



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
PARTÍCULAS ESTRUCTURADAS TIPO NÚCLEO-CORAZA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(P O L Í M E R O S)

P R E S E N T A :

I. Q. ENRIQUE GARCÍA LEAL



ASESOR: M en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

MÉXICO, D.F.

2005

H: 349746



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO.

Presidente: Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
Secretario: Dr. Francisco López Serrano Ramos.
Vocal: Dra. Judith Cardoso Martínez.
1er. Suplente: Dr. Humberto Vázquez Torres.
2do. Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera.

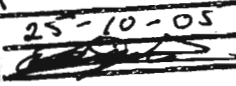
Lugar donde se desarrollo este trabajo:

Laboratorio de Polímeros 324-D.

Edificio: "D".

Facultad de Química.

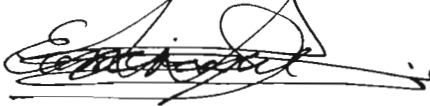
Universidad Nacional Autónoma de México.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Enrique García Leal
FECHA: 25-10-05
FIRMA: 

ASESOR TESIS


M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado.

SUSTENTANTE


I. Q. Enrique García Leal.

Dedico esta Tesis a:

MIS PADRES:

Sr. Enrique García Galván y Sra. Virginia Leal Trejo.

Por su valioso apoyo, cariño, comprensión y por enseñarme a luchar por mis metas.

MI HERMANA:

Virginia Edith.

Por todos los momentos que hemos compartido juntos.

MI ABUELITA Y MI TÍA:

Reyna del Rosal (†) y Frine del Rosal.

Por su apoyo y enseñanza.

A TODA MI FAMILIA.

MIS AMIGOS:

Jorge, Alberto, Julio, Rene, Gilberto, Sherezada, Marta, Gabriel, Ángeles, Edtson, Emilia,
Orlando, Brenda, Amadeo.

TODA LA FAMILIA POLIMÉRICA DEL “324-D”.

Agradecimientos:

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química. Por haberme abierto las puertas a un mundo de conocimientos, como a la formación académica recibida y por sentirme orgulloso de formar parte de esta comunidad Universitaria.

Al M. en C. Marco A. Uresti Maldonado, por su amistad, apoyo y consejos durante el desarrollo de esta Tesis.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Dr. Francisco López Serrano Ramos y a la Dra. Judith Cardoso Martínez, por el tiempo dedicado a la revisión de esta Tesis así, como por sus sugerencias y comentarios hechos para el enriquecimiento de este trabajo.

Al Dr. Rafael Herrera Najera y al Dr. Humberto Vázquez Torres, por sus revisiones y aportaciones a este trabajo.

Al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas, por su ayuda y consejos aportados al desarrollo de esta Tesis.

Al M. en C. Miguel Ángel Canseco Martínez (IIM-UNAM), por su apoyo en la obtención de los Termogramas.

A la Dra. María José Bernard Bernard (FQ-UNAM) en la medición de los tamaños de partícula.

Al I. Q. Ivan Puente Lee (FQ-UNAM), al Tec. Acd. Jorge Sepúlveda Sánchez (IIF-UNAM.) y Luis Rendón (IF-UNAM) por su ayuda en la Microscopia Electrónica de Transmisión, Barrido y SEM-TEM.

Al I. Q. Gabriel Reyes Osorio, por sus comentarios y apoyo en la realización de las pruebas de Impacto Izod e Índice de Fluidez (MFI).

Al Aux. de Lab. Gilberto A. Orta Ramírez, por su apoyo ofrecido en el Laboratorio de polímeros D-324

ÍNDICE

RESUMEN

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción.	1
1.2 Objetivos.	4

CAPÍTULO 2

GENERALIDADES

2.1 Partículas núcleo-coraza (core-shell).	5
2.2 Obtención de las partículas núcleo-coraza.	6
2.2.1 Polimerización en emulsión	9
2.2.2 Mecanismo de polimerización.	10
2.3 Copolímeros.	12
2.3.1 Copolímeros en bloque.	12
2.3.2 Copolímeros injertados.	13
2.3.3 Redes interpenetradas IPN's.	13
2.4 Formación de partículas estructuradas.	15
2.4.1 Mecanismo de organización de las fases.	16
2.4.2 Factores que influyen en la morfología de las partículas núcleo-coraza.	20
2.5 Influencia de partículas de hule en termoplásticos rígidos.	26
2.5.1 Mecanismos de la modificación del PMMA.	29
2.6 Usos principales de las partículas núcleo-coraza.	32
2.6.1 Influencia de las partículas núcleo-coraza en la modificación de impacto.	32
2.6.2 Influencia de las partículas núcleo-coraza como auxiliares en el proceso.	33
2.7 Técnicas de caracterización.	35

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.7.1 Tamaño promedio de partícula.	35
2.7.2 Viscosimetría.	36
2.7.3 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).	38
2.7.4 Índice de fluidez del material fundido (MFI).	39
2.7.5 Prueba de impacto Izod.	39
2.7.6 Microscopia electrónica.	40
2.7.6a Microscopia electrónica de barrido (SEM).	40
2.7.6b Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	41

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos.	42
3.2 Equipo de polimerización.	44
3.3 Procedimiento.	45
3.4 Síntesis de partículas núcleo–coraza.	46
3.4.1 1ª Etapa. Síntesis del núcleo de PMMA.	46
3.4.2 2ª Etapa. Recubrimiento elastomérico.	47
3.4.3 3ª Etapa. Recubrimiento con polímero vítreo.	48
3.5 Caracterización del polímero.	51
3.5.1 Conversión y tamaño promedio de partícula.	51
3.5.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).	52
3.5.3 Viscosimetría.	52
3.5.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	53
3.5.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	53
3.6 Índice de fluidez.	53
3.7 Prueba de impacto izod.	54

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Resultados de la caracterización de partículas núcleo–coraza.	55
4.1.1 1ª Etapa. Síntesis del núcleo de PMMA.	55
4.1.2 2ª Etapa. Recubrimiento elastomérico.	59
4.1.3 3ª Etapa. Recubrimiento con polímero vítreo.	62
4.1.4 Resistencia al impacto.	84

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 Conclusiones.	87
5.2 Recomendaciones.	90

BIBLIOGRAFÍA.	91
----------------------	----

APÉNDICE A Distribución de tamaños de partícula.	103
---	-----

APÉNDICE B Viscosimetría.	115
----------------------------------	-----

APÉNDICE C Calorimetría de barrido diferencial.	119
--	-----

APÉNDICE D Microscopía electrónica de transmisión.	125
---	-----

APÉNDICE E Reactivos.	131
------------------------------	-----

APÉNDICE F. Nomenclatura.	134
----------------------------------	-----

RESUMEN

El presente trabajo se realizó con el fin de estudiar la síntesis la morfología y propiedades de partículas núcleo-coraza multicapa.

La síntesis de las partículas multicapa se desarrolló en 3 etapas empleando un sistema de polimerización en emulsión acoplado a dos tipos de procesos: uno por lotes y el otro en semicontinuo. Dichas etapas son: a) síntesis del núcleo, b) recubrimiento del núcleo con formación de redes interpenetradas (CS) y c) recubrimiento de la CS o formación de la multicapa (MC) con un material rígido.

El núcleo se formó de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), el cual se entrecruza con di-metacrilato de etilen glicol (EGDMA), para favorecer la injercción del siguiente polímero (un acrilato elastomérico). Así se obtuvieron 4 núcleos con diámetros diferentes que van desde 78 a 98 nm. Una vez seleccionado el núcleo adecuado, se prosigue con el recubrimiento de éste con un elastómero.

Los 2 tipos de elastómeros utilizados son el poli(acrilato de butilo) (PBAC) y el poli(acrilato de 2-etilhexilo) (P2EHAC). Ambos se entrecruzan con EGDMA por la misma razón y se tienen dos tamaños de partícula (de 143 nm y 168.9 nm, respectivamente). Finalmente, se recubre la CS con PMMA; en otros casos con un copolímero de poli(metacrilato de metilo)-co-poli(estireno). En esta última etapa, se realizan 14 experimentos bajo diferentes condiciones, con lo cual se reportan tamaños de partícula que se encuentran entre los 80 y 265 nm.

Una vez obtenidas las partículas multicapa se prosiguió con su caracterización mediante las siguientes técnicas: viscosimetría, calorimetría de barrido diferencial, microscopía electrónica de transmisión y de barrido; además se midió la distribución de tamaños de partículas por dispersión de luz.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción.

Durante la segunda mitad del siglo XX, se desarrollaron las partículas núcleo-coraza como modificadores de impacto para PVC, debido a la gran demanda comercial de éste. La tecnología fue desarrollada por Dow Chemical.^[1]

Las partículas núcleo-coraza son consideradas como un plástico de ingeniería. En el futuro, un buen plástico de ingeniería debe ser ligero, barato, presentar una gran capacidad para soportar altos esfuerzos y una gran resistencia al impacto, de modo que pueda ser empleado en diferentes sectores tales como el automotriz, en naves aeroespaciales, electrónicos, etc.

Se ha establecido que una fase discreta de hule en una matriz continua plástica provee al material de una mayor resistencia al impacto, sin un deterioro apreciable en otras propiedades inherentes; así se ha obtenido el poli(estireno) de alto impacto HIPS.

Las partículas de látex del tipo núcleo (elastomérico)/coraza (vítrea) se dispersan individualmente en la matriz, formando una fase discreta de hule, la cual permanece durante y después del procesado.

Una ventaja importante de este tipo de partículas núcleo-coraza es que se sintetizan a través de una polimerización en emulsión.

Las variables importantes que influyen en el mecanismo de impacto son: tamaño de partícula del hule, distribución de tamaños de partícula, densidad de entrecruzamiento de la fase ahulada, grado de injercción del polímero de la coraza en el polímero del núcleo y composición del polímero de la coraza.^[2]

La morfología de una partícula multicapa puede adecuarse a una matriz plástica en particular y de esta forma facilitar el procesado del látex, por ejemplo, para el poli(cloruro de vinilo) PVC.^[2]

Algunos polímeros (como el PS y el PMMA) presentan muchas características por las cuales se hace conveniente su uso.

La transparencia, la resistencia al ambiente, la facilidad de formación y la fabricación, así como su resistencia a muchos agentes químicos, son puntos fuertes del PMMA.

El PS, por otra parte, es barato, transparente, de fácil formación y ligeramente rígido; al igual que el PVC, ambos materiales son quebradizos a diferentes temperaturas. ^[1]

Para mejorar las propiedades físicas, del PS y del PMMA se han desarrollado diversos procesos, incluyendo la copolimerización. Por ejemplo, (estireno-co-acrilonitrilo) (SAN) o poli(acrilato de etilo o butilo-co-metacrilato de metilo); en el caso del poli(estireno) de alto impacto, la introducción de materiales ahulados se lleva a cabo durante la reacción de copolimerización. ^[1]

Este tipo de copolímeros se obtiene a partir de una polimerización en emulsión, para lo cual se produce una semilla o núcleo de la partícula en una polimerización por lotes, seguida de una polimerización en semicontinuo, para recubrir el núcleo y así poder controlar la estructura, el tamaño de la partícula y el espesor de la coraza. ^[3]

Hasta la fecha se han desarrollado diferentes investigaciones sobre el estudio de partículas estructuradas con relación al tipo de estructura o morfología, las propiedades mecánicas de estos polímeros y, especialmente su uso como modificadores de impacto.

En la Tabla 1, se muestran algunas investigaciones que se han realizado en este campo en los últimos años.

Tabla 1. Recientes estudios sobre la síntesis de partículas estructuradas.

Investigadores	Síntesis		Propiedades mecánicas	Morfología	Ayuda de proceso
	núcleo-coraza	multicapa			
R. J. Day, P.A.Lovell. ^[4]		X	X	X	
M.Pan, L. Zhang. ^[5]		X	X	X	
Guhanathan, S.-Saroja. ^[6]		X	X	X	
M. Uresti, E. García.		X	X	X	X
Guo, T.Y. Tang. ^[31]	X		X		

Tabla 1. Continuación

Investigadores	Síntesis		Propiedades mecánicas	Morfología	Ayuda de proceso
	núcleo-coraza	multicapa			
Jin, L.-Deng ^[32]	X			X	
Lee, Ch.-Fen ^[33]	X			X	
**W. Smulder, M. J. Monteiro ^[34]	X			X	
Pan, M. Zhang. ^[35]	X		X		
C.B.Bucknall, V.Altstädt. ^[36]			X		

^{*}polimerización en emulsión y suspensión in situ; ^{**}polimerización RAFT

Como se aprecia en la Tabla 1, tres grupos desarrollan investigaciones sobre la síntesis de partículas multicapa cada uno se concentra en el estudio de diferentes sistemas y en la modificación de propiedades mecánicas para diferentes materiales.

R.J. Day y P. A. Lovell,^[4] en 1997, desarrollaron partículas con tamaños sub-micrométrico de partículas tricapa sintetizadas por una polimerización en emulsión, las cuales tenían la estructura de un núcleo vítreo, una capa intermedia de hule y una coraza vítrea. Este tipo de partículas se utilizó para incrementar la resistencia al impacto de resinas epóxicas.

M. Pan y L. Zhang,^[5] en el 2003, llevaron a cabo la síntesis de partículas núcleo-coraza por emulsión de poli(acrilato de butilo-co-acrilato de 2-etilhexilo) / poli(metacrilato de metilo-co-estireno), el cual posteriormente se le injertó el cloruro de vinilo. A través de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), demostraron la formación de estas partículas. Así mismo realizaron pruebas de impacto para PVC.

Guhanathan y S.-Saroja Devi,^[6] en el 2004, realizaron la síntesis de partículas multicapa para incrementar la resistencia de un poliéster insaturado, utilizando dos agentes silanos diferentes. También realizaron pruebas de TEM, de tensión y de termogravimetría.

Sin embargo, en todos los trabajos estudiados no se encuentra el efecto de la interacción de los diferentes parámetros de reacción sobre las propiedades de los materiales obtenidos y su posible uso como modificadores de impacto de PS y PMMA. De tal manera, se han planteado los siguientes objetivos.

1.2 Objetivos.

- Sintetizar partículas multicapas a partir de una polimerización en emulsión en presencia de un agente de entrecruzamiento, a través de reacciones por lotes y semicontinuo de los siguientes sistemas:
 - Poli(metacrilato de metilo)-Poli(acrilato de butilo)-Poli(metacrilato de metilo), (PMMA/PBAc/PMMA).
 - Poli(metacrilato de metilo)-Poli(acrilato de 2-etilhexilo)-Poli(metacrilato de metilo), (PMMA/P2EHAc/PMMA).
 - Poli(metacrilato de metilo)-Poli(acrilato de butilo)-Poli(metacrilato de metilo-co-estireno), (PMMA/PBAc/ (PMMA-co-PS)).
 - Poli(metacrilato de metilo)-Poli(acrilato de 2-etilhexilo)-Poli(metacrilato de metilo-co-estireno), (PMMA/P2EHAc/ (PMMA-co-PS)).

- Realizar la caracterización de los copolímeros y terpolímeros obtenidos para determinar sus propiedades y morfología.

- Determinar el grado de procesabilidad de los materiales obtenidos por las técnicas de índice de fluidez.

- Probar los materiales como modificadores de impacto para poli(metacrilato de metilo) y poli(estireno).

CAPÍTULO 2

Generalidades**2.1 Partículas núcleo-coraza (core-shell).**

Una partícula estructurada del tipo núcleo-coraza, en general, se encuentra constituida por un núcleo “suave” (un polímero elastomérico), el cual está protegido o recubierto por una coraza de un polímero “rígido” injertado al núcleo.

La composición química del núcleo o fase inerte usualmente es de materiales comerciales: hules entrecruzados como el poli(butadieno) PB, el poli(acrilato de butilo) (PBAC) o el poli(acrilato de 2-etilhexilo) (P(2EHAc)), los cuales suelen ser copolimerizados con estireno.

Como se verá más adelante, para un sistema tricapa la capa externa es un polímero que se ha injertado químicamente sobre el núcleo. Este polímero, por lo general, presenta una alta temperatura de transición vítrea (T_g).

El PMMA, ya sea como homopolímero o copolímero, y el estireno-acrilonitrilo (SAN), son algunos de los polímeros más usados como coraza en partículas núcleo-coraza.

En la figura 1 se muestra la arquitectura típica de una partícula núcleo-coraza.

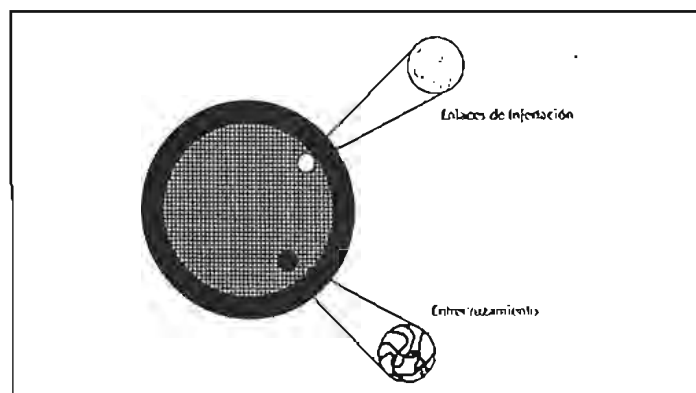


Figura 1. Diagrama típico de una partícula núcleo-coraza. Nota: la distinción entre el entrecruzamiento usado en el elastómero y la injerencia está dada por los enlaces químicos del núcleo.

En este tipo de materiales, el polímero de la coraza cumple dos funciones principales. Primero, proporciona un recubrimiento resistente, por adhesión de la fase vítrea sobre la fase elastómerica que forma el núcleo y así poder aislar la partícula de la emulsión; segundo, permite que las partículas se dispersen adecuadamente en la matriz de plástico durante el procesado y mejora la compatibilidad de las partículas núcleo-coraza con la matriz polimérica.

Otra de las funciones de la coraza es combinar las propiedades físicas de ambas fases. Un ejemplo de este tipo de partículas es el sistema PBAC-PMMA, donde la fase elastómerica es el PBAC y la fase rígida es el PMMA. Estos materiales son conocidos como modificadores de impacto acrílicos (AIMS). Por ésta y otras aplicaciones este tipo de polímeros se catalogan como polímeros de ingeniería.^[7]

La emulsión es el proceso de polimerización empleado para obtener las partículas núcleo-coraza. Permite tener un control sobre el tamaño de partícula y, en consecuencia, se obtienen distribuciones de tamaño de partícula estrechas, ya que cada partícula coloidal se polimeriza individualmente y es entrecruzada durante el proceso de síntesis. Además, este tipo de polimerización puede llevarse a cabo en tres diferentes procesos: lotes, semicontinuo y continuo.

2.2 Obtención de las partículas núcleo-coraza.

Las partículas núcleo-coraza se producen por el método de polimerización en emulsión, utilizando procesos en lotes y semicontinuo.

Una polimerización en lotes es aquella en la que se adicionan todos los ingredientes al reactor desde el inicio, con excepción del iniciador, el cual se agrega una vez que se alcanza la temperatura de polimerización. Seguido de la adición del iniciador a la reacción, se observa un incremento en la temperatura de reacción, simultáneamente al crecimiento o formación de las partículas de látex.

Este tipo de procesos permite una rápida remoción del calor de polimerización. También se puede tener un control sobre la reproducibilidad del número de partículas y

se pueden adicionar semillas de látex, las cuales frecuentemente se usan como sitios de polimerización.

Un proceso en semicontinuo es aquel en donde uno o varios ingredientes se adicionan constantemente o en incrementos, a la reacción. La mayoría de las veces se adiciona en semicontinuo solamente el monómero o una mezcla de monómeros. Distintas formas de adición de los ingredientes generan diferentes tipos de nucleación y crecimiento de las partículas de látex durante el proceso de polimerización.

La ventaja que ofrece un proceso en semicontinuo es que proporciona un control sobre la rapidez de polimerización; además, brinda un control eficaz sobre la rapidez de generación y remoción del calor de reacción, sobre el número de partículas, la estabilidad de las partículas coloidales y la formación de coágulos. También, permite controlar la composición de un copolímero y la morfología de la partícula estructurada. ^[8]

La versatilidad de los polímeros preparados a partir de este método se ve reflejada en la gran variedad y relevancia de sus aplicaciones en recubrimientos, películas, adhesivos, pinturas, etc.

En la Tabla 2, se enlistan algunos de los monómeros usados típicamente en el proceso para la producción comercial de partículas núcleo-coraza, así como algunas de sus propiedades características.

Tabla 2. Propiedades Típicas de Monómeros y de Homopolímeros usados en la producción de partículas Núcleo-Coraza. ^[7]

Propiedades de los Monómeros			
Monómero	Peso Molecular g/mol	Solubilidad en Agua g monómero/100g H ₂ O	Calor de Polimerización kJ/mol
Acrilato de etilo (EAc)	100.1	1.51	77.8
Acrilato de butilo (BAc)	128.2	0.2	77.4

Tabla 2. Continuación.

Monómero	Propiedades de los Monómeros		
	Peso Molecular g/mol	Solubilidad en Agua g monómero/100g H ₂ O	Calor de Polimerización kJ/mol
Metacrilato de metilo (MMA)	100.1	1.59	57.7
Metacrilato de butilo (BMAc)	142.2	0.1	59.3
Estireno (S)	104.2	0.032	60.8
Acrlonitrilo (AN)	53.1	7.9	72.4
Butadieno (Bd) ^a	54.1	0.081	73

Tabla 2. Continuación.

Polímero	Propiedades de los Polímeros			
	Densidad g/cm ³	Índice de Refracción (23 °C)	Temperatura de Transición Vítea °C	Parámetro de Solubilidad (cal/cm ³) ^{1/2}
Poli(acrilato de etilo) (PEAc)	1.12	1.464	-8	9.2
Poli(acrilato de butilo) (PBAC)	1.06	1.474	-45	8.9
Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)	1.19	1.489	105	9.2
Poli(metacrilato de butilo) (PBMAc)	1.06	1.483	32	8.7
Poli(estireno) (PS)	1.07	1.589	107	9.2
Poli(acrlonitrilo) (PAN)	1.18	1.519	105	12.7
Poli(butadieno) (PBd) ^a	0.892	1.518	-85 a -58	8.3

Referencia ¹⁷⁾. ^a Para una mezcla de cis- y trans-poli(1,4-butadieno)

A continuación, se explica brevemente la técnica de polimerización en emulsión.

2.2.1 Polimerización en emulsión.

Durante la década de 1930-1940, el látex de acetato de polivinilo fue sintetizado por primera vez en Alemania, mediante el método de polimerización en emulsión. En los Estados Unidos, el copolímero de estireno-butadieno fue desarrollado bajo la supervisión de la oficina del Programa de Reserva de Hule durante la Segunda Guerra Mundial.^[8]

Desde la Segunda Guerra Mundial, los polímeros producidos por emulsión empiezan a tener un amplio campo de aplicación, especialmente los basados en agua, como recubrimientos y adhesivos. El producto se aísla en forma de látex, aunque son comúnmente requeridos como elastómeros sólidos.

La polimerización en emulsión se ha convertido en una de las técnicas más importantes para la obtención de polímeros comerciales. Es una reacción heterogénea donde el monómero se encuentra disperso en una fase continua, la cual cuenta con un emulsificante, comúnmente utilizado como estabilizador de partículas de látex.

Esquemáticamente, las moléculas de emulsificante se representan por una pequeña barra con una burbuja en el extremo: la barra representa la parte hidrofóbica y la burbuja la parte hidrofílica. Los tensoactivos de mayor uso a nivel industrial para la polimerización en emulsión son los aniónicos.^[7]

Se ha postulado que ocurre un mecanismo de formación de micelas. Muchas moléculas individuales de emulsificante se arreglan de tal manera que las partes hidrofóbicas quedan en el interior de la micela y las partes hidrofílicas están en la superficie exterior. La forma de las micelas es función del contenido de emulsificante y van desde esféricas hasta laminares.

Pequeñas cantidades de sustancias no polares se embeben en las micelas. Este fenómeno se conoce como solubilización. El monómero, insoluble en agua (hidrofóbico), pasa al interior de las micelas permitiendo un aumento de la entropía, debido a la mezcla de los líquidos no polares. Dicho fenómeno es esencial en la polimerización en emulsión, ya que el monómero solubilizado en el interior de las micelas constituye el principal sitio de polimerización.

Los iniciadores usados en la polimerización en emulsión son frecuentemente solubles en agua, como el persulfato de potasio y el persulfato de amonio, que requieren de temperaturas por encima de los 50 °C para su activación. Este tipo de polimerización se lleva a cabo vía radicales libres.^{18,91}

El producto de la reacción de polimerización es una dispersión coloidal de partículas de polímero o gotas de polímero-disolvente, a la cual se le llama látex.

Los avances en química analítica han permitido realizar estudios detallados de los sistemas de látex y así se han podido obtener la distribución de tamaños de partícula, las propiedades químicas, la composición de la emulsión, las características del polímero y la morfología de las partículas.

2.2.2 Mecanismo de polimerización.

Pese al medio siglo transcurrido desde el descubrimiento de que una reacción de polimerización puede llevarse a cabo mediante una emulsión, los aspectos de los mecanismos involucrados aún no se entienden completamente debido a la gran variedad de reactivos, aditivos y fenómenos presentes, aún en sistemas relativamente simples.⁹¹

Para poner en claro el mecanismo de polimerización en emulsión, es necesario comenzar por lo que se considera un sistema "ideal", el cual contiene solamente los ingredientes esenciales: agua, monómero, emulsificante e iniciador, que es el generador de radicales libres.

En la Figura 2, se observa una representación esquemática de un sistema de polimerización en emulsión. Consiste en tres tipos de partículas: gotas de monómero emulsificado (de tamaño entre 1-10 μm), micelas de jabón conteniendo monómero solubilizado (con un tamaño aproximado a 100 Å) y partículas de polímero hinchadas con monómero estabilizadas por el emulsificante (cuyo tamaño es del orden de 1000 Å).⁽¹⁰⁾

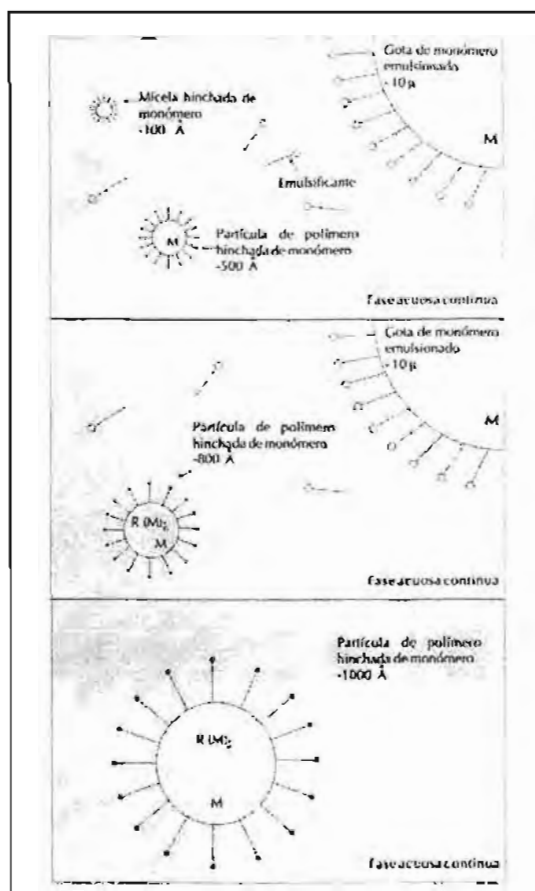


Figura 2. Representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión

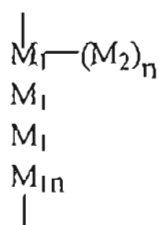
Conforme la reacción avanza, se requiere más emulsificante para estabilizar las partículas de polímero en crecimiento, hasta que finalmente las micelas de jabón desaparecen. A medida que las partículas siguen creciendo, las gotas de monómero disminuyen paulatinamente su tamaño, hasta que en las etapas finales de la reacción, sólo permanecen partículas de polímero hinchadas con monómero.

El tamaño final de las partículas del polímero es mucho más pequeño que las gotas formadas por el monómero en el emulsificante al comienzo de la reacción. El diámetro típico de las partículas de látex es de 10 a 400 nm.¹⁹⁾

2.3 Copolímeros.

Los copolímeros pueden obtenerse por reacciones en etapas o por polimerización de radicales libres. Es importante resaltar que si las especies reaccionantes son M_1 y M_2 , la composición del copolímero no es una mezcla homogénea de $[M_1]_n + [M_2]_n$.

Los copolímeros pueden ser alternados, cuando hay una orden regular de M_1 y M_2 en la cadena, $(M_1 M_2 M_1 M_2 \dots)$; aleatorios, si la secuencia de M_1 y M_2 se ordenan en forma arbitraria, $(M_1 M_1 M_1 M_2 M_1 M_2 M_2 \dots)$; de bloque, si se encuentran secuencias largas con la misma unidad de repetición en la cadena, $((M_1)_n (M_2)_n)$; de injerto, si las extensiones de cadena con el segundo monómero son ramificaciones.



Es interesante resaltar que los copolímeros en bloque pueden obtenerse a partir de un solo monómero, si la disposición alrededor del carbono quiral varía de manera secuencial.

A continuación se hablará de los copolímeros en bloque y de injerto, puesto que las partículas estructuradas se desarrollan con base en este tipo de copolímeros.⁽¹⁾

2.3.1 Copolímeros en bloque.

La síntesis de los copolímeros en bloque es una de las aplicaciones más importantes en las técnicas de polimerización, ya que permite obtener un copolímero con composición y distribución de los monómeros bien controlada, así como la distribución de pesos moleculares del copolímero.

Dependiendo de su composición y estructura, los copolímeros en bloque pueden mostrar propiedades diferentes, que van desde un material elastomérico hasta un

termoplástico y se pueden usar como compatibilizadores en mezclas de polímeros, como modificadores de propiedades mecánicas, etc.^[1]

2.3.2 Copolímeros injertados.

Hay tres métodos generales para sintetizar copolímeros injertados: a) injercción a partir de sitios activos, que son generados desde una cadena polimérica principal y que son usados para iniciar la polimerización de un segundo monómero; b) injercción a partir de grupos funcionales reactivos, distribuidos aleatoriamente en la cadena, los cuales pueden reaccionar con otra cadena que tenga un grupo funcional en la punta; y c) injercción a través de una cadena de polímero con un sitio activo en la punta, la cual se hace reaccionar, por adición, con otra cadena que posee grupos insaturados reactivos que penden de la misma.

Dado que la mayor diferencia entre los copolímeros de injerto y los de bloque es la posición de la extensión del bloque de la cadena, como se mencionó en el párrafo anterior, los polímeros injertados son homopolímeros típicamente homoinjertados.

Se han fabricado recientemente fibras elastoméricas y elastómeros termoplásticos controlando el tamaño y la flexibilidad de las distintas zonas de los copolímeros injertados y de bloque. Estos métodos han abierto nuevos campos para el diseño de los polímeros de ingeniería.^[1]

2.3.3 Redes interpenetradas IPN's.

Existe una serie de combinaciones de polímeros que se hallan unidos entre sí a través de fuerzas secundarias. Este grupo incluye las redes de polímeros interpenetradas (IPN's) y las mezclas de polímeros, a los cuales se les puede denominar copolímeros físicos.

La síntesis de IPN's ha sido descrita por Sperling^[11,12], en 1960, como una combinación estrecha de dos polímeros entrecruzados, en la que por lo menos uno de ellos se sintetiza y se entrecruza en presencia inmediata del otro. Esto es parecido a lo

que ocurre cuando se empapa un bizcocho en helado y se congela. Después el conjunto da como resultado un postre esponjoso y rígido al mismo tiempo.

Muchas veces las IPN's se preparan por etapas o por rutas simultáneas. Este tipo de látex es preparado por una polimerización en emulsión, formando redes en cada una de las partículas de látex.

Las IPN's de injertos, de bloques y de mezclas ofrecen diferentes propiedades que se explotan ampliamente.⁽¹⁾

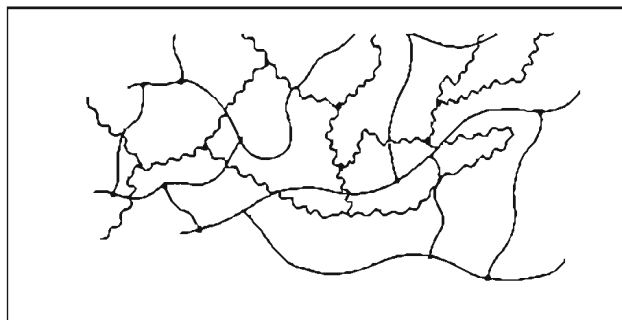


Figura 3. Representación de una red Interpenetrada (IPN'S).

De acuerdo con Sperling la modificación de la estructura de una partícula núcleo-coraza multicapa está dada por la presencia de IPN's.

