



6  
2ej

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**CARACTERIZACION SUPERFICIAL Y PRUEBAS DE  
ADHESION DE COPOLIMEROS FUNCIONALIZADOS  
ESTIRENO ( S ) / ACRILATO DE BUTILO ( ABu ) /  
ACIDO METACRILICO ( AMA )"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA:  
HECTOR ALLIER ONDARZA**

MEXICO, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# I N D I C E

CAPITULO	TEMA	PAG.
I	INTRODUCCION	1
II	OBJETIVOS	3
III	MARCO TEORICO	4
	A. POLIMERIZACION Y FUNCIONALIZACION	4
	B. TECNICAS DE LAVADO	5
	C. POTENCIOMETRIA	7
	D. ADHESION	9
IV	DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
	A. INTERCAMBIO IONICO	18
	B. CELDA DE ULTRAFILTRACION	19
	C. TITULADOR METTLER DL 20	20
	D. PRUEBAS DE ADHESIVIDAD	21
V	ANALISIS DE RESULTADOS	25
	A. CARACTERISTICAS DE LOS COPOLIMEROS FUNCIONALIZADOS	25
	B. LATEX LAVADO POR INTERCAMBIO IONICO	26
	C. LATEX LIMPIO POR REEMPLAZO DEL SUERO	30
	D. DISCUSION DE LOS RESULTADOS POTENCIOMETRICOS	33
	E. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ADHESIVIDAD	38
VI	CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS	54
	A. CONCLUSIONES GENERALES	54
	B. SUGERENCIAS Y PERSPECTIVAS	55
VII	BIBLIOGRAFIA	57
VIII	APENDICE	60
	A. MONOMEROS	60
	B. PESOS DE INTERCAMBIO IONICO	62
	C. CELDA DE ULTRAFILTRACION	63
	D. TITULADOR METTLER DL 20	64
	E. PRUEBA A.S.J.H. D 905-49	64

# CAPITULO I

## INTRODUCCION

Dentro de la rama de los materiales polimericos, la polimerizacion en emulsion tiene un lugar especial, ya que pueden obtenerse polimeros con un alto peso molecular y porcentaje de solidos que pueden llegar del 50 % hasta el 60 %. Casi siempre el latex de la polimerizacion es el producto al que se le da la aplicacion final.

Los polimeros funcionalizados son aquellos donde los latex tienen una funcion quimica en pequena cantidad que esta concentrada en la superficie o raramente en el interior de la particula.

La funcionalizacion de un latex se lleva a cabo porque se requiere la modificacion de las propiedades superficiales o basicas de un polimero. Esta se puede realizar por la incorporacion de grupos quimicos que pueden venir del iniciador, emulsificante o un monomero funcional que es el camino mas comun de utilizacion.

En la ultima decada, la funcionalizacion de latex ha recibido gran atencion ya que se utiliza en muchas aplicaciones practicas (pinturas, adhesivos, recubrimientos). Muchos trabajos de investigacion han sido desarrollados en la preparacion y caracterizacion de estos latex para darles propiedades especificas como estabilidad coloidal, adhesividad a un sustrato (fibras, cargas organicas o minerales, etc.). (1).

Desde hace muchos años, los adhesivos han adquirido una gran importancia en todas las industrias, la cual se debe a las ventajas que presentan las uniones por adhesivos sobre las uniones mecanicas como son el clavado, remachado y soldado (2).

En el presente estudio se escogio como base el sistema de copolimeros estireno (S) y acrilato de butilo (ABU)

funcionalizado con ácido metacrílico (AMA), ya que hay estudios previos de la copolimerización (S y ABu). Otro factor tomado en cuenta es el de la disponibilidad en México de estos monómeros.

Esta tesis se divide en 2 partes:

La primera consiste en un estudio de los copolímeros sintetizados (ver capítulo V pag. 25), por caracterización superficial que fue realizada mediante valoración potenciométrica directa con NaOH y por retroceso con HCl, previa purificación de los látex por 2 técnicas, una de intercambio iónico y otra de reemplazo del medio. La segunda parte, donde se estudiaron los látex con diferente porcentaje en sólidos, mayor cantidad de AMA y ABu, a los que se les efectuaron pruebas de adhesión que incluyeron apariencia de película seca, estabilidad al almacenaje, tiempo de secado en vidrio, tiempo de rasgado en papel y resistencia del pegado en madera de pino. Con estas pruebas se determina si los diferentes látex funcionalizados pueden servir como base para adhesivos.

## CAPITULO II

### OBJETIVOS

- Aplicar las técnicas de lavado de látex, por reemplazo del suero y el uso de resinas de intercambio iónico a los látex funcionalizados estireno (S)/ acrilato de butilo (ABu) / ácido metacrílico (AMA).
- Aplicar las técnicas potenciométricas para la titulación de los grupos carboxílicos superficiales de estos látex.
- Determinar la relación funcionalidad-propiedades de adhesión de estos látex.

## CAPITULO III

### MARCO TEORICO

#### A. Polimerización y funcionalización.

La síntesis de polímeros puede llevarse a cabo por diversos métodos, figurando entre ellos el de emulsión, que es utilizado mucho hoy en día.

Los componentes esenciales para un sistema de polimerización en emulsión son: monómeros, un agente tensioactivo, un iniciador y agua. Al principio el agente tensioactivo está en la forma de micelas, agregadas en forma de esferas o cilindros, con sus extremos hidrofóbicos orientados hacia adentro y sus hidrofílicos hacia afuera. Estas micelas se forman cuando la concentración del tensioactivo excede la c. m. c. (3).

Mientras, el iniciador en la fase acuosa forma los radicales libres, pero las micelas atrapan a la mayoría de estos. Y aquí el sistema a bajas conversiones consiste de partículas en crecimiento estabilizadas por el tensioactivo, alimentadas constantemente por gotas de monómero. Llega el momento en que las micelas desaparecen porque han sido absorbidas por el emulsificante. El número de partículas en este momento se mantiene constante.

Cuando se desean características especiales como una mayor estabilidad mecánica o al envejecimiento, mayor adhesión, se puede optar por agregar un monómero que tenga un grupo funcional.

Dentro de esta familia de monómeros existen varios de ellos con diversos grupos funcionales que pueden ser por ejemplo los grupos epoxi, sulfato, amida, alcohol o carboxílico.

Los polímeros funcionalizados son aquellos que contienen una pequeña proporción de unidades monoméricas las cuales soportan grupos funcionales característicos y una mayor proporción de unidades monoméricas las cuales no contienen estas funciones. La

proporcion adecuada (a de 0.1 al 10% en peso) en la mayoría de los casos es del 5 al 10%. Estos pueden estar distribuidos en diferentes lugares como en el interior o en la superficie de la partícula.

En nuestro sistema es deseable que una alta proporción del ácido carboxílico se encuentre en la superficie de la partícula ya que esto mejora la estabilidad coloidal, capacidad de adhesión del polímero, de ahí que se hayan hecho esfuerzos por caracterizar la superficie de los polímeros y sus grupos.

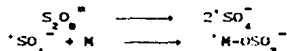
De los diferentes métodos existentes para caracterización, solo las titulaciones conductimétricas, potenciométricas y la electroforesis dan información sobre los grupos funcionales superficiales (4).

Los monómeros utilizados fueron estireno (S) y acrilato de butilo (ABU), funcionalizados con ácido metacrílico (AMA). El iniciador fue persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) y el emulsificante laurilsulfato de sodio (LSS).

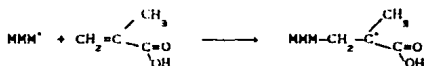
El proceso de polimerización en emulsión utilizado fue de edición por etapas.

Los grupos funcionales que se esperan encontrar en la superficie de las partículas son dos que provienen, uno  $SO_4^{2-}$  del iniciador y otro  $COO^-$  del AMA.

La reacción del iniciador es:



La reacción con el ácido metacrílico es:



## B. Técnicas de lavado.

Han sido propuestos tres métodos para la limpieza de los latex: intercambio iónico, reemplazo del suero y diálisis. La diálisis es lenta e ineficiente, pues existen resultados reportados de limpieza de este método que son solo parciales (5).

El intercambio iónico de los métodos propuestos es el más eficiente; el proceso se realiza por lotes en repetidas



ocasiones. El contacto del látex con la resina puede cambiar el diámetro de partícula debido a la coalescencia de las partículas más pequeñas en las perlas de la resina. Además no es posible cuantificar lo que queda en el reactor de reacción. Este método posee la desventaja de tener que lavar las resinas.

El método de reemplazo de la resina ha resultado ser más eficiente que los dos anteriores y tiene las siguientes ventajas: 1) No es necesaria purificar las resinas 2) Las impurezas solubles pueden ser cuantificadas fácilmente.

Es posible combinar los métodos de intercambio y reemplazo, en la purificación de polímeros en emulsión (4).

### 1. Intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico son macromoléculas insolubles en agua, compuestas por una alta concentración de grupos polares, básicos o ácidos, incorporados a una matriz de un polímero sintético (resinas estirenicas, acrílicas, etc.).

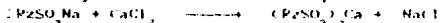
Estas resinas reaccionan como ácidos, bases o sales, pero poseen la cualidad de tener sólo cationes o aniones con habilidad para tomar parte en la reacción química, por su capacidad de migración, ya que tienen un ion migratorio y un contra ion estacionario para tener un balance de cargas eléctricas. Las resinas se llaman catiónicas o aniónicas, según sea el ion migratorio (catión o anión).

La ventaja de las resinas de intercambio iónico es que pueden recuperar su capacidad original, mediante el procedimiento que se llama regeneración y este permite utilizarla una y otra vez.

La diferencia más importante es que las resinas de intercambio iónico son insolubles y por lo tanto remueven iones de las disoluciones, formando así sales de resinas contra los ácidos y bases, ya que dan lugar a sales solubles que se mantienen presentes en la disolución.

Las reacciones propias de las resinas son las:

#### RESINAS CATIONICAS FIJAS



### RESINAS ANIONICAS DEBILES



donde: R<sub>2</sub> representa la matriz insoluble de la resina.

R es un grupo alquilo o hidrogeno.

Dentro de las resinas anionicas fuertes, existen dos tipos segun sus grupos activos:

- I.- Amonio cuaternario, que es mas basico que el tipo
- II.- Grupos etanolamina.

Referente a la estabilidad termica de la resina anionica en ciclo hidratado no existe una regla para la temperatura de trabajo (ver (6)).

### 2. Reemplazo del suero.

La osmosis inversa separa un soluto de una disolucion forzando al disolvente a fluir a traves de una membrana, aplicando una presion mayor a la osmotica normal. En cuanto a la utilizacion de los terminos se aplica el de osmosis inversa cuando tienen aproximadamente el mismo tamaño de partícula, las moleculas del soluto y las del disolvente; el de ultrafiltracion es usado para separaciones donde las moleculas de soluto son diez o mas veces mayores que las del disolvente y son mas pequeñas que el agua.

Ademas del uso frecuente de la osmosis inversa en la desalinizacion de agua de mar, puede ser usada para separar mezclas de materiales dificiles de separar por otros metodos, como polimeros naturales o sinteticos. A separacion de grandes con entreceros de solidos en suspension es posible si se usa suficiente agitacion para prevenir la formacion de precipitados en la membrana. Igualmente el metodo es útil al purificar materiales inestables termica y quimicamente, como aditivos de alimentos, reactivos biologicos, etc. (6).

### C. Potenciometria.

Los metodos potenciométricos comprenden dos tipos de analisis: la medicion directa de un potencial de electrodo con la

cual se puede determinar la concentración (o más exactamente, la actividad) de un ion activo; y los cambios en la fuerza electromotriz que produce la adición de un titulante (5,9).

El instrumental necesario para las medidas potenciométricas comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador, y un dispositivo de medida del potencial.

El método de la fuerza electromotriz puede aplicarse a cualquier titulación volumétrica, para la cual se disponga de un electrodo indicador que pueda detectar la actividad de cualquier uno de las sustancias involucradas. Además del establecimiento del punto de equivalencia de una reacción, el trazo completo de una curva de titulación potenciométrica proporciona información adicional relativa a la muestra y sus reacciones.

Las principales ventajas del método son su exactitud, la posibilidad de obtener una sucesión de puntos de equivalencia para mezclas de reactivos (no se necesita usar indicadores coloridos) y que los factores de potenciales de empuje líquido y de coeficientes de actividad tienen poco o ningún efecto.

La curva de titulación puede detectarse punto por punto, graficando en las ordenadas los valores sucesivos de la fuerza electromotriz de la celda v.s. el volumen correspondiente (o miliequivalentes) de titulante agregado. El punto final puede localizarse a partir del punto de inflexión de la curva de titulación, que corresponde a la velocidad máxima de cambio de la fuerza electromotriz de la celda por unidad de volumen de titulante agregado.

Se puede localizar, un punto final preciso, graficando valores sucesivos de la velocidad de cambio de la fuerza electromotriz de la celda, en función de cada incremento de titulante en las cercanías del punto de inflexión. Llámese "primera derivada" al punto máximo de la curva, que corresponde al punto de inflexión de la curva normal de titulación.

Las titulaciones potenciométricas pueden efectuarse de manera manual o automática, así que este método es flexible en el equipo a utilizar, pero posee la ventaja de que se puede usar en reacciones lentas.

Este tipo de aparatos tiene algunas que tienen a ser la

unidades de vertido, que operan por medio de un tornillo micrométrico conectado a un motor que impulsa al embolo. Este tipo de unidades protegen al titulante de oxidarse o contaminarse. Para asegurar una respuesta rápida, la punta de la jeringa debe estar entrente y cerca del electrodo indicador y dirección de agitación, para que el electrodo sea bañado completamente por la disolución durante la titulación (6).

#### D. ADHESION.

Un adhesivo es una sustancia capaz de mantener dos materiales juntos por contacto de superficies, y que, una vez unidos, se requiere de un cierto trabajo para separarlos (10).

Un material adhesivo debe ser líquido o semisólido pegajoso, cuando menos por el tiempo suficiente para estar en contacto con la superficie y mojarla, para ser usado como una capa relativamente delgada para formar una unión capaz de transmitir tensión de un sustrato a otro.

##### 1. Tratamiento de las superficies de los sustratos:

La preparación de las superficies a unir es un factor muy importante para obtener un pegado óptimo (11).

- a) Limpieza.
- b) Ataque físico de las capas superficiales.
- c) Modificación de las capas superficiales.
- d) En algunos casos es necesario preparar las superficies con los llamados agentes primarios (primers) o reforzantes.
- e) Tratamientos químicos.

##### 2. Clasificaciones de los adhesivos (12).

Los adhesivos no pertenecen a ninguna clase de material específico y por ello, no existe ninguna mejor forma para clasificarlos.

Los adhesivos pueden ser clasificados por modo de aplicación, composición química - de acuerdo a su origen - compatibilidad por varios adherentes, por propiedades físicas o por su función.

Usualmente, se usa una clasificación mixta (13), por ejemplo: los adhesivos orgánicos e inorgánicos que son separados, y luego los adhesivos orgánicos por sus propiedades.

El Instituto Británico de Estandares (2), propone una clasificación de adhesivos basada en la composición química o en el ingrediente más importante del que el adhesivo esté hecho. Además de esto, algunas otras consideraciones se han hecho para el uso de sistemas tabulados para la completa descripción de los adhesivos en términos de los diferentes factores que interesan al usuario.

El esquema que se presenta a continuación está basado en el origen y el carácter químico y físico del ingrediente principal en la formulación del adhesivo.

Clasificación de adhesivos basado en el ingrediente principal de la formulación (12).

