aprecia claramente que el grado de simetría del arreglo depende de los porcentajes relativos de los bloques en la cadena. En la Tabla 7, se distingue que en porcentajes de 40% en poliestireno el arreglo es ahora ortorrómbico siendo muy probable que entre 40-50% la morfología sea alterada para darnos cilindros y posteriormente laminas.

Algunos autores(20,21) han tratado de fundamentar termodinámicamente estos cambios en las características morfológicas pero como ya se ha mencionado, la falta del conocimiento de los parámetros χ_{sb} y γ_{sb} impiden su verificación.

Uno de los puntos principales para un estudio posterior será la correlación entre los cambios morfológicos y las propiedades físicas de este tipo de materiales .



IV.3.- Estadística del arreglo

Las dimensiones de las cadenas poliméricas dependen de factores tales como: peso molecular, interacciones solvente-polímero, características micro-estructurales de la cadena etc. Es lógico suponer que las dimensiones de la macro-red, dominios estirénicos etc. estarán determinadas por las características estadísticas de las cadenas que intervengan en su constitución. En este apartado se presentan en forma sumamente somera algunas de las conclusiones acerca de las propiedades estadísticas de las cadenas comparándolas con los resultados arrojados por las dimensiones de la red.

IV.3.1.- Radio del dominio y peso molecular del bloque de poliestireno.

Ya fué mencionado que Meier(15) calculo un parámetro, α , al que denomina "de expansión de cadena isotrópica:

$$\alpha = (\sigma_s l^2)^{\frac{1}{2}} / a = KM_s^{\frac{1}{2}} / a$$

encontrando que (ver figura 1) el valor de α , que ocasiona la distribución de segmentos más homogénea a través del dominio es 0.75. En base a los resultados experimentales obtenidos se calcularon los valores de α correspondientes. Los resultados se resumen en la Gráfica 2 y Tabla 6. Como se puede apreciar α oscila entre 0.55 y 0.68 diferente a lo pro-

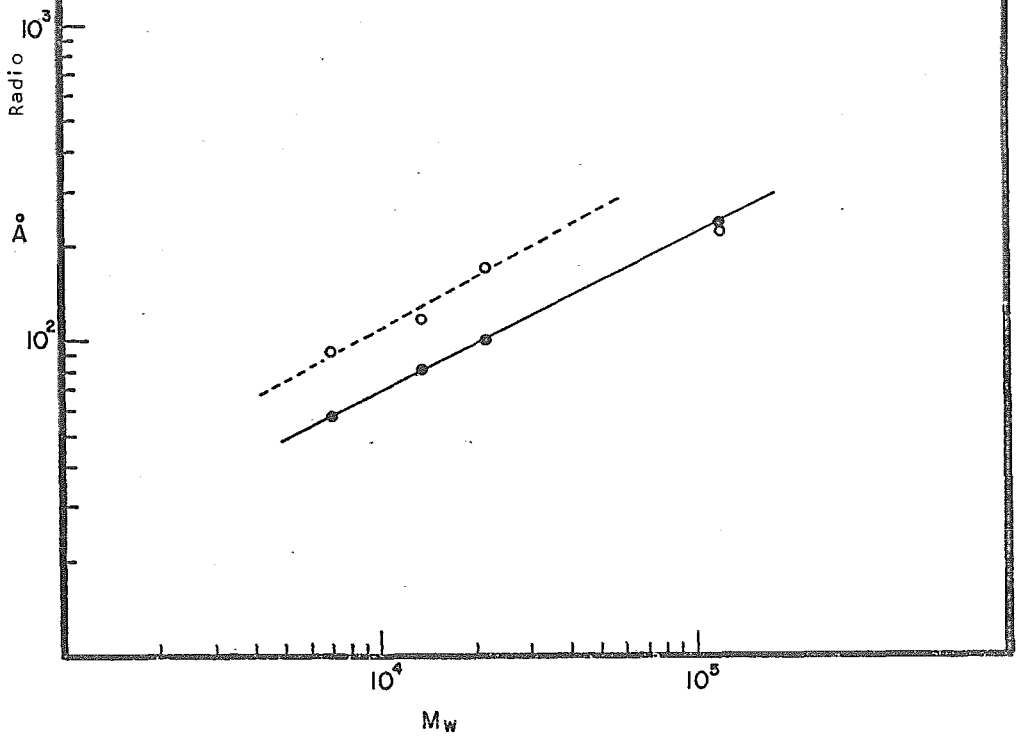
puesto por el citado autor. Las discrepancias entre estos valores pueden ser explicadas tomando en consideración que las muestras se prepararon utilizando un sistema de solventes (THF-MEC) que favorece las mayores dimensiones del dominio.