La existencia de dos T_g 's diferentes en la partícula núcleo-coraza es debido a la formación de IPN's por los polímeros "A" y "B". Estos polímeros presentan T_g 's diferentes. El polímero "A" (núcleo) debe tener una T_g por arriba de los 60 °C para que actúe como un buen modificador de impacto, y el polímero "B" (elastómero) debe tener una T_g entre -30 °C y 10 °C. Esto le brinda una alta eficiencia de amortiguamiento al impacto y, debido a la continua absorción de la energía de impacto, se genera un movimiento de coordinación molecular, ofreciendo también un control en la resistencia a la cavitación. El material de la coraza, polímero "C", es el que brinda un buen enlace interfacial entre el núcleo y la matriz plástica del polímero "D"⁽²⁾.

En la Figura 4 se muestra una posible morfología de un IPN en una partícula de látex.

En este trabajo, el polímero "A" es el poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Para la etapa del polímero "B" se usaron dos diferentes polímeros, el poli(acrilato de butilo)

(PBAC) y el poli(acrilato de 2-etilhexilo) (P(2EHAc)). El polímero "C" es el PMMA y, en algunos casos, una mezcla de PMMA y PS. Dichas partículas se pretenden usar como modificadores de impacto y como ayudas de proceso en una matriz de PMMA y PS, los cuales serían el polímero "D", respectivamente.

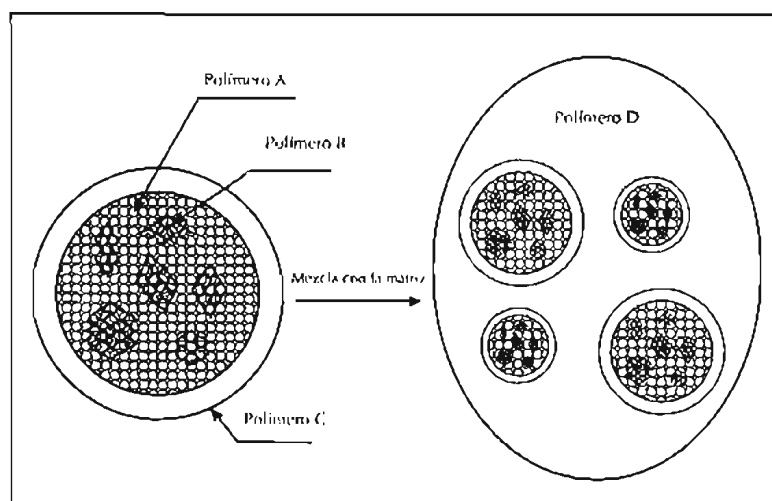


Figura 4. Posible morfología de un látex con IPN, partículas de hule-termoplástico rígido.

2.4 Formación de partículas estructuradas.

Recientemente, se ha establecido un método de preparación por entrecruzamiento de polímeros en bloque para obtener morfologías esféricas de las partículas núcleo-coraza, con el fin de favorecer la injerencia de un polímero sobre el otro y de mantener integro el núcleo (elastomérico) durante el procesamiento y producción de las partículas estructuradas^[11], lo cual es particularmente válido para el caso del acrilato de butilo.

El dimetacrilato de etilen glicol, el dimetacrilato de butilenglicol, el pentaacrilato de butilenglicol, el tetraacrilato de butilenglicol y el divinilbenceno son algunos de los agentes entrecruzantes más empleados. Cuando el núcleo es de poli(butadieno), usualmente no requiere entrecruzamiento, debido a que su doble enlace en el monómero induce a la formación de una red.

Los monómeros que contienen dos dobles enlaces tienen velocidades de polimerización diferentes, y se adicionan después de la primera etapa, donde se induce su injercción a la coraza. Un ejemplo de estos monómeros son alilos, metalilos y crotil de éster de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico. Heatley ^[7] realizó varios estudios sobre la cinética de reacción, del alilmetacrilato y otras moléculas que pueden ser injertadas.

La adición del segundo monómero o mezcla de monómeros para formar la coraza alrededor del núcleo es aparentemente un paso indispensable para dar una nueva morfología, tal y como se muestra en la Figura 5.

Las bases termodinámicas del proceso se trataran enseguida.

2.4.1 Mecanismo de organización de las fases. ^[13]

La información más clara que se tiene en la literatura acerca de la organización de las fases es concerniente al estudio de modelos sencillos por los grupos de Matsumoto y Yamazaki ^[13] en Japón y el de la universidad de Lehigh ^[13].

Sus trabajos estaban esencialmente enfocados a sistemas constituidos por estireno y monómeros acrílicos y metacrílicos, donde se hicieron las siguientes variaciones:

- La naturaleza de los monómeros.
- El orden de adición de los compuestos.
- La reticulación de los polímeros.
- El tipo y las condiciones de proceso empleados (lotes, semicontinuo, temperatura...).

Las conclusiones de este trabajo se presentaron en cuatro puntos principales que corresponden a diferentes sistemas en la polimerización.

1) Situación "A": El monómero I es introducido desde la primera etapa y el monómero II se introduce en la segunda etapa, donde se nota una misma hidroflicidad. El monómero II hincha al polímero I. Los polímeros I y II son altamente compatibles.

Este tipo de sistemas se aproxima al de un homopolímero del tipo estireno /poli(estireno). Hacia al final de la polimerización se tiene un núcleo rico en polímero I y una coraza rica en polímero II. Un ejemplo de este tipo de sistemas se ilustra como una polimerización de metacrilato de metilo (MMA) en presencia de un núcleo de poli(acrilato de etilo) (PEAc) o su caso inverso.

Matsumoto y Yamazaki ^[13] confirmaron que en este tipo de sistemas el recubrimiento periférico de la partícula está bien constituido y es más rico en polímero II que en el polímero del núcleo.

2) Situación "B": El monómero II es más hidrofílico que el monómero I. La solubilidad del monómero II favorece la iniciación en la fase acuosa, formándose una nueva población con una estructura homogénea. El crecimiento de la semilla se efectúa por coagulación, debido a la formación de nuevas partículas sobre la semilla o núcleo, las cuales son capturadas como radicales oligoméricos, es decir, que penetran dentro de la partícula de monómero hasta hincharla. La viscosidad aumenta debido a que la parte hidrofílica se opone a la difusión.

La polimerización, en consecuencia, se lleva a cabo sobre la superficie de la partícula entrecruzada. A medida que se forma la macromolécula del polímero II, la incompatibilidad del polímero I se asocia a la formación de microdominios superficiales.

La superficie de una partícula núcleo-coraza conduce a la estructura real de la partícula. Es una fase rica en polímero II e hidrofílica. Este tipo de estructuras se evidencia en el sistema de PS (I)/PMMA (II) para Matsumoto ^[13], del sistema PS/PBac/PMMA para Erikson ^[13] y el sistema PS/PAN/PS para Dimonie. ^[13,14]

Las condiciones de polimerización se ajustan al emulsificante de la semilla para poder limitar o eliminar la formación de nuevas partículas homogéneas. Por otra parte, debido a la polimerización de la mezcla de PAN/PS sobre la semilla de PS, Dimonie ^[13,14] pudo demostrar la injercción del copolímero en la interfase del polímero I/polímero II. Es el papel que juega el agente de "compatibilización" entre los dos dominios.

3) Situación "C": El monómero I es más hidrofílico que el monómero II. El sistema es bastante complejo, ya que conduce a diferentes tipos de estructuras, como los presentados en la Figura 5. Los radicales libres, generados en la fase acuosa, penetran en la partícula que se encuentra hinchada del monómero II. Este se difunde en el interior de la partícula, generando muy altas viscosidades. Las macromoléculas II se producen al reaccionar con los radicales que se encuentran dentro del núcleo, lo cual hace que se genere la capa externa.

Debido a la incompatibilidad que presenta el polímero I, las moléculas del polímero II tienden a formar microdominios. El monómero II generalmente es muy soluble en su polímero. La influencia de los microdominios se desvía hacia los sitios privilegiados de polimerización. Esto ocurre durante el crecimiento, donde existe una tendencia a coalescerse y se forma una dispersión aceite/aceite muy débil en la superficie, que se vuelve después más estable. La coalescencia viene acompañada de un reordenamiento de las fases, hechas por el polímero más hidrofílico que tiende a estar en el medio acuoso, mientras que el polímero más hidrófobo se queda en el interior de la partícula.

El fenómeno de coalescencia y reordenamiento de las fases poliméricas se efectúan de acuerdo a la mezcla y a la movilidad de las macromoléculas más grandes.

4) Situación "D": La reticulación de los polímeros I y II, de acuerdo con la teoría de Sperling ^[11,12], explicada anteriormente.

Según el tipo de polimerización y las etapas sucesivas, la estructura de las partículas es el resultado de procesos generalmente muy complejos de organización de las macromoléculas durante la polimerización de cada uno de los monómeros.

En la práctica, el estudio de los sistemas es muy complejo si se quiere definir la estructura a la que se va a llegar, pero de acuerdo con el estudio de su morfología, se pueden apreciar las diferentes secuencias que intervienen durante su obtención.

Okubo ^[7], en 1990, mostró las diferentes morfologías que pueden obtenerse al tomar en cuenta las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas en el sistema y propuso que los dos monómeros se polimerizan secuencialmente. Otros investigadores ^[7]

propusieron modelos termodinámicos para predecir y controlar la morfología que se desee para cada situación.

Debido a que no existe una morfología adecuada para anclarse y una disponibilidad de sitios activos en el núcleo prepolimerizado, la cinética de polimerización de la segunda capa de monómero no se ve favorecida termodinámicamente. Rudin ¹⁷⁾ demostró que la “cinética” de esta etapa controla la morfología. También observó cuales eran los factores principales que influyen en la morfología de una partícula núcleo-coraza:

- Que la combinación del monómero-polímero presente tenga una diferente hidrofiliicidad, solubilidad y miscibilidad.
- El tipo de surfactante.
- La relación de volúmenes de la primera y segunda etapa.
- El tipo de proceso (lotes o semicontinuo).
- Que la temperatura de proceso y las T_g 's sean individuales para cada polímero.
- La presencia del agente de entrecruzamiento. ^[7,12,15]

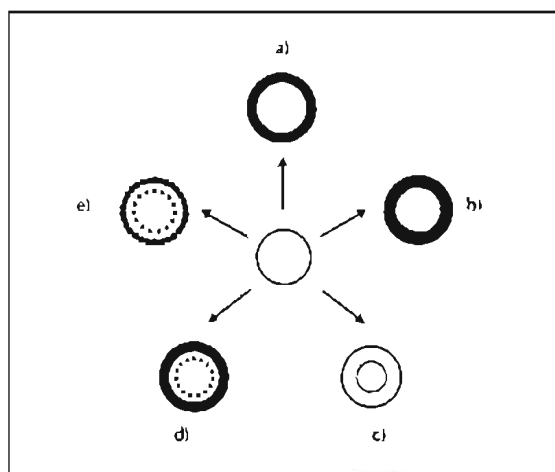


Figura 5a. Desviaciones de la morfología ideal de una partícula núcleo-coraza a la inyección de la coraza. a) Morfología ideal núcleo-coraza, b) interfase interior ondulada, c) interfase con gradiente de composición, d) micro-dominios u oclusiones, e) estructura de coraza de isla y oclusiones.

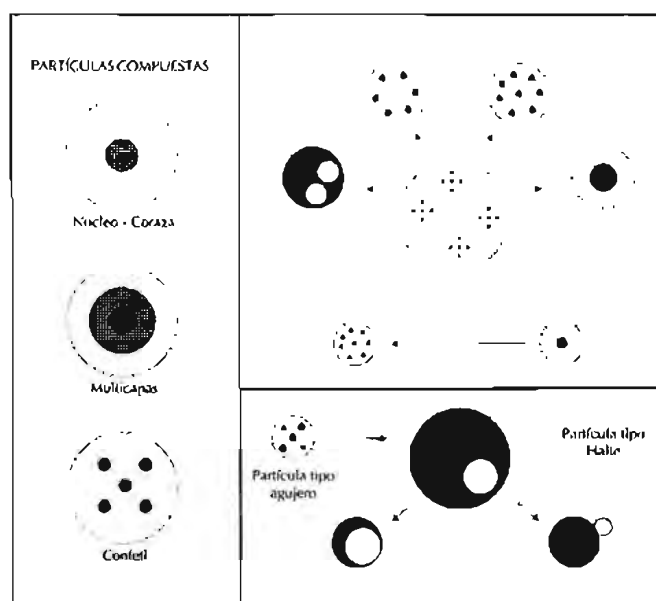


Figura 5b. Diversas morfologías de partículas núcleo-coraza.

2.4.2 Factores que influyen en la morfología de las partículas núcleo-coraza.

En 1970, Grancio y Williams ⁽¹⁴⁾ propusieron una teoría del crecimiento de la partícula no-uniforme para un sistema núcleo-coraza donde la semilla se obtiene por un proceso de polimerización en emulsión.

Como primer punto de la teoría se supone que la polimerización en emulsión del estireno produce partículas hinchadas homogéneamente de monómero, por lo que no se tienen gradientes de concentración desde el centro de la partícula hasta la superficie, debido a que el estireno es miscible en todas proporciones con el poli(estireno).

Williams ⁽¹⁴⁾ postuló una estructura núcleo-coraza similar en morfología a las desarrolladas en un sistema donde son inherentemente incompatibles, haciendo que en la polimerización en emulsión se forme un sistema compatible monómero-polímero.

La teoría se soporta en trabajos experimentales y propone tres puntos principales:

1. Resultados de la cinética.

La rapidez de polimerización del estireno, iniciada con persulfato de potasio en una semilla de látex de poli(estireno) monodisperso ($d = 200\text{nm}$) es constante desde el 0% hasta por encima del 60% de conversión, debido a que la concentración de monómero en la partícula decrece significativamente.

El orden de la rapidez de polimerización remanente es constante con la concentración de monómero residual presente, lo cual mantiene constantes los sitios de polimerización en términos del caso 2 de la teoría de Smith-Ewart.^[10,15]

La hipótesis se apoya en que la polimerización ocurre en una coraza rica de monómero o con una concentración de monómero constante.

2. Estudio de la morfología de la partícula.

Los estudios se llevaron a cabo durante la segunda etapa, que consiste en la adición de un monómero sobre la semilla obtenida de la polimerización en emulsión.

La morfología de la partícula puede observarse a través del microscopio electrónico de transmisión (TEM), después de cortar la partícula con un ultra micrótomo y teñirla con tetraóxido de osmio (OsO_4), empleado para teñir la fase que contiene butadieno. La adición del butadieno en la segunda etapa da como resultado, un anillo oscuro que rodea una delgada sección de la partícula de poli(estireno). La adición del butadieno en la primera etapa (semilla de látex) provoca la formación de una partícula con un núcleo oscuro y, alrededor de ella, una brillante coraza (poli(estireno)).

3. Criterio termodinámico.

En una partícula de látex hinchada de monómero, sólo algunas moléculas de polímero se localizan lo bastante lejos de la superficie que puede ser ocupada. Esto favorece la configuración de ovillos al azar debido a la fuerza impuesta por la interfase partícula-agua. Las moléculas de polímero, localizadas cerca de la periferia de la partícula, serán "comprimidas" contra la interfase partícula-agua, lo cual puede resultar en un inusual, bajo grado de conformación libre, que correspondería a una baja entropía.

El gradiente de concentración de polímero, que va desde la superficie hasta el centro de la partícula, se encuentra equilibrado por un gradiente de concentración de monómero. Se tiene entonces una “coraza” rica en monómero y con una mayor entropía que favorece al entorno.

El modelo propuesto por Williams ^[14] para las partículas de látex de PS hinchadas de monómero de estireno considera que las moléculas de polímero están en una conformación de ovillos al azar con una distribución de densidades que es más alta cerca del centro de la partícula y que decae bruscamente y se aproxima a cero cerca de la superficie de la partícula. Sin embargo, la teoría de Williams del crecimiento de las partículas núcleo-coraza deja muchas interrogantes todavía. Napper ^[14] apunta que, fuera de la rapidez de difusión de las especies presentes en la partícula de polímero, ésta no soporta la hipótesis de una gran diferencia en la concentración del polímero del núcleo y la coraza. Además, Gardon ^[14] demuestra que las moléculas de monómero siguen el camino de la difusión media libre, la cual es mucho más grande que el radio de la partícula de polímero. Esto no favorece la teoría del equilibrio de una partícula de núcleo-coraza.

Sin embargo, Napper ^[14] generalmente coincide con la evidencia morfológica presentada por Williams y propone una hipótesis alternativa que después es soportada experimentalmente por Vanderhoff. ^[14]

Keusch y Williams ^[14] observaron experimentalmente muchas explicaciones razonables acerca de la no-uniformidad en la morfología de las partículas núcleo-coraza. Esta característica, es el resultado del proceso de encapsulación de una molécula de polímero “viejo”, esta se produce por el encapsulamiento con una “nueva” cadena de polímero durante la polimerización.

Torza y Mason ^[14] son pioneros en el estudio del comportamiento interfacial para sistemas de 3 líquidos totalmente inmiscibles. El equilibrio entre las 3 fases ocurre cuando la energía libre G_s es mínima, y se define como:

$$G_s = \sum \gamma_j A_j \dots\dots(1)$$

Donde A_{ij} es el área desde la i -ésima hasta la j -ésima interfase y γ_{ij} es la tensión interfacial entre la i -ésima y j -ésima fase. La condición inicial para que una gota de líquido-3 cubra una gota de líquido-1 es que ambos se encuentren sumergidos en una fase continua (líquido-2). Se puede cuantificar cuánto del líquido-3 cubrió la gota de líquido-1 mediante el coeficiente de separación S , el cual se define como:

$$S_i = \gamma_{ik} - (\gamma_{ij} + \gamma_{ik}), \dots (2)$$

Asumiendo que la tensión interfacial del líquido-1 contra el líquido-2 (γ_{12}) es mayor que para el líquido-2 contra el líquido-3 (γ_{23}), sólo hay tres posibilidades de poder evaluar la existencia de S . Corresponden a tres diferentes configuraciones en el equilibrio y son: completamente cubierta (núcleo-coraza), parcialmente cubierta (hemisférica) y no cubierta (partículas individuales). Si es totalmente cubierta, la partícula ocurre sólo cuando $S_3 > 0$, $S_2 < 0$ y $S_1 < 0$. Para favorecer una configuración hemisférica (parcialmente cubierta) se tiene que $S_3 < 0$, $S_2 < 0$ y $S_1 < 0$. Torza y Mason demuestran que en general la aproximación es válida si se hacen mediciones de la tensión superficial para calcular el valor de S y observan que esto se cumple para un sistema de 3 fases.

Hobbs^[14] demuestra mediante el coeficiente de separación que para una mezcla de 3 polímeros se tiene una gran variedad de morfologías, las cuales dependen de qué tan alta sea la tensión superficial entre los tres polímeros.

Así mismo, Sundberg^[14], empleando la aproximación de Torza y Mason, realiza un análisis termodinámico de las morfologías para varios tipos de polímeros encapsulados. El análisis revela que la tensión interfacial es el factor clave que gobierna el tipo de microcápsula que se forman (núcleo-coraza, hemisférica y partículas individuales).

Por su parte, Chen y colaboradores^[14] han desarrollado un modelo matemático, empleando un análisis termodinámico similar al de Sundberg, que describe los cambios en la energía libre como se ve en la Tabla 3, lo cual corresponde a cinco diferentes morfologías para las partículas de látex según se ve en la Figura 6. La etapa inicial de

este análisis, consiste en que la fase del polímero 1 (donde el polímero 1 se encuentra hinchado de monómero 2 segunda etapa) se encuentra suspendida en agua con emulsificante.

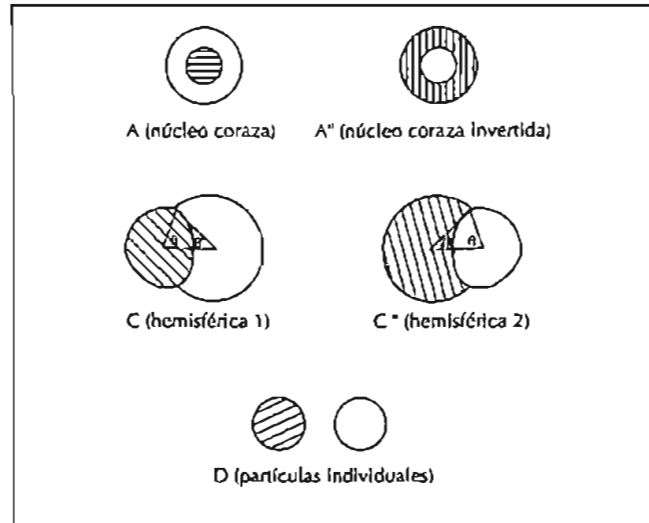


Figura 6. Diferentes morfologías de partículas dispersas en agua. Polímero 1 (▨), Polímero 2 (□)

La etapa final es representada por una de las morfologías de la Figura 6. Las cantidades de θ y θ' , mostradas en las partículas hemisféricas de los casos 1 y 2, se representan por los ángulos formados, por la línea que une los dos centros de los hemisferios y por las líneas que van desde el centro de cada hemisferio hasta el punto de las tres-fases.

El ángulo θ se usa para describir el grado de separación de las fases presentes en la composición de la partícula de látex o para determinar la magnitud del área superficial del polímero del núcleo el cual es cubierto. Un incremento en θ da como resultado una disminución en el grado de separación de las fases. El valor de θ y θ' , en el caso de una partícula núcleo-coraza (caso A y A'), es igual a 180° y para las partículas individuales (caso D) el valor de θ es cero.

El cambio de la energía libre, para todas las configuraciones mostradas en la Figura 6, se puede expresar como:

$$\Delta G = \sum \gamma_{ij} A_{ij} - \gamma_{iw} A_0 \dots \dots (3)$$

Donde γ_{ij} es la tensión interfacial entre la fase i y la fase j , A_{ij} corresponde al área interfacial, γ_{1w} es la tensión interfacial de la partícula de la semilla del polímero-1 hinchada con monómero-2, suspendida en agua (con surfactante) y A_0^1 es el área interfacial. Las ecuaciones de la Tabla 3 describen los cambios de la energía libre para cada caso mostrado en la Fig.6.

Tabla 3. Cambios de energía libre para la estructura de varias morfologías de partículas de látex dispersas en agua.

Caso	$\Delta\psi$ (energía superficial por unidad de área)
A (núcleo-coraza)	$F[\gamma_{12}(V_r + 1)^{-2/3} + \gamma_{2w}] - \gamma_{1w}Y$
A'' (núcleo-coraza)	$F[\gamma_{12}(V_r^{-1} + 1)^{-2/3} + \gamma_{1w}] - \gamma_{1w}Y$
C (hemisférica 1)	$(F/2) \left\{ \begin{aligned} & (V_r + 1)^{-2/3} \gamma_{1w} (1 + \cos\theta) + (V_r + 1)^{-2/3} (1 - \cos\theta) \gamma_{12} \\ & + (R_2 / R)^2 (1 + \cos\theta) \gamma_{2w} \end{aligned} \right\} - \gamma_{1w} Y (R_r / R)^3$ $= \left\{ 1 - (V_r + 1)^{-1} \left[1 - \left(\frac{1}{8}\right) (1 - \cos\theta) [3 \text{sen}^2\theta + (1 - \cos\theta)^2] \right] \right\} /$ $\left\{ 1 - \left(\frac{1}{8}\right) (1 - \cos\theta) [3 \text{sen}^2\theta + (1 - \cos\theta)^2] \right\}$ $(R_2 / R) = (V_r + 1)^{-1/3} \text{sen}\theta / \text{sen}\theta$
C'' (hemisférica 2)	$(F/2) \left\{ \begin{aligned} & (R_1 / R)^2 (1 + \cos\theta) \gamma_{1w} + \gamma_{12} (1 - \cos\theta) (V_r^{-1} + 1)^{-2/3} + (V_r^{-1} + 1)^{-2/3} \\ & (1 + \cos\theta) \gamma_{2w} \end{aligned} \right\}$ $- \gamma_{1w} Y (R_r / R)^3 = \left\{ 1 - (V_r^{-1} + 1) \left[1 - \left(\frac{1}{8}\right) (1 - \cos\theta) [3 \text{sen}^2\theta + (1 - \cos\theta)^2] \right] \right\} /$ $\left\{ 1 - \left(\frac{1}{8}\right) (1 - \cos\theta) [3 \text{sen}^2\theta + (1 - \cos\theta)^2] \right\}$ $(R_1 / R) = (V_r^{-1} + 1)^{-1/3} \text{sen}\theta / \text{sen}\theta$
D Partículas individuales	$F(\gamma_w + \gamma_{2w} V_r^{2/3}) (V_r + 1)^{-2/3} - \gamma_{1w} Y$

Nota: $Y = K(V_f + 1)^{-2/3}$, $K = (1 + W_r \rho_1 / \rho_{2m})^{-2/3}$, $V_f = W_r \rho_1 / \rho_2$, $F = [Y^{3/2} + (1 - \rho_2 / \rho_{2m})X / (1 + 1/V_f)]^{2/3}$

donde ρ_1 , ρ_2 y ρ_{2m} son las densidades del polímero 1, del polímero 2 y del monómero 2 respectivamente; W_r es la fracción masa total de monómero 2 y polímero 1; X es la conversión de la polimerización. R_1 , R_2 y R son el radio de la fase del polímero 1, radio de la fase del polímero 2 y el radio de la partícula final; γ_{12} , γ_{1w} y γ_{2w} son la tensión interfacial entre las fases de los dos polímeros, el polímero de la fase 1 y agua (con emulsificante) y el polímero de la fase 2 y agua (con emulsificante), respectivamente. Una fase de polímero, ya sea el polímero 1 o el polímero 2 disueltos en monómero de MMA, V_f es la relación de volúmenes de la fase del polímero 2 a la fase del polímero 1.

Desde hace tiempo, se han realizado innumerables estudios dedicados a explicar la morfología de la segunda etapa de la partícula de látex.

La mayoría de los factores que controlan la composición y la morfología de la partícula caen en estas dos grandes categorías: la termodinámica y la cinética.^[11,14]

2.5 Influencia de partículas de hule en termoplásticos rígidos.

Para aumentar la resistencia al impacto de un termoplástico rígido usualmente se le adicionan partículas de hule, de modo que éstas aumenten desde el inicio la absorción de la energía de impacto producida en un punto, lo cual conduce a la formación de múltiples fracturas y/o la generación de grandes esfuerzos.

También, debido a los esfuerzos de tensión, en la fase de hule se da inicio a una fibrilación, y con ello el estiramiento de las fibrillas del polímero vítreo desde las subinclusiones, causando inicialmente inclusiones esféricas seguidas de la formación de unos discos achatados para finalmente desintegrarse.^[17]

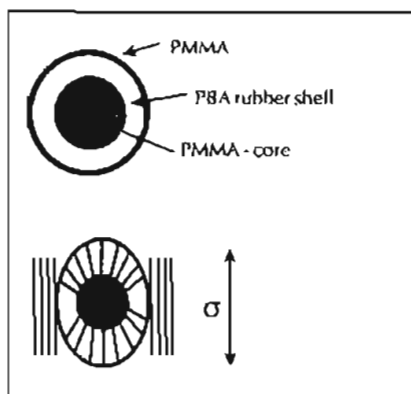


Figura 7. Se muestra la deformación de la sección de la partícula de hule y se aprecia como las fibrillas unen al PBAC con los centros de PMMA.

El incremento de la resistencia en los polímeros es muy importante para la mayoría de las aplicaciones prácticas. En este contexto, los términos de “resistencia” y “resistencia a la fractura” denotan una absorción física de la energía durante la deformación hasta terminar en fractura.

Usualmente, la idea para la modificación de un polímero es desarrollar un material que ofrezca una alta resistencia al impacto y una gran elasticidad. Esto es posible solamente si se modifica la estructura al incrementar la absorción de energía de una deformación elástica.

Para mejorar la resistencia de un polímero vítreo o quebradizo se le adiciona de un 5–25 % de un elastómero que sea adecuado. Así, el proceso de modificación con hule es el de mayor importancia en la industria de los plásticos. Provee de una eficiencia tecnológica que se extiende a la mayoría de los termoplásticos vítreos comerciales incluyendo copolímeros de (estireno-acrilonitrilo) PSAN, poli(metacrilato de metilo) PMMA y poli(cloruro de vinilo) PCV. Tiene una aplicación también en resinas termofijas y en polímeros semicristalinos, tales como en polipropileno (PP) y poliamidas (PA).

En general, la deformación de un polímero modificado con un elastómero involucra 3 importantes etapas:

- 1) Deformación elástica.
- 2) Esfuerzos elásticos en la zona blanda.
- 3) Esfuerzos en la zona rígida.

El mecanismo dominante de la deformación en la matriz no solamente varía con la estructura química y la composición del material de la matriz, sino también con la temperatura, la rapidez de esfuerzos, la morfología, la geometría y el tamaño de partícula del hule.

Los primeros plásticos modificados con hule se manufacturaron en los años 40's⁽¹⁷⁾. Esta es una alternativa y una aproximación muy efectiva de cómo una red de hule modifica la resistencia al impacto de un polímero amorfo.

El método consiste en envolver pequeñas partículas de un termoplástico. Por ejemplo, el PVC al adherirse a la red de hule forma una estructura tipo panal, donde se

tienen capas muy delgadas de hule separando las partículas termoplásticas. Si la red de hule es muy amplia se tiene una mejor absorción de la energía de impacto por las partículas de PVC. Se puede observar también un mecanismo de deformación similar cuando se mezclan redes de hule con partículas termoplásticas rígidas, las cuales se distribuyen en una matriz que presenta una baja resistencia al esfuerzo (por ejemplo la matriz de PC se le incorporan partículas de PSAN).

Experimentalmente, en ambos tipos de mezclas se tiene o se presenta una transferencia de esfuerzos de las inclusiones rígidas hacia una matriz blanda, que puede aumentar la resistencia.

Las partículas que presentan un tipo de estructura rígido-blando-rígido (r-b-r) tienen ventaja sobre aquellas partículas que presentan una matriz de hule homogénea.^[17]

Industrialmente, las mezclas de polímeros termoplásticos y elastoméricos son preparadas por un simple proceso de mezclado en extrusor. El tamaño y la geometría de la fase dispersa dependen de un fenómeno interfacial y de la viscosidad de los componentes.

La aproximación de que el hule modifique la resistencia al impacto del polímero no es nueva y es usada industrialmente para modificar la resistencia del PMMA y del acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

Dependiendo de la fragilidad intrínseca del material, la resistencia de la matriz puede generar múltiples fracturas, como es el caso del PS, o puede cambiar el mecanismo de fractura, donde la fractura y el corte elástico son en el hule.

Se han estudiado partículas de látex basadas en hule natural como posibles modificadores de impacto para termoplásticos.

En la siguiente sección se hablará de la influencia de las partículas de hule sobre una matriz de PMMA.

2.5.1 Mecanismos de la modificación del PMMA.

El PMMA es un plástico rígido que ha sido de interés científico por muchos años.

Este material tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 105° C. Es uno de los materiales termoplásticos amorfos más quebradizos. La movilidad molecular en el estado vítreo es baja y las cadenas del polímero son incapaces de sufrir movimientos moleculares de gran escala en respuesta a tensiones externas aplicadas rápidamente.

Así, aunque tiene relativamente buenas propiedades de resistencia a temperatura ambiente, el PMMA es quebradizo y sensible a fracturarse. La procedencia de las fracturas es por la formación aislada de fisuras, que se asocian a la concentración de esfuerzos, un fenómeno que se ha descrito ampliamente en la literatura.

Debido a su transparencia, el PMMA se usa a menudo en aplicaciones que requieren de propiedades ópticas buenas. Sin embargo, su fragilidad es un factor limitante en muchos casos (como en el área del transporte).

Para un PMMA grado comercial de alto peso molecular y sin modificar, la energía de impacto se disipa durante la fractura, mientras que la disipación de la fractura para el poli(carbonato) (PC), uno de los principales competidores del PMMA en propiedades ópticas, es significativamente baja. No obstante, como muchos polímeros, una mejora significativa en la resistencia del PMMA se puede obtener combinándolo con una fase secundaria de un polímero elastomérico.

Se ha estudiado la influencia de un látex de hule natural sobre el PMMA en un sistema de partículas estructuradas del tipo núcleo-coraza, donde se ha visto que la resistencia al impacto y el módulo de Young se encuentran controlados por la fracción masa de hule natural. ^[18]

Partículas más complejas de látex que contienen subinclusiones con hule natural en el núcleo incrementan el módulo de Young, pero debido a la composición de la mezcla, no mejoran significativamente la resistencia al impacto del PMMA. ^[18]

También es importante un buen diseño en el tamaño de las partículas de hule ya que, como se ha mencionado anteriormente, éstas tienen una importante contribución en el mecanismo de resistencia al impacto, como la disipación de la energía de impacto durante el desarrollo de fracturas.