Origen y tipo básico	Material adhesivo
Natural	Animal-----Albúmina, pegamento animal, caseína, cera de abeja.
	Vegetal-----Resinas naturales; aceites y ceras; proteínas; carbonhidratos.
	Mineral-----Materiales inorgánicos; resinas minerales; bitumen.
	Elastómeros-----Hule natural (polisopreno, silicones, policloropreno, polibutadieno, etc.).
Sintético	<b>Termoplástico:</b>
	Derivados de celulosa (metil celulosa, hidroxetil celulosa, etil celulosa).
	Polímeros y copolímeros vinílicos (acetato de polivinilo, alcohol, acetato).
	Políesteres (saturados).
	Poliacrilatos (acrilatos, metacrilatos, monoacrilatos, acrilamidas).
	Poliéteres (polihidroxi éteres, éteres polifenólicos).
	Polisulfónicos.
	Plásticos aminicos (urea y formaldehidos melamínicos y sus modificaciones).
	<b>Termofijo:</b>
	Epoxicos y modificaciones (poliamida epóxica, bitumen epóxico, polisulfuro epóxico, nylon, epóxico).
	Resinas fenolicas y modificaciones (fenol y formaldehidos de resorcinol, fenólico-nitrato, fenólico-neoprenil).
	Políesteres (insaturados).
Poliaromáticos (politenzotriazol, polifenolico, poliamida, polifenolaminodasici).	
Furanos (fenol furural).	

## 2. Composición de los adhesivos.

Muchos de los antiguos adhesivos estaban basados en un solo material, pero mientras estos todavía son útiles para ciertas aplicaciones, la mayoría de los adhesivos hoy en día se componen de mezclas de varios materiales.

Los componentes de un adhesivo usualmente se determinan por la necesidad de satisfacer ciertas propiedades en el adhesivo, o en la unión final.

El componente básico es la sustancia unificante que proporciona la fuerza cohesiva y adhesiva en la unión. Los otros constituyentes son los llamados aditivos y cumplen otras funciones en el adhesivo, de acuerdo a la necesidad del usuario.

### Plastificantes y agentes adherentes (13).

Los polímeros existen en diferentes estados físicos a diversas temperaturas. Si la secuencia de estados es enumerada como una función de aumento de temperatura, el primero es sólido amorfo o con cierta cristalinidad a la temperatura más baja. A medida que la temperatura sube, el elemento elástico que predomina a esta temperatura se va perdiendo hasta llegar a una temperatura en la cual los elementos elásticos y viscosos son similares.

Si se sigue aumentando la temperatura, el elemento viscoso predomina sobre el elemento elástico y, eventualmente, el material se vuelve líquido, pero aun conserva cierto grado de elasticidad. Si la temperatura sigue subiendo, se reduce la viscosidad hasta que la inestabilidad química destruye el polímero. Cabe aclarar, que no todos estos estados se exhiben en un polímero, y que los polímeros entrecruzados tienen muy poca respuesta a la temperatura y se descomponen en lugar de fundirse.

La temperatura a la cual los polímeros lineales exhiben propiedades viscoelásticas pueden ser modificadas considerablemente si se mezclan con los llamados plastificantes.

Los plastificantes, se puede decir que son disolventes para los polímeros, que al incorporarse separan las cadenas de polímeros, lo cual facilita la deformación de este. En general, los plastificantes sirven para mover la posición de los polímeros en las escalas temperatura/frecuencia de cualquiera de las

propiedades sensibles a esas variables. Un plastificante así mismo se puede usar para modificar la pegajosidad del polímero.

También se ha observado que ciertos materiales resinosos aumentan la pegajosidad, aunque la acción de estos sobre el polímero no es la misma que la de los plastificantes. La acción es distinta, debido a que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es más alta que la del polímero al cual le están impartiendo la pegajosidad.

Esta pegajosidad depende de propiedades del material resinoso, tales como la baja tensión superficial y el bajo peso molecular. El bajo peso molecular de estos agentes imparte cierta fuerza cohesiva al adhesivo y previene la formación de finas películas del material en la superficie de unión, ocasionada por la difusión de este, lo cual traería como consecuencia la formación de un límite débil en la unión. La baja tensión superficial disminuye, en general, la tensión superficial del adhesivo, permitiendo así un mejor mojado a la superficie del sustrato.

#### Diluyentes.

Estos se emplean como un vehículo disolvente para los otros componentes del adhesivo. También se usan para dar la viscosidad necesaria y así obtener un adhesivo delgado y uniforme, que pueda dar una capa sobre la superficie a pegar. En ocasiones se pueden agregar resinas líquidas en lugar de diluyentes para controlar la viscosidad.

Los diluyentes, en algunas formulaciones específicas, también preparan la superficie donde va a actuar el adhesivo, favoreciendo la penetración de este.

#### Materiales de relleno.

Estos son materiales no adhesivos que mejoran las propiedades de trabajo, permanencia, fuerzas u otras cualidades de la unión adhesiva. Los más comunes en los adhesivos son: polvo de aserrín, alúmina, sílica, polvo de metales, polvo de titanio, arcilla de porcelana, tierras, asbestos, polvo de pizarra y fibra de vidrio. Algunos se usan para bajar el costo del adhesivo.

También pueden actuar como extendedores en las formulaciones, algunos de los anteriores.

### Entendedores.

Estas son sustancias que normalmente tienen propiedades adhesivas, y se añaden como diluyentes para reducir la concentración de otros componentes adhesivos y que, por lo tanto, bajan el costo del adhesivo.

Algunos entendedores comunes son las harinas, ligninas solubles, resinas sintéticas parcialmente curadas y pulverizadas.

### Las TEORIAS DE LA ADHESION.

Las teorías de adhesión no han influido sobre el gran desarrollo de los adhesivos; esto tal vez debido a la falta de teorías que satisfagan los fenómenos de adhesión y a que, hasta ahora, ha sido más sencillo preparar adhesivos y hacer pruebas de ensayo y error.

Pero gracias a esto mismo, los adhesivos han llegado a tal grado de desarrollo que ya se hace indispensable el entendimiento de los principios involucrados en las uniones por adhesivos.

Hay un gran número de teorías sobre la adhesión, pero ninguna de ellas ha podido explicar totalmente los resultados experimentales, aunque todas ellas coinciden que la adhesión es un fenómeno interfacial y que el mojado de los sustratos es esencial para la adhesión.

Las fuerzas responsables del fenómeno de adherencia han sido atribuidas a enlaces químicos, a adherencia mecánica, a adsorción física y química o a fuerzas electrostáticas de atracción inherentes a toda la materia.

Las teorías adhesivas contemporáneas se pueden dividir en cinco categorías:

#### 1. Teoría de la adhesión (12,13).

Esta teoría admite la formación de enlaces primarios específicos en la interfase. Estos enlaces son los que incrementarían la fuerza mecánica del área pegada. Si bien es cierto que ocurren cambios químicos en la interfase, este hecho por sí solo no prueba que haya alguna contribución a la resistencia mecánica de la unión. Pero, si clasificamos al puente de hidrógeno como un enlace químico, se podría usar como ejemplo de este caso.

Se ha dicho que los agentes primarios (primers) involucran



en la adhesión fuerzas atractivas de tipo enlace químico pero, en realidad, los cambios químicos aumentan la compatibilidad de las superficies de contacto en lugar de enlaces químicos específicos.

### 2. Adhesión mecánica (12,14).

Esta teoría de la acción adhesiva se basa en el postulado de que la adhesión es debida a un enclavamiento mecánico de los componentes; como teoría científica, ésta ha sido relegada, ya que hacen la distinción entre una verdadera adhesión, un simple empotrado. Sin embargo, existen ejemplos de fenómenos de adhesión donde, para dar una explicación completa del fenómeno, es necesario invocar al comportamiento mecánico.

No se debe confundir la situación donde, con un buen adhesivo y una unión bien diseñada, la resistencia bajo presión o carga es una simple función de la fuerza mecánica del adhesivo.

La perspectiva mecánica de la acción adhesiva se tipifica muy bien en el pegado de madera. La madera se limpia y se le hacen asperezas de manera que el pegamento pueda penetrar en las irregularidades de la superficie y, por lo tanto, "enclavarse" al material. Otro enfoque mecánico más sofisticado es el tratamiento abrasivo de las superficies, anterior a la unión adhesiva, ya que aumenta el área de contacto y, por lo tanto, mayor posibilidad de enclavamiento.

Entonces, se puede decir que las uniones adhesivas poseen un componente mecánico importante que es esencial en la función de la unión, pero este tipo de componente no puede ser suficiente para explicar el mecanismo completo donde dos superficies se están uniendo.

### 3. Teoría de la difusión (14).

Esta teoría explica el fenómeno de adhesión, asumiendo que existe una difusión a través de la interfase de las cadenas moleculares del polímero.

La difusión molecular es importante en la combinación de películas adhesivas por arriba de sus temperaturas de transición vítrea. Los adhesivos en solución o suspensión se aplican usualmente a la superficie de los dos adherentes y se dejan secar antes de combinar las superficies adhesivas. La combinación adecuada debe involucrar la desaparición de la interfase y éste es un proceso de difusión.

#### 4. Teoría electrostática (12,14).

Si dos cuerpos se ponen en contacto y tienen la misma temperatura, se necesitará una fuerza para separarlos. La fuerza de atracción puede venir de las fuerzas de Van der Waals, pero si los cuerpos son de diferentes sustancias, también habrá fuerzas electrostáticas. Estas fuerzas surgen de las cargas que se crean en ambos lados de las áreas encontradas cuando dos cuerpos distintos se ponen en contacto. Estas fuerzas eléctricas surgen por la diferencia de función de trabajo electrónico.

A este respecto, ha habido mucha discusión acerca de la contribución que las cargas electrostáticas hacen al fenómeno de adhesión. La mayoría de los investigadores opinan que la contribución a una adhesión dependiente de un adhesivo es muy pequeña o despreciable, pero otros opinan que, aunque es más notorio en los adherentes bituminosos, en la adhesión sí hay contribución apreciable de las fuerzas electrostáticas. No existen experimentos que confirmen esto, más que el muy conocido fenómeno de descarga que es la aparición de chispas saltando rápidamente de un sustrato.

Pero, esto podría ser debido a que sólo fueron las cargas que se originan cuando dos materiales distintos se ponen en contacto, sin contribuir apreciablemente a la adhesión. Estas cargas podrían deberse a la gran fuerza de unión, más que ser la causa de dicha unión.

#### 5. Teoría de dispersión (2).

Esta teoría establece que la explicación de la fuerza de unión adhesiva son las fuerzas de dispersión de London.

Estas fuerzas tienen su origen por el espacio desigual de los electrones alrededor de los núcleos, por lo que, para que existan estas fuerzas, los átomos deben estar muy cerca uno de otro.

De acuerdo con esta teoría, dos materiales no deberían separarse si se han puesto en contacto. Pero esto no sucede en la realidad, y se debe a:

- Que en realidad los dos materiales no han estado en contacto uno con otro debido a que existen en las superficies capas de grasa, polvo u óxido.
- Que tampoco llegan a estar en contacto debido a que

la superficie es desigual y, por lo tanto, el área de contacto efectiva es de mínima importancia.

De esto se deduce que un adhesivo debe estar en estado líquido y además debe mojar la superficie. El mojado de una superficie depende de la tensión superficial del líquido.

#### Fenómenos responsables de la unión adhesiva (2).

##### Mojado.

El mojado es esencial para la unión adhesiva, pero a este respecto hay que distinguir entre la diseminación de líquido sobre el sustrato y el verdadero mojado, ya que sin esto las uniones fuertes son imposibles.

El mojado resulta de una afinidad química entre el líquido y el sólido, por ejemplo, un calentamiento lento de adhesivos durante su curado dan uniones más fuertes que productos de composición similar curados rápidamente a temperatura ambiente.

##### Encogimiento.

Los adhesivos frecuentemente se encogen durante el curado, debido principalmente a que los disolventes en el adhesivo se evaporan, dejando menor masa en la línea de unión.

El resultado de este encogimiento es la aparición de tensión en la superficie (interfase) adhesivo-sustrato y la posible formación de grietas y huecos en la línea de unión.

Los adhesivos suaves se adaptan mejor a la tensión por encogimiento que los adhesivos rígidos.

##### Coefficientes de expansión.

Las diferencias en expansión entre adhesivo y sustrato pueden llevar a problemas serios de tensión en la interfase de la unión. Una diferencia de más de siete veces en los coeficientes de expansión entre el epoxi y el acero nos indica que el adhesivo debe expandirse más de siete veces para mantenerse al nivel del acero cuando la temperatura cambia.

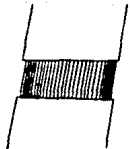
Acero		$8 \times 10^{-6}$ cm/°C
Epoxi		$60 \times 10^{-6}$ cm/°C
Fenolico		$25 \times 10^{-6}$ cm/°C

Fig. 1. Diagrama de interfase mostrando la diferencia en coeficientes de expansión.

Existen algunas soluciones a este problema de diferencia en los coeficientes de expansión:

- Usar un adhesivo elástico que se expanda y contraiga con la temperatura. La desventaja es un problema de deformación (creep flow) y, por lo tanto, una unión sin fuerza.
- Ajustar el coeficiente de expansión del adhesivo a la mitad de la diferencia de los coeficientes de expansión de los sustratos.
- Recubrir uno ambos sustratos con un "primer" o agente acoplante. Esta sustancia usualmente es elástica o posee un comportamiento intermedio de expansión.

## CAPITULO IV

### DESAROLLO EXPERIMENTAL

#### A. Intercambio iónico.

El intercambio iónico se basa en una técnica en la cual se tiene un lecho mixto de resinas de intercambio iónico aniónicas (en forma  $\text{OH}^-$ ) y cationicas (en forma  $\text{H}^+$ ); para eliminar el iniciador y emulsificante del látex, reemplazando los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  que provienen del iniciador y emulsificante, por iones  $\text{H}^+$  que provienen de las resinas de intercambio iónico. (Ver apéndice pág. 62).

##### 1. Lavado de las resinas.

Se procede a lavar primero las resinas con un mezcla de agua desionizada y metanol en una relación 1:1 haciendo los lavados necesarios hasta que no se elimine ningún color en la solución con que se lavan.

Después de lo anterior, se continúa con el siguiente ciclo de lavado para 100 g de cada resina (1B). (Ver tabla 1).

El lavado completo de las resinas comprende cuatro ciclos tal y como están descritos aquí.

##### 2. Utilización de las resinas de intercambio iónico.

Las resinas se lavan como se indica en el procedimiento que se ha descrito y con ellas se realizan varios lavados por lotes de látex y consisten en lo siguiente:

Una parte de látex final se diluye al 3-5 % de sólidos y se coloca en un matraz Erlenmeyer. Se agrega cierta cantidad de resinas aniónica y cationica en una proporción de 50:50 y se pone en agitación con la ayuda de una barra magnética durante aproximadamente 45 min.

Tabla 1

Aniónica					Cationica				
Ciclo	1	2	3	4	Ciclo	1	2	3	4
HCl 2N 300 ml					NaOH 3N 300 ml				
Agua caliente 55°C 400 ml					Agua caliente 55°C 400 ml				
CH <sub>3</sub> OH 300 ml					CH <sub>3</sub> OH 300 ml				
Agua fría 400 ml					Agua fría 400 ml				
NaOH 3N 300 ml					HCl 3N 300 ml				
Agua caliente 55°C 400 ml					Agua caliente 55°C 400 ml				
CH <sub>3</sub> OH 300 ml					CH <sub>3</sub> OH 300 ml				
Agua fría 400 ml					Agua fría 400 ml				

Como lo anterior, se procede a filtrar el latex midiendo su conductividad. Esto se repite cuantas veces sea necesario hasta que la conductividad del latex haya bajado lo suficientemente, que es cercana a la del agua.

