



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LA RELACION ESTRUCTURA-PROPIEDADES
EN COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINILO Y SU
COMPORTAMIENTO CON SUSTRATOS CELULOSICOS"

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS

(INGENIERIA QUIMICA)

P R E S E N T A :

GEORGINA MONTES DE OCA RAMIREZ

TUTOR:
Dr. LEONARDO RIOS GUERRERO

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Eduardo Bárzana García (FQ)
Secretario:	Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)
1 ^{er.} Vocal:	Dr. Jesús Gracia Fadrique (FQ)
2 ^{do.} Vocal:	Dr. Pedro Herrera Franco (CICY CONACyT)
3 ^{er.} Vocal:	Dr. Leopoldo Vilchis Ramírez (CONACyT)
1 ^{er.} Suplente:	Dr. José Antonio Trejo O'Reilly (CONACyT)
2 ^{do.} Suplente:	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez (FQ)

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CID-DESC, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico; Lerma, Estado de México

TUTOR DE TESIS:

Dr. LEONARDO RIOS GUERRERO

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han hecho posible la realización de este trabajo.

Al Dr. Leonardo Ríos por haberme dado la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por sus acertados consejos y su confianza en mí para llevarlos a cabo.

Al Dr. José Antonio Trejo por su valiosa aportación y apoyo incondicional para la realización de este trabajo.

Al Dr. Jesús Gracia por su apoyo y consejos para la realización de este estudio.

Al Centro de investigación y Desarrollo Tecnológico **CID** por facilitarme el uso de sus instalaciones y por la ayuda prestada durante la realización de este trabajo

A mis compañeros del CID Mary, Rafa, Tere, Lolis, Adriana, Chayo, Norma, Israel Hernandez, Chela, Piedad, Elena, Araceli Ac, Xavier Banquy, Margarito, Javier Alvaro, Juan Carlos Noll, Enrique, Juanito, Alex, Israel Colin, William, Gerardo, Christian, Sergio del Valle, Darío, Chema, Aida, Amelia, Polo Vilchis, Luís Mille, Alfonso González y Javier Revilla por la ayuda y consejos prestados durante mi estancia en el CID; así como por los buenos momentos que hemos pasado juntos.

A mis compañeros de la Universidad Yadira, Roberto y Carlos por su apoyo durante los cursos y su amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACYT** por la concesión de una beca para estudios de doctorado y una beca PCP para estudios en Francia, sin las cuales no hubiera sido posible el presente trabajo.

A los laboratorios LCPP, Laboratoire de Chemie et Procédés de Polymérisation (Lyon, Francia) y al CERMAV (Grenoble, Francia) por haberme facilitado el uso de sus instalaciones.

A la Dra. Elodie Bourgeat y al Dr. Jean Yves Cavaille por su contribución en la realización de este trabajo de investigación.

A mis padres por estar siempre a mi lado y haber fomentado en mí el ansia del conocimiento. Por su ayuda y comprensión en los momentos difíciles. Por ser los cimientos de mi formación profesional y demostrarme su amor día a día.

A Cuauhtemoc, Xico, Laura, Nela, Manuel, Aquiles y Ulises por su amor y apoyo incondicional.

A Sergio por su amor, por su apoyo y comprensión en los momentos difíciles; así como por lo que ha de venir.

A mis hijos Aitana y Rodrigo por que han hecho de estos últimos años los más maravillosos y ser la alegría de mi vida.

A todos mis tíos, tías, primos, primas, sobrinos, sobrinas y amigos por haber creído en mí, por su comprensión y ayuda incondicional.

A mis hijos
Aitana y Rodrigo

Este trabajo se realizó en las instalaciones del CID, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Lerma, Estado de México y en el LCPP, Laboratoire de Chemie et Procédés de Polymérisation de Villeurbanne Cedex, Francia.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	IX
INTRODUCCIÓN	XV
OBJETIVOS	XVII

CAPÍTULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1.1 Matriz polimérica	
1.1.1 Polimerización en Emulsión.....	1
1.1.1.1 Mecanismo de reacción en emulsión.....	2
1.1.1.2 Mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa.....	6
1.1.2 Copolímeros.....	9
1.1.2.1 Composición de los copolímeros.....	10
1.1.2.2 Tipos de copolímeros.....	12
1.1.3 Copolímeros de Acetato de Vinilo.....	13
1.1.4 Polimerización en emulsión de los copolímeros acetato de vinilo/ acrílico en batch y en semicontinuo.....	15
1.1.5 Funcionalización de Acetato de vinilo.....	17
1.1.6 Formación de película de látex.....	19
1.1.7 Temperatura de Transición Vítreo.....	21
1.1.6.1 Correlación para determinar la Tg.....	21
1.2 Fibras de celulosa.	
1.2.1 Generalidades.....	22
1.2.2 Organización de la celulosa en la naturaleza.....	23
1.2.3 Propiedades mecánicas de la celulosa.....	25
1.2.4 Microcristales de celulosa.....	26
1.2.5 Estudio de la superficie de los microcristales de celulosa.....	27
1.2.6 Puente de hidrógeno en micro fibrillas de celulosa.....	28
1.2.7 Problemas de dispersión de fibras en látex.....	29
1.2.8 Modificación de la superficie de la celulosa.....	29

1.3	1.3	Materiales compuestos	
	1.3.1	Generalidades.....	31
	1.3.2	Clasificación de los materiales compuestos.....	32
	1.3.3	Distribución de los constituyentes.....	32
	1.3.4	Refuerzos celulósicos.....	33
	1.3.5	Orientación de los refuerzos celulósicos (fibras).....	34
	1.3.6	Tipo y longitud de los refuerzos celulósicos (fibras).....	35
	1.3.7	Tipo de fibras.....	35
	1.3.8	Matriz polimérica.....	35
	1.3.9	Dispersión de fibras celulósicas en un látex.....	35
	1.3.10	Comportamiento Mecánico de los materiales compuestos.....	36
	1.3.11	Aumento en la compatibilidad entre las fibras de celulosa y las matrices poliméricas.....	37
	1.3.12	Fase de enlace.....	37
	1.3.13	Propiedades Mecánico-Dinámicas.....	38
	1.3.13.1	Análisis dinámico-mecánico.....	39
	1.3.14	Comportamiento Mecánico de los materiales.....	41
1.4	1.4	Teoría de adhesión	
	1.4.1	Introducción.....	43
	1.4.2	Objetivo de los tratamientos superficiales.....	44
	1.4.3	Fisicoquímica de interfases y ángulos de contacto.....	45
	1.4.4	Determinación de las energías superficial de los sólidos.....	49
	1.4.5	Modelos de adhesión.....	50
1.5	1.5	Referencias Bibliográficas.....	54

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis y Caracterización de los Maleatos de Mono-Alquilo

2.1	Objetivo.....	61
2.2	Introducción.....	61
2.3	Parte experimental.....	62
2.3.1	Reactivos y equipo de síntesis.....	62

2.3.2 Procedimiento experimental.....	62
2.3.2.1 Síntesis de maleato de mono butilo.....	62
2.3.2.2 Síntesis de maleato de mono dodecilo y mono hexadecilo.....	63
2.3.3 Caracterización de los maleatos de mono alquilo.....	63
2.3.3.1 Cromatografía de gases.....	64
2.3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido	64
2.3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear.....	64
2.4 Resultados y Discusión.....	65
2.4.1 Caracterización por Cromatografía de gases.....	66
2.4.2 Caracterización por RMN.....	68
2.5 Referencias Bibliográficas.....	71

CAPÍTULO III:

Polimerización del Acetato de Vinilo- Maleatos de Mono Alquilo

3.1 Objetivo.....	75
3.2 Introducción.....	75
3.3 Desarrollo experimental.....	76
3.3.1 Reactivos y equipo de reacción.....	76
3.3.2 Procedimiento experimental.....	76
3.3.2.1 Reacción por lotes VAM-co-MMA.....	76
3.3.2.2 Reacción en semi-continuo VAM-MMA.....	77
3.3.2.3 Reacción en semi-continuo VAM-Abu-MDM.....	79
3.3.2.3.1 Reacción en semi-continuo. Látex 1.....	79
3.3.2.3.2 Reacción en semi-continuo. Látex 2.....	79
3.3.3 Caracterización Analítica.....	80
3.3.3.1 Método gravimétrico.....	80
3.3.3.2 Determinación del diámetro de partícula del látex.....	80
3.3.3.3 Determinación de la Temperatura de transición vítrea.....	80
3.3.3.4 Determinación del peso molecular.....	80
3.3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear.....	81

3.3.3.6 Titulación Potencio métrica (análisis coloidal de las partículas de látex).....	81
3.3.3.7 Análisis Mecánico-Dinámico	81
3.4 Resultados y Discusión.....	82
3.4.1 Síntesis.....	82
3.4.1.1 Proceso por lotes.....	82
3.4.1.1.1 Sistema VAM-co-MBM.....	82
3.4.1.1.2 Sistema VAM-co-MDM.....	84
3.4.1.1.3 Sistema VAM-co-MHM	86
3.4.2 Comportamiento de los Sistemas VAM-co-MBM, VAM-co-MDM, y VAM-co-MHM.....	88
3.4.3 Reacción en semi-continuo.....	92
3.4.3.1 Sistema VAM-co-MBM.....	92
3.4.3.2 Sistema VAM-co-MDM.....	97
3.4.3.3 Sistema VAM-co-MHM.....	98
3.4.3.4. Análisis coloidal VAM-MDM.....	103
3.4.4 ¹ H RMN del látex VAM-co-MDM semicontinuo, suero y polímero.....	104
3.4.5 Terpolímero VAM-Abu-MDM.....	107
3.4.5.1 Sistema VAM-co-Abu. Proceso semi-continuo.....	107
3.4.5.2 Sistema VAM-Abu-MDM.....	109
3.4.5.3 Análisis coloidal VAM-Abu-MDM.....	111
3.5 Referencias Bibliográficas	113

CAPÍTULO IV

Nano-cristales celulósicos

4.1 Objetivo.....	117
4.2 Introducción.....	117
4.3 Parte experimental.....	118
4.3.1 Material y equipo	118
4.3.2 Procedimiento experimental.....	119
4.3.2.1 Preparación de los nano-cristales celulósicos.....	119
4.3.2.2 Funcionalización de los nano-cristales celulósicos.....	120

4.3.2.2.1 Reacción de injerto de 3-(trimetoxi silano)-metacrilato de propilo (MPS).....	120
4.3.2.2.2 Reacción con anhídrido alquenal succínico (ASA).....	122
4.3.2.2.3 Adsorción de hidroxipropil celulosa (HPC).....	123
4.3.3 Caracterización Analítica.....	124
4.3.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo.....	124
4.3.3.2 Microscopia electrónica de los NCC.....	124
4.3.3.3 Determinación del ángulo de contacto.....	124
4.4 Resultados y Discusión.....	125
4.4.1 Microscopía electrónica de los nano-cristales celulósicos.....	125
4.4.2 Caracterización por espectroscopia de Infrarrojo.....	126
4.4.3 Caracterización por ángulo de contacto.....	130
4.5 Referencias Bibliográficas	133

CAPÍTULO V

MATERIALES COMPUESTOS

5.1 Objetivo.....	137
5.2 Introducción.....	137
5.3 Parte experimental.....	138
5.3.1 Reactivos y equipo.....	138
5.3.2 Procedimiento experimental.....	138
5.3.2.1 Preparación de los materiales compuestos.....	138
5.3.3 Caracterización de los materiales compuestos.....	140
5.3.3.1 Análisis Mecánico-Dinámico.....	140
5.3.3.2 Determinación del valor de la Tg.....	141
5.3.3.3 Análisis de solubilidad.....	141
5.4 Resultados y Discusión.....	141
5.4.1 Resultados en el proceso de mezclado.....	141
5.4.2 Determinación del modulo de almacenamiento de materiales compuestos con NCC.....	141
5.4.2.1 Sistema látex 1 y látex 2.....	143
5.4.2.2 Sistema látex 1 NCC.....	143

5.4.3 Determinación del modulo de almacenamiento de materiales compuestos con NCCF.....	143
5.4.4 Análisis de solubilidad de los materiales compuestos.....	147
5.4.5 Estructura de los materiales compuestos.....	149
5.5 Referencias Bibliográficas	150

CAPÍTULO VI

PRUEBAS DE ADHESIÓN

6.1 Objetivo	153
6.2 Introducción.....	153
6.3 Parte experimental.....	154
6.3.1 Reactivos y equipo.....	154
6.3.2 Procedimiento experimental.....	155
6.3.2.1 Pruebas de adhesión en tensión.....	155
6.4 Resultados y Discusión.....	157
6.5 Referencias Bibliográficas.....	159

CONCLUSIONES GENERALES.....	163
------------------------------------	------------

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

- MBM** Maleato de monobutilo
- MDM** Maleato de monododecilo
- MHM** Maleato de monohexadecilo
- DOM** Maleato de dioctilo
- MMA** Maleatos de mono alquilo
- MPS** 3-(trimetoxisilano)-metacrilato de propilo
- ASA** Anhídrido alquénil succínico
- HPC** Hidróxipropil celulosa
- NCC** Nano-cristales de celulosa sin funcionalizar
- NCCF** Nano-cristales de celulosa funcionalizados
- NCC-MPS** Nano-cristales de celulosa funcionalizados con MPS
- NCC-HPC** Nano-cristales de celulosa funcionalizados con HPC
- NCC-ASA** Nano-cristales de celulosa funcionalizados con ASA
- VAc** Poli (acetato de vinilo)
- ABu** Acrilato de butilo
- VAM** Acetato de vinilo
- PPS** Persulfato de potasio
- KMB** Metabisulfito de potasio
- VAc-co-MBM** Copolímero de acetato de vinilo- maleato de monobutilo
- VAc-co-MDM** Copolímero de acetato de vinilo- maleato de monododecilo.
- VAc-co-MHM** Copolímero de acetato de vinilo-maleato de monohexadecilo.
- L1** Látex 1 Copolímero de acetato de vinilo- acrilato de butilo, proceso semi-continuo
- L2** Látex 2 Terpolímero Acetato de vinilo- acrilato de butilo-MMD, proceso semi-continuo.

RESUMEN

Este trabajo de investigación se dividió en varias etapas las cuales responden a cada uno de los objetivos que se plantearon al inicio de esta investigación.

El trabajo comenzó con la síntesis y caracterización de los maleatos de mono alquilo. Se sintetizaron y caracterizaron tres maleatos de mono alquilo (maleato de mono butilo, maleato de mono dodecilo y maleato de mono hexadecilo). Los maleatos de mono alquilo fueron caracterizados mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , calorimetría diferencial de Barrido (DSC) y cromatografía de gases.

Una vez obtenido los maleatos de mono alquilo, se realizó la síntesis de copolímeros funcionalizados. Se llevaron a cabo polimerizaciones en emulsión de acetato de vinilo con los maleatos de monoalquilo mediante un proceso en batch y otro en semi-continuo. Los copolímeros obtenidos en el proceso semi-continuo presentaron mejor estabilidad y homogeneidad. Los copolímeros se caracterizaron mediante las técnicas de RMN ^1H y ^{13}C , dispersión de luz, DSC y cromatografía de permeación de gel (GPC).

Posteriormente se estudio la copolimerización del acetato de vinilo-co-maleato de mono dodecilo (VAM-co-MDM) el cual presenta un diámetro promedio de partícula de 350 nm, Tg de 32°C y M_w relativo de $360 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$. Después de una serie de separaciones, con ayuda de la técnica de RMN se identificó la existencia de 2 tipos de copolímeros en el látex VAM-co-MDM; el primer tipo es un copolímero rico en maleato de mono dodecilo que se encuentra disuelto en el agua y el segundo tipo es un copolímero localizado dentro de las partículas del látex que contiene 27% en peso aproximadamente del monómero funcionalizado.

Posteriormente se llevo a cabo la síntesis del terpolímero de acetato de vinilo-acrilato de butilo-maleato de monododecilo en emulsión mediante el proceso en batch y en semi-continuo. Los látex sintetizados a través del proceso en emulsión en semi-continuo son los más estables y presentan diámetros de partícula promedio de 350 nm, Tg de 3°C y M_w relativo de $67 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$.

Después se prepararon suspensiones acuosas de nano-cristales celulósicos (NCC) a partir de fibras de algodón. Los NCC fueron funcionalizados superficialmente. Para llevar a cabo la funcionalización de los NCC se utilizaron 3 agentes modificadores; [3-(trimetoxi silano)-metacrilato de propilo (MPS), Hidroxí propil celulosa (HPC) y Anhídrido alquenil succínico (ASA)]. Los nano-cristales funcionalizados se caracterizaron con la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR), detectando las bandas características de los grupos funcionales injertados. Con la técnica de determinación de ángulo de contacto se obtuvieron evidencias de la funcionalización superficial de los nano-cristales.

A continuación se prepararon materiales compuestos a partir de la combinación de nano-cristales celulósicos, nano-cristales celulósicos funcionalizados, látex de copolímeros del acetato de vinilo sin funcionalizar y funcionalizados.

Finalmente se realizaron pruebas de adhesión, determinando el esfuerzo de ruptura en la unión de dos piezas de madera unidas con los materiales compuestos preparados anteriormente. Las pruebas de desempeño de tipo industrial, demostraron que los látex no funcionalizados presentan menor esfuerzo a la ruptura que los látex funcionalizados por la incorporación del maleato de monoalquilo. Al comparar el desempeño de los látex funcionalizados contra un adhesivo comercial para madera, se observó que el esfuerzo a la ruptura de los 2 materiales es muy similar.

Los sistemas doblemente funcionalizados (látex funcionalizados + nano-cristales de celulosa funcionalizados) presentan mayor esfuerzo a la ruptura. La doble funcionalización permite tener mayor cantidad de grupos carboxílicos que pueden interaccionar entre el látex y el sustrato celulósico, incrementándose de esta manera la adhesión.

Dentro de los sistemas doblemente funcionalizados, los sistemas con anhídrido alquenil succínico (ASA) presentan mayores esfuerzos a la ruptura por lo cual la adhesión entre sustratos celulósicos y este tipo de sistemas es mejor.

Abstract

Different alkyl maleates have been synthesized and characterized by FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and DSC. They were used as functional co-monomers in emulsion copolymerization with vinyl acetate. The different latex obtained was characterized using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DSC and SEC. Different reaction pathways were used: batch and semi continuous ones. The incorporation of the alkylmaleate in the copolymer by a semi continuous addition was around 27%-w. The use of alkyl maleates as co-monomers in this polymerization was to achieve internal plasticization of the poly (vinyl acetate).

Nanocomposite materials filled with cellulose nanofibers (whiskers) were processed by casting a mixture of aqueous suspensions of poly (vinyl acetate-co-butyl acrylate) copolymer or poly (vinyl acetate-co-butyl acrylate-co-monododecyl maleate) terpolymer latexes and cellulose fibers, and evaporating the water. The whiskers were prepared by acid hydrolysis of cotton micro crystals (Whatman N°1 filter paper), and were submitted to different physical and chemical treatments in order to improve their compatibility and adhesion with the non polar polymer matrix. These treatments include the reaction of the 3-(trimethoxy) silyl propyl methacrylate (MPS) and alkenyl succinic anhydride (ASA) coupling agents, and the physical adsorption of hydroxypropylcellulose (HPC). The functionalized cellulose whiskers were characterized by FTIR spectroscopy and contact angle measurements. The thermo mechanical and adhesive properties of the nanocomposite materials prepared with either non-functionalized or functionalized cellulose whiskers have been investigated using dynamic mechanical and stress adhesion analysis.

INTRODUCCION

El interés continuo por mejorar y modificar las propiedades de adhesión, plastificación y estabilidad del poli (acetato de vinilo) y sus copolímeros ha dado como resultado la realización de diversos trabajos de investigación. Ya han sido utilizados para estos fines diferentes monómeros funcionales como el ácido acrílico y metacrílico, pero han presentado algunos problemas debido a su alta solubilidad y su tendencia a polimerizar en el agua.

La plastificación del poli (acetato de vinilo) ha sido estudiada anteriormente utilizando monómeros funcionales con grupos di-éster como el maleato de dibutilo y el maleato de dioctilo.

En recientes trabajos se ha realizado la síntesis y caracterización de nuevos monómeros funcionales (maleatos de mono alquilo). Los cuales han sido utilizados como surfactantes reactivos en polimerizaciones de estireno. Los maleatos de monoalquilo contienen en su estructura principal un grupo carboxílico, un doble enlace y un grupo éster. Los maleatos de mono alquilo son fáciles de copolimerizar pero difícilmente forman homopolímeros.

En el presente trabajo se sintetizaron hemiesteres a partir de butanol, dodecanol y hexadecanol. Los maleatos de monoalquilo fueron caracterizados utilizando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y resonancia magnética nuclear (RMN).

Los diferentes maleatos de mono alquilo fueron utilizados como monómeros funcionales en las reacciones de polimerización con el acetato de vinilo. Las reacciones se llevaron a cabo mediante los procesos semi continuo y batch, con el fin de encontrar el proceso mediante el cual se mejora la incorporación de los monómeros funcionales.

Los látex obtenidos fueron caracterizados utilizando las técnicas de resonancia magnética (RMN) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se logro demostrar que los maleatos de monoalquilo reaccionan y se incorporan al copolímero, contribuyendo al descenso de la temperatura de transición vítrea de de los copolímeros de acetato de vinilo.

Para determinar la compatibilidad entre los copolímeros de acetato de vinilo y los sustratos celulósicos, se prepararon y caracterizaron materiales compuestos con nano-cristales de celulosa los cuales se obtuvieron a partir de fibras de algodón y los copolímeros de acetato de vinilo-acrilato de butilo-maleato de mono dodecilo.

Una alternativa para mejorar las interacciones polímero/nano-cristales de celulosa es introducir un tercer material cuyas propiedades sean intermedias entre la matriz polimérica y los nano-cristales de celulosa.

En los últimos años se han aplicado tratamientos superficiales sobre los nano-cristales de celulosa, obteniéndose importantes modificaciones en su química superficial.

Para llevar a cabo la funcionalización superficial de los nano-cristales de celulosa en medio acuoso se utilizaron tres diferentes agentes modificadores (3-(trimetoxi silano)- metacrilato de propilo (MPS), hidroxí propil celulosa (HPC) y anhídrido alquenil succínico (ASA)). Por espectroscopia de infrarrojo se detectaron las bandas características de los grupos funcionales de los agentes modificadores en los nano-cristales de celulosa. Mediante la técnica de ángulo de contacto se determino la polaridad y la energía superficial de los nano-cristales de celulosa.

Finalmente se realizaron pruebas de adhesión determinando el esfuerzo a la ruptura en la unión de dos piezas de madera unida con los materiales compuestos preparados anteriormente. Se encontró que los sistemas bifuncionalizados son los que mejores propiedades adhesivas presentan.

OBJETIVOS

- Sintetizar y caracterizar monómeros funcionales (maleatos de monoalquilo) a partir de anhídrido maleico y alcoholes primarios.
- Encontrar las condiciones óptimas para el control de la síntesis y la caracterización del poli (acetato de vinilo) utilizando los maleatos de monoalquilo como monómeros funcionales.
- Evaluar la síntesis de terpolímeros de acetato de vinilo/maleato de mono dodecilo/acrilato de butilo con un valor de Tg cercano a 0°C.
- Preparar y caracterizar nano-cristales de celulosa (whiskers) a partir de fibras de algodón.
- Modificar la química superficial de los nano-cristales de celulosa para modificar su compatibilidad con los copolímeros de poli (acetato de vinilo)-maleatos de mono alquilo.
- Preparar materiales compuestos a partir de una suspensión acuosa estable de nano-cristales celulósicos modificados en superficie y sin modificar, utilizando como matriz los látex de acetato de vinilo/acrilato de butilo y acetato de vinilo/acrilato de butilo/maleato de mono dodecilo.
- Determinar los efectos de la funcionalización del látex y de los nano-cristales celulósicos en las propiedades mecánicas y adhesivas de los materiales compuestos.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Matriz polimérica

1.1.1 Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión es una reacción en la cual los monómeros en estado líquido se dispersan en una fase continua con la ayuda de un emulsificante y un iniciador. La polimerización es iniciada vía radicales libres.

Las condiciones bajo las cuales se puede llevar a cabo la polimerización por radicales libres son de dos tipos: homogéneas y heterogéneas. Algunos sistemas homogéneos pueden llegar a ser heterogéneos conforme la polimerización transcurre, debido a la solubilidad del polímero en el medio de reacción. Las polimerizaciones en masa y en solución son procesos homogéneos, la emulsión y la suspensión son procesos de polimerización heterogéneos.

Los monómeros que principalmente son polimerizados mediante un proceso de emulsión son: el estireno, el butadieno, los acrílicos, el cloropreno, el acetato de vinilo, el acrilonitrilo, la acrilamida y el etileno.

Algunos de los iniciadores utilizados pueden ser solubles en los dos medios, en medio orgánico e inorgánico. Esta característica está en función de la estructura química del iniciador. Las sales de persulfato de potasio son solubles en agua y son las más utilizadas como iniciadores en polimerización en emulsión.

Utilizando un sistema de iniciación tipo redox es posible llevar a cabo reacciones de polimerización a temperaturas bajas (25-60° C) por el contrario si se utiliza sistema de iniciación térmica, se requiere de una mayor temperatura (75-90°C)⁽¹⁻⁴⁾.

La polimerización en emulsión presenta algunas ventajas con respecto a las reacciones de polimerización en masa. Por ejemplo, el estado físico de la emulsión (sistema coloidal) hace más fácil el control del proceso. Los problemas térmicos y viscosos son menos significantes que en la polimerización en masa.

1.1.1.1 Mecanismo de reacción en emulsión.

Los principales componentes de una reacción en emulsión son: monómeros, medio dispersante, emulsificante e iniciador. El medio dispersante es un líquido, principalmente agua, en el cual varios de los componentes se dispersan con ayuda del emulsificante.

La acción del emulsificante se debe a sus segmentos hidrófilos e hidrófobos. Cuando la concentración de surfactante excede de la concentración micelar crítica (CMC), las moléculas de surfactante en exceso forman pequeños agregados coloidales llamados micelas. El tamaño típico de las micelas es de 2-10 nm y aproximadamente cada micela contiene 50-150 moléculas de surfactante ⁽⁵⁾.

Los tipos de iniciación utilizados se pueden clasificar en dos:

- a).- Iniciación Térmica.- La ruptura del iniciador para generar radicales libres se lleva a cabo por un cambio en la temperatura.
- b).- Iniciación Redox.- La diferencia de potencial eléctrico-químico provoca la ruptura generando los radicales libres.

La primera descripción del mecanismo de la reacción de polimerización en emulsión se le atribuye a Harkins ⁽⁶⁾ y se describe a continuación brevemente:

Las moléculas de emulsificante pueden formar en función de la concentración y la temperatura agregados llamados micelas que contienen 100 o más moléculas de forma esférica, con la parte hidrófoba de cada molécula dirigida hacia el centro de la micela. Una micela tiene un diámetro aproximado de 5 nm. La concentración de emulsificante utilizada regularmente en 1 ml de solución, es de cerca de 10^{18} micelas ⁽⁶⁾.

El sistema contiene:

- a).- Una fase acuosa externa que contiene baja concentración de monómero disuelto.
- b).- Gotas de monómero dispersas a través de toda la fase acuosa.
- c).- Micelas de emulsificante que contienen monómero disuelto.

Para sistemas ideales los radicales libres se generan en la fase acuosa. Aproximadamente 10^{13} radicales libres/ml seg. se producen con un iniciador típico a 50° C. Después de la iniciación se produce una nueva fase que consta de partículas de polímero embebidas con monómero; la polimerización se efectúa con el monómero disuelto en las micelas.

Después de la iniciación, la polimerización procede dentro de las partículas de látex en crecimiento.

Las partículas en crecimiento absorben al emulsificante el cual funciona como un coloide protector, previniéndolas de la floculación. La absorción del emulsificante es rápida y continua en la superficie de las partículas de látex impregnadas de monómero, reduciendo la concentración de emulsificante disuelto en la fase acuosa y en forma micelar.

Todo el emulsificante es absorbido en la interfase, formada por partículas de látex y agua, lo cual aumenta la tensión superficial, el número de partículas de látex en este punto es fijo, 10^{15} /ml y más tarde la polimerización ocurre solo dentro de estas partículas de látex.

Las partículas de látex en crecimiento son continuamente abastecidas con monómero por difusión, a través de la fase acuosa desde las gotas de monómero; estas partículas crecen conforme la polimerización prosigue, hasta que a valores de conversión del 60% desaparecen completamente las gotas.

El monómero libre tiene que difundirse dentro de las partículas de látex, en este punto el monómero en las partículas de látex se acaba gradualmente y la velocidad de polimerización decae.

La polimerización cesa completamente cuando todo el monómero en las partículas es consumido y han desaparecido las gotas de monómero en el sistema [Figura 1.1].

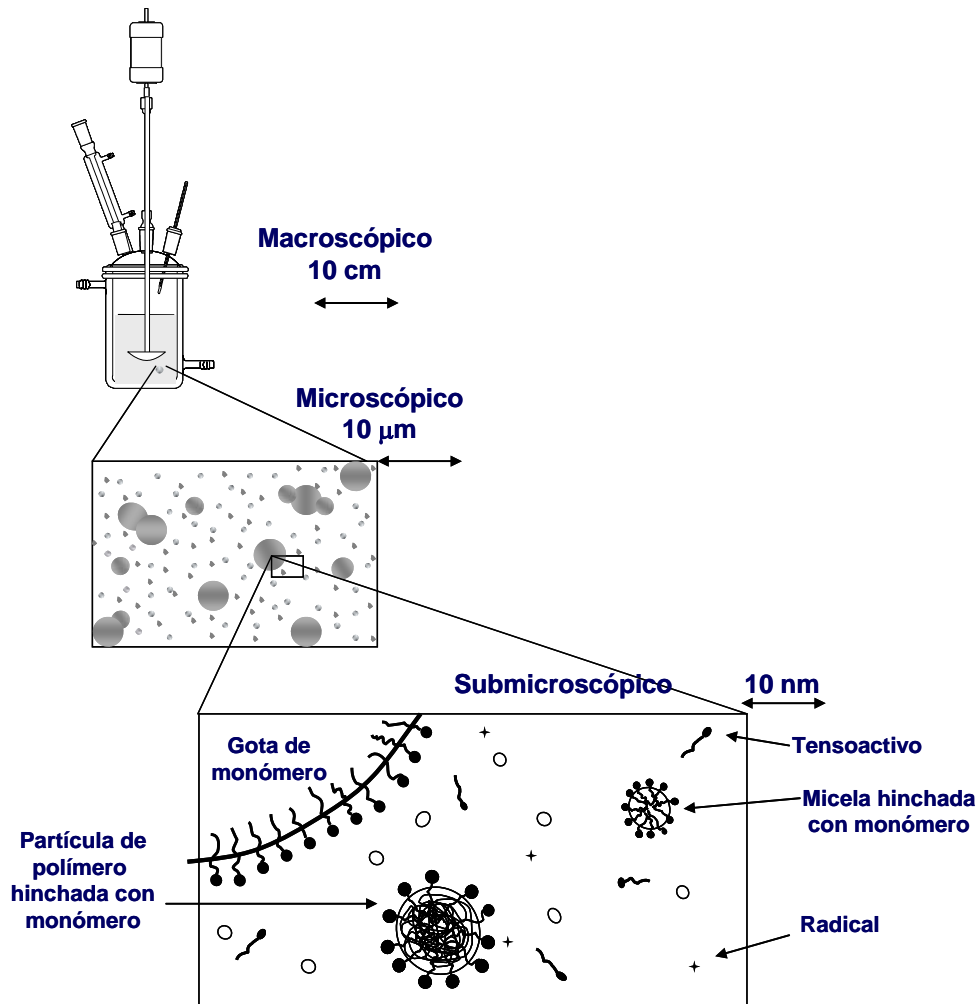


Figura 1.1 Representación de una reacción en emulsión.

En la Figura 1.2 se observa la gráfica velocidad de reacción vs tiempo, en esta gráfica se representa una variedad de comportamientos dependiendo de las condiciones de reacción. En general la gráfica presenta tres intervalos, los cuales abarcan toda la reacción y están basados en el número de partículas y en la existencia de fases separadas de monómero. En los intervalos I y II existen separación de fases (gotas de monómeros) y el número de partículas incrementa con el tiempo. En los intervalos I y II se consumen todo el emulsificante, ya que es adsorbido por las partículas de polímero (desaparecen micelas), como consecuencia las gotas de monómero son relativamente inestables y coalescen si se detiene la agitación. El intervalo I es el más corto de los tres intervalos y su duración varía del 2-15% de conversión.

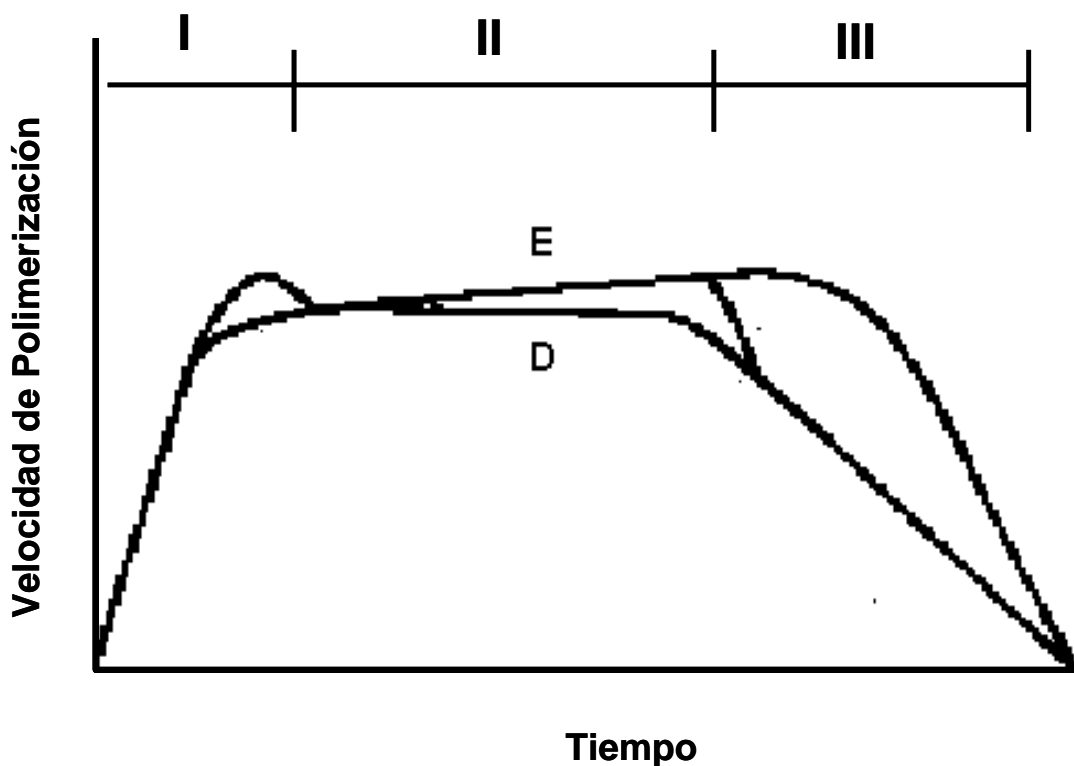


Figura 1.2 Etapas en una polimerización en emulsión.

En el intervalo II (D y E), el tamaño de las partículas de polímero aumentan conforme las gotas de monómero decrecen. El efecto gel se puede observar en la línea (E). El intervalo II termina cuando las gotas de monómero desaparecen. (25% Conversión).

El número de partículas en el intervalo III permanece constante, la concentración del monómero decrece con el tiempo.

1.1.1.2 Mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa.

Gilbert y colaboradores ⁽⁷⁾ describen el mecanismo de nucleación homogénea en cuatro etapas:

1.- La reacción de polimerización comienza con la formación de partículas primarias o precursoras. Estas partículas primarias pueden consistir, ya sea de oligómeros en crecimiento o inhibidos y de partículas primarias en crecimiento que incrementan su tamaño a una tasa muy lenta, porque la fase lipofílica interna no está formada completamente, comparada con partículas de látex maduras.

No existe una clara segregación entre las regiones hidrofílicas y lipofílicas, es decir, no existen suficientes grupos hidrófilos que formen una capa polar que envuelva a la fase no polar. De acuerdo a esto la concentración de monómero en las partículas primarias es baja. Una característica importante de esta teoría que la distingue de las otras, es que considera que las partículas primarias no se polimerizan rápidamente.

2.- Las partículas primarias pueden coagular con otras partículas primarias. Eventualmente existe suficiente polímero en las altas entidades coaguladas para permitir que ocurra una absorción de monómero apreciable y que la concentración de este se incremente en el interior de dichas partículas. En este punto la entidad coagulada puede considerarse ya como una partícula de látex y puede crecer rápidamente. Entonces la tasa de formación de partículas depende de la frecuencia de las colisiones entre partículas primarias. La distribución del tamaño de partícula (DTP) que se obtiene, se debe a que las partículas precursoras son formadas preparatoriamente para la generación de las partículas de látex maduras.

De acuerdo con Lichti, Gilbert y Napper ⁽⁸⁾ las teorías de nucleación de una sola etapa tales como la micelar o la nucleación homogénea simple, producen un sesgo negativo de la polidispersidad al final del intervalo I de la Figura 1.2. El sesgo positivo observado elimina la posibilidad de que alguno de los procesos de una sola etapa, sea el único mecanismo para nucleación de partículas en estos sistemas.

3.- Las partículas primarias pueden coagular con partículas de látex así como también con otras partículas primarias. Es bien sabido que pequeñas especies coloidales pueden mostrar comportamiento de coagulación relativamente rápido por lo que puede esperarse que las partículas pequeñas sean más efectivas en la captura de partículas primarias que las partículas grandes ⁽⁹⁾.

4.- Cuando el tensoactivo se ha agotado, la relación tensoactivo adsorbido / área de partículas, decrece rápidamente como consecuencia del también rápido crecimiento de las partículas. Sin embargo esto no sucede con las partículas primarias cuyo crecimiento es más lento. Estas diferencias en la tasa de crecimiento y decremento en la concentración de tensoactivo disuelto conducen a una situación en la cual la coagulación partícula primaria- partícula de látex se ve favorecida sobre la coagulación entre dos partículas primarias por lo que la tasa de nucleación de partículas cae rápidamente debido a que ya no se producen partículas de látex nuevas como se muestra en la Figura 1.3

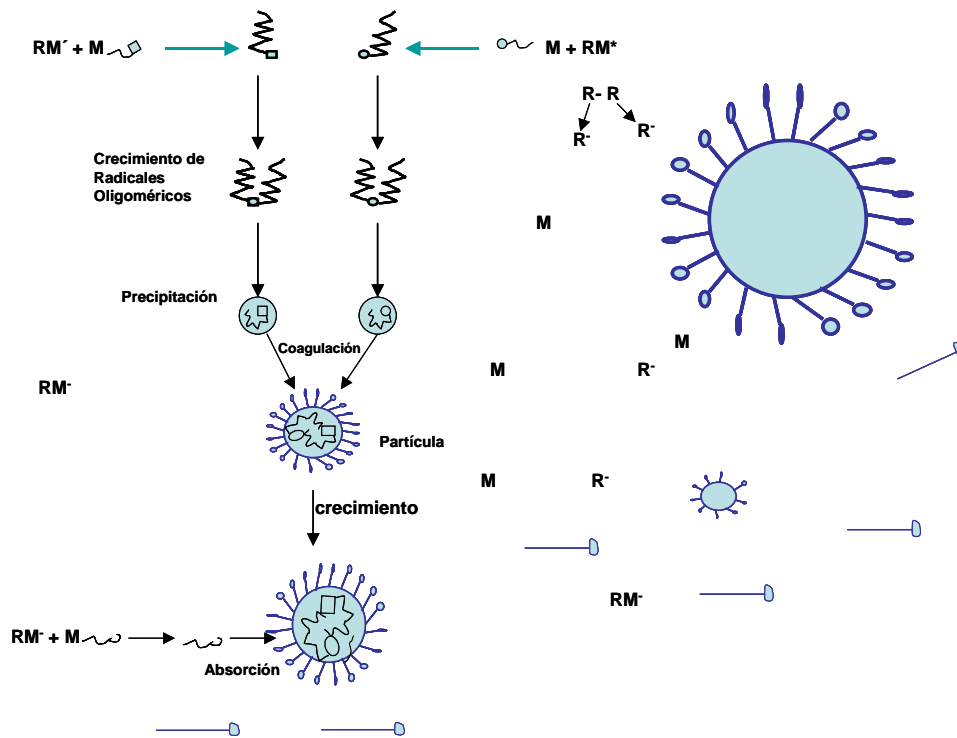


Figura 1.3 Representación del mecanismo de nucleación homogénea

Como ya se mencionó anteriormente, los experimentos de Hansen ⁽¹⁰⁾ en los que se muestra una dependencia entre el número final de partículas y la concentración de tensoactivo para sistemas con y sin semilla, soportan fuertemente el mecanismo de nucleación micelar para el caso de estireno. En dichos experimentos se observa que por debajo de la CMC, el número de partículas nuevas para el sistema con semilla fue mucho menor que para el sistema sin semilla, mientras que por encima de la CMC fue prácticamente el mismo para ambos sistemas. Sin embargo Gilbert y Napper ⁽⁷⁾, proponen que tal comportamiento puede ser explicado también por el mecanismo de nucleación homogénea coagulativa ⁽⁸⁾.

Por encima de la CMC la cantidad de tensoactivo presente es tal que la extensión del proceso de coagulación que conduce a la formación de una partícula se ve reducido, debido a esto las partículas de semilla cinéticamente no son capaces de competir con el proceso de coagulación de formación de partículas, por lo que la presencia de semillas en este caso no tiene influencia significativa en el número final de partículas de látex.