Otro aspecto importante que merece ser mencionado, es la dependencia (ver Gráfica 2 9) del radio del dominio con el peso molecular del bloque de Poliestireno; como se aprecia ésta es del orden $M^{\frac{1}{2}}$, semejante a la relación entre la distancia no-perturbada fin a fin y el peso molecular. Sin embargo, este comportamiento se observa únicamente entre --- 7,000 y 21,000 ya que en altos pesos moleculares se desvía completamente de lo establecido.

GRAFICA 29

○ Radio experimental para muestras con 30%

● $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, K=680



IV.3.2.- Dimensiones Inter-dominios y peso molecular del bloque de polibutadieno.

El máximo principal corresponde a las distancia inter-dominio con más frecuencia realizada, si a ésta se le resta dos veces el radio del dominio queda una distancia constituida exclusivamente por cadenas de polibutadieno. Esta distancia es sumamente pequeña para corresponder a la distancia no-perturbada fin a fin con el mismo peso molecular. Suponiendo, como debe de suceder en la realidad, que la cadena de dieno puede tener varios puntos de contacto en la interfase y que además los extremos de la cadena pueden localizarse entre dominios primero, segundo o terceros vecinos se calculó una distancia promedio dentro de la red considerando la frecuencia con que se repite determinada distancia dentro de la macro-red y obteniendo la media aritmética:

$$\text{Distancia Promedio} = \bar{d} = \frac{\sum (d_i - 2a) \nu}{\sum \nu}$$

En donde d_i representa la distancia encontrada de rayos-X y ν la frecuencia con la que dicha distancia se repite dentro de la macro-red

En la Tabla 6 se localizan los resultados teóricos con los experimentales, apreciándose bastante concordancia entre ambas distancias notándose también que a medida que se au-

menta el contenido en poliestireno la distancia calculada se -
desvía de la teórica (ver Gráfica 30) lo cual provocará un
mayor número de contactos en la interfase ocasionando un in-
cremento en propiedades físicas tales como resistencia a la ten-
sión (7).

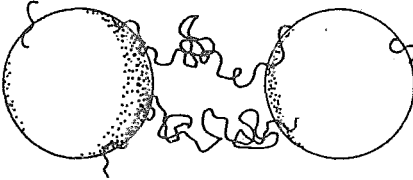
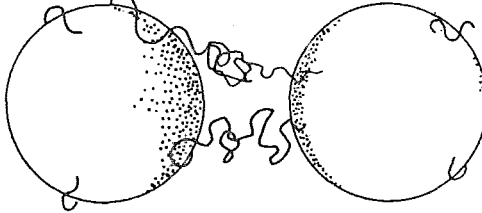
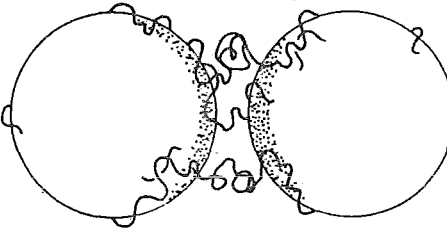
T A B L A 6