Los materiales comerciales mejoran su resistencia cuando se obtienen partículas multifase. La morfología de cada fase consiste en un núcleo blando (elastomérico) y una coraza rígida (vítreo); o bien, un núcleo vítreo con una capa intermedia elastomérica y una capa externa vítrea. En general, el hule vuelve al PMMA un polímero más resistente; al final, se vende comercialmente como una mezcla, como en el caso de los HIPS y las resinas de ABS.

Lovell, Young y colaboradores ⁽¹⁸⁾ realizaron estudios detallados de diferentes secuencias de multicapa con diferentes grados de ductilidad donde el PMMA mantiene una resistencia y una claridad ⁽¹⁸⁾.

Un balance adecuado entre rigidez y resistencia al impacto para partículas con núcleo vítreo y coraza vítrea se obtiene gracias a la presencia de una capa intermedia de un elastómero. ⁽¹¹⁾

Los modernos modificadores de impacto basados en la adición de hules acrílicos son fabricados usando la técnica de polimerización en emulsión.

En la mayoría de los casos, la importancia de la eficiencia de la transferencia de energía de impacto entre las fases del modificador y de la matriz es que optimiza la resistencia al impacto. La fase elástica (del copolímero típicamente entrecruzado basado en el butadieno o en el acrilato de butilo), por consiguiente, tiene que ser adherida a la matriz. Lo anterior puede lograrse usando una estructura de partículas núcleo-coraza, ilustrada en la Figura 8, que no sólo promueve una buena adhesión a la matriz, sino también reduce las aglomeraciones de las partículas. La capa externa se hace de macromoléculas que son termodinámicamente compatibles con la matriz durante la fusión (se usan a menudo copolímeros basados en PMMA), injertando los dominios elásticos de las partículas. La fuerza de unión polímero-polímero resulta de la interacción, de la interpenetración y el entrelazamiento de la capa externa con la matriz, asegurando una adherencia adecuada.

Se han estudiado diferentes morfologías y tamaños de partículas que se han adaptado para aplicaciones prácticas. La morfología más simple es la de dos capas, descrita anteriormente. De aquí en adelante se refiere como (2C) a partículas núcleo-coraza. Sin embargo, los productos comerciales de PMMA utilizados como modificador de impacto se basan a menudo en partículas estructuradas multicapa, por ejemplo tricapa (3C) Figura 8.

Las partículas 3C consisten de un núcleo de PMMA “vítreo”, rodeado por un acrilato “elástico”, que es la capa intermedia y unido a su vez a una capa externa, que es de PMMA.

El interés en tales estructuras multicapa se inició con el estudio sistemático, realizado por Lovell, ^[18] de la influencia de la morfología de la partícula sobre las propiedades mecánicas del PMMA modificado. Lovell demostró que el módulo de Young [E] y la tensión σ_y disminuyen conforme se incrementa el contenido de hule.

Para un determinado tamaño de partícula, el volumen de hule total, es más bajo para las partículas 3C que para las partículas 2C, limita la disminución de las propiedades mecánicas estáticas. ^[18]

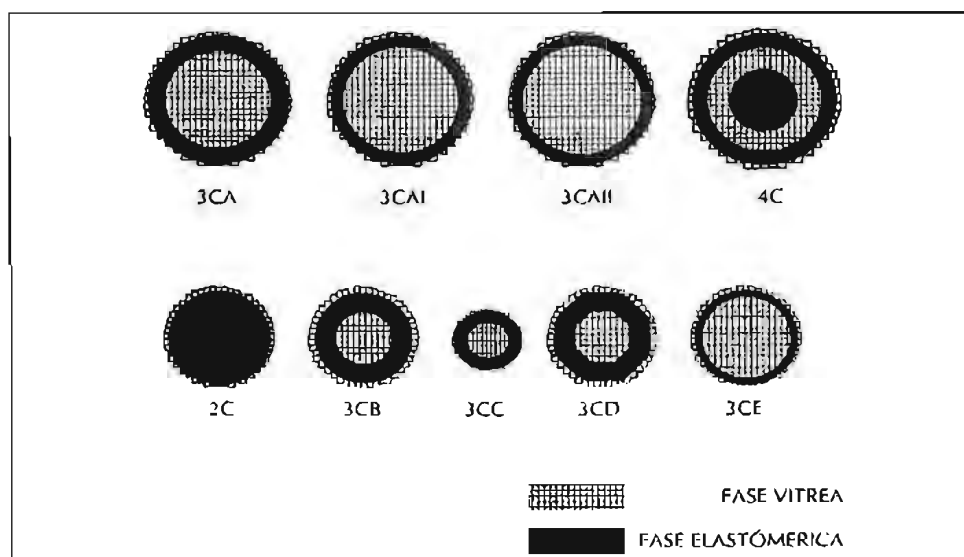


Figura 8. Estructuras de multicapas, que combinan las fases vítreas y de hule en diferentes secuencias y distribuciones. Las partículas 3C, con una fase vítrea al centro y una por afuera, proporcionan el mejor equilibrio entre dureza y rigidez.

2.6 Usos principales de las partículas núcleo-coraza.

Muchos materiales plásticos tienen aplicaciones limitadas debido a sus propiedades físicas -algunas veces indeseables- o por que tienen una capacidad pobre de procesabilidad. Los auxiliares de proceso se han desarrollado de acuerdo con su procesabilidad en fundido, que puede incrementar la resistencia al impacto y también reducir los tiempos de procesabilidad para obtener un producto de mejor calidad.

2.6.1 Influencia de las partículas núcleo-coraza en la modificación de impacto. (1, 7, 11, 15, 17, 18, 19)

La mayoría de los acrílicos y modificadores de impacto acrílicos fueron desarrollados primordialmente para artículos de PVC expuestos a la intemperie y que requieren de una buena retención de la resistencia, color y apariencia.

Los acrílicos, por ser insaturados y también por ser poco sensibles a la oxidación, se usan principalmente como modificadores de impacto para PVC de alto peso molecular.

Los modificadores acrílicos se diseñan para brindar una mejor resistencia al impacto a bajas temperaturas con una buena procesabilidad, con lo que se reduce la necesidad de introducir cargas para hacerlo más procesable. Estos modificadores usualmente se basan en un copolímero de alquilacrilato-butadieno injertados con metacrilato de metilo.

Los modificadores de impacto acrílicos, usados en niveles por debajo de 6 partes por cada cien de resina (phr) de PVC, sirven para dar ductilidad a la temperatura de uso. Por encima de 4 phr son considerados auxiliares en la formulación de PVC para obtener un producto de calidad al final del proceso.

En investigaciones anteriores se ha demostrado que el grado de miscibilidad entre acrílicos y PVC es bueno, pero no son del todo miscibles. Afortunadamente su

miscibilidad parcial es benéfica para la separación de micro-fases de la mezcla y por consiguiente se tienen mejoras en la resistencia al impacto.^[19]

2.6.2 Influencia de las partículas núcleo–coraza como auxiliares en el proceso.

Los primeros auxiliares de proceso comerciales fueron producidos por Rohm and Hass Company. Servían para mejorar y eficientar la procesabilidad del PVC rígido durante los años 50's.

Las ayudas de proceso pueden clasificarse por su función. Pueden ser promotores de fusión o modificar las propiedades reológicas del material fundido (lubricación y dispersión). Cada ayuda o auxiliar de proceso muchas veces proporciona más de una de estas funciones. La función y el desempeño son un tipo específico de ayuda de proceso afectado por la composición química, la arquitectura y el peso molecular del polímero, así como el tipo de matriz.

Los auxiliares de proceso más empleados para PVC son los polímeros basados en PMMA, ya que tiene una alta temperatura de transición vítrea (T_g) y una buena compatibilidad con el PVC. También mejoran las propiedades reológicas del fundido, incrementan la dispersabilidad, lo vuelven más eficiente y sobre todo le proporcionan un buen balance en las propiedades (fusión vs. viscosidad). Esto tiene una meta más allá: poder desarrollar un nuevo ayudante de proceso. Por el momento, lo más importante es proveer la misma eficiencia en su desempeño, pero con un menor nivel de la ayuda de proceso y, en el caso de aplicaciones transparentes, los materiales deben dispersarse más rápidamente para generar la claridad o transparencia requerida.^[20]

Tabla. 4. Clasificación de los modificadores de polímeros por su función. ^[20]

Tipo	Composición general	Aplicación / Funciones
Ayudas de proceso para PVC de fines generales	MMA / BAc, AE, BMA, MMA / S- SAN, SAN / MMA	Promueve la fusión del PVC, le proporciona una elasticidad en fundido y resistencia, reduce la fractura en el fundido y proporciona una buena calidad en la superficie
Ayudas de proceso lubricantes	BAc / S / MMA, BAc / MMA, EVA	Promueve la fusión del PVC, impide que durante la fusión del polímero éste se pegue a la superficie caliente, ayuda como desmoldante, mejora la calidad de la superficie y la resistencia al impacto.
Ayudas de proceso para la espuma de PVC	MMA / BMA, AE, BAc, SAN / MMA, SAN	Promueve la fusión del PVC, reduce la densidad de la espuma, mejora la calidad de la superficie, proporciona una buena uniformidad de la celda, incrementa la flexibilidad para procesar.
PVOH como ayudante de proceso	MMA / NVP / ácido metacrílico	Facilita la fusión en el procesado, mantiene la rigidez y las propiedades de barrera del polímero
Modificadores de impacto acrílico	BAc / MMA, 2EHAc / MMA	Endurece el PVC, resinas de ingeniería, resinas epoxi y otras resinas termofijas y al medio ambiente.
Modificadores de impacto MBS	Bd / MMA / S Bd / S / MMA / S	Endurece el PVC, resinas de ingeniería, resinas epoxi y otras resinas termofijas, tiene aplicaciones en claridad y opacidad.

Tabla 4. Continuación.

Tipo	Composición general	Aplicación / Funciones
Modificadores HDT	α -metilestireno / AN, MMA	Aumenta el nivel de temperatura de aplicación, mejora la resistencia a la fusión y retención del tamaño.
Agente de laminado / difusores de luz	MMA, BAc, S	Reduce el brillo en la superficie, difunde la luz en el poli(carbonato).

2.7 Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización que proporcionan más información con respecto al material son:

1. Tamaño promedio de partícula.
2. Viscosimetría.
3. Calorimetría de barrido diferencial.
4. Índice de fluidez del material fundido.
5. Prueba de impacto izod.
6. Microscopía electrónica de barrido.
7. Microscopía electrónica de transmisión.

2.7.1 Tamaño promedio de partícula.

El tamaño promedio de partícula y su distribución (DTP) proporcionan información acerca de la formación y crecimiento de las partículas durante el proceso de polimerización, que en una emulsión afecta de manera determinante las características del producto final.

El tamaño de las partículas y su DTP, proporcionan información valiosa en la industria de las pinturas, adhesivos, textil, alimentaria, polímeros de ingeniería, etc.

Es importante el control del tamaño de la partícula en los recubrimientos, ya que está relacionado con la formación de la película y de las propiedades ópticas.

Muestras con tamaños de partículas grandes y DPT's amplias dan lugar a películas no uniformes, quebradizas y con poco brillo. Tamaños de partícula pequeños y DTP's cerradas favorecen la uniformidad de las películas y el brillo, pero traen como consecuencia un aumento en la viscosidad, así como cambios importantes en el comportamiento reológico del producto. El tamaño de partícula y su distribución están determinados por la formulación del sistema, en particular por la cantidad de tensoactivo y por el tipo de proceso ya sea en continuo, semicontinuo, o en lotes.

La medición de la distribución de tamaños de partícula se lleva a cabo por dispersión de luz. Esta técnica se basa en que las partículas de una dispersión coloidal dispersan la luz en todas direcciones.

Los cálculos se efectúan mediante programas de cómputo que están integrados a los instrumentos de medición.

Los factores que influyen en los datos obtenidos de tamaño de partícula y su distribución son la floculación, aglomeración de partículas, contaminación de las muestras, inestabilidad de la muestra, etc. Además, el método de dispersión de luz es no absoluto y los resultados varían dependiendo de las técnicas y de los modelos utilizados en el análisis de resultados.^[21]

2.7.2 Viscosimetría.

La viscosidad de disolución de un polímero es básicamente una medida del tamaño o extensión en el espacio que ocupan las moléculas de un polímero. Se relaciona con el peso molecular para polímeros lineales. La simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de polímeros.

Las determinación de la viscosidad de una disolución de polímero comúnmente se realizan comparando el tiempo de flujo "t" requerido para que un volumen

determinado de una disolución del polímero pase a través de un tubo capilar, con el correspondiente tiempo de flujo “ t_0 ” para el disolvente.

Se han definido diferentes tipos de relaciones de viscosidad para disoluciones de polímeros:

- Viscosidad relativa $\eta_r = \eta / \eta_0 \approx t / t_0$.

en donde η es la viscosidad de la disolución del polímero, y η_0 es la viscosidad del disolvente utilizado.

- Viscosidad específica $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \approx (t - t_0) / t_0$.
- Viscosidad reducida $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$.
- Viscosidad intrínseca $[\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c \rightarrow 0} = [(\ln \eta_r) / c]_{c \rightarrow 0}$.
- Viscosidad inherente $\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / c$.

La viscosidad inherente para una concentración específica frecuentemente se utiliza como una aproximación de $[\eta]$.

Para evaluar $[\eta]$ es necesario determinar las viscosidades de soluciones de polímero a diferentes concentraciones, así como determinar la viscosidad del disolvente.

Para lograr una buena precisión, se deben observar los siguientes puntos: filtrar las disoluciones de polímero para evitar la presencia de contaminantes que afecten en la medición, las medidas de viscosidad deben realizarse en un baño térmico a temperatura constante, regulado por lo menos hasta ± 0.02 °C, ya que por regla general una variación de 0.01 °C origina un cambio de viscosidad de 0.02% . Los viscosímetros deben estar colocados siempre perpendicularmente, ya que de otra forma las longitudes efectivas del capilar varían de lectura a lectura. Las distintas soluciones y el disolvente poseen densidades distintas por lo que, para medir en condiciones iguales de presión motriz “P”, deben llenarse los viscosímetros siempre a la misma altura “ h_0 ”. El tiempo de flujo debe ser normalmente largo (de preferencia mayor a 120 seg.) para minimizar las correcciones necesarias que se aplican a los datos observados.

Para precisar en la extrapolación a $c=0$, la concentración de la disolución se restringe al intervalo en el que las viscosidades relativas están situadas entre 1.1 y 1.5. ^[22,23]

2.7.3 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Una de las técnicas más empleadas para determinar la temperatura de transición vítrea " T_g " y la temperatura de fusión " T_m " es la calorimetría de barrido diferencial (DSC).

El equipo emplea dos calorímetros individuales que mantienen temperaturas idénticas para dos pequeños sensores de platino. Uno contiene una pequeña muestra del polímero (10-30 mg) el cual es depositado y sellado en una charola de aluminio; la otra charola tiene un material de referencia o se encuentra vacía.

La temperatura es medida por el uso de resistencias de platino idénticas. Es necesaria una diferencia de potencial para mantener la referencia y la muestra en igual temperatura durante el ciclo programado de calentamiento (rango de 0.315-320 °C/min.). Éste se registrara como una función de la temperatura.

En lugar de una diferencia de potencial, el valor del calor específico " C_p ", se obtiene la mayoría de las veces del registro de la rapidez de flujo de calor.

Una discontinuidad en C_p , característica de una transición de segundo orden, se observa en los polímeros. La T_g es una temperatura que frecuentemente se identifica en un punto medio de la etapa de cambio del C_p . Para muchos polímeros amorfos, la T_g y el C_p son relacionados por la siguiente aproximación: $\Delta C_p * T_g \approx 115 J / g$.

Durante el calentamiento de un polímero semicristalino puede ocurrir una cristalización adicional entre las temperaturas T_g y T_m . El calor de fusión de algunos polímeros que son muy cristalinos puede ser estimado por la comparación del calor de fusión de una serie homóloga de cristales de bajo peso molecular, o por la medición de la depresión del punto de fusión del polímero semicristalino por diluentes. ^[22,24]

2.7.4 Índice de fluidez del material fundido (FMI) ASTM D 1238-99.

El método de índice de fluidez es un indicador de flujo para materiales fundidos que se usa para comparar diferentes grados de procesabilidad de un material polimérico. El equipo para desarrollar esta prueba consta de un cilindro, donde se funde el material, el cual se somete a una presión por medio de un pistón que soporta un peso y tiene un dado de una longitud y diámetro específico.

El método consiste en hacer fluir el material fundido a través del dado y pesar secciones del material extruido cada 10 minutos.

El índice de fluidez del material fundido “MFI” se define como el peso expelido en gramos por cada 10 minutos.

El índice de fluidez puede variar dependiendo del tipo de polímero. La principal diferencia que se refleja en el índice de fluidez se considera como un simple indicador de pesos moleculares, aunque no refleja ninguna guía respecto a su valor absoluto.

El FMI se determina mediante la norma ASTM D-1238.99. ^[25,26]

2.7.5 Prueba de impacto Izod ASTM-D 256–97.

Las pruebas de impacto se realizan para determinar la resistencia a la fractura de materiales ante esfuerzos rápidos.

El equipo para medir el impacto consiste en una base con mordazas para sujetar la muestra, y tiene un péndulo montado en un soporte anti-fricción que se levanta hasta una altura determinada para realizar la prueba. La muestra se sujeta con las mordazas verticalmente y se fractura de un solo golpe con el martillo del péndulo, asegurando que la ranura se encuentre en la zona de impacto. Se debe utilizar un martillo con cabeza de dimensiones proporcionales a la muestra.

La fuerza de impacto necesaria para romper la muestra se reporta en términos de energía absorbida por unidad de espesor de la muestra. ^[24,27]

2.7.6 Microscopía electrónica.

La microscopía es frecuentemente utilizada para la caracterización de partículas de látex. Esta técnica ofrece un amplio intervalo de aplicación en el análisis de partículas. Así se tiene: a) microscopio óptico (OM), b) microscopio electrónico de barrido (SEM), c) microscopio electrónico de transmisión (TEM), d) microscopio de fuerza atómica (AFM).

La selección de la técnica de la microscopía depende de la resolución y el tamaño de la partícula (nanómetros a micras).

El factor más importante en la microscopía es el contraste. Si el contraste es bajo, va a ser muy difícil distinguir entre las fases que componen la partícula.

Las técnicas más empleadas para el estudio de la morfología de las partículas núcleo-coraza son: SEM y TEM.

La SEM es una de las técnicas utilizadas para el estudio de las partículas núcleo-coraza ya que ofrece una excelente profundidad de campo y un alto grado de resolución, pero carece de la habilidad de diferenciar entre las fases de los polímeros. La TEM ofrece una excelente profundidad de campo, un alto grado de resolución y se prefiere por su habilidad de poder distinguir entre diferentes fases de la muestra teñida.

A continuación se explica con mayor detalle cada una de éstas técnicas.

2.7.6a Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Normalmente, el látex se seca y se recubre con un metal conductor, que puede ser cromo o aleaciones de oro/paladio.

El espesor del recubrimiento debe ser el adecuado para prevenir la acumulación de cargas electrostáticas. Los nuevos microscopios de barrido de alta resolución de emisión de campo (FESEM) tienen una excelente resolución, la cual se obtiene con una aceleración de bajo voltaje (0.5-1.0 kV). Necesitan poco menos de la mitad del recubrimiento y en algunos casos, éste es innecesario. La partícula puede romperse para ver la coraza así como al interior de las partículas núcleo-coraza.

El disolvente puede ser también empleado para fijar preferentemente una fase del polímero. También se usa una etapa en frío para observar las partículas a temperaturas bajas, lo cual requiere de nitrógeno líquido.

2.6.6b Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es análoga a la microscopía de luz, donde la “luz” es ahora un emisor de electrones con una corta longitud de onda de la luz ordinaria, dando como resultado una alta resolución.

Muchos látices de polímero son analizados en un acelerador de voltaje de 80 o 100 kV. Materiales con grandes masas atómicas son teñidos con tetraóxido de osmio (OsO_4) o ácido fosfotúngstico (PTA). Estos agentes de contraste son empleados para poder distinguir una fase de la otra en las partículas de látex en el microscopio electrónico. El teñido hace más eficiente la dispersión a una gran proporción de electrones y produce una imagen oscura. El OsO_4 es muy reactivo debido a que ataca los dobles enlaces de los grupos insaturados que pueden encontrarse en las partículas de látex (poli(butadieno)) o puede endurecer la partícula.

El PTA o acetato de uranil son frecuentemente usados para mejorar el contraste y ayudar a reducir el daño por radiación de las partículas que han sido expuestas al acelerador de voltaje.

El agente de contraste actúa preferentemente teñiendo sólo uno de los polímeros presentes que componen la partícula. Esto ayuda a la interpretación de la morfología de la partícula. Una combinación de diferentes agentes de contraste son usados para poder distinguir entre los diferentes polímeros presentes en la muestra. El uso de un ultramicrotomo de partículas muchas veces ayuda a obtener información de la morfología interna de la partícula. El enfriar la muestra es algo frecuentemente usado. Para examinar las partículas a bajas temperaturas se puede reducir la demanda de radiación. Esto ocurre con todos los polímeros. ^(14, 27, 28).

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Reactivos.

Tabla 5. Reactivos empleados en la síntesis de partículas multicapa.

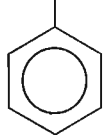
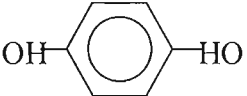
Sustancia	Estructura Química	Descripción
Monómero de metil metacrilato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Celanese México S.A. de C.V. Grado industrial.
Monómero de Acrilato de Butilo	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Celanese México S.A. de C.V. Grado industrial.
Monómero de Estireno	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 	Celanese México S.A. de C.V. Grado Industrial
Monómero de acrilato de 2-etilhexilo	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{C}_2\text{H}_5) - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	Celanese México S.A. de C.V. Grado Industrial
Dimetacrilato de etilenglicol	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	Sigma Grado analítico Pureza del 98%

Tabla 5. Continuación.

Sustancia	Estructura Química	Descripción
Persulfato de potasio	$\text{KO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OK}$	Baker Reactivo analítico Pureza 99.6%
Hidroquinona		Inhibidor de reacción
Lauril sulfato de sodio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O Na}$	Sigma Reactivo analítico
Dodecil mercaptano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$	Agente de transferencia de cadena
Meta bisulfito de sodio	$\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_5$	Productos Químicos Monterrey Reactivo analítico
Sosa	NaOH	Solución para lavar los monómeros
Agua desionizada	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	Agente dispersante

3.2 Equipo de polimerización.

Las partes que componen al sistema de polimerización son las siguientes y se encuentran indicadas en la Figura 9.

- a) Reactor de vidrio de 1 litro.
- b) Agitador.
- c) Motor.
- d) Condensador de vapores de polimerización.
- e) Alimentación de nitrógeno.
- f) Termopar.
- g) Bomba dosificadora.
- h) Tanques de nitrógeno.

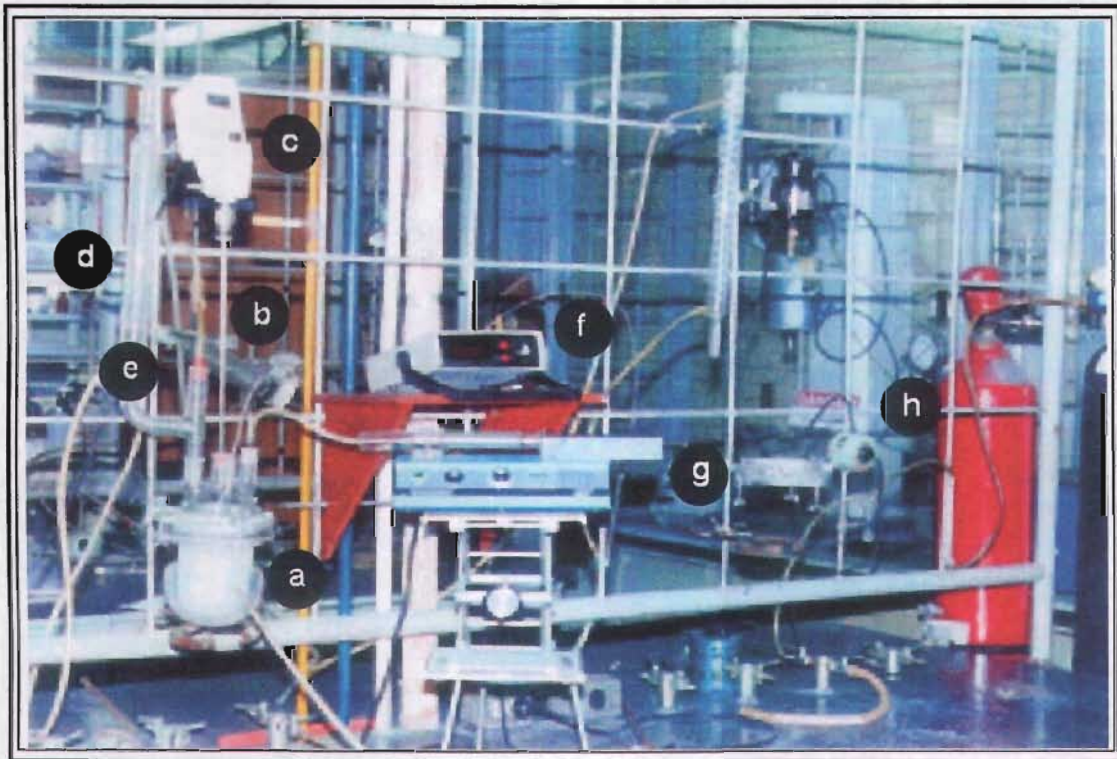


Figura 9. Esquema del equipo usado en la síntesis de las partículas núcleo-coraza multicapa.

3.3 Procedimiento.

Primero, se lavan los monómeros para eliminar el inhibidor. Para ello se usó una solución de sosa (NaOH) al 3% en peso. Los lavados se practicaron con ayuda de un embudo de separación, al cual se le agregaron volúmenes iguales de monómero y sosa con la parte correspondiente de etilenglicol di-metacrilato (EGDMA) como agente entrecruzante para la primera y segunda etapa, la cual se agitó vigorosamente para facilitar el mezclado de los líquidos. Cada volumen de estas mezclas monómero-EGDMA se sometió a dos lavados con sosa y, posteriormente, a dos enjuagues con agua destilada y desionizada.

El iniciador que se usó fue el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), para el control de pH se utilizó metabisulfito de sodio, el emulsificante empleado fue el lauril sulfato de sodio (LSS) y el agente de transferencia de cadena dodecil mercaptano.

En la primera etapa, antes de iniciar la polimerización del núcleo, se colocan en el reactor las cantidades totales de: agua, monómero, controlador de pH “buffer”, agente de transferencia de cadena y emulsificante. Se inicia la agitación y el calentamiento del reactor. Se burbujea nitrógeno para desplazar el oxígeno presente en el reactor y así obtener una atmósfera inerte. Una vez que se alcanza la temperatura deseada, se agregan simultáneamente el iniciador, el monómero y el agente de entrecruzamiento.

La segunda etapa se lleva a cabo mediante un proceso en semicontinuo. Al comienzo de cada corrida se colocan en el reactor el agua, la semilla, el emulsificante; se inicia la agitación, el calentamiento del reactor y se burbujea nuevamente nitrógeno para tener una atmósfera inerte. Al llegar a la temperatura deseada, se agrega el iniciador, seguido de la dosificación del monómero, el cual viene acompañado del agente de entrecruzamiento.

La tercera y última etapa de la síntesis de las partículas estructuradas núcleo-coraza multicapa es el recubrimiento con la fase vítrea. Esta es la última capa que se injerta a la capa elastómerica. Esta etapa sigue los mismos pasos que en las etapas anteriores.

El producto final de cada reacción se coagula y se separan los sólidos del agua en un matraz Kitazato con un embudo büchner. Luego se lava con metanol. El producto final se pone a secar a 60 °C durante 24 hrs.

Las propiedades de los reactivos empleados en el desarrollo de este trabajo se muestran en el apéndice E.

3.4 Síntesis de partículas núcleo-coraza.

La síntesis de partículas estructuradas se llevó a cabo en tres etapas y se empleó el método Taguchi ^[29] para el diseño de experimentos.

El método Taguchi es un arreglo ortogonal que se utilizó para mejorar las condiciones experimentales en la síntesis de partículas multicapa.

3.4.1. 1ª Etapa. Síntesis del núcleo de PMMA.

En esta primera etapa se estudió el efecto de las variables de polimerización -concentración de emulsificante, temperatura y agente entrecruzante-, sobre el tamaño de partícula.

Dicha polimerización se llevó a cabo en un sistema por lotes, en un reactor de doble pared de un litro de capacidad, provisto de agitación constante, inyección de nitrógeno y conectado a un sistema de control de temperatura.

En las Tablas 6a y 6b, se indican los niveles y las variables a manejar, así como la matriz de diseño Taguchi para la síntesis del núcleo de PMMA. La Tabla 7 muestra las formulaciones correspondientes a las diferentes síntesis realizadas.

Todas las reacciones emplearon persulfato de potasio como iniciador, meta bisulfito de sodio como buffer y lauril sulfato de sodio como emulsificante.

Tabla 6a. Definición de variables y niveles

Variables	Niveles	
	Alto (+)	Bajo (-)
Emulsificante (A)	8 g.	4 g.
Temperatura (B)	70 °C	60 °C
Entrecruzante (C)	0.8408 g.	0.4204 g.

Tabla 6b. Matriz de diseño Taguchi para la síntesis del núcleo.

# Experimento	A	B	C
N-1	-	+	-
N-2	+	-	-
N-3	-	-	+
N-4	+	+	+

Tabla 7. Síntesis de núcleos de PMMA @ 20 % sólidos y 250 rpm de agitación. *

Nombre de la muestra	A	B	C	Monómero de MMA	Iniciador	Buffer	Agua
N-1	4	70 °C	0.4204	200	0.8	0.5	800
N-2	8	60 °C	0.4204	200	0.8	0.5	800
N-3	4	60 °C	0.8408	200	0.8	0.5	800
N-4	8	70 °C	0.8408	200	0.8	0.5	800

* Las cantidades aquí especificadas están dadas en gramos.

3.4.2. 2ª Etapa. Recubrimiento elastomérico.

En la segunda etapa se llevó a cabo el recubrimiento del núcleo, con una fase elastomérica, para lo cual se utilizaron dos monómeros, el acrilato de butilo (BAc) y el acrilato de 2-etilhexilo (2EHAc). Los monómeros se dosificaron al reactor a través de una bomba dosificadora de la marca Sage Instruments modelo 335, la cual permite regular el flujo de dosificación. El tiempo de dosificación fue de dos horas para cada reacción.

A continuación, en la Tabla 8 se muestran las variables y los niveles empleados para el recubrimiento del núcleo. La Tabla 9 presenta las formulaciones empleadas en la síntesis de la capa intermedia.

Tabla 8. Definición de variables y niveles.

Variables	Niveles	
	Alto (+)	Bajo (-)
Monómero (D)	BAc	2EHAc
Temperatura (E)	70 °C	70 °C

Tabla 9. Recubrimiento del núcleo de PMMA @ 20 % sólidos, 250 rpm 2 hrs. de dosificación. *

Nombre de la muestra	D	E	Iniciador	Emulsificante	N-4 de PMMA	Agente de entrecruzamiento	Agua
CS-1 ^a	91	70 °C	0.2	1.1	45.5	0.2102	363.3
CS-2 ^b	91	70 °C	0.2	1.1	45.5	0.2102	363.3

* Las cantidades aquí especificadas están dadas en gramos; ^a BAc; ^b 2EHAc.

3.4.3. 3ª Etapa. Recubrimiento con polímero vítreo.

La tercera y última etapa es el recubrimiento de la parte elastómerica, la cual se realizó empleando en unos casos solamente MMA y en otros una mezcla de estireno (S) y MMA en una proporción de 70 % de MMA y 30 % de S. La síntesis se llevó a cabo en un sistema en semicontinuo y con la dosificación de uno o de ambos monómeros. En este caso se emplearon relaciones de CS-monómero de 1:4, 1:9, 1:30, Tablas 11 y 13.

En la Tabla 10 se muestran las variables y niveles manejados en esta última fase, como se puede ver fueron, velocidad de agitación, tiempo de dosificación y de núcleo-coraza (CS).

Las siguientes tablas muestran el diseño experimental empleado para el recubrimiento de la etapa dos, seguida de las formulaciones usadas para cada matriz.

Tabla 10. Definición de variables y niveles, para la síntesis de la última capa.

Variables	Niveles	
	Alto (+)	Bajo (-)
Agitación (F)	250 rpm.	100 rpm.
Dosificación (G)	2 h.	1 h.
CS (H)	CS-1	CS-2

Tabla 11. Matriz de diseño para la síntesis de la última capa con PMMA.