Por debajo de la CMC, la tasa de formación de partículas maduras a partir de partículas primarias es relativamente lenta, por lo que bajo estas circunstancias las partículas de semilla si son capaces de competir cinéticamente con el proceso de coagulación de formación de partículas.

En el área cinética se han desarrollado métodos precisos para la obtención de las relaciones de reactividad que existen entre los monómeros [Tabla 1.1] y así poder tener un control de la estructura química de los copolímeros ⁽¹¹⁻¹²⁾.

Tabla 1.1 Relación de reactividades de diferentes monómeros [Odian, 1993]

Monómero 1 (M_1)	Reactividad. r_1	Monómero 2 (M_2)	Reactividad. (r_2)	Temperatura °C
Acetato de vinilo	0.07	Anhídrido Maleico	0.01	60
Ácido acrílico	2.0	Acetato de vinilo	0.1	70
Ácido metacrílico	20	Acetato de vinilo	0.01	70
Maleato de dietilo	0.043	Acetato de vinilo	0.17	60

1.1.2 Copolímeros

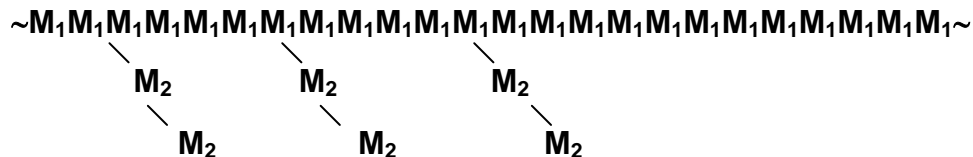
Las polimerizaciones por radicales libres pueden ser llevadas a cabo con mezclas de dos monómeros para formar copolímeros con diferentes estructuras de la cadena principal. Existen tres diferentes estructuras de copolímeros que son al azar, alternado, en bloque o ramificado. El copolímero alternado contiene dos unidades monoméricas en cantidades equimolares alternados regularmente a lo largo de la cadena.



El copolímero en bloque e injertado se diferencia del copolímero al azar y alternado en que son secuencias largas de cada monómero en la cadena de copolímero. Un copolímero en bloque es un copolímero lineal con una o más secuencias largas interrumpidas de cada especie polimérica,



mientras que el copolímero ramificado, esta constituido por una cadena lineal a la cual se le injerta un bloque de uno de los monómeros este se encuentra atado a una o más cadenas de otro monómero.

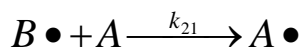
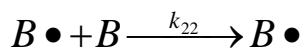
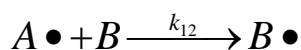
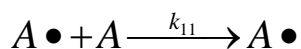


1.1.2.1 Composición de los copolímeros:

La composición de los monómeros en el copolímero en algunos casos es diferente a la composición que se alimenta, en pocas palabras los monómeros tienen diferentes tendencias para reaccionar. (Algunos monómeros son más reactivos en las reacciones de homopolimerización que otros).

La composición de los copolímeros ha sido estudiada anteriormente asumiendo la reactividad química de la propagación de la cadena (la cual puede ser radicales libres, aniónica o catiónica) ⁽¹³⁾. Considerando los siguientes aspectos se logran obtener las ecuaciones generales para predecir teóricamente la composición del copolímero.

- 1.- Durante un intervalo corto, la concentración de radicales libres no cambia con el tiempo, permanecen constantes.
- 2.- La reactividad de la cadena de un polímero en crecimiento, solamente se determina por la última unidad de monómero que se adiciona.
- 3.- Las únicas reacciones que consumen monómero son:



En donde $A \bullet$ y $B \bullet$ son las unidades monoméricas que continúan creciendo, k_{11} es la constante de velocidad para una cadena radical propagándose, $A \bullet$; k_{11} y k_{22} son llamadas constantes de velocidad de la reacción de auto propagación; y k_{12} y k_{21} son las correspondientes constantes de velocidad de la propagación cruzada.

- 4.- La propagación es la única reacción de importancia, ya que es la que se repite más.

Los monómeros son consumidos de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

1.- Velocidad de creación de radicales libres.

$$\frac{d[A \cdot]}{dt} = k_{21}[B \cdot][A] - k_{12}[A \cdot][B] = 0$$

$$\frac{[A \cdot]}{[B \cdot]} = \frac{k_{21}[A]}{k_{12}[B]}$$

2.- Velocidad de consumo de monómero:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11}[A \cdot][A] + k_{21}[B \cdot][A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{12}[A \cdot][B] + k_{22}[B \cdot][B]$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A](r_1[A] + [B])}{[B]([A] + r_2[B])}$$

La ecuación anterior es conocida como la ecuación de copolimerización, la cual nos proporciona la composición del copolímero $\frac{d[A]}{d[B]}$, en base a la composición de alimentación [A] y [B], y a los parámetros de reactividad de los monómeros r_1 y r_2 .

1.1.2.2 Tipos de copolímeros

Diferentes tipos de copolímeros son obtenidos, dependiendo de la relación que existe entre el valor de sus reactividades.

1.- Copolimerización ideal $r_1 r_2 = 1$.

Un copolímero es denominado ideal cuando el producto de $r_1 r_2$ es la unidad. Un copolímero resulta ideal cuando las dos especies propagadoras $[A\bullet]$ y $[B\bullet]$ presentan la misma preferencia para reaccionar una con la otra.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]}$$

2.- Copolimerización alternada. $r_1 = r_2 = 0$

Cuando $r_1 = r_2 = 0$ o $r_1 r_2 = 0$ los dos monómeros entran a lo largo de la cadena de copolímero en cantidades equimolares en forma alternada y ordenada. Cada uno de los dos tipos de especies propagadoras prefieren adicionarse al otro monómero, es decir $[A\bullet]$ se adiciona solamente a $[B]$ y que $[B\bullet]$ solo se adiciona a $[A]$.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = 1$$

3.- Copolimerización en bloque. $r_1 > 1, r_2 > 1$

Si r_1 y r_2 son mayores a la unidad, existe la tendencia a formar un copolímero en bloques, en el cual hay bloques de los dos monómeros en la cadena. Este tipo de comportamiento ha sido encontrado en algunas copolimerizaciones iniciadas por reacciones de coordinación.

Como se puede observar anteriormente la reactividad de los monómeros juega un papel muy importante en el momento de elegir el proceso de polimerización, ya que depende de éste la estructura del copolímero, la cual determinara las propiedades físicas y químicas del copolímero obtenido.

Al final del proceso de polimerización es muy importante realizar una caracterización analítica del copolímero obtenido. La caracterización del látex nos permite conocer la distribución de tamaños de partículas, la cual se encuentra ligada a la viscosidad del látex, que es un factor muy importante para seleccionar el tipo de aplicación que se le dará a futuro. (Adhesivos, pinturas, recubrimientos, etc.); La caracterización de la superficie química de las partículas nos proporciona datos para conocer la estabilidad del látex, así como su compatibilidad con diferentes tipos de superficies; la distribución de masas y peso molecular nos proporciona datos sobre la resistencia del material, finalmente la morfología de los polímeros y los valores de Tg nos ayudan a seleccionar el tipo de proceso y la temperatura a la cual será procesado el material.

1.1.3 Copolímeros de acetato de vinilo con monómeros acrílicos.

El poli (acetato de vinilo) es de los materiales más utilizados en forma de dispersión para unir sustratos de madera y papel. Estas dispersiones son producidas mediante una polimerización en emulsión.

Las emulsiones de poli (acetato de vinilo) tienen la ventaja de combinar altos pesos moleculares con bajas viscosidades, esta propiedad permite diseñar bases para adhesivos que posean una alta fuerza cohesiva y resistencia, así como una fácil aplicación mediante rodillos o spray.

Los látex pueden ser mezclados con resinas, plastificantes, disolventes, diferentes tipos de cargas mediante un sistema simple de mezclado. Esta habilidad que presentan las emulsiones de acetato de vinilo permite realizar en forma sencilla la formulación de un adhesivo o pintura.

Las emulsiones son resistentes al ataque de microorganismos, presentan baja toxicidad e impacto ambiental debido a que el solvente utilizado es agua.

Los látex de poli (acetato de vinilo) son las bases para adhesivos más versátiles debido a que pueden ser modificadas durante el proceso de polimerización, cambiando el tipo de protector de la emulsión, variando el valor de la temperatura de transición vítrea T_g , modificando el grado de injerto o adicionando una variedad de monómeros funcionales⁽¹⁴⁾.

Los homopolímeros de acetato de vinilo tienen una temperatura de transición vítrea, T_g , de aproximadamente 30 °C y una temperatura mínima de formación de película (MFT), de aproximadamente 20 °C. Estos valores hacen que los látex de PVAc no sean propicios para muchas aplicaciones ya que la MFT es muy alta para que este polímero actúe como un efectivo enlazante para pigmentos y cargas a temperatura ambiente, donde la T_g es muy baja para que el polímero sea utilizado como un plástico rígido a temperatura ambiente ⁽¹²⁰⁾. Es usual bajar el valor de la T_g del PVAc por plastificación para hacer al polímero más accesible para aplicaciones tales como enlazante o adhesivo. Los plastificantes tales como los di-ésteres de ftalatos pueden migrar por el efecto de las condiciones ambientales o por envejecimiento. La vía mas satisfactoria para mejorar las propiedades del PVAc es la copolimerización del acetato de vinilo con otros monómeros para bajar la T_g por plastificación interna. Los homopolímeros de estos comonómeros deben tener la T_g por debajo de la temperatura ambiente. Los copolímeros de acetato de vinilo con acrilatos (especialmente n-butilo y 2-etilhexilo) en forma de látex son excelentes para pinturas de interiores y exteriores. La emulsión de pequeñas cantidades de monómero acrílico agrega durabilidad al copolímero, pero altas concentraciones de estos monómeros incrementan la pegajosidad (tack) de las películas de copolímero. La incorporación de un tercer monómero tiene algunas ventajas, por ejemplo el metacrilato de metilo (MMA), incrementa la T_g del copolímero. La T_g del PMMA es de 106 °C y pequeñas cantidades de este monómero decrece la pegajosidad de las películas del látex.

En la industria, la copolimerización de VAc con otros monómeros debe ser lo más completa posible, debido a que no es económicamente posible remover el monómero residual por dos razones: (1) si la concentración del monómero residual excede por más de 0.5 ppm, el látex final poseerá mal olor, especialmente si el comonómero es un éster acrílico; (2) el acetato de vinilo residual hidrolizara para generar ácido acético durante el almacenamiento, lo cual bajara el pH del látex. El producto de esta hidrólisis es ácido acético y acetaldehído, el cual subsecuentemente puede oxidarse a ácido acético.

1.1.4 Polimerización en emulsión de los copolímeros acetato de vinilo/acrílico en batch y en semicontinuo

Chujo, Harada, Tokuhara y Tanaka ⁽¹⁵⁾ aplicaron varios métodos para la adición de monómero a la copolimerización en emulsión del acetato de vinilo y del acrilato de n-butilo con una composición de VAc/ABu (70/30). Utilizaron emulsificantes no iónicos y poli (alcohol vinílico) hidrolizado. El método de adición continua de los comonómeros produjo copolímeros homogéneos. Si todos los monómeros son agregados al inicio de la reacción, se producirán copolímeros muy heterogéneos. Se ha determinado que la homogeneidad del copolímero tiene gran influencia sobre la dureza y las propiedades adhesivas. Cuando la homogeneidad decrece, la dureza se incrementa.

Misra, Pichot, El-Aasser y Vanderhoff ⁽¹⁶⁾ prepararon películas a partir de un látex del copolímero VAc-ABu e investigaron las propiedades de película en detalle. Secaron el látex en cajas de petri de vidrio pre-tratadas con agente desmóldate a 22 °C. Se estudio la morfología de estas películas después de un tratamiento de envejecimiento a temperatura ambiente durante 40-50 días. Las secciones micro tomadas de un espesor de 60 a 100 nm se depositaron sobre una malla de acero inoxidable y fueron expuestas a vapores de hidracina durante 105 minutos. Los esterres de acrilato presentes en la estructura del copolímero formaron hidracida como se muestra en la Figura 1.4a

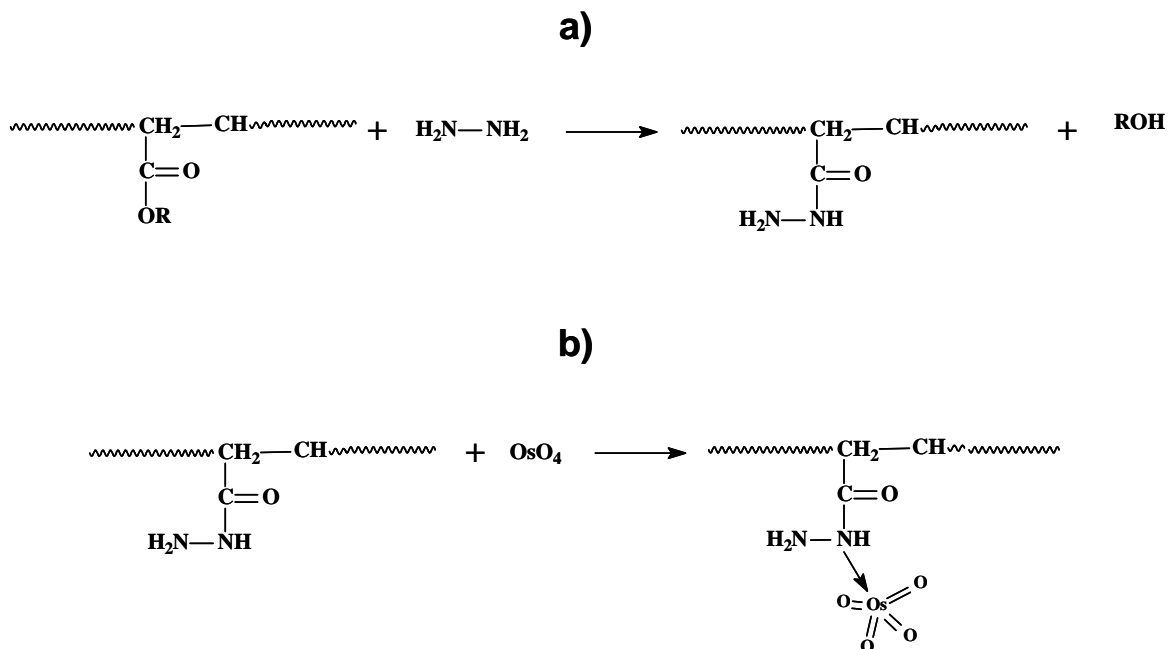


Figura 1.4 Tinción con OsO_4 de películas del copolímero VAc/ABu

Los especímenes fueron secados a vacío durante 12 horas para eliminar la humedad y posteriormente fueron expuestos a vapores de tetróxido de osmio durante 5 minutos para teñir las regiones que contienen éster de acrilato. El teñido es resultado de la formación de un complejo como se ilustra en la Figura 1.4 b

Los especímenes teñidos se observaron en TEM, el poli acrilato de butilo teñido mostró regiones oscuras, mientras que el homopolímero de PVAc teñido de la misma forma no presentó regiones oscuras. Con este método se compararon emulsiones del copolímero VAc/ABu 63:37 preparadas en batch y en semicontinuo. Ya que el ABu es con mucho el monómero más reactivo, la emulsión en batch debe producir composiciones con fracciones ricas en ABu y grandes fracciones de homopolímero de PVAc cuando el ABu ha sido totalmente consumido. En otras palabras, la polimerización en semicontinuo, la cual se lleva a cabo bajo condiciones hambrientas de monómero, produce una distribución homogénea de la composición representativa de la relación 63:37 de la mezcla de monómeros.

Los látex polimerizados en batch tienen un tamaño de partícula promedio mayor y una distribución del tamaño de partícula mas estrecha que los látex obtenidos por polimerización en semicontinuo ⁽¹⁶⁾.

La habilidad de formar película es mejor en los látex en semicontinuo comparada con los látex obtenidos en batch y se mejora en ambos casos con el incremento en el contenido de ABu ^(17y18).

Los análisis por DSC muestran dos T_g diferentes en las películas del copolímero obtenido en batch y la diferencia entre estas T_g tiende a incrementarse con el incremento en el contenido de ABu en el copolímero. Sin embargo, solo se encontró una T_g para la película correspondiente al látex obtenido en semicontinuo⁽¹⁹⁾.

El peso molecular M_n de los látex en batch es más grande que el de los látex en semicontinuo y su distribución es unimodal y más estrecha. La distribución ancha y el carácter bimodal de los látex en semicontinuo se atribuye a la baja concentración de monómero presente en las partículas durante la copolimerización y la más alta probabilidad de ramificar. Para látex en batch el peso molecular M_n y el número de grupos terminales en superficie por molécula de polímero se incrementa con el incremento del contenido de ABu ⁽²⁰⁾.

1.1.5 Funcionalización del acetato de vinilo.

En la literatura se reportan varios trabajos realizados, con el fin de modificar las características del poli (acetato de vinilo) por medio de copolimerizaciones y mezclas físicas ^(21,22), estas investigaciones se han realizado para resolver algunos problemas que existen con el poli (acetato de vinilo), que como ya se ha mencionado es un material muy frágil y de muy alto módulo, por lo que es necesario adicionarle un plastificante ^(23- 25).

El proceso de plastificación se puede llevar a cabo mediante dos procesos:

1.- **La plastificación externa** se lleva a cabo cuando se mezclan físicamente los polímeros y plastificantes. Los productos obtenidos por medio de este proceso, con el tiempo presentan problemas de migración del plastificante (moléculas, las cuales al mezclarse con las cadenas del poli (acetato de vinilo) tiende a separarlas y así aumentar la movilidad de las cadenas de polímero).

2.- **La plastificación interna** consiste en realizar una reacción de polimerización con el acetato de vinilo y monómeros funcionales o plastificantes los cuales quedan unidos químicamente a las cadenas del poli (acetato de vinilo), evitando la pérdida del plastificante.

Los materiales que se utilizan como plastificantes internos, pueden tener en su estructura grupos ésteres, los cuales ayudan a mejorar las propiedades mecánicas de los materiales, dentro de esta familia se encuentran: el maleato de dibutilo, el acrilato de butilo, etc. y como plastificantes externos se utiliza la parafina clorada, el ftalato de dioctilo, etc.

Donescu en 1994 comenzó a trabajar con un nuevo tipo de monómeros funcionales del tipo, “**maleatos de monoalquilo**” los cuales pueden actuar como: surfactantes reactivos o plastificantes internos ^(26 -27).

Las características principales de estos monómeros son:

- En su estructura cuentan con un grupo ácido y un grupo éster. Los maleatos de mono alquilo al copolimerizar con otro monómero, pueden ayudar a mejorar las propiedades adhesivas del copolímero con sustratos polares, así como a mejorar sus propiedades mecánicas.

1.1.6 Formación de película del látex.

El proceso de formación de película se refiere a los eventos consecutivos que conectan la dispersión acuosa “látex” con el desarrollo total del recubrimiento “película”. El proceso de formación de película fue conceptualizado en términos de tres pasos:

- La evaporación del agua, en donde las partículas de polímero se comienzan a poner en contacto

- Conforme se evapora el agua las partículas de látex se ponen en contacto y se deforman al querer ocupar el espacio dejado por el agua. Las partículas pasan de una forma esférica a una forma poliédrica (nido de abejas) ⁽²⁸⁾ [Figura 1.5].

- Maduración: La etapa final, en donde la pared de partículas tiende a desaparecer, las macromoléculas se difunden entre las partículas deformadas y finalmente ocurre la fusión, formando una película fuerte mecánicamente.

La maduración de la película es el origen de la variación de sus propiedades mecánicas.

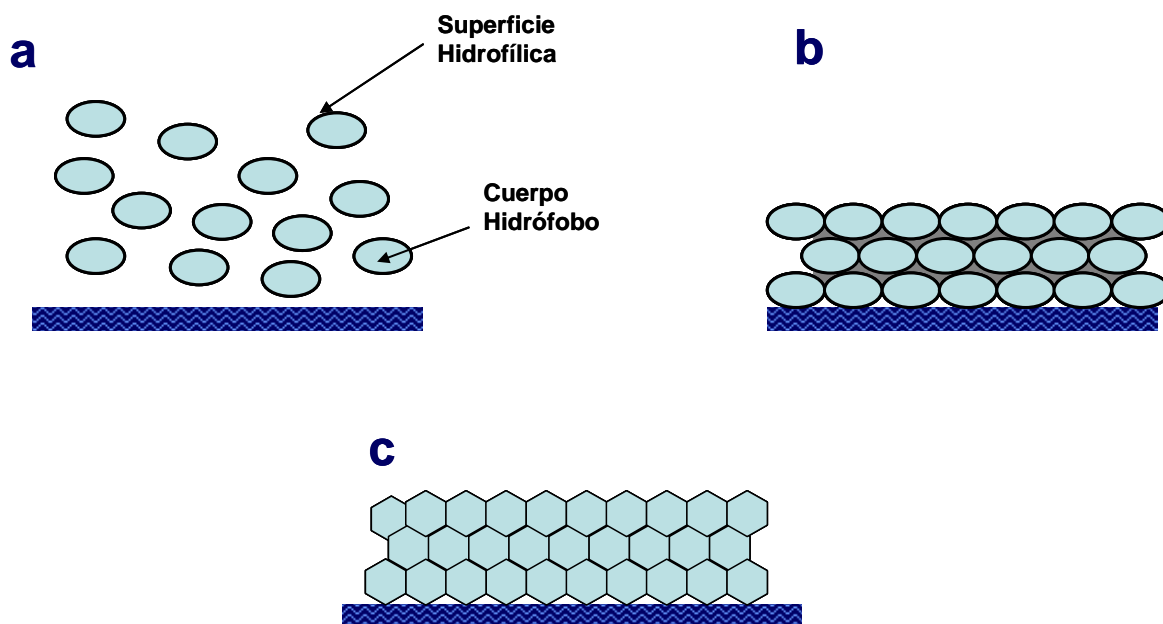


Figura 1.5 Etapas de la formación de una película. a) Látex original. b) Acercamiento de las partículas esféricas. c) Compactación de las partículas.

Evaporación del agua en el látex: Los modelos sobre el proceso de secado propuesto por Vanderhoff ⁽²⁹⁾ están basados en la medición de la velocidad de pérdida de agua de la dispersión. La mayoría de los experimentos y modelos propuestos están basados en dispersiones estabilizadas con surfactantes, en donde el agua se pierde inicialmente a velocidad constante y conforme va pasando el tiempo esta velocidad disminuye, debido a que la velocidad de difusión es más lenta a través de la capa continua del polímero formado hasta la pérdida total del agua.

Deformación de las partículas de látex: El interés sobre las fuerzas que intervienen en la deformación de las partículas de látex durante la etapa de compactación en la formación de la película comenzó con el trabajo de Bradford⁽³⁰⁾. Brown ⁽³¹⁾ presentó argumentos sobre el rol que juega el agua líquida sobre el proceso de deformación. Brown ⁽³¹⁾ cita una compresión capilar controlada por la tensión superficial, suero-aire, como las fuerzas que manejan la deformación y el punto fuera de la naturaleza visco elástica de la resistencia de las partículas.

Existen fuerzas que pueden manejar la deformación de las partículas de látex. Para secar las partículas, las fuerzas operativas están asociadas con la tensión superficial del polímero γ_{pa} . A temperaturas mayores de la T_g , las fuerzas de tensión de superficie son suficientes para manejar la densificación de las partículas de látex.

La compactación de las partículas puede ocurrir bajo el agua, en este caso la tensión interfacial polímero-agua γ_{pw} , puede promover la minimización del área de superficie.

Finalmente existen fuerzas capilares, las cuales están conectadas (interfase aire-agua) γ_{aw} como sugiere Brown ⁽¹⁵⁾.

Curado de las películas: Bradford ⁽³⁰⁾, se refiere a este proceso como una coalescencia gradual, aplica el término auto adhesión, el cual se refiere a la difusión de las partículas de polímero a través de partículas internas o límites intercelulares

1.1.7 Temperatura de transición vítrea.

Los polímeros amorfos presentan a temperaturas suficientemente bajas las características de los vidrios, incluida la dureza, rigidez y fragilidad. Una propiedad asociada con el estado vítreo es un bajo coeficiente de expansión de volumen. Este bajo coeficiente surge como resultado de un cambio en la pendiente de la curva de volumen frente a la temperatura, en un punto llamado temperatura de transición vítrea T_g ⁽³²⁾.

Generalmente los copolímeros en función de la T_g pueden ser de dos tipos:

Tipo I: Se incluye dentro de esta categoría todos aquellos polímeros que existen en dos o más fases en el fundido, por ejemplo: copolímeros injertados y copolímeros en bloque. Tales sistemas de dos fases mostraran propiedades físicas análogas a las de las mezclas mecánicas de los dos diferentes polímeros. Además cada fase mostrara su temperatura de transición vítrea.

Tipo II: Se incluye en esta categoría todos aquellos polímeros que consisten en grupos alternados más o menos al azar a lo largo de la cadena polimérica, por ejemplo: copolímeros al azar. La separación de fase no existe en estos copolímeros. Los copolímeros al azar exhibirán una T_g entre las T_g 's de los polímeros individuales.

1.1.7.1 Correlación para determinar la T_g .

La medición de las propiedades viscoelásticas de los adhesivos requiere desarrollos que permitan estimar el desempeño de la formulación. Al usar este método se obtienen algunas ventajas de tiempo sobre el método de prueba y error. La ecuación de Fox, que originalmente se desarrollo para la predicción de la T_g de los copolímeros acrílicos basándose en la T_g 's de los homopolímeros, se puede usar para predecir la T_g de las mezclas de los polímeros.

Para una mezcla de homopolímeros la ecuación toma la siguiente forma:

$$\frac{1}{Tg_b} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2}$$

Donde:

T_{gb} = Temperatura de transición vítrea de la mezcla

T_{g1} = Temperatura de transición vítrea del homopolímero 1

T_{g2} = Temperatura de transición vítrea del homopolímero 2

W_1 = Fracción peso del homopolímero 1

W_2 = Fracción peso del homo polímero 2.

1.2 Fibras de Celulosa.

1.2.1 Generalidades

Diferentes productos celulósicos como el aserrín de celulosa o los huesos de fruta han sido utilizados durante mucho tiempo, como cargas en los polímeros, con el objetivo de reducir el costo del material y evitar la disminución de sus propiedades mecánicas ^(33- 34).

Desde hace 20 años las fibras naturales celulósicas tales como el algodón, el bambú, la paja, el yute y las fibras de madera han tenido un interés creciente, esto se debe al aumento en las propiedades mecánicas de los polímeros en los que se presenta, cuando se utilizan fibras naturales como refuerzos. Las fibras naturales presentan una resistencia a la ruptura y un módulo de elasticidad comparable a las fibras minerales como el hierro y el carbón o sintéticas como el nylon ^(35- 37).

La hidrólisis ataca a la celulosa amorfa, obteniéndose micro fibrillas de celulosa de alta cristalinidad y de talla manométrica, por lo que resulta una hidrólisis selectiva.

Estas microfibrillas de carácter polar (celulosa) complican su uso con los sistemas de polímeros sintetizados comercialmente (normalmente polímeros no muy polares). Las micro fibrillas de algodón de tamaño nanométrico (whiskers) son obtenidas por hidrólisis ácida, por lo cual los microcristales, tienen en su superficie grupos sulfatos, los cuales permiten separar y mantener las micro fibrillas, perfectamente estables en una solución acuosa.

La celulosa es un recurso natural renovable y el más abundante sobre la tierra⁽³⁸⁾. La fuente principal de la celulosa son los vegetales superiores, la biosíntesis de la celulosa ha sido estimada en 1.30×10^{10} toneladas / año, pero solamente una pequeña cantidad es utilizada por el hombre.

La estructura de la celulosa, esta compuesta por grupos de glucopiranos que contienen OH libres en la posición 2, 3 y 6, también tiene un enlace β (1-4), lo que permite que tenga una estructura en forma de silla. [Figura 1.6]

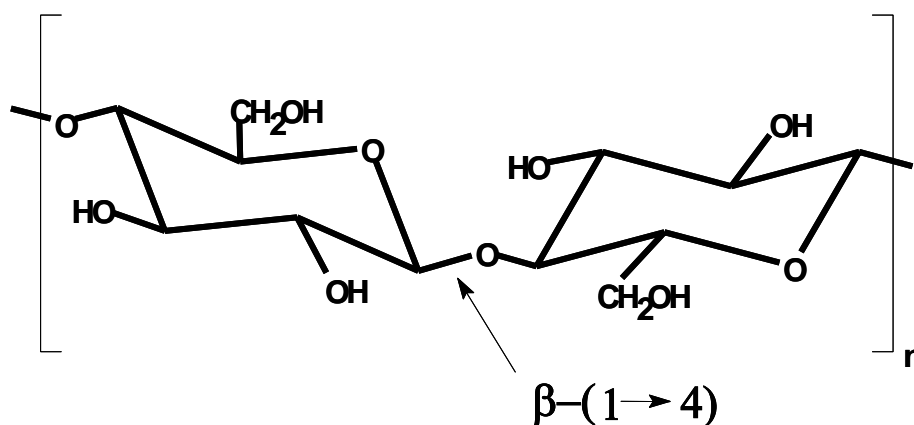


Figura 1.6 Estructura de la celulosa.

1.2.2 Organización de la celulosa en la naturaleza.

1.- Estructura cristalina de la celulosa nativa.

La formación de los puentes de hidrógeno por los diversos grupos OH de la estructura celulósica, favorecen el estado ordenado de la celulosa.

La hipótesis de la existencia de dos familias de celulosa nativa fue confirmada utilizando la técnica de RMN de sólidos. Las dos fases cristalinas encontradas son llamadas α y β , pueden encontrarse en proporciones variables, según el origen de la muestra, la celulosa producida por las plantas superiores es rica en la fase α que es termodinámicamente más estable.

2.- Estructura de las microfibras de celulosa.

La estructura de las microfibras de celulosa nativa, fue confirmada por Frey-Wyssling ⁽³⁹⁾, utilizando un microscopio electrónico. El tamaño de las microfibras varía de 2 a 30 nm ⁽⁴⁰⁾.

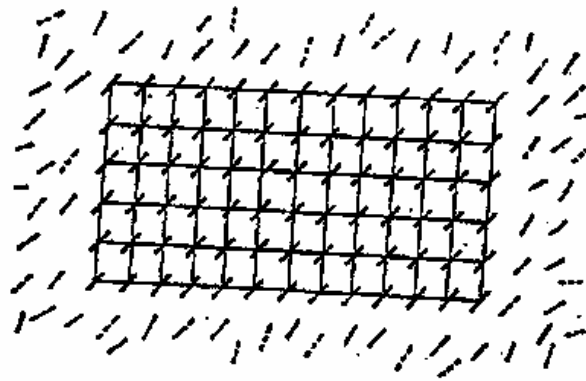


Fig. 1.7 Modelo de Preston

El modelo de Preston muestra una sección transversal de una micro fibra de celulosa. El centro cristalino, es interrumpido por una sección transversal que esta rodeada por cadenas que forman una envoltura para la parte cristalina.

La representación ultra estructural de una fibra de celulosa por el modelo de Preston, muestra un esquema muy cercano a la realidad [Figura 1.7].

La micro fibrilla esta constituida de un centro (corazón) cristalino uniforme, rodeado de cadenas que forman una envoltura para la parte cristalina.

Para formar micro fibras grandes, las zonas cristalinas están unidas dentro de un seno de largas zonas amorfas microscópicas (dislocación cristalina). La materia no cristalina esta formada esencialmente de cadenas de superficie, que son nombradas en función de la finura de las microfibras.

Por medio de la hidrólisis ácida es posible realizar un rompimiento transversal de las fibrillas y obtener así la celulosa microcristalina como se representa en la Figura 1.8. La colocación de las cadenas de celulosa de tipo paralelo dentro de las micro fibras, fueron verificadas experimentalmente por Chanza ⁽⁴¹⁾.

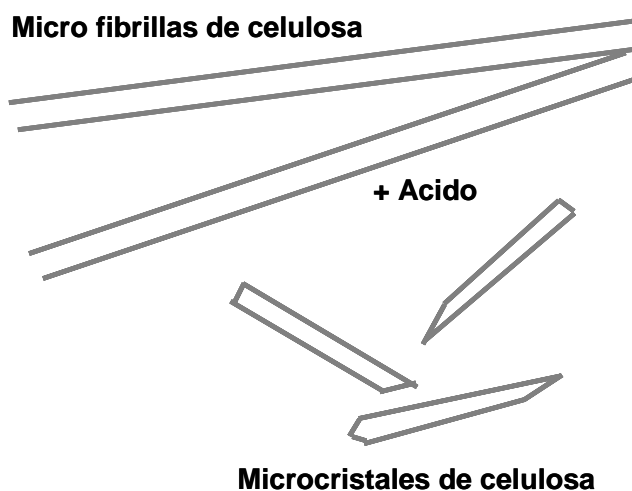


Figura 1.8 Rompimiento transversal de las fibrillas de celulosa por hidrólisis ácida.

1.2.3 Propiedades mecánicas de la celulosa.

Numerosos autores han buscado determinar las constantes elásticas de la celulosa nativa. Las cuales se enumeran en la Tabla 1.2

Los módulos experimentales varían de 128 a 138 Gpa los cuales se determinan por medio de difracción de rayos X ⁽⁴²⁾. Este método consiste en medir la deformación de la red cristalina por difracción X.

Tabla 1.2 Propiedades mecánicas de la celulosa

Material	Longitud	Diámetro (μ m)	Masa x Vol (g . cm ³)	Esfuerzo a la ruptura (GPa)	Modulo E' (GPa)
Algodón	< 100 mm	10-40	1.5	0.5	15
Lino	30 mm	10-30	1.5	1-2	40-85
A Viscosa	∞	10	1.5	0.3	10-15

El trabajo más complejo fue realizado por Tashiro ⁽⁴³⁾ y pone en evidencia la gran importancia de los enlaces hidrógeno intramolecular OH (3), OH (5). La ausencia de este enlace disminuye un 40% el módulo de la celulosa. Se encontró también que el valor de las fuerzas de Van der Waals es débil, 15Gpa, comparado con los enlaces hidrógeno.

1.2.4 Microcristales de celulosa.

La preparación de la celulosa microcristalina fue realizada en los años 60's, hidrolizando la celulosa del algodón con una solución al 2.5 N de HCl y calentando a una temperatura de 105°C durante 15 min, al final se obtiene una suspensión con aproximadamente 5% de sólidos ⁽⁴⁴⁾.

La hidrólisis ácida de un material celulósico permite extraer los microcristales de celulosa, que se encuentran unidos entre ellos por enlaces covalentes (glicosídicos) β 1 \rightarrow 4. El ataque ácido se realiza a lo largo del eje principal. El tamaño de los cristales depende principalmente del porcentaje de parte amorfa. El tratamiento mecánico de la celulosa hidrolizada con ácido (con la ayuda de un mezclador) produce una suspensión de celulosa microcristalina que presenta un carácter coloidal y que estando suficientemente concentradas toman la apariencia de un gel (interacciones entre microcristales) ^(44,45). Este fenómeno está principalmente ligado al tamaño y la forma (bastones rígidos). Los cristales de celulosa están frecuentemente unidos entre ellos por sus caras laterales, formando paquetes de algunas unidades.

En los últimos años se ha estudiado profundamente la celulosa en el laboratorio de CERMAV en Francia por los equipos del Dr. H. Chanzy, y del Dr. J.Y. Cavailié. De dichos estudios se puede concluir que existe celulosa que presenta cualidades bastante interesantes desde el punto de vista estructural. Se han obtenido microcristales celulósicos de tallas nanométricas (longitud de 150nm y diámetro de 10 nm) que han sido evaluados como material de refuerzo en materiales compuestos (composites) poliméricos así como también micro fibras que presentan una superficie específica muy grande.

Dichas estructuras forman suspensiones coloidales al estar demasiado diluidas, pero la problemática actual es doble:

1.-Poder secar dichos materiales sin hacer grandes aglomerados celulósicos inseparables una vez formados.

2.-Disminuir la viscosidad a altas concentraciones (actualmente la concentración máxima de dichas partículas en agua es alrededor del 6% en peso.

1.2.5 Estudio de la superficie de los microcristales de celulosa.

El estudio de la superficie de la celulosa puede efectuarse al medir su reactividad química. Los trabajos sobre accesibilidad química de la celulosa se remontan a 1971^(46,47).

Los grupos hidroxilos de la celulosa son susceptibles de interactuar con un agente químico exterior. Rowland^(46,47) mostró que los grupos OH(2) presentan una disponibilidad total, por lo contrario los grupos OH(3) son poco reactivos y su accesibilidad es casi nula en el caso de la celulosa cristalina. Los grupos OH(6), presentan una reactividad intermedia. En una celulosa amorfa los grupos hidroxilos OH(2), OH(3), OH(6) presentan la misma accesibilidad.

En el caso de una celulosa de algodón hidrolizada Rowland utilizó como modelo una celulosa perfectamente cristalina para medir el grado de sustitución de los grupos OH(3) y OH(6) de 0.28 y 0.54 para los grupos OH(2). Como se muestra en la Tabla 1.3

Tabla 1.3 Accesibilidad de la celulosa y superficie específica

Tipo de celulosa	Agua (g) / 100g de celulosa	Superficie específica [m ² / g]	Accesibilidad [%]
	100% HR	100 % HR	
Papel Filtro	13.1	153.7	40
Algodón	14.6	170.5	14
Algodón hidrolizado	23.1	269.5	70
Paja blanqueada	19.5	227.5	58

1.2.6 Puentes de Hidrógeno en micro fibrilla de celulosa.

Los puentes de hidrógeno que se forman a lo largo de las cadenas, gobiernan las propiedades químicas y físicas de la celulosa, quienes juegan un papel muy importante ya que explican la rigidez y la estabilidad térmica de las microfibrillas de celulosa ⁽⁴⁸⁾.

Los análisis por difracción de rayos X mostraron que la rotación del OH(6) es siempre a la izquierda en la celulosa nativa, lo que permite la formación de un enlace entre O(2) y O(6). En las micro fibrillas de celulosa las cadenas moleculares están ligadas por puentes de hidrogeno intermoleculares, formando una especie de hoja la cual es mantenida por medio de las fuerzas de Van der Waals como se ilustra en la Figura 1.4

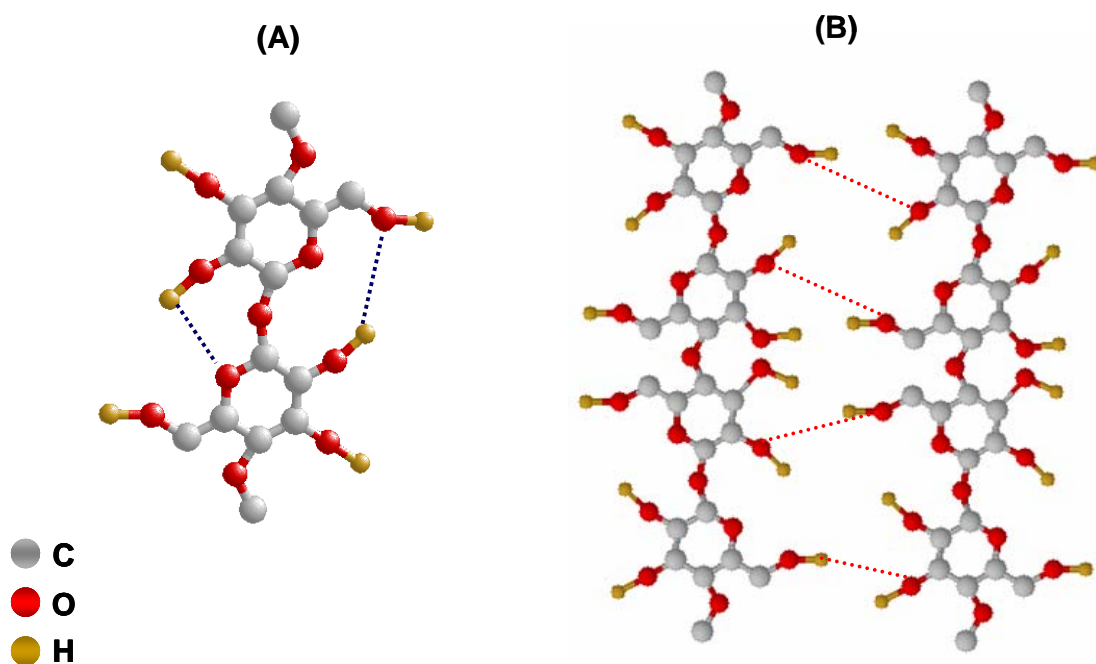


Figura 1.4 Representación de los enlaces hidrógeno en la celulosa nativa. (A) enlaces intra-moleculares; (B) enlaces inter-moleculares.

La superficie de la celulosa tiene una energía superficial importante, esta puede ser modificada químicamente para impedir la formación de puentes de hidrógeno y facilitar la dispersión con moléculas no polares como por ejemplo los polímeros del tipo del polietileno y poliestireno.

1.2.7 Problemas de dispersión de fibras en látex poliméricos.

Como se observa en el esquema de la Figura 1.5 al trabajar con mezclas de fibras y látex se presenta problemas de aglomeración e incompatibilidad en algunos casos.

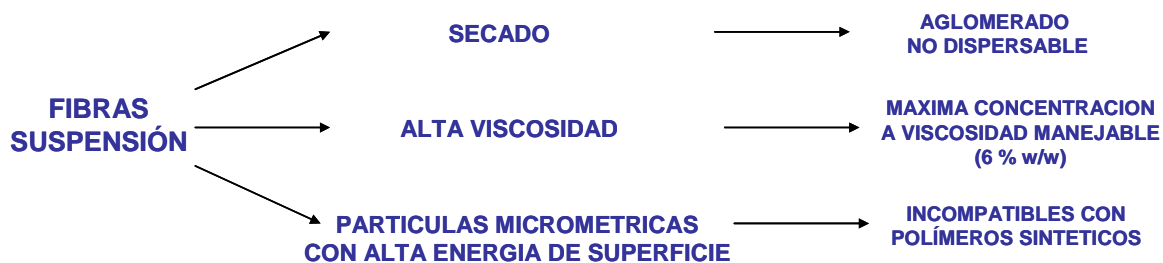


Figura 1.5 Esquema de las características de una mezcla de fibra y látex

Estos problemas se superan al modificar químicamente la superficie de la celulosa.