**B. Celda de Ultrafiltración.**

(Para descripción ver apéndice capítulo VIII pag. 63).

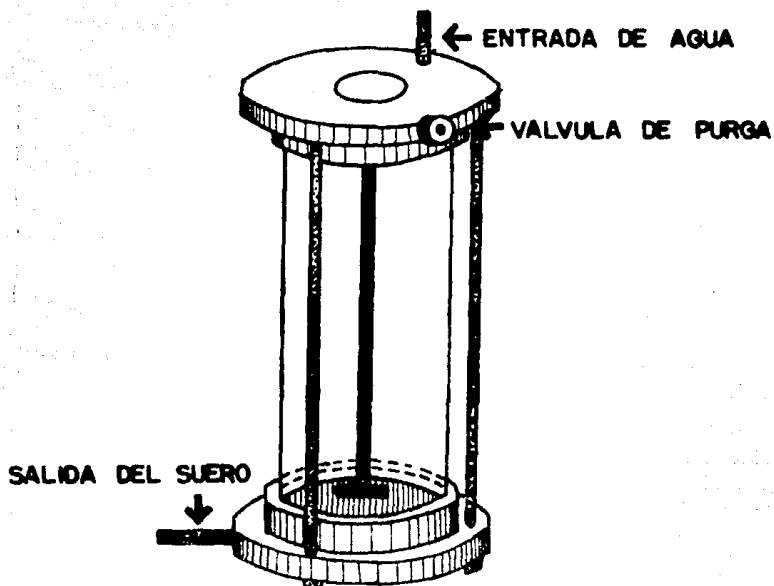


Fig. 2

CELDA DE ULTRAFILTRACION  
FACULTAD DE QUIMICA

### 1. Funcionamiento.

La celda se abre desatornillando las tres tuercas de la tapa inferior, que al mismo tiempo son sus soportes. Se quita la tapa con cuidado. Se retira también el empaque de hule que se halla encima de la charola de acero. Sobre la charola se coloca una membrana de filtración (MILIFORE VMV 0025) con la cara opaca hacia la charola. Se pone de nuevo el empaque en su lugar, se vuelve a montar la tapa inferior en su lugar en la celda.

Se aprietan las tuercas (patas) que cierran la celda. Se abre la válvula de purga que se encuentra en la parte superior. Se inyecta el látex a lavar en el interior de la celda. Se coloca sobre una parrilla de agitación magnética y se conecta a un depósito de agua destilada y desionizada colocado a 1.5 m de altura. Se llena con agua el depósito, cuidando de cerrar la válvula de purga al llenarse.

La filtración se lleva a cabo hasta que la conductividad del suero de filtrado sea semejante a la del agua desionizada. Se necesita una vigilancia continua ya que, de no estar girando la barra magnética, el látex se precipita tapando la membrana y por ende ya no filtra.

### C. Titulador Mettler DL 20 (15).

(Para descripción ver apéndice capítulo VIII pág. 64).

El titulador compacto Mettler DL 20 es una estación de análisis volumétrico completa. Permite hacer y evaluar titulaciones de forma automática.

La fácil operación del titulador Mettler DL 20 es una de sus características más importantes.

El Mettler DL 20 maneja diferentes parámetros de configuración (ver referencias (6)) para realizar diferentes tipos de titulación.

La configuración utilizada en todas nuestras titulaciones fue la siguiente:



Tabla 2: Parametros	
Parametro:	Configuración:
1	113
2	3
3	0
4	1
5	0
6	1800 (NaOH)
	600 (HCl)
7	11
8	1
9	0
A	0
B	0
C	0

Antes de realizar una titulación se pregunta el peso de la muestra y el número de identificación. Lo demás es automático en el procedimiento.

#### 1. Funcionamiento.

Al encender el equipo, se pide la fecha actual en día, mes y año; otra opción es aceptar la fecha almacenada oprimiendo (RESET). (Para la instalación del equipo ver referencia 15).

Todas las operaciones pueden ser abortadas pulsando la tecla (RESET), la cual llena además la bureta y pone la pantalla en ceros. Antes de llevar a cabo una titulación es recomendable revisar los parámetros de configuración para que no vaya haber un error.

#### **D. Pruebas de adhesividad.**

Ya que se quería analizar si los copolímeros obtenidos podrían servir como una base para adhesivos, se efectuaron las pruebas que se describirán enseguida las cuales corresponden a las pruebas que se les hacen a nivel industrial a los adhesivos para conocer su calidad.

#### 1.- Contenido de sólidos:

Se toma una muestra de 5g que es colocada en una charola de

aluminio y secada en una estufa a 130°C durante media hora. El contenido de sólidos es determinado mediante diferencias de peso de la charola al inicio de la prueba y al final de esta.

#### 2.- Determinación del pH:

En esta prueba se mide el pH del latex para conocerlo mediante un electrodo de vidrio o papel indicador.

#### 3.- Determinación de viscosidad a 25°C:

Esta fue determinada por medio de un viscosímetro "Brookfield" modelo RVF de Brookfield Engineering Laboratories, Inc., el cual consiste de un recipiente de acero inoxidable, provisto de un rotor (spindle) cuya velocidad puede ser controlada. También contiene un registrador de lectura. La lectura de la viscosidad se realiza tomando el número del spindle utilizado y las revoluciones por minuto en las cuales gira. Con estos dos datos y una tabla de factores se obtiene un factor mediante el cual, con la ayuda de la lectura registrada en el viscosímetro, se obtiene la viscosidad por medio de la siguiente expresión:

$$\text{Viscosidad} = \text{lectura} \times \text{factor}$$

( = ) centipoises

#### 4.- Tiempo de secado en vidrio:

Se aplica una película de adhesivo de 0.1016mm sobre el vidrio a una temperatura de 23-25°C. Inmediatamente después de aplicar la película se registra el tiempo y la prueba concluye hasta que seque totalmente esta.

#### 5.- Apariencia de película seca:

De la prueba anterior se hace una observación de la película seca y se analiza cualitativamente.

#### 6.- Estabilidad al almacenaje:

- a) Se pesan 100g de la emulsión en un frasco limpio y seco de 105-ml y se marca el contorno del nivel de la emulsión.

2. Se cubren y se sella la fecha en el frasco.

3. Se procede a poner el frasco en una estufa a  $40^{\circ}\text{C}$  durante los días y se revisa periódicamente a los 1, 7, 14 días, registrando en el acta de las observaciones realizadas durante este período.

4. Al finalizar los 14 días, se verifica la viscosidad del latex nuevamente.

#### 7. Prueba de tiempo de desgarre en papel:

Esta prueba se realiza para saber si el adhesivo sirve para pegar papel. La decisión para saber si sirve o no depende del tiempo que tarda el adhesivo en desgarrar el papel. La metodología en esta prueba es la siguiente:

Utilizar papel kraft.

- Cortar tiras de  $10\text{cm} \times 30\text{cm}$  y otras de  $6\text{cm} \times 30\text{cm}$ .

Las tiras de  $6\text{cm} \times 30\text{cm}$  se dividen en secciones de 2 cm de longitud, marcando las secciones.

- Se coloca una tira de  $10\text{cm} \times 30\text{cm}$  sobre una superficie plana, fijándola con dos tiras de cinta adhesiva a lo largo de la tira.

- Se aplica la película a probar, sobreponiendo la tira que se ha marcado. Desde este momento se comienza a registrar el tiempo. Inmediatamente se hace pasar un rodillo 3 veces en un solo sentido y se procede a despegar la tira superior hasta el punto donde se observa el desgarre en papel.

- Registrar el tiempo de desgarre.

#### 8. Pruebas funcionales de adhesivo para madera:

Este tipo de pruebas de un adhesivo para madera consisten en el ensayo de presión de probetas de madera de pino. En este caso se mide la resistencia del pegado a la madera a 1, 24 y 72 horas. La metodología en esta prueba es la siguiente:

- Usar madera de pino.

- Preparar probetas de madera de  $10\text{cm} \times 3\text{cm} \times 3\text{cm}$ .

- Cortar en el punto de pegado de  $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$  en ambas caras.

- Preparar probetas.

- Hacer la aplicación del adhesivo con un aplicador en los extremos previamente serrados de la madera, a las cuales después se les unen otras dos maderas para formar la probeta. Hacer de 3 a 5 probetas por muestra y para diferentes tiempos.
- Se ejerce presión en las probetas durante 20 min por medio de una prensa para posteriormente a la hora, 24 y 72 horas proceder a roturas mediante el aparato INSTRON modelo 4201, en el cual se sujeta la probeta de madera por los extremos y se le ejerce tensión. La velocidad de elevación de las tenazas del INSTRON se fija a 50.8 mm/min.
- Determinar la fuerza de ruptura del adhesivo. Esto se lleva a cabo dividiendo la lectura del INSTRON entre el área de pegado.
- El área de pegado puede variar ya que llega haber deslizamientos al momento de presionar las probetas, pero esto se corrige tomando en cuenta solo el área efectiva de pegado después del rompimiento de la probeta.

Cabe mencionar, que las pruebas de contenido de sólidos, medición del pH, viscosidad, tiempo de secado en vida, apariencia de la película seca y las pruebas de tiempo de desgarre en papel, función de la humedad, así como ciertos ensayos de calidad. Las cinco primeras pruebas son realizadas mediante la norma ASTM directamente a la materia prima o venidas en la fabricación de adhesivos. Las dos últimas son modificaciones de las pruebas ASTM adaptadas a las condiciones de trabajo y tecnología. La prueba de tiempo de desgarre en papel es una modificación de la prueba de pelado que se efectúa a este tipo de material. La prueba funcional para madera es una modificación de la prueba de ASTM D 907 de dependencia de tiempo (1997, 2001). En conclusión, la prueba de estabilidad al agua es un ensayo que se realiza para la experiencia observada en diferentes productos.

## CAPITULO V

### ANALISIS DE RESULTADOS

#### A. Características de los copolímeros funcionalizados.

Los copolímeros funcionalizados que se utilizaron para su caracterización fueron sintetizados en el Laboratorio de Polímeros de la División de Estudios de Posgrado (DPPG) de la Facultad de Química de la U.N.A.M. por el I.Q. Rodolfo Flores Flores como parte de su tesis de maestría (16).

Los cuatro látex se prepararon con diferentes formulaciones, que se muestran en la tabla. Todos fueron preparados mediante el proceso de adición por etapas (ADPE) (17) -que consiste en la adición diferida del monómero funcional a cierto grado de conversión-.

Componente	C-8 <sup>(1)</sup>	C-10 <sup>(2)</sup>	C-12 <sup>(3)</sup>	C-14 <sup>(4)</sup>	C-16 <sup>(5)</sup>	
ESTIRENO	8.84	13.25	17.40	8.71	4.16	
ACRILATO DE BUTILO	10.66	16.00	21.22	10.49	15.36	
ACIDO METACRILICO	0.45	0.70	0.90	0.75	0.43	
LAURIL SULFATO DE SODIO	0.20	0.30	0.60	0.20	0.20	
PERSULFATO DE POTASIO	0.04	0.07	0.09	0.04	0.04	
AGUA	79.80	69.72	59.59	79.80	79.80	
TIEMPO TRANSCURRIDO DE INYECCION DEL AMA (MIN)	65	65	65	65	55	
% CONVERSION	Adición del AMA	79.3	75.0	87.8	75.5	75.6
	Final	96.0	96.4	100	95.2	98.2

Los datos de las formulaciones estan dados en porciento en peso.

- (1) proceso ADPE, 20% solidos
- (2) proceso ADPE, 30% solidos
- (3) proceso ADPE, 40% solidos
- (4) proceso ADPE, 5% AMA
- (5) proceso ADPE, 72.75% ABu

Las condiciones de reaccion para todos los latex fueron las siguientes:  $T = 60^{\circ}\text{C}$

r.p.m. = 750

Tiempo de reaccion = 215 min.

De cada latex final se obtuvo su porcentaje de solidos por gravimetria y se muestra en la tabla 4.

Tabla 4 % de solidos latex final	
latex	% solidos
C-8	19.8
C-10	30.02
C-12	39.45
C-14	20.02
C-16	20.39

#### B. Latex lavado por el proceso de intercambio ionic.

Los latex fueron limpiados utilizando el proceso de intercambio ionic por lotes (4, 6, 17), este se repetia varias veces hasta bajar al minimo su conductividad.

Con los datos de la tabla 3 se calcula el numero de milimoles de acido carboxilico por 100 gramos de latex por medio de:

$$\frac{\text{mmoles}}{100 \text{ g}} = \frac{\% \text{ peso}}{\text{P. M.}} \cdot 1000 \quad (5.1)$$

donde: P.M. = Peso molecular del acido metacrilico.

Entonces se obtiene el numero de milimoles de acido por

carboxilato en el látex final en moles por gramo de polímero usando la siguiente fórmula:

$$\frac{\mu \text{ mol}}{\text{g pol}} = \frac{\text{mmoles}/100 \text{ g}}{\% \text{ sólidos}} \times 1000 \quad (5.2)$$

Los resultados son presentados en la tabla 5:

látex	mmoles/100g pol	μmol/g pol
C-8	5.2	266.69
C-10	8.09	269.87
C-12	10.45	278.28
C-14	8.70	435.12
C-16	4.97	248.12

Ahora procederemos a calcular la cantidad teórica de funciones sulfato que podemos esperar en la superficie de las partículas. Cada mol de persulfato de potasio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) producirá dos moles de iones sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Usando la fórmula 5.1 se calculan los mmoles por 100 g de sulfatos y la fórmula 5.2 para los μmoles por g de polímero. Los resultados se muestran en la tabla 6.

látex	mmoles/100g pol	μmol/g pol
C-8	0.296	15.10
C-10	0.244	16.28
C-12	0.325	17.56
C-14	0.163	16.32
C-16	0.163	16.32

#### 1. Titulación con NaOH.

Para hallar el número de funciones carboxílicas en la superficie debemos averiguar la cantidad de titulante (NaOH) necesaria para neutralizar las funciones COO<sup>-</sup> en unidades de volumen de bureta (0.01), de las titulaciones potenciométricas de los látex lavados por intercambio iónico. Los resultados de las titulaciones se resumen en la tabla 7.

En todas las titulaciones se utilizaron aproximadamente 30 g de látex limpio al cual se le burbujeó nitrógeno por espacio

de media hora antes de realizar la titulación y durante el tiempo que esta duro. La bureta utilizada en todos los casos fue de 10 ml. La normalidad del NaOH fue de 0.1 (meq/bvol).

Corrida	Vac. fte.	Vac. deb.	Ve <sub>q</sub> .
C-8	0.0054	0.3990	0.3936
C-10	0.0036	0.3357	0.3321
C-12	0.0677	0.3057	0.2380
C-14	0.0046	0.7019	0.6973
C-16	0.0049	0.2839	0.2789

donde: Vac. fte. = Volumen equivalente de ác. fuertes.  
 Vac. deb. = Volumen equivalente de ác. débiles.  
 Ve<sub>q</sub>. = Volumen equivalente de funciones COO<sup>-</sup>  
 igual a Vac. deb. - Vac. fte.