# Experimento	Relación	F	G	H
MC-1	1:4	-	+	+
MC-2	1:9	+	-	-
MC-3	1:30	+	-	+

Tabla 12. Recubrimiento del copolímero con MMA @ 20% sólidos, 70 °C de temperatura de polimerización. *

Nombre de la muestra	F	G	H	Iniciador	Emulsificante	Agt. Tranf. Cadena	Monómero MMA	Agua
MC-1	100 rpm.	2 h.	100 ^a	0.2	1.2	0.02	80	320
MC-2	250 rpm.	1 h.	50 ^b	0.2	1.2	0.02	90	360
MC-3	250 rpm.	1h.	16.125 ^a	0.2	1.2	0.02	96.774	387.10

* Las cantidades aquí especificadas están dadas en gramos, ^a CS-1; ^b CS-2.

Tabla 13 Matriz de diseño para la síntesis de la última capa con PMMA/PS.

# Experimento	Relación	F	G	H
MC-4	1:9	-	-	+
MC-5	1:9	+	+	-
MC-6	1:30	+	-	-

Tabla 14. Recubrimiento del copolímero con MMA/S @ 20% sólidos, 70 °C de temperatura de polimerización. *

Nombre de la muestra	F	G	H	Iniciador	Emulsificante	Agt. Tranf. Cadena	Monómeros MMA/S	Agua
MC-4	100 rpm.	1 hrs.	50 ^a	0.2	1.2	0.02	63/27	360
MC-5	250 rpm.	2 hrs.	50 ^b	0.2	1.2	0.02	63/27	360
MC-6	250 rpm.	1hrs	16.125 ^b	0.2	1.2	0.02	67.742/29.032	387.10

* Las cantidades aquí especificadas están dadas en gramos, ^a CS-1; ^b CS-2.

Dado que el índice de fluidez (MFI), de estos materiales fue difícil de determinar se utilizó un diseño tipo Taguchi, para mejorar la procesabilidad del material.

Considerando que era necesario tener una mayor cantidad de termoplástico en la última capa para asegurar el flujo de material, se llevaron a cabo los siguientes diseños de experimentos. Las Tablas 15a y 15b muestran las variables y los niveles empleados, así como también la matriz de diseño Taguchi, para mejorar la procesabilidad de las partículas multicapa. En la Tabla 16a y 16b se presentan las formulaciones usadas.

Tabla 15a. Definición de variables y niveles para la etapa de mejoramiento en la última fase

Variables	Niveles	
	Alto (+)	Bajo (-)
Relación CS/monómero (I)	1:80	1:40
Iniciador (J)	1 g	0.6 g.
%Agt transf. Cad. (K)	0.04	0

Tabla 15b. Matriz de diseño Taguchi para la síntesis del mejoramiento en la última capa con PMMA.

# Experimento	I	J	K
MC-(7 y 11)	-	-	+
MC-(8 y 12)	-	+	-
MC-(9 y 13)	+	+	-
MC-(10 y 14)	+	-	+

Tabla 16a. Recubrimiento del copolímero con MMA @ 20% sólidos, 70 °C de temperatura de polimerización, 250 rpm. *

Nombre de la muestra	I	J	K	Emulsificante	CS-1	Monómero MMA	Agua
MC-7	1:40	0.6	0.038	1.2	12.195	97.56	390.2
MC-8	1:40	1	0	1.2	12.195	97.56	390.2
MC-9	1:80	1	0	1.2	6.172	98.756	390.2
MC-10	1:80	0.6	0.038	1.2	6.172	98.756	390.2

*Las cantidades aquí especificadas están dadas en gramos

Tabla 16b. Recubrimiento del copolímero con MMA @ 20% sólidos, 70 °C de temperatura de polimerización, 250 rpm. *

Nombre de la muestra	I	J	K	Emulsificante	CS-2	Monómero MMA	Agua
MC-11	1:40	0.6	0.038	1.2	12.195	97.56	390.2
MC-12	1:40	1	0	1.2	12.195	97.56	390.2
MC-13	1:80	1	0	1.2	6.172	98.756	390.2
MC-14	1:80	0.6	0.038	1.2	6.172	98.756	390.2

*Las cantidades aquí especificadas están dadas en gramos

3.5 Caracterización del polímero.

Las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades y características de las partículas multicapa son las siguientes.

3.5.1 Conversión y tamaño promedio de partícula.

La conversión se obtuvo por la técnica gravimetría.

La determinación del crecimiento del núcleo de PMMA, al injertar los monómeros de BAc y 2EHAc (etapa dos) y el desarrollo de ésta con la injercción del MMA, se llevó a cabo por la técnica de medición de tamaños de partícula por

dispersión de luz, en un equipo Malvern nanosizer, con un intervalo de 1 nm a 3 μm y, emplea la teoría de los acumulantes para obtener los resultados de tamaño de partícula.

La técnica consta en diluir la muestra en agua destilada y desionizada. El equipo se ubica en el Laboratorio "2-E" del Edificio "A" de la Facultad de Química. Los resultados obtenidos del tamaño de partícula se compararon con los resultados de cada una de las etapas anteriores, para poder establecer el crecimiento de la partícula en cada etapa.

3.5.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC), se utilizó para poder identificar la existencia de partículas multicapa, por presencia de las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los copolímeros y terpolímeros formados. Las muestras se corrieron en un equipo Dupont Instrument 2100 Computer/Termal Analyzer, a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en un intervalo de temperatura de -60°C a 150 $^{\circ}\text{C}$. El equipo se encuentra en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM), en C.U.

3.5.3 Viscosimetría.

El fin de emplear esta técnica era el de obtener una relación de la $[\eta]$ vs. el índice de fluidez (MFI), esto nos serviría para darnos un aproximado de que tan procesable es nuestro material, para poder lo usar como ayuda de proceso, además de emplearlo como un modificador de impacto.

La medición de las viscosimetrías de las partículas multicapa se hizo; disolviendo las muestras en cloroformo y filtrando para evitar la presencia de algún contaminante que estuviera en la disolución y causara errores en la medición e incluso la obstrucción del capilar, las viscosimetrías se hicieron en un viscosímetro de Ostwald a temperatura constante de 30 $^{\circ}\text{C}$ con un intervalo $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$.

3.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La técnica de microscopía electrónica de barrido se usó para determinar la geometría y parte de la morfología de las partículas multicapa. El material se recubrió con una película de oro para facilitar el paso de los electrones, que son los que definen la morfología y la geometría de la muestra. Las microscopías de SEM, se llevaron a cabo en el Instituto de Fisiología Celular (IFC), en C.U.

3.5.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Con la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), se puede conocer la morfología de las partículas sintetizadas en la segunda y tercera etapa. Esta técnica consiste en teñir la muestra con un agente de contraste el cual puede ser el ácido fosfotúngstico o el tetraóxido de osmio, éstos sirven para poder distinguir entre las diferentes fases que componen una partícula estructurada, e incluso en algunos casos pueden hacerse micrótomos de la muestra para poder distinguir entre las fases, esto ocurre cuando las muestras tienen marcadas diferencias en sus densidades electrónicas.

La técnica de TEM se realizó en un microscopio de la marca JEOL modelo 2010, el cual se ubica en el Laboratorio de Microscopía Electrónica en el edificio "E" perteneciente a la USAI de la Facultad de Química.

3.6 Índice de fluidez (MFI).

La determinación del índice de fluidez (MFI) se hizo en un equipo de la marca Kayeness Galaxy I modelo 7049, provisto principalmente de una cámara de calentamiento, un pistón, un juego de pesas patrón de 10 kilogramos y un microprocesador digital. Los materiales se estudiaron de acuerdo con la norma ASTM D-1238-99 a 230 °C, con una carga de 3.8 Kg. Las pruebas fueron realizadas en Polímeros Nacionales S.A. de C.V.

3.7 Prueba de impacto izod.

Las partículas núcleo-coraza multicapa, se evaluaron como modificadores de impacto en PMMA y PS.

Cada uno de estos polímeros se molió a temperatura ambiente en un molino criogénico. Posteriormente, se pusieron a secar durante 24 horas a una temperatura de 60 °C. La obtención de las probetas se hizo en una máquina de mezclado a una temperatura de 220 °C por 7 minutos y posteriormente se inyectaron a un molde con las medidas que se especifican en la norma ASTM D-256-97.

Las pruebas de impacto Izod para cada compuesto, se realizaron conforme la norma ASTM D-256-97, en un impactómetro de péndulo de la marca Zwick modelo 5102 a temperatura ambiente. Las pruebas fueron hechas en Polímeros Nacionales S.A. de C.V.

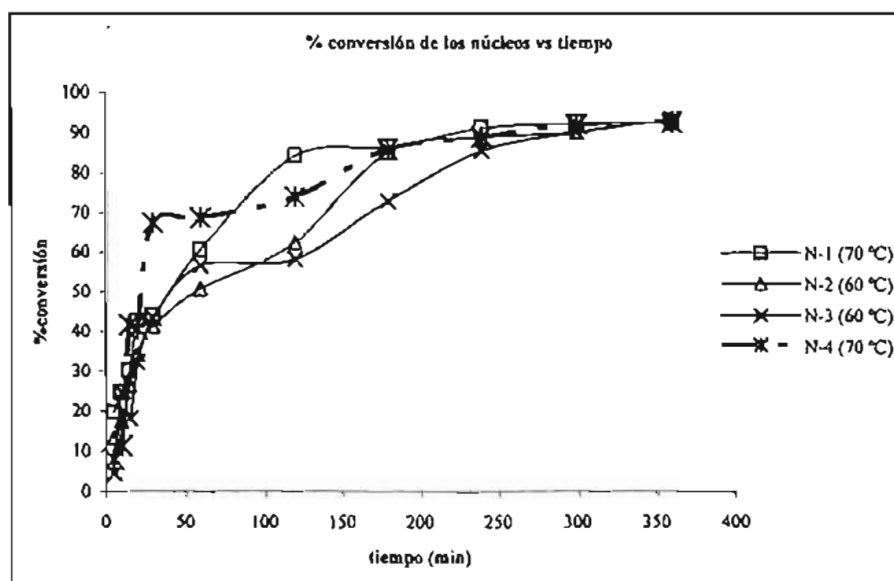
CAPÍTULO 4

Análisis y discusión de resultados.**4.1 Resultados de la caracterización de partículas núcleo-coraza.**

A continuación, se analizarán y discutirán los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización empleadas.

4.1.1. 1ª Etapa. Síntesis del núcleo de PMMA.

Primero, se analizará los resultados de porcentaje (%) de conversión del núcleo obtenidos por gravimetría, así como el efecto de los parámetros de reacción sobre el tamaño de partícula utilizando un diseño de experimento tipo Taguchi. Se encontró lo siguiente.



Gráfica 1. % Conversión vs tiempo. Para los núcleos de PMMA.

En los resultados de % de conversión vs tiempo de la 1ª. etapa para la obtención de partículas multicapa (gráfica 1) se pueden apreciar cambios de las pendientes para

cada núcleo. Estas variaciones son producto de un efecto de autoaceleración que presenta el monómero de MMA.

Este efecto de autoaceleración o efecto Trommsdorf^(9, 22, 30) es independiente de la concentración del iniciador, pero no de la concentración de monómero, y se ve influido por la temperatura de reacción y la presencia del agente entrecruzante.

Esto se puede inferir al comparar las pendientes de los núcleos N-1 y N-3. Estos dos núcleos presentan condiciones diferentes para la polimerización, ya que se sintetizó N-1 a 70 °C y con 0.4204g de etilenglicol di-metacrilato (EGDMA), mientras que N-3 se sintetizó a 60 °C y 0.8408 g de EGDMA. Para N-1 el efecto Trommsdorf ocurre a los 30 minutos de iniciada la reacción, mientras que para N-3 este efecto no es tan evidente. Por lo tanto la concentración de EGDMA y la temperatura de polimerización sí tienen influencia sobre el % de conversión del monómero con respecto al tiempo.

Ahora para observar el efecto de la concentración de EGDMA a temperatura constante (70 °C), se comparan las pendientes de los núcleos N-1 y N-4. En este caso se puede observar cómo influye la concentración de EGDMA, ya que N-4 tiene el efecto de autoaceleración a los 15 minutos de haber sido iniciada la reacción de polimerización, mientras que N-1 ocurre a los 30 minutos, donde la concentración de EGDMA para N-4 es de 0.8408 g y para N-1 es la mitad de la concentración de EGDMA. Si se comparan las pendientes de N-2 y N-3, esta influencia no es muy evidente y se debe a que la temperatura de polimerización es más baja (60 °C) que en el caso anterior y ambas curvas (N-2 y N-3) presentan la misma tendencia.

En todos los casos, se llegaron a tener conversiones por encima del 90%. Los % de conversión de las siguientes etapas también se encuentran por encima del 90%, Los resultados se reportan en la Tabla 17.

Tabla 17. %conversión de las 3 etapas de las partículas multicapas.

Nombre de la muestra	N-1	N-2	N-3	N-4	CS-1	CS-2
%conversión	92	93	93	92	93	92

Tabla 17. Continua.

Nombre de la muestra	MC-1	MC-2	MC-3	MC-4	MC-5	MC-6	MC-7
%conversión	93	92	91	93	93	90	91

Tabla 17. Continua

Nombre de la muestra	MC-8	MC-9	MC-10	MC-11	MC-12	MC-13	MC-14
%conversión	92	91	92	93	92	91	90

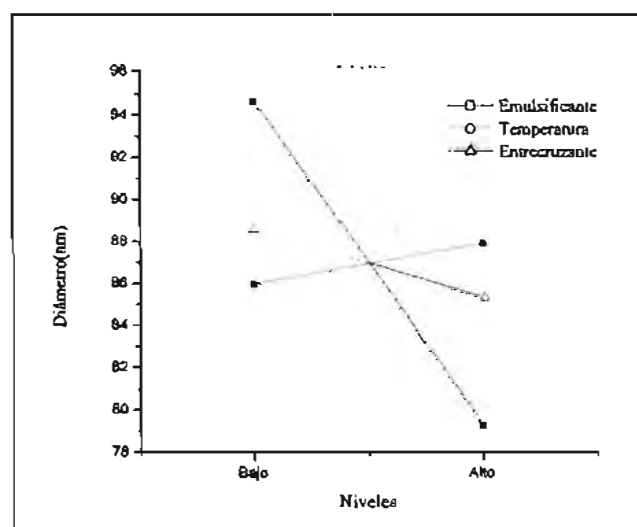
Tabla 18a. Tamaño promedio de partícula de los núcleos.

Nombre de la muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)
N-1	97.25
N-2	79.92
N-3	92.04
N-4	78.57

Tabla 18b. Influencia de las variables experimentales en el tamaño del núcleo*.

	Emulsificante (A)	Temperatura (B)	Entrecruzante (C)
Nivel alto nm. (+)	79.25	87.91	85.31
Nivel bajo nm. (-)	94.65	85.98	88.59
% Influencia	74.72	9.37	15.92

*Las unidades están dadas en nm.



Gráfica 2. Interacción de las variables.

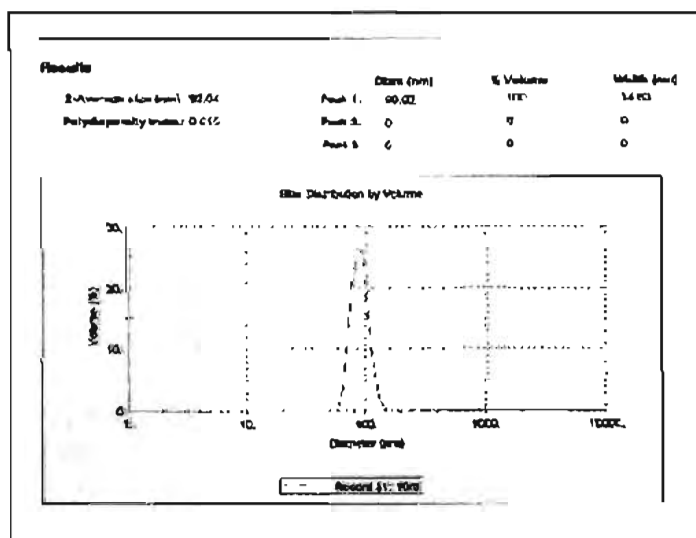
En esta etapa se utilizó el método Taguchi para estudiar el efecto de las variables temperatura, emulsificante y concentración de agente entrecruzante sobre el tamaño de partícula. En la Tabla 18a, se muestran los diámetros de partícula de la serie de reacciones N-1 hasta N-4, de acuerdo con el diseño planteado (Tabla 5b).

Como se puede ver en la Tabla 18b, el efecto principal sobre el tamaño del núcleo lo tiene la cantidad de emulsificante (gráfica 2).

Esto es: a menor contenido de emulsificante, mayor diámetro de partícula, puesto que el tamaño de las micelas será mayor; en tanto que el agente entrecruzante provoca el efecto contrario, pues entre más entrecruzado este el núcleo, menor será el diámetro de la partícula debido a una mayor compactación de la misma. En cuanto a la temperatura, es la variable que presenta un efecto menor. Cabe añadir que estas pruebas se llevaron a velocidad de agitación constante.

La gráfica 2 muestra que para obtener diámetros de partículas grandes, es necesaria una baja cantidad de emulsificante, temperatura alta y nivel de entrecruzante bajo.

Al analizar las distribuciones de tamaño de partícula, se escogió el núcleo N-3, por presentar una distribución más estrecha (gráfica 3) para continuar con la siguiente etapa y recubrirlo con acrilato de butilo en un caso, y con acrilato de 2-etilhexilo en el otro.



Gráfica 3. Distribución de tamaños de partícula de N-3

Como se puede ver, existe una sola distribución de tamaños de partículas para cada uno de los núcleos sintetizados. En el apéndice A se encuentran las otras 3 distribuciones de tamaño de partícula para el núcleo.

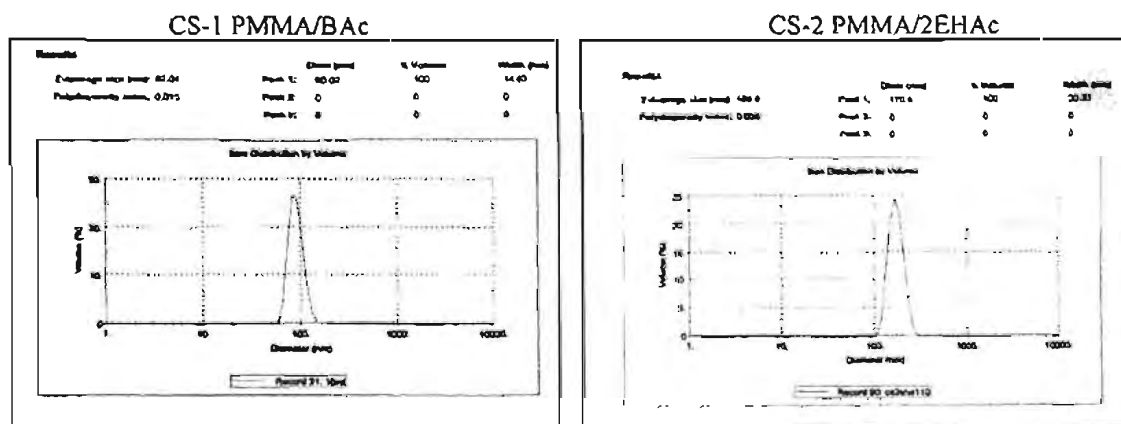
4.1.2. 2ª Etapa. Recubrimiento elastomérico.

Durante la segunda etapa se llevó a cabo el recubrimiento del núcleo de PMMA con los monómeros BAc y 2EHAc. En este caso, para caracterizar los materiales obtenidos se emplearon las técnicas de tamaño promedio de partícula y microscopía electrónica de transmisión. Los resultados de tamaño de partícula se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19 Resultados del tamaño de partícula para la etapa 2 (CS)

Nombre de la muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)
CS-1 (PMMA/BAc)	143
CS-2 (PMMA/2EHAc)	168.9

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta etapa, se puede decir que el recubrimiento del núcleo fue el deseado, ya que se obtuvieron incrementos en el tamaño del núcleo. La distribución para cada una de las partículas de la segunda etapa es mono modal, lo que indica que no se formaron nuevas partículas y que el recubrimiento del elastómero sobre el núcleo fue total (Figura 10).



Gráfica 4. Distribución de tamaños de partículas de CS-1 y CS-2.

Según las microscopías de TEM tomadas a la muestra, CS-1 (Figura 10) presenta 2 regiones: una oscura que es el núcleo de PMMA y la región blanca en forma de aro que rodea al núcleo que es PBAc en este caso. Como se observa a través de las microscopías el recubrimiento del núcleo es total. Tampoco se observan partículas de PBAc o núcleos de PMMA que no hallan sido recubiertos totalmente.

El resultado final de esta etapa fue un material elastomérico aglomerado de alta adherencia.

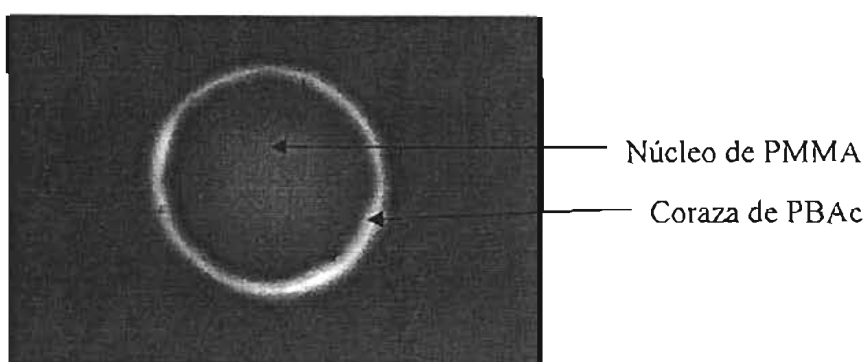


Figura 10a. Microscopía de CS-1, teñida con PTA.

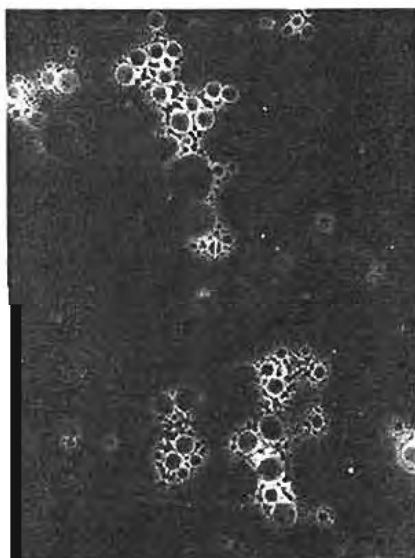


Figura 10b. Microscopía de CS-1, teñida con PTA.

En esta etapa también se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g), encontrándose los resultados de la tabla 20.

Tabla 20. Resultados de las T_g 's para la 2ª etapa.

Nombre de la muestra	T_g copolímero °C	T_g fase elastómero °C
^a CS-1	18.27	-45.34
^b CS-2	18.30	-

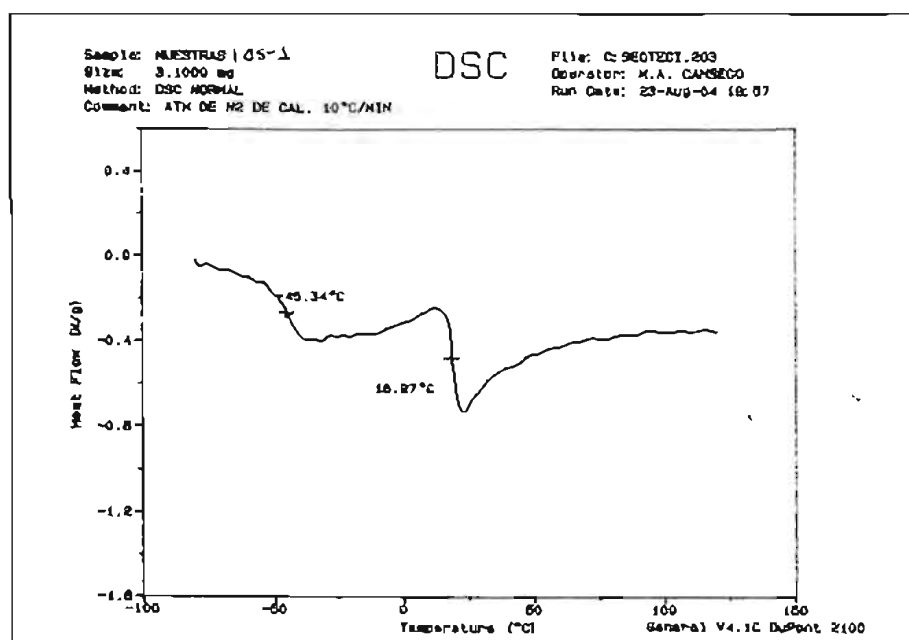
^a PBAC, ^b P(2EHAc)

De la primera etapa no se determinó T_g , dado que se tenía PMMA entrecruzado y se esperaba una T_g de alrededor de 105 a 110 °C.

Los resultados muestran que la semilla recubierta con BAc presentó 2 T_g 's: una a 18.27 °C y la otra a los -45.34 °C, lo cual indica la formación de redes interpenetradas (IPN's) o de un homopolímero de acrilato de butilo, ya que la T_g de este último está alrededor de -45 °C. Por otra parte, se tiene una fase de PMMA, previamente hinchada con el BAc y al polimerizar, se forman redes interpenetradas, ya que el acrilato de butilo no reacciona con el PMMA.

Debido a la baja concentración de MMA presente en el núcleo, se tiene un desplazamiento de la T_g del PMMA hacia la del PBAC, ya que éste se encuentra en mayor proporción. Por otra parte, se conoce de la existencia de IPN's por la aparición de la T_g del PBAC junto con la T_g del copolímero y, como la distribución de tamaños de partícula no indica la presencia de una nueva partícula, se puede decir que hay IPN's en la etapa 2 para la muestra CS-1.

Para el caso de CS-2, sólo se tiene la presencia de una T_g , que corresponde a la formación de un copolímero de redes interpenetradas, donde la mayor concentración corresponde a la de P(2EHAc). La gráfica 5 muestra el termograma de CS-2.



Gráfica 5. Termograma de la muestra CS-1.

4.1.3. 3ª Etapa. Recubrimiento con polímero vítreo.

Esta última etapa se ha dividido en 2 partes. En la primera parte se recubrieron las partículas CS-1 y CS-2 con PMMA y PMMA/PS en diferentes proporciones, de acuerdo con el diseño de experimentos mostrado en las Tablas 12 y 14.

En la segunda parte, se trató de mejorar el flujo (índice de fluidez) de los materiales obtenidos en la primera parte. Así, las partículas de CS-1 y CS-2 se recubrieron sólo con PMMA.

Para ambos casos se llevaron a cabo las mediciones de tamaño de partícula, como de microscopías electrónicas de barrido y transmisión, las cuales permiten conocer la geometría y la estructura de las partículas multicapa.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en las Tablas 21a, 21b y 21c, para la primera parte. En la Figura 6, se puede apreciar la influencia y los efectos de cada una de las variables usadas sobre el tamaño de las partículas multicapa.

Tabla 21a. Tamaño promedio de partícula

Nombre de la muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)
MC-1 (1:4)	214.5
MC-2 (1:9)	263.8
MC-3 (1:30)	105.9
MC-4 (1:9)	174.5
MC-5 (1:9)	204.3
MC-6 (1:30)	123.2

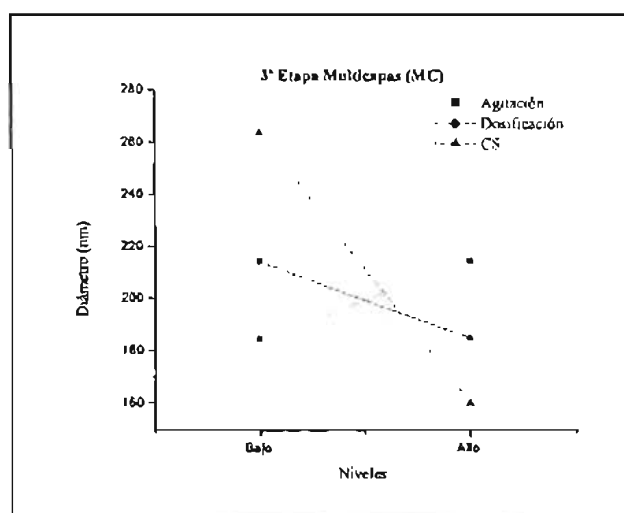
Tabla 21b. Influencia de las variables en el tamaño de partícula para MC-1, MC-2 y MC-3.

	Agitación nm (F)	Dosificación nm (G)	CS nm (H)
Nivel alto (+)	214.5	184.85	160.2
Nivel bajo (-)	184.85	214.5	263.8
% Influencia	18.201	18.201	63.597

Mediante el análisis de los resultados reportados para las primeras tres partículas multicapa, se observa que el tamaño de partícula se ve influido principalmente por el tipo de partícula CS que haya sido empleado en esta última etapa, donde el mayor tamaño de partícula se tuvo con la CS-2. También se ven las contribuciones del tiempo de dosificación y de la velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula.

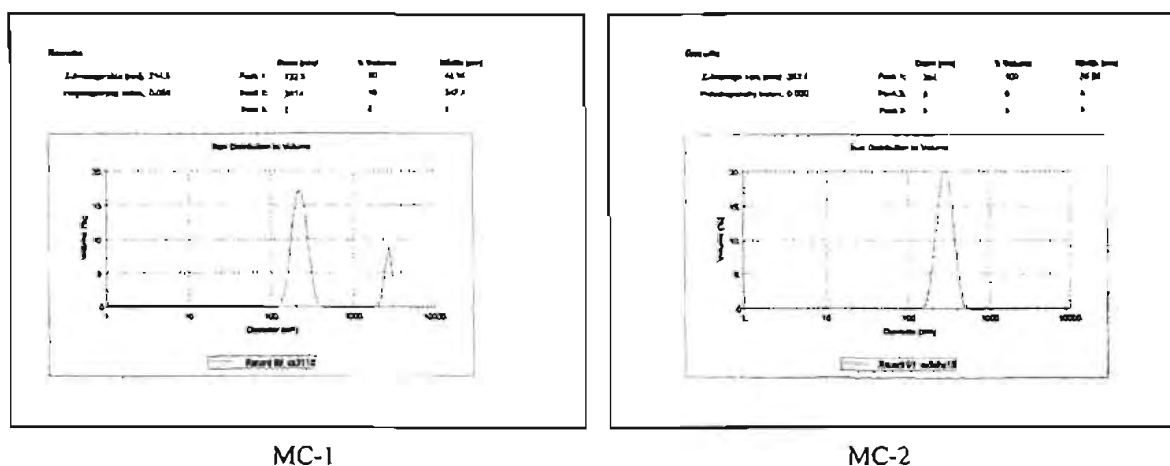
A través de la gráfica 6, se observa que el mayor tamaño de partícula se obtiene utilizando CS-2 (2EHAc), a velocidad de dosificación baja (1 hora) y velocidades de agitación altas (250rpm). Esta misma figura permite establecer que los tamaños de partículas pequeños, se consiguen utilizando CS-1 (BAc), velocidades de agitación bajas (100 rpm) y velocidad de dosificación altas (1 hora).

Sin embargo, en este caso el efecto más importante es el tipo de CS que se empleó.



Gráfica 6. Influencia de las variables para la 3ª etapa (1ª parte).

En la gráfica 7, se muestran los dos tipos de distribuciones que se obtuvieron en la última etapa. Para la partícula MC-1, se muestran dos distribuciones que indican la formación de una nueva partícula. Esto no quiere decir que las partículas CS no se encuentren bien recubiertas por el PMMA. La formación de esta nueva partícula, se debe a que ocurre una nueva nucleación. Esto es normal debido a la presencia de emulsificante en el medio que, además de servir para estabilizar a las partículas existentes, también forma nuevas micelas, las cuales sirven como sitios para llevar a cabo la formación de nuevas partículas de PMMA.



Gráfica 7. Distribución de las partículas multicapa, MC-1 y MC-2.

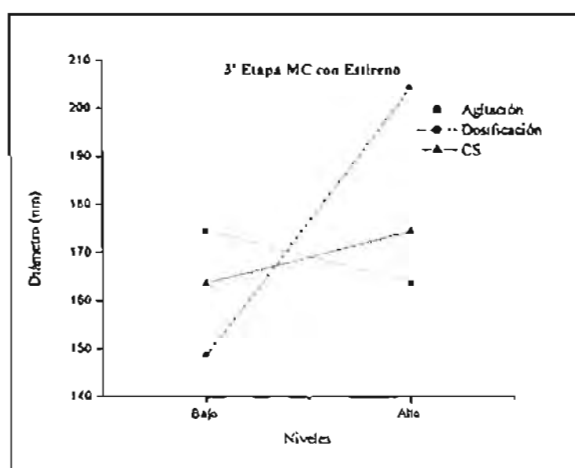
El resultado obtenido para MC-3, un tamaño de partícula más pequeño que el de la partícula CS-1 (la cual se usó para formar dicha partícula), no significa que no se haya tenido un buen recubrimiento; por el contrario, como la relación MMA:CS-1 es una de las relaciones más altas usadas en esta parte, el monómero de MMA al ser polimerizado sobre la partícula CS-1, tiende a “apretar” la partícula de CS-1, ya que el PMMA es más rígido que la parte elastómerica y compacta a la partícula.