1.2.8 Modificación de la superficie de la celulosa.

Existen en la literatura diversos trabajos referentes al tema de modificación superficial de fibras celulósicas. Entre los más importantes se encuentran los siguientes:

Williams ⁽⁴⁹⁾ ha trabajado sobre la reacción de esterificación entre los grupos OH de la celulosa y un ácido carboxílico. Para llevar a cabo esta reacción, es necesario utilizar un catalizador (N-(3-Dimetil-aminopropil)-N'-etil-carbo-diimida hidroclicorada). Posteriormente, se puede comenzar una polimerización vía radicales libres, utilizando el doble enlace del ácido carboxílico injertado.

Hebeish ⁽⁵⁰⁾ realizó la modificación de la superficie de celulosa de algodón utilizando disulfuro de carbón, en presencia de ácido sulfúrico y sosa, posteriormente comenzó la reacción con un iniciador catiónico.

Giuliano ⁽⁵¹⁾ modificó fibras de lana en superficie utilizando anhídrido succínico y glutárico. Observó que la acetilación en superficie puede perturbar las interacciones inter e intra moleculares (puentes de hidrógeno) en las regiones amorfas, dando como resultado un movimiento molecular y la no-formación de enlaces hidrógeno.

Wolfgang ⁽⁵²⁾ modificó la superficie de celulosa por medio de acetilación, con la cual se mejora el mojado interfacial, incrementando el torqué y modulo durante su procesamiento.

La Tabla 1.6 muestra una relación de trabajos sobre la modificación de celulosa.

Tabla 1.6 Modificación en superficie de materiales celulósicos

Tipo de material.	Sistema de Iniciación	Modificación en superficie.	Referencia
Celulosa de algodón	Acrilamida	Injerto de acrilamida.	Ghosh, T. 1995 ⁽⁵³⁾
	Radicales libres	Caracterización: DMA	
Celulosa de algodón	Nitrato de Uranio	Injerto de estireno vía	Shukla, S.R. 1993 ⁽⁵⁴⁾
	Nitrato de amonio.	Caracterización: FTIR.	
	Benzoil etil éter (Foto iniciación)	19% de injerto Nu 13% de injerto CAM 18% de injerto BEE	
Celulosa microcristalina	Sulfato de amonio (Radicales libres)	Injerto de Metil acrilato. Caracterización: FTIR, TGA,	Misra, S.C. 1993 ⁽⁵⁵⁾
Celulosa de algodón.	Nitrato de Uranio	Injerto de glicidil metacrilato.	Shukla, S.R. 1994 ⁽⁵⁶⁾
	Nitrato de amonio.	Caracterización: FTIR.	
	Benzoil etil éter	79% de injerto.	
	Persulfato de potasio (Foto iniciación y radicales libres)		
Celulosa en agua	Anhídrido alquenil succínico	Reacción en superficie con Anhídrido alquenil succínico. Caracterización: FTIR. (sólidos)	Wurzburg, O.B. 1974 ⁽⁵⁷⁾
Sílice	Hidroxi propil celulosa.	Adsorción de Hidróxi propil celulosa en superficie. Caracterización: FTIR.	Furusawa, K. 1986 ⁽⁵⁸⁾

1.3 MATERIALES COMPUESTOS.

1.3.1 Generalidades

Los materiales compuestos son el resultado de una mezcla física de materiales con diferentes propiedades. Dicha mezcla física da como resultado materiales con características diferentes a las que presentan sus componentes individualmente. Los materiales obtenidos presentan una o varias fases, las cuales tienen propiedades diferentes.

Las propiedades finales de los materiales compuestos dependen del grado de dispersión del material reforzante (fibras cortas, fibras largas, cargas minerales, fibras de celulosa, esferas, etc.) y de la matriz polimérica.

El grado de reforzamiento del material compuesto depende principalmente de la calidad de la interfase matriz-material reforzante y de la morfología de las partículas reforzantes ⁽⁵⁹⁾.

La interfase de los materiales compuestos es la región donde la carga es transmitida y controlada por los enlaces de unión (químico ó mecánico) que se generen entre la matriz y el material reforzante ⁽⁶⁰⁾.

Si el enlace en la interfase es más débil que la matriz, la fractura o exfoliación del material puede ocurrir al aplicar algún esfuerzo cortante al material compuesto. Por otra parte si el enlace es fuerte en la interfase el material se hace más rígido y quebradizo, por el contrario un enlace débil hace decrecer la rigidez y aumenta su flexibilidad.

La unión entre el material reforzante y la matriz es un punto crítico en las propiedades del material compuesto ⁽⁶¹⁾.

1.3.2. Clasificación de los materiales compuestos.

Para poder clasificar un material compuesto es necesario determinar la naturaleza y la geometría del material de refuerzo, la matriz polimérica y el proceso de obtención ⁽⁶²⁾. La Figura 1.9 muestra un esquema general para la clasificación de los materiales compuestos.

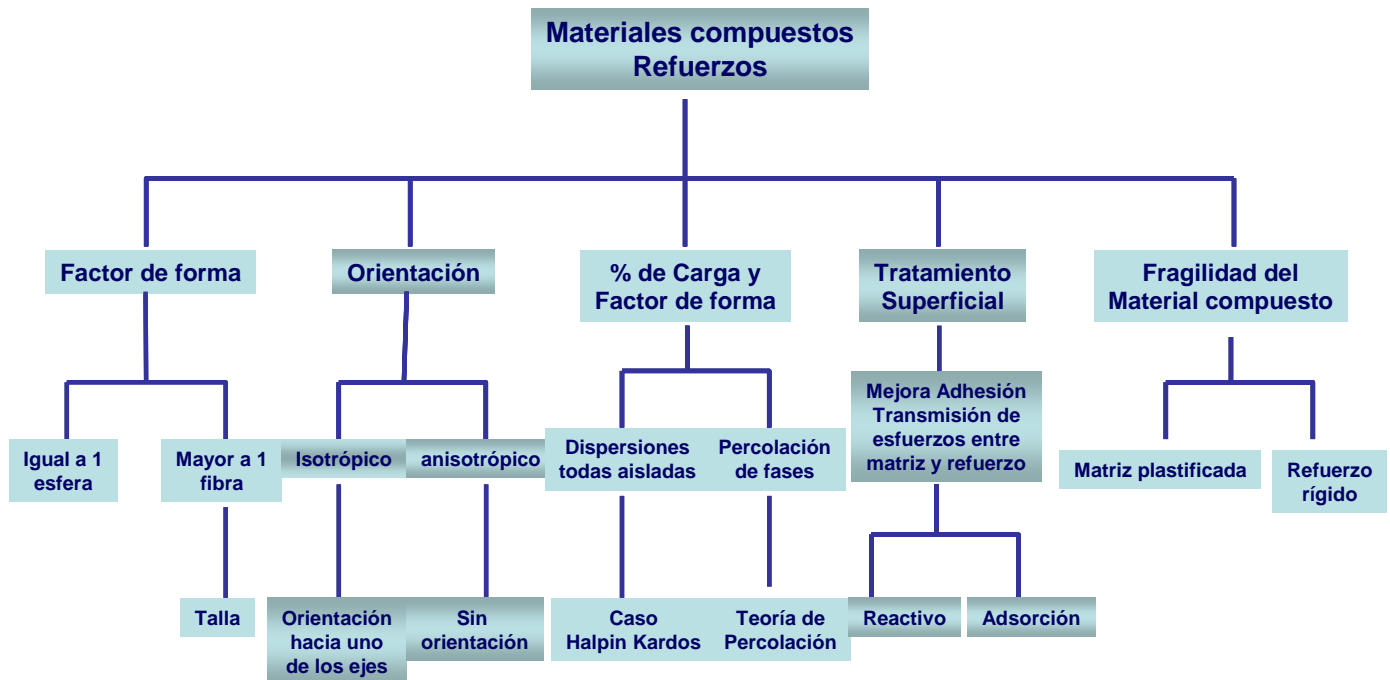


Figura 1.9 Esquema de la clasificación de los materiales compuestos.

1.3.3 Distribución de los constituyentes

Los constituyentes de un material compuesto pueden encontrarse distribuidos generalmente en dos formas. La primera y una de las más comunes se presentan en forma regular homogénea con relativa uniformidad a través de la sección transversal del material de la estructura. Una segunda posibilidad se presenta cuando los constituyentes se encuentran en forma variable dentro de la matriz. Los materiales de este tipo presentan un gradiente de composición ⁽⁶³⁾.

En trabajos reportados anteriormente sobre la naturaleza y morfología de los materiales compuestos ⁽³³⁾, se demuestra que las propiedades mecánicas, su comportamiento así como su distribución y arreglo estructural dependen de los siguientes factores:

- Los materiales constituyentes.
- La fracción volumen de los constituyentes
- La forma y arreglo de los constituyentes.
- La interfase matriz-refuerzo.
- La interacción que existe entre los constituyentes.

1.3.4. Refuerzos celulósicos.

En numerosos trabajos científicos se reporta que las fibras naturales actúan como agentes de reforzamiento en polímeros^(33, 64 y 65). Estos materiales presentan principalmente problemas de dispersión y compatibilidad.

Las fibras naturales poseen una resistencia a la ruptura y un módulo de elasticidad comparable con las fibras minerales (carbón y vidrio)⁽⁶⁶⁾.

En la Tabla 1.7 se muestran algunas de las propiedades de los materiales reforzantes utilizados generalmente.

Tabla 1.7. Propiedades mecánicas de diferentes materiales reforzantes.

Material	Longitud	Diámetro (μ m)	Masa.Vol (g . cm ³)	Esfuerzo a la ruptura (GPa)	Módulo E (GPa)
Materiales no celulósicos					
Fibra de acero	∞	-	7.5	3	210
Fibra de vidrio	∞	10	2.6	2.4	70
Kevlar 49	∞	11	1.45	2.7	125
Matriz Celulósica					
Algodón	< 100 mm	10-40	1.5	0.5	15
Lino	30 mm	10-30	1.5	1-2	40-85
Viscosa A	∞	10	1.5	0.3	10-15
Cell. NMMO	∞	10	1.5	0.7-0.8	10-30
Celulosa trich.	100-200 μ m	3 - 20 . 10 ⁻³	1.5	12	150
Poli (acetato de vinilo)				1.2	0.6

1.3.5 Orientación de los refuerzos celulósicos (fibras).

La orientación de las fibras determina el esfuerzo mecánico que puede soportar el material compuesto y la dirección en la cual el esfuerzo puede ser mayor ⁽⁶⁷⁾.

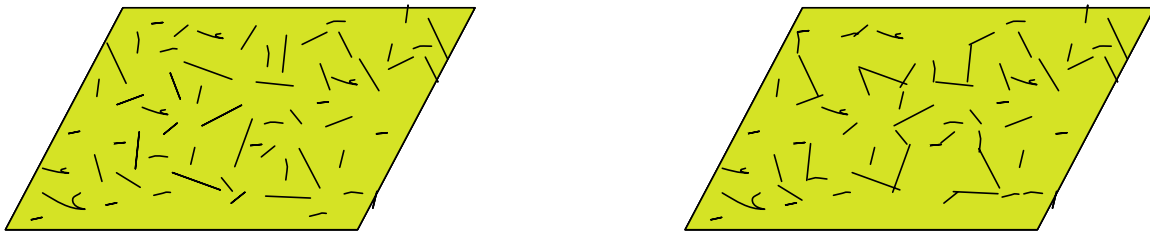
Existen 3 tipos de orientación: reforzamiento unidimensional, bidimensional y tridimensional [Figura 1.10]

Los materiales compuestos unidimensionales tienen un esfuerzo y módulo máximo en la misma dirección en que se encuentra el eje de las fibras.

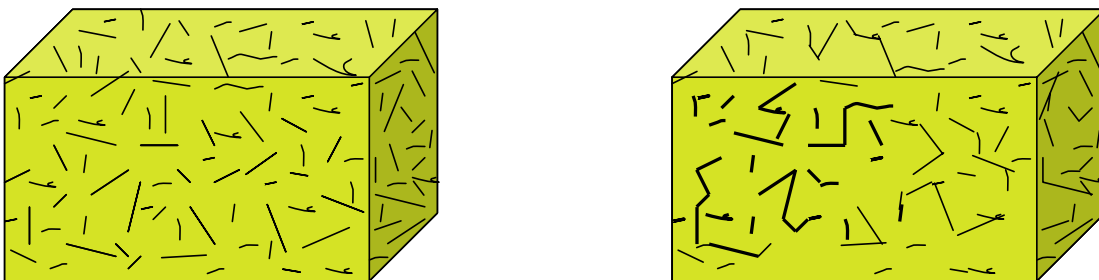
Los materiales compuestos tridimensionales son materiales isotrópicos.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos son proporcionales a la cantidad y orientación de las fibras.

Reforzamiento Bidimensional



Reforzamiento Tridimensional



Fibras sin percolación

Fibras con percolación

Figura 1.10 Orientación de las fibras en un material compuesto.

1.3.6 Tipo y longitud de los refuerzos celulósicos (fibras).

Existen dos tipos de fibras, las fibras continuas y las fibras cortas. Las fibras continuas y orientadas son más eficientes que las fibras cortas, teóricamente las continuas pueden transmitir y distribuir la carga o el esfuerzo a través de todo el material y no presenta zonas de concentración de esfuerzos. Las fibras cortas en las puntas tienen el efecto de concentrar esfuerzos y poder iniciar fracturas en el material en esos puntos.

1.3.7 Tipo de fibras

Prácticamente todas las fibras estudiadas anteriormente tienen forma cilíndrica (fibras cortas y continuas), sin embargo existen materiales con estructura irregular (rectangulares, cuadradas y hexagonales), los cuales mejoran las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Al ser una estructura irregular aumenta el área de contacto entre la matriz y el material de refuerzo, obteniéndose mejores resultados en la interfase.

1.3.8 Matriz polimérica

La utilización de un látex en la preparación de los materiales compuestos permite introducir fibras sin perder el factor de forma, además facilita la dispersión de las fibras en la matriz ⁽⁶⁸⁾.

1.3.9 Dispersión de fibras celulósicas en un látex.

La perfecta dispersión de las fibras en el medio acuoso, permite obtener una homogeneidad en los materiales compuestos y de esta manera mejorar la eficiencia del material de refuerzo.

La mayoría de los materiales compuestos a base de látex presentan aglomeraciones excesivas de las microfibrillas provocando una disminución en el factor de forma.

Al disminuir el factor de forma, el área interfacial entre la matriz y las fibras se ve reducida así como las propiedades mecánicas del material.

Las mezclas físicas son difíciles de realizar a más de 40% w/w de fibras (sin degradarlas, sin perder su factor de forma y su distribución) debido a la alta viscosidad del material ^(69 y 70).

En trabajos previos se han reportado procesos para la preparación de materiales compuestos utilizando una suspensión de fibras nanométricas y látex. Este tipo de procesos presentan problemas de sedimentación de las partículas de látex, debido al desequilibrio provocado por la variación del pH del látex ^(33, 64,65).

En otros procesos los productos celulósicos son incorporados en forma de aserrín, fibras o polvo, presentando los mismos problemas de aglomeración. Finalmente se ha optado por mezclar fuertemente de manera repetitiva las fibras y el látex, lo que provoca un daño importante a las fibras, disminuyendo el factor de forma (L/D) Longitud-Diámetro.

1.3.10 Comportamiento Mecánico de los materiales compuestos (Matriz polimérica y material reforzante).

Los materiales compuestos están constituidos generalmente de una fase continua (Matriz) y una segunda fase que está dispersa en su interior. Esta segunda fase puede ser menos o más rígida que la matriz, su función es mejorar la tenacidad del material. Sin embargo, como es muy rígida, soporta una parte de la carga aplicada y permite así mejorar las propiedades mecánicas, es decir, un aumento del módulo y del nivel de esfuerzo necesario para la deformación del material ⁽⁷¹⁻⁷²⁾.

La transferencia de carga se lleva a cabo en la interfase entre la matriz y el refuerzo, la naturaleza y la fuerza de enlace entre las dos fases es esencial. Los enlaces en la interfase pueden ser físicos (enlaces de Van der Waals) y químicos (enlaces covalentes) ⁽⁷³⁾.

En la zona interfacial se desarrolla la concentración de esfuerzos; esfuerzo residual, creado por una diferencia de coeficientes de dilatación térmica y esfuerzos creados a partir de la deformación por las diferentes propiedades mecánicas de esta interfase. Algunas de las técnicas utilizadas para caracterizar las propiedades de esta interfase son la fragmentación criogénica ⁽⁷⁴⁾.

El término de interfase supone algunas veces la presencia de cadenas adsorbidas a la superficie de los refuerzos por lo que la movilidad molecular se modifica. Algunos trabajos realizados anteriormente con matrices elastoméricas dan como evidencia la creación de puntos de reticulación suplementarios a nivel de la superficie de reforzamiento, en algunas referencias se describe la utilización de la técnica de hinchamiento de la matriz con disolvente, para medir la reticulación ^(72,75).

1.3.11 Aumento de la compatibilidad entre las fibras de celulosa y las matrices poliméricas.

Para mejorar la dispersión de las fibras celulósicas en la etapa de mezclado con el polímero, es importante reducir las interacciones entre fibras. La reducción de estas interacciones puede realizarse mediante el proceso de recubrimiento de las fibras de celulosa con un agente compatible con la matriz. El agente compatibilizante llamado agente de enlace, debe de tener una compatibilidad química y estructural con la matriz. Estas dos condiciones permiten obtener una buena adhesión a la interfase y mejorar así la resistencia de los materiales compuestos ⁽⁷⁶⁾.

1.3.12 Fase de enlace.

Los materiales compuestos formados con fibras presentan mayor resistencia a la tensión que la matriz, esto se debe a que las fibras y la matriz interactúan y distribuyen los esfuerzos. La habilidad de estos dos constituyentes para intercambiar esfuerzos depende fuertemente del tipo de enlace que exista entre

ellos. Este enlace depende del tipo de contacto (mojado) que exista entre el material de refuerzo y la matriz.

En algunos casos las matrices poliméricas son tratadas con agentes de enlace que facilitan la unión (mejoran la compatibilidad) entre la matriz y el material de refuerzo.

Los agentes de enlace son usados en pequeñas cantidades y forman enlaces químicos entre la superficie del material de refuerzo y los grupos funcionales de la matriz. En la actualidad los agentes de unión más utilizados son: los complejos de cromo, los compuestos de silano y los compuestos con grupos succínicos ⁽⁷⁷⁾.

1.3.13 Propiedades Mecánico-Dinámicas

El efecto de rigidez que provocan los nanocristales de celulosa en los polímeros es estudiado por medio del Análisis Mecánico Dinámico (DMA). Donde las muestras son sometidas a deformaciones en función de la temperatura y la frecuencia.

El módulo de elasticidad ó módulo de Young es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en la región elástica (respuesta lineal de esfuerzo vs. deformación) que mide la resistencia a la deformación de los materiales, cuando fuerzas externas son aplicadas.

Esta relación se denomina ley de Hooke.

$$\sigma = E / \varepsilon \quad (1)$$

σ = Esfuerzo (Mpa)

E = Módulo (Mpa)

ε = Deformación (adimensional)

1.3.13.1 Análisis dinámico-mecánico.

Si a una muestra le aplicamos un esfuerzo oscilatorio, la muestra sufrirá una deformación sinusoidal, que no puede ser reproducible en la región lineal viscoelástica. (Ecuación 2).

En este punto el esfuerzo es determinado como:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (2)$$

donde σ es el esfuerzo a un tiempo t , t es el tiempo, σ_0 es el esfuerzo máximo y ω es la frecuencia de oscilación.

Rescribiendo la ecuación en términos de velocidad de esfuerzo y tomando la derivada de la ecuación anterior obtenemos:

$$d\sigma / dt = \omega \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (3)$$

La deformación en cualquier tiempo puede ser escrito como:

$$\varepsilon (t) = E \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (4)$$

Donde $\varepsilon (t)$ es la deformación a cualquier tiempo t , E es el módulo, ω es la frecuencia y σ_0 es el máximo esfuerzo.

Un material bajo un esfuerzo oscilante presenta algunas deformaciones en los senos de ondas, a un ángulo definido entre el seno de la onda y el seno de la onda del esfuerzo.

Todas las propiedades de DMA son calculadas con estos datos. Primero se calcula el módulo elástico E' , este valor es una medida de que tan elástico es el material e idealmente es equivalente al módulo de Young. (Esto no es totalmente cierto, en primera porque el módulo de Young se calcula normalmente en un rango lineal de esfuerzo vs. deformación.)

E' es calculado como:

$$E' = (\sigma^o / \varepsilon^o) \cos \delta = (f_o / bk) \cos \delta \quad (5)$$

Donde:

δ es la fase del ángulo

b es la geometría de la muestra

f es la fuerza aplicada a un pico del seno de la onda.

K es el desplazamiento del pico en la muestra.

Como se observa en la Figura 1.11 al soltar un balón a cierta altura el balón rebota y no regresa al punto de partida. El módulo elástico puede ser relacionado con la cantidad de energía que el balón tiene para regresar. La cantidad de energía que el balón no recupera, es la energía perdida por la fricción y por el movimiento interno. Esto es expresado como el modulo de pérdida E'' también llamado módulo viscoso o imaginario y es calculado de la fase entre los 2 senos de las ondas como:

$$E'' = (\sigma^o / \varepsilon^o) \sen \delta = (f_o / bk) \sen \delta \quad (6)$$

δ = Fase del ángulo

b = Geometría.

La tangente delta [Tan δ] de la fase del ángulo es una propiedad básica; esta propiedad también llamada damping, es el indicador de la eficiencia del material a perder energía por arreglos moleculares o fricciones internas; es también la relación entre el módulo de pérdida y el módulo elástico; es independiente de la geometría de la muestra y se define como:

$$\text{Tan } \delta = E'' / E' \quad (7)$$

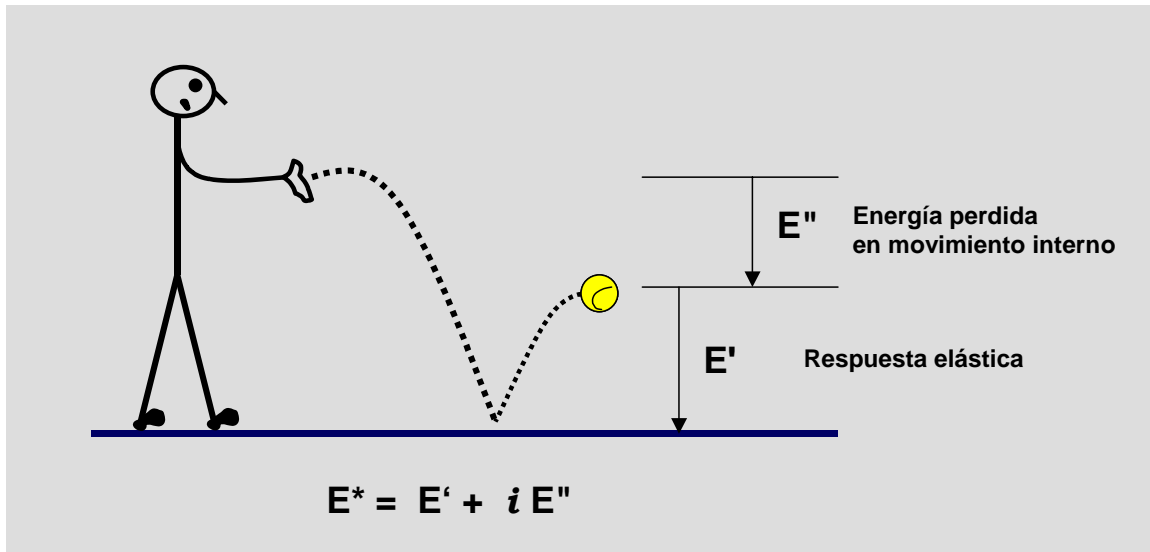


Figura 1.11 Representación gráfica del módulo de almacenamiento [E'] y del módulo de pérdida [E'']

Las propiedades del material compuesto a la tensión son afectadas de manera importante por la temperatura. El esfuerzo de fluencia, la resistencia a la tensión y el módulo de elasticidad disminuye a temperaturas elevadas, en tanto que la ductibilidad, como medida del grado de deformación en la fractura se incrementa⁽⁷⁹⁾.

1.3.14 Comportamiento Mecánico de los Materiales

Los estudios de polímeros a esfuerzos pequeños pueden ser realizados en 2 tipos de pruebas, que son dinámicas, las cuales permiten la medida del módulo de almacenamiento o módulo de pérdida y las estáticas como la medida de micro flujo con esfuerzo cortante⁽⁸⁰⁾.

La Figura 1.12 muestra el comportamiento típico de un polímero estudiado en torsión dinámica en función de la temperatura y a una frecuencia constante. Como se puede observar existen 4 zonas:

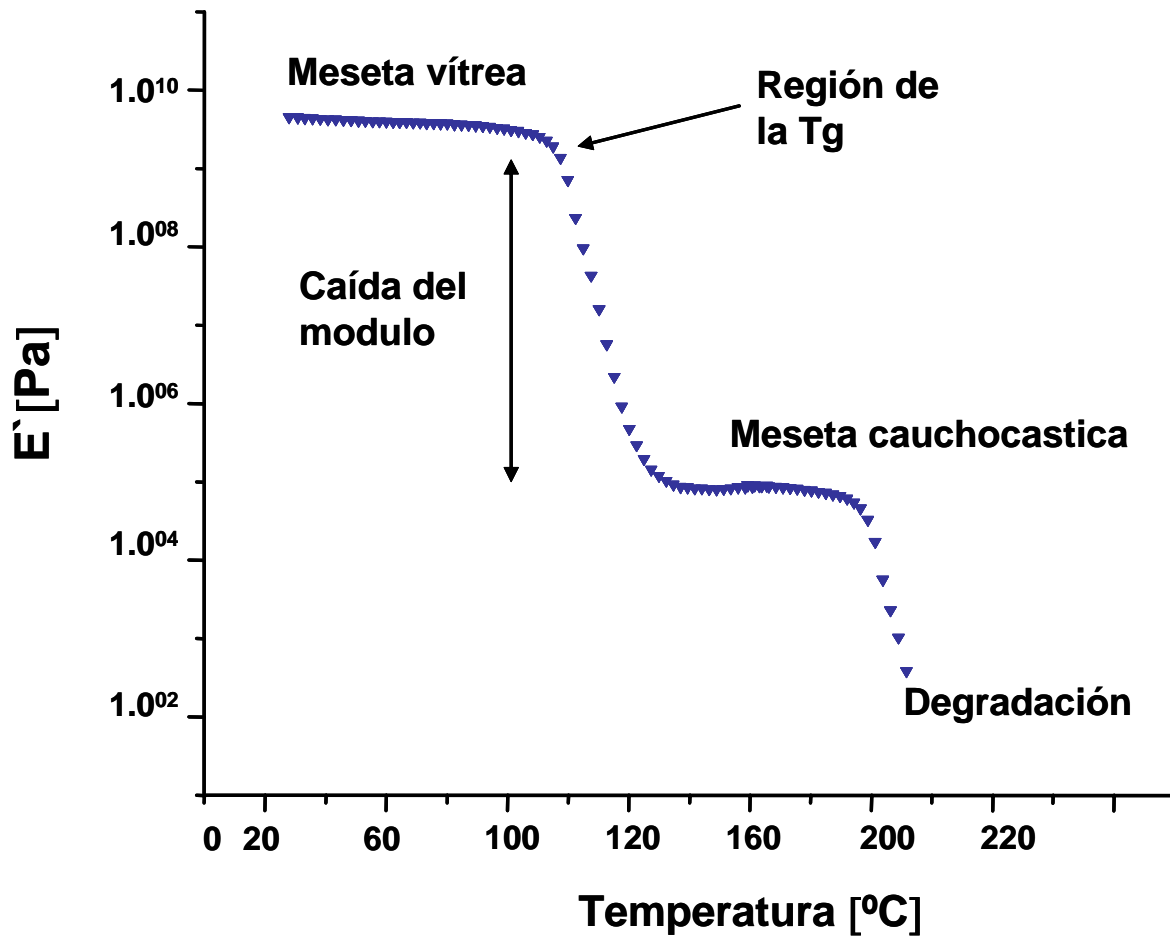


Figura 1.12 Comportamiento típico de un polímero amorfo. Estudio mecánico-dinámico

En la zona A el polímero se encuentra en un estado vítreo y equilibrado. (Módulo elevado). Dentro de esta zona pueden existir algunas relajaciones secundarias (β, γ , etc.)

En la zona B se observa la relajación principal ó α , el módulo desciende varias décadas y la disipación de la energía (medida por la tangente delta ($\text{Tan } \delta$)) presenta un máximo. La relajación α es asociada a la temperatura de transición vítrea.

La zona C corresponde a la meseta de caucho característico por un módulo sensiblemente constante.

En la zona D se puede observar la zona de fluencia (degradación) del material⁽⁷⁹⁾.

1.4 Teoría de adhesión

1.4.1 Introducción

La adhesión es un término que hace referencia a las interacciones entre dos fases diferentes. Su magnitud y propiedades son función de las características de la interfase creada entre dichas fases. Como consecuencia de ello las variaciones de las propiedades de adhesión dependerán de las fases puestas en contacto, de los tratamientos superficiales a que ha sido sometida y de las condiciones medioambientales de realización de la unión entre estas fases.

La primera condición que requiere un sistema sólido-adhesivo para que se obtenga una adecuada fuerza de adhesión es la adecuada mojabilidad del uno por el otro ⁽⁸¹⁾. El término mojabilidad hace referencia a la capacidad de extensión del adhesivo fluido por la superficie del sustrato, para conseguir un contacto íntimo entre ambos y establecerse de este modo fuerzas intermoleculares netas de magnitud suficientemente elevada. La mojabilidad de un sistema dado se puede determinar mediante diferentes técnicas experimentales, pero sin duda la más común y fácil de utilizar es la determinación de ángulos de contacto.

Para lograr un buen contacto interfacial adhesivo-sustrato es necesario considerar los siguientes puntos ⁽²²⁾.

A.- Las superficies de los materiales tienen mayor o menor afinidad a ser unidas:

- Superficies con baja energía superficial (menor de 30 mJ/ m²) = apolares
- Superficie con alta energía superficial (entre 30 y 60 mJ /m²) = polares

B La afinidad de un sustrato a ser unido a otro se cuantifica, mediante la energía superficial (γ_{sv}), la cual se obtiene a partir de los ángulos de contacto θ .

C Un adhesivo mojará a un sólido si se cumple que la energía superficial del sólido (γ_{sv}) es superior a la del líquido (γ_{LV}).

$$\gamma_{sv} > \gamma_{LV} \quad (1)$$

Para la creación de fuerzas de adhesión intrínsecas en la unión adhesiva se requiere considerar los siguientes aspectos ^(14,82) :

- A. Para que se produzca una adhesión adecuada se deben desarrollar interacciones de naturaleza química o física en la interfase.
- B. La obtención de una alta adhesión no requiere necesariamente la creación de enlaces químicos en la interfase. Las fuerzas de van der Waals y los enlaces de hidrógeno son suficientes. Estas fuerzas energéticamente suponen menos de 10 Kj/mol por cada enlace, pero al ser el adhesivo un polímero con estructura de largas cadenas, existen múltiples puntos de contacto con la superficie de los sustratos; el elevado número de enlaces que se producen da lugar a valores de energía total muy elevados.
- C. Si las fuerzas de adhesión no son suficientes, se pueden incrementar mediante dos procedimientos.
 - Tratamientos superficiales del sustrato
 - Adición de promotores de la adhesión al adhesivo.

1.4.2 Objetivo de los tratamientos superficiales

Aunque en muchas aplicaciones no se requiere el empleo de tratamientos superficiales de los sustratos antes de ser unidos mediante adhesivos, para lograr una fuerza de adhesión óptima, se precisa en general la utilización de los mismos. Por tanto, la preparación de la superficie de los sustratos o pretratamiento superficial, como también se denomina, tiene como objeto principal desarrollar fortaleza y durabilidad en las uniones adhesivas, así como facilitar la reproducibilidad de dichas uniones.

Los tratamientos superficiales pueden aplicar a los adherentes por diferentes motivos ⁽⁸¹⁾.

1. Optimizar el contacto intermolecular entre el adherente y el adhesivo
2. Asegurar una adecuada adhesión inmediata
3. Incrementar la durabilidad y la resistencia al envejecimiento de las uniones adhesivas.
4. Facilitar la reticulación del adhesivo en materiales porosos.

1.4.3 Físicoquímica de interfases y ángulos de contacto

El estudio de la interfase sólido-líquido requiere un profundo análisis de la termodinámica de interfases. Teóricamente el sólido se considerará como un medio uniforme y homogéneo ⁽⁸³⁾.

La energía libre de superficie (o superficial) de un sólido permite determinar las interacciones físicas entre otros sólidos, líquidos o gases. La energía libre de superficie ayuda a interpretar los fenómenos en los que intervienen interfases como son la adsorción, mojabilidad y adhesión entre otros, los cuales se encuentran íntimamente relacionados con las interacciones intermoleculares que pueden establecerse en la interfase entre la superficie del material y el medio que le rodea ⁽⁸⁴⁾.

Al contrario de lo que sucede con los líquidos, en los sólidos no es posible la determinación directa de su energía superficial debido a la falta de movilidad de sus moléculas, por lo cual se debe recurrir a evaluar las interacciones entre el sólido y diversos líquidos para realizar una estimación de dicha energía superficial. Una descripción termodinámica de los fenómenos de mojabilidad de los sólidos puede realizarse mediante la evaluación de la energía de superficie a partir de medidas de ángulos de contacto.

La interfase es una región de grosor finito (normalmente menor de $0.1 \mu\text{m}$) formada entre dos fases diferentes y en la cual tanto la composición como la energía varían continuamente desde el seno de una fase al seno de la otra ⁽⁷³⁾. Por lo tanto el campo de fuerzas (presión) en la zona interfacial no es homogéneo, sino que existe un gradiente perpendicular al plano de la interfase. Por el contrario en el seno de cada fase, la presión es homogénea e isotrópica. Como consecuencia de ello, no hay gasto neto de energía en el transporte reversible de materia dentro de una fase, pero si lo hay cuando se crea una interfase debido al transporte de materia desde el seno de una fase a la zona interfacial

Por lo tanto la interfase se considera como un sistema termodinámico abierto que puede intercambiar con el medio tanto materia como energía.

Por otro lado, el trabajo reversible necesario para crear una unidad de área interfacial se denomina tensión superficial.

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

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

La adhesión implica la unión de dos superficies por lo que es necesario determinar las características superficiales (energía superficial) de los materiales que se van a unir.

Aunque existen diversos métodos para asignar las propiedades de superficie de los materiales, las medidas de ángulo de contacto son las más precisas y sensibles.

La primera condición necesaria para que se produzca adhesión es que el sustrato sea mojado por el adhesivo. La mojabilidad significa que las energías superficiales del sustrato del adhesivo son adecuadas, produciéndose un alto número de puntos de contacto entre las superficies de ambos en la interfase.

Se dice que un líquido moja al sustrato cuando el ángulo de contacto (θ) que forma el líquido con el sólido es menor de 90 grados. Por el contrario, si el ángulo de contacto es mayor de 90 grados, el líquido no moja al sólido. En la Figura 1.13, se muestra un tratamiento típico de ángulos de contacto de una gota de un líquido en un sólido.

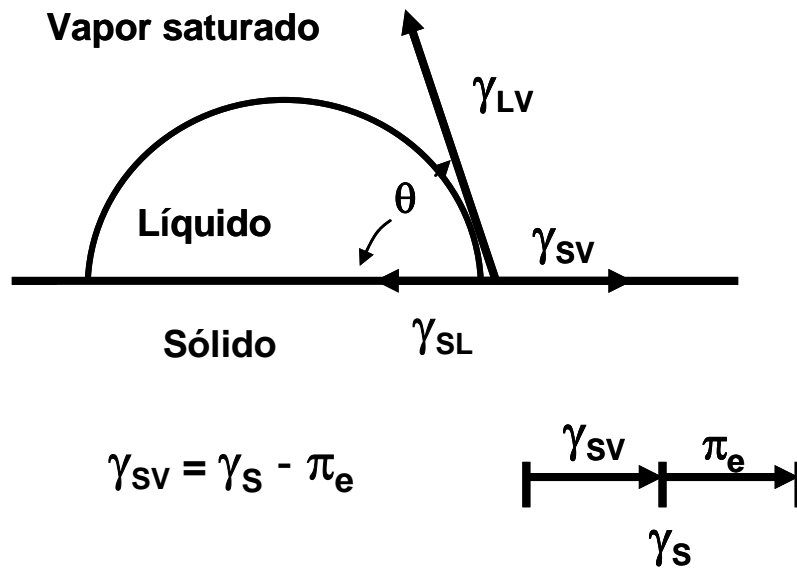


Figura 1. 13 Ángulo de contacto entre un sólido y una gota de un líquido

La relación entre los valores de ángulo de contacto y el trabajo de adhesión (W_A) de un sustrato, la estableció Young a finales del siglo XIX.

Considerando el cambio de energía libre (ΔG_S), que se produce al expandirse una gota de un líquido sobre la superficie de un sustrato (ΔA), se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta G_S = \Delta A (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (3)$$

Donde:

γ_{SL} = energía superficial del sólido en contacto con el líquido

γ_{SV} = energía superficial del sólido en contacto con el vapor del líquido

γ_{LV} = energía superficial del líquido

θ = ángulo de contacto

$\Delta\theta$ = variación del ángulo de contacto debido al desplazamiento del líquido

Para un desplazamiento infinitesimal de la gota en la superficie del sólido (ΔA), el límite matemático proporciona los siguientes valores:

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G_s}{\Delta A} = 0 \quad (4)$$

Es decir,

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (5)$$

ó

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \Pi^0 \quad (6)$$

Donde Π^0 es la presión de expansión del líquido. Este factor depende de la presión capilar del líquido usado para medir los ángulos de contacto. A menos que el ángulo de contacto sea inferior a 10 grados, su contribución es generalmente despreciable.

Por otro lado, el trabajo de adhesión se define como la energía necesaria para separar reversiblemente dos fases α y β desde una situación de equilibrio hasta el infinito⁽¹⁰⁹⁾ (Figura 1.14). Su magnitud viene dada por la ecuación de Dupré⁽²⁷⁾:

$$W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} \quad (7)$$

γ_α y γ_β son respectivamente las tensiones superficiales de cada una de las fases y $\gamma_{\alpha\beta}$ es la tensión interfacial entre ambas.

Cuando las dos fases son idénticas ($\alpha = \beta = j$), el trabajo reversible de adhesión es el trabajo de cohesión (W_{Cj}):

$$W_{Cj} = 2 \gamma_j \quad (8)$$

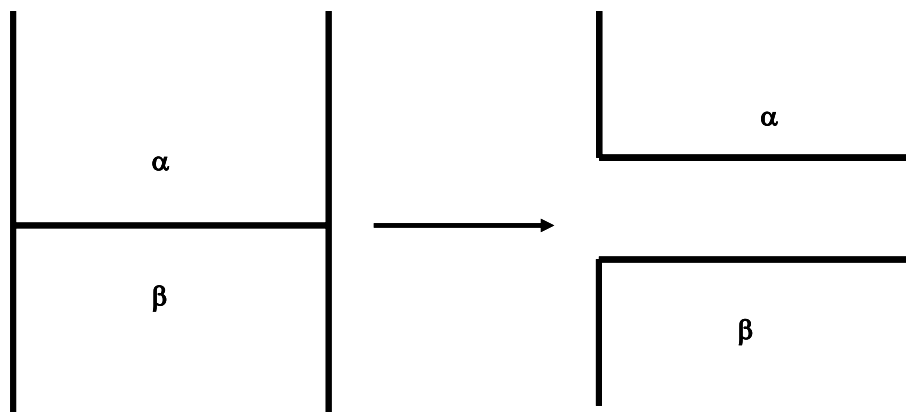


Figura 1.14 Representación del trabajo de adhesión

En el caso de un sólido y un líquido, la ecuación (7) se transforma en:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones 6 y 9 se obtiene la ecuación de Young y Dupré⁽¹⁾, que relaciona el trabajo de adhesión y el ángulo de contacto:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (10)$$

1.4.4 Determinación de la energía superficial de los sólidos.

A partir de las medidas de los ángulos de contacto se puede calcular la energía superficial de los sólidos. Para obtener la energía superficial intrínseca de los sólidos se suelen utilizar varios líquidos.

Owens y Wendt. Consideran que las interacciones en la interfase son aditivas

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (11)$$

La energía superficial se obtiene como la media geométrica de las componentes polares y apolares. Estas componentes apolares (γ_s^d) y polares (γ_s^p) de la energía superficial del sólido se obtienen usando la expresión:

$$\gamma_L(1+\cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (12)$$

Donde los subíndices s y L corresponden al sólido y al líquido, respectivamente. γ_L es la tensión superficial del líquido usado para medir los ángulos de contacto.

Para aplicar este procedimiento se requiere usar un líquido polar (agua preferiblemente) y otro apolar (n-hexadecano, di-iodo metano). Con los dos datos se obtienen un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que se resuelven.

1.4.5 Modelos de adhesión

Los mecanismos y modelos de adhesión tratan de explicar las causas por las que se producen la adhesión entre dos materiales.

No existe un modelo de adhesión universal que explique todas las uniones adhesivas. En general, cada unión adhesiva puede ser explicada considerando varios modelos de adhesión conjuntamente. Algunas uniones adhesivas poco eficientes no pueden ser explicadas hasta ahora mediante los modelos de adhesión que se han propuesto.