El porcentaje de sólidos de los latex limpios se obtienen por gravimetría y los resultados se presentan en la tabla 8.

latex	% sólidos
C-8	4.36
C-10	3.86
C-12	3.46
C-14	5.19
C-16	3.83

Los grupos COO<sup>-</sup> reales se calculan por medio de (17):

$$N = \frac{V_{eq} \cdot T_{NaOH}}{T_e} \cdot 1000 \quad (5.3)$$

T<sub>e</sub> = % sol.

donde: N = Grupos COO<sup>-</sup> en la superficie en  $\mu\text{mol/g pol.}$   
 T<sub>NaOH</sub> = título de NaOH en meq/bvol.  
 V<sub>eq</sub> = Volumen equivalente de grupos COO<sup>-</sup>.  
 T<sub>e</sub> = peso de la muestra.  
 % sol. = % sólidos de latex limpio.

Haciendo los cálculos correspondientes tenemos que:



latex	N
C-8	244.34
C-10	262.51
C-12	232.07
C-14	427.91
C-16	239.42

Podemos comparar los resultados obtenidos en la tabla 5 con los de la tabla 9:

latex	Teórico	Experimental	%	% conversión	
				ad. AMA	final
C-8	266.59	244.34	91.62	79.3	96.0
C-10	269.87	262.51	97.27	75.0	96.4
C-12	278.28	232.07	83.39	87.8	100
C-14	435.12	427.91	98.34	75.5	95.2
C-16	248.12	239.42	96.49	75.6	98.2

Ahora procederemos a calcular los grupos sulfato utilizando la fórmula 5.3 y los resultados de la titulación de ácidos fuertes. Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

latex	Teórico	Experimental	%
C-8	15.10	3.35	22.18
C-10	16.28	3.71	22.78
C-12	17.56	4.23	24.08
C-14	16.32	3.84	17.40
C-16	16.32	4.28	26.22

### 3. Titulación con HCl.

Inmediatamente después de la titulación con NaOH se lleva a cabo la titulación de retroceso con HCl, sin suspender el burbujeo de nitrógeno hasta alcanzar un pH aproximado a 1.8, en el cual el latex limpio precipita.

La concentración del HCl usado en las titulaciones fue de 1 meq/l. La bureta utilizada fue de 20 ml.

Los datos que se obtienen de las titulaciones se

presentan a la siguiente tabla:

lata:	V <sub>NaOH</sub>	V <sub>COO-</sub>	V <sub>eq</sub>
C-8	0.2258	0.5140	0.1882
C-10	0.0045	0.3289	0.3344
C-12	0.0677	0.3057	0.2380
C-14	0.0046	0.7019	0.6973
C-16	0.0030	0.2589	0.2559

donde: V<sub>NaOH</sub> = Volumen para neutralizar el NaOH

V<sub>COO-</sub> = Volumen para neutralizar los grupos COO<sup>-</sup>

V<sub>eq</sub> = Volumen equivalente.

Para calcular el número experimental de grupos carboxilo encontrados con HCl utilizamos la fórmula 5.3, pero para HCl (17):

$$N = \frac{V_{eq} \cdot [\text{HCl}]}{V_s \cdot \% \text{ sol.}} \cdot 1000 \quad (5.4)$$

Usando los datos de las tablas 8 y 12 en la fórmula 5.4 se tienen los siguientes resultados que resumimos en la tabla 13:

lata:	Teórico	Experimental	%	% Conservación	
				ad. AMA	total
C-8	266.69	256.83	96.30	79.3	96.0
C-10	269.67	249.54	92.47	75.0	96.4
C-12	278.08	272.76	98.02	87.8	100
C-14	435.12	422.85	97.12	75.5	95.2
C-16	248.12	246.49	99.34	75.6	96.2

### C. Latex limpio por reemplazo del suero.

Los latex fueron limpiados con el procedimiento descrito en el capítulo IV de esta tesis. El tiempo promedio que se utilizó para su lavado fue aproximadamente de 15 días, obteniéndose en promedio 2.5 l de suero por litro.

durante el tiempo de lavado se partió una cantidad constante en la agitación, pues si esta se detiene la filtración es más lenta, además se realizó cambio del papel filtro cada

tercer día, ya que tiende a formarse una película sobre este que no permite una filtración adecuada. Y como anteriormente se había hecho en el intercambio iónico, se trató de bajar la conductividad al mínimo.

### 1. Titulación con NaOH.

De nueva cuenta se procede a realizar las titulaciones de estos latex que fueron lavados con el procedimiento antes descrito. En todos los casos se titularon 30 g de latex con NaOH 0.1 N (1 meq/bvol), se volvió a usar la bureta de 10 ml. Los resultados se presentan en la tabla 14:

Corrida	Vac. fte.	Vac. deb.	Veq.
C-8	0.0054	0.4380	0.4326
C-10	0.0032	0.4242	0.4209
C-14	0.0035	0.6195	0.6160

Por lo tanto, en la siguiente tabla presento los resultados de los porcentajes de sólidos de los latex por gravimetrías:

latex	% sólidos
C-8	5.88
C-10	4.94
C-14	4.32

Se hacen los cálculos con la ecuación 5.3 y los resultados se presentan en la tabla 16:

latex	N
C-8	198.78
C-10	267.71
C-14	435.12

Comparamos los resultados obtenidos de la tabla 16 con los de la tabla 5:

Tabla 17 Comparación de resultados.  
Grupos COO

látex	Teórico	Experimental	%	% conversión	
				ad. AMA	final
C-8	266.08	198.78	74.53	79.3	96.0
C-10	269.87	267.71	99.19	75.0	96.4
C-14	435.12	435.12	100	75.5	95.2

Con los resultados presentados en la tabla 14 y sustituyendo en la ecuación 5.3 calculamos el número de grupos sulfato que se detectaron en la superficie, los resultados los presentamos en la siguiente tabla:

Tabla 18 Comparación de resultados.  
Grupos SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

látex	Teórico	Experimental	%
C-8	15.09	2.48	16.43
C-10	16.28	2.08	12.77
C-14	16.32	2.73	16.72

## 2. Titulación con HCl.

En las titulaciones de retroceso con HCl, utilizamos de nueva cuenta 30g de látex muestra y HCl con una concentración de 0.1 N (2 meq/bvol). Los resultados obtenidos de éstas se muestran en la tabla 19:

Tabla 19 Titulación con HCl

látex	V <sub>NaOH</sub>	V <sub>COO<sup>-</sup></sub>	V <sub>eq.</sub>
C-8	0.6032	0.7982	0.1950
C-10	0.2935	0.5143	0.2207
C-14	0.1950	0.5085	0.3155

Utilizando la ecuación 5.4 y los resultados de la tabla 19, obtenemos los grupos COO<sup>-</sup> detectados en la superficie que resumimos en la siguiente tabla:

Tabla 20 Grupos COO<sup>-</sup> detectados.

látex	N
C-8	201.30
C-10	269.87
C-14	435.12

Ahora, procedemos a realizar la comparación de los datos teóricos con los datos experimentales:

Tabla 21 Comparación de resultados.

látex	Teórico	Experimental	%	% conversión	
				ad. AMA	final
C-8	266.68	201.30	75.48	79.3	96.0
C-10	269.87	269.87	100	75.0	96.4
C-14	435.12	435.12	100	75.5	95.2

### 3. Sueros recolectados.

En los diferentes sueros que se recolectaron durante el lavado de los látex usando el método de reemplazo del suero, se les efectuaron también titulaciones potenciométricas. Aquí presentamos el resultado obtenido por J.L. Señas (ver ref.6), pero hicimos una modificación, ya que, el sólo tituló por retroceso, en este trabajo se llevó a cabo el mismo procedimiento que se había estado efectuando en las otras titulaciones. Este se hizo para C-10 y C-14. A continuación presentamos los resultados resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 22 Grupos COO<sup>-</sup> detectados.

látex	N <sub>NaOH</sub>	N <sub>HCl</sub>
C-8	N.D.	20.77
C-10	1.88	N.D.
C-14	2.83	18.60

Nota: N.D. = no se detecta.

### D. Discusión de los resultados potenciométricos.

La forma de las curvas de titulación directa por NaOH presentan una buena concordancia con las obtenidas por Señas (6), Flores (16) y Murci (17) en condiciones parecidas. En cuanto a

Las curvas obtenidas por retroceso con HCl también existe una buena semejanza a las obtenidas por Señas (6) y Flores (16).

Dado que fue difícil la interpretación de los resultados leyendo las curvas de titulación, prácticamente en todas las gráficas, se procedió a efectuar la lectura en las curvas de la primera derivada. (Los gráficos de las curvas se incluyen en el apéndice, ver capítulo VIII).

La diferencia entre los valores obtenidos por titulación con NaOH y titulación por retroceso con HCl, se pueden explicar por el hecho de que al finalizar la primera valoración (por NaOH), el pH de la emulsión se ve muy incrementado (de un  $\text{pH}_{\text{inicial}} \sim 4$ , pasa a un  $\text{pH}_{\text{final}} \sim 11-12$ ). Esto trae como consecuencia que las partículas de polímero se hinchen dado que en la superficie de estas se encuentran grupos  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{COO}^-$  los cuales al estar en un medio básico tienden a difundirse hacia este medio polar. Al difundirse las cadenas superficiales hacia la interfase agua-partícula, forman una especie de "cabellera" alrededor de las partículas, permitiendo el acceso a más grupos  $\text{COO}^-$ . También otro factor que se debe tomar en cuenta, es el tiempo que se existe entre el final de la valoración directa y el comienzo de la valoración por retroceso, ya que esto influye en el grado de hinchamiento de las partículas por la sosa. Nishida (18) señala que es importante el tiempo que tenga la sosa para difundirse en las partículas de polímero, hincharlas y dejar libre más funciones carboxílicas susceptibles a valoración. Incluso, Nishida (18) presenta curvas de valoración en función del tiempo.

La explicación del origen de la diferencia entre los dos valores recibe el nombre de "doble acidez".

Se pueden atribuir a esta diferencia también:

- Desorción de oligómeros, no removidos por las resinas de intercambio iónico, que precipitan cuando el pH del látex vuelve a ser ácido a medida que se efectúa la valoración por retroceso.

- Solubilización parcial de la capa periférica de las partículas, los segmentos ácidos solubilizados en presencia del NaOH precipitan cuando se vuelve a un pH ácido.

Las dos hipótesis dependen de la naturaleza de las

funciones carboxílicas incorporadas en la superficie de las partículas. La desorción de oligómeros correspondería sobre todo al comportamiento de partículas teniendo una fuerte densidad molar de COOH o a que la incorporación en la superficie se haga en forma de largas secuencias. La solubilización podrá ser observada en las partículas que contengan un pequeño o mediano contenido de funciones COOH, incorporados en forma de secuencias cortas (19).

El problema más fuerte en los métodos de limpieza es la eliminación del CO<sub>2</sub> (5). Para solucionarlo se procedió a efectuar un burbujeo intenso y prolongado de N<sub>2</sub>. Para verificar si el agua utilizada en los lavados o el N<sub>2</sub> contenían alguna impureza se procedió a titular "blancos", de los cuales los resultados fueron satisfactorios ya que no se encontró alguna impureza o sustancia que pudiese interferir en nuestro sistema.

A continuación presentamos un resumen de los resultados en las tablas 23 y 24, y en las gráficas 1, 2, 3, 4 y 5.

Tabla 23 Resumen de las titulaciones potenciométricas.  
Grupos COO<sup>-</sup>.

látex	Grupos ácidos débiles detectados en (μmol/g pol):					
	I.I. NaOH	I.I. HCl	R.M. NaOH	R.M. HCl	S. NaOH	S. HCl
C-8	244.34	256.83	198.78	201.38	—	20.77
C-10	262.34	249.54	267.87	269.87	1.88	N.D.
C-12	232.07	272.78	—	—	—	—
C-14	427.91	422.85	435.12	435.12	2.83	18.60
C-16	239.42	246.49	—	—	—	—

Tabla 24 Resumen de las titulaciones potenciométricas.  
Grupos SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

látex	Grupos ácidos fuertes detectados en (μmol/g pol):	
	I.I. NaOH	R.M. NaOH
C-8	3.35	2.48
C-10	3.71	2.08
C-12	4.23	—
C-14	2.84	2.73
C-16	4.28	—

donde: I.I. NaOH = látex lavado por intercambio iónico

titulado con NaOH.

I.I.HCl = *idem*, titulado con HCl.

R.M.NaOH = látex lavado por reemplazo del medio  
titulado con NaOH.

R.M.HCl = *idem*, titulado con HCl.

S.NaOH = suero titulado con NaOH.

S.HCl = *idem*, titulado con HCl.

### 1. Látex lavado por intercambio iónico.

En general, podemos decir que por este método se encuentra más del 90% del ácido metacrílico adicionado al sistema en la superficie. Para C-8, C-12 y C-16 se observa que la cantidad de grupos carboxílicos detectados por titulación con NaOH son menores a los obtenidos con la titulación por retroceso con HCl, esto se puede deber a que se presenta el fenómeno de la doble acidez y al hinchamiento de las partículas cuando se titula con NaOH, pues en los trabajos de Nishida (18) y Loncar (20) se reporta el hinchamiento de copolímeros carboxílicos en medio alcalino.

Para C-10 en la valoración con NaOH el resultado queda dentro de lo esperado, pero en la valoración por retroceso se detecta una cantidad menor. Esto se puede deber a que, cuando se realizó la síntesis de los copolímeros (ver ref. 16), se presentaron problemas de estabilidad los cuales se agudizan más cuando se comienza a disminuir el pH del sistema al realizar la valoración por retroceso con HCl. Cuando ocurre esto, el polímero empieza a flocular rápidamente provocando que algunos grupos carboxílicos queden enterrados en el interior de la partícula.

Para C-14, los valores reportados por las titulaciones directa y por retroceso son muy semejantes (la diferencia entre ambas es del 1.10 %), y estos concuerdan muy bien con el valor teórico. Aquí el fenómeno de la doble acidez no es muy notorio, lo cual quiere decir que los grupos carboxilo detectados se encuentran prácticamente en la superficie de la partícula.

En cuanto a la cantidad de grupos ácidos fuertes que se detectaron en la superficie, se encuentran dentro del 33 % en promedio, lo cual se halla dentro de lo que se esperaba, se puede comparar contra el 20 % obtenido por iónicas (6).



### 2. Latex lavado por reemplazo del medio.

En C-8 los resultados son menores; esto se puede deber a las siguientes razones: 1) absorción de impurezas en el agua de lavado sobre los grupos de ácidos fuertes, 2) hidrólisis de los grupos sulfato superficiales a grupos hidroxilo durante el lavado o 3) mayor eficiencia en la remoción de especies absorbidas o adsorbidas en la superficie de la partícula (5).

Para C-10, los resultados obtenidos por reemplazamiento del suero son grandes. En los dos casos se encuentra que se tiene el 100 % de funciones carboxílicas en la superficie, este valor elevado se puede deber a la deficiente remoción del emulsificante, restos de iniciador y monómero residual; ahora cabe mencionar aquí, que el suero recolectado alcanzó una conductividad muy baja, pero al medir la conductividad al látex que estaba confinado en la celda esta fue de  $40 \mu\Omega/\text{cm}$ , la cual es demasiado alta, lo que nos induce a pensar que se debió mantener el látex confinado en la celda más tiempo, pero esto no fue posible ya que la celda comenzó a presentar problemas en su funcionamiento.

Para C-14 se vuelve a presentar que los valores obtenidos por titulación directa y por retroceso son del 100 %, pero esto no puede ser cierto ya que se detectó AMA disuelto en el suero. Para el estudio de este látex, se tuvo muchos problemas para mantener en funcionamiento la celda. Ahora, en el caso anterior la conductividad del suero era baja y la del látex de la celda era del  $46.3 \mu\Omega/\text{cm}$ , lo cual quiere decir que faltó tiempo de confinamiento para la mejor remoción de impurezas para poder llevar a cabo una titulación correcta.