Por ello se utilizó la técnica de TEM para poder apreciar las partículas multicapa, como se verá más adelante.

En el apéndice A, se encuentran el resto de las distribuciones para cada una de las partículas multicapa.

Tabla 21c. Influencia de las variables en el tamaño de partícula para MC-4, MC-5 y MC-6.

	Agitación nm (F)	Dosificación nm (G)	CS nm (H)
Nivel alto (+)	163.75	204.3	174.5
Nivel bajo (-)	174.5	148.85	163.75
% Influencia	10.75	55.45	10.75



Gráfica 8. Influencia de las variables para la 3ª etapa con estireno (1ª parte).

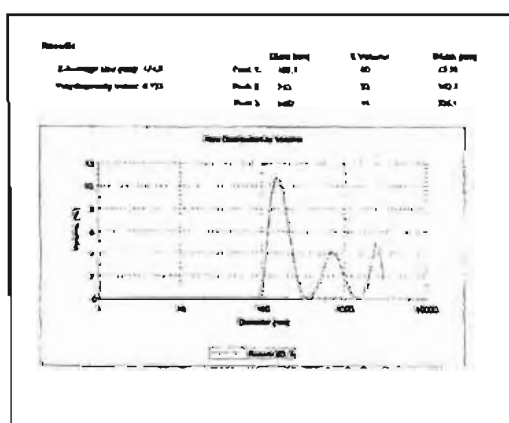
La variable de mayor influencia en este caso fue el tiempo de dosificación, ya que a mayor tiempo de dosificación el tamaño de partícula es mayor.

La partícula con menor tamaño sigue siendo aquella con una mayor relación de monómero:CS-2, por las mismas razones que el caso anterior.

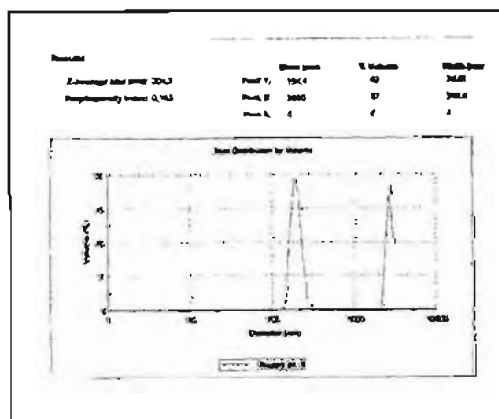
Como se ve, las distribuciones de tamaño de partícula son trimodales. Esto se debe a la existencia de micelas en el medio que sirven como sitios para llevar a cabo la polimerización de una nueva partícula. La presencia de los tres picos se debe a que una parte de las partículas ha sido recubierta por la mezcla de monómeros. Los dos picos más pequeños corresponden a aquellas partículas de CS-2 que no fueron recubiertas por la mezcla; el otro pico, a la formación de nuevas partículas de estireno-metacrilato de metilo. Esto puede notarse en las distribuciones de las partículas MC-4 y MC-6.

Para obtener un mayor tamaño de partícula, se requiere de un mayor tiempo de dosificación, de una baja velocidad de agitación y el uso de la CS-1. Sin embargo, es necesario señalar que en los dos casos se tienen fuertes interacciones entre los tres parámetros.

La partícula MC-5 presenta una distribución bimodal, probablemente por la existencia de algunas partículas ajenas a la emulsión, ya que es muy estrecha la distribución y aparece cortada.



MC-4



MC-5

Gráfica 9. Distribución de tamaño de partícula de MC-4 y MC-5.

A través de las micrografías de TEM y SEM tomadas a las muestras se pueden observar la estructura y la geometría de las partículas multicapa. En la figura 11, se pueden distinguir las 3 fases de las que consta el material. La morfología que se obtuvo está dada por un núcleo oscuro de PMMA, rodeado de un anillo blanco el cual corresponde a los elastómeros (PBAC y P(2EHAc)), rodeados a su vez por una coraza de un polímero o mezcla de polímeros vítreos que son el PMMA y PMMA/PS.

También se usó una nueva técnica llamada SEM-TEM. Consta del acoplamiento de un microscopio de barrido y uno de transmisión, lo cual ofrece una imagen tridimensional. La técnica SEM-TEM es un poco más fina que la de TEM, pero se necesita la ayuda de un agente de contraste para distinguir entre las fases como en TEM. El resto de las micrografías se encuentran en el apéndice D.

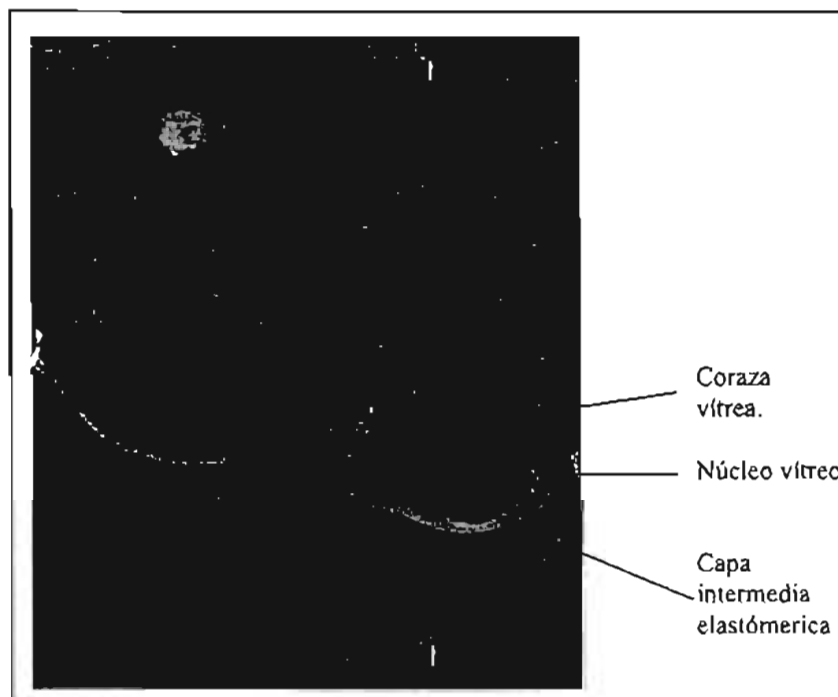


Figura 11a. Micrografía de una partícula multicapa.

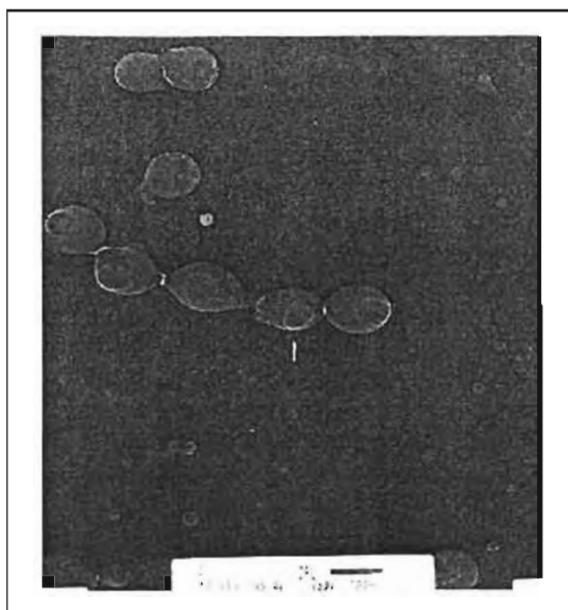


Figura 11b. Micrografía de una partícula multicapa.

Esta es la demostración más contundente de la existencia de este tipo de partícula multicapa, ya que nos enseña el tipo de estructura que se obtuvo para esta partícula y cómo quedó conformado. Con esta prueba se cumple el principal objetivo de este trabajo.

Las micrografías de barrido (SEM) muestran una geometría esférica bien definida para las partículas multicapa, como se aprecia en la figura 12.

Esta técnica, no puede usarse para identificar las capas que componen a las partículas multicapa.

Los aglomerados de las partículas multicapa, mostrados en la figura 12, se deben a que han formado uniones entre sí a través de la capa elastómerica, como se puede apreciar por las micrografías. Esto se puede atribuir a que la capa intermedia se encuentra entrecruzada y origina una forma de red entre las partículas multicapa.

Dado que estos materiales se pretenden usar como agentes de ayuda al proceso, se les sometió a pruebas de índice de fluidez (MFI) para determinar el grado de procesabilidad de estos materiales. La Tabla 22 muestra los resultados de MFI para estos materiales.

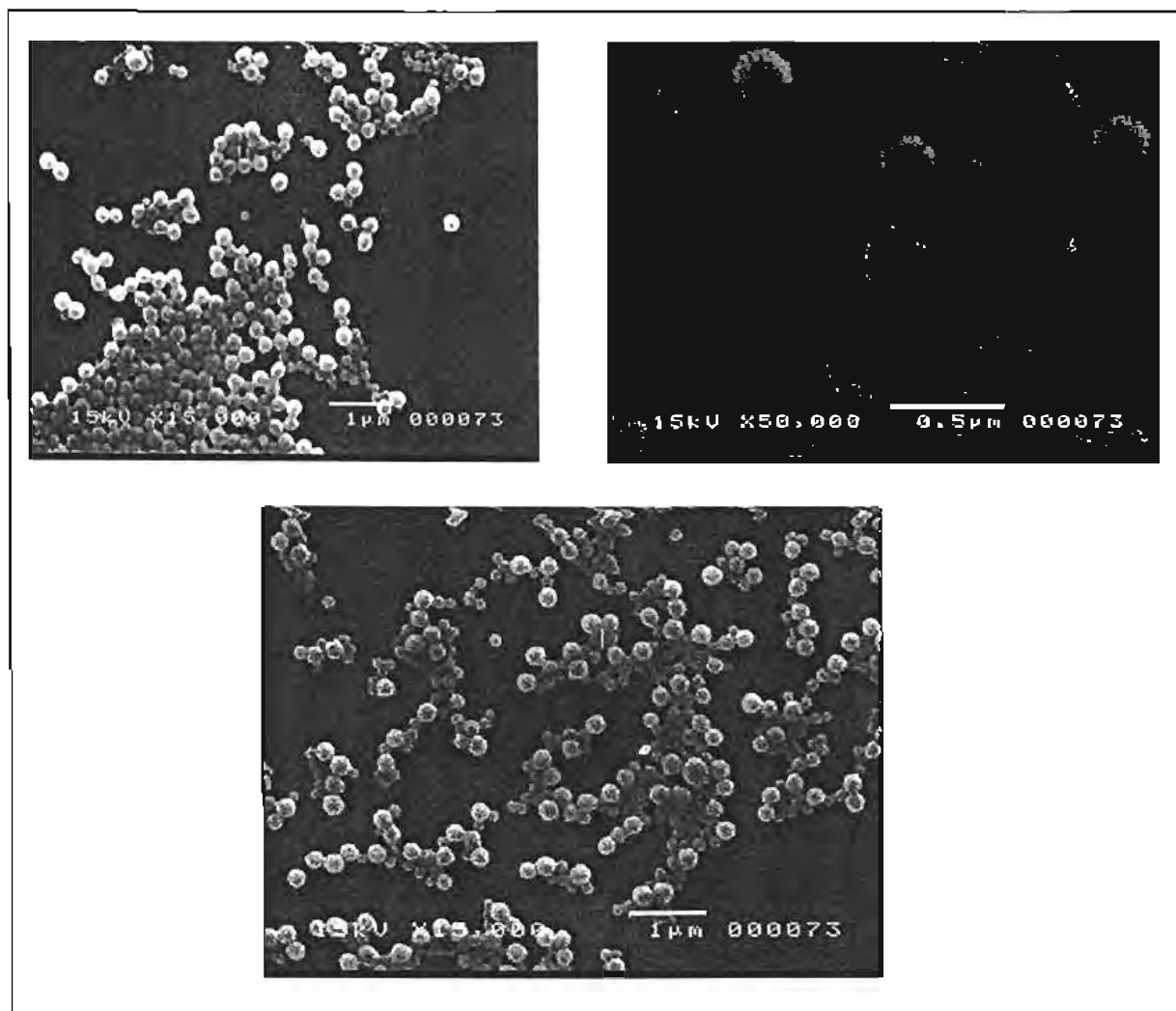


Figura 12. Microscopías de barrido para MC-1.

Tabla 22. Índice de fluidez (g/10min) para los materiales obtenidos.

Muestra	Índice de fluidez (g/10min)
MC-1	No flujo
MC-2	No flujo
MC-3	No flujo
MC-4	0.1002
MC-5	0.1028
MC-6	No flujo

Los resultados aquí presentados demuestran que para relaciones bajas en la última capa (coraza vítrea), en el caso en que solo se encuentran recubiertas por PMMA, no hay fluidez; mientras que, aquellos materiales cuya última capa está hecha de una mezcla de PMMA/PS, sí fluyeron. Esto probablemente se deba a que el PS ayuda a que fluyan con mayor libertad las cadenas de PMMA ya que, aunque se tengan bajas concentraciones de PMMA, los materiales no fluyeron. Los resultados obtenidos se usaron como guía para llevar a cabo las mejoras en las partículas multicapa y así poderlas emplear como ayudas de proceso.

Las siguientes gráficas y resultados están relacionados con el mejoramiento de las partículas multicapa, para aumentar el índice de fluidez de estas partículas y poder usarlas como agentes de ayuda en el procesamiento.

En la Tabla 23a, se muestran los resultados obtenidos de la medición de tamaño de partícula para el resto de las partículas. En las Tablas 23b y 23c, se muestra la influencia de las variables con respecto al tamaño de partícula para cada CS.

Como se aprecia en la Tabla 23b, existe una competencia entre 2 de las 3 variables (las del iniciador y el agente de transferencia de cadena), que influyen sobre el tamaño de partícula, aunque también es importante la aportación de la variable relación en la influencia del tamaño de partícula. Todas las distribuciones son monomodales para estas 4 muestras, lo que es indicativo de que se tuvo un buen recubrimiento de la CS-1.

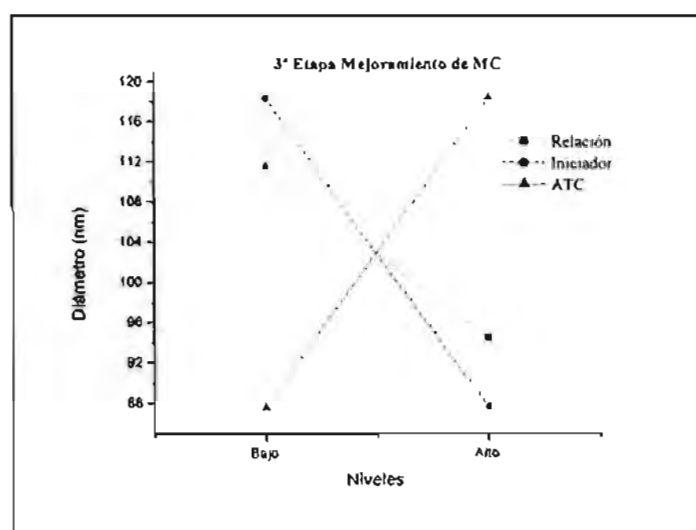
Tabla 23a. Tamaños de partícula del mejoramiento de la multicapa.

Nombre de la muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)
MC-7	126.7
MC-8	96.47
MC-9	78.88
MC-10	110.1
MC-11	111.9
MC-12	81.68
MC-13	135.4
MC-14	101.6

Tabla 23b. Influencia de las variables para el tamaño de partícula con CS-
(acrilato de butilo).

	Relación (I)	Iniciador (J)	Agnt Tra.Cad (K).
Nivel alto (+)	94.49	87.67	118.4
Nivel bajo (-)	111.58	118.4	87.67
% Influencia	21.76	39.12	39.12

Como se verá más adelante se consiguió aumentar el índice de fluidez de estos materiales.

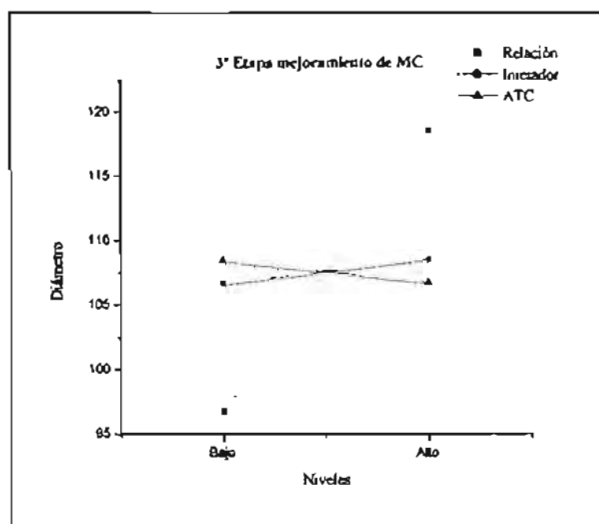


Gráfica 10. Influencia de las variables para las partículas MC-7, MC-8, MC-9 y MC-10, utilizando acrilato de butilo en la 2ª etapa.

A continuación, se analizarán los resultados de tamaño de partículas para las últimas cuatro partículas las cuales están formadas por CS-2.

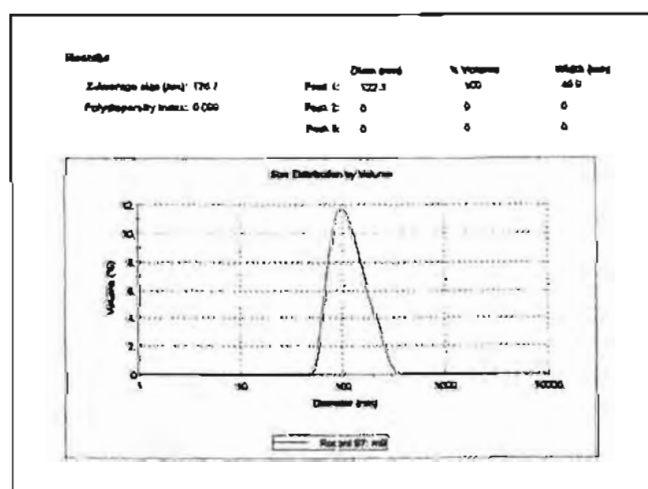
Tabla 23c. Influencia de las variables para el tamaño de partícula con CS-2
(acrilato de 2-etilhexilo).

	Relación (I)	Iniciador (J)	Agnt Tra.Cad (K).
Nivel alto (+)	118.5	108.54	106.75
Nivel bajo (-)	96.79	106.75	108.54
% Influencia	85.844	7.077	7.077

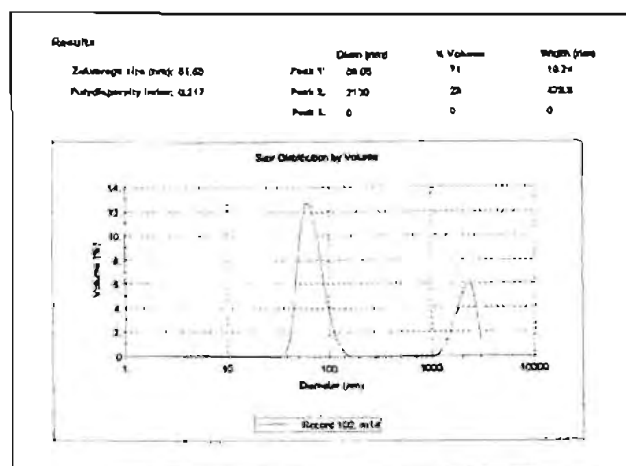


Gráfica 11. Influencia de las variables para las partículas, MC-11, MC-12, MC-13 y MC-14, utilizando acrilato de 2-etilhexilo, en la segunda etapa

Se muestra el mismo comportamiento que en el caso anterior, sólo que la distribución de los tamaños de partícula para los tres primeros casos no es monomodal sino bimodal. Como ya se dijo anteriormente, esto no indica que se tenga un mal recubrimiento, sino la formación de nuevas partículas de poli(metacrilato de metilo), como en los casos anteriores.



Gráfica 12. Distribución de tamaños de partícula de MC-7



Gráfica 13. Distribución de tamaños de partícula de MC-12

El resto de las distribuciones se encuentra en el apéndice A.

Para estas nuevas partículas multicapa, también se llevaron a cabo las pruebas de MFI, cuyos resultados están en la tabla 24.

Tabla 24. Índice de fluidez (g/10min) para los materiales obtenidos del mejoramiento (parte dos).

Muestra	Índice de fluidez (g/10min)
MC-7	0.79
MC-8	No flujo
MC-9	No flujo
MC-10	No flujo
MC-11	No flujo
MC-12	0.260
MC-13	No flujo
MC-14	No flujo

Como se aprecia para estas partículas, que corresponden a la fase de mejoramiento de las multicapa, se tuvo un incremento en el MFI, pero no se aproxima a los valores reportados por la norma ASTM D-1238-99.^[26]

También se realizaron viscosimetrías de cada una de las partículas multicapa, con el fin de poder obtener una relación entre la $[\eta]$ y el MFI. El valor de MFI está relacionado con el peso molecular del polímero, así como con la viscosidad del material, aunque no existen relaciones definidas y generalizadas que permitan correlacionar adecuadamente estos valores.¹⁸⁴⁾

Los resultados de $[\eta]$ se obtuvieron de graficar la concentración de las disoluciones vs. η_{red} y, de acuerdo con la ecuación de viscosidad intrínseca, se extrapola hasta que la concentración sea igual a cero. Las gráficas de η_{red} vs concentración se muestran en el apéndice B.

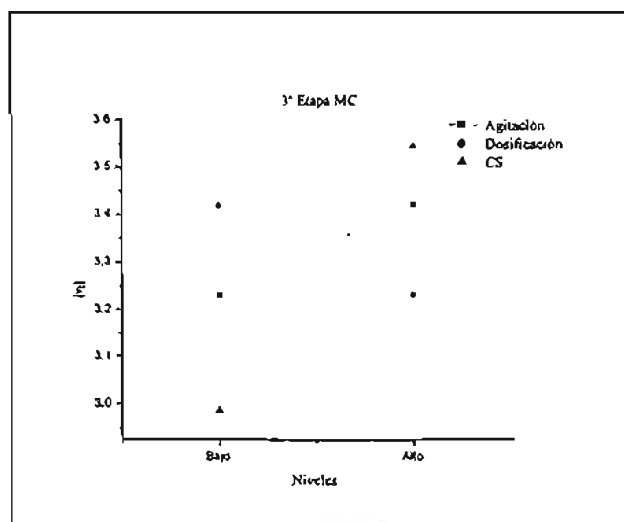
En la Tabla 25a, se muestran los resultados de $[\eta]$ obtenidos para las primeras 3 partículas multicapa y en la Tabla 25b se presenta la influencia de las variables sobre los resultados de $[\eta]$.

Tabla 25a. Resultados de $[\eta]$ para las partículas multicapa MC-1, MC-2 y MC-3.

Nombre de la muestra	$[\eta]$
MC-1	3.232
MC-2	2.986
MC-3	3.859

Tabla 25b. Influencia de las variables para la $[\eta]$ de las partículas MC-1, MC-2 y MC-3.

	Agitación (F)	Dosificación (G)	CS (H)
Nivel alto (+)	3.4225	3.232	3.545
Nivel bajo (-)	3.232	3.422	2.986
% Influencia	20.255	20.255	59.489

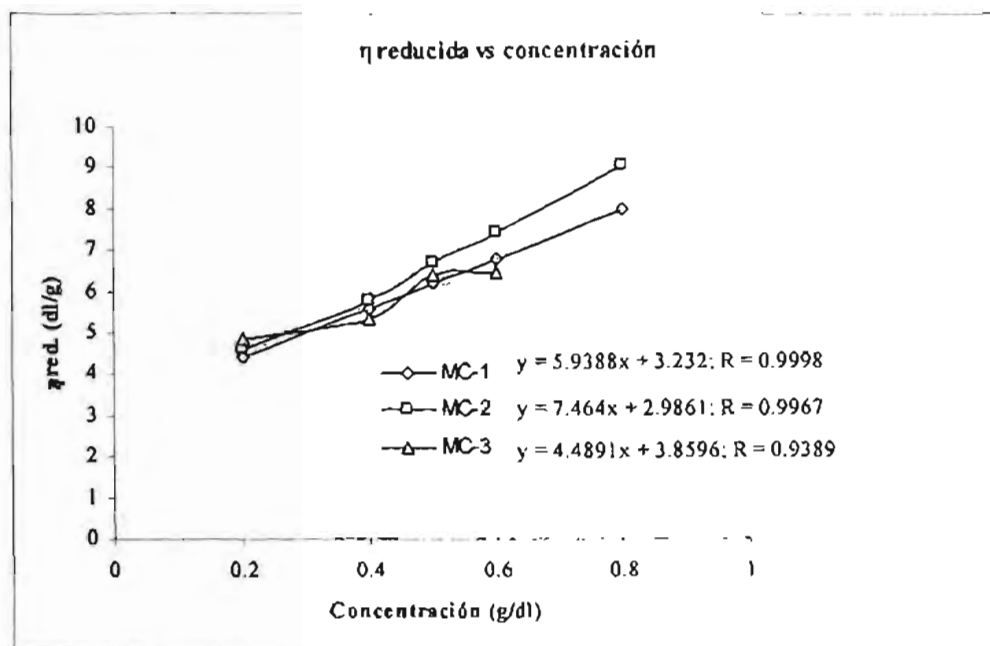


Gráfica 14. Influencia de las variables para las partículas MC-1, MC-2 y MC-3.

Como se puede ver en la Tabla 25b, la variable de mayor influencia fue la variable “H” (tipo de CS empleado). Esto indica que, dependiendo del tipo de CS que se escoja, se obtendrá una alta o una baja $[\eta]$ para cada una de estas tres primeras multicapa. La gráfica 14 nos indica las diferentes interacciones que se dan entre ambas variables; sin embargo, la variable “H” es la única que muestra dos interacciones independientes con cada una de las otras variables, por lo que se vuelve indispensable un buen manejo de esta variable para tener un buen control en los resultados de tamaño de partícula y de $[\eta]$.

En nuestro caso, como se busca que nuestro material pueda ser usado como agente de ayuda en el proceso, es necesario tener una baja $[\eta]$. Esto se logra con una baja velocidad de agitación, altos tiempos de dosificación y usando la partícula formada por CS-2 para la obtención de la multicapa.

Como se ve en la gráfica 15, la diferencia entre las pendientes de MC-1, MC-2 y MC-3, es resultado de que presentan diferentes relaciones entre la etapa 2 y el recubrimiento con PMMA.



Gráfica 15. η_{red} vs. Concentración de MC-1, MC-2 Y MC-3.

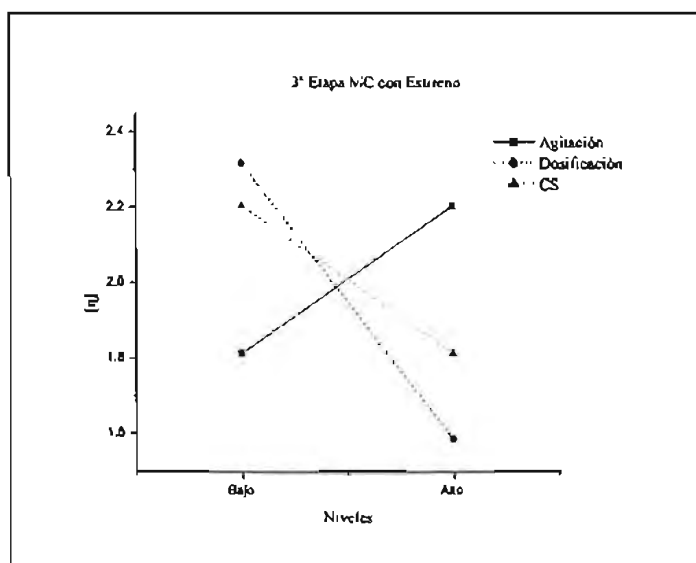
En las Tablas 26a y 26b, se muestran los resultados de la viscosimetría y la influencia de las variables para las partículas MC-4, MC-5 y MC-6, cubiertas en su última capa por la mezcla de PMMA/PS.

Tabla 26a. Resultados de $[\eta]$ para las partículas multicapa MC-4, MC-5 y MC-6, cubiertas con una mezcla de PMMA/PS.

Nombre de la muestra	$[\eta]$
MC-4	1.812
MC-5	1.585
MC-6	2.823

Tabla 26b. Influencia de las variables para la $[\eta]$ de las partículas MC-4, MC-5 y MC-6, cubiertas con una mezcla de PMMA/PS.

	Agitación (F)	Dosificación (G)	CS (H)
Nivel alto (+)	2.204	1.585	1.812
Nivel bajo (-)	1.812	2.317	2.204
% Influencia	25.848	48.302	25.848



Gráfica 16. Influencia de las variables para las partículas MC-4, MC-5 y MC-6.

Del análisis hecho a la Tabla 26b, se tiene que el parámetro de mayor influencia para las partículas recubiertas con la mezcla de PMMA/PS es el tiempo de dosificación. La gráfica 16 muestra la influencia que este parámetro tiene sobre el resto de las variables, donde a mayores tiempos de dosificación se tienen $[\eta]$ bajas, ya que a más tiempo de dosificación el recubrimiento será mejor para la partícula CS. La influencia de esta variable para el tamaño de partícula y la $[\eta]$ es importante, ya que con ella se puede tener un control sobre estos resultados. Para obtener bajas $[\eta]$ cuando la última capa se encuentra compuesta por PMMA/PS, se deben manejar bajas velocidades de agitación, altos tiempos de dosificación y utilizar el copolímero CS-1. Comparando

estos dos casos, se tiene que dependiendo de la etapa dos que se empleé, se tendrán altas o bajas viscosidades, para la síntesis de la multicapa.

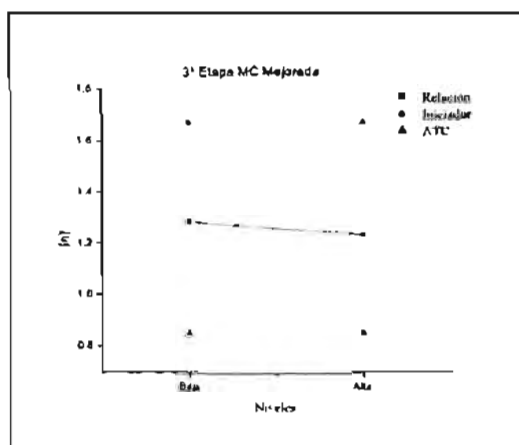
En las Tablas 27a y 27b, se muestran las $[\eta]$ para las partículas que han sido mejoradas con la CS-1, así como la influencia de las variables sobre estos resultados.

Tabla 27a. Resultados de $[\eta]$ para las partículas mejoradas, MC-7, MC-8 MC-9 y MC-10, con CS-1.

Nombre de la muestra	$[\eta]$
MC-7	1.016
MC-8	1.560
MC-9	0.141
MC-10	2.328

Tabla 27b. Influencia de las variables para la $[\eta]$ de las partículas mejoradas, MC-7, MC-8, MC-9 y MC-10 con CS-1.

	Relación (I)	Iniciador (J)	Agnt Tra.Cad (K).
Nivel alto (+)	1.2345	0.8505	1.6720
Nivel bajo (-)	1.2880	1.6720	0.8505
% Influencia	3.1535	48.423	48.423



Gráfica 17. Influencia de las variables para las partículas MC-7, MC-8, MC-9 y MC-10.

En este caso, las variables de mayor influencia son el iniciador y el agente de transferencia de cadena las cuales tienen un control sobre la $[\eta]$. Para estas partículas no influye el tipo de copolímero intermedio que se utilice para llevar a cabo la síntesis de la multicapa, como en los casos anteriores.

Para obtener bajas $[\eta]$ de estos materiales se requiere usar una baja relación de CS/PMMA, una alta concentración de iniciador y una baja concentración de agente de transferencia de cadena.

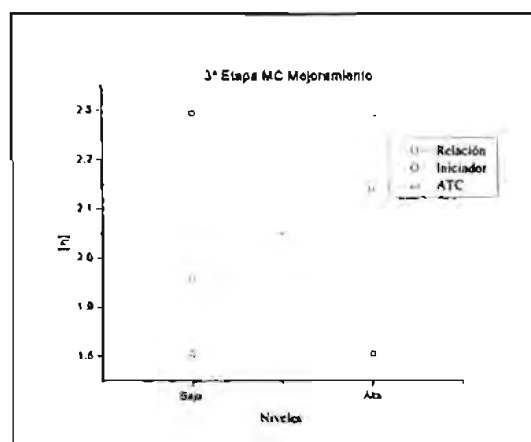
En las Tablas 28a y 28b, se muestran los resultados y la influencia de las variables para la $[\eta]$ de aquellas partículas con CS-2.