Entre los diferentes modelos de adhesión que se han propuesto, el modelo de difusión y el modelo de capas débiles de ruptura preferencial son los más aceptados:

1.- Adhesión Mecánica:

Es la primera y más antigua de las teorías de adhesión. Considera que la adhesión se debe al anclaje del adhesivo en los poros y rugosidades superficiales del sustrato. En la adhesión mecánica existen dos contribuciones que favorecen la adhesión.

- Aumento de la superficie de contacto entre el adhesivo y la superficie del sustrato.
- Penetración del adhesivo en los poros del sustrato

Este modelo explica bien la adhesión de materiales porosos, tales como madera, tejidos, fibras, textil y papel.

En muchos sistemas sustrato adhesivo hay que considerar adicionalmente otros modelos más específicos:

- Eliminación de capas débiles de ruptura preferencial
- Incremento de la mojabilidad

Mediante los siguientes procesos es posible incrementar la adhesión.

- Creando una topografía adecuada
- Eliminando las sustancias anti-adherentes de la superficie.
- Incremento de la superficie de contacto entre el adhesivo y el sustrato en la interfase.

En algunas uniones adhesivas, los efectos de los tratamientos químicos son similares a los que producen, los tratamientos mecánicos, debido a que se obtienen similares niveles de adhesión.

2.- Modelo de adsorción termodinámica (Mojado superficial)

En un modelo de validez general para cualquier proceso de adhesión.

El modelo termodinámico establece que para que se produzca una adecuada adhesión deben de existir múltiples zonas de contacto por uniones físicas entre el adhesivo y la superficie del sustrato. La adhesión termodinámica implica la creación de fuerzas intermoleculares en la interfase adhesivo-sustrato. Dichas fuerzas son enlaces secundarios fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno.

La adhesión mediante fuerzas de enlaces secundarios puede ser muy fuerte si se produce un elevado número de enlaces entre las cadenas del sustrato y del adhesivo.

Adicionalmente a los enlaces secundarios, se pueden generar enlaces primarios en la interfase, enlaces covalentes y enlaces iónicos. Para ello se precisan tratamientos superficiales adecuados de los diferentes sustratos. Su contribución a la adhesión forma parte del modelo de enlace químico.

La adhesión se producirá cuando el adhesivo moje adecuadamente al sustrato. Para cuantificar la mojabilidad se miden los ángulos de contacto θ de diversos líquidos patrón sobre la superficie del sustrato, a partir de los cuales se calcula la energía de superficie (W_A)

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (13)$$

Donde γ_L = Tensión superficial del líquido utilizado para realizar las medidas de los ángulos de contacto.

La energía de cohesión (W_c) es la energía necesaria para romper el sustrato.

El trabajo de adhesión que se obtiene cuando el ángulo de contacto es cero ($\cos \theta = 1$)

Por lo tanto:

$$W_c = 2 \gamma_L \quad (14)$$

La mojabilidad óptima se consigue cuando el ángulo de contacto es bajo.

Se produce una adecuada adhesión intrínseca cuando la energía superficial del sustrato es mayor que la del adhesivo.

Ambas energías superficiales deben de ser del mismo orden de magnitud.

3.- Modelo del enlace químico.

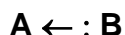
Este modelo considera que la adhesión se debe a la creación de enlaces primarios entre el sustrato y el adhesivo. Para ello es preciso realizar un tratamiento superficial adecuado o bien utilizar adhesivos reactivos.

Se pueden formar diferentes tipos de enlaces:

- a) Covalentes
- b) Iónicos

4.- Modelo ácido-base

Actualmente se considera como una aproximación que permite justificar algunas uniones adhesivas. El modelo ácido-base establece que la adhesión se debe a interacciones ácido-base o donador (B) -aceptor (A).



Según este modelo, el enlace de hidrógeno es un caso particular de una unión entre O ácido (-COOH) y un hidrógeno básico (-OH).

5.- Modelo reológico

Este modelo considera que cuando se realiza un ensayo de adhesión, los sustratos y las uniones se someten a esfuerzos que pueden dirigir la ruptura de la unión a un lugar diferente dependiendo de la naturaleza y magnitud de dichos esfuerzos.

Por lo tanto, la adhesión que se determina estará aumentada o disminuida respecto a W_0 en un factor (f)

$$W=W_0 \times F(V,T)$$

$F(V,T)$ depende solamente de las propiedades másicas del adhesivo, varía con la velocidad de separación con que se realiza el ensayo de pelado(V), la temperatura (T) y la forma geométrica de la probeta utilizada.

Mientras que W_0 es una contribución reversible a la adhesión de una unión, $f(V,T)$ contabiliza la deformación irreversible de la unión adhesiva en el proceso de separación.

Este modelo pone de manifiesto que la energía de separación de una unión en un ensayo destructivo depende tanto de las propiedades de superficie como de las propiedades másicas de los sustratos y del adhesivo.

1.5 Referencias bibliográficas

- 1.- **Pastiga R. & V. Stannetta.** “ *Emulsion polymerization of Vinyl Acetate*”. Journal of Polymer Science .PartA-1. Vol.8.3607-3619 (1970)
- 2.- **Sindt Olivier** “ *Reactive Surfactants in heterophase Polymerization. XVI. Emulsion Copolymerization of Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid in the Presence of Simple Maleate Reactive Surfactants*” Journal of Applied Polymer Science Vol. 77, 2768-2776 (2002)
- 3.- **Brar, A.S. & Charan, S.,** “*Sequence Determination of Vinyl Acetate- Methyl Acrylate copolymers by NMR Spectroscopy*”. Journal of Applied Polymer Science. Vol.53, 1813-1822, (1994).
- 4.- **Odian, G.G.** “Principles of Polymerization” Wiley New York (1993)
- 5.- **Wiley A. -Interscience, John Wiley & Sons.** *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*. Editorial Board. Printed in the U:S:A 1,3,6,14 (1976).
- 6.- **Harkins, W.D.** “A general theory of the mechanism of emulsion polymerization” *J. Am. Chem. Soc.* 69; 1428-1444, (1947)
- 7.- **Gilbert, R.G. & Napper, D.H.;** *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* C23, 127, (1983)
- 8.- **Lichti, G., Gilbert, R.G. & Napper D.H.,** *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 269-291(1983).
- 9.- **Dunn, A.S., & Chong, L.C.H.,** *Polym.J.*, 2,49, (1970)
- 10.- **Hansen, F.K. & Ugelstad, J.** In “Emulsion Polymerization”; Prima, I., Ed.; Academic Press: New York, (1982).
- 11.- **Urquiola, M. B., Dimonie, V.L. & El-Aasser, S..** “ *Emulsion polymerization of vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. 1 Kinetic Studies*”. Journal of Polymers Science: Part A: Polymer Chemistry, .30. 2619-2629. (1992).
- 12.- **Brooks, B. W. & Wang, J..** “ *Kinetics of seeded emulsion polymerization of vinyl acetate with no added emulsifier*”. Polymer. Vol. 34. U12 (1993).
- 13.- **Seymour, R.B.** “ Introducción a la química de los polímeros” Editorial Reverte. S.A (1995)
- 14.- **Herman, F. Mark & Robert, M. Bikales.** Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol 1 476-503 (1985).
- 15.- **Chujo, K.; Harada, Y.; Tokuhara, S.; & Tanaka, K.** “The effects of various monomer addition methods on the emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate” *J. Polym. Sci., Part C*, 27(1), 321-332, (1969)16.- **Misra, S.C., Pichot, C., El-Aasser, M.S., & Vanderhoff, J.W.** *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, 17, 567, (1979).
- 17.- **El-Aasser, M.S.; Makgavinata, T.; Misra, S.; Varderhoff, J.W.; & Pichot, C.** In “Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate”, El-Aasser & Varderhoff Eds. Applied Sci. Publisher, London, (1981).
- 18.- **Misra, S.C.; Pichot, C.; El-Aasser, M.S.; & Vanderhoff, J.W.** *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 2383, (1983).

-
- 19.- **Donescu, D.; Gosa, K.; Languri, L.; & Ciupitoui, A.** "Semicontinuos emulsion polymerization of vinyl acetate. II: copolymerization with dibutyl maleate" *J. Macromol. Sci. Chem. A22*, 941-954, (1985).
- 20.- **Vanderhoff, J.W.** "Mechanism of emulsion polymerization" *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* 72(1), 161-198, (1985).
- 21.- **Iacoviello, J.** "Vinyl Acetate Copolymer Emulsion for Paint" Pat. US 4219454 (1980)
- 22.- **Powell, E.** "Aqueous Adhesive Compositions". Pat. US 4396738 (1983)
- 23.- **Cheng-Yu, W. F.; Green, J. G. & Bruce, B. G...** "Qualitative Identification of Fumaric Acid and Itaconic Acid in Emulsion Polymers". *Anal.Chem.* 68, 2477-2481. (1996).
- 24.- **Verma S.K., & Bisarya S.C.** "Improvement in Properties of Poly(Vinyl Acetate): Emulsion with Dibasic Acids". *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 31,2675-2684. (1986).
- 25.- **Donescu, D., Fusilan, L. & Ciupitoiu, A..** "Semicontinuous Emulsion polymerization of Vinyl Acetate.(Copolymerization whit Acid Comonomers)". *Reveu Rumanie de Chimie.* 39(7), 843-849. (1994).
- 26.- **Zicmanis, A., Hamaide, T., & Guyot, A.** "Synthesis of new alkaly maleates ammonium derivates and their uses in emulsion polymerization". *Colloid Polym Sci.* 275:1-8(1997).
- 27.- **Hamaide T, Zicmanis, A., Monnet, C. & Guyot, A..** "Synthesis and NMR characterization of new poly(ethoxyalkyl) maleates". *Polymer Bulletin.* 33, 133-139.(1994).
- 28.- **Chevalier Y., Pichot C., & Graillat C.** "Film formation with latex particles. *Colloid Polym.Sci.*, 270, 806-821 (1992).
- 29.- **Vanderhoff, J.W.** "Mechanism of film formation of lattices". *Polymer J.* (1970)
- 30.- **Bradford, B. & Matheson, L.A,** "Sintering of synthetic latex particles" *J. Coll.Sci.*, 6,108 (1951)
- 31.- **Brown, G.L.** "Formation of films from polymer dispersions" *J.Polym.Sci.* 22, 423 (1956).
- 32.- **Herman F. Mark and Robert M. Bikales.** Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol 1 476-503 (1985)
- 33.- **Favier, V.** "Etude de nouveaux materiaux composites obtenus a partir de latex filmogenes et de whiskers de cellulose: effets de percolation mecanique" These, Institut national polytechneque de Grenoble, Octobre (1995)
- 34.- **Cavaille, J., Chanzy, H., & Claix.** "Surface-Modified Cellulose Microfibrils, Method for making the same and use thereof as a filler in composite materials. Pat. US 6117545 (2002)
- 35.- **Joseph, K. & Thomas, S.** "Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composite" *J. Appl.Polym. Sci.*, 47, 1731-1739 (1993).
- 36.- **Felix, J.M., & Gatenholm, P.** "Effect of transcrystalline morphology on interfacial adhesion in cellulose-polypropylene composite" *J.Mater.Sci.*, 29, 3043-3049 (1994).
- 37.- **Jain, S., & Kumar, R.** "Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite" *J. Mater.Sci.*, 27, 4598-4604 (1992)

- 38.- **Fengel, D.** “*Fascinated by a chain molecule. Review of 35 years research on cellulose*” *Macromol., Symp.*, 83,311-323 (1994).
- 39.- **Frey-Wyssling,** “*Mikrofibrillenbau der pflanzlichen Zellwände*”, *Experientia*, 4, 475-476 (1948)
- 40.- **Preston, R. D.** “*The physical biology of the plant cell wall*”, Chapman and Hall, London (1974)
- 41.- **Chanzy, H., Paillet, M. & Peguy, A.** “*Process for the preparation of solutions of a ligno-cellulosic material and solutions obtained*”, *Brevet Francaise* No 2578865 (1985). *Brevet Européen*: 86901889 (1986). *US.Patent* 4.851522 (1989).
- 42.- **Nishino, T., & Takano, K.** “*Elastic modulus of the cristalline regions of cellulose polymorphs*”. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 33, 1647-1651 (1995).
- 43.- **Tashiro, K.** “*Molecular theory of mechanical properties of crystalline polymers*”. *Prog. Polym. Sci.*, 18, 377-435 (1993)
- 44.- **Battista, O.A., & Smith, P.A.** “*Microcrystalline cellulose*”, *Ind.Eng.Chem.* 54, 20-29 (1962).
- 45.- **Hermans, J.Jr.** “*Flow of gels of cellulose microcrystals. I: radon and liquid crystalline gels* “*J. Appl. Polym. Sci.: C*, 2, 129-144 (1963)
- 46.- **Rowland, S.P., Roberts, E. & Bose, J.L.** “*Availability and State of order of Hydroxyl Groups on the surfaces of Micro structural Units of Crystalline Cotton Cellulose*”. *J. Polym.Sci.,_:* Part A 1: 9 (1971) 1431-1440.
- 47.- **Rowland, S.P. & Howley, P.S.** “*Hydrogen Bonding on Accessible Surfaces of cellulose from various Sources and Relationship to order within Crystalline Regions* “, *J.Polym.Sci., Part A: Polymer Chemistry*, 26 (1988),1769-1778.
- 48.- **Kroon-Batenburg, L.M.J., & Kroon, J.** “*Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding on native and regenerated cellulose fibers*”, *Polym. Commun.* 27, 290-292 (1986)
- 49.- **Williams, C. & Ibrahim, H.** *Chemical Reviews*, 81, No. 4. (1981)
- 50.- **Hebeish, A., & El-rafie, M.H.**, *J. Appl. Poly. Sci.*, Vol 50, 2099-2104 (1993).
- 51.- **Giuliano, F., Tsujada, M. & Shiozaki, H.** “*Chemical modification of wool fibers with acid anhydrides*” *Journal of applied polymer Science*, Vol 71, 1573-1579 (1999)
- 52.- **Wolfgang, G., & Glasser.** “*Fiber-reinforced cellulosic Thermoplastic Composite*”. *J.Appl. polym. Sci.* 73, 1329-1340. (1999).
- 53.- **Ghosh, T. & Gimela, M.** “*Rheology of short fiber filled thermoplastic*”. *Polymer Composite*. Vol.16, 2, 2 (1995)
- 54.- **Shukla, S.R., & Gopala, G.V.** ,*J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 49,1423-1430, (1993).
- 55.- **Misra, S.C.; Pichot, C.; El-Aasser, M.S.; & Vanderhoff, J.W.** *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 2383, (1983).
- 56.- **Shukla, S.R. & A.R. Athaly,** “*Graft-copolymerization of glycidyl methacrylate onto cotton cellulose in the presence of triethylenglycol dimethacrylate*” *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 54, 279-288 (1994).
- 57.- **Wurzburg, O.B.** Patent No 3,821,069 (1974).

- 58.- **Furusawa, K., & Kimura, Y.**, *J. Colloid Interface. Sci.*, 109, 69-76. (1986)
- 59.- **Zehener, B.** "Vinyl Based Cellulose Reinforced Composite" . Pat. US 6248813 B1.
- 60.- **Favier, V., Chanzy, H. & Cavallé, J.Y.**, " Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers" *Macromolecules*, 28, 6365 (1995)
- 61.- **Lundquist L., Marque B., & Hagstrad P.** " Novel pulp fibre reinforced thermoplastic composite" *Composite Science and Technology* , 63, 137-152 (2003)
- 62.- **Callister, W.D.** "Materials science and engineering". Wiley New York, 1994.
- 63.- **Schwartz Miel.** "Composite materials hand book.". 2 Ed Mc Graw-Hill Inc. (1992).
- 64.- **Helbert, W., Cavallé, J.Y. & Dufresne, A.** " *Thermoplastic Nanocomposites Filled With Wheat Straw Cellulose Whiskers*". Part 1: Processing and Mechanical Behavior". *Polymer Composites*. August. Vol. 17, No. 4. (1996).
- 65.- **Bledzki, A., & Gassan, J.** "Composites reinforced with cellulose based fibre." *Prog.Polym.Sci.* 24, 221-274. (1999).
- 66.- **Ibarra, L., & Chamorro, C.** " Short fiber-elastomer composite. Effects of matrix and fibre level on swelling and mechanical and dynamic properties". *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1805-1819. (1999)
- 67.- **Alberola, N., Bas, C. & Mele, P.** "A review of particulate reinforcement theories for polymer composite" *J.Mater.Sci.*, 25,4933, (1995).
- 68.- **Epstein, M., & Shishoo R.L.** " Fabrication methods for latex-based elastomer composites reinforced with long discontinuous fibers"., *J.Appl.Polym.Sci.*, 44, 263-277.
- 69.- **Raj, R.G., Kokta ,B.V., & Groleau, G.** " Use of wood fibres as a filler in polyethylene: studies on mechanical properties" *Plast. Rubber Comp. Process. Appl.*, 11, 215-221 (1989).
- 70.- **Anthoine, G., Arnold, R., & Boustany, K.** "Reinforcement of rubber with discontinuous cellulose fibre". *Rubber India*, Sept., 24-30 (1976).
- 71.- **Hajji P., Cavallé, J.Y. & Favier, V.**" *Tensile Behavior of Nanocomposites From Latex and Cellulose Whiskers*". *Polymer Composites*. August Vol. 17, No.4. (1996).
- 72.- **Ibarra, L., & Chamorro, C.** " Short fiber-elastomer composite. Effects of matrix and fiber level on swelling and mechanical and dynamic properties"., *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1805-1819. (1999)
- 73.- **Souheng, Wu**, "polymer interface and adhesion". E.I du pont Nemours and Company Wilmington, Delaware Marcel Dekker. Inc. New York Besel.1982
- 74.- **Narkis, M., & Chen, J.H.** " Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix interactions." *Polym.Comp.*, 9, 4, 245-251 (1988).
- 75.- **Bogonuk, C.** "Gels polymères: latex et charge minérales: RMN, gonflement et réponses mécanique" Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble.
- 76.- **Trejo, J.A.** "Synthèse d'agents de couplage, réactions de greffage en surface de fibres cellulosiques et propriétés d'interface fibre matrice dans de matériaux composites a base de polystyrène" Thèse, Institut national polytechnique de Grenoble, Octobre (1997)
- 77.- **Fowkes, F.M** " Donor-Acceptor Interactions at interfaces", *J. Adhesion*, 4, 155-159. (1972)

-
- 78.- **Menard, K.P.** "Dynamic Mechanical Analysis. A practical Introduction" CRC Press (1999).
- 79.- **Sturcová, A.** "Elastic Modulus and Stress- Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers" *Biomacromolecules* 6, 1055-1061 (2005).
- 80.- **Chazeau, L., & Cavaille J.Y.** "Mechanical behavior above T_g of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers a SANS structural study". *Polymer*. 40, 5333-5344 (1999).
- 81.- **Kinloch, A. J.** "Adhesion and Adhesives. Science and Technology". Chapman and Hall, Londres (1987).
- 82.- **Skeist Irving.** HandBook of adhesives, Third Edition, Van Nostrand Reinhold. (1989)
- 83.- **Adamson, A. W.; & Gast, A.P.** "Physical Chemistry of Surfaces" John Wiley & Sons Inc. 6th Ed. USA, (1997)
- 84.- **Owens, D.K.** "Some thermodynamic aspects of polymer adhesion", *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, (1970) 1725-1730
- 85.- **Owens, D.K. & Wendt, R.C.,** *J. Appl. Polym. Sci.*, 13,1741 (1969)
- 86.- **Fowkes, F.M.,,** "Attractive forces at interfaces", *Ind.Eng.Chem* 56,40 (1964)
- 87.- **Ceska.** "The effect of carboxylic monomers on surfactant-free emulsion copolymerization". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.18, Issue 2 427-437. (1974).
- 88.- **Marco, C., Mayence, G. & Mayence, A.** "Adhesive Propieties of copolymers Based on Dialkylmaleate". *Adhesion (Barking, Engl)*. Vol. 1, Chapter 7.
- 89.- **Wu, Y., Donescu, D. & Zhangyan J.** "Copolymerization of Dibutyl Maleate with Styrene and Methyl Methacrylate". *J. Appl. Polym. Sci.*. Vol.41, 427-434. (1994)
- 90.- **Loria-Bastarrachea, M., & Carrillo-Escalante H.J.** "Grafting of Poly(acrylic acid) onto Cellulosic Microfibers and Continuous Cellulose Filaments and Characterization" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 83, 386-393 (2002).
- 91.- **Matsumura, H., & Glasser, W. G.** "Cellulosic Nanocomposites I. Thermally deformable cellulose hexatones from heterogeneous reaction *J. Appl. Polym. Sci.* Vol.78, 13, 2242-2253, (2000).
- 92.- **Goussé, C., Chanzy H., & Excoffier G.** " Stable suspension of partially silylated cellulose whisker dispersed in organic solvents" . *Polymer*, 43 , 2645-2651 (2002)
- 93.- **Baiardo M., Frisoni G., & Scandola M.** " Surface Chemical Modification of natural cellulose fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, 38-45. (2002)

CAPÍTULO II

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MALEATOS DE MONOALQUILO.

2.1 Objetivo: Sintetizar y caracterizar monómeros funcionales (maleatos de monoalquilo) a partir del anhídrido maleico y alcoholes primarios.

2.2 Introducción

La necesidad de mejorar las propiedades físicas y químicas de los polímeros, ha dado como resultado, el interés por sintetizar nuevos monómeros funcionales (maleatos de monoalquilo), los cuales pueden actuar como surfactantes reactivos en algunos sistemas poliméricos.

La principal característica de los maleatos de monoalquilo es contar en su estructura con un grupo ácido y un grupo éster. Al polimerizar los maleatos de monoalquilo los grupos ácidos pueden mejorar las propiedades adhesivas del polímero con sustratos celulósicos, por otra parte los grupos ésteres funcionan como plastificantes internos, modificando las propiedades mecánicas del polímero⁽¹⁻⁴⁾.

2.3 Parte experimental.

2.3.1 Reactivos y equipo de síntesis.

Para la síntesis de los maleatos de monoalquilo se utilizaron: Anhídrido maleico, n-Butanol, n-Dodecanol, n-Hexadecanol, todos los reactivos son de ALDRICH con una pureza del 99%. Además se necesitó un matraz redondo de 1000 mL enchaquetado, un agitador magnético, un termómetro, una mantilla de calentamiento y una bomba de dosificación.

2.3.2 Procedimiento experimental.

2.3.2.1 Síntesis del maleato de monobutilo.

Para la síntesis del maleato de monobutilo (MBM) cuya estructura se representa en la Figura 2.1, primeramente se funde el anhídrido maleico a 70° C aproximadamente, una vez fundido todo el anhídrido, se adiciona el butanol en forma continua durante tres horas, el calentamiento y la agitación deben de ser continuas durante toda la reacción. Después de terminar la adición del butanol se deja reaccionar la mezcla por dos horas más. A la mezcla de anhídrido maleico y butanol se le adiciona malla molecular. Al final se obtiene una mezcla líquida viscosa de color amarillo, la mezcla final fue caracterizada por medio de la técnica de cromatografía de gases.

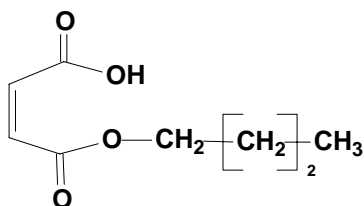
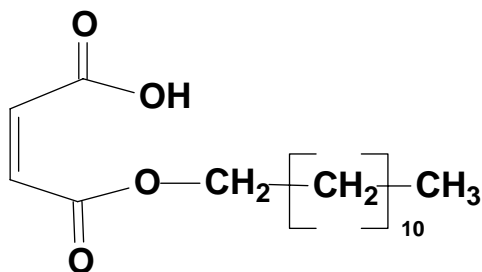


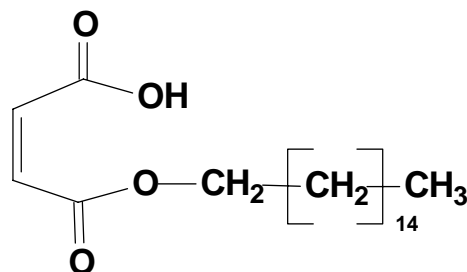
Figura 2.1 Estructura del maleato de mono butilo.

2.3.2.2 Síntesis del maleato de monododecilo y del maleato de monohexadecilo

Para la síntesis del maleato de monododecilo (MDM) y del maleato de monohexadecilo (MHM) [Figura 2.3], se siguió el procedimiento que propone Zicmmains⁽²⁾, en el cual se funde el n-dodecanol a 80°C, una vez fundido el alcohol, se adiciona el anhídrido maleico en una relación molar de 1:1; se continua el calentamiento durante 2 horas. Al final de la reacción se adiciona a la mezcla n-heptano y se comienza el enfriamiento lentamente con el fin de cristalizar el mono-éster. El lavado con n-heptano se repite dos veces más. Al final se obtiene un polvo blanco y brillante. El producto final es caracterizado por RMN ¹H y ¹³C.



Maleato de mono-dodecilo



Maleato de mono hexadecilo

Figura 2.2 Estructuras del maleato de monododecilo y maleato de monohexadecilo.

Nota: Este mismo procedimiento se utiliza para sintetizar el maleato de monohexadecilo (MHM), en lugar de utilizar el n-dodecanol se adiciona el n-hexadecanol.

2.3.3 Caracterización de los maleatos de monoalquilo.

La caracterización de los maleatos de monoalquilo se llevó a cabo utilizando dos técnicas analíticas diferentes como son: Cromatografía de Gases (GC) y Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y C¹³ (RMN). El MBM se identificó y determinó su pureza utilizando la técnica de CG. Para determinar pureza del MDM y el MHM se utilizó la técnica de RMN ¹H y C¹³.

2.3.3.1 Cromatografía de Gases

Mediante la técnica de cromatografía de gases se determinó la pureza del maleato de monobutilo. Se utilizó un Cromatógrafo de gases *Hewlett Packard 5890* con detector de ionización de flama. 10 mg de muestra se disolvieron en 25 ml de acetona, se inyectaron 0.2 μL de esta solución al cromatógrafo de gases, la temperatura del inyector fue de 220°C, la prueba se realizó con una rampa de calentamiento de 10°C / min. Se utilizó una columna de metil-fenil silicona de 25 metros.

2.3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las determinaciones del punto de fusión del maleato de monododecilo y maleato de monohexadecilo, se realizaron por calorimetría diferencial de Barrido (DSC) en un equipo *Setaram* modelo *DSC 101*. La prueba se realizó en un intervalo de temperatura de 0°C a 90°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C / min.

2.3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear ^1H y C^{13} .

Mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN), se determinó la pureza del maleato de monododecilo y del maleato de monohexadecilo. Se trabajó en un equipo *Varian* Modelo *Unity Inova* a 300 MHz, con CDCl_3 como disolvente y como estándar interno TMS.

2.4 Resultados y Discusión.

Como se puede observar en la Figura 2.2a durante la síntesis de los maleatos de mono alquilo se produce maleatos de dialquilo.

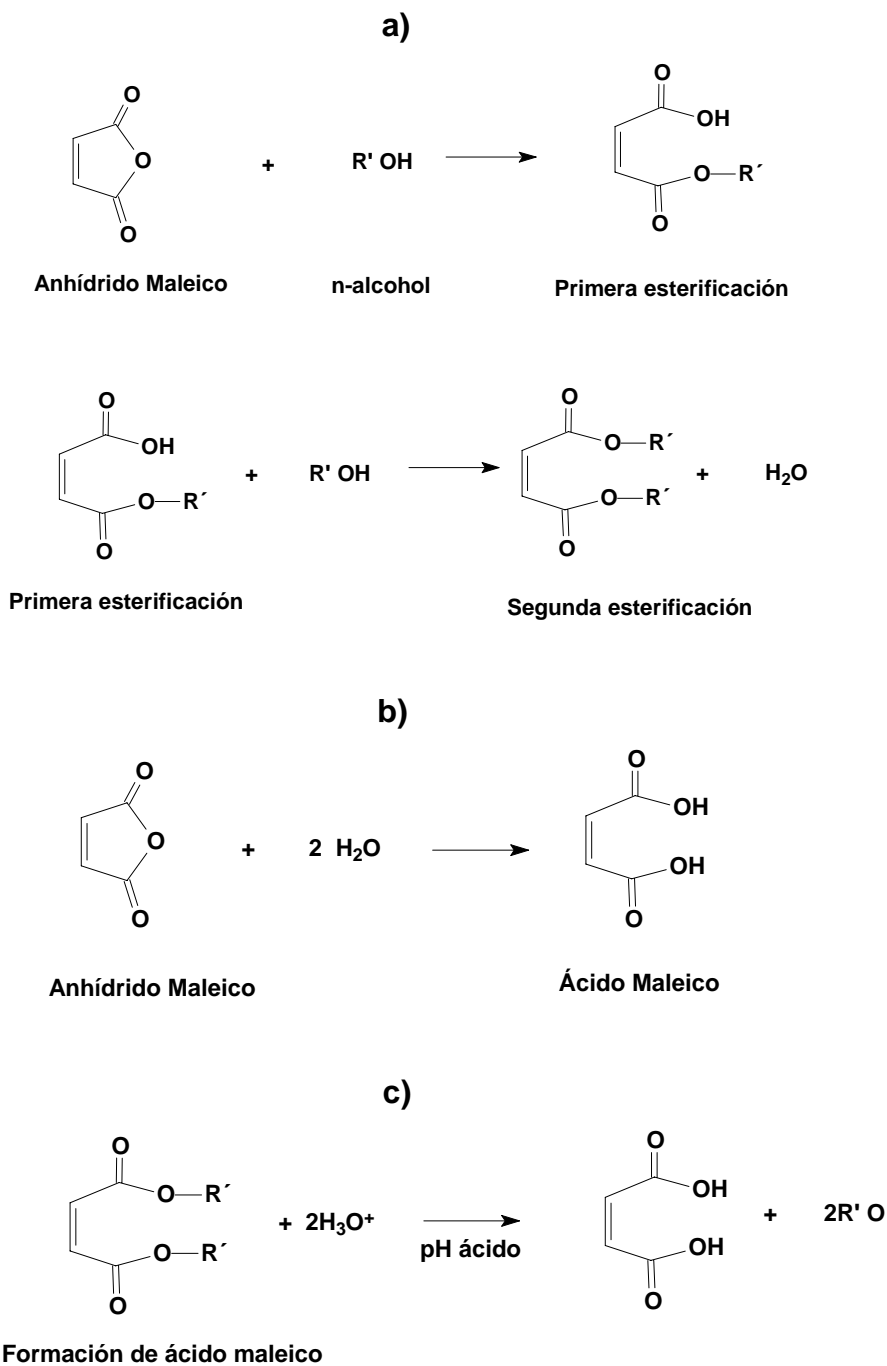


Figura 2.3 Representación del mecanismo de la síntesis de los maleatos de monoalquilo

Al final de la síntesis del maleato de monobutilo se obtiene una mezcla de alcohol, agua, anhídrido maleico, maleato de monobutilo y maleato de dibutilo. Esta mezcla es difícil de separar debido al azeótropo que presenta la mezcla agua-alcohol. Además la combinación del agua con el anhídrido maleico produce ácido maleico el cual disminuye el pH del medio dificultando la separación de la mezcla como se observa en el mecanismo de la Figura 2.2 b.

También se puede producir ácido maleico a partir del maleato de dibutilo en medio ácido como se muestra en la Figura 2.2c.

2.4.1 Caracterización por cromatografía de gases

La síntesis de los mono ésteres de cadena larga como son el maleato de monododecilo y el maleato de monohexadecilo no presentó dificultades en realización, así como la purificación, debido a que el producto final es un sólido, el cual puede ser cristalizado; por el contrario el producto final de la síntesis del maleato de monobutilo es una mezcla líquida, lo que dificulta la separación del maleato de monobutilo.

Como se puede observar en la Tabla 2.1 la pureza del MBM es muy baja comparada con la del MDM y MHM. El producto final de la reacción del MBM es una mezcla formada por reactivos residuales (n-butanol y anhídrido maleico) y maleato de dibutilo difícil de separar. Sin embargo los MMA obtenidos mediante alcoholes de alto peso molecular (MDM y MHM) son separados de los reactivos residuales a través de la técnica de cristalización lo que facilita su purificación.

El MBM al ser un producto difícil de obtener puro presenta problemas para su utilización como reactivo en futuras reacciones de polimerización en emulsión. El anhídrido maleico restante podría hidrolizar formando ácido maleico, el cual es potencialmente polimerizable debido a su doble enlace. Por otra parte el butanol podría actuar como inhibidor. Para incrementar la eficiencia de la reacción del maleato de monobutilo, fue necesario controlar la cantidad de agua producida y evitar la formación de ácido maleico. Adicionando tamiz molecular se logró incrementar el rendimiento de la reacción.

Tabla 2.1 Características de los maleatos de monoalquilo sintetizados.

Alcohol utilizado R`-OH	Temperatura de fusión	Color del producto	Estado físico del producto	Pureza
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-OH}$	-	amarillo	líquido	86%
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-OH}$	54 °C	blanco	sólido	99%
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-OH}$	72 °C	blanco	sólido	99%

Como se puede observar en el cromatograma de la Figura 2.4, fue posible separar el MBM de la mezcla final (anhídrido maleico, n-butanol y maleato de dibutilo).

Con el fin de cuantificar la cantidad de MBM, que se encuentra en la mezcla final, se realizaron curvas de calibración con los reactivos, en este caso anhídrido maleico y n-butanol, ya que no se cuenta con un estándar de MBM.

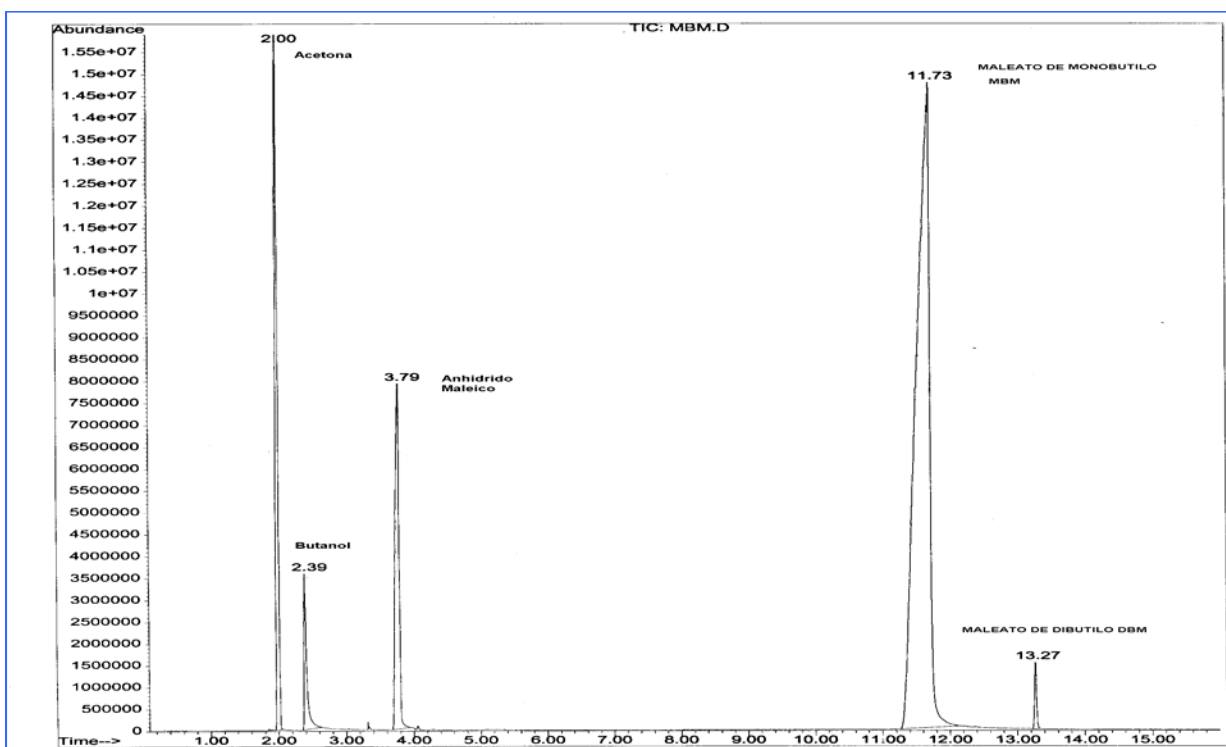


Figura 2.4 Cromatograma del maleato de monobutilo

2.4.2 Caracterización por RMN.

Tanto el maleato de monododecilo como el maleato de monohexadecilo fueron caracterizados por medio de la técnica de RMN ^1H y C^{13} .

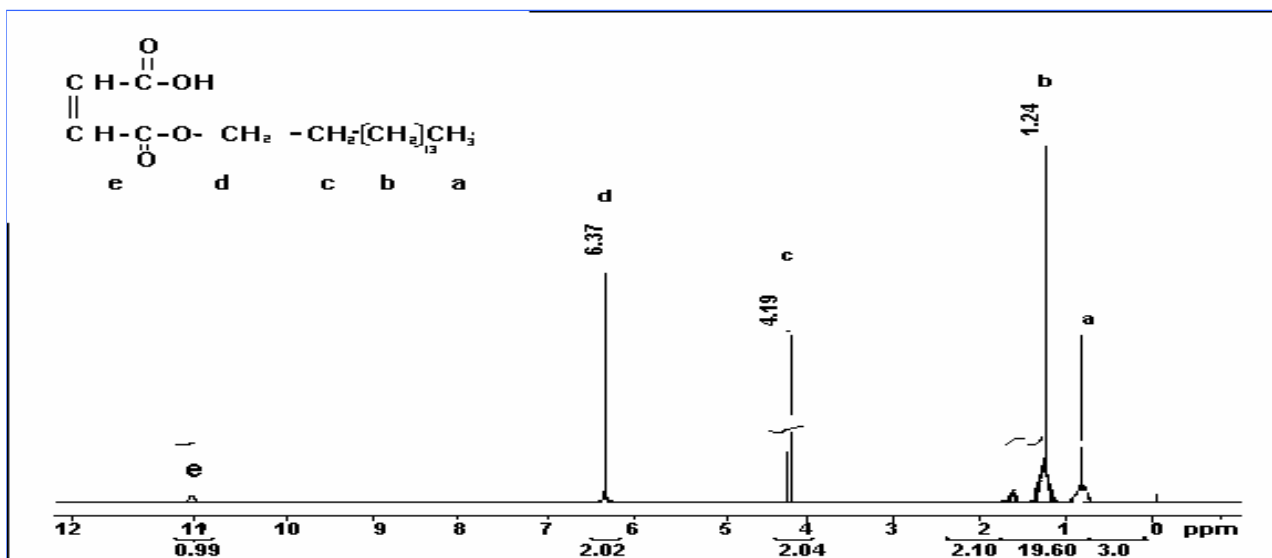


Figura 2.5 Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) del maleato de monododecilo. δ ppm: 0.824 (3H, CH_3); 1.207 (20 H, $(\text{CH}_2)_{10}$); 4.196 (2H, CH_2O); 6.336 (2H, $=\text{CH}$); 11 (1H, OH)

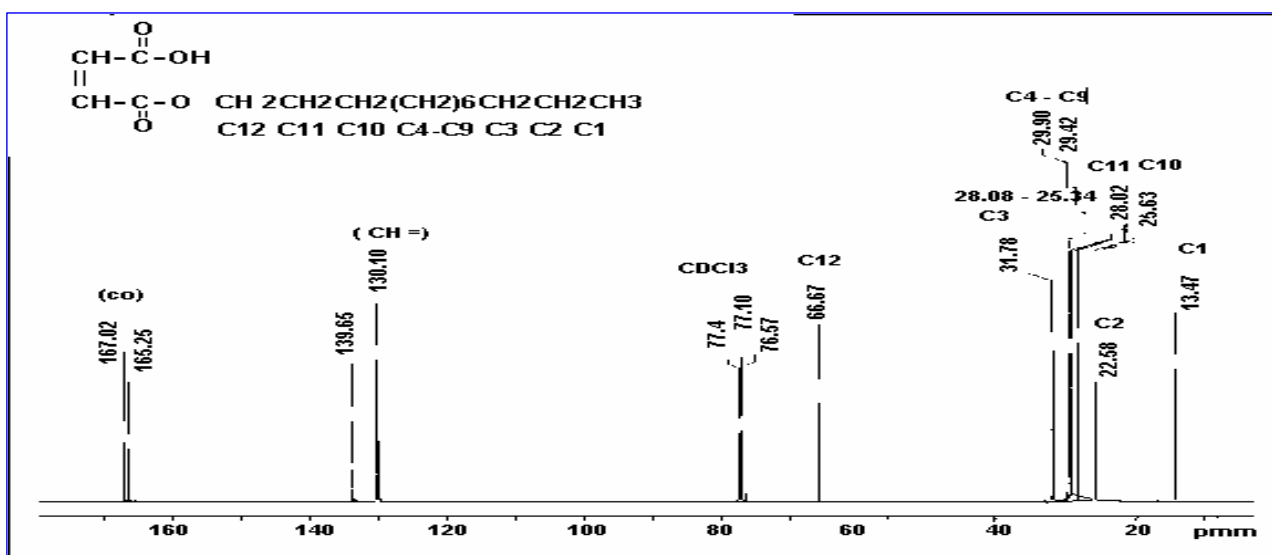


Figura 2.6 Espectro RMN C^{13} (CDCl_3) maleato de monododecilo δ ppm: 13.978 (C1), 22.56 (C2), 25.63 (C10), 28.082 (C11), 29.034 \rightarrow 29.501 (C4 \rightarrow C9), 31.78 (C3), 66.67 (C12), 130.107 y 133.695 (CH=), 166.28 y 167.015 (CO)

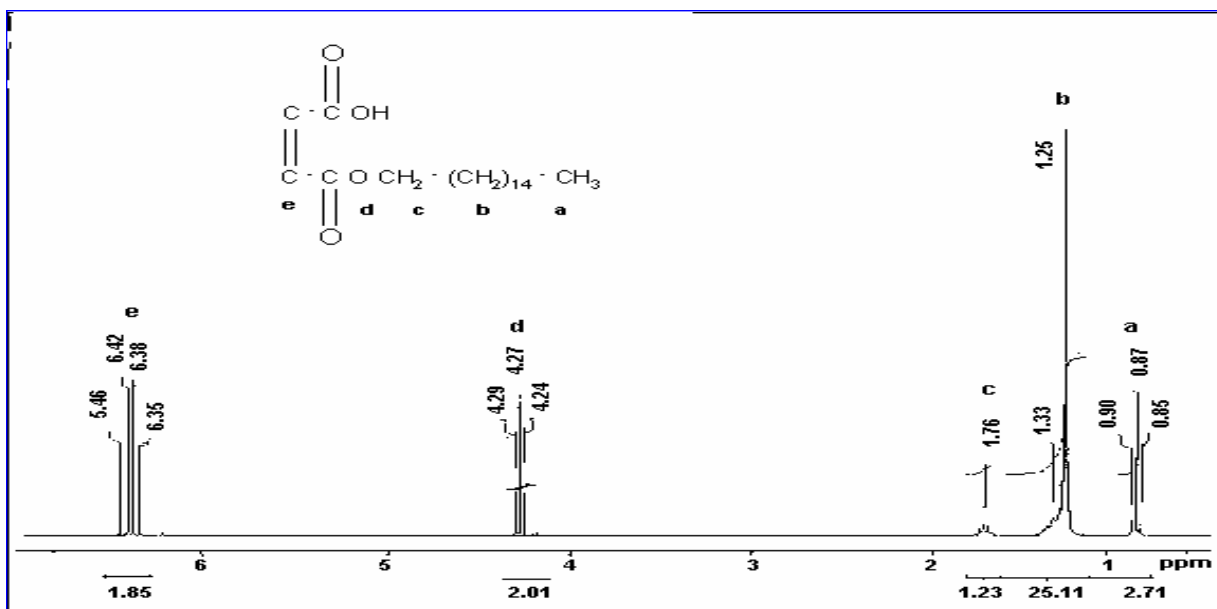


Figura 2.7 Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃) del maleato monohexadecilo δ ppm: 14.065 (C1), 22.645 (C2), 25.70 (C10), 28.16 (C11), 29.1 → 29.501 (C4 →C9), 29.581 → 29.648 (C13 → C16), 31.88 (C3), 67.11 (C12), 129 y 135.55 (CH =), 165 y 167.5 (CO).