En cuanto a los grupos ácidos fuertes, estos están en promedio cercanos al 16 %; donde podemos observar que hay una buena concordancia con los resultados obtenidos por intercambio iónico.

### 3. Resultados de los sueros.

En los tres resultados presentados, podemos ver que hay algún valor, esto quiere decir que se encuentra AMA disuelto en el agua del suero que se recolectó y no en la superficie de la

partícula que era donde se quería. El problema que se tiene aquí, es que el único parámetro que se tomó en cuenta fue el de la conductividad, de ahí que al alcanzar la conductividad requerida se paraba el sistema de ultrafiltración, pero se pudo observar que la conductividad del latex confinado en la celda era alta en comparación a la que se obtenía lavándolo con resinas de intercambio iónico. Ahora, se puede hacer la modificación de bajar más la conductividad del latex de la celda, lo cual va a requerir de más tiempo de confinamiento y por ende, de más agua. Lo que traería como repercusión que los grupos sulfatos y carboxílicos, al encontrarse en un medio más diluido no puedan ser detectados por el método potenciométrico, como ocurrir anteriormente a Señas (6), de ahí que sería muy conveniente contar con una estación de titulación conductimétrica.

#### E. Resultados de las pruebas de adhesividad.

1. En la tabla 25 se presentan los resultados obtenidos en la realización de las pruebas llevadas a cabo, como se indicó en el capítulo IV de Desarrollo experimental ( D. pruebas de adhesividad ), ( pruebas de la 1 a la 6 ).

látex	Contenido de sólidos (%)	pH	Viscosidad (centipoises)*	Tiempo de secado en vidrio (min)	Apariencia película seca	Estabil. al almacenaje
C-8	20.39	4.0	N. D.	60	opaca, sin grumos y no sensitiva.	ver f. n.
C-12	39.90	4.0	3	45	igual a C-8	ver f. n.
C-14	19.27	3.3	N. D.	53	translúcida, ligera cant. de grumos y no sensitiva.	ver f. n.
C-16	20.20	3.9	N. D.	60	igual a C-14	ver f. n.

condes. n. o. = No detectado.

Ver f. n. = al revisar, se observó a los 3, 7 y 14 una ligera formación de natas.

\* = Condiciones en la determinación de la viscosidad:

T = 20-25°C, r.p.m. = 10, rotor (spindle) = 3.

- C-5: el porcentaje de sólidos encontrado es prácticamente del 20 %, el cual coincide bien con el porcentaje encontrado en el laboratorio. El pH es moderadamente ácido. En cuanto, a que la viscosidad no fuera detectada se debió a dos circunstancias: 1) las r.p.m. y el "spindle" utilizados no fueron los adecuados para obtener la lectura deseada, 2) los látex tienen un bajo contenido de sólidos comparándolos con los adhesivos comerciales. El tiempo de secado en vidrio se considera grande (pero esto depende mucho del tipo de uso al que se vaya a destinar al adhesivo), éste se debe al bajo porcentaje de sólidos que presenta este látex, ya que, se necesita más tiempo para que el agua que contiene se evapore. La apariencia de película seca es bastante satisfactoria ya que esto indica que no se presentaron aglomeraciones por deficiencia de surfactante y que el látex es bastante estable a pesar de su pH relativamente bajo. Se observó una buena estabilidad al almacenaje, esta se debe en gran parte al contenido de sólidos que tiene.

- C-10: el contenido de sólidos es muy bueno, contra el obtenido anteriormente. El pH es moderadamente ácido. En este caso si hay lectura en la viscosidad, ésta se debe a que en este látex hay 40 % de sólidos, cantidad que es el doble comparándola con la de los otros látex. El tiempo de secado en vidrio es un poco alto. La apariencia de película es buena. La estabilidad al almacenaje es muy buena, ya que este látex tiene el doble de contenido de sólidos y presenta resultados similares a los otros látex.

- C-14: como en el caso de C-8, su porcentaje de sólidos es aceptable. En cuanto a su pH medio, este es menor y se puede deber a la mayor cantidad de AMA adicionado al sistema. El tiempo de secado es alto. La apariencia de película seca es bastante satisfactoria ya que se presentó translúcida aunque con

una ligera cantidad de grumos pero no como para considerar que esta es de "baja calidad". Su estabilidad al almacenaje es buena.

- C-16: su porcentaje de solidos es el mas parecido, su pH es moderadamente acido, su tiempo de secado en vidrio es alto; su apariencia de pelicula seca es similar a la C-14 y la estabilidad al almacenaje que presentó fue buena.

Debido a que los latex estudiados presentaban una baja cantidad de solidos se procedio a engrosarlos, para poder efectuarles las pruebas 7 y 8 (descritas en el capitulo IV-D), estas pruebas son: 7) Prueba de desgarre en papel y 8) Pruebas funcionales de adhesivo para madera. Para el engrosamiento se utilizaron dos tipos de espesantes: el E1, el cual es del tipo emulsion acrilica y el E2 que es del tipo poliuretano base agua (E1 y E2 sera la nomenclatura que de ahora en adelante usaremos para designar a los espesantes respectivamente). El engrosamiento se lleva a cabo hasta alcanzar una viscosidad de 40 a 60 poises, que es el valor al que los adhesivos industriales se les efectuan las pruebas de funcionalidad. Antes de engrosar las muestras, se les ajustó el pH, a un valor entre 7.5 a 8.5 con hidroxido de amonio por tres razones: 1) observar si aumentando el pH se alcanzaba la viscosidad deseada, 2) evitar floculación y 3) que los espesantes se incorporen al latex.

Las cantidades de espesante adicionadas a los latex y la viscosidad obtenida se encuentran resumidas en la tabla 26.

Tabla 26				
látex	Cantidad adicionada de espesante (% en peso agregado:)		Viscosidad obtenida (centipoises)	
	E1	E2	E1	E2
C-8	3.80	2.85	100	66
C-14	3.33	2.89	52.5	63
C-16	1.42	1.42	40.5	41.5

En el caso de C-12, se procedio a aumentar el pH

agregando hidróxido de amonio para adicionarle posteriormente los espesantes, pero esto no fue necesario ya que simplemente al agregar el  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta lograr un valor de entre 7.50 de pH la muestra alcanzó la viscosidad requerida para las pruebas. El hecho de aumentar el pH de un látex para hacerlo más viscoso es un método comúnmente utilizado. En este tipo de polímeros es aún más marcado este efecto dado que existen una gran cantidad de funciones polares en la superficie de las partículas, las cuales al hallarse en medio polar tienden a dirigirse hacia este provocando así un hinchamiento de las partículas y el entrelazamiento de las "cabelleras" de las cadenas superficiales, ocasionando con este efecto un aumento en la viscosidad del látex.

### 3. Resultados de las pruebas de desgarre en papel.

En la tabla 27 se presentan los resultados de esta prueba.

Tabla 27			
látex	Tiempo de desgarre de papel (seg)		
	sin engrosar	engrosadas	
		E1	E2
C-8	60-70	90	70
C-12	10-15	—	—
C-14	110-120	95	160
C-16	110-120	35	90

- C-8: como se puede observar no existe prácticamente diferencia en el tiempo de desgarre en papel entre las muestras engrosadas y sin engrosar ya que tardan casi el mismo tiempo. Esto se debe a la cantidad de agua que contienen las muestras y que se mantiene constante; pero cabe señalar que el tiempo de desgarre es grande.

- C-12: los tiempos de desgarre que presenta este látex son muy aceptables, se puede apreciar que la disminución de la

cantidad de agua en la formulacion de los latex les proporciona a la misma vez, mayor viscosidad, mejores propiedades de pegado, y una mayor velocidad en el secado.

- C-14: en lo que respecta al tiempo de rasgado de papel, estos son grandes y no hay una gran diferencia entre los tiempos reportados del latex sin engrosar y el engrosado, debido esto a la cantidad de agua que se mantiene constante.

- C-16: de los resultados podemos señalar que los tiempos de desgarre en papel con ambos espesantes si disminuyen en comparación con los obtenidos para las muestras sin engrosar, pero estos siguen siendo altos comparandolos con C-12.

#### 4. Resultados de las pruebas funcionales de adhesión para madera.

Estos resultados se resumen en las tablas 28 y 29.

látex	Carga ( kg/cm <sup>2</sup> )					
	1 hr		24 hr		72 hr	
	E1	E2	E1	E2	E1	E2
C-8	33.08	17.82	35.38	18.13	31.13	14.21
C-14	29.59	15.75	25.38	22.44	38.18	19.59
C-16	12.27	9.35	8.70	6.85	9.91	11.79

Para C-12 ya que no se uso espesante sus resultados estan presentados en la siguiente tabla:

látex	Carga ( kg/cm <sup>2</sup> )		
	1 hr	24 hr	72 hr
C-12	24.24	30.91	24.22

- C-13: de la grafica B se observa que en las pruebas de las muestras, a las 24 hrs. de haberse iniciado la prueba, aumenta ligeramente la carga que soporta la probeta de madera, pero a las 72 hrs. este valor es inferior al detectado a la hora de pegado. Esto no es deseable ya que quiere decir que, al transcurrir el tiempo, la adhesividad del latex disminuye. Se observa tambien que el latex engrosado con E1 presenta valores mayores, esto se puede deber a una mayor compatibilidad del espesante con el latex, ya que como se menciono antes este espesante es del tipo emulsion acrilica en cual es mas compatible con nuestro sistema. Todas las probetas preparadas para este latex presentaron la ruptura por la parte del adhesivo y no por la de la madera; esto no es deseable ya que en este tipo de pruebas la ruptura se debe presentar preferentemente en el sustrato y no en el adhesivo.

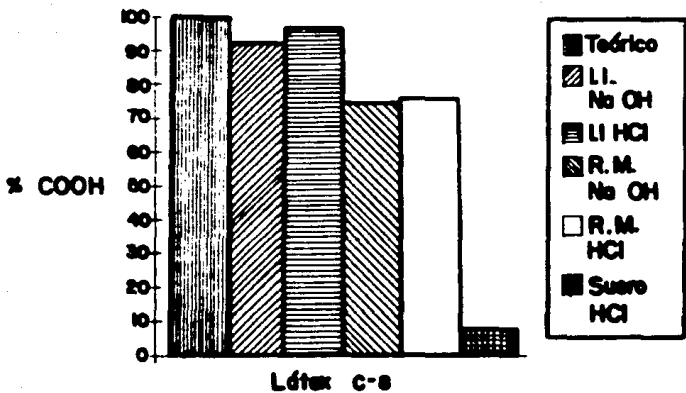
- C-12: en este latex se observa que al aumentar el tiempo va aumentando la carga, lo cual es lo más deseable en un adhesivo, es decir, que siempre aumente la adherencia al sustrato y no que disminuya su valor con el tiempo. En estas pruebas se observo que en las muestras de 24 y 72 hrs. se comenzó a presentar una minima ruptura en la madera lo cual es muy recomendable en los adhesivos. De aqui se puede empezar a concluir que para que haya una buena penetración en la madera y se presente la ruptura en esta se debe contar en los latex con mayor cantidad de sólidos. (Ver grafica 7).

- C-14: se observa que a las 24 hrs. de haber sido pegada la probeta de C-14/E1, hay una pequeña disminucion de la carga, pero al hacer las mediciones a las 72 hrs. se encuentro que la carga soportada por la probeta aumento. Esto no sucede con el espesante E2 que a las 24 hrs. aumenta pero al final está disminuye. De estos resultados se puede deducir que el introducir una mayor cantidad de AMA al sistema mejora la adhesion hacia la madera. (Ver grafica 8).

- C-15: presenta los valores más bajos de carga de todas las muestras. Estas ultimas con el espesante E1 al transcurrir el tiempo, su adhesion va disminuyendo teniendo el mayor valor a 1hr. En el caso del espesante E2 a las 72 hrs. presenta el valor mas alto; sin embargo comparando todos los

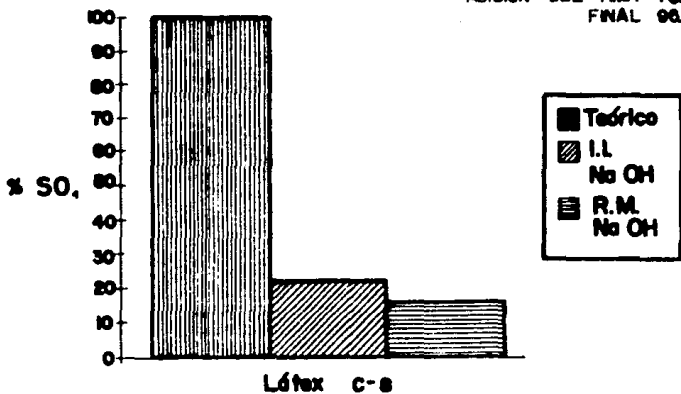
Resultados, podemos observar que en C-16 están los valores más bajos, lo cual nos lleva a pensar que este látex no es muy adecuado para utilizarse como base para adhesivo. (Ver gráfica 5).



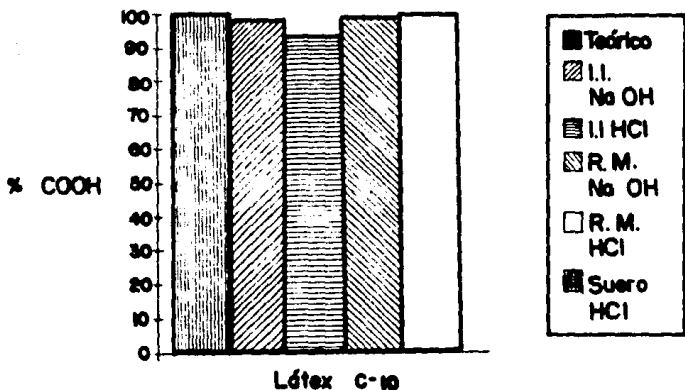


**% CONVERSION:**

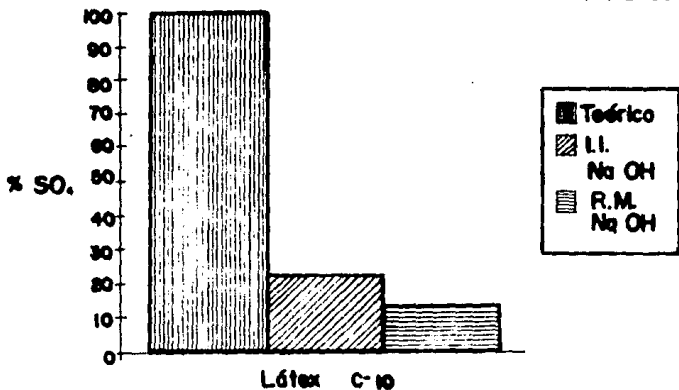
ADICION DEL AMA 78.5  
FINAL 98.0



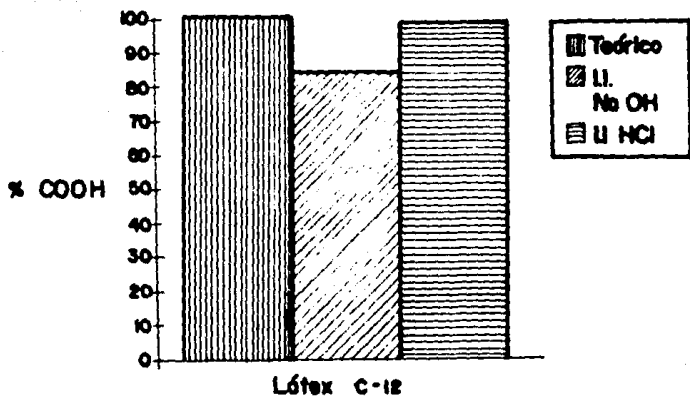
GRAFICA 1



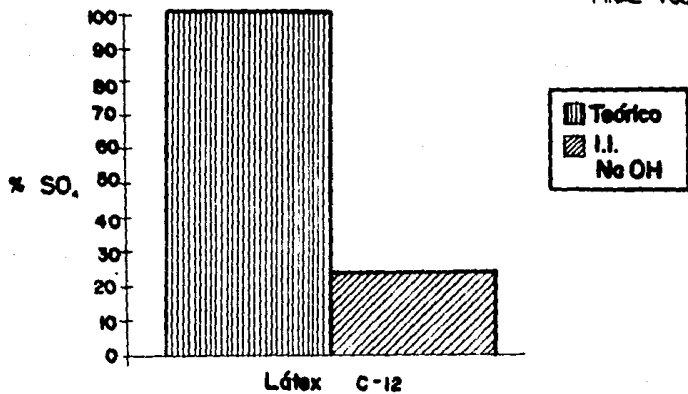
**% CONVERSION:**  
 ADICION DEL AMA 75.0  
 FINAL 96.0