Tabla 28a. Resultados de $[\eta]$ para las partículas mejoradas, MC-11, MC-12, MC-13 y MC-14, con CS-2.

Nombre de la muestra	$[\eta]$
MC-11	2.335
MC-12	1.583
MC-13	2.028
MC-14	2.254

Tabla 28b. Influencia de las variables para la $[\eta]$ de las partículas mejoradas, MC-7, MC-8, MC-9 y MC-10 con CS-2.

	Relación (I)	Iniciador (J)	Agt. transf. Cad. (K).
Nivel alto (+)	2.1410	1.8055	2.2945
Nivel bajo (-)	1.9590	2.2945	1.8055
% Influencia	15.689	42.155	42.155



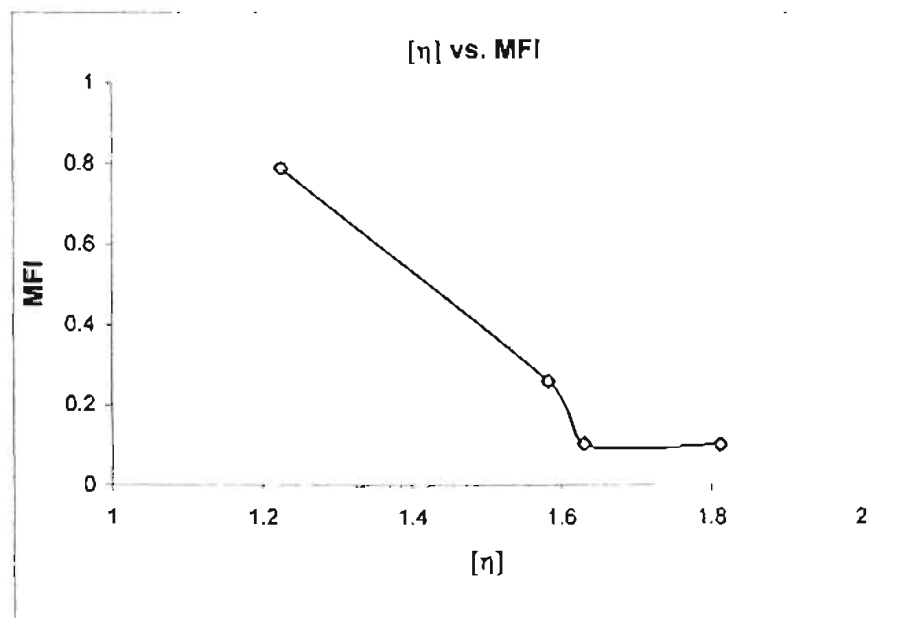
Gráfica 18. Influencia de las variables para las partículas MC-11, MC-12, MC-13 y MC-14.

Para los materiales donde la capa intermedia es de P(2EHAc), sí se muestra una influencia más marcada de la variable relación con respecto a la del caso anterior, pero no es la de mayor influencia. Para este caso, las variables de concentración de iniciador y agente de transferencia de cadena siguen siendo las que se deben tomar en cuenta para reducir la $[\eta]$ de estos materiales.

Para reducir la $[\eta]$ con estas variables, se requiere de una baja relación de CS-2/PMMA, una alta concentración de iniciador y una baja concentración de agente de transferencia de cadena.

La gráfica 19 muestra la relación que se guarda entre la $[\eta]$ y MFI. Se observa en la gráfica un incremento brusco del MFI a bajos valores de $[\eta]$. Por lo tanto, para estar entre los valores reportados por la norma ASTM para materiales acrílicos, es

necesario tener un material con muy baja $[\eta]$. Los índices de fluidez obtenidos para todas las muestras son muy bajos, lo cual indica que será difícil procesarlos.



Gráfica 19. $[\eta]$ vs. MFI de las partículas multicapas.

También se realizaron análisis térmicos de las partículas multicapa, con los siguientes resultados (Tabla 29).

Tabla 29. Temperaturas de transición vítrea para partículas multicapas.

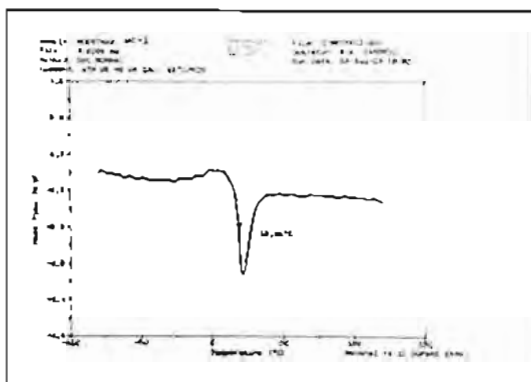
Nombre de la muestra	T_g IPN's °C	T_g fase vítrea °C
MC-1		18.80
MC-2		20.49
MC-3	13.78	117.57
MC-4	21.63	107.57
MC-5	20.50	108.11
MC-6	14.34	109.77
MC-7	18.67	
MC-8	18.30	
MC-9	15.89	

Tabla 29. Continuación.

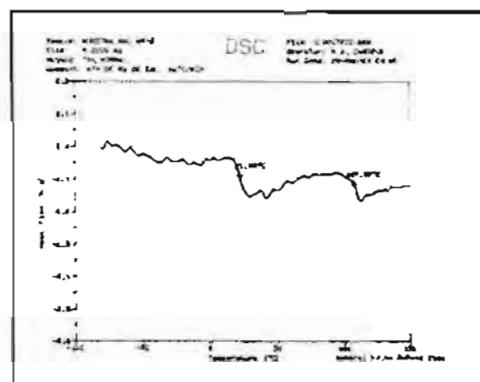
Nombre de la muestra	T_g IPN's °C	T_g fase vítrea °C
MC-10	16.07	
MC-11	20.45	52.34
MC-12	24.44	
MC-13	19.98	
MC-14	17.05	

Para las partículas multicapa se encontró lo siguiente. Para la MC-1, se tiene sólo la presencia de una T_g , la cual indica nuevamente la existencia de un copolímero alternado que se encuentra formado por CS-1/PMMA, pero no se muestra un desplazamiento de la temperatura en comparación con las T_g 's de la 2ª etapa. Esto se debe a que la relación empleada de CS-1/PMMA es menor que la usada para N-3/PBAc o P(2EHAc). En cuanto a la partícula MC-2, sigue presentando una sola T_g , sólo que muestra un incremento de 2 grados en la temperatura en comparación con la T_g de la muestra anterior.

Esto es porque la relación en esta partícula fue mayor que para MC-1. En la muestra MC-3 se observan 2 T_g 's, que corresponden al núcleo con redes interpenetradas y a la del PMMA entrecruzado de la cubierta (si esta nueva partícula de PMMA no estuviera entrecruzada tendría una T_g de entre 105-110 °C). Pero cabe recordar que en las etapas anteriores se usó un agente entrecruzante, el cual se encontraba todavía presente en la última etapa y, como aquí se tuvo una nueva formación de núcleos de PMMA, éste se entrecruzó. Como las cadenas de un polímero entrecruzado sufren un desplazamiento con mayor dificultad que las de un polímero sin entrecruzar, se muestra un incremento en la T_g del PMMA. También se confirma la existencia de la formación de una nueva partícula, tal y como lo indica la distribución bimodal del tamaño de partícula para MC-3. En la gráfica 20 se muestran los termogramas de las muestras MC-1 y MC-3.



Termograma MC-1.



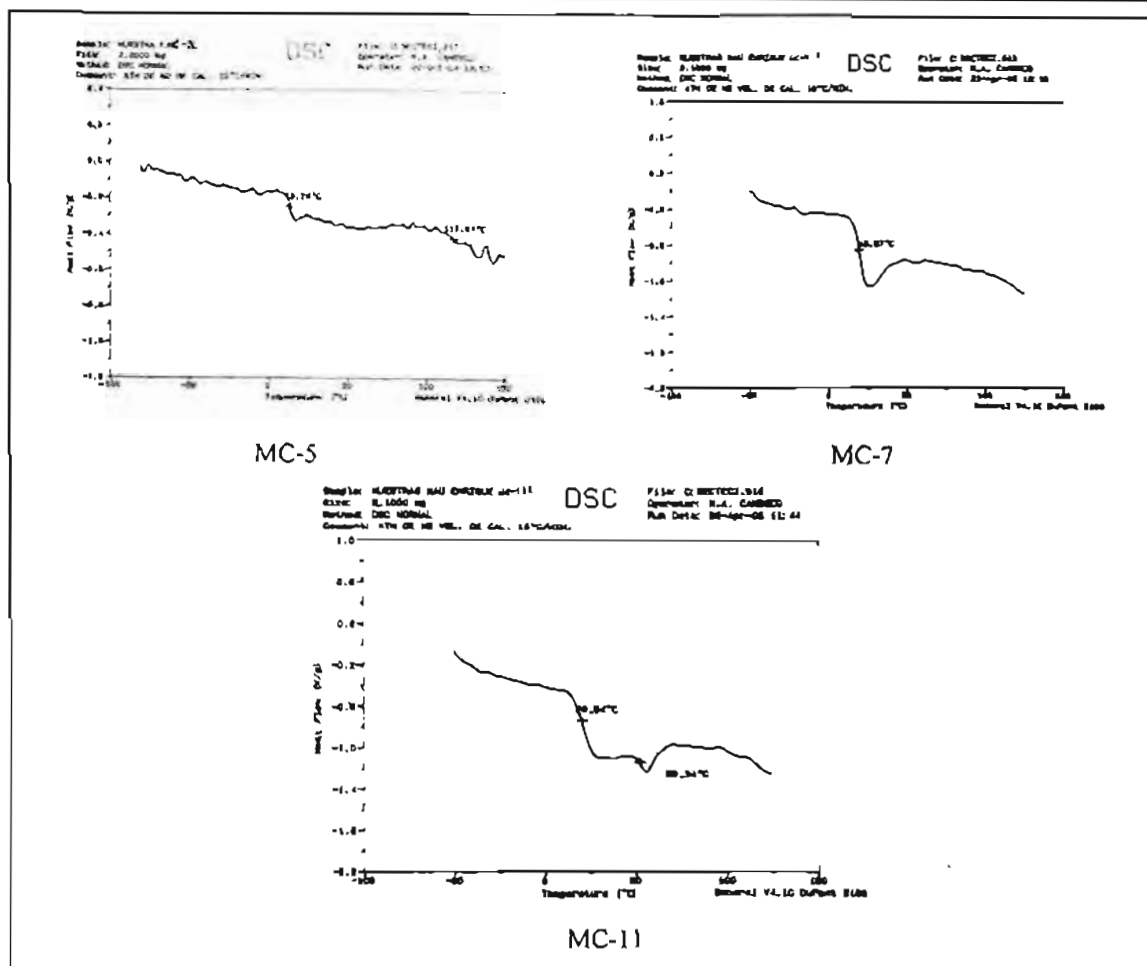
Termograma MC-2.

Gráfica 20. Termogramas de MC-1 y MC-3.

Los termogramas de las muestras de MC-4, MC-5 y MC-6 muestran 2 T_g 's. La T_g más baja "entre 14-20 °C" corresponde a la formación del terpolímero. La otra T_g pertenece a la formación de un nuevo núcleo de PMMA/PS y se encuentra entre 107-109 °C. Nuevamente se puede justificar el por qué las distribuciones para estas muestras son bimodales y cada una corresponde a la presencia de la multicapa y la formación de una nueva partícula. En la grafica 21 se muestra el termograma de la muestra MC-5.

Las partículas MC-7 a la MC-10 sólo presentan una T_g , la cual se ubica entre los 16 y 18 °C. Esto refleja la presencia de un copolímero de CS-1/PMMA. Una vez más, se corroboran los resultados reportados por las distribuciones de tamaño de partícula para estas muestras.

La partícula MC-11 es la única de la serie de CS-2/PMMA que presenta 2 T_g 's, cada una de dos copolímeros, ya que hay partículas de CS-2 que han sido más recubiertas por el PMMA que otras. El resto de los termogramas sólo presentan una sola T_g , que resultó de la formación de la CS-2 con el PMMA. Por otra parte, los dos picos de las distribuciones para las muestras MC-12 y MC-13 son por presencia de un agente extraño al medio en el instante en que se realizaron las mediciones de tamaño de partícula. En la gráfica 21 se muestran los termogramas correspondientes a MC-7 y MC-11.



Gráfica 21. Termogramas de las multicapas, MC-5, MC-7 y MC-11.

El resto de los termogramas se encuentran en el apéndice C.

4.1.4 Resistencia al impacto.

Los resultados de resistencia al impacto se muestran en la Tabla 30 para poli(metacrilato de metilo) y en la Tabla 31 para poli(estireno). Esta prueba se realizó con el fin de saber cuánto es posible modificar la resistencia al impacto de un material sin modificar. Las partículas multicapa se emplearon como modificadores de impacto para PS y PMMA en una relación de 12 partes de modificador por cada cien de resina (phr). Estos resultados se compararon con los blancos de cada uno de los materiales.

Tabla 30. Resistencia al impacto de las partículas multicapas con PMMA.

Muestra	Resistencia al impacto (ft lb _f /in)
PMMA	0.2315
MC-1	0.2329
MC-2	0.2179
MC-3	0.2358
MC-4	0.2343
MC-5	0.2343
MC-6	0.2343
MC-7	0.2358

De acuerdo con los resultados aquí presentados, se obtuvo un incremento en la resistencia al impacto para el PMMA.

Para las partículas multicapa, donde la capa intermedia es de PBAC y la coraza de PMMA, se obtuvieron incrementos en la resistencia al impacto; mientras que para las partículas multicapa, hechas en la capa intermedia con el P(2EHAc), disminuyó la resistencia al impacto.

Los materiales con CS-2, fueron los de mayor tamaño de partícula. Al momento del impacto, la partícula se destruye de inmediato. Como la parte elastómerica, encargada de absorber la energía de impacto y de mantener la unión entre el núcleo y la capa externa, no cumple adecuadamente su función, se tiene la cavitación del núcleo y la fractura de la capa externa hace que se reduzca la resistencia al impacto de la matriz polimérica.

Los materiales con una fase intermedia de PBAC absorben más la energía de impacto y mantienen la unión entre el núcleo y la capa externa, sin permitir una destrucción de la partícula multicapa tan rápida como en el caso anterior.

Se alcanza el mayor rendimiento cuando se usan las partículas multicapa con la relación más alta entre CS-1/PMMA (1:30), debido a que estas partículas se dispersan mejor en la matriz.

Con las partículas donde la capa externa está hecha de PMMA/PS, se tiene un ligero incremento en la resistencia al impacto del PMMA, en comparación con el blanco de PMMA.

Tabla 3). Resistencia al impacto de las partículas multicapas para poli (estireno).

Muestra	Resistencia al impacto (ft lb _i /in)
PS	0,1844
MC-4	0,1837
MC-6	0,2136
MC-8	0.1873

Para el caso del PS, se tiene que aquella muestra cuya capa intermedia es de P(2EHAc) presentó una resistencia al impacto más alta en comparación con aquellas muestras donde su capa intermedia era de PBAC.

CAPÍTULO 5.

Conclusiones y recomendaciones.

5.1 Conclusiones.

En el presente trabajo se logró la síntesis de las partículas multicapa, las cuales tienen una estructura de núcleo (rígido), capa intermedia (elastómerica) y capa externa (rígida). Esta última capa para algunos casos fue una mezcla de PMMA/PS. Las siguientes conclusiones se obtuvieron de la caracterización de los materiales obtenidos.

- El diseño de experimentos Taguchi es un método robusto que permitió establecer el efecto de los diferentes parámetros de reacción sobre el tamaño de partícula. Este método (de uso industrial) permite encontrar las condiciones necesarias de proceso para una mínima variabilidad de las propiedades del producto. Cabe agregar que, en este caso, no se buscó la optimización del tamaño de partícula. Sin embargo, se encontró que el tamaño de partícula se encuentra influenciado por el tipo de CS que se use para ser recubierto por el polímero vítreo, tal y como lo demuestran los resultados obtenidos.
- Por otra parte el rendimiento para cada una de las etapas de la síntesis de partículas multicapa fue bueno, ya que se tienen conversiones entre 90–93%, con lo que la cantidad de monómero residual es baja y permite una fácil purificación del producto final.
- La presencia del agente de entrecruzamiento en las primeras dos etapas de la síntesis favoreció la formación de redes interpenetradas, lo cual se determinó a partir de las pruebas de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Además, ayudó a la obtención de las partículas estructuradas multicapa, como se puede ver en las microscopías de transmisión.

- Los DSC de los materiales obtenidos desde la 2ª etapa hasta la formación de las multicapa demuestran la formación de redes interpenetradas. Para las partículas CS, se encontraron las T_g 's de las redes interpenetradas formadas por el núcleo y la capa elastómerica. Esto se aprecia mejor para la partícula CS-1, la cual muestra 2 T_g 's: una de la IPN (18.27 °C) y otra correspondiente al PBAC (-45.34 °C). La formación de IPN's para la última etapa, también se observan a través de los DSC (Tabla 29).
- Los tamaños de partícula obtenidos durante las tres etapas indican el crecimiento de la partícula multicapa durante cada una de las mismas, o bien, si es que se llevó a cabo la incorporación del nuevo polímero sobre la partícula ya existente, así como la generación de nuevas partículas durante las polimerizaciones. El tamaño obtenido de las partículas multicapa para ser usadas como modificadores de impacto (Tabla 21a y 23a) se encuentra en el rango reportado por la literatura (0.08-0.2 μ m). Por otra parte, las distribuciones obtenidas para estas partículas son estrechas: esto es bueno, ya que se tienen tamaños de partículas homogéneos.
- Las microscopías de transmisión muestran la morfología que se obtuvo para las etapas 2 y 3 de la síntesis de las partículas multicapa, con lo cual se cumple uno de los objetivos principales de la tesis que era el de obtener partículas multicapa.
- La técnica de polimerización en emulsión para la síntesis de partículas estructuradas multicapa es la adecuada porque permite tener un buen control tanto de los recubrimientos como del tamaño de partícula.
- Los resultados de MFI y de $[\eta]$ demuestran que los materiales obtenidos no pueden ser usados como agentes de ayuda al proceso, ya que éstos tienen propiedades de flujo muy bajo, lo cual demuestra una alta viscosidad. Por ello, es necesario disminuir el peso molecular de la última capa y, a la vez, que ésta cubra perfectamente al elastómero, pues los materiales no fluyen adecuadamente durante la inyección.

- Por último, en las pruebas de impacto practicadas no se tuvo una mejora significativa de la resistencia al impacto del PMMA y del PS. En el caso del PMMA, sólo se tuvo un incremento del 2% comparado con el PMMA sin modificar y de un 13.6% con respecto al blanco de PS. Como la fase ahulada es muy pequeña no permite la disipación de la energía de impacto.

5.2 Recomendaciones

- Realizar la síntesis de la capa intermedia con una variación en el nivel de agente de entrecruzamiento y tratando de aumentar su espesor. Es pertinente probar con otros tipos de agentes de entrecruzamiento, con el fin de obtener una partícula mucho más compacta que las obtenidas aquí.
- Probar los modificadores de impacto acrílicos en una matriz de PVC, debido a que éstos son parcialmente miscibles con el PVC y retardan el efecto de degradación térmica.

Bibliografía.

1. R. B. Seymour y Ch. E. Corraher Jr. "Introducción a la Química de los polímeros", Edit. Reverte. Barcelona 1998.
2. R. Hu, L. H. Sperling "Interfacial Aspects of Latex IPN's for Toughening Polycarbonate I. Synthesis and Characterization".
Journal of Applied Polymer Science; vol. 58; pp 375 – 384, 1995
3. K. Ishizu "Synthesis and Structural Ordering of Core-Shell Polymer Microspheres".
Polymer. Science; vol. 23, pp. 1383-1408. 1998.
4. R. J. Day, P.A, Lovell "Toughening of epoxy resins using particles prepared by emulsion polymerization: effects of particles surface functionality, size and morphology on impact fracture properties"
Polymer International; vol. 44, pp 288-299; 1997.
5. M. Pan, L. Zhang "Preparation y characterization of composite resin by vinyl chloride grafted onto poly(BA-EHA)/poly(MMA/St)".
Polymer-Letchworth; vol. 11, pp. 7121-7130, 2003
6. Guhanathan, S.-Saroja "Synthesis and application of multilayered core-shell particles for toughening of unsaturated polyester resin"
Journal of Applied Polymer Science, vol. 94, pp. 511-528, 2004.
7. C.A. Cruz "Core-Shell Impact Modifier" en, "Polymer Blends" D.R. Paul and C.B. Bucknall, vol. 2 Performance, pp.137-170, Edit. John Wiley & Sons. New York 1999.

8. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, "Features of Emulsion polymerization" en "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, Edit, John Wiley & Sons. Cap. 2; pp. 38-55. Baffins Lane, Chichester England 1997.
9. G. Odian, "Principles of Polymerization"
Edit by John Wiley & Sons, New York. 1991.
10. J. C. Salamone "Polymeric Materials Encyclopedia", vol. 3 pp 2038-2043,
Edit by CRC Press. Boca Raton 1996.
11. J. A. Manson y L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites",
Edit. by Plenum Press, New York. 1976.
12. G. O. Shouoike and George P. Simon. "Polymer Blends and Alloys" Edited by
Marcel Dekker Inc. New York 1999.
13. J. C. Daniel "Latex de Particules Structurees"
Makromol. Chem. Suppl. vol. 10 – 11; pp 359 – 390, 1987.
14. V. L. Dimonic, E.S. Daniels, O. L. Shoffer y M. S.El-Aasser, "Control of
Particles Morphology" en "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers",
P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, Edit, John Wiley & Sons. Cap. 9; pp. 294-
323. Baffins Lane, Chichester, England 1997.
15. G. Reyes "Modificadores Acrílicos de Impacto para PVC", Facultad de
Química. UNAM 1996.

-
16. A. S. Dunn “Harkins, Smith-Ewart and Related Theories” en “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, Edit, John Wiley & Sons. Cap. 4; pp. 126-159. Baffins Lane, Chichester England 1997.
 17. G.C. Michler, C.B. Bucknall “ New Toughening Mechanisms in Rubber Modified Polymers”
Plastics, Rubbers and Composites; vol. 30; No. 3; pp 110 – 115, 2001.
 18. P. Béguclin, Ch. J. G. Plummre and H. H. Kausch “Deformation Mechanisms in Toughened PMMA” en “Polymer Blends and Alloys” G. O. Shouoike and G. P. Simon. Edit. Marcel Dekker Cap.19 pp. 549-572, New York 1999.
 19. J. T. Lutz “Impact Modifiers for PVC; The History and Practice” Edit. by John Wiley & Sons, Inc. New York 1992.
 20. D. Urban and K. Takamara “Polymer Dispersions and Their Industrial Applications” Edit. by Wiley – VCH. 2002.
 21. F. Rodriguez, “Principios de Sistemas de Polímeros”
Edit. El manual moderno. 1984.
 22. F. W. Billmeyer, Jr. “Textbook of Polymer Science” Edit. by John Wiley & Sons. 1984.
 23. S.F. Sun “Physical Chemistry of Macromolecules Basic Principles and Issues”
Edit. by John Wiley & Sons, Inc. 1994.
 24. J. R. Fried, “Polymer Science and Technology” Edit. by Prentice Hall International. Upper Saddle River, New Jersey 1995.

-
25. Morton-Jones, "Procesamiento de Plástico: Inyección, Moldeo, Hule y PVC", Edit. Limusa, México 1993.
 26. Annual Book of ASTM Standards. 1999. Test D 1238-99.
 27. Annual Book of ASTM Standard 1997. D – 256 – 97 Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.
 28. J. Wand, Ch-Ming, M. Yiu-Wing "Study on Morphology and Toughening Mechanisms in Polymer Blends by Microscopic Techniques" en "Polymer Blends and Alloys" G. O. Shouoike and G. P. Simon. Edit. Marcel Dekker Cap.18 pp. 505-545, New York 1999.
 29. M. A. Hayat "principles and Techniques of Electron Microscopy Biological Applientions" Fourth Edition. Edit. Cambridge 2000.
 30. K. D. Kim, D. N. Han, H. T. Kim "Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method", Chemical Engineering Journal, vol. 104, pp. 55-61, 2004.
 31. P. A. Lovell. "Free radical Polymerization" en "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, Edit, John Wiley & Sons. Cap. 1; pp. 4-35. Baffins Lane, Chichester England 1997.
 32. Guo, T. Y. Tang. " Toughening modification of PS with n-BA/MMA/Styrene core-shell structured copolymer from emulsifier-free emulsion polymerization" Journal of Applied polymer Science . vol. 90, pp. 1290-1297, 2003.

-
33. Jin, L-Deng. "Preparation and Characterization of core-shell polymer particles with protonizable shells prepared by oxyanionic polymerization."
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. vol. 42, pp. 6081-6088, 2004.
34. Lee, Ch-Fen. "The characteristic properties of poly(methyl methacrylate)/polystyrene core-shell composite polymer latex"
Journal of Applied Polymer Science. Vol. 88, pp. 312-321, 2003.
35. Smulder, W. Monteiro. "Seed Emulsion polymerization of Block Copolymer Core-Shell Nanoparticles with Controlled Particle Size and Molecular Weight Distribution using Xanthate- Based RAFT Polymerization"
Macromolecules, vol. 37, pp. 4474-4483, 2003.
36. Pan, M-Zhang "Preparation and characterization of poly(butyl acrylate-co-2-ethylhexylacrylate) grafting of vinyl chloride resin with good impact resistance"
Journal of Applied Polymer Science. Vol. 90, pp. 643-649, 2003.
37. C. B. Bucknall, V Altstädt. "Blends containing core-shell impact modifiers. Part 4 – Fatigue crack growth behaviour".
Plastics, Rubber and Composites, vol. 33, pp. 234-241, 2004.
38. Ullmann's "Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol.A-9 pag.319
fifth edition, Edit. by Barbara Elvers, Cambridge, New York, NY. 1993.
39. K-Othmer, Donald "Encyclopedia of Chemical Technology",
vol. 23 pag.886, Edit. by John Wiley & Sons. New York 1995.

-
40. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering".
Second edition, vol. 6, pp. 1-8. New York 1986.
 41. Concise "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering".
pag. 466, Edit. by Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons. New York 1990.
 42. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Fibers".
Edit. by Interscience Publishers, New York, 1985.
 43. I.- Nass y Ch. Heibenger "Encyclopedia of PVC".
Second Edition, vol. 2, pag. 409 Edited by Leonard, Inc. New York 1986.
 44. L. Dong, Y. Tong, "Study of the Blends Containing Core-Shell Latex Polymer",
Eur. Polym. J. vol. 33 No. 4, pp. 501-503, 1997.
 45. K. Ishizu y M. Yamashita, "Microspheres Synthesis by Emulsion
Copolymerization of Methyl Methacrylate with Poly(Acrylic Acid)
Macromonomers".
Polymer, vol. 38 No. 21, pp 5471-5474. 1997.
 46. O. Dieter Hummel "Atlas of Polymer and Plastics Analysis; Part A", Vol. 1
pag. 472. Edit. by Hanser Publishers and VCH Publishers, Munich, 1991.
 47. M. Schneider, T. Pith "Toughening of Polystyrene by Natural Rubber-Based
Composite Particles: Part I; Impact Reinforcement by PMMA and PS Grafted
Core – Shell Particles"
Journal of Material Science, vol. 32; pp 6331–6342, 1997.

-
48. C.B. Bucknall, G. Ajroldi "Blends Containing Core–Shell Impact Modifiers: Part 3–Effects of Temperature on Tensile Impact Behavior".
Plastics, Rubber and Composites, vol. 30; No. 8; pp 377–383, 2001.
49. T.–Ying Guo, G.-Liang Tang "Influence of Core–Shell Structured Particles on the Impact Resistance of Poly(Vinyl Chloride)"
Polymer for Advanced Technologies; vol. 14; pp 232–238, 2003.
50. K. Cho, J. Ho Yang "The Effect of Interfacial Adhesion on Toughening Behavior of Rubber modified Poly(Methyl Methacrylate)".
Polymer; vol. 38;No. 20; pp 5161–5167, 1997.
51. J Pavlinec, A. Líšková "Influence of Shear Stress Treatment on Stress–Strain Properties of Methyl Methacrylate–Crosslinked Butyl Acrylate Core–Shell Polymers" Journal of Applied Polymer Science; vol. 71; pp 493–501; 1999.
52. L. W.-Hui, D. Harald, H. Stöver "Monodisperse Cross–Linked Core–Shell Polymer Microspheres by Precipitation Polymerization".
Macromolecules; vol. 33; pp. 4354–4360, 2000.
53. L. H. Sperling "Introduction to Physical Polymer Science" Second edition;
Edit. by John Wiley & Sons, Inc. 1992.
54. J. F. Rabek "Experimental Methods in Polymer Chemistry"
Edit. by Wiley – Interscience Publication, Baffins Lane, Chichester England
1980.
55. E. A. Turi "Thermal Characterization of Polymeric Material".
Edit. by Academic Press, Inc. New York 1981.

-
56. M. Lu, H. Keskkula y D.R. Paul. "Thermodynamics of solubilization of functional copolymers in the grafted shell of core-shell impact modifiers: 2. Experimental"
Polymer. vol. 37, pp. 125-135. 1996
57. L. K.-Fu, S. Y.-Der. "Core-shell particles to toughen epoxy resins. I. Preparation and characterization of core-shell particles".
Journal of Applied Polymer Science, vol. 69, No. 10, pp. 2069-2078. 1998
58. Y. Z.-Zhen, O. Y.-Chun, Q. Z.-Neng, H. G.-Hua. "Toughening of nylon 6 with a maleated core-shell impact modifier"
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 36, No. 11, pp. 1987-1994, 1998.
59. Y. Kayano, H. Keskkula, D. R. Paul. "Fracture behaviour of polycarbonate blends with a core-shell impact modifier".
Polymer, vol. 39, No. 4, pp. 821-834, 1998.
60. M. Okubo, Y. Lu, Z. Wang. "Production of soft core/hard shell composite polymer particles by the stepwise heterocoagulation method with heat treatment"
Colloid and Polymer Science. vol. 276, pp. 333-337, 1998.
61. M. Okubo, Y. Lu, Z. Wang. "Analysis of stepwise heterocoagulation for the preparation of soft core/hard shell composite polymer particles"
Colloid and Polymer Science. vol. 277. pp. 77-82, 1999.
62. M. Laus, K. Sparnacci. "Core-shell functional nanospheres for oligonucleotide delivery. II"
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Vol. 38, pp. 1110-1117, 2000.

-
63. Kan, Ch. You. "Morphological prediction and its application to the synthesis of polyacrylate/polysiloxane core/shell latex particles"
Journal of Applied Polymer Science; vol. 80, pp. 2251-2258, 2001.
64. Y. Yang; Li. "Hydrophobic Core/Hydrophilic Shell Amphiphilic Particles"
Journal of Colloid and Interface Science. vol. 06, No. 238, pp. 414-420, 2001.
65. Uzulina, Ivetta. "Synthesis of Polymer Colloids Using Polymerizable Surfactants"
Macromolecular Chemistry and Physics. vol. 202, pp. 3126-3135, 2001.
66. Du, Y.-Zhong. "Morphological studies in thermally initiated emulsion (co)polymerization without conventional initiators".
Journal of Applied Polymer Science. vol. 84, pp. 1737-1748. 2002.
67. Ferguson, J. Christopher. "Modelling secondary particle formation in emulsion polymerisation: application to making core-shell morphologies"
Polymer-Letchworth. vol. 43, pp. 4557-4570, 2002.
68. Cheng, Shiyuan, Chen. "Core-shell latex containing fluorinated polymer rich in shell"
Journal of Applied Polymer Science. vol. 85, pp. 1147-1153, 2002.
69. E. C. Kostansek. "2 Colloidal Stability Analysis of a Core-Shell Emulsion Polymerization"
ACS Symposium Series. vol. 801, pp. 13-22, 2002

-
70. M. Okubo, M. Matsuda. "Production of polymer particles with ethyleneurea groups by emulsifier-free emulsion polymerization and the wet adhesion property of the emulsion film"
Journal of Applied Polymer Science. vol. 90. pp. 1825-1829, 2003.
71. Ferguson, J. Christopher. "Synthesis of latices with hydrophobic cores and poly(vinyl acetate) shells. 2. Use of poly(vinyl acetate) seeds"
Polymer – Letchworth. vol. 44, pp. 2607-2619, 2003.
72. Dufour, G. Menno, Guyot, Alain. "Nonionic reactive surfactants. Part 2. Core-shell latexes from emulsion polymerization"
Colloid and Polymer Science. vol. 281, pp. 105-112, 2003.
73. G. Wang, X. Wang, R. Jin. "Preparation and properties of novel plastisols based on acrylic core-shell lattices".
Colloid and Polymer Science, vol. 283, No. 1, pp 98-106, 2004.
74. G.J. Wang, C.S. Kang, R.G. Jin. "Synthesis of acrylic core-shell composite polymers and properties of plastisol-gels".
Progress in Organic Coatings, vol. 50, No. 1, pp. 55-61, 2004.
75. L. J.-Shyong, Ch. F.-Chih. "Effect of the core-shell impact modifier shell thickness on toughening PVC"
Polymer Engineering and Science, vol. 44, No. 10, pp. 1885-1889, 2004.
76. Yanagase, Akira. "Silicone-based impact modifiers for poly(vinyl chloride), engineering resins, and blends"
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. vol.42, pp. 1112-1119, 2004.