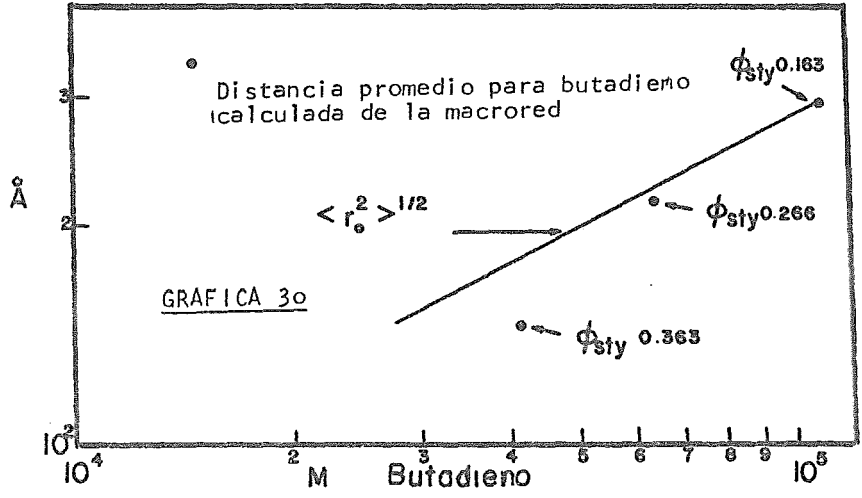
$M_n \times 10^{-3}$	Estireno %	Estireno ¹ r_o	Radio del dominio	Butadieno ² r_o	Distancia Prom. ³	
8.2-63.4-8.2	20	62 Å	114 Å	225 Å	245 Å	0.55
13.7-107-13.7	20	79 Å	125 Å	290 Å	290 Å	0.63
7.- 35. - 7.	30	57	93	164	133	0.61
13.7-63.4-13.7	30	79	116	225	215	0.68
21.2-97.9-21.2	30	98	170	286	295	0.58
120.-660.-120.	30	230	207	716	233	1.11
13.7-41.2-13.7	40	79	155	180	145	0.51
21.1-63.4-21.1	40	98	178	225	133	0.55

1.- $K = 0.670$ (66)

2.- $K = 0.880$ (66)

3.- Distancia promedio de la cual ya se habló anteriormente.

$\Phi_{sty.}$		$M \times 10^{-4}$
0.163		1.37-10.9-1.37
0.266		2.12-9.79-2.12
0.365		2.11-63.4-2.11



IV.4.- La macro-red y algunas de las teorías termodinámicas

De las discusiones efectuadas en los incisos anteriores se aprecia la complejidad del problema en lo referente a las características estructurales de estos materiales; el estudio exhaustivo del problema comprendería tanto el aspecto morfológico en sí como el estudio termodinámico completo. Sin embargo es válido cotejar, al menos, algunos de los resultados teóricos predichos por las teorías ya mencionadas aspecto que se abordará en las páginas siguientes.

IV.4.1.- Comparación con lo previsto por J. Meier

(15)

Meier predice que los radios de los dominios son función del peso molecular y la tensión interfacial. Los valores calculados teóricamente por él se encuentran en la gráfica 30, en donde además se incluyeron los datos experimentales reportados en nuestro trabajo, como se aprecia hay bastante concordancia para un valor en la tensión interfacial de 1 dina. Sin embargo si emplea la ecuación 15 y los valores de α de la Tabla 6 se obtienen los resultados* de la que se aprecia que las tensiones interfaciales oscilan entre 1 y 5 dinas. Estos resultados lógicamente no son definitivos principalmente por lo arbitrario de la constante K empleada para calcular la distancia no-perturbada extremo a extremo.

* de la gráfica 31.

Por otra parte es pertinente mencionar que los términos constitutivos de la entropía necesitan, en el caso de una cadena constituida por tres bloques, correcciones que a juicio nuestro son las siguientes:

- a.- Corrección en la entropía de volumen restringido en el término correspondiente a la cadena de polibutadieno. Meier considera el caso de una cadena constituida únicamente por dos bloques, sin embargo, al aumentar en uno el número de ellos los extremos de la cadena de dieno tendrán ambos que situarse en la interfase, ocasionando una disminución más en las configuraciones que la sub-cadena pueda adoptar, sugiriéndose un cambio en los límites de integración de la ecuación:
- b.- Aunque numéricamente no será importante, cabe hacer mención que el arreglo, la macro-red, involucra una nueva disminución en la entropía.