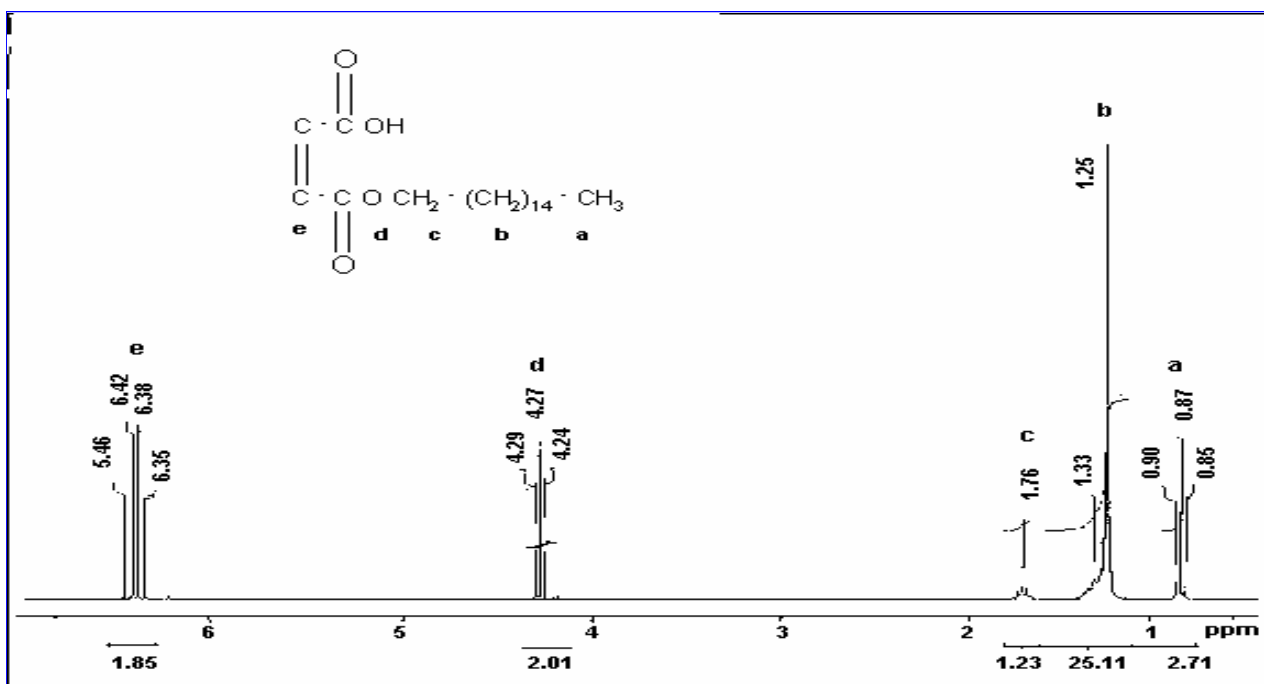


Figura 2.8 Espectro ¹H RMN (CDCl₃) maleato de monohexadecilo δ ppm: 0.857 (3H, CH₃); 1.25 (26 H, (CH₂)₁₃); 1.712 (2H, CH₂); 4.247 (2H, CH₂O); 6.35 (1H, =CH), 6.42 (1H, = CH)

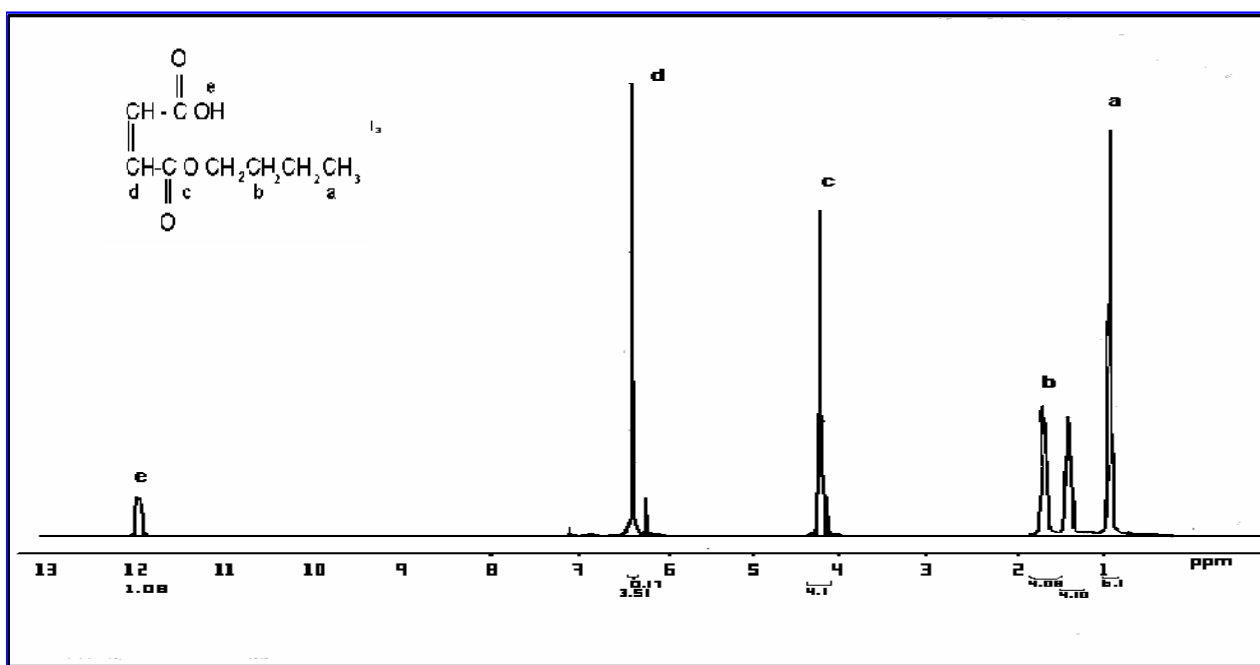


Figura 2.9 Espectro de ^1H RMN (CDCl_3) del maleato de monobutilo. δ ppm: 0.824 (3H, CH_3); 1.207 (4 H, $(\text{CH}_2)_2$); 4.196 (2H, CH_2O); 6.33, 2 H, $=\text{CH}$); 11 (1H, OH)

Por medio de la técnica de RMN fue posible determinar la estructura de los MMA sintetizados, obteniéndose resultados similares a los reportados por Zicmainis ⁽²⁾. Como se puede observar en la Tabla 2.2 la pureza del maleato de monododecilo y del maleato de monohexadecilo son del 99%, sin embargo la del maleato de monobutilo es del 86%.

Tabla 2.2 Resultados de la caracterización de RMN

Muestra	Superficie CH_3	Superficie $(\text{CH}_2)_{13}$	Superficie CH_2	Superficie O-CH_2	Superficie $\text{CH}=\text{CH}$	Superficie OH
MHM						
Teórico	3.0	26	2	2.0	2.0	1.0
Experimental	2.71	25.11	1.93	2.01	1.89	1.0
MDM						
Teórico	3.0	20	-	2.0	2.0	1.0
Experimental	3.0	19.68	-	2.09	2.03	0.9
MBM						
	Superficie CH_3	Superficie $(\text{CH}_2)_3$	-	Superficie O-CH_2	Superficie $\text{CH}=\text{CH}$	Superficie OH
Teórico	3.0	6	-	2.0	2.0	1.0
Experimental	3.05	4.09	-	2.0	1.85	0.83

2.5 Referencias bibliográficas.

- 1.- Wu, Y., Donescu, D. & Jin, Z. “Copolymerization of Dibutyl Maleate with Styrene and Methyl Methacrylate”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.41, 427-434. (1994)
- 2.- Zicmanis A., Hamaide, T. & Guyot, A. “Synthesis of new alkyl maleates ammonium derivates and their uses in emulsion polymerization”. *Colloid Polym Sci*. 275:1-8(1997).
- 3.- Marco C., Mayence, G. and Mayence, A. “Adhesive Properties of copolymers Based on Dialkylmaleate”. *Adhesion (Barking, Engl)*. Vol. 1, Chapter 7.
- 4.- Ceska, G.W “The effect of carboxylic monomers on surfactant-free emulsion copolymerization”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.18, Issue 2 427-437. (1974).
- 5.- Harris, N. Rathmell, C. Turner, K. & Scarlett, J. “Process for the production of of dialkyl maleate”. US Patent 4765869. (1998).

CAPÍTULO III

POLIMERIZACIÓN DEL ACETATO DE VINILO CON MALEATOS DE MONOALQUILO.

3.1 Objetivo

El objetivo en este capítulo es encontrar las condiciones óptimas para el control de la síntesis y caracterización del poli (acetato de vinilo) utilizando los maleatos de mono alquilo como monómeros funcionales.

3.2 Introducción.

En este capítulo se describe la utilización de los maleatos de monoalquilo MMA, como monómeros funcionales. Se eligieron los MMA debido a que contienen en su estructura un grupo carboxílico y un grupo éster. Como se menciona en los trabajos de Wiley y Wu ⁽¹⁻²⁾ al introducir un grupo carboxílico a la cadena polimérica se pueden modificar las propiedades adhesivas del material generando mayor compatibilidad con la celulosa, mientras que el grupo éster modifica la propiedades mecánicas de los materiales poliméricos.

En la literatura existen algunas referencias en las que se han utilizado los MMA como surfactantes reactivos, principalmente con estireno ⁽³⁻⁵⁾.

3.3 Desarrollo Experimental

3.3.1 Reactivos y Equipo de reacción.

En esta reacción se utilizaron acetato de vinilo (VAM) y acrilato de butilo (ABu) como monómeros, persulfato de potasio (PPS) y meta bisulfito de potasio (KMB) grado reactivo como iniciadores redox. Además también se utilizaron el MBM, el MDM y el MHM como monómeros. El surfactante utilizado fue el nonil-fenol etoxilado de CYTEC (A-103 ®).

Se trabajó en un reactor de vidrio enchaquetado con baño de calentamiento, condensador integrado y bomba de dosificación. La agitación se llevó a cabo con un motovariador eléctrico.

Para el análisis coloidal se utilizaron soluciones de HCl 0.01 M y NaOH 0.1 M. El látex fue separado en una ultracentrifuga Beckman Avanti 30

3.3.2 Procedimiento experimental

3.3.2.1 Reacción por lotes sistema VAM-co-MMA

En la primera etapa de este trabajo, se realizaron reacciones de polimerización mediante un proceso por lotes, a fin de controlar la copolimerización y las condiciones experimentales más adecuadas para lograr látex estables y con alto nivel de conversión de ambos monómeros. Se polimerizó el acetato de vinilo con tres diferentes MMA (MBM, MDM y MHM). Los látex fueron preparados por medio de la técnica de polimerización en emulsión vía radicales libres. Para ello se dispersó el VAM, el MMA respectivo y el agente emulsificante CYTEC (A-103 ®) en agua, cuando se obtuvo una mezcla homogénea se adicionó el generador de radicales libres (PPS / KMB). La reacción se llevó a cabo a temperatura de 58°C y a presión atmosférica. La Tabla 3.1 describe las cantidades agregadas de VAM y MMA para los diferentes sistemas trabajados, cada reacción se realizó por duplicado para verificar la reproducibilidad de los resultados.

Tabla 3.1 Cantidades de monómeros utilizados en la polimerización en emulsión del VAM-MMA mediante procesos en lotes

Experimento	MMA (g)	VAM (g)
VAM-co-MBM(a)	7	140
VAM-co-MBM (a')	7	140
VAM-co-MBM (b)	14	140
VAM-co-MBM (b')	14	140
VAM-co-MBM (c)	42	140
VAM-co-MBM(c')	42	140
VAM-co-MDM(a)	8.6	172
VAM-co-MDM (a')	8.6	172
VAM-co-MDM (b)	17.2	172
VAM-co-MDM (b')	17.2	172
VAM-co-MDM (c)	51.6	172
VAM-co-MDM(c')	51.6	172
VAM-co-MHM(a)	8.6	172
VAM-co-MHM (a')	8.6	172
VAM-co-MHM (b)	17.2	172
VAM-co-MHM (b')	17.2	172
VAM-co-MHM (c)	51.6	172
VAM-co-MHM(c')	51.6	172

3.3.2.2 Reacción en semi-continuo sistema VAM-co-MMA

Como segunda etapa del trabajo se realizaron polimerizaciones mediante un proceso semi-continuo. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio encamisado con baño de calentamiento y condensador. El VAM se polimerizó con los tres diferentes maleatos de monoalquilo a diferentes pH, como sistema generador de radicales libres se utilizó el PPS ó PPS/ KMB.

Para comenzar la reacción se disolvieron los MMA en el agua adicionando una solución de NaOH 0.1 M para modificar el pH, posteriormente se adicionó el resto del agua, el surfactante (A-103) y un generador de radicales libres (PPS ó PPS/KMB). Cuando se obtuvo una mezcla homogénea, se comenzó a adicionar el VAM en forma semi-continua durante 2 horas. La reacción se termino, cuando se obtuvo una conversión cercana al 100%. La reacción se llevó acabo a 70°C y a presión atmosférica. La Tabla 3.2 describe las condiciones de reacción y las cantidades agregadas de VAM y MMA para los diferentes sistemas trabajados.

Tabla 3.2 Condiciones de reacción y cantidades de monómeros utilizados en la polimerización del VAM-MMA mediante un proceso semi-continuo

Experimento	MMA (g)	VAM (g)	Iniciador	pH
VAc (b)	0	320	PPS	2
VAM-co-MBM(d)	32	320	PPS	2
VAM-co-MBM(e)	32	320	PPS	5
VAM-co-MBM(f)	32	320	PPS/KMB	5
VAM-co-MBM (f')	32	320	PPS/KMB	5
VAM-co-MDM (d)	32	320	PPS/KMB	5
VAM-co-MDM (d')	32	320	PPS/KMB	5
VAM-co-MHM (d)	32	320	PPS/KMB	5
VAM-co-MHM (d')	32	320	PPS/KMB	5

3.3.2.3 Reacción en semi-continuo sistema VAM-ABu-MDM

3.3.2.3.1 Reacción en semi-continuo. Látex 1

Para la obtención del látex 1 se mezcló el VAM (70% peso) con el ABu (30% peso). Como iniciador se utilizó PPS; una vez disuelto el PPS, se comienza a alimentar al reactor la mezcla de monómeros en forma semi-continua durante dos horas. La reacción se termina, cuando se obtiene el valor máximo de conversión. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 70°C y a presión atmosférica. Al final de la reacción se adiciona el agente emulsificante tipo aniónico CYTEC (A-103 ®) con el fin de proporcionarle mayor estabilidad a la emulsión.

3.3.2.3.2 Reacción en semi-continuo. Látex 2

Para la obtención del látex 2 se mezcló el VAM (70% peso) con el ABu (20% peso) posteriormente a esta mezcla se le adicionó el MDM (10% peso). Como iniciador se utilizó PPS; una vez disuelto el PPS, se comienza a alimentar al reactor la mezcla de monómeros en forma semi-continua durante dos horas. La reacción se termina, cuando se obtiene el valor máximo de conversión. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 70°C y a presión atmosférica

Al final de la reacción se adiciona el agente emulsificante tipo aniónico CYTEC (A-103 ®) con el fin de proporcionarle mayor estabilidad a la emulsión. La Tabla 3.3 describe las condiciones de reacción y las cantidades de monómero utilizadas para la obtención de los látex 1 y 2.

Tabla 3.3 Condiciones de reacción y cantidades de monómeros utilizados en la polimerización del VAM-ABu-MDM mediante un proceso semi-continuo

Experimento	VAM (g)	ABu (g)	MMD (g)	Iniciador	pH
VAM-co-ABu Látex 1	70	30	0	PPS	2
VAM-ABu-MDM Látex2	63	27	10	PPS	2

3.3.3 Caracterización Analítica.

3.3.3.1 Método gravimétrico

Por medio del método gravimétrico, se determinó la conversión global en función del tiempo de reacción del copolímero final. El método consiste en pesar las muestras y posteriormente ponerlas a secar a una temperatura aproximada de 95°C hasta obtener un peso constante. Finalmente se obtiene la conversión global comparando el peso final y el peso inicial de la muestra.

3.3.3.2 Determinación del diámetro de la partícula de látex.

Se utilizó un equipo de Difusión Dinámica de la Luz (*Malvein Série 7032 Multi 8 Correlator*). Se diluyó el látex en agua hasta obtener una dispersión del 1 % en peso, posteriormente la dispersión se introdujo en una celda de acrílico para ser colocada en el equipo y determinar el tamaño de la partícula.

3.3.3.3 Determinación de la Temperatura de Transición Vítrea (T_g).

Para la determinación de la T_g de cada uno de los sistemas sintetizados se prepararon películas de cada uno de ellos. Se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido *Programme (DSC 101 Setaram)*. Se trabajó con una muestra de 15 mg, en un intervalo de temperatura de -40°C a 100°C , con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

3.3.3.4 Determinación del peso molecular.

El peso molecular se determinó mediante la técnica de cromatografía de permeación de gel (GPC). Utilizando un equipo *Waters 490 E*. Se utilizaron los procedimientos ASTM D3536-91 y ASTM D3016-78. Se utilizó una columna Ultrastyrigel, THF como eluyente y como estándar Poliestireno de Aldrich.

3.3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear ^1H RMN.

La estructura de los polímeros obtenidos se determinó por análisis de Resonancia Magnética Nuclear, dicho análisis se realizó en un equipo *VARIAN* modelo *Unity Inova* a 300MHz. Como disolvente se usó CDCl_3 y como estándar interno TMS.

3.3.3.6 Titulación Potenciométrica (Análisis coloidal de las partículas de látex)

El análisis coloidal de las partículas de látex se llevó a cabo utilizando un Conductímetro (*Conductivité meter CDM 83 Radiomètre Copenhague*) y una ultra centrifuga *Beckman Avanti 30*.

Experimentalmente se tomó una muestra de látex, y se centrifugó a una velocidad de 20,000 r.p.m. a 4°C durante 30 minutos. Una vez separado el polímero del suero, se tituló con sosa y ácido clorhídrico, para poder cuantificar la cantidad de grupos de ácidos fuertes (SO_4^-) y ácidos débiles (COO^-).

3.3.3.7 Análisis Mecánico-Dinámico.

Para los materiales obtenidos se prepararon películas con un espesor de 1 a 3 mm de espesor. Se utilizó un equipo *DMA* modelo *2980 V1.40 multifrecuencia*, utilizando mordazas del tipo cantilever simple, la geometría de las muestras fue rectangular, el análisis se realizó con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C} / \text{min}$. y 1 Hz de frecuencia, cada muestra se analizó en un intervalo de temperatura de -70°C a 70°C .

3.4 Resultados y Discusión

Al no contar con valores de reactividades de los maleatos de monoalquilo en literatura se realizaron reacciones de polimerización mediante un proceso en lotes a fin de conocer el comportamiento de la reacción.

3.4.1 Síntesis de los copolímeros

3.4.1.1 Reacción por lotes

Se realizaron reacciones de polimerización mediante un proceso en lotes. En la literatura se reportan los trabajos realizados por Donescu ⁽⁶⁾ en el cual copolimeriza Acetato de vinilo con maleato de dibutilo, utilizando un proceso semi-continuo, también Wu ⁽⁷⁾ describe la copolimerización del acetato de vinilo con el maleato de dioctilo, utilizando un proceso semi continuo.

3.4.1.2 Sistema VAM-co-MBM

Como se observa en la Tabla 3.4, se logró copolimerizar al MBM con el acetato de vinilo, obteniéndose valores de conversión cercanos al 100% en aquellos copolímeros que contienen 5% y 10% en peso de MBM. El sistema de polimerización con un 30% de MBM presenta una conversión baja e inestabilidad, con respecto a los otros sistemas.

Tabla 3.4 Características de los diferentes copolímeros y réplicas obtenidas mediante un proceso en lotes.

Experimento	(% en peso) MBM	% de conversión	Estabilidad	Tg (°C)
VAM	0	98	Estable	25
VAM-co-MBM(a)	5	95	Estable	36
VAM-co-MBM (a')	5	97	Estable	38
VAM-co-MBM (b)	10	89	Estable	40
VAM-co-MBM (b')	10	87	Estable	38
VAM-co-MBM (c)	30	66	Inestable	-
VAM-co-MBM(c')	30	63	Inestable	-

El MBM afecta significativamente el valor de la T_g de los copolímeros con respecto al valor del homopolímero de PVAc cuya T_g es 25 °C.

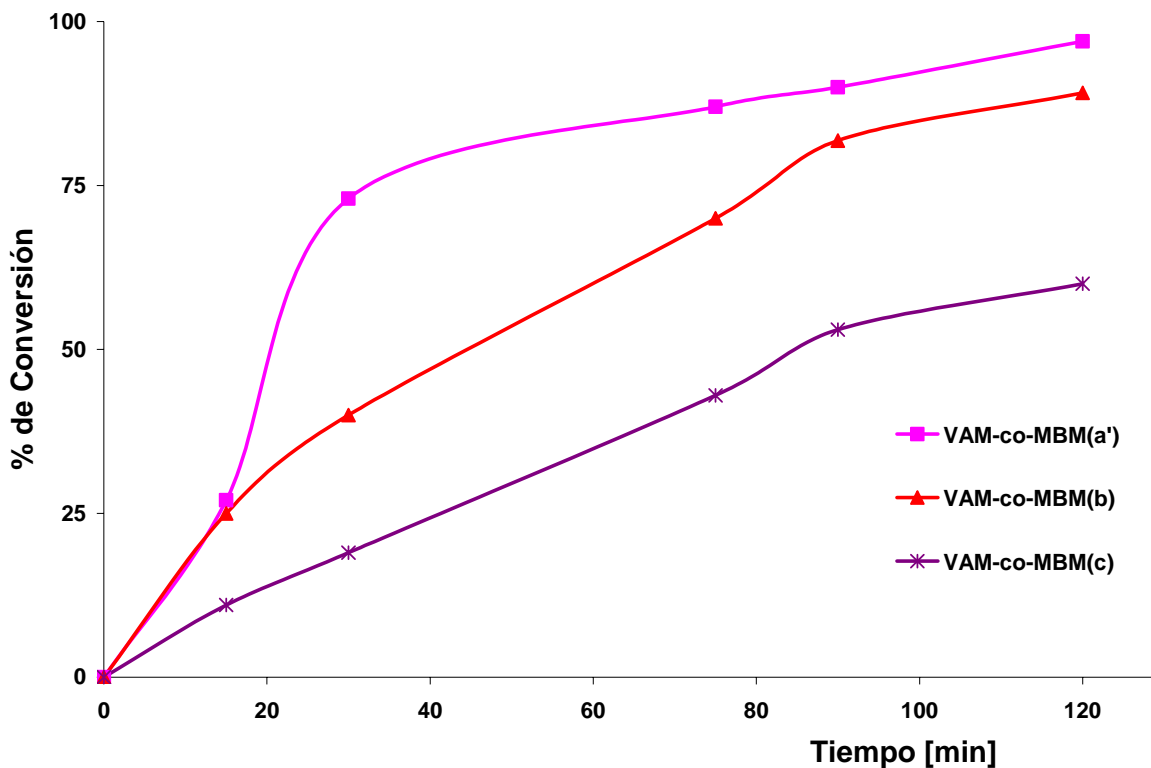


Figura 3.1 Gráfico del % de Conversión vs. Tiempo de reacción para el sistema VAM-co-MBM. Proceso por lotes.

Como se observa en la Figura 3.1 la velocidad de reacción del sistema acetato de vinilo-co-MBM disminuye conforme aumenta la cantidad de MBM en el sistema. Este mismo fenómeno fue observado por Wu ⁽⁷⁾ que al polimerizar acetato de vinilo con maleato de dioctilo (DOM) en un proceso en lotes, observo que la cantidad de DOM afecta la velocidad de reacción significativamente.

Si consideramos que la velocidad de la reacción está dada por la pendiente de la curva podemos observar que al principio de la reacción la velocidad es alta, sin embargo después de 20 minutos aproximadamente la velocidad disminuye para los sistemas VAM-co-MBM(b) y VAM-co-MBM(c).

3.4.1.3 Sistema VAM-co-MDM

Como se observa en la Tabla 3.5, se polimerizó el MDM con el acetato de vinilo, obteniéndose valores de conversión cercanos a 100% en aquellos copolímeros que contienen cantidades de MDM entre el 5% y 10% en peso. El sistema de polimerización con un 30% de MDM presenta una conversión baja e inestabilidad con respecto a los otros sistemas.

Tabla 3.5 Características de los diferentes copolímeros y sus réplicas obtenidas mediante un proceso en lotes en función de la cantidad de MDM alimentado.

Experimento	(% en peso) MDM	% de conversión	Estabilidad	Tg (°C)
VAM	0	98	Estable	25
VAM-co-MDM(a)	5	98	Estable	38
VAM-co-MDM (a')	5	96	Estable	39
VAM-co-MDM (b)	10	88	Estable	37
VAM-co-MDM (b')	10	86	Estable	38
VAM-co-MDM (c)	30	60	Inestable	-
VAM-co-MDM(c')	30	60	Inestable	-

El valor de la Tg de los copolímeros aumentó con respecto al valor reportado del homopolímero de acetato de vinilo (Tg= 25 °C).

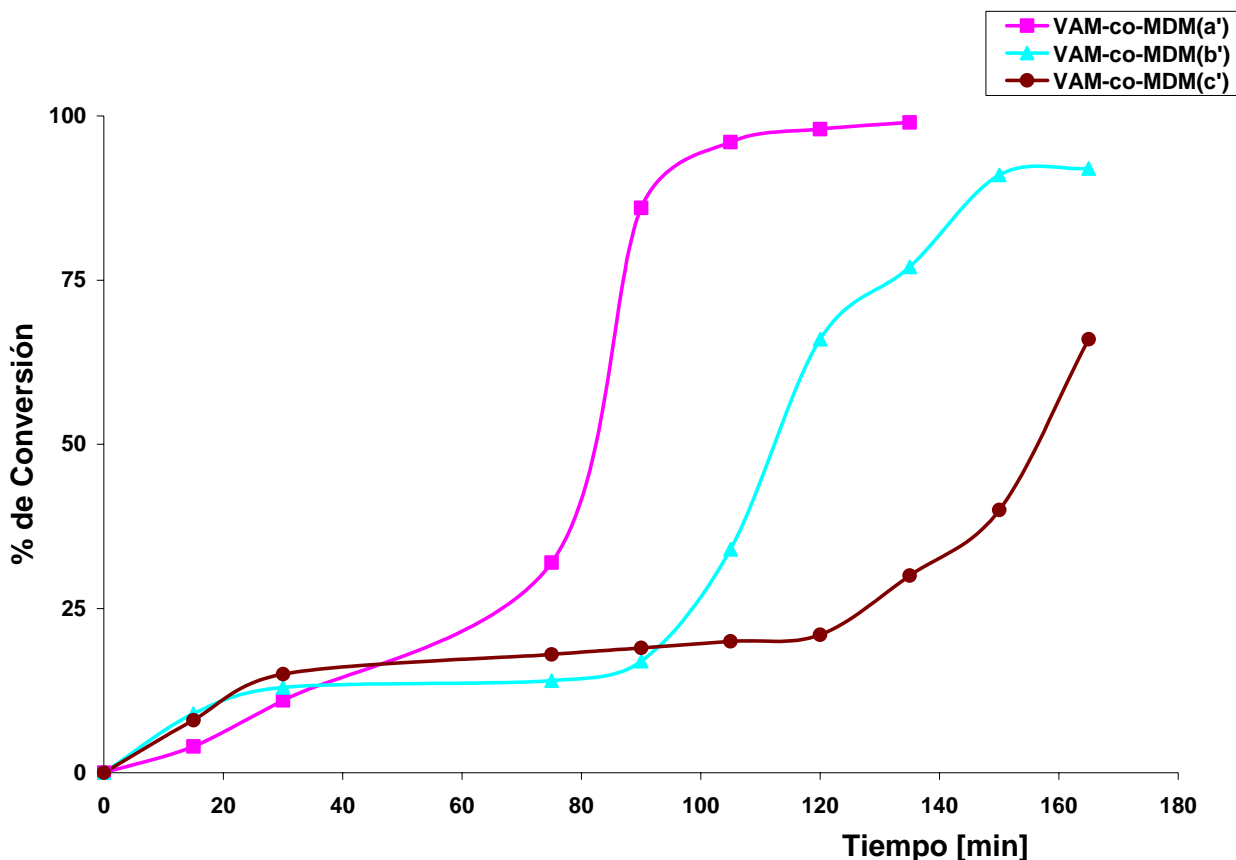


Figura 3.2 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-MDM. Proceso por lotes.

Como se observa en la Figura 3.2 la reacción de polimerización del acetato de vinilo con el MDM se vuelve más lenta conforme aumenta la cantidad de MDM en el sistema. La velocidad de polimerización del sistema es más lenta que la velocidad de polimerización que se presenta en el sistema VAM-co-MBM hasta aproximadamente 80 minutos, posteriormente la velocidad aumenta. Este mismo efecto se observa a 20 y 30 minutos en los otros dos sistemas.

3.4.1.4 Sistema VAM-co-MHM

Al igual que en los sistemas anteriores se observa en la Tabla 3.6 que los valores de conversión cercanos a 100% se presentan en aquellos sistemas que contienen cantidades de MHM entre 5% y 10% en peso. El sistema de polimerización con un 30% de MHM presenta una conversión baja e inestabilidad, con respecto a los otros sistemas.

Tabla 3.6 Características de los diferentes copolímeros y sus réplicas obtenidas mediante un proceso en lotes en función de la cantidad de MHM alimentado.

Experimento	(% en peso) MHM	% de conversión	Estabilidad	Tg (°C)
VAM	0	98	Estable	25
VAM-co-MHM(a)	5	98	Estable	35
VAM-co-MHM (a')	5	96	Estable	34
VAM-co-MHM (b)	10	94	Estable	37
VAM-co-MHM (b')	10	90	Estable	38
VAM-co-MHM (c)	30	50	Inestable	-
VAM-co-MHM(c')	30	50	Inestable	-

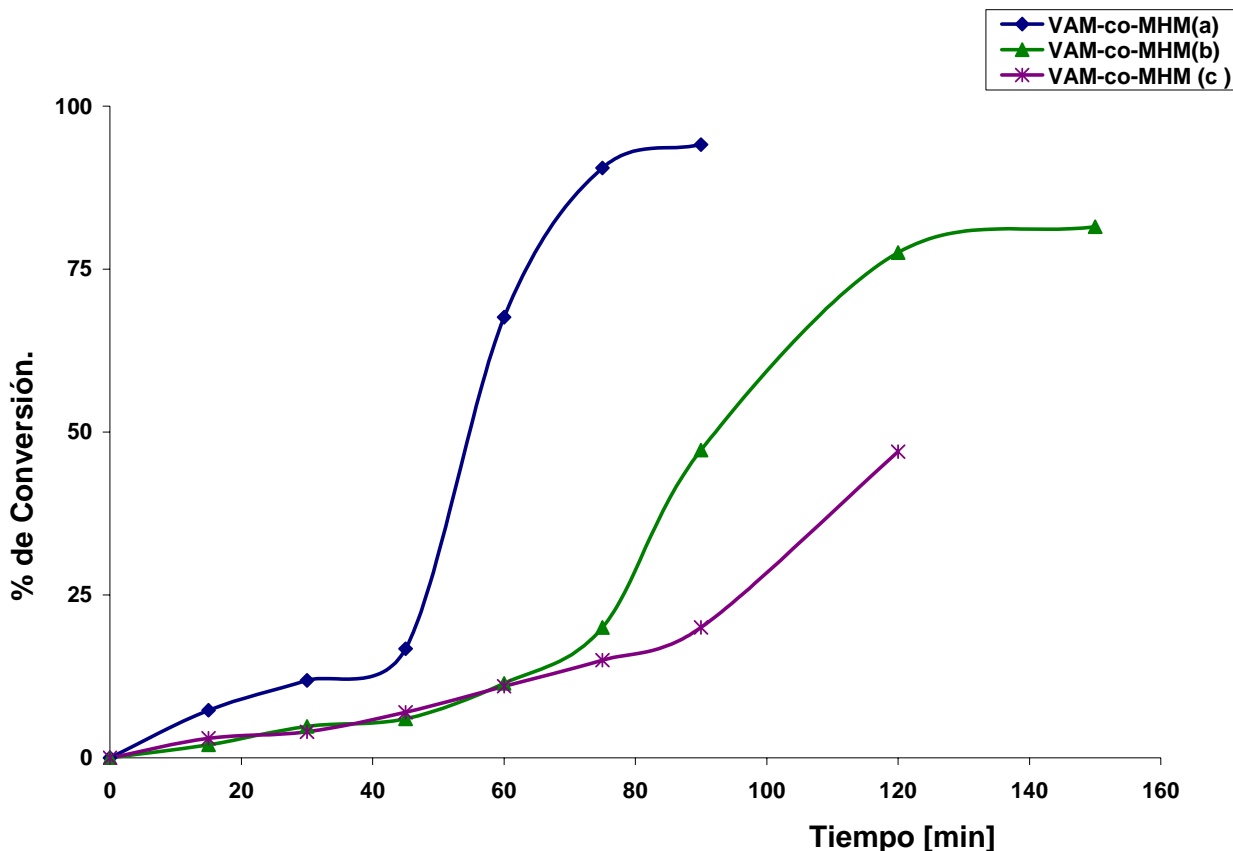


Figura 3.3 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-MHM. Proceso por lotes.

Al igual que se observó en los sistemas anteriores en la Figura 3.3 la reacción de polimerización del acetato de vinilo con el MHM se vuelve más lenta conforme aumenta la cantidad de MHM en el sistema. El comportamiento de la reacción es similar al reportado por Wu ⁽⁷⁾. También podemos observar que el % de conversión para el MHM es el más bajo de los 3 maleatos de monoalquilo.

En los tres sistemas estudiados observamos que la velocidad de polimerización, así como la estabilidad de la emulsión se ven afectadas conforme aumenta la cantidad de MMA. Considerando que la velocidad de la reacción está dada por la pendiente de la gráfica podemos observar en la Figura 3.3 que aproximadamente a los 50 minutos la velocidad aumenta. Observándose un comportamiento similar en los tres sistemas a 80 y 100 minutos.

3.4.2 Comportamiento de los sistemas VAM-co-MBM, VAM-co-MDM y VAM-co-MHM

Como se observa en la Tabla 3.7 el % de conversión de los látex con 5% en peso de MMA presentan diámetros de partícula pequeños comparados con los sistemas que contiene 10% de MMA. Estos sistemas presentan una estabilidad parcial. En trabajos anteriores Dunn⁽⁸⁾ reporto que en general los tamaños grandes de partículas y las distribuciones estrechas son atribuidos a procesos en lote. El valor de T_g de los diferentes látex es mayor a la reportada para el poli (acetato de vinilo) sintetizado bajo las mismas condiciones de polimerización (VAc (a)).

Tabla 3.7 Características de los diferentes copolímeros y sus réplicas obtenidas mediante un proceso en lotes en función de la cantidad de MMA alimentado.

Experimento	(% en peso) Maleatos de mono alquilo	% de conversión	Diámetro de la partícula (nm)	Tg °C
VAc	0	98	300	25
VAM-co-MBM (a)	5	95	313	36
VAM-co-MBM (b)	10	89	1238	40
VAM-co-MDM (a)	5	98	199	38
VAM-co-MDM (b)	10	88	1841	37
VAM-co-MHM (a)	5	98	193	38
VAM-co-MHM (b)	10	94	888	37

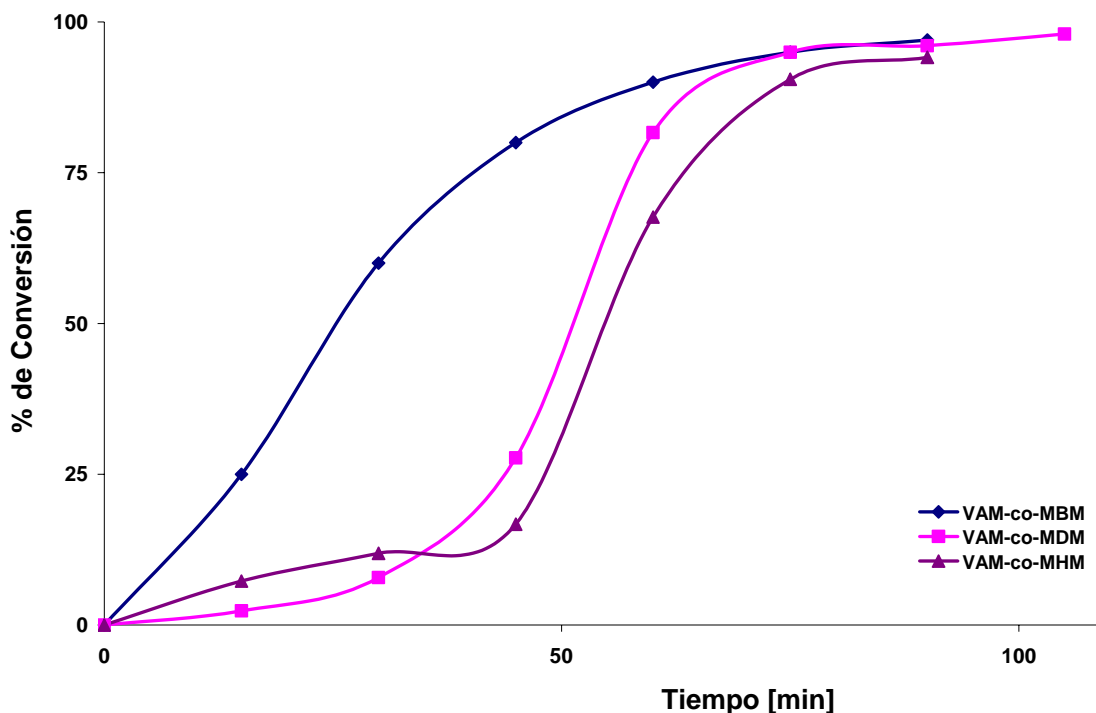


Figura 3.4 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-MMA. Proceso por lotes.

En la Figura 3.4 se presenta el comportamiento cinético de la polimerización de los 3 sistemas estudiados en un proceso en lotes. Se seleccionaron los sistemas con menor cantidad de MMA (5% peso) debido a que son los látex con mejor estabilidad y alto valor de conversión. También se observa como la reacción VAM-co-MBM es la reacción más rápida de los tres sistemas, sin embargo, el sistema que presenta mayor conversión es el VAM-co-MDM. La reacción más lenta de los tres sistemas es el VAM-co-MHM el cual presenta el menor valor de conversión. Además, podemos observar como la reacción se vuelve más lenta conforme aumenta la cantidad de maleato y su peso molecular. Este fenómeno también fue observado por Wu y Donescu⁽⁶⁻⁷⁾; el comportamiento es atribuido a la baja solubilidad que presentan los MMA en agua y acetato de vinilo, lo que ocasiona una disminución en la velocidad de traslado del monómero, de las gotas de monómero a las partículas de polímero a través de la fase acuosa.

Un comportamiento similar fue el reportado por Ceska ⁽⁹⁾ quien demostró que para cantidades equimolares de ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (AM) y ácido itacónico (AI) la velocidad de polimerización desciende en el siguiente orden $AI \leq AM \leq AA$. Este efecto se atribuye al impedimento estérico que presenta el radical procedente del ácido itacónico en la propagación de radicales, además este tipo de radical no homopolimeriza, lo que puede terminar con la etapa de propagación.