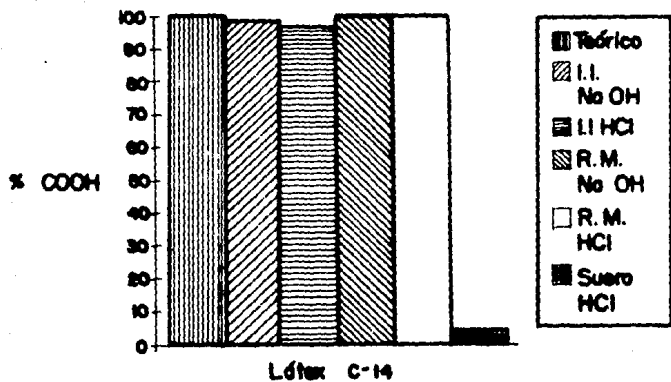
GRAFICA 2



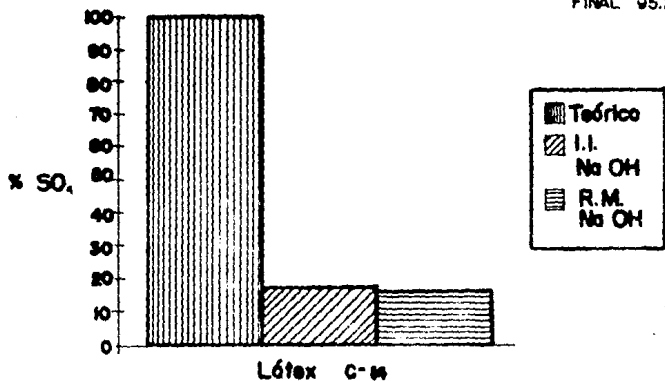
% CONVERSION:  
ADICION DEL AMA 87.6  
FINAL 100



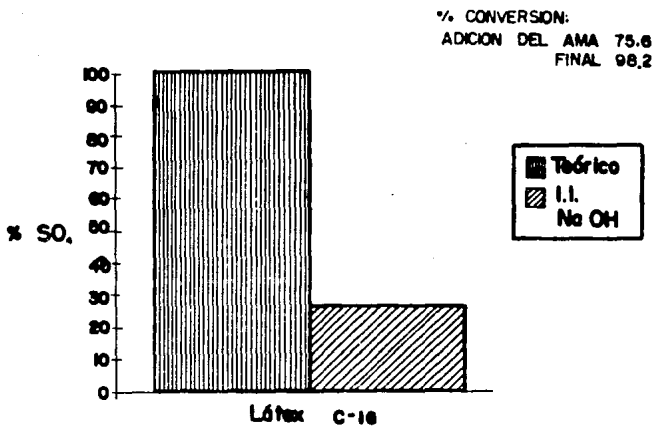
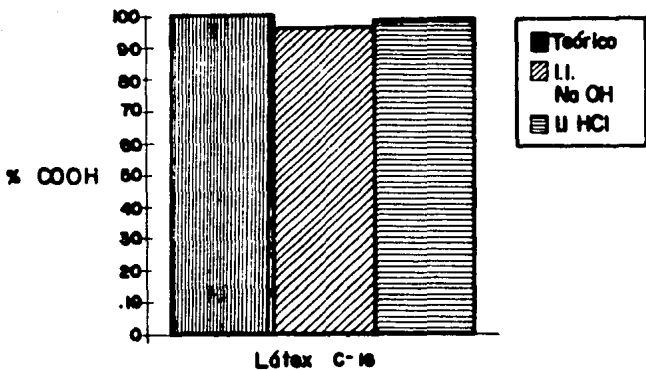
GRAFICA 3



% CONVERSION:  
 ADICION DEL AMA 75.5  
 FINAL 95.2

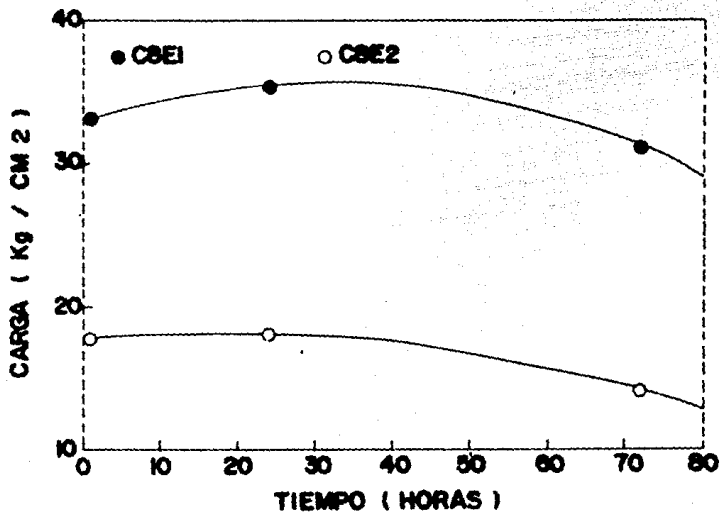


GRAFICA 4



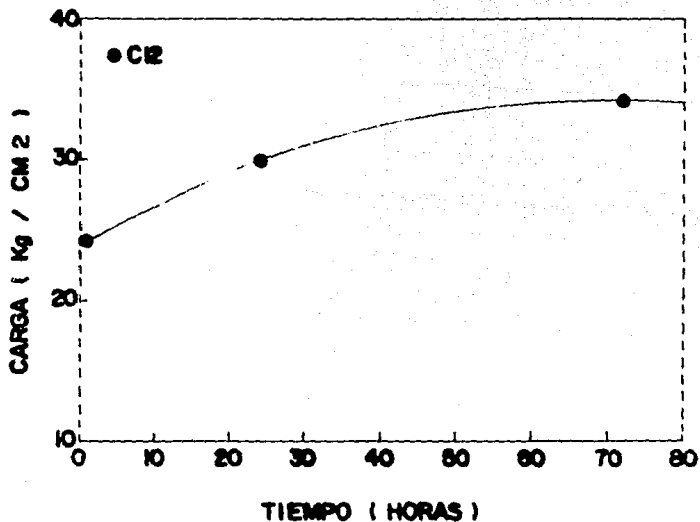
GRAFICA 5

GRAFICA 6



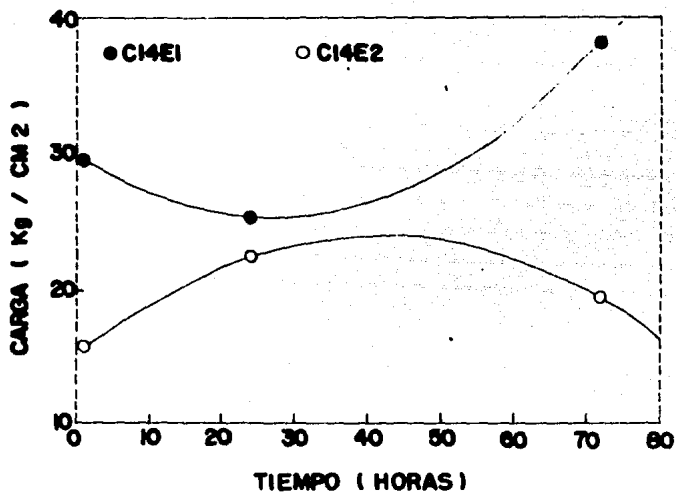
RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ADHESION  
CARGA v.s. TIEMPO  
CORRIDA C-8

GRAFICA 7



RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ADHESION  
CARGA v.s. TIEMPO  
CORRIDA C-12

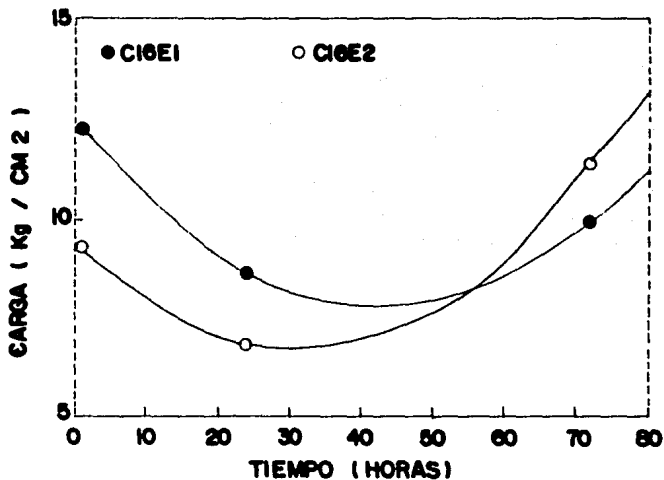
GRAFICA 8



RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ADHESION  
CARGA v.s. TIEMPO  
CORRIDA C-14



GRAFICA 9



RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ADHESION  
CARGA v.s. TIEMPO  
CORRIJA C-16

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

#### A. Conclusiones generales.

En este estudio se puede observar que las titulaciones potenciométricas son una muy buena herramienta para poder valorar la incorporación de los grupos funcionales en la superficie.

La potencimetría es un método muy preciso pero, no posee la sensibilidad suficiente para poder detectar cantidades muy pequeñas de los reactivos utilizados.

En cuanto a las curvas de titulación, puede observar que estas son de difícil interpretación. Por lo que se optó mejor a efectuar las lecturas correspondientes en las curvas de las primeras derivadas.

En las técnicas utilizadas en el lavado de látex fue más eficiente el de resinas de intercambio iónico que el de reemplazo del medio ya que como se pudo observar en los resultados, el primer método presenta una mejor remoción de las sustancias que pudieran alterar la caracterización superficial.

En cuanto a los métodos de lavados de los látex, el de intercambio iónico fue muy práctico pues es rápido y eficiente. El único y gran inconveniente es que el proceso de lavado para poder utilizar las resinas es lento y tedioso. El otro método de reemplazo del suero fue más sencillo que el anterior, sólo que el tiempo de lavado de los látex se tarda 15 días aproximadamente. Otro problema observado es que el suero recolectado se encuentra muy diluido y esto hace que la detección de los grupos  $SO_4^{2-}$  no sea posible por este método.

Otro punto es el de realizar siempre "blancos" ya que se necesita saber como está el agua desionizada utilizada.

En el tema de la adhesividad está se ve incrementada al aumentar la cantidad de sólidos o la cantidad de AMA en el sistema, pero no aumentando la cantidad de ABu.

Las muestras de bajo contenido de sólidos presentaron tiempos de secado y desgarre de papel muy grandes; mientras que las muestras con un alto porcentaje de sólidos mostraron un tiempo de desgarre en papel corto.

El espesante tipo "emulsión acrílica" fue el que mejor incorporación tuvo, es decir, que hubo más compatibilidad con nuestros sistemas.

El aumentar el porcentaje de sólidos presentó la ventaja de no necesitar ningún espesante y además de presentar un desgarre mínimo en la parte de la madera, y no en la unión adhesiva.

El futuro de los látex sintetizados en el laboratorio para este estudio son muy prometedores, ya que como se observa en los resultados, se les puede utilizar como base para adhesivos. Los látex que son mejores para estos propósitos son: C-14 (mayor cantidad de AMA) y C-12 (mayor porcentaje de sólidos). C-14 por haber obtenido el mayor valor de carga soportada en las pruebas de adhesión a madera. Y C-12 por no utilizar ningún espesante, tener buenos resultados de carga soportada, tiempos de desgarre en papel cortos y presentar desgarre en la parte de la madera.

## B. Sugerencias y perspectivas.

Sería recomendable contar con una estación de titulación conductimétrica automatizada para poder hacer una comparación y complementación de los resultados obtenidos por titulación potenciométrica.

Se recomienda que se utilice una celda de ultrafiltración a presión, cuya finalidad sería la de disminuir el tiempo de lavado de los látex en el método de reemplazo del medio.

Se debe de preparar "blancos" del agua utilizada, para poder determinar la cantidad de dióxido de carbono que se encuentra disuelto en el agua y durante el proceso de valoración. Se recomienda hacer esto para que no haya sobreestimaciones en los resultados.

Sería muy recomendable sintetizar un polímero que contenga un 40 % de sólidos y 5 % de AMA en su formulación, tomando como referencia a C-12 y C-14. Con este látex se lograría obtener las propiedades de los látex antes mencionados y se esperaría que este nuevo látex fuera superior a todos los sintetizados. Cabe mencionar aquí, que se debe tener precaución pues debido a que la cantidad de AMA que se va a agregar al sistema es más grande de la que se agregó a C-12 se podrían presentar problemas de floculación (16).

Después de haber obtenido este nuevo látex, se procedería a hacer un estudio completo de adhesión para poder definir los sustratos en los cuales presenta mejores propiedades, además de un estudio marcado para ver su factibilidad de fabricación a mayor escala.

## CAPITULO VII

### BIBLIOGRAFIA

- 1.- PICHOT, C. *Recent developments in the functionalization of latex particles.* (Comunicación personal) Francia (1990).
- 2.- PONCE de LEON HILL, C. A. *Bases para la caracterización de adhesivos.* Mexico, D.F. Tesis profesional U.N.A.M. (1980).
- 3.- RODRIGUEZ, F. *Principios de sistemas de polímeros.* Mexico, D.F. Ed. El Manual Moderno, S.A. de C.V. (1984).
- 4.- EL-ASSER, M. S. "Surface characterization of latexes." en El-ASSER, M. S. (compilador). *Advances in emulsion polymerization and latex technology.* Emulsion Polymers Institute Lehigh University, Bethlehem, P.A. E.U.A. 1989 Vol. 2.
- 5.- EL-ASSER, M. S. *Sci. Tec. Polym. Coll.* 2, 422-446, 1983.
- 6.- SERAS CUESTA, J. L. *Caracterización superficial de copolímeros funcionalizados Estireno/Acrilato de butilo/Acrilo metacrílico.* Mexico, D.F. Tesis profesional U.N.A.M. (1990).
- 7.- AGUIRRE, M. E. *Diseño de una planta para la fabricación de resinas de intercambio iónico.* Mexico, D.F. Tesis profesional U.N.A.M. (1986).
- 8.- WILLARD, H. H.; MERRIT; DEAN. *Métodos instrumentales de análisis.* Mexico, D.F. Ed. C.E.C.S.A. (1986).