IV.4.2.- La macro-red y la teoría de Bianchi.

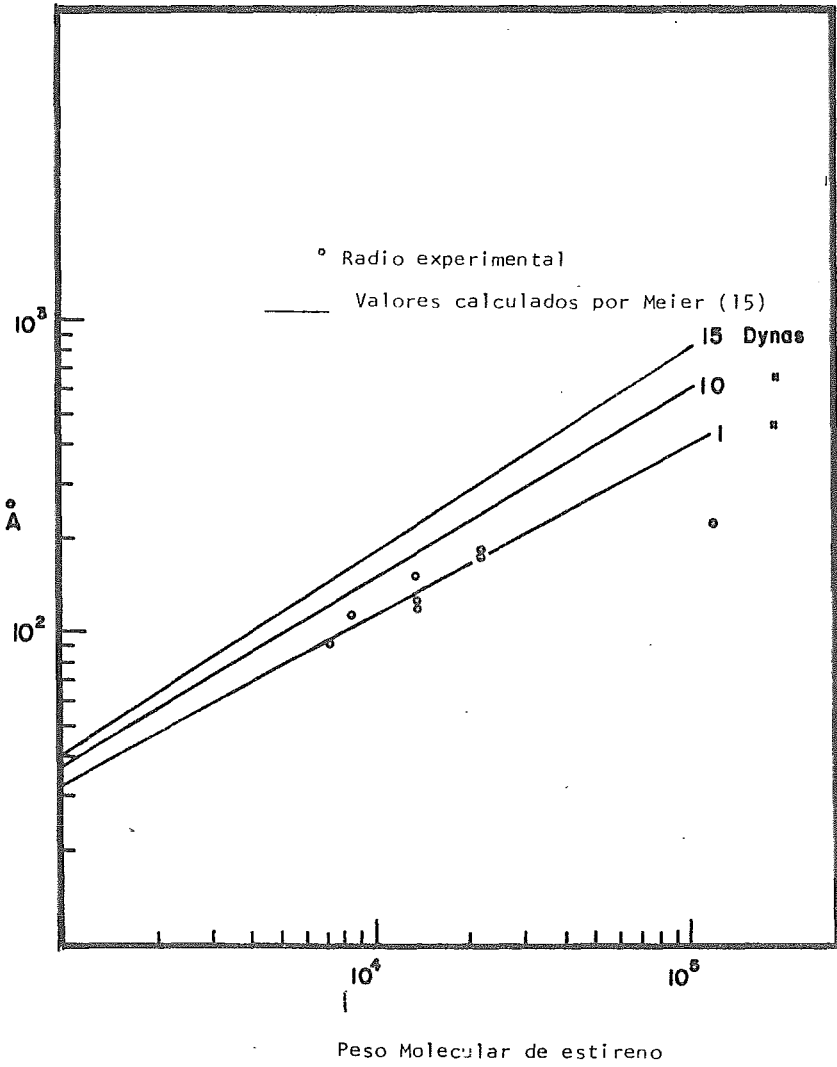
A partir de la ecuación 14 deducida por U. Bianchi (19) se determinaron, con las dimensiones experimentales de los dominios, para valores hipotéticos en la $\Delta G/RT$ encontrándose (ver Gráfica 32) que al equilibrio deberá de existir un valor mínimo en la tensión interfacial de 0.2 dinas y para los valores frecuentemente encontrados en ΔG la tensión

superficial se encuentra en el rango de 1.0 a 2.0 dinas. Existen reportes de tensiones interfaciales críticas tanto para poliestireno como polibutadieno contra aire (25-30) y algunos predicen, a partir de la ecuación de Fowkes (20) :