Experimentalmente se observó que de los 3 MMA el MBM es el monómero más soluble presentando tiempos de reacción menores en comparación con los del MDM y MHM. La dispersión del MDM y MHM fue difícil de realizar a $pH=2$, dificultándose la reacción de polimerización.

En la literatura es conocido que el uso de monómeros carboxílicos en polimerizaciones en emulsión normalmente permite la formación de especies hidrosolubles. La polaridad del radical carboxílico formado en el interior de la partícula por un mecanismo de transferencia puede causar su migración a la fase acuosa, resultando una reducción del número promedio de radicales por partícula y consecuentemente en la reducción de la velocidad de reacción ⁽¹⁰⁾.

Tabla 3.8 Efecto en el peso molecular en copolímeros de acetato de vinilo en función de la cantidad de **MMA** alimentados en un proceso por lotes.

Experimento	% en peso MMA	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	PD
VAc (a)	0	116	779	6.66
VAM-co-MBM (a)	5	108	464	4.26
VAM-co-MBM (b)	10	51	142	2.75
VAM-co-MDM (a)	5	995	1617	1.62
VAM-co-MDM (b)	10	281	905	3.21
VAM-co-MHDM (a)	5	639	1396	2.18
VAM-co-MHDM (b)	10	86	760	8.82

En un proceso en lotes la cantidad total de cada monómero es adicionado al inicio de la reacción, por lo que no hay control sobre la composición del copolímero, cada sistema presenta una distribución particular dependiendo de la relación de reactividades, de la composición inicial y la solubilidad de los monómeros. Misra ⁽¹¹⁾ reportó que en un sistema VAM-ABu (63:37) polimerizado en un proceso en lotes se obtienen polímeros con estructura heterogénea lo que genera los tamaños grandes de partículas y las distribuciones estrechas.

En la Tabla 3.8 se observa que el valor de los pesos moleculares de los diferentes sistema. El valor de los pesos moleculares de los copolímeros VAM-co-MBM (b) y de los copolímeros VAM-co-MHM (b) presentan una disminución con respecto al valor del homopolímero de acetato de vinilo VAc (a). La disminución de los pesos moleculares se ha reportado en algunos trabajos, Wu y sus colaboradores observaron que el DOM juega un papel negativo en los valores de peso molecular. Un alto contenido de DOM disminuye el peso molecular del copolímero ⁽⁷⁾.

Un aspecto importante a considerar es el tamaño de la molécula y la solubilidad de los diferentes MMA. El MDM y MHDM son moléculas grandes en comparación con el MBM, por lo que el efecto que produzca el MBM en el polímero de acetato de vinilo no va a ser tan perceptible como el que produzca el MDM o el MHDM. Song y colaboradores, observaron que el desarrollo de la masa molar de algunos polímeros esta en función de un número de factores, incluyendo la solubilidad del monómero en agua ⁽¹²⁾. Este fenómeno puede ser atribuido al impedimento estérico que presenta el radical procedente del MDM y MHDM en la propagación de radicales, además este tipo de radical no homopolimeriza, lo que puede terminar con la etapa de propagación ⁽⁹⁾.

En la Tabla 3.8 se observan valores altos de polidispersidad, mostrando una distribución amplia de pesos moleculares característica de un proceso en lotes. La alta distribución de pesos moleculares es causada por la ramificación de cadenas largas ⁽¹³⁻¹⁴⁾.

Basándonos en los resultados obtenidos mediante un proceso en lotes, se continuara trabajando los mismos sistemas (VAM-co-MMA) en un proceso semi-continuo.

3.4.3 Proceso semi-continuo.

Como se menciona en la sección 1.1.4 en el campo de la polimerización en emulsión, es bien conocido que la naturaleza del proceso (lotes o semi-continuo) puede afectar el comportamiento cinético, número y tamaño de partículas, distribución de tamaño y peso molecular ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. Dada esta premisa es que se decidió comparar ambos procesos en la polimerización en emulsión de los sistemas VAM-MMA.

3.4.3.1 Sistema VAM-co-MBM

Como se observa en la Tabla 3.9 el sistema VAM-co-MBA (e) presenta valores de conversión bajos utilizando un sistema de iniciación PPS. Kolthoff observó que el PPS presenta mejor reacción de descomposición a pH ácido ⁽¹⁸⁾. Debido a este resultado, se utilizó posteriormente un sistema de iniciación tipo redox, el cual resulto ser más eficiente para el sistema VAM-co-MBM a pH= 5. [Ver Figura 3.6]

Tabla 3.9 Características de los diferentes copolímeros VAM-co-MBM polimerizados mediante un proceso semi-continuo en función del tipo de iniciador y del pH del sistema.

Experimento	% en peso Maleatos de monoalquilo	Generador de radicales libres	% Conversión	Dp (nm)	Tg °C	pH
VAc(b)	0	PPS	99	300	36	5
VAM-co-MBM(d)	10	PPS	72	243	35	2
VAM-co-MBM(e)	10	PPS	77	226	31	5
VAM-co-MBM(f)	10	PPS/KMB	90	330	31	5

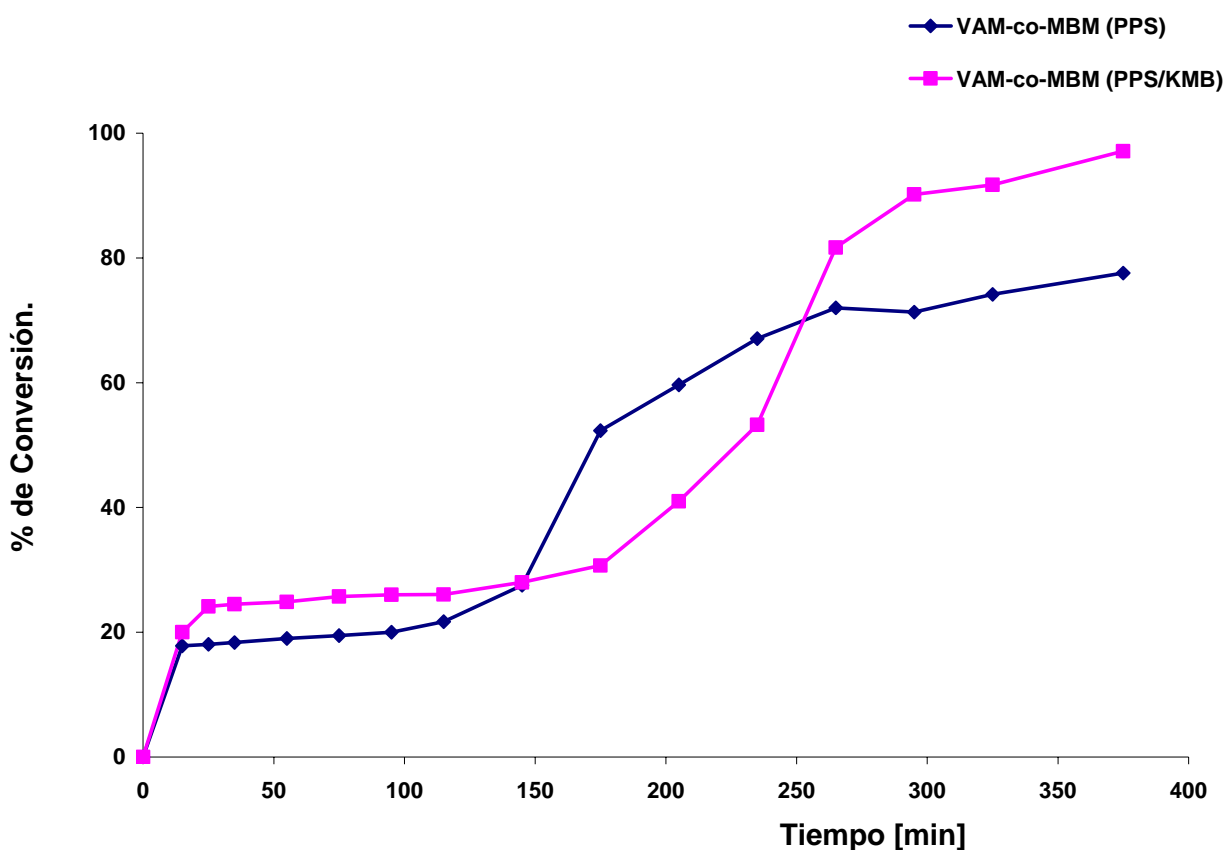


Figura 3.6 Gráfico de % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-MBM con diferentes sistemas de iniciación. Proceso semi-continuo.

Como se observa en la Figura 3.6 la reacción del sistema VAM-co-MBM(e) que utiliza como sistema de iniciación el PPS es más lenta y presenta valores de conversión bajos. Para este caso es importante considerar lo reportado en trabajos anteriores en donde observan una disminución en el valor del pH durante la reacción de polimerización ⁽¹⁹⁾. Este comportamiento se atribuye a la descomposición del iniciador y la formación de ácido sulfúrico en la fase acuosa.

En la Tabla 3.7 se puede observar el efecto del valor del pH en los sistemas VAM-co-MBM (d) y VAM-co-MBM(e), en donde a pH=5 se observó experimentalmente que el MMA se disuelve más en el agua y puede interactuar más fácilmente con los radicales libres, obteniéndose % de conversión mayor. Sin embargo hay que considerar un aspecto importante que es la reacción de descomposición del PPS que se ve favorecida a pH ácido. Kolthoff y colaboradores encontraron que la descomposición del persulfato de potasio a bajos valores de pH es más rápida debido a una descomposición inducida por el ion hidrógeno ⁽¹⁸⁾. [Ver Figura 3.7]

Experimentalmente se determinó la cantidad de MMA óptima que puede ser disuelto en el medio para poder realizar las polimerizaciones en emulsión. Una vez determinado el sistema de iniciación y el valor del pH más adecuado así como la cantidad óptima de MMA para el sistema VAM-co-MMA se procedió a realizar las diferentes reacciones con una cantidad establecida del 10% en peso de MMA

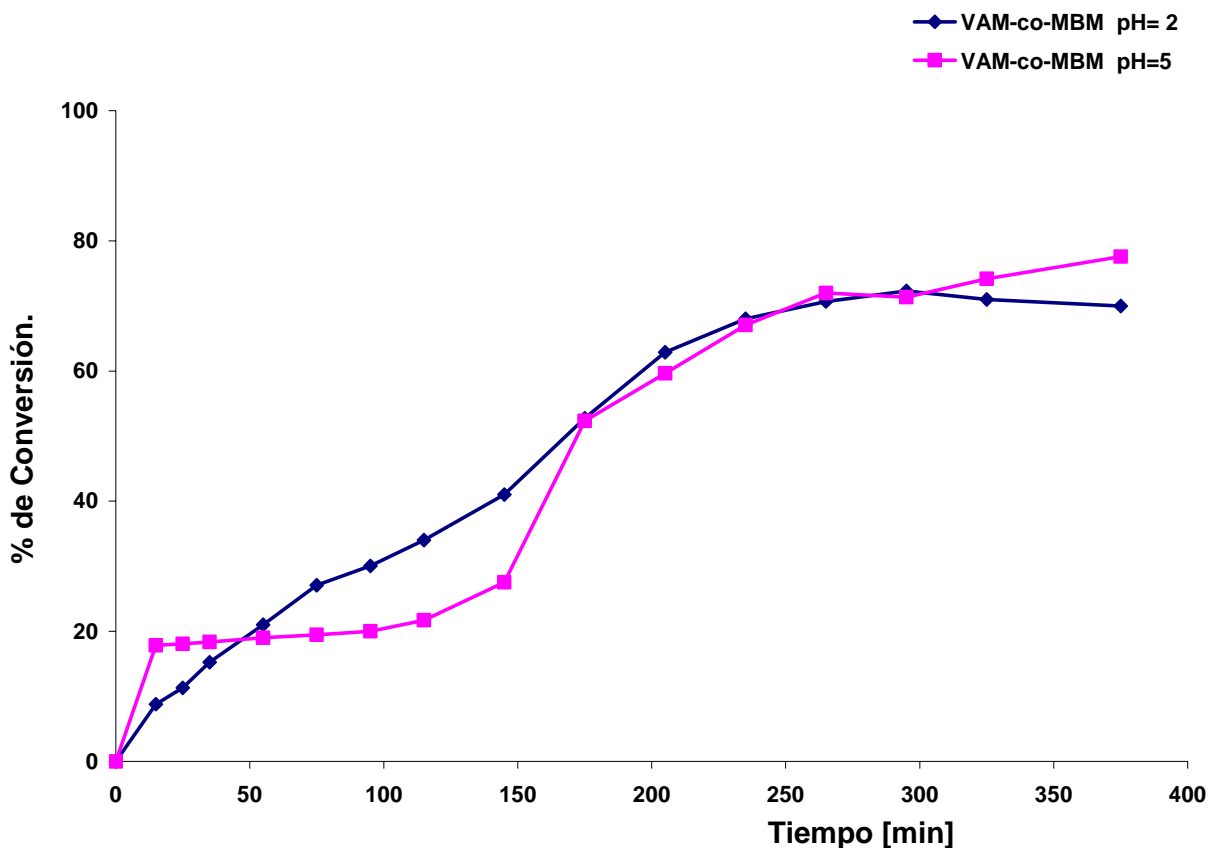


Figura 3.7 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-MBM a diferentes pH. Proceso semi-continuo.

Tabla 3.10 Características del copolímero VAM-co-MBM y su réplica, polimerizados mediante un proceso semi-continuo

Experimento	(% en peso) MBM	% de conversión	Estabilidad	Tg (°C)
VAM-co-MBM (d)	10	97	Estable	32
VAM-co-MBM (d')	10	98	Estable	35

En la Tabla 3.10 se observa que el látex VAM-co-MBM obtenido mediante un proceso semi-continuo presenta alta conversión y estabilidad. El valor de la T_g es menor al valor de la T_g del sistema VAM-co-MBM obtenido mediante un proceso en lotes y mayor también al valor de T_g reportado para el poli (acetato de vinilo) ($T_g = 25^\circ\text{C}$).

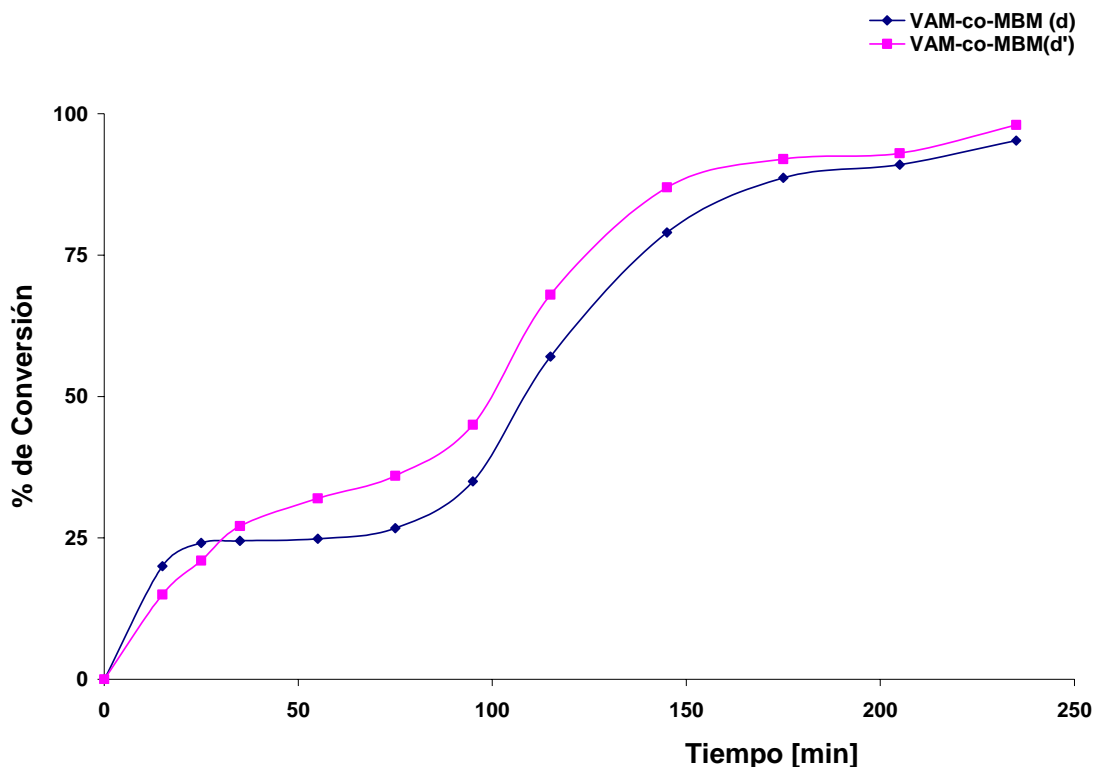


Figura 3.8 Gráfico del % de Conversión vs. Tiempo de una reacción VAM-co-MBM. Proceso semi-continuo.

En la Figura 3.8 se observa la reacción del sistema VAM-co-MBM y su réplica de la reacción. Se observa que la reacción mediante el proceso semi-continuo es más lenta.

Chujo y colaboradores investigaron el efecto de la velocidad de alimentación con respecto a la velocidad de reacción y en base a sus resultados podemos observar en la Figura 3.8 que la velocidad de alimentación del monómero es mayor a la velocidad de polimerización ⁽²⁰⁾.

3.4.3.2 Sistema VAM-co-MDM

En la Tabla 3.11 se observa que el látex VAM-co-MDM obtenido mediante un proceso semi-continuo presenta alta conversión y estabilidad. El valor de la T_g es menor al valor de la T_g del sistema VAM-co-MDM obtenido mediante un proceso en lotes y mayor al valor de T_g reportado para el poli (acetato de vinilo) ($T_g=25^\circ\text{C}$).

Tabla 3.11 Características del copolímero VAM-co-MDM y su réplica, polimerizados mediante un proceso semi-continuo

Experimento	(% en peso) MDM	% de conversión	Estabilidad	T_g ($^\circ\text{C}$)
VAM-co-MDM (d)	10	98	Estable	33
VAM-co-MDM (d')	10	95	Estable	32

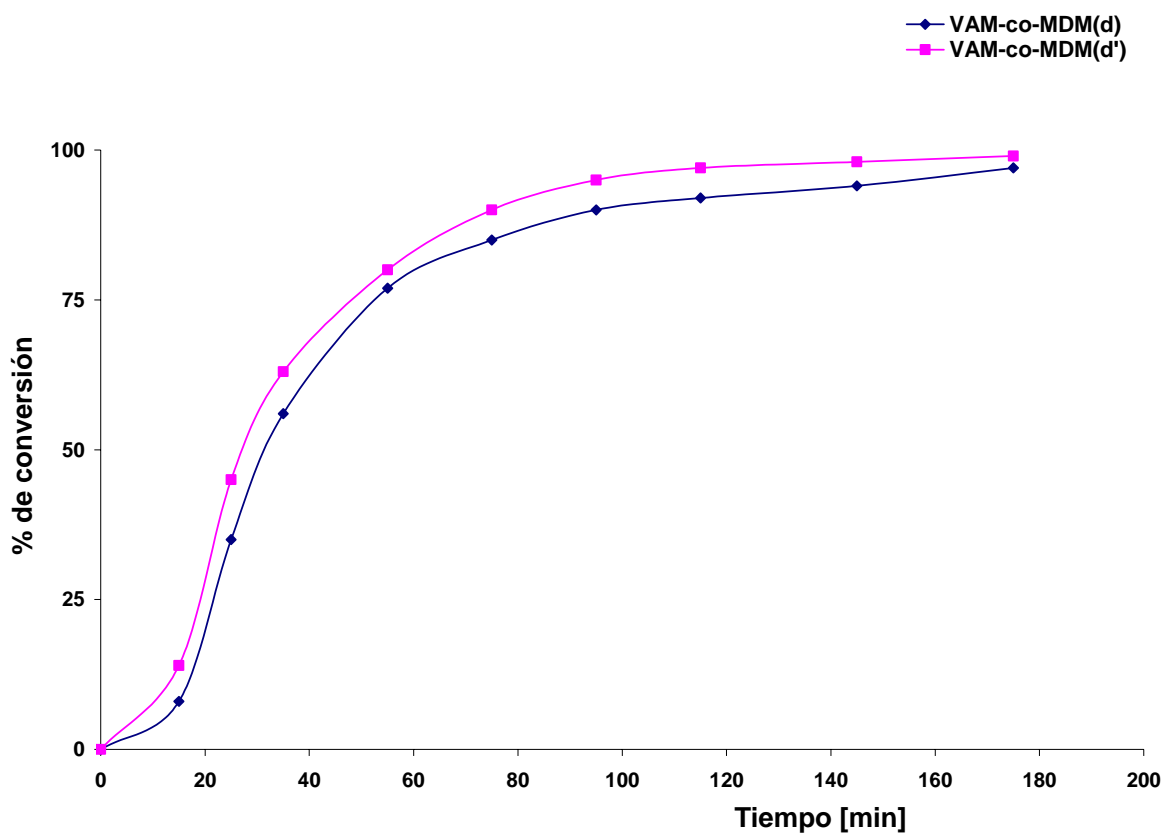


Figura 3.9 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-MDM. Proceso semi-continuo.

En la Figura 3.9 se observa el comportamiento de la conversión vs. tiempo de la reacción de copolimerización del VAM con el MDM. La reacción de polimerización es mucho más rápida que la reacción de polimerización del VAM con el MBM, contrario al comportamiento encontrado al utilizar un sistema en lotes. Esta diferencia en velocidades puede ser atribuible a la fuerza iónica del sistema que aumenta la solubilidad del monómero en el polímero según lo observado por Pastigas ⁽²¹⁾. Se observa que la velocidad de alimentación es menor a la velocidad de reacción ⁽²⁰⁾.

3.4.3.3 Sistema VAM-co-MHM

En los resultados de la Tabla 3.12 se observa que el látex VAM-co-MHM obtenido mediante un proceso semi-continuo presenta alta conversión e inestabilidad con el tiempo. El valor de la T_g es menor al valor de la T_g del sistema VAM-co-MHM obtenido mediante un proceso en lotes y mayor al valor de reportado para el poli (acetato de vinilo) ($T_g = 25^\circ\text{C}$).

Tabla 3.12 Características del copolímero VAM-co-MHM y su réplica, polimerizados mediante un proceso semi-continuo

Experimento	(% en peso) MHM	% de conversión	Estabilidad	T_g ($^\circ\text{C}$)
VAM-co-MHM (d)	10	99	Baja	32
VAM-co-MHM (d')	10	98	Baja	31

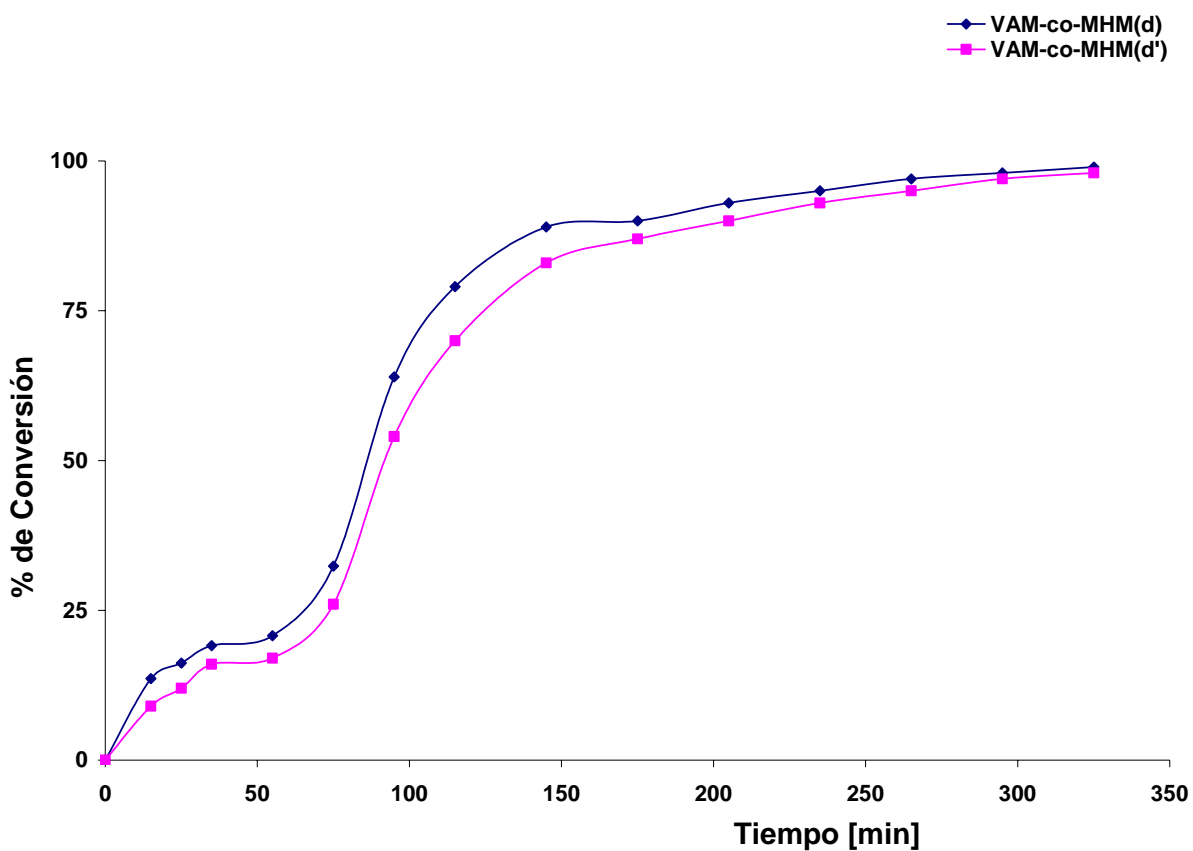


Figura 3.10 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-MHM. Proceso semi-continuo.

En la Figura 3.10 se observa el comportamiento de la conversión vs. el tiempo en la reacción del VAM con el MHM. Se observa un comportamiento similar al presentado en la reacción de VAM con MBM. La reacción es lenta en comparación a la reacción del VAM con MDM. La velocidad de alimentación es mayor a la velocidad de reacción ⁽²⁰⁾.

Tabla 3.13 Características de los diferentes copolímeros y sus réplicas obtenidas mediante un proceso en semi-continuo en función de la cantidad de MMA alimentado.

Experimento	% en peso de MMA	Generador de radicales libres	% Conversión	Dp (nm)	Tg °C	pH
VAc(b)	0	PPS/KMB	99	300	36	5
VAM-co-MBM (d)	10	PPS/KMB	80	243	32	5
VAM-co-MDM (d)	10	PPS/KMB	98	350	33	5
VAM-co-MHM (d)	10	PPS/KMB	99	453	32	5

En la Tabla 3.13 se observa el comportamiento de las reacciones del VAM con los MMA en un proceso semi-continuo con un sistema de iniciación redox (PPS/KMB) y a pH = 5. La reacción con MBM es la más lenta de las tres, esto se puede deber a las impurezas que presenta el MBM así como a la solubilidad del MDM que a pH= 5 es mayor en comparación con el MBM y el MHM, siendo así que el MDM sea el monómero que reacciona más rápidamente y que obtiene un % de conversión alto como se muestra en la Figura 3.11. Los diámetros de partícula de los diferentes látex se encuentran dentro de un mismo intervalo, excepto el sistema VAM-co-MHM que presenta diámetros de partícula de 435 nanómetros, por lo que el látex presenta inestabilidad con el tiempo.

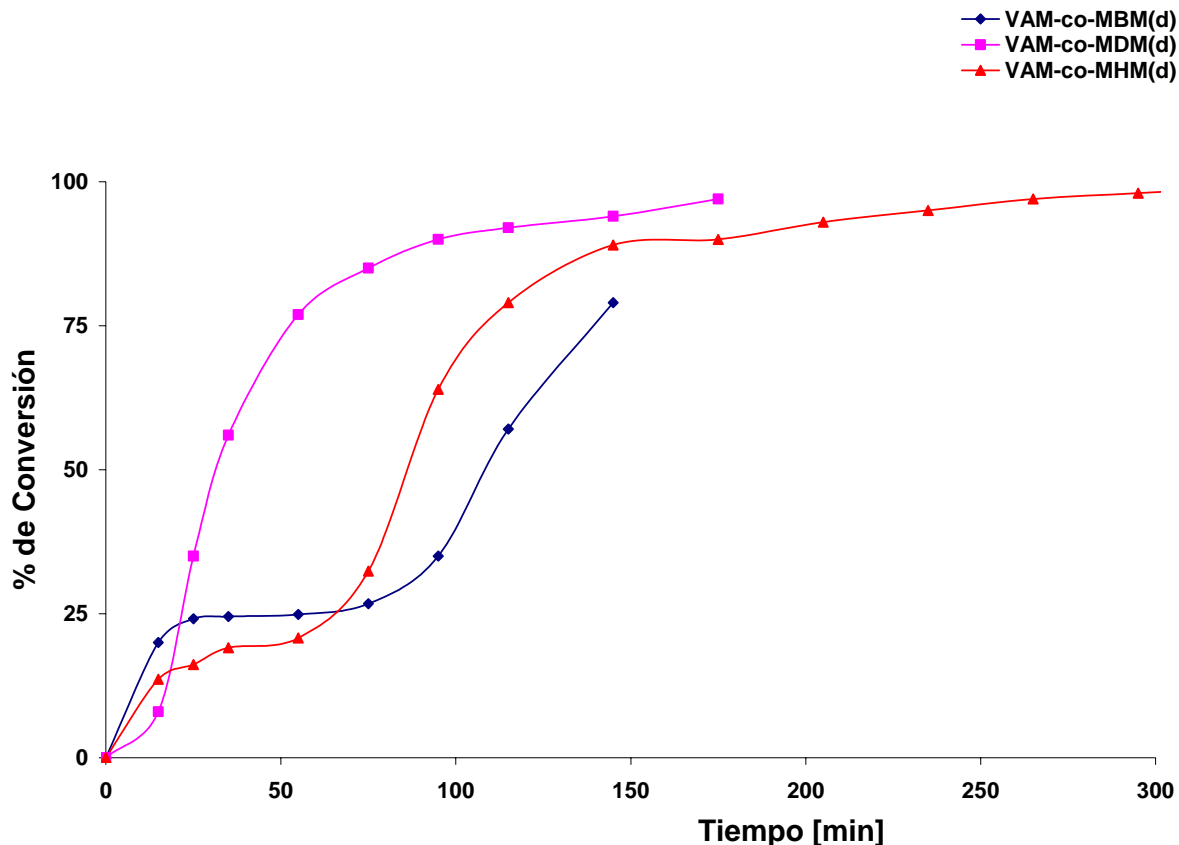


Figura 3.11 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-MMA. Proceso semi-continuo.

Utilizando un proceso semi-continuo fue posible controlar el tamaño de las partículas y controlar la estabilidad de la emulsión ⁽¹⁵⁾. El valor de la T_g de los distintos copolímeros aumenta en comparación con el valor de la T_g del poli (acetato de vinilo), haciendo el material más frágil. El Valor de T_g de los materiales obtenidos por el proceso en semi-continuo disminuyo con respecto a los valores de los materiales obtenidos en el proceso en lotes. Este comportamiento se debe a un mejor control de la morfología de las cadenas poliméricas y a una incorporación mayor del MMA al polímero, caso contrario que sucedió cuando se utilizó un proceso en lotes. El proceso semi-continuo genera una estructura homogénea y el proceso en lotes una estructura heterogénea.

De los datos de la Tabla 3.14 se observa que el valor de los pesos moleculares para copolímeros del tipo VAM-co-MMA, disminuye considerablemente con respecto al valor del poli (acetato de vinilo). La disminución de las masas moleculares puede deberse a fenómenos de transferencia de cadena provocada por los MMA. La disminución de los pesos moleculares se ha reportado en algunos trabajos, Wu y sus colaboradores observaron que el DOM juega un papel negativo en los valores de peso molecular⁽²⁾. Un alto contenido de DOM disminuye el peso molecular del copolímero. Esta disminución del valor del peso molecular es resultado del fenómeno de transferencia a la cadena que prevalece en las polimerizaciones en emulsión del acetato de vinilo en ausencia de agentes de transferencia de cadena. Tradicionalmente el estado de transferencia no afecta en general la velocidad de polimerización, sin embargo, las reacciones de transferencia dominan el control del peso molecular⁽²³⁾.

Tabla 3.14 Efecto de los MMA en el peso molecular de los copolímeros de VAM-co-MMA en un proceso semi-continuo.

Muestra	%-w de monómero funcional	Mn x 10 ³	Mw x 10 ³	PD
Poli-VAM (b)	0	130	650	2.66
VAM-co-MBM (d)	10	30	132	2.47
VAM-co-MDM (d)	10	53	96	3.18
VAM-co-MHM (d)	10	76	360	4.72

Al no obtenerse los resultados esperados de plastificación en el poli (acetato de vinilo) en los sistemas polimerizados con MMA surgió la hipótesis de la existencia de oligómeros ricos en MDM ubicados en el suero del látex⁽¹⁻²⁾.

Es conocida la función del ácido metacrílico como coloide protector en una polimerización en emulsión del acetato de vinilo. Los látex resultantes muestran estabilidad excelente, el problema es que el ácido acrílico tiende a polimerizar en la fase acuosa, por lo que es necesario controlar perfectamente esta reacción, para que la mayoría del ácido acrílico se adsorba en las partículas de poli (acetato de vinilo). El lugar en donde se encuentra el ácido metacrílico es determinado por medio de una titulación conductimétrica ⁽²⁴⁻²⁵⁾.

Para determinar la ubicación de los MMA en el látex (en la fase acuosa o en las partículas de látex) se decidió realizar un análisis coloidal. El análisis coloidal del látex permite cuantificar la cantidad de grupos carboxílicos procedentes del MMA que se encuentran en la superficie de las partículas y en el suero del látex. Se decidió realizar el análisis coloidal al sistema VAM-co-MDM (d) por ser el sistema con velocidad de reacción y estabilidad alta.

3.4.3.4 Análisis Coloidal

Para realizar el análisis coloidal es necesario separar el látex en suero y polímero. El proceso de separación puede ser mediante un proceso de centrifugación o reemplazamiento de suero ⁽²⁵⁾.

Una vez que se separa el suero, se realiza una titulación ácido-base para cuantificar la cantidad de grupos ácidos que se encuentran en el suero.

Titulación potenciométrica (ácido-base).

CALCULO:

Muestra **VAM-co-MDDM(d) suero**

Cantidad de grupos COO^- alimentados en el MDM= 188 $\mu\text{equ/g}$ de polímero.

Volumen de HCl = 2.67 mL

HCl = 0.01 N

Cantidad de suero = 0.19 g

$(2.67 \text{ ml HCl} / 1000) \times 0.01 = 2.67 \times 10^{-5} \text{ eq ácido débil} / \text{L} = 26.7 \mu\text{equ} / \text{L}$

$26.7 \mu\text{equ} / 0.19 \text{ g de suero} = 140 \mu\text{equ} / \text{g de suero}$

$140 \mu\text{equ} / 188 \mu\text{equ} \times 100 = 74\% \text{ de ácido débil.}$

El análisis coloidal del látex VAM-co-MDM (d) mostró que el 74% de los grupos carboxílicos alimentados al sistema se encuentran en el suero, esto explica porque el valor de la T_g de los copolímeros VAM-co-MMA es tan similar al valor de la T_g del poli-VAM(a). La cantidad de MMA que se encuentra en el poli-VAM no es suficiente para plastificar el material.

3.4.4 ^1H RMN del látex VAM-co-MDM(c) semi-continuo, suero y polímero

Mediante la técnica de ^1H RMN se cuantifico la cantidad de MDM presente en el suero y polímero.

Como se puede observar en los siguientes diagramas de ^1H RMN no existen dobles ligaduras, que demuestran la existencia de monómero residual en el polímero, ni en el suero. Por lo tanto los grupos carboxílicos presentes en el suero se encuentran en los oligómeros formados por el VAM-co-MMA.

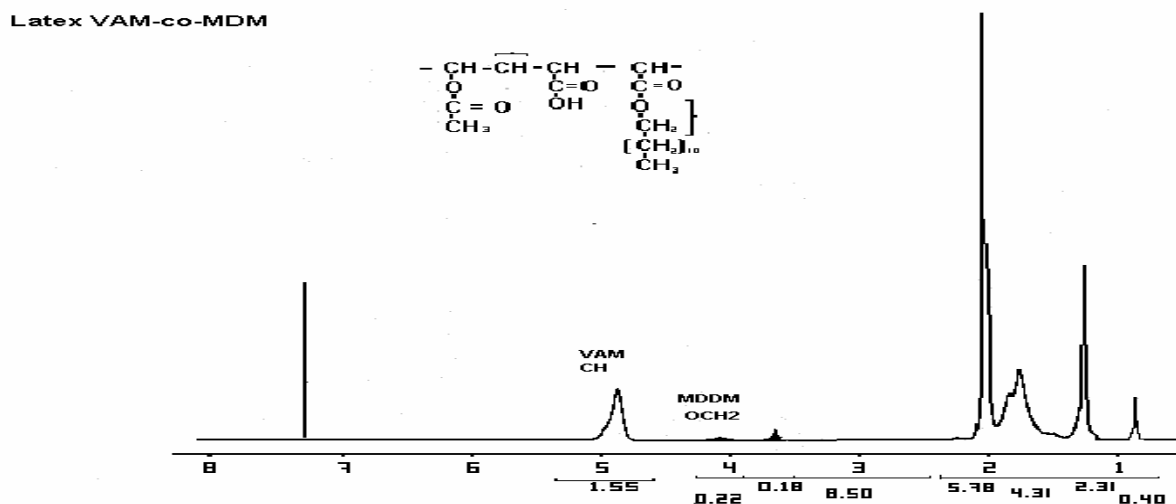


Figura 3.12 ^1H NMR (CDCl_3) látex VAM-co-MDM (c) δ ppm: 5.35 (2H, CH) VAM; 4.35 (2H, OCH_2) MDM.

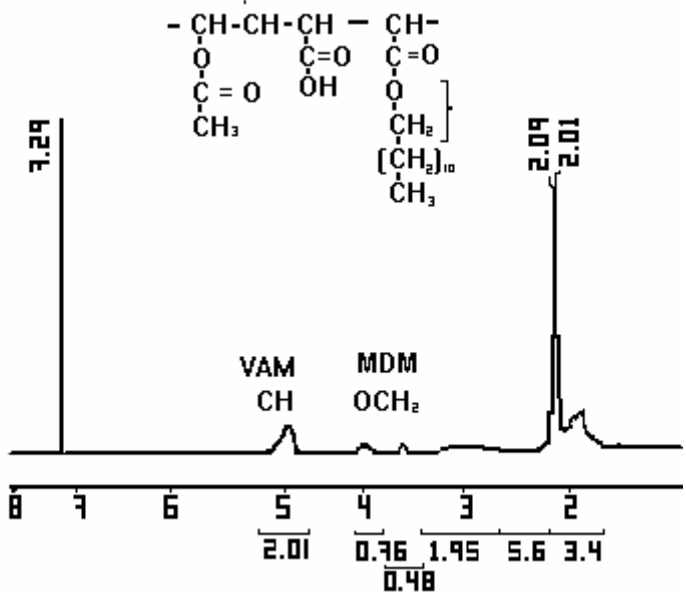


Figura 3.13 ¹H NMR (CDCl₃) Suero VAM-co-MDM (c) δ ppm: 5.35 (2H, CH) VAM; 4.35 (2H, OCH₂) MDM

Polimero VAM-co-MDM

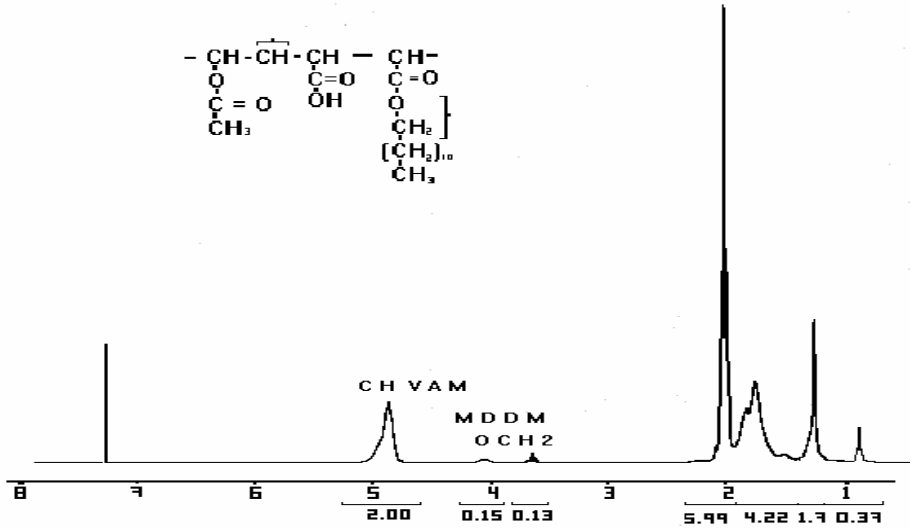


Figura 3.14 ¹H NMR (CDCl₃) polimero VAM-co-MDM (c) δ ppm: 5.35 (2H, CH) VAM; δ ppm: 4.35 (2H, OCH₂) MDM

En la Tabla 3.15 se observan los valores de T_g y peso molecular del suero y polímero separados por centrifugación. El suero contiene mayor cantidad de MDM (determinado por la técnica de RMN y corroborado por la titulación) con respecto al polímero y presenta un valor de T_g menor (21°C).

Tabla 3.15 Peso molecular, resultados de ^1H RMN (% w de MMA) del suero y el polímero obtenidos después de la centrifugación del látex VAM-co-MDM (3).

Muestras	%- peso de Maleato en el polímero $^1\text{HRMN}$	T_g ($^\circ\text{C}$)	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	PD
VAM-co-MDM(d) (Látex)	10	32	76.9	360.7	4.7
Polímero	7	36	116.9	779.2	6.6
Suero	28	21	96	406	4.23

Nota: Para el cálculo del % peso de maleato en el polímero se utilizó la técnica de ^1H RMN (picos característicos del grupo $-\text{CH}-$ del VAM y $\text{O}-\text{CH}_2$ del MA).