- 9.- SKOOG, D.A.; WEST, D.M. *Analisis instrumental*. Mexico, D.F. Ed. Interamericana (1985).
- 10.- ASTM. Annual book of ASTM Standards, Section 15 Vol. 15.06 Adhesives D 905-49 (shear), D 907-82 (terminos) U.S.A. (1985).
- 11.- HOUWINK, R.; SALOMON, G. *Enciclopedia de la química industrial / T. 3 y 4 adherencia y adhesión*. Ed. URMO S.A. España (1978).
- 12.- KIRK-OTTMER *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. Wiley-interscience publication, Third edition, Vol. 1 U.S.A. (1981).
- 13.- WAKE, C.W. *Adhesion and the formulation of adhesives* Ed. Applied Science Publishers, U.S.A. (1965).
- 14.- MARK, H.F.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Ed. Wiley-interscience publication. Vol. 1 U.S.A. (1985).
- 15.- Mettler DL-20 Manual del usuario.
- 16.- FLORES FLORES, R. *Síntesis y caracterización de copolímeros funcionalizados. Relación proceso de síntesis-propiedades*. Mexico, D.F. Tesis de grado (Maestría) U.N.A.M. (1990).
- 17.- MUROI, S. *J. Appl. Polym. Sci.* 10, 713, (1966).
- 18.- NISHIDA, S.; EL-ASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. A.C.S. Symposium series 165, 291-314, (1981).
- 19.- EMELIE, B. *Fonctionnalisation de copolymers methacrylate et methyle/acrylate de n-butyle en emulsion*. Lyon, Francia. Tesis de doctorado (1984).

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 20.- LONCAR, F. V.; EL-ASSER, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.*,  
14, 911, (1980).
- 21.- WINDHOLZ, M. (ed.) *The Merck Index*, New York, E.U.A.  
Merck & Co. Decima edición (1983).
- 22.- BRETHERIC, L. (ed.) *Manual in the chemical laboratory*  
Oxford, Inglaterra. The Royal Society of Chemistry.  
Tercera edición (1981).

## CAPITULO VIII

### APENDICE

#### MATERIALES

##### A. Monómeros.

##### 1. Estireno (STYRENE).

##### a) Propiedades físicoquímicas (21).



El estireno, vinilbenceno o fenil-etileno  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ , posee un peso molecular de 104.14, fórmula molecular  $\text{C}_8\text{H}_8$  con 92.26% de C y 7.74% de H. Se obtiene de etilbenceno por deshidrogenación o por deshidroalogenación.

Es un líquido aceitoso con color transparente a amarillento, muy refractivo, de olor penetrante. Expuesto al aire y a la luz polimeriza lentamente con formación de peróxidos.

Su densidad a 20°C es 0.9090, su punto de fusión es -33°C, punto de ebullición 145-146°C. Índice de refracción a 20°C  $n_D^{20}=1.5467$ . Es poco soluble en agua. Soluble en alcohol, éter, acetona, metanol, disulfuro de carbono.

##### b) Precauciones (22).

Es inflamable, irritante ocular y del sistema respiratorio.

Evite respirar el vapor y el contacto con ojos y piel.

Efectos tóxicos: el vapor irrita los ojos y el sistema respiratorio. El líquido irrita los ojos y causa severos daños oculares. Es venenoso si se ingiere.

Reacciones peligrosas: la polimerización autocatalizada exotérmica se vuelve espontánea arriba de los 65°C. Expuesto al oxígeno a 40-60°C forma peróxidos que explotan al menor calentamiento.

Peligro de incendio: flash point 31°C. Límites de

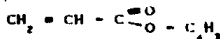


e densidad 1.16-1.17. Temperatura de autoignición 199°C.

Disposición de derrames: corte todas las posibles fuentes de ignición. Use careta, goggles y guantes. Aplique un agente dispersante no inflamable y produzca una emulsión con un cepillo y agua y lleve el derrame con agua, diluyendo progresivamente con agua corriente. Si el dispersante no está disponible, use arena o un absorbente y transportelo con una pala a un lugar seguro y abierto y entierrelo. Ventile bien el sitio del derrame.

### 2. Acrilato de butilo (CELANESE MEXICANA).

a) Propiedades fisicoquímicas (21).



Ester butílico del ácido acrílico,  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ , con peso molecular de 126.17, fórmula molecular  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  con 65.5% de C, 7.44% de H y 24.97% de O. Se puede preparar a partir de n-butanol y acrilato de metilo.

Es un líquido incoloro,  $n_D^{20} = 1.4190$ ,  $d_4^{20} = 0.8986$ , p. eb.  $_{700} = 84-86^\circ\text{C}$ .  $\rho_4^{20} = 0.867$  g/cm<sup>3</sup>;  $\Delta H_{\text{vap}} = 8.11$  kcal/mol;  $\Delta H_{\text{comb}} = 974.46$  kcal/mol. Solubilidad en agua a 20°C de 0.14 g en 100 ml. Solubilidad de agua en n-ABU=0.8 ml/100 g a 20°C.

b) Precauciones (22).

Es inflamable. Se debe evitar inhalar en vapor. Evite el contacto con los ojos y la piel.

Efectos tóxicos: el vapor puede irritar el sistema respiratorio y causar dolor de cabeza y náuseas. El líquido irrita los ojos y provoca conjuntivitis, irrita la piel y causa dermatitis; si se ingiere actúa como irritante y depresor del sistema nervioso central.

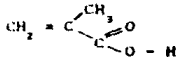
Peligro de incendio: flash point 17°C; no es tóxico e inflamable 1.4-1.01. Temperatura de autoignición 199°C. Extingue el fuego con agua, polvo químico seco o CO<sub>2</sub>.

Disposición de derrames: corte todas las posibles fuentes de ignición. Use careta, goggles y guantes. Aplique un agente dispersante no inflamable y produzca una emulsión con un cepillo y agua y lleve el derrame con agua, diluyendo progresivamente con agua corriente. Si el dispersante no está disponible, use arena o

al momento de trasladarlo con una pala a un lugar seguro  
externo y enterrarlo. Véase el ítem del derrame.

### 3. Acido metacrilico (FEMA).

Acido metacrilico (FEMA) CAS 121.



Acido metacrilico, Acido 2-metilpropanoico.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ . Peso  
molecular: 86.09 con 55.80% de C, 7.00% de H y 37.17% de O. Se  
obtiene por deshidratacion del acido  $\alpha$ -hidroxisobutirico.

Al mismo punto de fusion a 16°C, forma un liquido  
corrosivo con olor acre y repulsivo.  $\rho_4^{20} = 1.0153$ ; p. eb.  $_{760} = 163^\circ\text{C}$ ;  
 $n_D^{20} = 1.42143$ . Soluble en agua caliente. Miscible en alcohol y  
eter. Polimeriza facilmente, especialmente calentandolo o con  
traces de HCl.

Ver Precauciones (21).

Causa quemaduras. Evite inhalar el vapor. Evite el contacto  
con la piel, los ojos y la ropa.

Efectos toxicos: el vapor irrita los ojos y el sistema  
respiratorio; el liquido irrita los ojos y la piel.

Disposicion de derrames: use guantes y goggles. Cubra el  
derrame con soda ash (KOH). Lleve todo al drenaje con abundante  
agua corriente y diluya profusamente.

### B. Resinas de intercambio iónico.

#### 1. Amberlite 200 (Rohm & Hass, M. R.) (6).

Amberlite 200 es una resina intercambiadora de cationes  
fuertemente acida, macroporetica con matriz de estireno  
divinilbenzeno y funcionalidad sulfónica acida. Se encuentra  
disponible en el mercado en la forma ionica sodio, es decir, al  
intercambiar cationes, libera al medio cationes  $\text{Na}^+$ . Posee una  
capacidad de intercambio de  $4.5 \text{ eq/cm}^3$  y  $1.26 \text{ g/cm}^3$ .

El tamaño efectivo de particula es de 0.49 mm, el contenido  
de humedad es de 43%. El rango de pH en el que trabaja es de 0 a  
14. La temperatura maxima de operacion es 150°C. La capacidad de  
intercambio corresponde a 1.7 meq/ml. El porcentaje de  
funcionamiento reversible, basado en conversion completa es de 1 a  
5% al producirse la reaccion  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ .

Posee una excelente estabilidad física, resistencia a la oxidación, contiene más del 50% de CNB por peso y puede esperarse que proporcione por lo menos tres veces mayor resistencia a la oxidación que las resinas sintéticas intercambiadoras tipo del convencional.

Se aplica en acondicionamiento de agua (suavilación de agua, desionización, desalcalinización); separación de tierras raras, de aminoácidos; procesos químicos, etc.; donde se desee un máximo de vida de operación.

## 2. Amberlite IRA 900 (Rohm & Haas, N. A.) (6).

Amberlite IRA 900 es una resina intercambiadora aniónica fuertemente básica, con funcionalidad de amonio cuaternario. Su matriz es de estireno divinilbenceno y se encuentra disponible en forma iónica cloruro, es decir, que al intercambiar aniones liberará al medio cloruros,  $\text{Cl}^-$ . Su  $\rho_{\text{aparente}} = 1.07 \text{ g/cm}^3$ , su  $\rho_{\text{real}} = 1.07 \text{ g/cm}^3$ . El tamaño efectivo de partícula es de 0.2 mm con un contenido de humedad de 60%. El rango de pH óptimo es de 0 a 14. La temperatura máxima de trabajo es de 60°C en la forma  $\text{OH}^-$  y de 77°C en la forma  $\text{Cl}^-$ . La capacidad de intercambio es de 1 meq/ml. Su hinchamiento reversible es de 15 a 20%, basados en conversión completa de la reacción  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$ .

Amberlite IRA 900 es una resina especialmente adecuada para desionización a altos flujos. Sus usos comprenden el acondicionamiento de agua (desionización, desoxigenación, remoción de sílice) recuperación de orgánicos de alto peso molecular de las corrientes de proceso; decoloración y desionización de disoluciones de azúcar.

## EQUIPO

### C. Celda de ultrafiltración.

#### Descripción.

Para obtener un látex lavado por la técnica de reemplazo del suero, se utiliza una celda adaptada diseñada en el laboratorio, la cual está basada en las celdas comerciales, que ha sido descrita por Señas (6). La celda se compone básicamente

de un tubo de vidrio de 0.75 in. de diámetro, 15.5 in. de altura, con una tapa de nylon superior y otra inferior.

La tapa superior posee tres tirantes externos de acero inoxidable que sirven para unir ambas tapas y cerrar la celda. Además posee un ducto de entrada de agua de acero inoxidable; una válvula de purga para asegurar que la celda se encuentra totalmente llena al comenzar a operar; tiene además un agitador con barra magnética en uno de los extremos y en el otro un balero fijado a la tapa.

La tapa inferior posee un ducto de salida para el suero de lavado, así como un borde sobre el cual se coloca una charola de acero inoxidable, perforada, cuyo fin es el de sostener a la membrana de filtración (ver fig. 2).

D. Titulador Mettler DL 20 (15).

#### Descripción.

El titulador Mettler DL 20 se compone de las partes siguientes:

- a) El instrumento Mettler DL 20.
- b) Cable para conexión a fuente de 110 V 60 Hz CA.
- c) Buretas intercambiables de varios volúmenes con pistón, empaque para el pistón, soporte para la bureta, tubos de succión y descarga.
- d) Fedestal para la titulación.
- e) Vasos de polipropileno de 100 ml.
- f) Electrodo de vidrio tipo universal.
- g) Agitador con propela.
- h) Cable interfase conversión DL 20 - RS232C.

E. PRUEBA A. S. T. M. D 905-49 Fuerza de corte de bloques de enlaces de adhesivo entre madera por carga de compresión.

Especimens: prueba para evaluar adhesivos madera a madera. Dos bloques de madera midiendo 2 in. x 2 in. x 3/4 in. de espesor (50.8 mm x 50.8 mm x 19 mm) son unidos esencialmente en un área de 2 in. x 2 in. de la cara pero los bloques son separados 1/4 in. (6.3 mm) en la forma de un escalón; el área de pegado es, de esta manera, de 2 in. x 1 3/4 in. En cada caso, la dirección de la madera es en la dimensión 1 3/4.

Procedimiento: los bloques adheridos son colocados en un  
fundamentalmente especiales de corte, así que la carga puede ser  
aplicada en compresión por la máquina de prueba. La carga es  
aplicada con un movimiento continuo a una velocidad de 0.10  
in./min. (2.54 mm/min). Los datos son dados en psi (MPa). La  
dirección de la madera es siempre paralela a la dirección de la  
carga durante la prueba.

Significado: el método es utilizado para determinar los  
esfuerzos de corte comparativos de adhesivos para enlaces a  
madera y materiales similares. Cuando se está realizando la  
prueba, los materiales deben estar bien acondicionados. El  
adhesivo y la madera son evaluados en términos de los esfuerzos  
máximos y mínimos requeridos para sus fallas. La prueba que se  
realiza en equipos como el Instron se puede llevar a cabo en  
madera y materiales compuestos.

\*\*\*\*\* METTLER DL20 Compactitrator date 02-03-90 \*\*\*\*\*

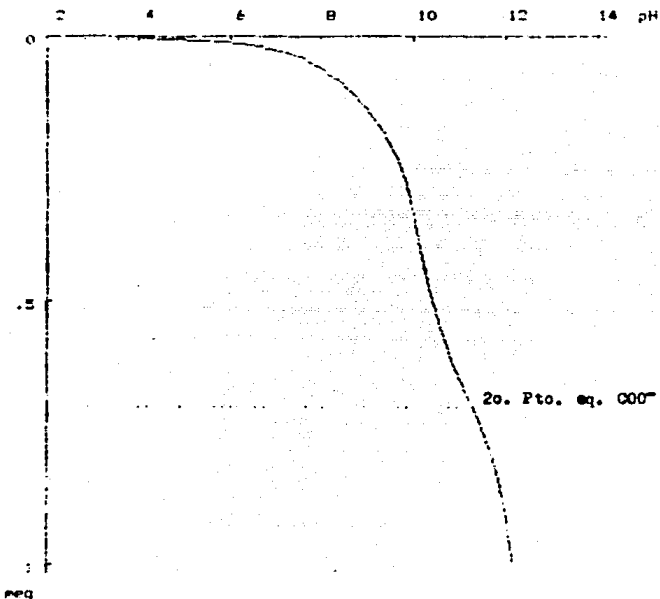
TITRATION : operator

WEIGHT 0 :  
TITRANT : remarks

START pH : 11.00  
10.95  
10.90

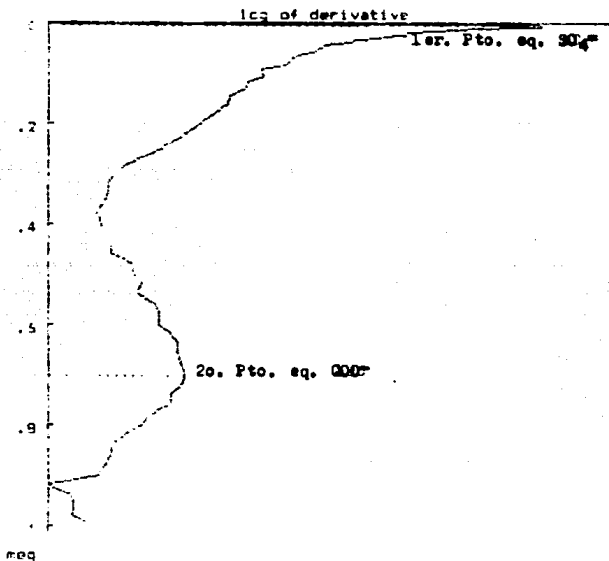
RESULT .15455

RESULT 23.244



Titulación del látex C-14 limpio por intercambio iónico con NaOH. Curva de titulación.

START	PH	7.000
RESULT	PH	11.404
RESULT	PH	11.414
RESULT		.15455
RESULT	PH	11.973
RESULT	PH	11.081
RESULT		23.244



Titulación del látex C-14 limpio por intercambio iónico con NaOH. Curva de la primera derivada.