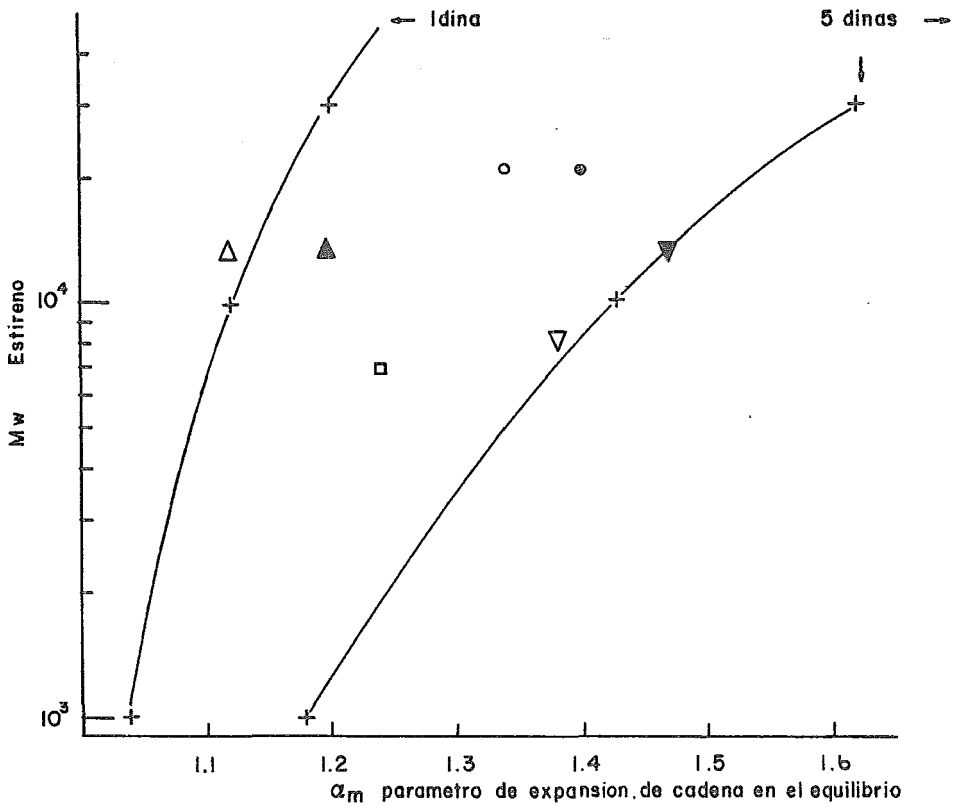
$$\gamma_{sb} = \gamma_{sa} + \gamma_{ba} - (\gamma_{sa} \gamma_{ba})^{1/2}$$

que la tensión interfacial se encuentra alrededor de 1.2 dinas, lo cual concuerda bastante con lo aquí predicho.