Al copolimerizar VAM y MMA se obtienen oligómeros solubles en el suero y ricos en MMA. Estos oligómeros se encuentran en menor cantidad en el polímero, es por esta razón que el valor de la T_g de los sistemas VAM-co-MMA se modifica ligeramente respecto al valor de la T_g del homopolímero.

Para continuar con el trabajo de investigación es necesario obtener un material homogéneo que presente valores de T_g cercanos a cero, con el fin de obtener un material más manejable para futuras caracterizaciones. Por esta razón se pensó en utilizar al acrilato de butilo como plastificante interno del sistema, debido a que es un material que no contiene grupos funcionales que pudieran modificar o interferir en las propiedades del sistema VAM-co-MDM en estudio.

3.4.5 Terpolímero VAM-ABu-MDM

Como se describe en la sección 1.1.5 los látex de acetato de vinilo-acrilato de butilo son sistemas de copolímeros que han sido utilizados en formulaciones de pinturas y adhesivos para madera debido a su excelente resistencia, durabilidad y flexibilidad ⁽²⁶⁻²⁷⁾. Con el fin de obtener un copolímero VAM-co-MDM (d), con mayor flexibilidad para su manejo, se trabajó en el desarrollo del proceso para sintetizar un terpolímero acetato de vinilo-acrilato de butilo-MDM. Al utilizar el acrilato de butilo como plastificante interno el efecto de funcionalización de los MMA sobre el VAM en resultados futuros de la investigación no se ve afectado.

3.4.5.1 Sistema VAM-co-ABu. Proceso semi-continuo

Como se observa en la Tabla 3.16 el valor de la Tg del sistema VAM-co-ABu es de 6 °C, lo cual hace a este copolímero menos quebradizo que el poli acetato de vinilo. El valor de conversión es alto y el látex estable.

Tabla 3.16 Características del copolímero VAM-co-ABu y su réplica, polimerizados mediante un proceso semi-continuo

Experimento	(% en peso) MDM	% de conversión	Estabilidad	Tg (°C)
VAM-co-ABu (1)	0	96	Estable	6
VAM-co-ABu (2)	0	95	Estable	6

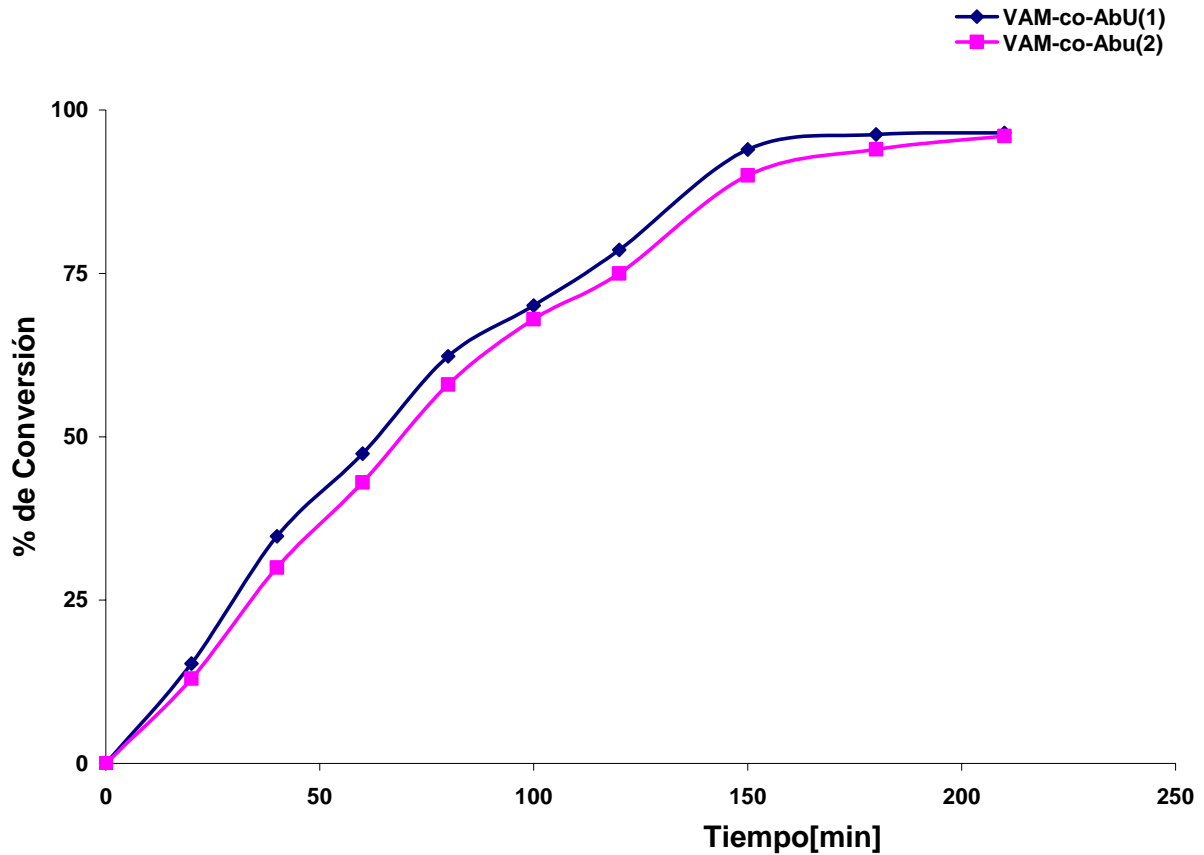


Figura 3.15 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-co-ABu. Proceso semi-continuo.

Como se observa en la Figura 3.15 el látex VAM-co-ABu presenta velocidad de reacción alta. La velocidad de alimentación es similar a la velocidad de reacción ⁽²⁰⁾.

3.4.5.2 Sistema VAM-ABu-MDM

En la Tabla 3.17 Se observa que al utilizar el acrilato de butilo se logró plastificar internamente el copolímero VAM-co-MDM (d), al mismo tiempo se obtuvo un látex estable con alta grado de conversión.

Tabla 3.17 Características del copolímero VAM-ABu-MDM y su réplica, polymerizados mediante un proceso semi-continuo.

Experimento	(% en peso) MDM	% de conversión	Estabilidad	Tg (°C)
VAM-ABu-MDM (1)	10	98	Estable	3
VAM-ABu-MDM (2)	10	95	Estable	3

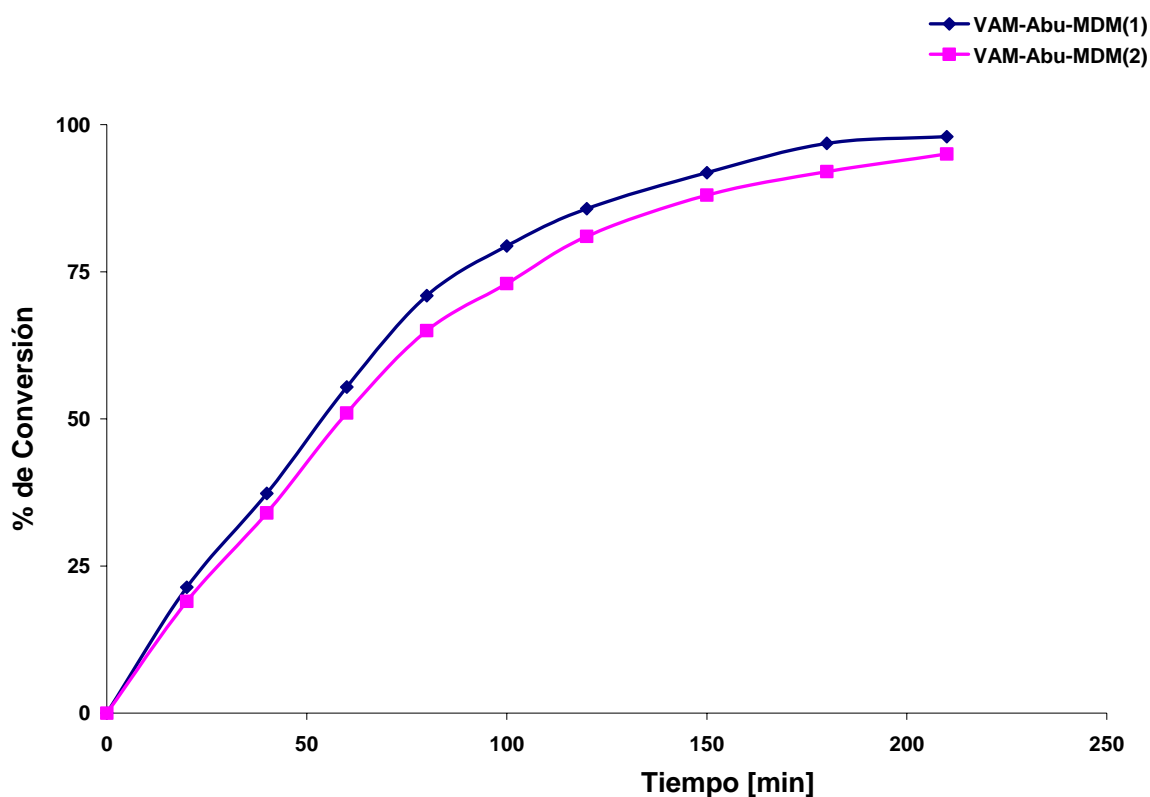


Figura 3.16 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-ABu-MDM. Proceso semi-continuo

Al disolver el MDM en el ABu, el problema de solubilidad del MDM en el sistema de reacción que se presentó en los sistemas anteriores desapareció. En la Figura 3.16 se observa que la velocidad de polimerización del sistema VAM-ABu-MDM es muy similar a la del VAM-co-ABu y no se presenta el efecto de retardo reportado por Wu ⁽²⁾.

Tabla 3.18 Características de los copolímero VAM-ABu y VAM-ABu-MDM, polimerizados mediante un proceso semi-continuo.

Muestra	% w de MA	Mn x 1000	Mw x1000	% gel	Tg °C
VAc (2)	0	130	650	10	25
VAM-ABu (1)	0	20	61	0.8	6
VAM-ABu-MDM (1)	10	25	67	7	3
VAM-co-MDM(d)	10	76	360	6	32

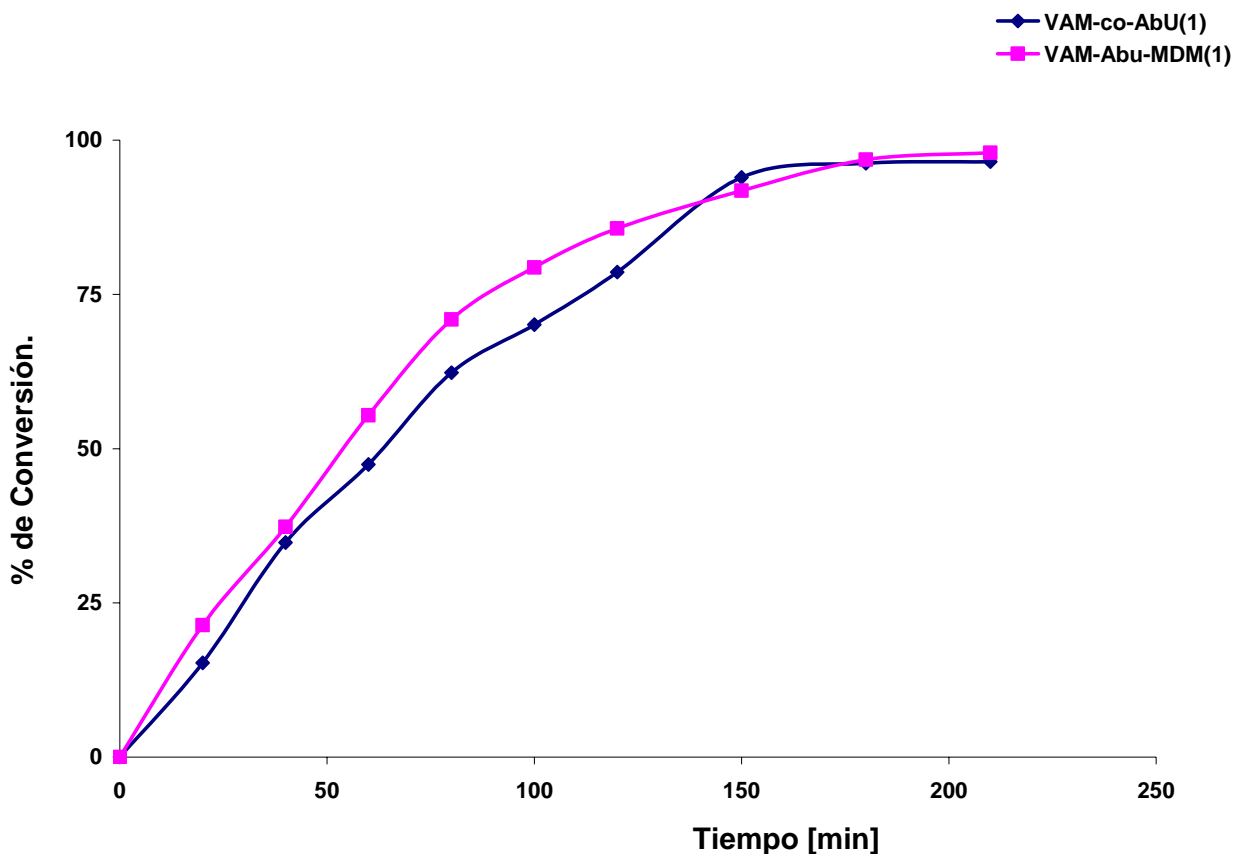


Figura 3.17 Gráfico del % de Conversión Vs Tiempo de una reacción VAM-ABu y VAM-ABu-MDM. Proceso semi-continuo

En la Figura 3.17 observamos el comportamiento del % de conversión Vs. tiempo de los dos sistemas VAM-co-ABu y VAM-ABu-MDM. La reacción con MDM es ligeramente más rápida, debido a una mayor afinidad y solubilidad del MDM en el acrilato de butilo, lo cual permite llevarse a cabo con mayor facilidad y rapidez la reacción de polimerización.

En la Tabla 3.18 se puede observar como el valor del peso molecular del sistema VAM-ABu-MDM disminuye al introducir el acrilato de butilo al sistema en comparación con el sistema VAM-ABu. El valor de la T_g del sistema VAM-co-MDM se ve disminuido al introducir el ABu como se esperaba.

3.4.5.3 Análisis Coloidal

La existencia de oligómeros en la fase acuosa del sistema VAM-co-MDM ricos en MDM, dio como origen la necesidad de realizar un análisis coloidal del sistema VAM-ABu-MDM. El procedimiento de separación y la técnica de cuantificación empleados fueron las mismas para los dos sistema ⁽²⁵⁾.

Titulación potenciométrica (ácido-base).

CALCULO:

Muestra **VAM-ABu-MDDM suero**

Cantidad de (COO^-) en el MDM alimentado= 93 $\mu\text{equ/g}$ de polímero

Volumen de HCl = 1.86 mL

HCl = 0.01 N

Cantidad de suero = 0.88 g

$(1.86 \text{ ml HCl} / 1000) \times 0.01 = 1.86 \times 10^{-5} \text{ eq ácido débil / L} = 18.6 \mu\text{equ / L}$

$18.6 \mu\text{equ} / 0.88 \text{ g de suero} = 21.13 \mu\text{equ / g de suero}$

$21.13 \mu\text{equ} / 93 \mu\text{equ} \times 100 = 22.7\% \text{ de ácido débil.}$

El análisis coloidal del látex VAM-ABu-MDM mostró que el 22.7 % de los grupos carboxílicos se encuentran en el suero, una cantidad menor a la encontrada en el sistema VAM-co-MDM. Este resultado confirma los valores altos de T_g de los copolímeros VAM-co-MDM ya que la cantidad que resta de MDM en el sistema no es suficiente para plastificar el material.

En el sistema VAM-co-MDM se modifica el pH del sistema de reacción (pH= 5) y se disuelve el MDM en el agua, el monómero disuelto en el agua polimeriza y se queda en el agua, siguiendo un comportamiento muy similar al que presentan los monómeros acrílicos (ácido acrílico, el ácido metacrílico, etc.) en polimerizaciones con el acetato de vinilo igual a lo observado por Priest ⁽²⁴⁾.

En el sistema VAM-ABu-MDM el MDM se disuelve en el ABu. El MDM forma junto con el ABu y el VAM partículas primarias. El MDM al no estar disuelto en el agua en gran cantidad, no polimeriza en este medio.

Finalmente se determino que el sistema VAM-ABu-MDM sería el látex que se utilizaría para experimentos posteriores de trabajo.

3.5 Referencias bibliográficas

- 1.- **Wiley A. -Interscience, John Wiley and Sons.** *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*. Editorial Board. Printed in the U:S:A 1,3,6,14 (1976).
- 2.- **Wu, Y., Donescu, D. & Jin, Z.** “Copolymerization of Dibutyl Maleate with Styrene and Methyl Methacrylate”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.41, 427-434. (1994)
- 3.- **Urquiola, M. B., Dimonie, V.L. & El-Aasser, S.** “Emulsion polymerization of vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. 1 Kinetic Studies”. *Journal of Polymers Science: Part A: Polymer Chemistry*, .30. 2619-2629. (1992).
- 4.- **Zicmanis A., Hamaide, T. & Guyot, A.** “Synthesis of new alkyl maleates ammonium derivates and their uses in emulsion polymerization”. *Colloid Polym Sci*. 275:1-8(1997).
- 5.- **Hamaide T, Zicmanis, A., Monnet, C. & Guyot, A.** “Synthesis and NMR characterization of new poly(ethoxyalkyl) maleates”. *Polymer Bulletin*. 33, 133-139.(1994).
- 6.- **Donescu, D., Fusilan, L. & Ciupitoiu, A.** “Semicontinuous Emulsion polymerization of Vinyl Acetate.(Copolymerization whit Acid Comonomers)”. *Reveu Rumanie de Chimie*. 39(7), 843-849. (1994).
- 7.- **Wu, X.Q. & Schork, F.J.** “Batch and Semi-batch Mini/Macroemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Comonomers”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2855-2868. (2000)
- 8.- **Dunn, A.S., & Chong, L.C.H.**, *Br. Polym.J.*, 2,49, (1970)
- 9.- **Ceska, G.W** “The effect of carboxylic monomers on surfactant-free emulsion copolymerization”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.18, Issue 2 427-437. (1974).
- 10.- **Bajaj, P. & Goyal, M.** “Thermal behavior of methacrylic acid-ethyl acrylate copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 51, Issue 3, 423-433. (1994)
- 11.- **Misra, S.C., Pichot, C., El-Aasser, M.S., & Vanderhoff, J.W.** *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, 17, 567, (1979).
- 12.- **Song, W. R.** “ Borated ethylene alpha-olefin polymer substituted mono and dicarboxylic acid dispersant additives”. US Pat. 5350532. (1993)
- 13.- **El-Aasser, M.S.; Makgavinata, T.; Misra, S.; Varderhoff, J.W.; & Pichot, C.** In “Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate”, El-Aasser & Varderhoff Eds. Applied Sci. Publisher, London, (1981).

- 14.- **Friis, N. & Hamielec, A.E.** "*Kinetics of vinyl acetate emulsion polymerization*". Journal of Applied Polymer Science. Vol.19, Issue 1, 97-113, (1975).
- 15.- **Bouvier, L.** "*Cross-Linking Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate with Diallyl Maleate*". J.Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, Vol. 43, 4684-4694 (2005)
- 16.- **Pichot, C. & Guillot, J.** "Emulsion copolymerization, mechanism and process relation between colloid structure". Die Makromolekulare Chemie Supplements, Huthig & Wepf Eds.1(985)
- 17.- **Lee, H.C., & Lenney, W. E.** "Vinyl acetate/ethylene copolymer emulsion having improved wet tack properties". US Pat. 5143966. (1992)
- 18.- **Kolthoff, I.M., Meehan, E.J. & Carr, E.M.** "Mechanism of Initiation of Emulsion Polymerization by Persulfate". Journal of the American Chemical Society. 76(6), 1439-1441, (1953)
- 19.- **Mendizabal, E.** "*Effect of pH on the Mechanical Properties of Functionalized Polymers Prepared by Emulsion Polymerization*". J. Appl. Polym. Sci. Vol.74, 3299-3304. (1999)
- 20.- **Chujo, K.; Harada, Y.; Tokuhara, S.; & Tanaka, K.** "The effects of various monomer addition methods on the emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate" *J. Polym. Sci., Part C*, 27(1), 321-332, (1969)
- 21.- **Pastiga R. & Stannetta, V.** "*Emulsion polymerization of Vinyl Acetate*". Journal of Polymer Science .PartA-1. Vol.8.3607-3619 (1970)
- 22.- **Guyot A.** "*Styrene Emulsion Polymerization in the Presence of a Maleate- Functional Surfactant*". J. App. Poly. Sci. Vol.65, 2289-2296. (1997)
- 23.- **Gilbert, R.G.; & Napper, D.H.;** *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* C23, 127, (1983)
- 24.- **Priest, W.J.** "*Particle growth in the aqueous Polymerization of vinyl acetate*". Journal of physical Chemistry, 56(9), 1077-1082 (1952)
- 25.- **Vanderhoff, J.W.** "*Mechanism of film formation of lattices*". *Polymer J.* 1970
- 26.- **Iacoviello, J.** "Vinyl Acetate Copolymer Emulsion for Paint" US Pat. 4219454 (1980)
- 27.- **Powell, E.** "Aqueous Adhesive Compositions". US Pat. 4396738 (1983)

CAPÍTULO IV

NANO-CRISTALES CELULÓSICOS.

4.1 Objetivo: Preparar cristales de celulosa de tamaño nanométrico a partir de fibras de algodón y funcionalizar su superficie mediante un proceso químico y/ o adsorción.

4.2 Introducción.

Los cristales celulósicos de tamaño nanométrico a los que en lo sucesivo llamaremos nanocristales celulósicos (NCC) son obtenidos por medio de una hidrólisis ácida realizada a fibras de algodón, como resultado de este proceso los NCC presentan en su superficie grupos sulfatos, los cuales separan a los NCC y los mantienen estables en una suspensión acuosa. Los NCC también son conocidos por el nombre de whiskers ⁽¹⁾.

Como se describe en la sección 1.2.2 la hidrólisis ácida provoca un rompimiento transversal de las fibras de algodón, obteniéndose como resultado la denominada celulosa microcristalina ⁽²⁾.

La incompatibilidad energética que se presenta entre la celulosa y los polímeros al tratar de reforzar los materiales poliméricos genera que el mojado y la adhesión no sean buenos y por lo tanto las propiedades mecánicas de los materiales compuestos son deficientes. Con el fin de optimizar la compatibilidad energética de los materiales se requiere realizar una modificación del sustrato de los materiales utilizados como cargas y de los polímeros utilizados como matriz ⁽³⁾.

En dispersiones acuosas de NCC es importante disminuir los altos valores de energía superficial de la celulosa dispersa en agua, para evitar el contacto celulosa-celulosa creando interacciones tipo “puentes de hidrógeno” que provocan aglomerados, imposibilitando la obtención de materiales compuestos con una dispersión homogénea y refuerzo considerable en la matriz polimérica ⁽⁴⁾.

Como se menciona en la sección 1.2.5 los grupos hidroxilos superficiales de la celulosa, son susceptibles de interactuar con un agente químico exterior, llevándose a cabo reacciones químicas en la superficie y mejorar su compatibilidad con los materiales poliméricos (no polares). De esta manera al tener una superficie menos polar en los NCC se mejorará la compatibilidad con los látex en la preparación de materiales compuestos ⁽³⁾.

4.3 Parte experimental.

4.3.1 Material y Equipo.

En esta sección experimental se requirió: papel whatman No 1, ácido sulfúrico grado analítico.

Los agentes modificadores de superficie utilizados fueron: 3-(trimetoxi silano)-metacrilato de propilo (**MPS**), Hidroxi propil celulosa (**HPC**) con 99% de pureza y Anhídrido alquenil succínico (**ASA**) producido por Cyanamide UK el cual fue donado por el Centro de investigación sobre moléculas vegetales (CERMAV) en Grenoble Francia ⁽⁵⁾. La estructura química de de los agentes modificadores se presentan en la Figura 4.1.

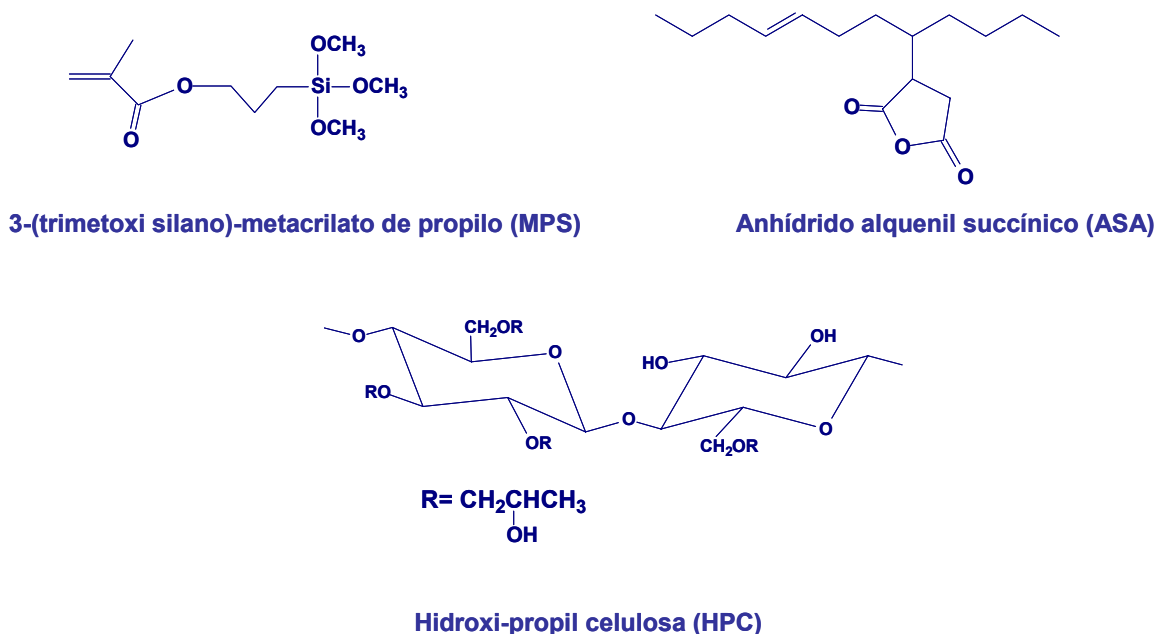


Figura 4.1 Estructuras químicas de los agentes modificadores de superficie utilizados en esta sección.

Para la fabricación de los NCC fue necesario un Triturador *WARING BLENDER*, una Centrifuga *JOUHAN K 110* y un reactor de vidrio de 500 ml con recirculador de agua eléctrico, motovariador y agitador. Los NCC se dispersaron con la ayuda de un ultra sonido *Cole-Parmer 8890*. Las modificaciones de superficie se realizaron en un reactor de vidrio de 2 litros enchaquetado con agitación y baño de calentamiento integrado.

4.3.2 Procedimiento experimental

4.3.2.1 Preparación de los nanocristales celulósicos (NCC).

Se pesaron 20 gramos de papel filtro (fuente para la obtención de fibras de algodón) a los cuales se les adicionó 800 ml de agua destilada para formar una suspensión, la cual fue posteriormente triturada, con el fin de obtener una pasta de celulosa. La pasta fue recuperada por filtración a vacío. Posteriormente la pasta se redispersó en 85 ml de agua, para obtener una suspensión.

Posteriormente se adicionó ácido sulfúrico concentrado a la suspensión para comenzar la hidrólisis ácida. (La suspensión se colocó en un baño de hielo para evitar el calentamiento cuando se adicionó lentamente el ácido sulfúrico).

Cuando se terminó de adicionar el ácido a la suspensión, se calentó la mezcla en baño María a 45°C durante una hora. Durante todo el proceso se mantuvo la agitación mecánica. Para terminar la hidrólisis se adicionó a la mezcla 250 ml de agua destilada. Para recuperar los NCC fue necesario centrifugar la suspensión a 300 r.p.m. y volver a dispersar. La suspensión de pH=2 fue puesta en bolsas de diálisis durante 2 días, para eliminar, el ácido sulfúrico. Es necesario que el agua de lavado llegue a un pH neutro. Para obtener una buena separación de los NCC, es recomendable zonificar la suspensión durante algunos minutos y filtrar a través de una membrana con tamaño de poro de 1 micra.

Finalmente se obtuvo una suspensión al 1% de sólidos, la cual se conserva en refrigeración para evitar la contaminación por hongos. El rendimiento de la reacción es bajo, se alimentan 22 gramos de papel whatman y se obtienen de 1 a 2 gramos de NCC al final de la degradación.

4.3.2.2 Funcionalización de los nanocristales celulósicos (NCC).

4.3.2.2.1 Reacción de injerto de 3-(trimetoxi silano)- metacrilato de propilo (MPS).

Procedimiento:

A 300 g de suspensión de NCC (1% peso, pH= 2) se le adicionó una solución de NaOH 1 N antes de comenzar la reacción para llevar el pH a 10, posteriormente se le adicionaron 0.4233 g de MPS y se agitó durante 1 semana a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se centrifugó la suspensión con el fin de precipitar los NCC y poderlos lavar con etanol para quitar el exceso de MPS, después del lavado con etanol, se volvió a centrifugar la muestra y finalmente los NCC son redispersados en agua. La muestra final fue caracterizada utilizando espectroscopia FTIR, microscopía óptica y ángulo de contacto. La Figura 4.2 ilustra la propuesta del mecanismo de reacción del injerto de MPS.

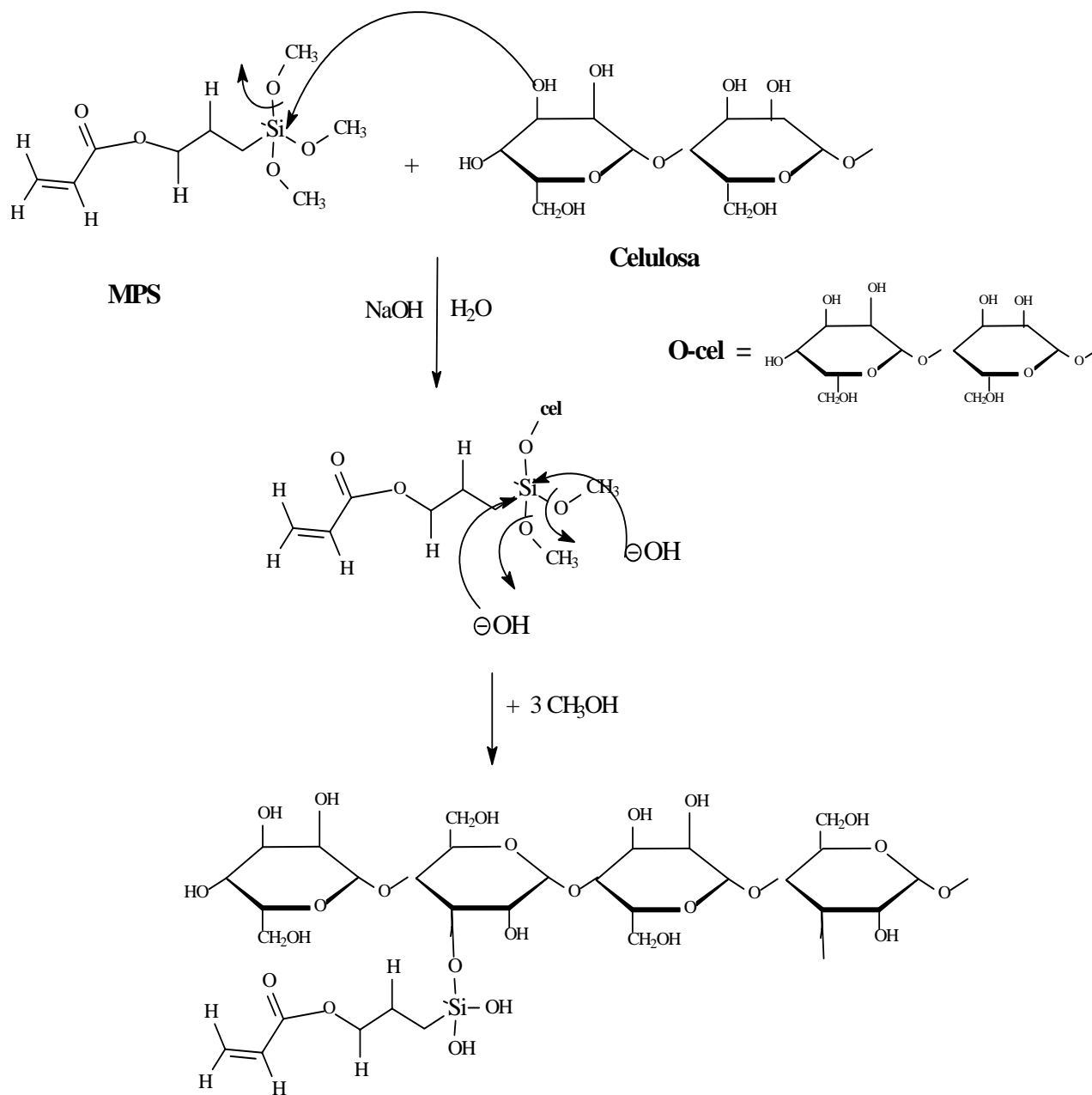


Figura 4.2 Esquema del injerto entre el MPS y los NCC en medio acuoso.

4.3.2.2.2 Reacción con anhídrido alquénil succínico (ASA).

Procedimiento:

A 300g de suspensión de NCC (1% peso, pH=2) se le adicionaron 0.1g de ASA y se agitó durante 1 semana a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó THF y se centrifugó con el fin de precipitar los NCC y quitar el exceso de ASA, después del lavado, se volvió a centrifugar la muestra y finalmente los NCC se redispersaron en agua. La muestra final fue caracterizada utilizando espectroscopia FTIR, microscopía óptica y ángulo de contacto.

La Figura 4.3 ilustra la propuesta del mecanismo de reacción del injerto de ASA.

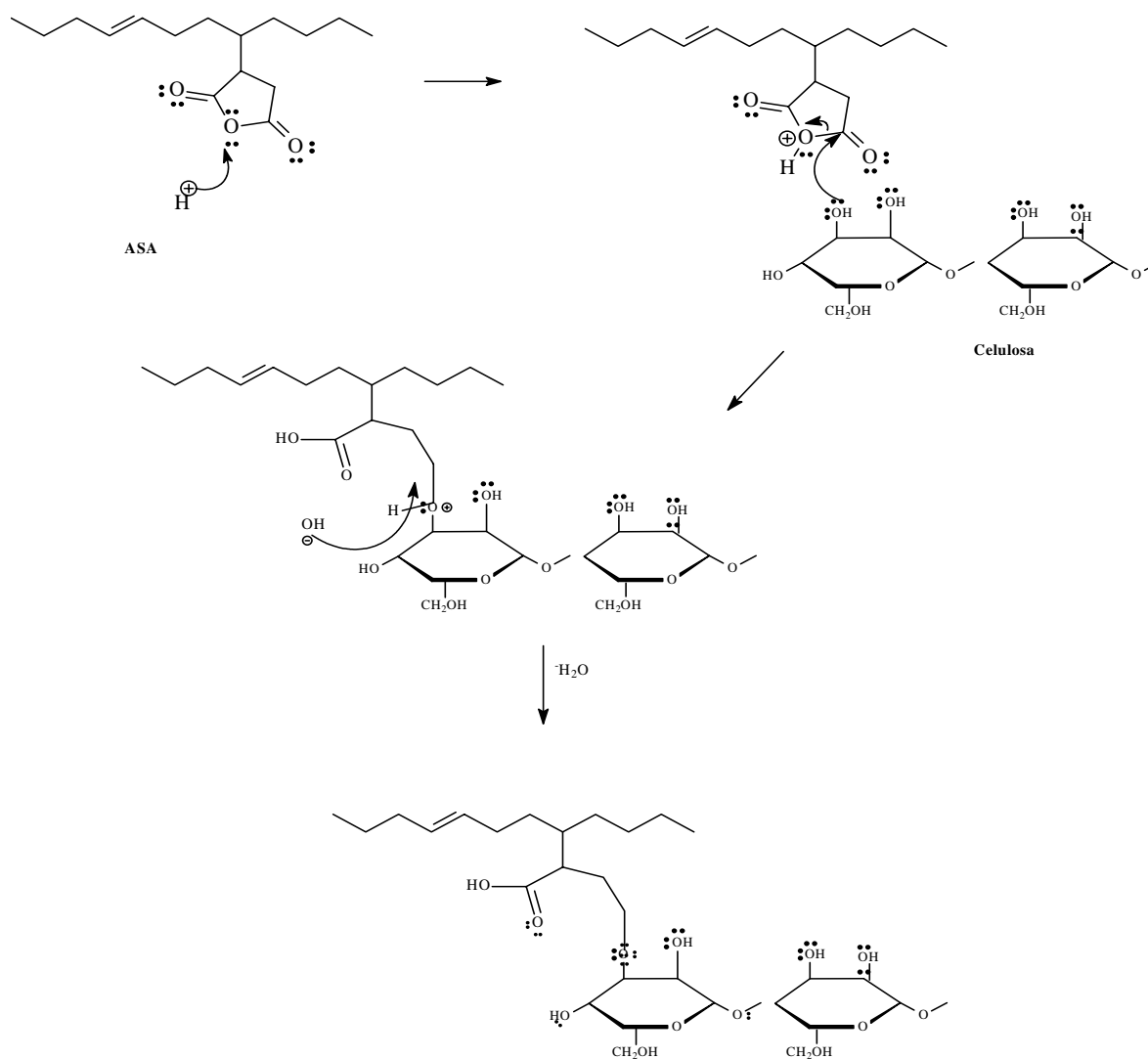


Figura 4.3 Esquema del injerto entre el ASA y los NCC en medio acuoso

4.3.2.2.3 Adsorción de Hidroxipropil celulosa.

Procedimiento:

A 300 g de suspensión de NCC (1% peso, pH=2) se le adicionaron 0.0932 g de HPC y se agitó la suspensión durante una semana a 40° C, posteriormente se centrifugó con el fin de precipitar los NCC y eliminar el exceso de HPC, después del lavado los NCC fueron redispersados en agua des-ionizada. La muestra final fue caracterizada utilizando microscopía óptica y ángulo de contacto. La Figura 4.4 ilustra una propuesta de la adsorción entre la HPC y los NCC en medio acuoso.

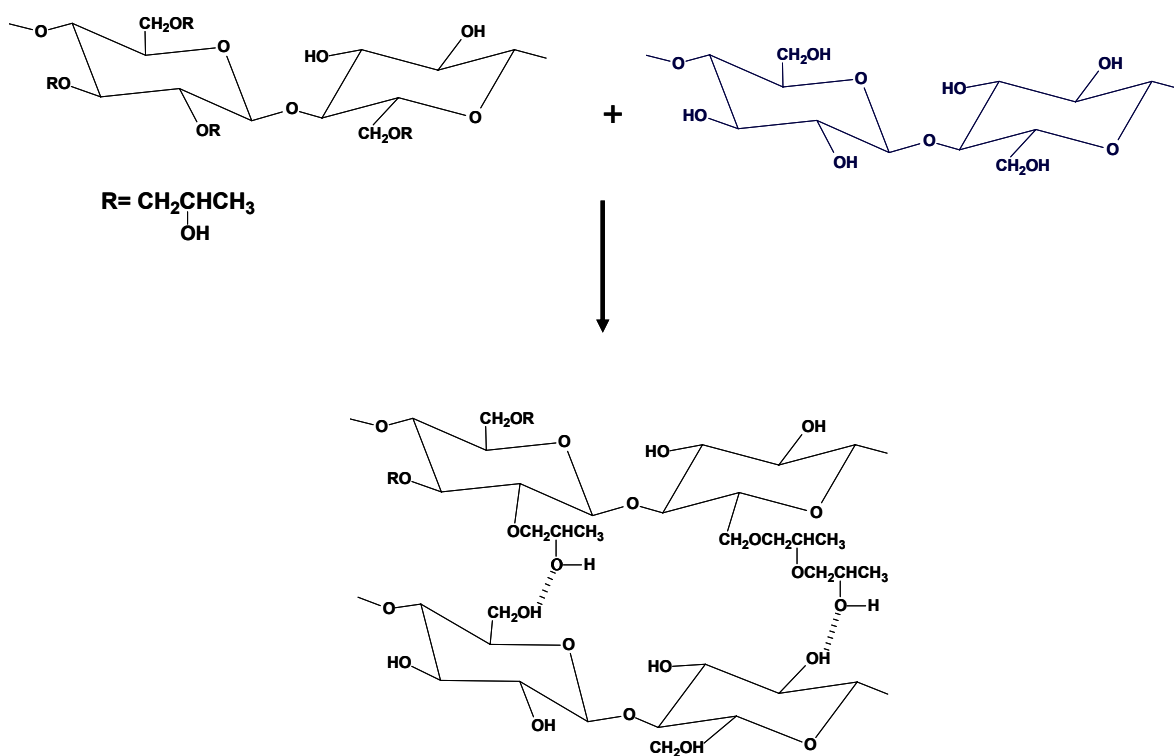


Figura 4.4 Esquema de adsorción entre la HPC y los NCC en medio acuoso.

4.3.3 Caracterización Analítica.

4.3.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo

Se evaporó el agua de la suspensión de los NCC, obteniendo un polvo fino (celulosa completamente seca), el cual posteriormente se incorporó al KBr con el fin de formar una pastilla la cual fue caracterizada en el equipo de infrarrojo *Nicolet 20SXB spectrometer*.

4.3.3.2 Microscopía electrónica de los nano-cristales.

Las observaciones se realizaron en un microscopio electrónico *Phillips CM200*. Para ello se depositó una gota de suspensión diluida de los NCC en una rejilla de cobre, se evaporó el agua y una vez formada la película se comenzó a observar la muestra. El microscopio opera con un voltaje de aceleración de 200kV.