-
77. P. J. Dowding, R. Atkin, B. Vincent, P. Bouillot. "Oil Core-Polymer Shell Microcapsules Prepared by Internal Phase Separation from Emulsion Droplets. I. Characterization and Release Rates for Microcapsules with Polystyrene Shells"
Langmuir. Vol. 20, pp. 11374-11379, 2004.
78. G. Soto, E. Nava, M. Rosas. "Bulk polymerization of styrene in the presence of polybutadiene: Effect of initiator type and prepolymerization conditions on particle morphology"
Journal of Applied Polymer Science. vol. 92, pp. 1397-1412, 2004
79. Saraç, Ayfer. "Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using Different Initiators and Different Chain Length Emulsifiers"
Macromolecular Symposia. vol. 217, pp. 161-168, 2004.
80. Lee, Ch.-Fen. "Effects of surfactants on the morphology of composite polymer particles produced by two-stage seeded emulsion"
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. vol. 43, pp.2224-2236, 2005.
81. . P. C. Oliveira, A. Guimarães. "Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization"
Polymer, vol. 46, pp. 1105-1111, 2005.
82. A. M. Santos, A. Elaïssari, José M.G. Martinho y Ch. Pichot "Synthesis of cationic poly(methyl methacrylate)-poly(N-isopropyl acrylamide) core-shell latexes via two-stage emulsion copolymerization"
Polymer, vol. 46, pp. 1181-1188, 2005.

83. M. Lin, F. Chu, A. Guyot, J.-Luc Putaux y E. Bourgeat-Lam “Silicone–polyacrylate composite latex particles. Particles formation and film properties” *Polymer*, vol. 46, pp. 1331-1337, 2005.
84. J.L. Angulo, R.R. Ramírez, M.A. Uresti “Curso General sobre Polietileno” Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), División Tecnología de Plásticos, 1986. Saltillo México.

APÉNDICE A

Distribución de tamaños de partícula

Distribución de tamaño de partícula de N-1



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: *N-2*
 SOP: Manual measurement settings
 Notes: 1

Filename: ca_01a
 Record: 65
 Material RI: 1.33
 Absorption Index: 0.001

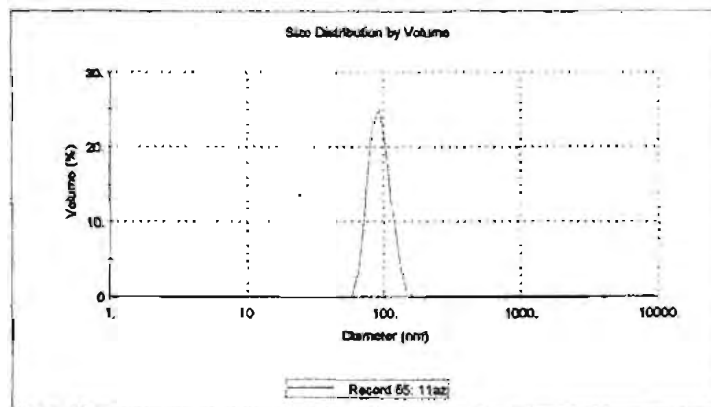
Dispensant: Water
 Dispersant RI: 1.33
 Sample visc. (cP): 0.6872
 Date and Time: Martes, 13 de Julio de 2004 03:20:41 p.m

System

Temperature (°C): 25.0
 Cell type: Square glass cuvette with round ap.
 Count rate (Kcps): 142
 Meas. position (mm): 1.05
 Run duration (s): 10
 Attenuation Index: 2

Results

	Diam (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm):	93.56	100	18.44
Polydispersity Index:	0	0	0
	0	0	0



Distribución de tamaño de partícula de N-2



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: N-3
 SOP: Manual measurement settings
 Notes:

Filename: ca.dia
 Report: 62
 Material ID: 1.33
 Absorption Index: 0.001

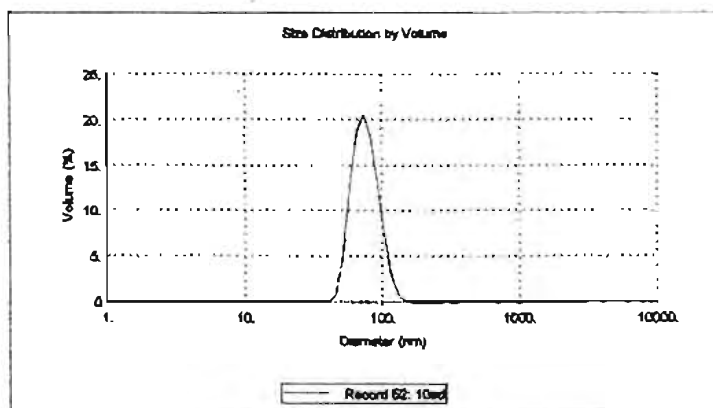
Dispersant: Water
 Dispersant RI: 1.33
 Sample visc. (cP): 0.8872
 Date and Time: Martes, 13 de Julio de 2004 01:53:20 p.m.

System

Temperature (°C): 25.0
 Cell type: Square glass cuvette with round ep...
 Count rate (Kcps): 140
 Meas. position (mm): 1.05
 Run duration (s): 10
 Attenuation Index: 2

Results

	Diam (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm):	79.62	100	18.73
Polydispersity Index:	0.043	0	0
	Peak 2:	0	0
	Peak 3:	0	0



Distribución de tamaño de partícula de N-4



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: *N-5*
 SOP: Manual measurement settings
 Notes: Muestra en agua

Filename: cu.dts
 Record: 80
 Material RI: 1.33
 Absorption Index: 0.001

Dispersant: Water
 Dispersant RI: 1.33
 Sample visc. (cP): 0.8872
 Date and Time: Martes, 13 de Julio de 2004 05:23:05 p.m.

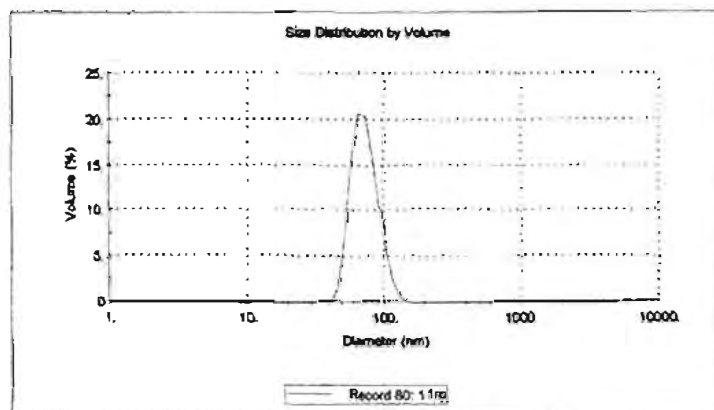
System

Temperature (°C): 25.0
 Count rate (Kcps): 251
 Run duration (s): 10

Cell type: Square glass cuvette with round ap...
 Meas. position (mm): 0.65
 Attenuation Index: 3

Results

	Diam (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm):	73.94	100	16.43
Polydispersity Index:	0	0	0
	0	0	0



Distribución de tamaño de partícula de MC-3



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: MC-3
 SOP: Manual measurement settings
 Notes:

Filename: ca_016
 Record: 05
 Material RI: 1.33
 Absorption Index: 0.001

Dispersant: Water
 Dispersant RI: 1.33
 Sample Visc. (cP): 0.8872
 Date and Time: Miércoles, 20 de Octubre de 2004 12:10:54.

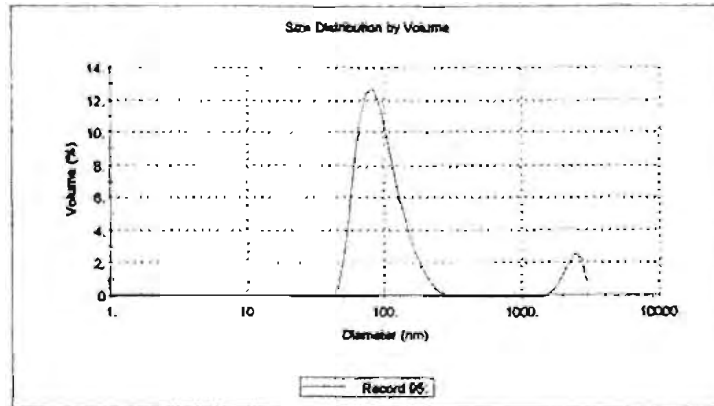
System

Temperature (°C): 25.0
 Count rate (Kcps): 159
 Run duration (s): 10

Cell type: Disposable sizing cuvette
 Meas. position (mm): 1.05
 Attenuation Index: 3

Results

	Diam (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm): 105.8	Peak 1: 55.81	91	35.45
Polydispersity Index: 0.112	Peak 2: 2059	8	346.2
	Peak 3: 0	0	0



Distribución de tamaño de partícula de MC-6



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: **MC-6**
 SOP: Manual measurement settings
 Notes:

Filename: 05.dts
 Record: 05
 Material RI: 1.33
 Absorption Index: 0.001

Dispersant: Water
 Dispersant RI: 1.33
 Sample visc. (cP): 0.8872
 Date and Time: Miércoles, 20 de Octubre de 2004 12:29:45...

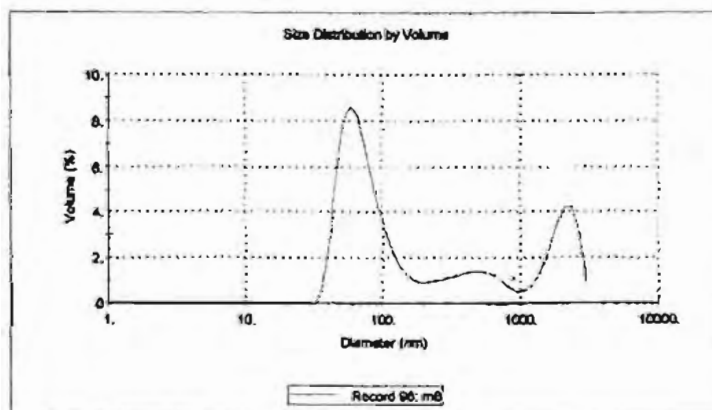
System

Temperature (°C): 25.0
 Count rate (Kcps): 232
 Run duration (s): 10

Cell type: Disposable sizing cuvette
 Meas. position (mm): 0.65
 Attenuation Index: 3

Results

	Diam (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm):	123.2		
Polydispersity Index:	0.335		
Peak 1:	76.99	61	34.3
Peak 2:	405.6	15	194.6
Peak 3:	2000	23	460



Distribución de tamaño de partícula de MC-8



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: *MC-8*
 SOP: Manual measurement settings
 Notes:

Filename: *01.dta*
 Record: *06*
 Material R#: *1.33*
 Absorption Index: *0.001*

Dispersant: *Water*
 Dispersant R#: *1.33*
 Sample visc. (cP): *0.8872*
 Date and Time: *Lunes, 31 de Enero de 2006 11:07:46 a.m.*

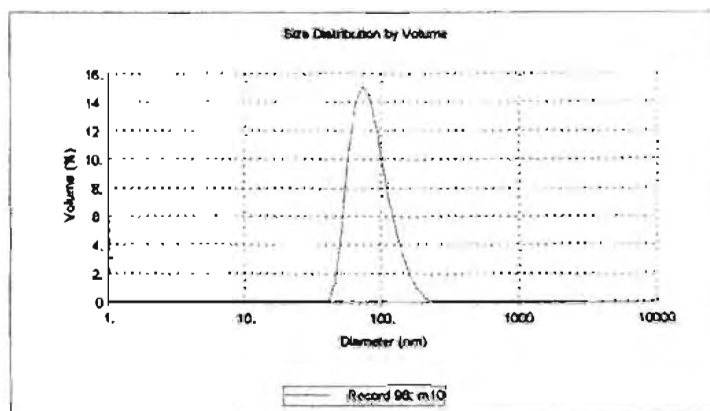
System

Temperature (°C): *25.0*
 Count rate (Kcps): *486*
 Run duration (s): *10*

Cell type: *Disposable sizing cuvette*
 Meas. position (mm): *4.65*
 Attenuation Index: *5*

Results

	Diam (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm): <i>95.47</i>	Peak 1: <i>86.9</i>	<i>100</i>	<i>29.07</i>
Polydispersity Index: <i>0.063</i>	Peak 2: <i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
	Peak 3: <i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>



Distribución de tamaño de partícula de MC-9



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: MC-9
 SOP: Manual measurement settings
 Notes:

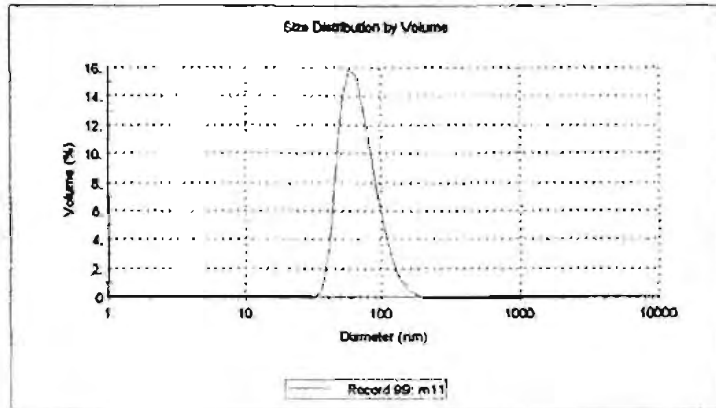
Filter name: c6.dts	Dispersant: Water
Record: 99	Dispersant RI: 1.33
Material RI: 1.33	Sample visc. (cP): 0.8872
Absorption Index: 0.001	Date and Time: Lunes, 31 de Enero de 2005 11:13:34 a.m.

System

Temperature (°C): 25.0	Cell type: Disposable sizing cuvette
Count rate (Kcps): 89	Meas. position (mm): 1.25
Run duration (s): 10	Attenuation Index: 2

Results

Z-Average size (nm): 78.98	Peak 1: 69.83	% Volume: 100	Width (nm): 22.1
Polydispersity Index: 0.977	Peak 2: 0	0	0
	Peak 3: 0	0	0



Distribución de tamaño de partícula de MC-10



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: MC-10
 SOP: Manual measurement settings
 Notes:

Filename: cu.02a
 Record: 100
 Material Rt: 1.33
 Absorption Index: 0.001

Dispersant: Water
 Dispersant Rt: 1.33
 Sample visc. (cP): 0.8672
 Date and Time: Lunes, 31 de Enero de 2008 11:18:27 a.m.

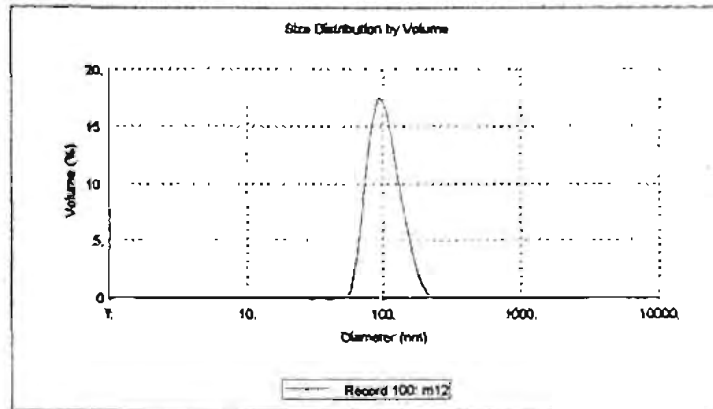
System

Temperature (°C): 25.0
 Count rate (Kcps): 118
 Run duration (s): 10

Cell type: Disposable sizing cuvette
 Meas. position (mm): 1.25
 Attenuation Index: 2

Results

	Diam (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm): 110.1	Peak 1: 105.3	100	28.13
Polydispersity index: 0.088	Peak 2: 0	0	0
	Peak 3: 0	0	0



Distribución de tamaño de partícula de MC-11



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: **MC-31**
 SOP: Manual measurement settings
 Notes:

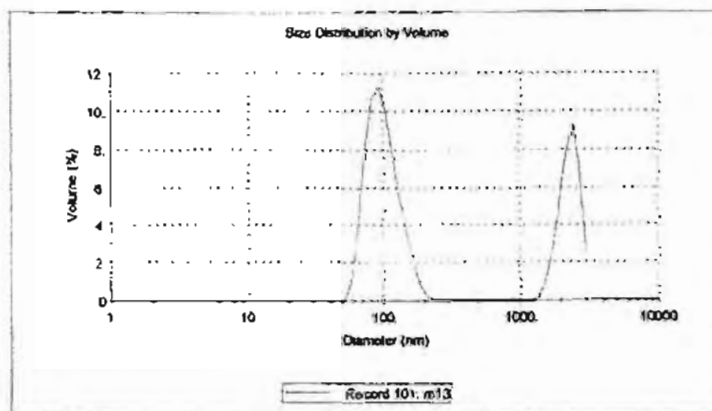
Filename: 06.dta	Dispersant: Water
Record: 101	Dispersant RI: 1.33
Material RI: 1.33	Sample visc. (cP): 0.6672
Absorption Index: 0.001	Date and Time: Lunes, 31 de Enero de 2005 11:22:58 a.m.

System

Temperature (°C): 25.0	Cell type: Disposable sizing cuvette
Count rate (Kcps): 138	Mess. position (mm): 1.05
Run duration (s): 10	Attenuation Index: 2

Results

Z-Average size (nm): 111.9	Peak 1: 101.6	% Volume: 65	Width (nm): 28.16
Polydispersity Index: 0.156	Peak 2: 2289	34	374.7
	Peak 3: 0	0	0



Distribución de tamaño de partícula de MC-13



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: *MC-13*
 SOP: Manual measurement settings
 Notes:

Filename: c1.dta
 Record: 103
 Material RI: 1.33
 Absorption Index: 0.001

Dispensant: Water
 Dispensant RI: 1.33
 Sample visc. (cP): 0.8872
 Date and Time: Lunes, 31 de Enero de 2006 11:22:45 a.m.

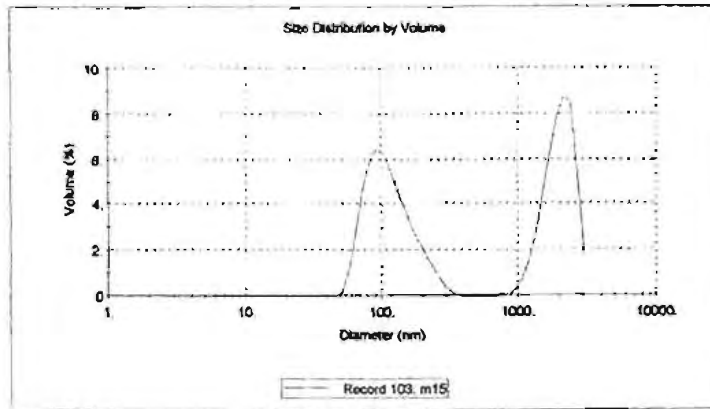
System

Temperature (°C): 25.0
 Count rate (Kcps): 90
 Run duration (s): 10

Cell type: Disposable cuving cuvette
 Meas. position (mm): 0.85
 Attenuation Index: 2

Results

	Diam (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm): 135.4	Peak 1: 120.4	52	50.77
Polydispersity Index: 0.218	Peak 2: 2016	47	466.3
	Peak 3: 0	0	0



Distribución de tamaño de partícula de MC-14



Size Distribution Report by Volume

Sample Details

Name: MC-14
 SOP: Manual measurement settings
 Notes

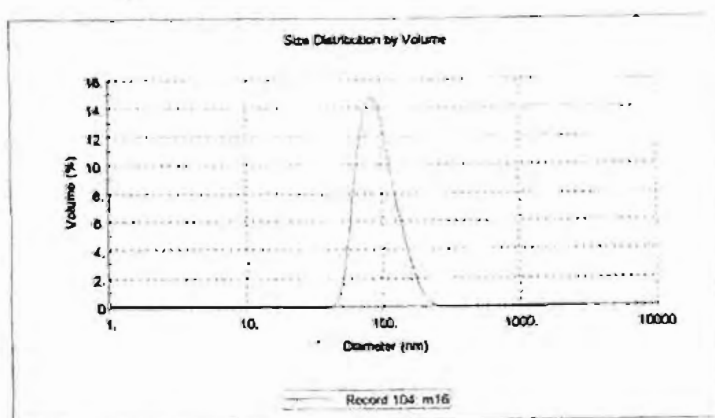
Filename: ca.dts	Dispersant: Water
Record: 104	Dispersant RI: 1.33
Material RI: 1.33	Sample visc. (cP): 0.8872
Absorption index: 0.001	Date and Time: Lunes, 31 de Enero de 2006 11:37:52 a.m.

System

Temperature (°C): 25.0	Cell type: Disposable sizing cuvette
Count rate (Kcps): 104	Meas. position (mm): 1.05
Run duration (s): 10	Attenuation index: 2

Results

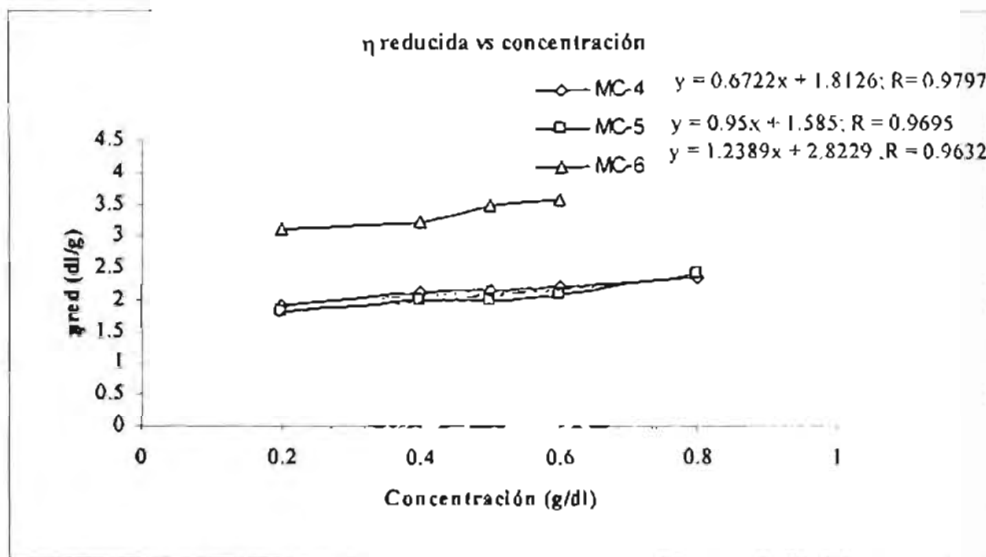
	Diam. (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average size (nm): 101.6	Peak 1: 95.55	100	31.3
Polydispersity index: 0.102	Peak 2: 0	0	0
	Peak 3: 0	0	0



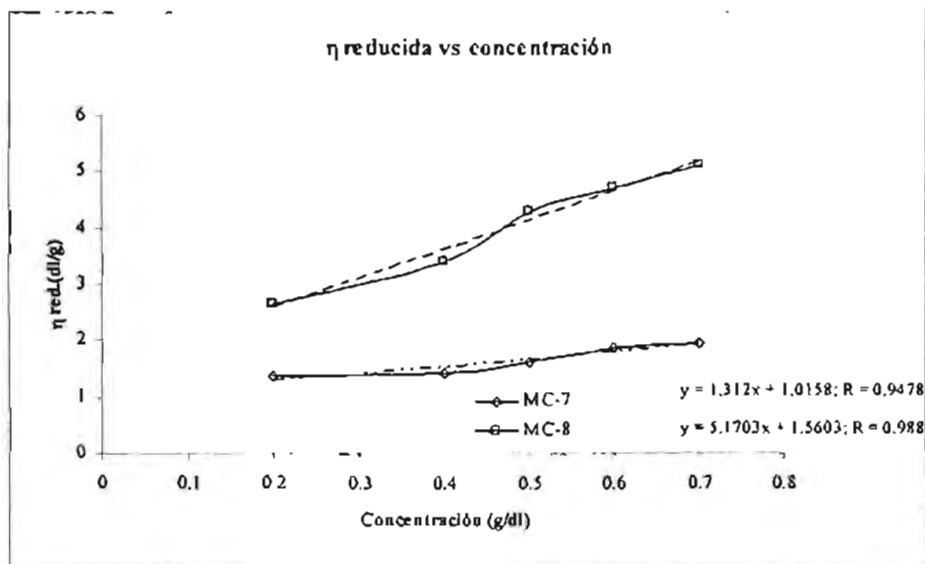
APÉNDICE *B*

Viscosimetría

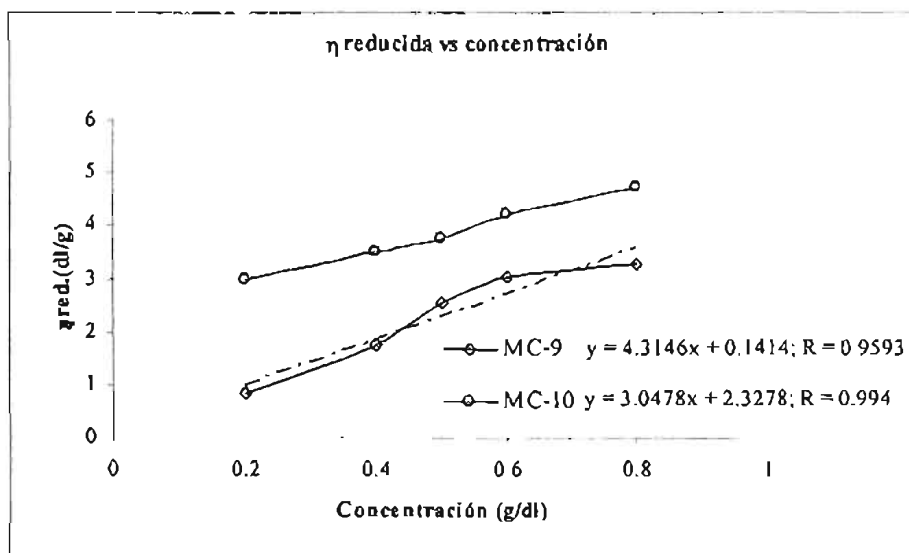
Viscosimetría de MC-4, MC-5 y MC-6



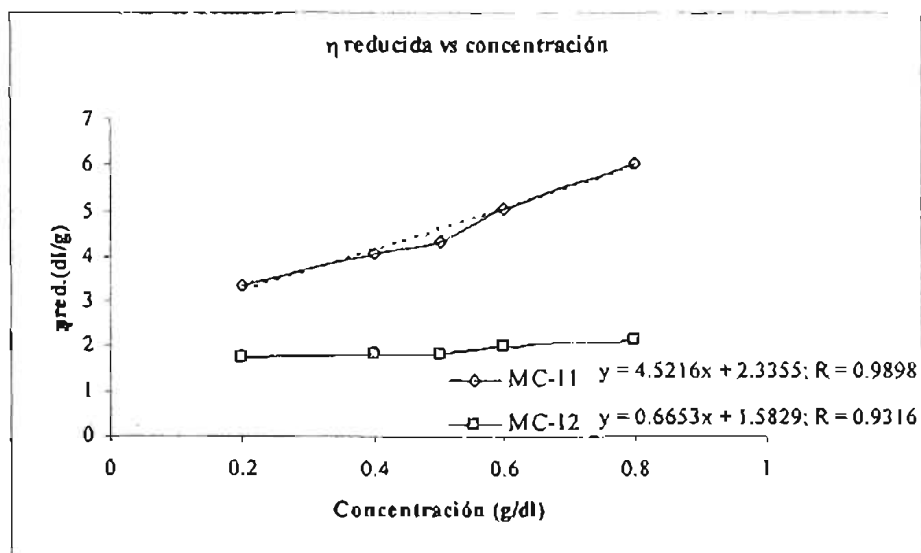
Viscosimetría de MC-7 y MC-8



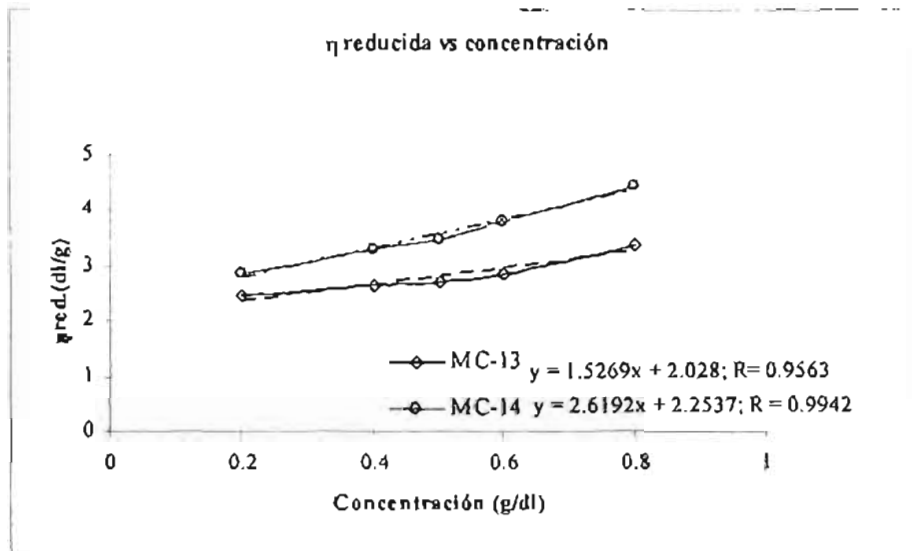
Viscosimetría de MC-9 y MC-10



Viscosimetría de MC-11 y MC-12



Viscosimetría de MC-13 y MC-14



APÉNDICE C

Calorimetría de barrido diferencial

APÉNDICE C

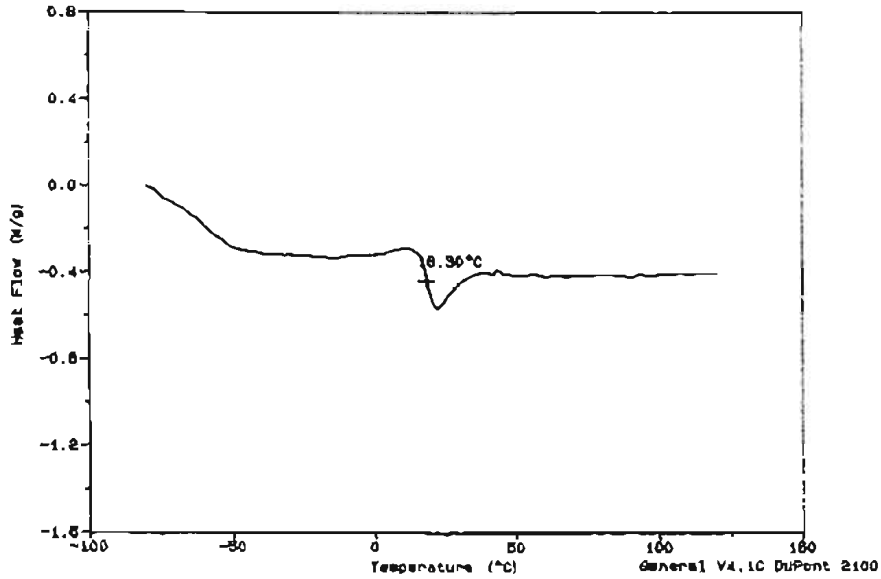
Calorimetría de barrido diferencial

Termograma de CS-2

Sample: MUESTRAS MAU : CS-2
 Size: 3.5000 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\SECTECI.202
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 23-Aug-04 18:26