GRAFICA 30



GRÁFICA 31

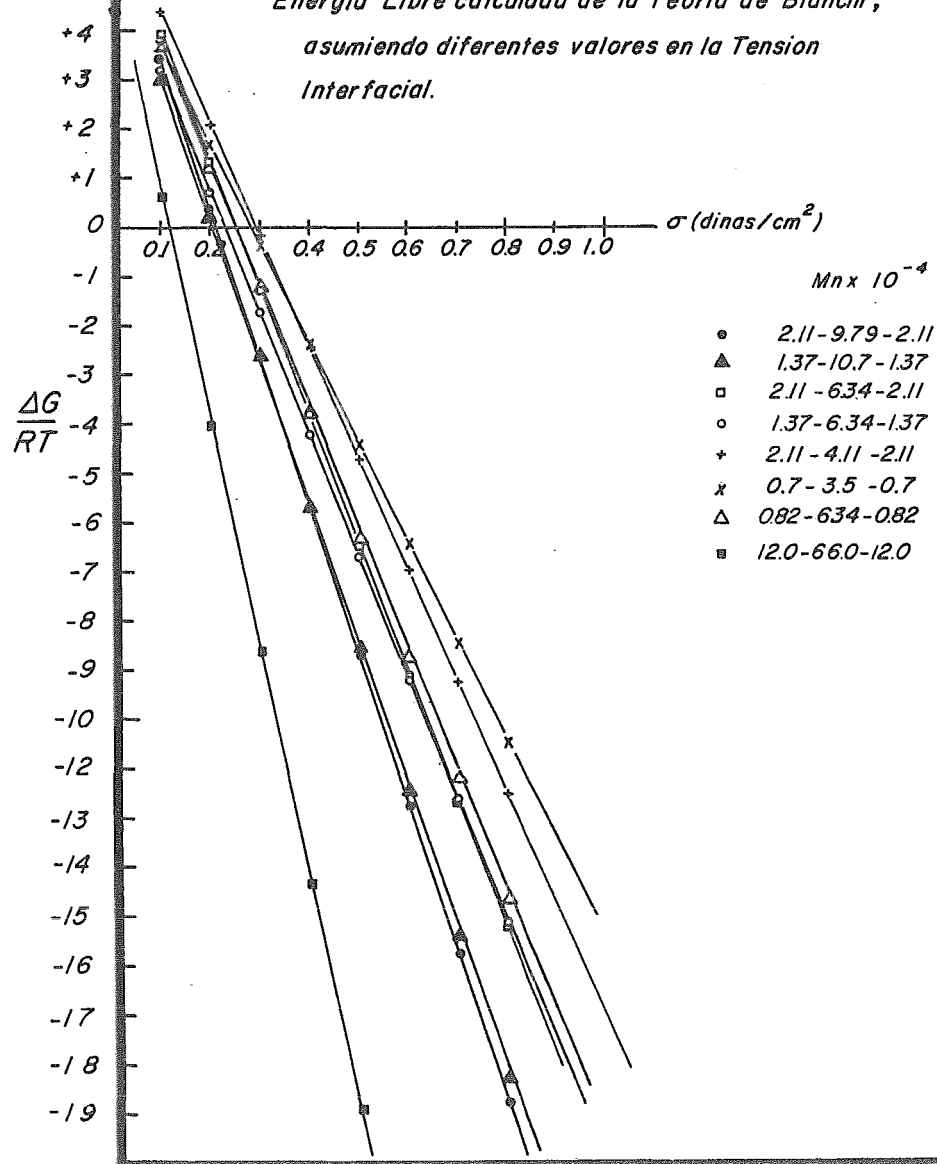


α_m parametro de expansion, de cadena en el equilibrio

- 2.11-6.34-2.11
- 2.11-10.4-2.11
- ▼ 1.37-4.12-1.37
- ▲ 1.37-10.4-1.37
- △ 1.37-63.4-1.37
- ▽ 6.2-63.4-1.37
- 0.7-3.5-0.7
- † Calculados por Meier

GRAFICA 32

*Energia Libre calculada de la Teoria de Bianchi;
asumiendo diferentes valores en la Tension
Interfacial.*



V.- CONCLUSIONES

Como conclusiones del estudio antes presentado se tienen:

1.- La técnica de difracción de rayos-X en ángulo pequeño, es aplicable al estudio morfológico de polímeros en bloque, con el inconveniente de tiempos de exposición demasiado prolongados como para convertirla en un método de rutina.

2.- Los polímeros en bloque dan lugar, al estado sólido, a la formación de arreglos tridimensionales en los cuales, para las concentraciones estudiadas, los dominios estirénicos son esféricos.

3.- Existe una marcada relación entre las dimensiones de la macrored y el peso molecular.

4.- La simetría del arreglo depende de las concentraciones relativas de los bloques.

5.- El radio del dominio es función de $M_s^{1/2}$ para pesos moleculares, en el bloque de poliestireno de 7,000-21,100 y con 30% en volúmen.

6.- Las dimensiones de las cadenas de polibutadieno que unen a los dominios se asemejan a las no perturbadas si se considera una distancia promedio dentro de la red.

7.- La relación entre peso molecular de poliestireno y radio del dominio, concuerda con lo predicho por Meier(15) para tensiones interfaciales de 1 dina.

8.- El parámetro de expansión, α , es menor a lo calculado por Meier(15), quizá debido a que este autor no considera la influencia del solvente,

9.- No se pudo calcular la función de correlación $G(r)$ debido a la imposibilidad de eliminar la presencia de interferencias.

10.- Se requieren modificaciones en la teoría de Meier, que es la más completa, principalmente en los términos entrópicos. En particular en el término de la entropía de volumen restringido S_V .