===== METTLER DL20 CompactTitrator date 02-03-90 =====

TITRATION 4 operator

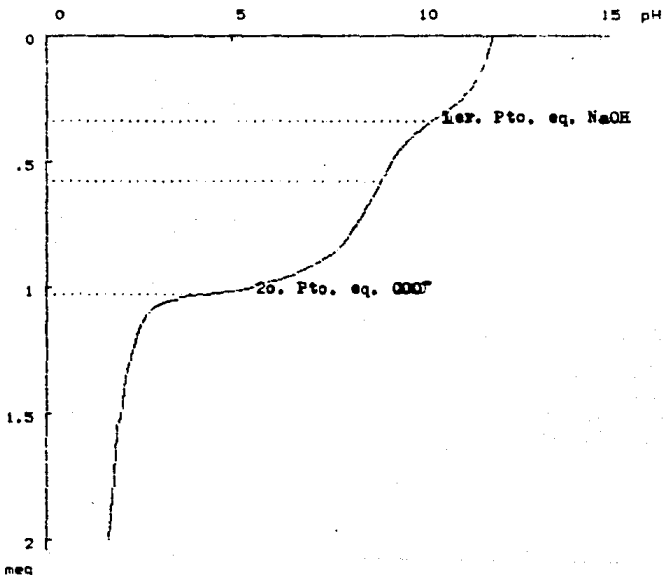
WEIGHT 9 1  
IDENT 0 0 remarks

WT00 2.0000  
WT01 1.0000  
WT02 1.0000  
START mg 12.115  
PI

RESULT 21.947

RESULT 25.461

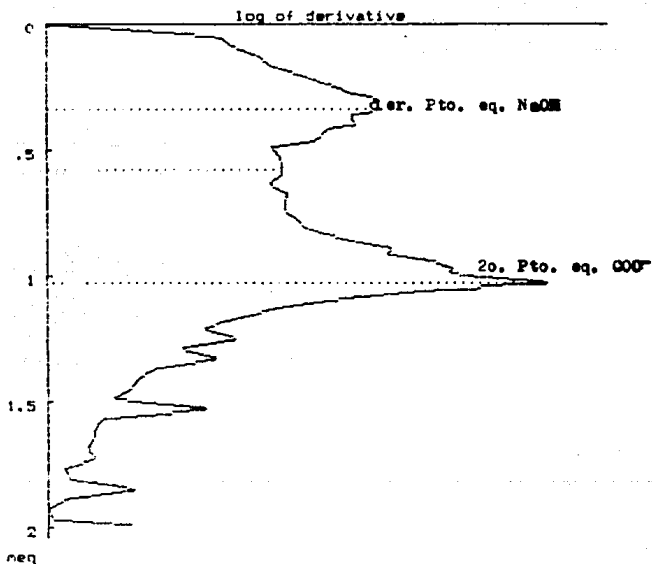
RESULT 18.236



Titulación del látex G-14 limpio por intercambio iónico con HCl. Curva de titulación.



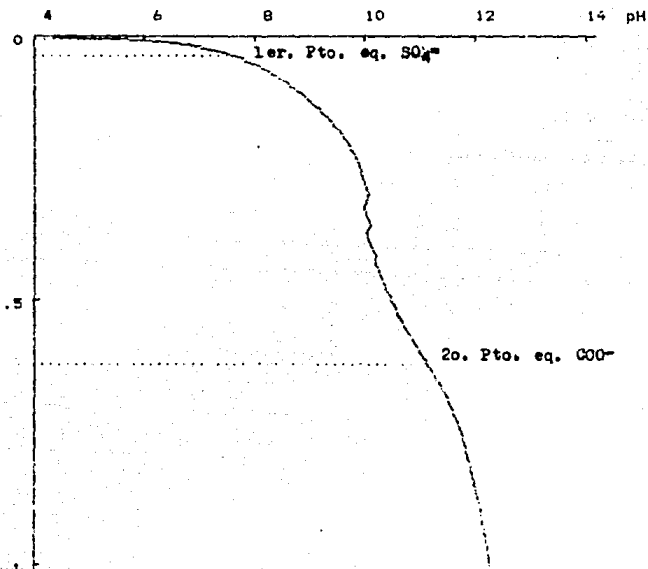
START pH	12.115
RESULT meq	.34159
EQUIVAL. pH	10.452
RESULT	21.947
RESULT meq	.23616
EQUIVAL. pH	9.084
RESULT	25.461
RESULT meq	.45290
EQUIVAL. pH	4.152
RESULT	18.236



Titulación del látex G-14 limpio por intercambio iónico con HCl. Curva de la primera derivada.

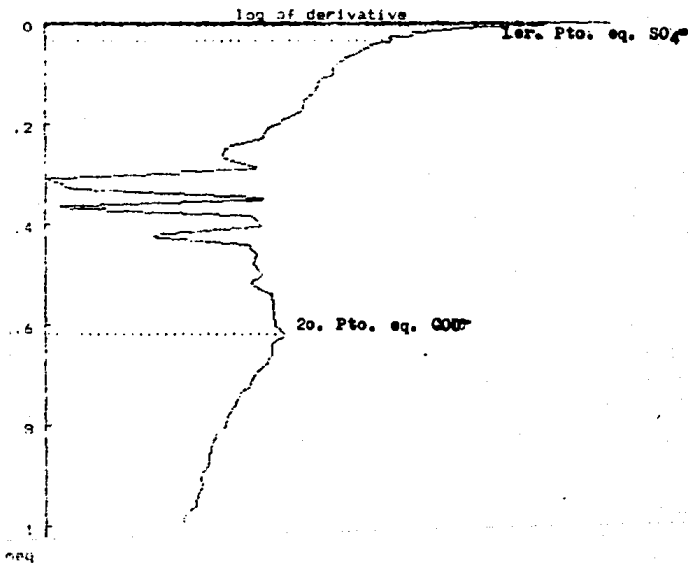
\*\*\*\*\* METTLER DL20 CompactTitrator date 31-05-90 \*\*\*\*\*

TITRATION	1	operator
WEIGHT g	1	
IDENT	0	remarks
CONC	1.0000	
CONST	53.333	
START pH	4.336	
RESULT	.11708	
interpolation		
RESULT	1.0960	
RESULT	19.436	



Titulación del látex G-14 limpio por reemplazo del suero con NaOH. Curva de titulación.

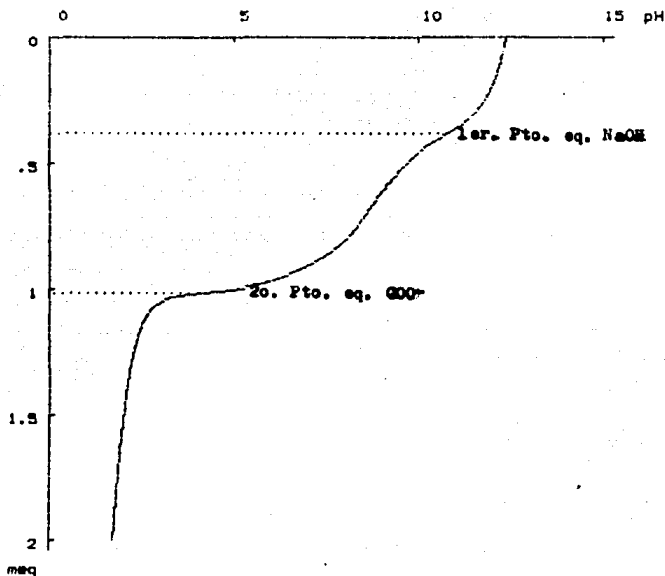
RESULT	PH	4.1736
RESULT	3.00	1.001581
RESULT	3.00	7.1508
RESULT		1.11708
RESULT	3.00	1.03298
RESULT	3.00	7.576
RESULT		1.0960
RESULT	3.00	1.08705
RESULT	3.00	11.121
RESULT		19.436



Titulación del látex C-14 por reemplazo del suero con NaOH. Carva de la primera derivada.

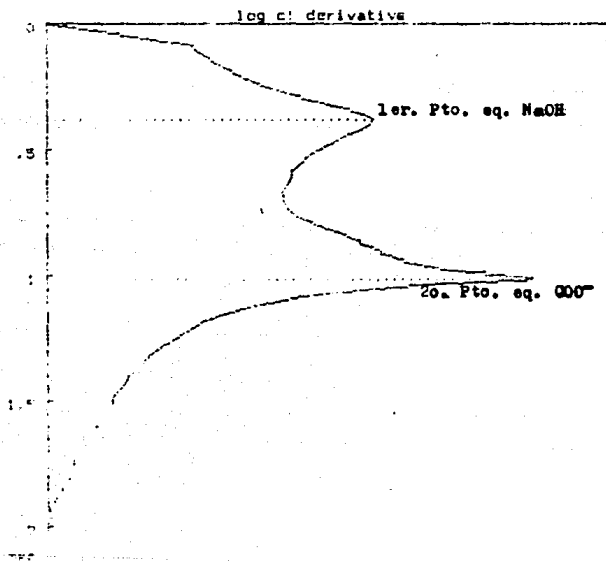
\*\*\*\*\* METTLER DL20 CompactTitrator date 31-05-90 \*\*\*\*\*

TITRATION	2	operator
WEIGHT g	1	
IDENT	0	remarks
COND	2.0000	
COND	22.333	
BACK meq	1.0000	
START pH	2.372	
RESULT	20.467	
RESULT	12.294	



Titulación del látex G-14 limpio por reemplazo del suero con HCl. Curva de titulación.

START pH	12.370
RESULT meq	38597
EQUIVAL. pH	10.780
RESULT	20.467
RESULT meq	62119
EQUIVAL. pH	4.046
RESULT	12.294



Titulación del látex C-14 limpio por reemplazo del suero con HCl. Curva de la primera derivada.

===== METTLER DL20 CompactTitrator date 30-05-90 =====

TITRATION 5 operator

WEIGHT g 0

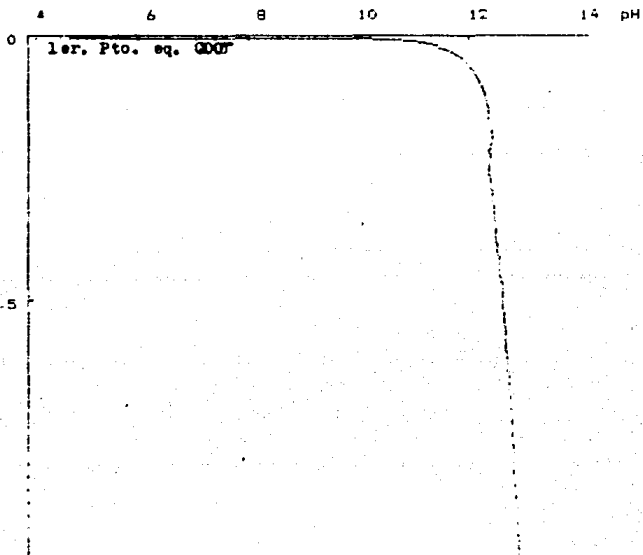
IDENT 0 remarks

CODE 1.0000

CODE 1.0000

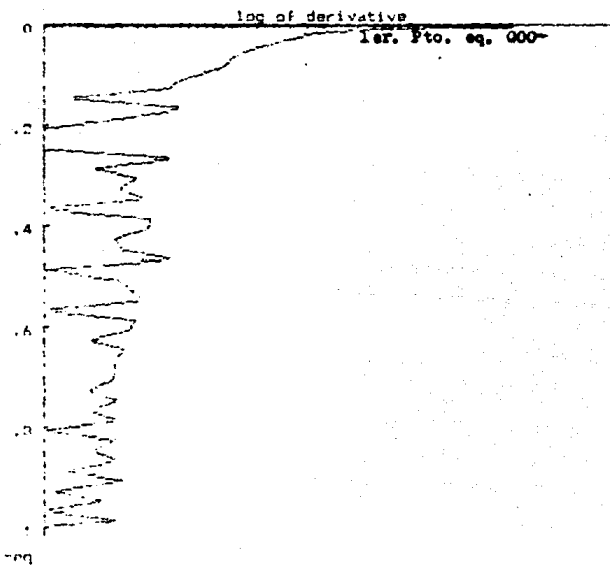
START pH 4.972

RESULT .12720



Titulación del suero C-14 con NaOH.  
Curva de titulación.

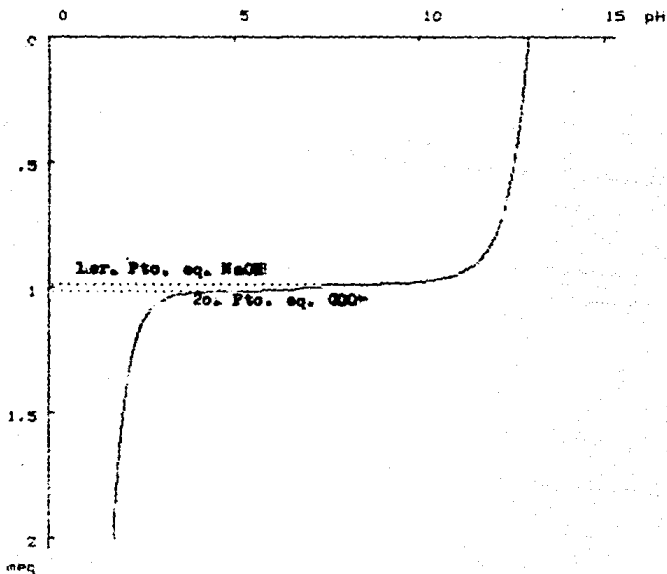
INITIAL	4.772
FINAL	.00782
TITLE	7.572
RESULT	.12720



Titulación del suero Q-14 con NaOH.  
 Curva de la primera derivada.

\*\*\*\*\* METTLER DL20 CompactTitrator date 30-03-90 \*\*\*\*\*

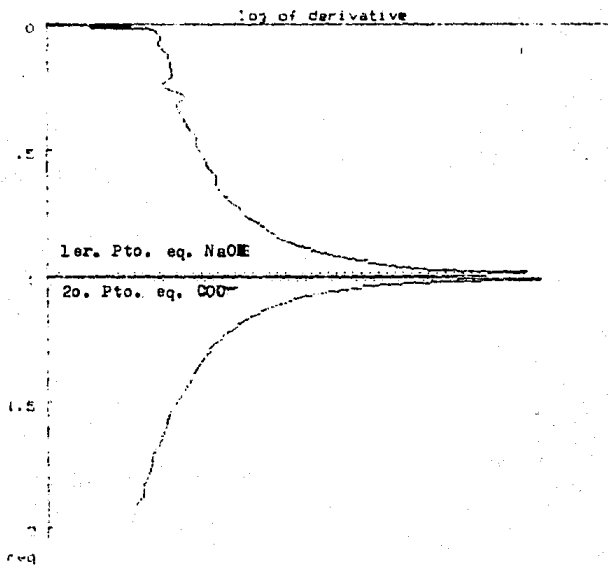
TITRATION	8	operator
WEIGHT g	1	
IDENT	0	remarks
START	0.0000	
START	11.1521	
START	11.0000	
START	12.956	
RESULT	.35705	
RESULT	32.535	



Titulación del suero G-14 con HCl.  
Curva de titulación.



START PH	11.956
RESULT PH	8.9928
EQUIVAL. meq	8.420
PH	
RESULT	.35705
RESULT meq	.02395
EQUIVAL. PH	8.518
RESULT	32.535



Titulación del suero G-14 con HCl.  
 Curva de la primera derivada.