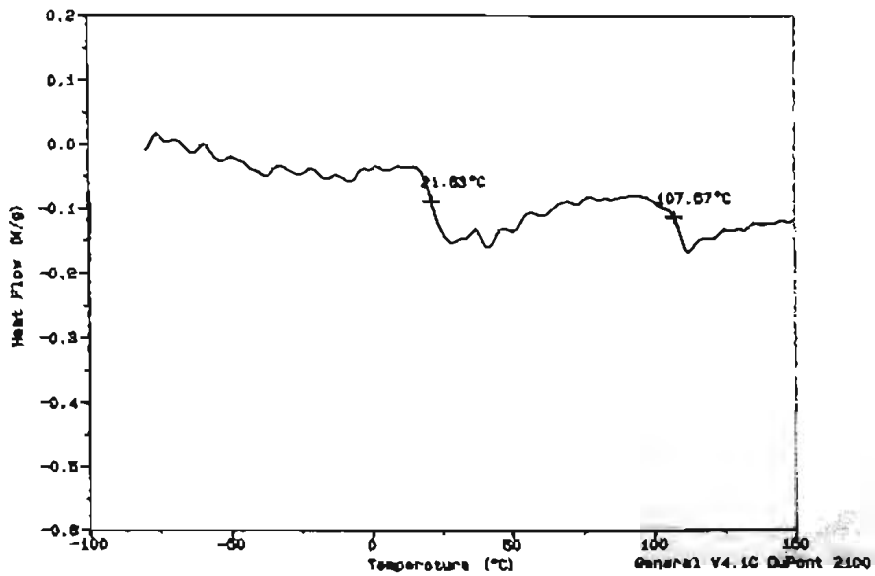


Termograma de MC-3

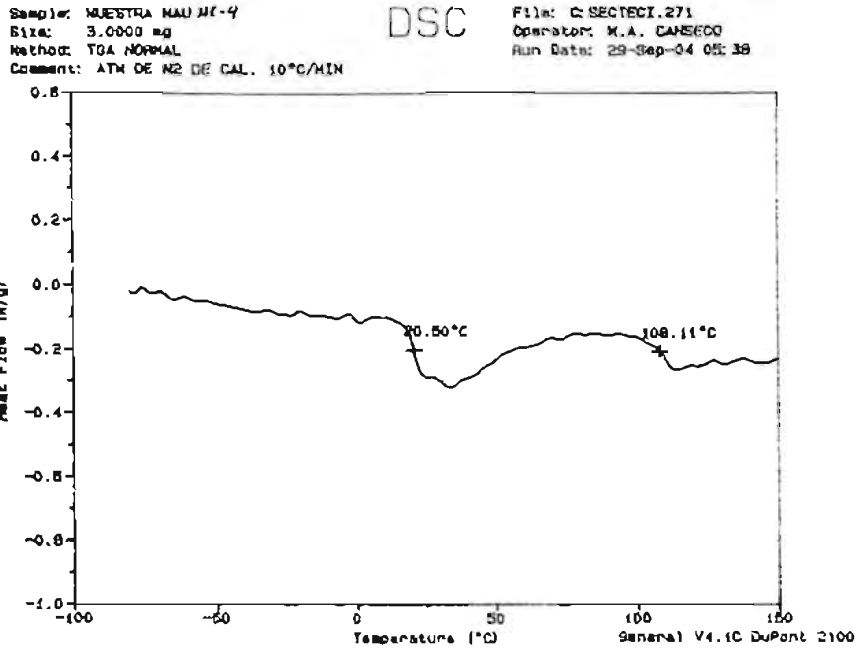
Sample: MUESTRA MAU MC-3
 Size: 3.2000 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

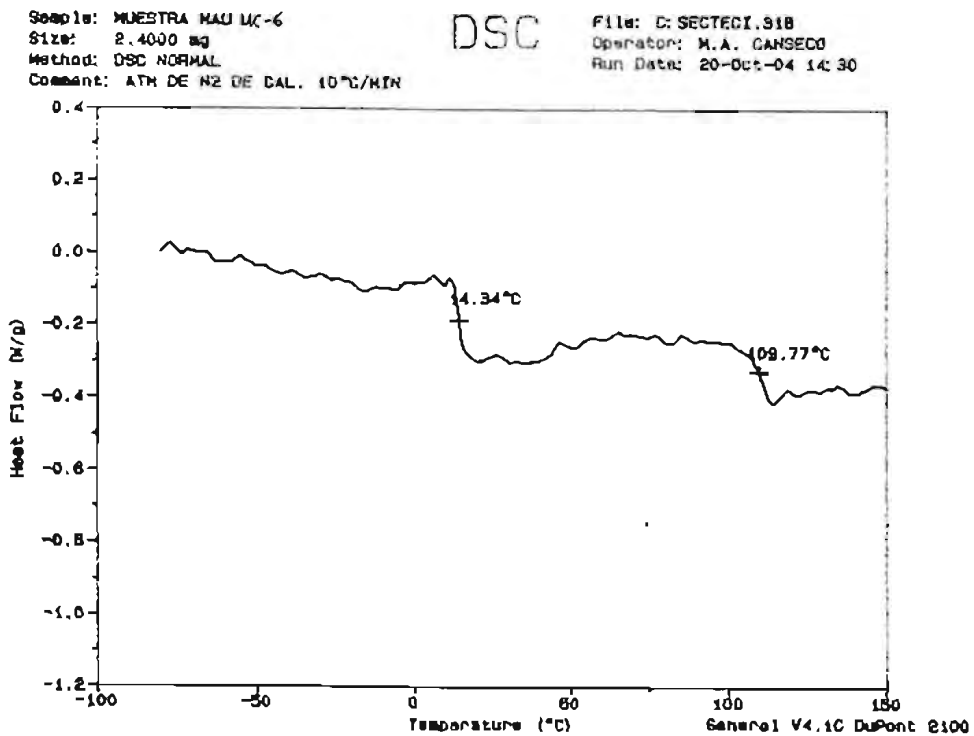
File: C:\SECTECI.260
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 20-Sep-04 04:18



Termograma de MC-4



Termograma de MC-6

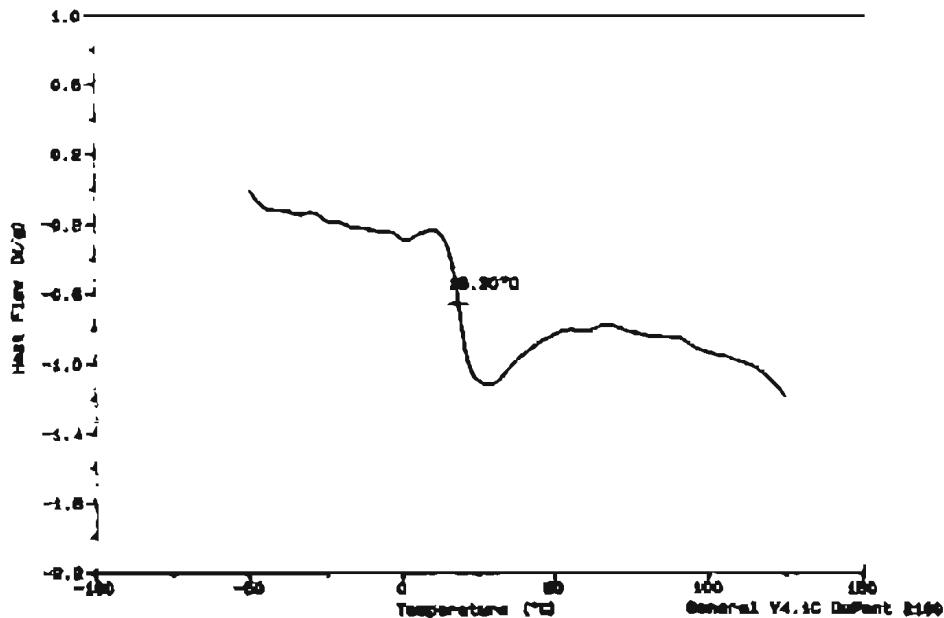


Termograma de MC-8

Sample: MUESTRAS MAU ENRIQUE MC-8
 Weight: 2.2000 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\METECL\814
 Operator: M.A. CAMERO
 Run Date: 22-Apr-08 18:50

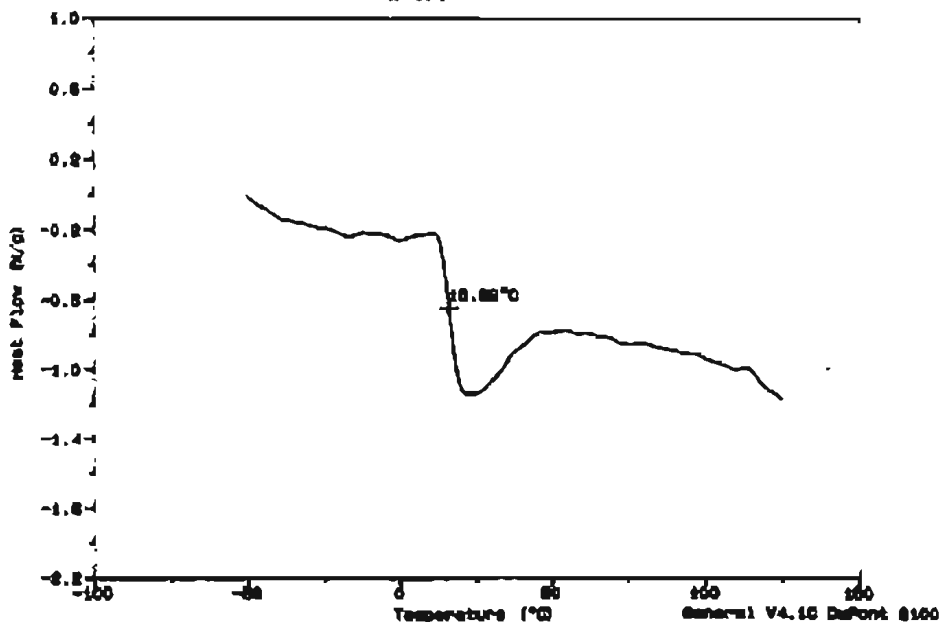


Termograma de MC-9

Sample: MUESTRAS MAU ENRIQUE MC-9
 Weight: 2.8000 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\METECL\816
 Operator: M.A. CAMERO
 Run Date: 22-Apr-08 18:52

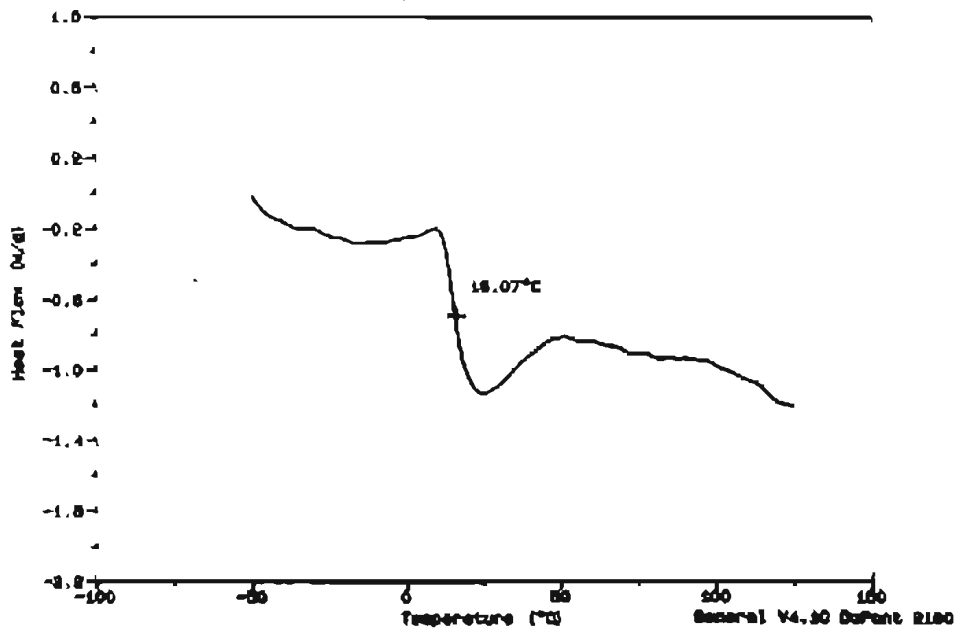


Termograma de MC-10

Sample: MUESTRAS MAU ENFOQUE 44-10 30
 Size: 2.0000 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SPECTRI\S10
 Operator: M.A. GARCERO
 Run Date: 23-Apr-05 15:03

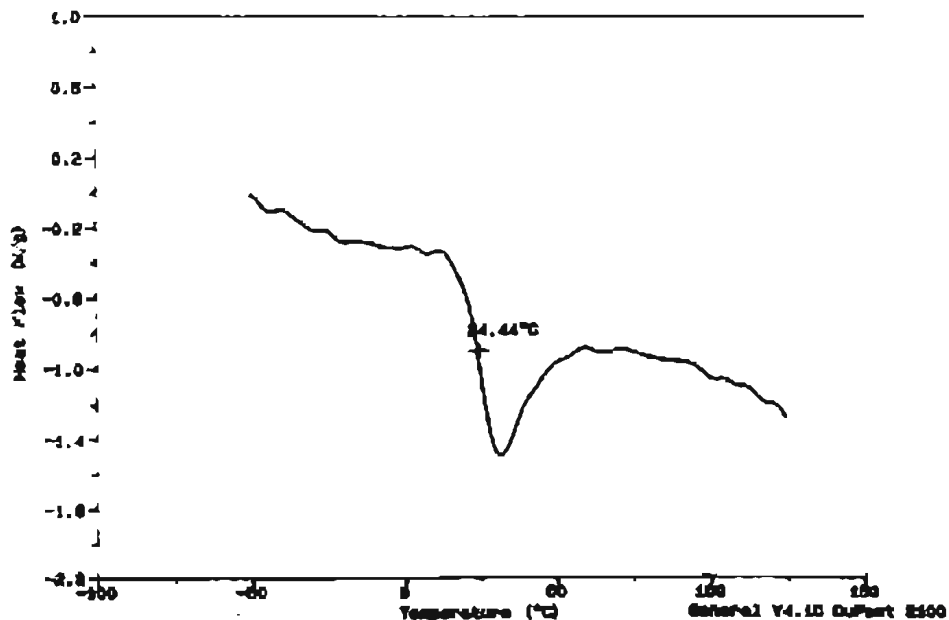


Termograma de MC-12

Sample: MUESTRAS MAU ENFOQUE 40-12 12
 Size: 2.0000 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM DE NR VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SPECTRI\S10
 Operator: M.A. GARCERO
 Run Date: 20-Apr-05 15:11

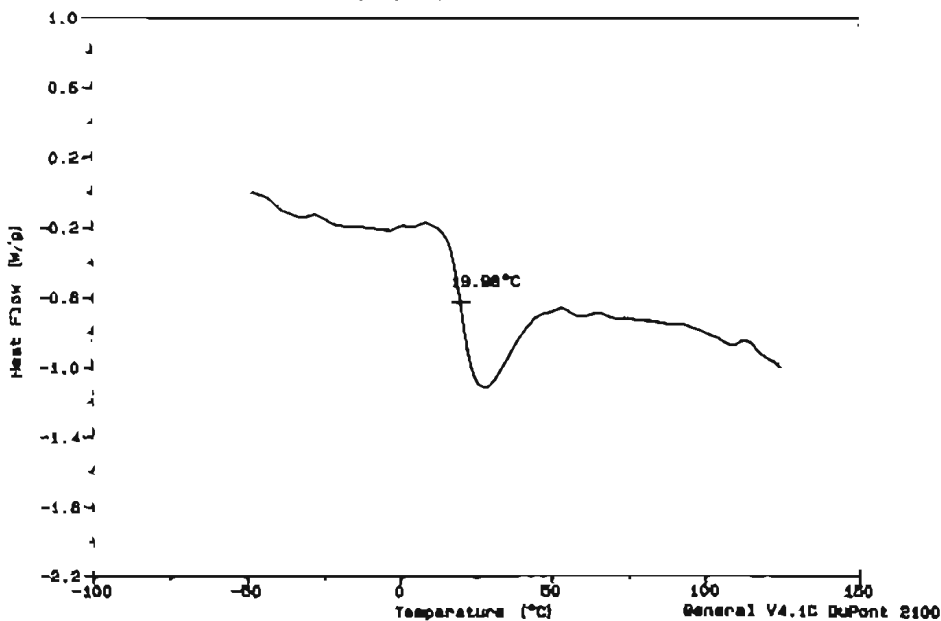


Termograma de MC-13

Sample: MUESTRAS MAU ENRIQUE ve-13
 Size: 2.3000 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

File: C:\SECTECI.520
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 28-Apr-05 12:40

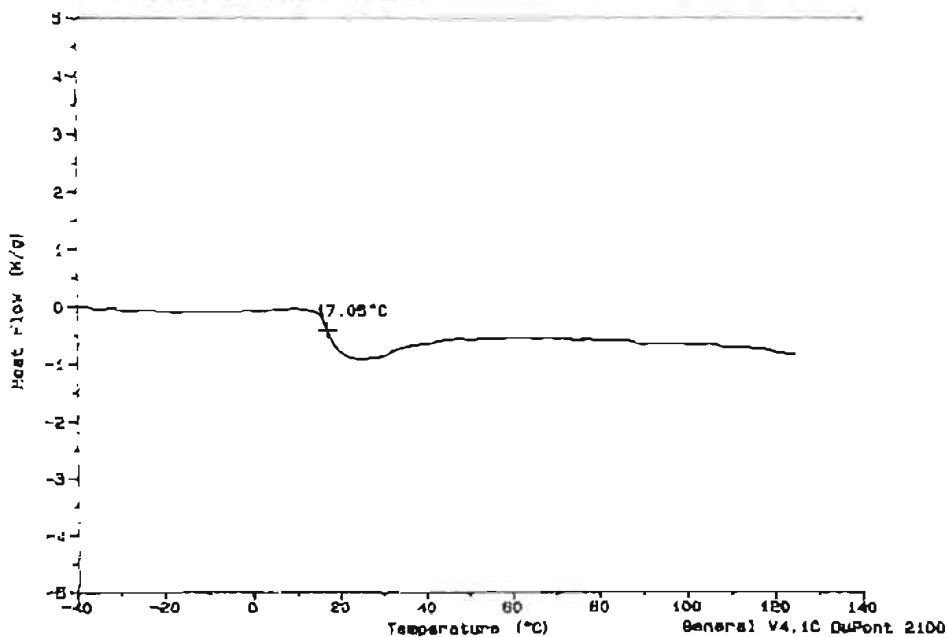


Termograma de MC-14

Sample: MUESTRAS MAU ENRIQUE MC-14
 Size: 2.4000 mg
 Method: DSC NORMAL
 Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

DSC

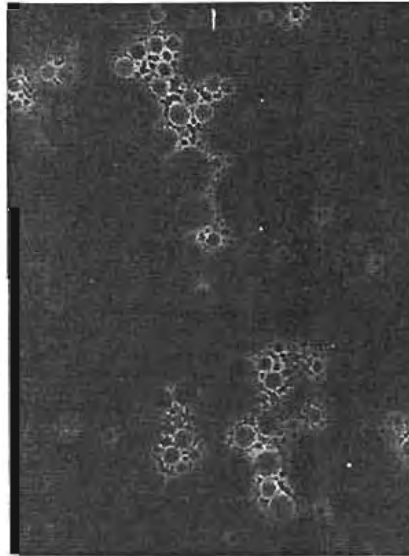
File: C:\SECTECI.521
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 28-Apr-05 13:19



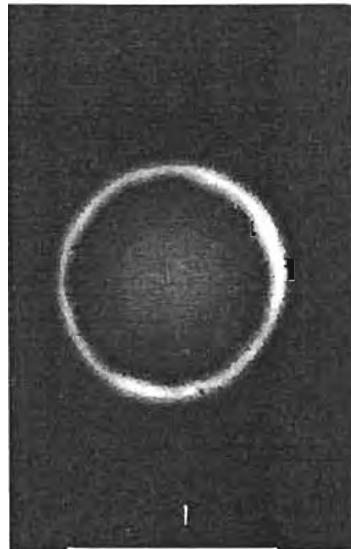
APÉNDICE *D*

Microscopia electrónica de transmisión

Microscopia Electrónica de Transmisión de CS-1

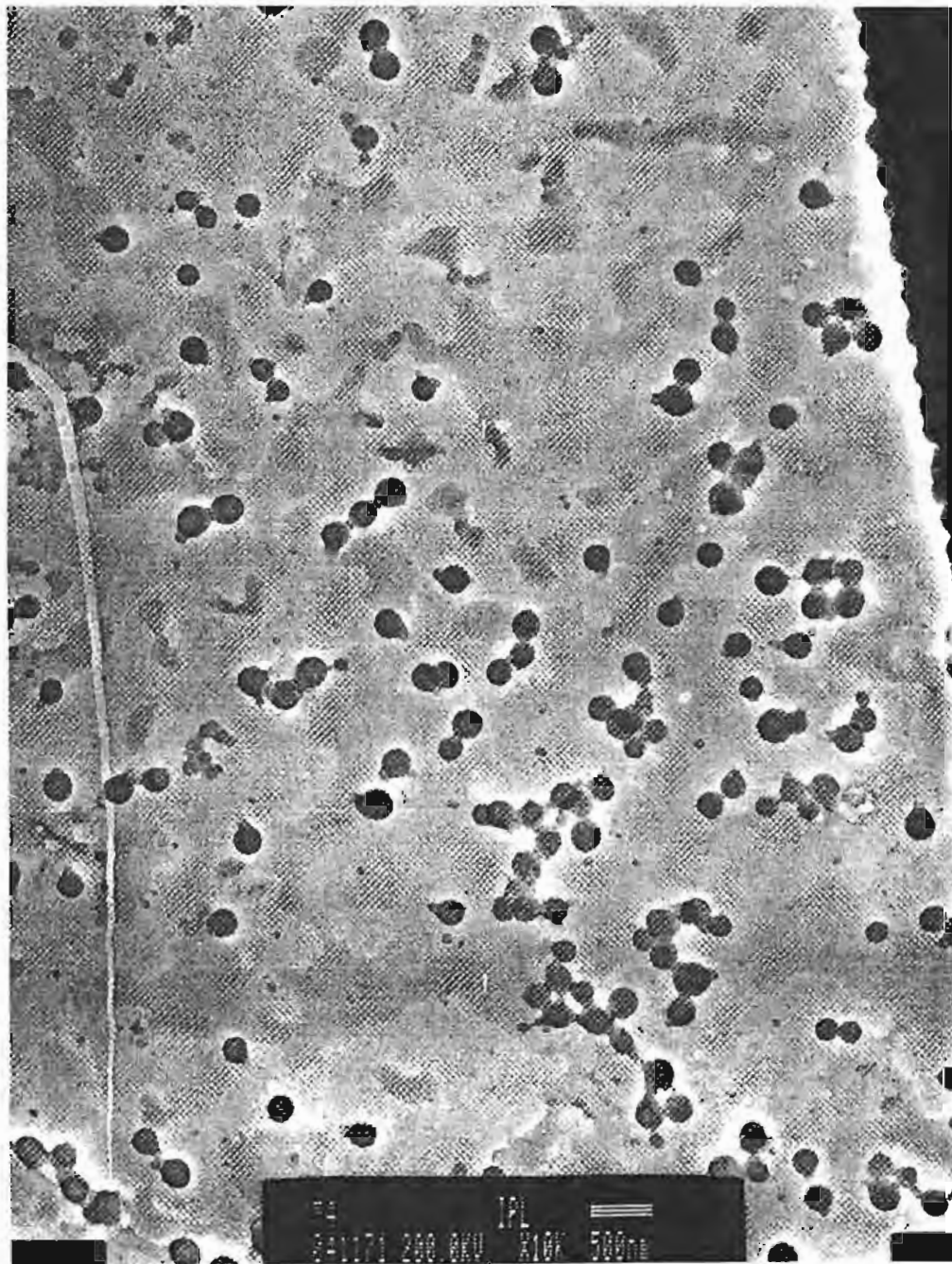


Microscopia de CS-1, teñida con PTA.

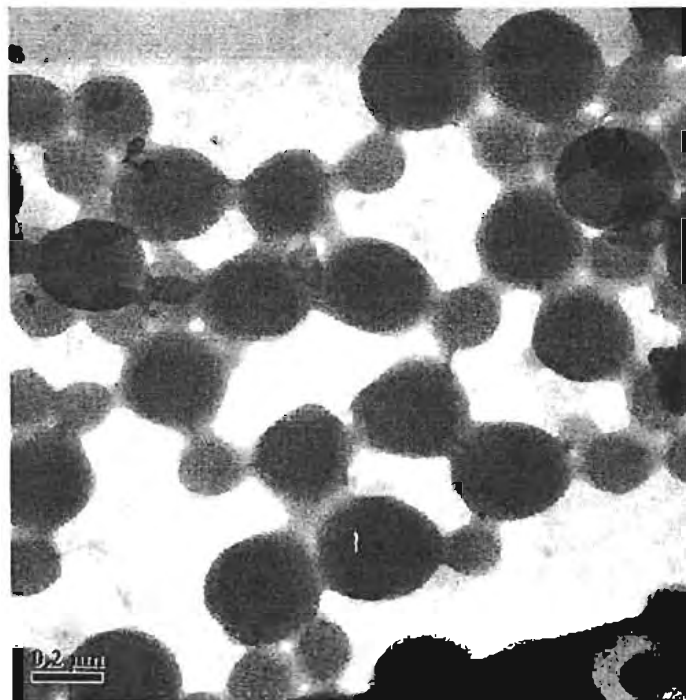
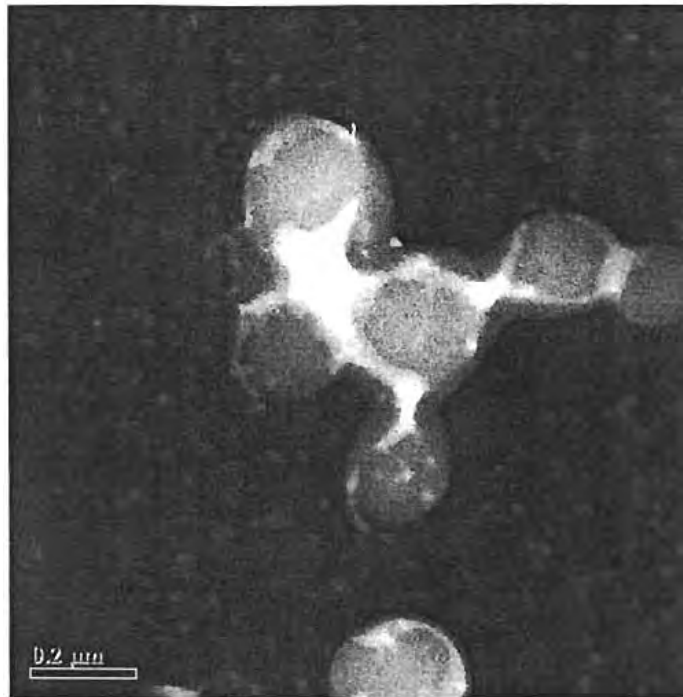


Microscopia de CS-1, teñida con PTA.

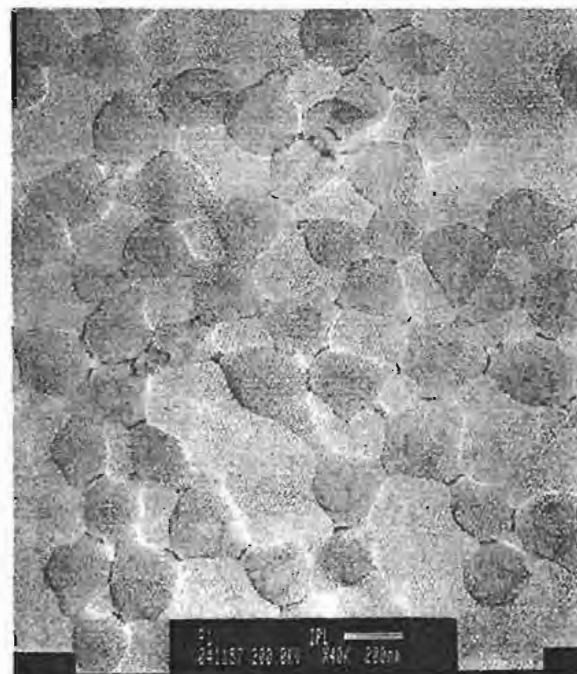
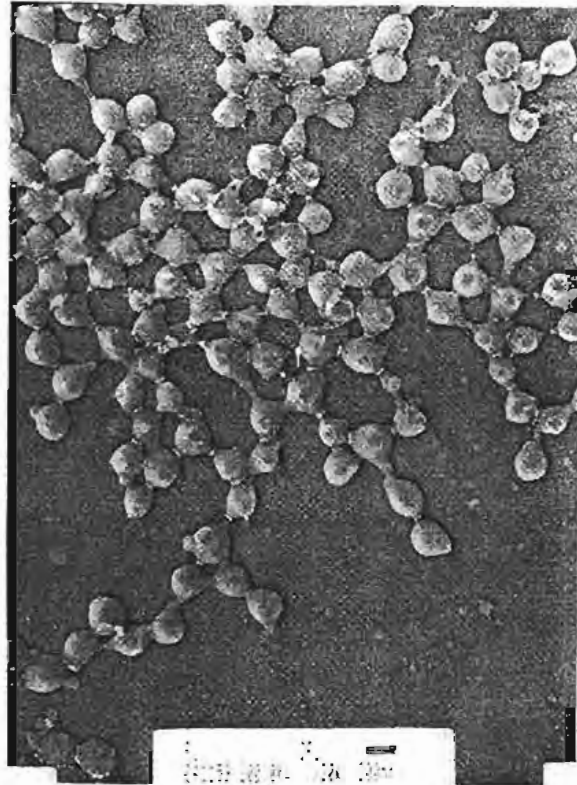
Microscopia de SEM-TEM de MC-1



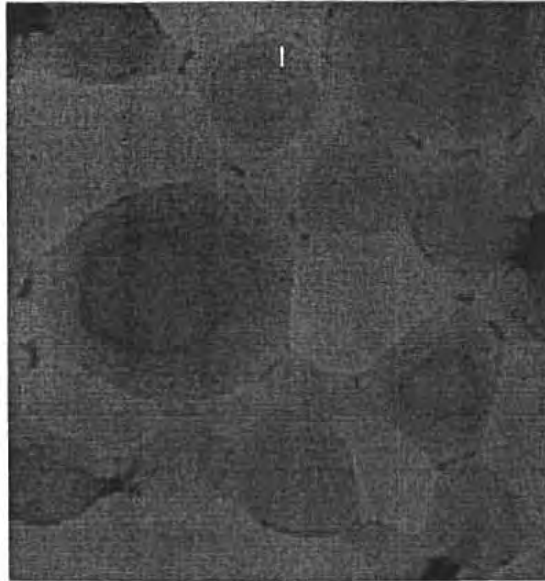
Microscopia de transmisión y barrido de MC-1



Microscopia de transmisión de MC-2



Microscopia de transmisión de MC-5



APÉNDICE E

Reactivos

* a 25°C
 ** a 80°C
^a CMC $1.6 \cdot 10^{-2}$ @ 21 °C en H₂O

Reactivos	Formula Química	Peso Molecular g/gmol	Densidad (g/cc)	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)	Índice de Refracción	Solubilidad en agua
Metacrilato de Metilo	CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ CH ₃	100.12	0.936	-48	101	1.4119	* 1.5 **1.6
Acrilato de Butilo	CH ₂ =CHCO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	128.17	0.894	-61	148	1.4160	* 0.15 **0.20
Persulfato de potasio	K ₂ S ₂ O ₈	270.33					
Dodecil mercaptano	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SH	202.18	0.845				
Meta bisulfito de sodio	Na ₂ S ₂ O ₅	190.00					
Hidróxido de sodio	NaOH	39.97					
Dimetacrilato de etilenglicol	[-CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ CH ₂ -] ₂	198.2	1.051				
^a Lauril sulfato de sodio	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ O ₄ SNa	284.11					
Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂ H ₂	110.11					
acrilato de 2-etilhexilo	CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃	184.28	0.885		215	1.4160	*0.04 **0.04

Continua

Reactivos	Formula Química	Peso Molecular g/gmol	Densidad (g/cc)	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)	Índice de Refracción	Solubilidad en agua
Estireno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	104.2	0.909			1.589	*0.032

APÉNDICE F

Nomenclatura

ABS: Terpolímero de Acilonitrilo-Butadieno-Estireno.

AIMS: Sistemas Acrílicos de Impacto.

ASTM: American Standard Test Method.

ATC: Agente de transferencia de Cadena.

BAC: Monómero de acrilato de Butilo.

CPE: Polietileno clorado.

CS: Núcleo-Coraza.

Dp: Diámetro de Partícula.

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.

EGDMA: Etilen Glicol Dimetacrilato.

2EHAc: Monómero de acrilato de 2-etilhexilo

EVA: Etilen vinilacetato.

FMI: Índice de Fluidez de Fundido.

I*: Iniciador activo.

LSS: Lauril Sulfato de Sodio.

MBS: Terpolímero de Metil metacrilato-Butadieno-Estireno.

M*: Monómero activo.

MMA: Monómero de metil metacrilato

μm: Micras.

NaOH: Hidróxido de Sodio.

nm: Nanómetros.

PBd: Poli(butadieno)

PMMA: Poli(metacrilato de metilo).

PBAc: Poli (acrilato de butilo).

P (2EHAc): Poli (acrilato de 2-etilhexilo)

phr: partes por cada cien de resina

PVC: Poli(cloruro de vinilo).

PS: Poliestireno

r.p.m.: Revoluciones Por Minuto.

SAN: Copolímero de Estireno-Acrilonitrilo.

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido.

TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión.

T_g: Temperatura de Transición Vítrea.

T_m: Temperatura de Fusión.