VI.- B I B L I O G R A F I A

- 1.- R.J. Angelo, R.M. Ikeda y M.L. Wallach.
Polymer 6, 141, (1965)
- 2.- N.H. Canter.
Polymer Preprints 8, 1,61, (1967)
- 3.- R.M. Ikeda, M.L. Wallach y R.J. Angelo.
"Block Polymers" Editado por S.L. Aggarwal
Pagina 43. Plenum Press New York (1970)
- 4.- J.F. Beecher, L. Marker, R.D. Bradford y S.L. Aggarwal.
J. Polymer Sci. Parte C(26), 117, (1969)
- 5.- M. Matsuo.
Japan Plastics 2, 3, 6,(1968)
- 6.- P.R. Lewis y C. Price.
Nature 223, 494 (1969)
- 7.- M. Morton, J.E. McGrath y P.C. Juliano
J. Polymer Sci. C(26), 99 (1969)
- 8.- E.B. Bradford y E vanzo.
J. Polymer Sci A-1,6, 1661 (1968)

- 9.- E.B. Bradford y E. Vanzo.
J. Polymer Sci. C(26), 161 (1969)
- 10.- M. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chyp y H. Asai
Polymer 9, 425 (1968)
- 11.- T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto y H. Kawai.
"Block Polymers" Editado por S.L. Aggarwal
Plenum Press New York (1970)
- 12.- P.C. Julliano.
Tesis doctoral. Universidad de Akron (1968)
- 13.- Shell Research
British Patent, 1,000,090 (1965)
- 14.- R.F. Fedors
J. Polymer Sci C(26), 81 (1969)
- 15.- D.J. Meler
J. Polymer Sci C(26), 81 (1969)
- 16.- S. Krause
J. Polymer Sci. A-2,7,249 (1969)
- 17.- S. Krause
Macromolecules 3, 84 (1970)

- 18.- U. Bianchi, E. Pedemonte y A. Turturro
Polymer Letters 7, 785 (1969)
- 19.- L. Marker
Polymer Preprints 10, 2, 524 (1969)
- 20.- D.H. Kaelbe
Trans. Soc. of Reology (en prensa)
- 21.- T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto y H. Kawai
Macromolecules 3, 87 (1970)
- 22.- D. McIntyre, N. Rounds y E. Campos López
Polymer Preprints 10, 2, 531 (1969)
- 23.- R.L. Scott
J. Chem. Phys, 17, 279 (1949)
- 24.- G. Allen, G. Gee, J.P. Nicholson
Polymer 1,56(1960)
- 25.- R.J. Roe
J. of Phys. Chem. 72, 2013 (1968)
- 26.- LH. Lee
J. of Applied Polymer Sci. 12,719 (1968)

- 27.- G. W. Bender y G. L. Gaines
Macromolecules 3, 128 (1970)
- 28.- D.G. Legrand y G. L. Gaines
J. of Colloidal and Interfase Sci. 31, 2, 162 (1969)
- 29.- R. J. Roe
J. of Colloidal and Interfase Sci. 31, 2, 228 (1969)
- 30.- A. K. Rastogi y L. St. Pierre
J. of Colloidal and Interfase Sci. 31,2,168(1969)
- 31.- P. J. Flory
Principles of Polymer Chemistry
Cornell Univ. Press (1967)
- 32.- J. H. Hildebrand y R. L. Scott
The Solubility of Nonelectrolytes
Dover Pub. Inc. (1964)
- 33.- A. Guinier y G. Fournet
Small Angle Scattering of X-Rays
Jhon Wiley New York (1955)
- 34.- A. Guinier
X-Ray Diffraction
W. H. Freeman , San Francisco (1963)

- 35.- W. W. Beeman, P. Kasberg, J.W. Anderegg y M. B. Webb
Handbuch der Physik
XXXII, 321 (1957)
Estructural Rsearch, Springer - Verlag
- 36.- L. Alexander
X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science
J. Wiley New York (1969)
- 37.- A. Guiner
Ann. Phys. 12, 161 (1939)
- 38.- G. Porod
Kolloidal Z, 124, 83 (1951)
- 39.- P. Debye y M. Bueche
J. Appl. Phys 20, 518 (1949)
- 40.- G. Fournet
Bull. Soc. Franc. Mineral et Crist. 74, 39 (1951)
- 41.- R. Hosemann y S.N. Bagchi
Direct Analysis of Diffraction by Matter
North-Holland Publishing co. Amsterdam (1962)

- 42.- R. Hosemann
Small-Angle X-Ray Scattering
Proceedings of a conference at Syracuse University
Gordon Breach Science Publisher (1967)
- 43.- R. Hosemann
Z. Physik 128, 465 (1950)
- 44.- Lord Rayleigh
Proc. Roy. Soc. London, Ser A 90, 219 (1914)
- 45.- L. J. Fetters
J. of Research of the National Bureau of Standards
70A,5,421 (1966)
- 46.- M. Szwarc
Nature 178,1168 (1956)
- 47.- M. Szwarc, M. Levy y R. Milkovich
J. Am. Chem. Soc. 78, 2656, (1956)
- 48.- M. Szwarc
Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes
J. Wiley New York (1968)
- 49.- L.J. Fetters y M. Morton
Macromolecules 2,5,453 (1969)

- 50.- C. Strauss
Tesis Doctoral. Universidad de Akron (1969)
- 51.- Analytical Gel Permeation Chromatography
J. of Polymer Sci. Parte C(21) (1968)
- 52.- M. J. Cantow
Polymer Fractionation
Academic Press New York (1967)
- 53.- J. Cazes
J. of Chem. Educ. 43, A567 (1966)
J. of Chem. Educ. 47, A505 (1970)
- 54.- D. Bly
Science 168, 527 (1970)
- 55.- J.C. Moore
J. of Polymer Sci. Parte A-2, 835 (1964)
- 56.- U. Bonse y M. Hart
Small Angle X-Ray Scattering
Gordon and Breach, Science Publishers (1967)
- 57.- U. Bonse y M. Hart
Applied Phys. Letters 7, 9, 238 (1965)

- 58.- U. Bonse y M. Hart
Zeitschrift fur Physik 189, 151 (1966)
- 59.- D. M. Koffman
Advances In X-Ray Analysis 11, 232
Plenum Press New York (1968)
- 60.- M. Myers
Tesis de Maestría, Universidad de Akron (1969)
- 61.- O. Kratky, G. Porod y L. Kahovec
Z. Electrochem. 55, 53 (1951)
- 62.- P. W. Schmidt y R. Hight
Acta Cryst. 13, 480 (1960)
- 63.- P. W. Schmidt
Acta Cryst. 19, 938 (1965)
- 64.- C. C. Gravatt y G. W. Brady
J. Appl. Cryst (en prensa)
- 65.- D. McIntyre y E. Campos López
Block Polymers
Plenum Press New York (1970)

- 66.- Polymer Handbook
Brandrup e Immergut
J. Wiley New York (1967)
- 67.- D. McIntyre y E. Campos López
Macromolecules 3, 322, (1970)
- 68.- O. Kratky
Pure Appl. Chem, 12,483 (1966)
- 69.- P.W. Schmlidt y T. Taylor
The Physics of Fluids 10, 4, 885(1967)
- 70.- D. Andrews
Tesis Doctoral. Universidad de Missouri (1968)
- 71.- M. Kerker
The Scattering of Light
Academic Press New York (1969)
- 72.- H. S. Makowski. M Lynn y A.N. Board
J. Macromol. Sci A3,665 (1968)
- 73.- T.G. Fox y P.J. Flory
J.. Appl. Phys, 21,581 (1950).

ESTA TESIS SE IMPRIMIO EN DICIEMBRE DE 1970
EMPLEANDO EL SISTEMA DE REPRODUCCION
XEROX - OFFSET, EN LOS TALLERES DE
IMPRESOS OFFSALI-G, S. A., AV. COLONIA
DEL VALLE No. 531 (ESQ. ADOLFO PRIETO)
TEL. 5-23-21-05 OFICINAS MIER Y PESADO
No. 349-A TEL. 5-23-00-00 MEXICO 12. D. F