4.3.3.3 Determinación del ángulo de contacto ⁽⁶⁾.

Para determinar el ángulo de contacto se prepararon las muestras formando películas de los NCC y NCCF evaporando el agua a temperatura ambiente. Luego se determinó el ángulo de contacto con 4 diferentes líquidos: agua, glicerol, etilenglicol, diiodo metano. La determinación fue estática y se realizó con un Goniómetro Marca Chiu Technical Corporation, modelo HG-DM goniómetro.

4.4 Resultados y Discusión.

4.4.1 Microscopía electrónica de los NCC.

En la Figura 4.5 se observa una micrografía de SEM donde se pueden apreciar las dimensiones de los NCC, los cuales tienen una longitud aproximada 300 nm, además se puede apreciar una tendencia a formar aglomerados como consecuencia de las fuertes interacciones que existen entre los grupos OH superficiales. Los grupos OH superficiales son responsables de la alta energía superficial de los NCC y de la formación de los puentes de hidrógeno, este fenómeno fue observado anteriormente por Rowland y colaboradores ^(7,8,12).

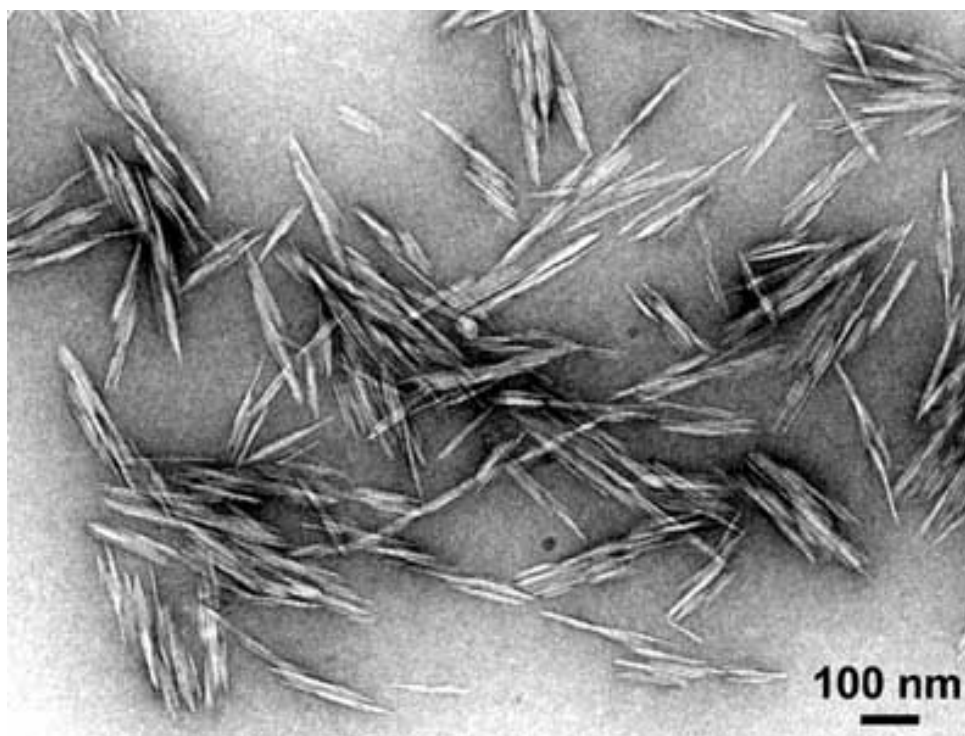


Figura 4.5 Microscopía Electrónica (SEM) de los NCC.

4.4.2 Espectroscopia de IFTR.

Mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo fue posible realizar una caracterización cualitativa de los NCCF en superficie, con los reactivos MPS y ASA.

En la Figura 4.6 se observa la comparación de los espectros de infrarrojo de los NCC sin funcionalizar y el espectro de infrarrojo de los NCC-MPS. En el espectro de los NCC-MPS se pueden observar las bandas características del MPS como son la banda a 1631 cm^{-1} atribuible a una vibración de estiramiento del $\text{C} = \text{CH}_2$ (1660 cm^{-1} – 1635 cm^{-1}), la banda a 2899 cm^{-1} atribuible a la vibración de estiramiento del $\text{C} - \text{H}$ ($2900\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$) y por último la pequeña banda a 1713 cm^{-1} atribuible a una vibración de estiramiento del $\text{C} = \text{O}$ ($1765\text{ cm}^{-1} - 1645\text{ cm}^{-1}$).

La banda atribuible a la vibración de estiramiento del Si-O ($3700\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$) no aparece en el espectro de FTIR debido al traslape con la banda atribuible a la vibración de estiramiento del grupo OH ($3650\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$) de la celulosa. Otra banda que no aparece en el espectro de FTIR es la banda atribuible al enlace Si-CH_3 ($831\text{ cm}^{-1} - 778\text{ cm}^{-1}$), lo que indica que el lavado de los NCC fue bueno y no existe residuo de MPS en las muestras.

La banda cercana a 1060 cm^{-1} que es una de las más intensas en el espectro es atribuible a la vibración de estiramiento $\text{C3} - \text{O3 H}$ de la celulosa.

Al igual que Gousse y colaboradores mediante la técnica de Infrarrojo fue posible determinar la presencia de los grupos funcionales en el espectro de los NCCF, mostrando una evidencia de la modificación parcial de la superficie de los NCC⁽⁹⁾.

En la Tabla 4.1 se observa el avance de la reacción superficial de los NCC-MPS con respecto al tiempo. Mediante la técnica de espectroscopia de IFTR se cuantificó la absorbancia de las principales bandas del espectro de NCC-MPS. En la Tabla 4.1 se muestra como el valor de la absorbancia aumenta conforme transcurre la reacción de modificación superficial.

Tabla 4.1 Reacción superficial de los NCC-MPS.

Muestra	Tiempo	Absorbancia (2899 cm^{-1})	Absorbancia (1713 cm^{-1})
NCC	0	0.066	0.03
NCC- MPS1	1 día	0.08	0.026
NCC-MPS2	3 días	0.096	0.035
NCC-MPS3	7 días	0.221	0.134

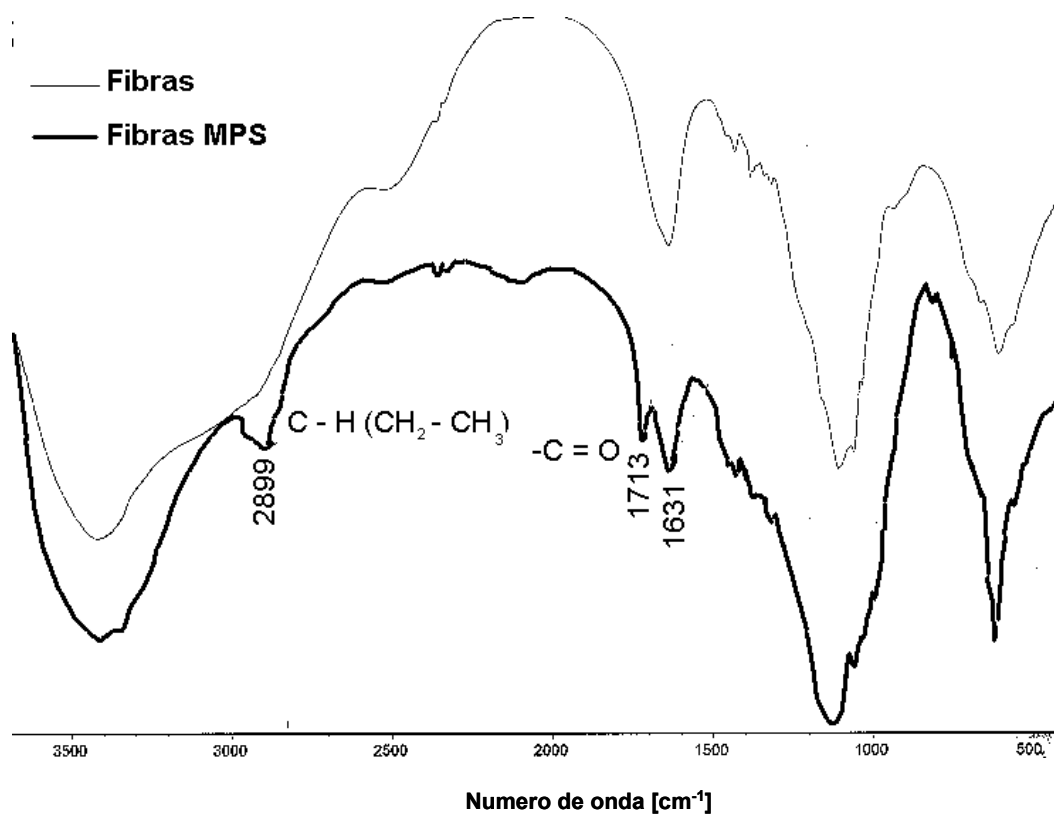


Figura 4.6 Espectro de Infrarrojo de los NCC-MPS.

De manera semejante a lo observado en la Figura 4.6, se puede observar el espectro de infrarrojo de los NCC-ASA y los NCC [Figura 4.7]. En el espectro de los NCC-ASA se pueden apreciar las bandas características del ASA como son la banda a 2920 y 2858 cm^{-1} atribuible a una vibración de estiramiento del C – H combinado (2900 cm^{-1} – 2800 cm^{-1}), la banda a 1457 cm^{-1} atribuible a la vibración por deformación del H - C – H (1470 cm^{-1} – 1430 cm^{-1}) y por último la pequeña banda a 1706 cm^{-1} atribuible a una vibración de estiramiento del C = O (1765 cm^{-1} – 1645 cm^{-1}). La presencia de estas bandas sugiere una evidencia de la funcionalización química de los NCC.

El espectro de NCC presenta sus principales bandas a 3400 cm^{-1} atribuible a la vibración de estiramiento de los grupos OH (3650 cm^{-1} – 3200 cm^{-1}) de la celulosa, así como también la banda cercana a 1060 cm^{-1} que es una de las más intensas en el espectro y se le atribuye a la vibración de estiramiento C3 – O3 H de la celulosa. Al igual que Gousse y colaboradores ⁽⁹⁾ mediante la técnica de Infrarrojo fue posible determinar la presencia de grupos funcionales en los NCCF, mostrando una evidencia de la modificación parcial de la superficie de los NCC.

En la Tabla 4.2 se observa el avance de la reacción superficial de los NCC con el ASA con respecto al tiempo. Mediante la técnica de espectroscopia de IFTR se cuantificó la absorbancia de las principales bandas del espectro de NCC-ASA. En la tabla se muestra como el valor de la absorbancia aumenta conforme transcurre la reacción de modificación superficial.

Tabla 4.2 Resultados de la reacción superficial de NCC-ASA.

Muestra	Tiempo	Absorbancia (2920 cm^{-1})	Absorbancia (1706 cm^{-1})
NCC-ASA1	1 día	0.247	0.025
NCC-ASA2	3 días	0.358	0.133
NCC-ASA3	7 días	0.468	0.146

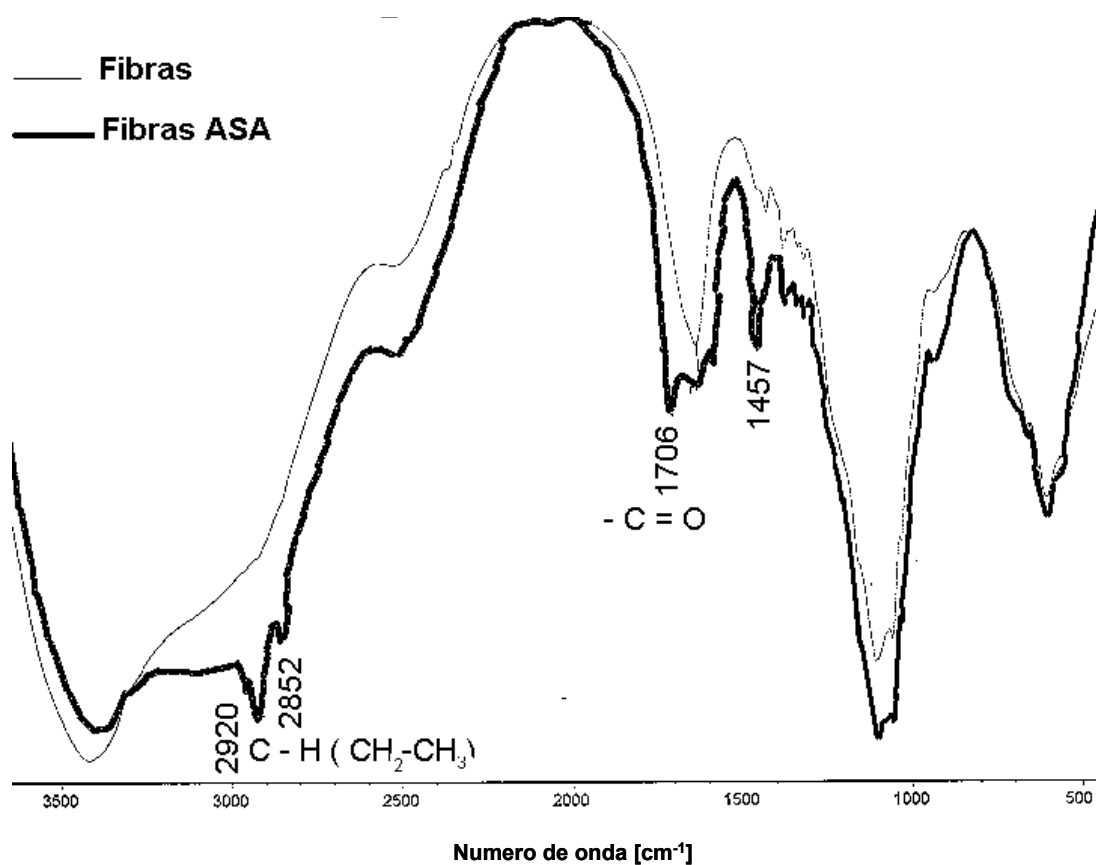


Figura 4.7 Espectro de Infrarrojo de los NCC-ASA.

Es difícil caracterizar la adsorción del HPC en la superficie de los NCC por medio de la técnica de espectroscopia de infrarrojo debido a que en ambos casos se trata de celulosa, por lo tanto contienen los mismos grupos funcionales. Por esta razón es necesario buscar otra técnica alternativa como la determinación de ángulo de contacto y RMN

4.4.3 Angulo de contacto.

La determinación del ángulo de contacto en las diferentes superficies de los NCCF nos proporciona una idea más precisa del grado de funcionalización que sufrieron los nano-cristales. Al utilizar esta técnica de caracterización se consideró la porosidad de las películas formadas por los NCC como un aspecto determinante para la caracterización. A primera vista las funcionalizaciones impermeabilizan la superficie de los NCC y por lo tanto el ángulo de contacto que se forma con los diferentes disolventes en la superficie fue mayor cuando la superficie se encontró modificada.

Como podemos observar en la Tabla 5.3 los ángulos de contacto medidos sobre la superficie de los NCCF y sin funcionalizar varían dependiendo del agente modificador de superficie utilizado. Al funcionalizar la superficie de los NCC se elimina el efecto de los grupos OH y la polaridad de la superficie disminuye. Este fenómeno se puede apreciar en la muestra que se modificó con HPC, en donde el valor del ángulo de contacto medido con agua aumenta 2 veces su valor con respecto a los NCC. Este efecto se debe al gran tamaño de la molécula de HPC el cual cubre una mayor cantidad de grupos OH.

Comparando los ángulos de contacto determinados con agua, de las tres superficies modificadas, se puede observar en la Tabla 4.3 que la superficie modificada con MPS es menos impermeable que las superficies modificadas con HPC y ASA, debido a que la molécula de MPS es más pequeña comparándolas con las moléculas de ASA y HPC.

La determinación de los ángulos de contacto sobre la superficie de los NCCF y NCC presentan error experimental, debido a la porosidad y rugosidad de la superficie sobre la que se mide el ángulo de contacto; sin embargo, los resultados obtenidos nos proporcionan una idea sobre la energía de las superficies modificadas y una evidencia de la modificación química de la superficie de los NCC.

Tabla 4.3 Ángulos de contacto medidos sobre las diferentes superficies de los nano-cristales.

Superficie	Agua	Glicerol	Etilen glicol	Diiodo metano
NCC	15°	25°	20°	21°
NCC-MPS	26°	28°	29°	17°
NCC-HPC	35°	38°	25°	24°
NCC-ASA	29°	18°	23°	31°

Debido a las polaridades de los disolventes se puede observar la afinidad que existe entre estos y la superficie de los NCC. El agua no proporciona un buen mojado sobre la superficie modificada con ASA, el agua no puede realizar un buen mojado debido a que los grupos OH de la celulosa se encuentran bloqueados por el tamaño de la molécula (cadena de 16 átomos de C) y no pueden formar puentes de hidrógeno; el glicerol como solvente menos polar muestra una mejor afinidad con la superficie funcionalizada con el ASA. Estos aspectos de mojado son muy importantes de considerar para fenómenos de adhesión como se reporta en bibliografía⁽¹⁰⁾.

En la Tabla 4.4 podemos observar los valores de las energías superficiales de la superficie modificada las cuales presentan una pequeña diferencia entre ellas. El ASA presenta relativamente mejores resultados en su modificación química que el MPS y el HPC. La energía total de los NCC- ASA es de 50.7mJ/ m², este valor es bajo en comparación con la energía superficial de los NCC (65 mJ/m²). La molécula del ASA tiene una cadena de 16 carbonos los cuales cubren la superficie de la celulosa, tapando los grupos OH y de esta manera se ve modificada la polaridad de la superficie.

La funcionalización de NCC con MPS logró disminuir ligeramente la energía superficial de los NCC, ya que el medio acuoso en que se llevó a cabo la reacción de funcionalización no fue el indicado, debido a la alta probabilidad de la existencia de una reacción de hidrólisis del MPS.

Tabla 4.4 Efectos en las energías superficiales debido a la modificación en superficie de los nano-cristales

	Energía Polar (mJ/m ²) (γ_{sp})	Energía dispersiva (mJ/m ²) (γ_{sd})	Energía Total (mJ/m ²) (γ_s)
NCC	42.12	22.88	65
NCC-MPS	36.8	24.3	61
NCC-HPC	23.9	27.7	51
NCC-ASA	36	14.7	50

La modificación con HPC de los NCC presenta una disminución considerable en la energía superficial, debido al gran tamaño de la molécula de HPC fue posible bloquear una mayor cantidad de grupos OH superficiales.

La aproximación de Owens-Wendt ⁽¹¹⁾ fue utilizada para calcular la energía superficial de los NCCF y NCC.

4.5 Referencias bibliográficas

- 1.- **Wise, L.E., & Ratliff, E. K.** "Quantitative Isolation of hemicelluloses and Summative Analysis of Wood". *Analytical Chemistry*. 19(7), 459-462 (1947)
- 2.- **Phillipp, B., Shaper A., & Stohr, W.** *Act. Polym.* 32, 233-237 (1981)
- 3.- **Bledzki, A., & Gassan, J.** "Composites reinforced with cellulose based fibre." *Prog.Polym.Sci.* 24, 221-274. (1999).
- 4.- **Jeffrey, G.A., & Saenger, W.** "Hydrogen bonding in biological". Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. Cap.II, 18-33, Chap. III 66-67, Chap. XII 214-219. (1994)
- 5.- **Trejo, J.A.** "*Synthèse d'agents de couplage, réactions de greffage en surface de fibres cellulosiques et propriétés d'interface fibre matrice dans de matériaux composites a base de polystyrène*" Thèse, Institut national polytechnique de Grenoble, Octobre (1997)
- 6.- **Milojka, G., & Gerhard, S.** "A comparision of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements" *Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 181, 279-287 (2001).
- 7.- **Rowland, S.P., & Howley, P.S** "*Microestructural or in the developing cotton fiber based on avaibility of hydroxyl groups*"., *J.Polym.Sci: A1*, 23, 183-192. (1985)
- 8.- **Rowland, S.P., & Howley, P.S** "*Hydrogen bonding on accessible surface of cellulose from various sources and relationship to order within crystalline regions*". *J.Polym. Sci: A*, 23, 1769-1778. (1988)
- 9.- **Goussé, C., Chanzy, H., & Excoffier, G.** "Stable suspension of partially silylated cellulose whiskera dispersed in organic solvents" . *Polymer*, 43, 2645-2651 (2002)
- 10.- **Adamson, A.W.** "Physical Chemistry of Surfaces". John Wiley- Interscience Publication. (1997)
- 11.- **Owens, D.K. & Wendt, R.C.** *J.Appl.Polym.Sci.*, 13,1741 (1969)
- 12.- **Rowland S.P.,& Howley, P.S** " *Structure in amorphous regions, accessible segments of fibers of the cotton fiber.*" *Text. Res.*, 2, 96-101 (1988)

CAPÍTULO V

MATERIALES COMPUESTOS.

5.1 Objetivo: Preparar materiales compuestos a partir de una suspensión acuosa estable de nano-cristales celulósicos modificados en superficie y sin modificar, utilizando como matriz los látex de acetato de vinilo-acrilato de butilo-maleato de monododecilo, mediante mezclas físicas.

5.2 Introducción.

5.2.1 Materiales compuestos.

Un material compuesto puede ser formado por la combinación de 2 ó más materiales, estos pueden ser metales, cerámicos ó polímeros. La matriz polimérica constituye el cuerpo del material compuesto, da forma al material final y guarda los materiales de reforzamiento. Como se mencionó en la sección 1.3.12 La interfase de los materiales compuestos es aquella región donde la carga es transmitida y controlada por los enlaces de unión que se generen entre la matriz y el material de refuerzo ⁽¹⁾.

Los materiales compuestos formados por fibras y una matriz polimérica obtenidos mediante mezclas físicas presentan un efecto de refuerzo importante, en particular aquellos que son llevados a temperaturas menores de la Tg de la matriz polimérica. Es posible observar un reforzamiento superior al que se obtiene únicamente en la matriz. Este fenómeno es atribuido a la matriz rígida que forman los nano-cristales ^(2 - 3).

Como se mencionó en la sección 1.3.5 Bledzki reportó que los nano-cristales de celulosa se encuentran unidos mediante puentes de hidrógeno similares a los que se pueden encontrar en una hoja de papel y que son controlados en gran parte por la cohesión y la rigidez de la red de NCC ⁽⁴⁾. Esta red es la responsable de las propiedades mecánicas de la película y del aumento del valor de la T_g. La unión/adhesión entre el material de refuerzo y la matriz es un punto crítico en la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas del material compuesto.

5.3 Parte experimental.

5.3.1 Reactivos y equipo.

Para el desarrollo experimental de esta sección se utilizó una suspensión de NCC al 1% en peso y pH = 6, una suspensión de NCCF al 1% en peso y pH= 7, el látex 1 VAM-ABu con 26% de sólidos, D_p= 320nm, T_g = 5°C, el látex 2 Terpolímero VAM-ABu-MDM con 26% de sólidos, D_p= 350 nm, T_g = 2°C, la síntesis de los látex 1 y 2 ya ha sido descrita en el capítulo 3. Además un matraz de vidrio de 500 ml, un Ultra sonido *Cole-Parmer* 8890, un sistema de agitación y una estufa de vacío.

5.3.2 Procedimiento experimental.

5.3.2.1 Preparación de los materiales compuestos.

A la suspensión de NCC se le adicionó una pequeña cantidad de solución de NaOH 1N con el fin de cambiar el pH a 7, posteriormente se comenzó a adicionar lentamente al látex, hasta formar una mezcla homogénea. Durante todo el proceso se mantuvo la agitación constante. A la suspensión de NCCF no es necesario adicionarle la solución de NaOH. Cuando se tuvo la mezcla homogénea látex-NCC, se adicionó una pequeña cantidad de la dispersión a una charola de aluminio y se extendió para formar una película delgada. Posteriormente se evaporó el agua de la muestra en una estufa a una temperatura de 35° C durante 24 horas, una vez que se seco la película se adicionó otra pequeña cantidad de

mezcla y se continuó secando, este procedimiento se repitió hasta obtener una película con un espesor de 3 a 4 mm. Una vez que se tuvieron las películas con el espesor necesario, se continuó con la caracterización¹.

En la Figura 5.1 se ilustra el proceso de mezclado empleado para preparar los materiales compuestos.

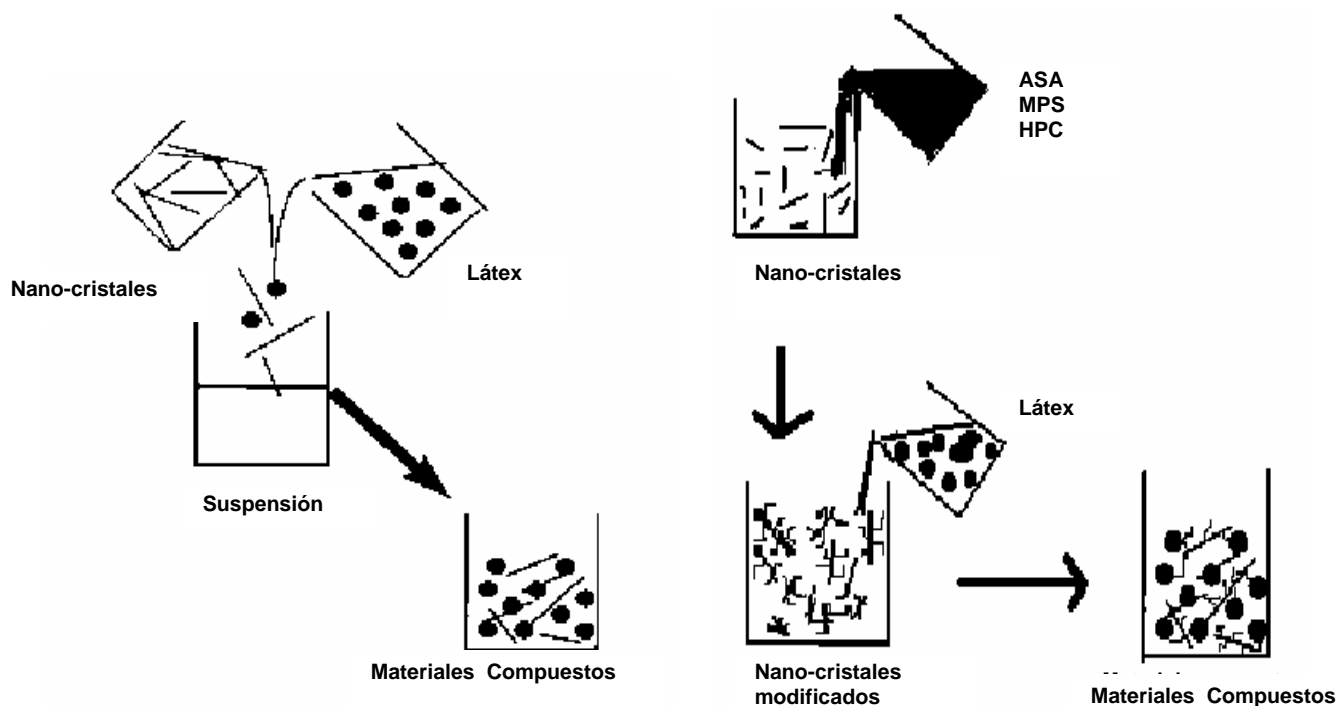


Figura 5.1 Preparación de materiales compuestos con NCC y NCCF.

¹ A la suspensión de NCCF, no es necesario adicionarles la solución de NaOH.

En la Tabla 5.1 se observa la composición de cada una de las muestras preparadas para este estudio

Tabla 5.1 Composición y codificación de las muestras preparadas en este estudio

Codificación de las muestras	Contenido de NCC de celulosa (% en peso)	Contenido de NCC de celulosa modificadas (% en peso)	Copolímero de acetato de vinilo no funcionalizado (% en peso)	Copolímero de acetato de vinilo funcionalizado (% en peso)
Latex 1 ¹	0	0	100	0
M-NCC 10%	10	0	90	0
M-NCC-MPS10%	0	10	90	0
M-NCC-HPC10%	0	10	90	0
M-NCC-ASA10%	0	10	90	0
Latex 2 ²	0	0	0	100
M2-NCC 10%	10	0	0	90
M2-NCC-MPS10%	0	10	0	90
M2-NCC-HPC10%	0	10	0	90
M2-NCC-ASA10%	0	10	0	90

¹Látex 1= Copolímero de acetato de vinilo-Acrilato de butilo. ² Látex 2= Copolímero de Acetato de vinilo-Acrilato de butilo-Maleato de mono dodecilo.

5.3.3 Caracterización de los materiales compuestos

5.3.3.1 Análisis Mecánico-Dinámico (DMA).

Para los materiales compuestos con NCCF y NCC se siguió el mismo procedimiento, que se describe a continuación.

Una vez que se tuvo la mezcla homogénea del material compuesto, se prepararon películas con un espesor de 1 a 3 mm de espesor, para posteriormente ser caracterizadas en un equipo dinámico-mecánico.

Se utilizó un equipo DMA de TA Instrument modelo 2980 V1.40 multifrecuencia, utilizando mordazas del tipo cantilever simple, la geometría de las muestras fue rectangular, las condiciones del análisis fueron las siguientes: rampa de 3°C / min. y 1 Hz de frecuencia, además se analizó la muestra en un intervalo de temperatura que de -70°C a 70°C.

5.3.3.2 Determinación del valor de la temperatura de transición vítrea (T_g).

Para determinar la temperatura de transición vítrea se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido Programme (DSC 101 *Setaram*), se trabajó con una muestra de 15 mg aproximadamente, en un intervalo de temperatura de -40°C a 100°C , con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.3.3.3 Análisis de solubilidad.

El procedimiento para determinar la parte insoluble de los materiales compuestos fue el siguiente: se pesaron 0.4 g de muestra y se colocaron en 100 ml de cloroformo, la mezcla se dejó en reposo durante 48 horas.

Una vez que la muestra hinchó, se centrifugó durante 30 minutos a 15,000 rpm, con el fin de separar la parte soluble del polímero de la insoluble, al final se cuantificó la cantidad de polímero soluble e insoluble de la muestra.

5.4 Resultados y Discusión.

5.4.1 Resultados en el proceso de mezclado

Se logró mezclar hasta un 10% peso de NCC con látex sin problema de viscosidad, obteniendo una mezcla homogénea y estable, esto fue posible mediante la modificando del pH de la suspensión de los nano-cristales⁽⁵⁻⁶⁾.

5.4.2 Determinación del módulo de almacenamiento de materiales compuestos con NCC.

5.4.2.1 Sistema látex1 y látex 2

En la Figura 5.2 se observa que las matrices de los copolímeros de acetato de vinilo (Látex 1 y Látex 2) presentan un comportamiento típico de un polímero amorfo termoplástico, ya que se exhibe una caída del módulo elástico cerca de la T_g de más de 10 décadas.

Las matrices presentan un comportamiento similar a bajas temperaturas (200 a 270 K), sin embargo a altas temperaturas (270 a 350 K) la matriz denominada látex 2 presenta una mayor estabilidad térmica que la matriz denominada látex 1. En la Figura 5.2 se observa también un ligero corrimiento de la caída del módulo del látex 2, efecto debido a la incorporación del MDM a la matriz polimérica formada por el acetato de vinilo y el acrilato de butilo.

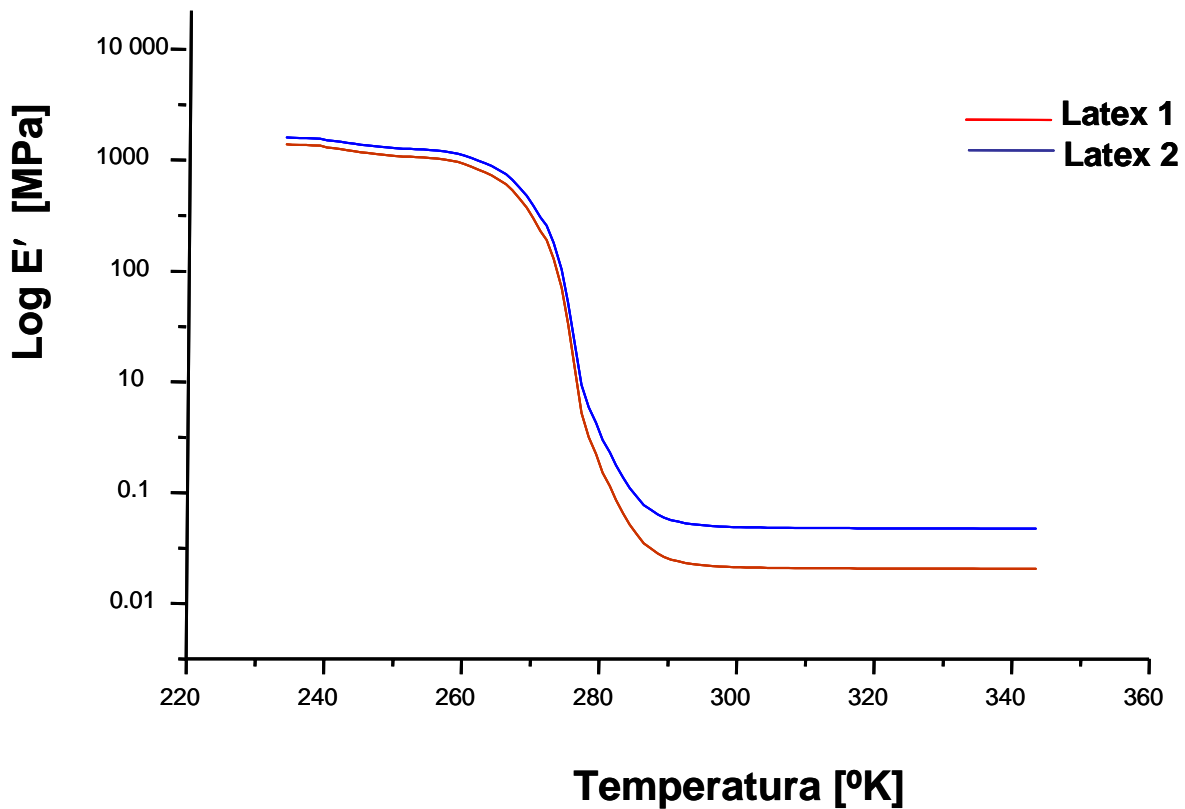


Figura 5.2 Evolución del módulo de almacenamiento en función de la temperatura del látex 1 y látex 2.

5.4.2.2 Sistema Látex 1-NCC

En la Tabla 5.2 Podemos observar el valor del módulo de almacenamiento a 315K de los materiales compuestos formados con NCC. El valor del módulo de almacenamiento para los materiales que contienen NCC es mayor al que presenta la matriz polimérica original. El material compuesto preparado con el látex 2 es el que presenta un mayor valor de módulo de almacenamiento a altas temperaturas, es decir el material es más rígido y presenta una mayor estabilidad térmica en la región cauchocástica en comparación con el material preparado con el látex 1.

Tabla 5.2 Valores del modulo de almacenamiento a 315 K de los materiales compuestos formados a partir de NCC.

Sistema	E' (Mpa) (T= 315 K)
Látex 1	1.054
M-NCC 10%	1.77
Látex 2	2.15
M2-NCC 10%	6.36

La funcionalización del látex 2 con MDM permite mejorar la compatibilidad entre los NCC y la matriz polimérica de acetato de vinilo. Evidencia de ello es el aumento en la rigidez y la estabilidad térmica del material M2-NCC 10%.

5.4.3 Determinación del módulo de almacenamiento de los materiales compuestos con NCCF.

En Tabla 5.3 se observan los valores de módulo de almacenamiento a 315 K de los materiales compuestos formados a partir de de NCCF. Los materiales compuestos formados con las NCCF funcionalizados con **ASA**, **HPC** y **MPS** presentan mayores valores de módulo de almacenamiento que las matrices originales y que los materiales formados con NCC. Los materiales compuestos formados con las NCCF con **ASA** y **HPC** son los que mayor rigidez y estabilidad térmica presentan (altos valores de módulos). Al funcionalizar la superficie de los

NCC, el ASA y HPC funcionan como agentes de enlace entre NCC y la matriz polimérica, formando una red flexible entre la celulosa y la matriz polimérica, lo que explicaría una mayor rigidez de la matriz polimérica con las NCCF.

Los sistemas M2-NCCF presentan mayor estabilidad térmica y rigidez en la región cauchocástica en comparación con los sistemas M1-NCCF.

Al preparar materiales bifuncionalizados (M2-NCCF) se pretende mejorar la afinidad entre NCC y matriz polimérica, formando una red mucho más resistente a la que formaría un sistema mono-funcionalizado. Un comportamiento similar al reportado por Favier se observa en los sistemas látex 2-NCCF ^(7,8,10).

Tabla 5.3 Valores del modulo de almacenamiento a 315 K de los materiales compuestos formados a partir de NCCF.

Sistema	E'(Mpa) (T=315 K)
Látex 1 ¹	1.05
M-NCC 10%	1.77
M-NCC-MPS10%	1.99
M-NCC-HPC10%	0.59
M-NCC-ASA10%	4.34
Látex 2 ²	2.15
M2-NCC 10%	6.36
M2-NCC-MPS10%	3.66
M2-NCC-HPC10%	9.37
M2-NCC-ASA10%	20.76

De los materiales bifuncionalizados el que mejor estabilidad térmica y rigidez presentan en la región cauchocástica es el M2-NCCASA 10%. El agente funcionalizante ASA resultó ser el agente de enlace con mejores propiedades mecánicas en materiales compuestos formados por matrices poliméricas de poli (acetato de vinilo) y NCC.

En base a los resultados obtenidos mediante el análisis mecánico-dinámico, se propuso determinar los valores de T_g de los materiales compuestos por medio de la técnica de DSC, así como también realizó la prueba de solubilidad de los diferentes materiales compuestos, con el fin de determinar el % de entrecruzamiento que existe en los materiales compuestos mono funcionalizados y bifuncionalizados

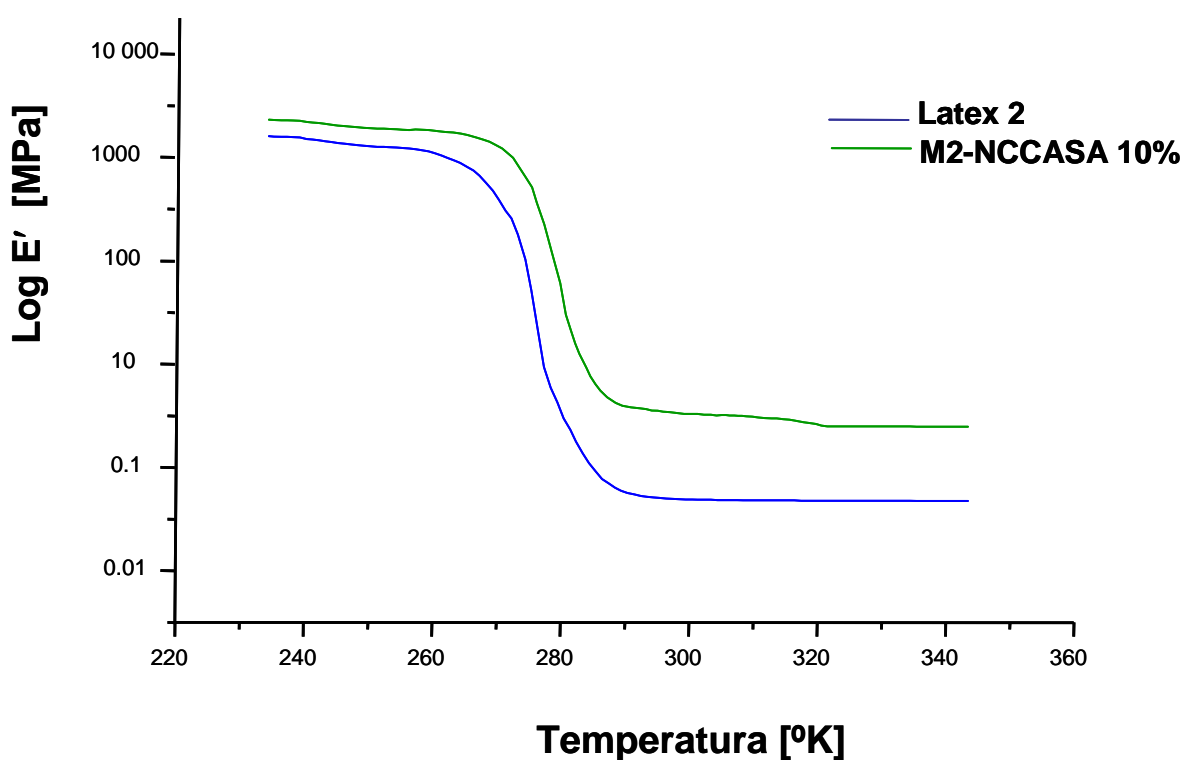


Figura 5.3 Evolución del módulo de almacenamiento en función de la temperatura del látex 2 y el material compuesto M2-NCCASA 10%

En la Figura 5.3 se denota la evolución del módulo de almacenamiento en función de la temperatura de la matriz polimérica funcionalizada y del material compuesto formado con la matriz funcionalizada y los NCCF con ASA. En la gráfica podemos observar que los dos materiales presentan un comportamiento típico de un polímero amorfo termoplástico, ya que se exhibe una caída del módulo cerca de la T_g de más de 10 décadas.

Los materiales presentan un comportamiento similar a bajas temperaturas (200 a 270 K), sin embargo a altas temperaturas (270 a 350 K) el material compuesto M2-NCC ASA 10% presenta mayor rigidez así como también mayor estabilidad térmica que el látex 2.

Como se menciona en la sección 1.3.11 la utilización de agentes compatibilizantes como el ASA que funciona como agente de enlace entre NCC y la matriz polimérica, formando una red flexible entre la celulosa y la matriz polimérica, lo que explicaría una mayor rigidez de la matriz polimérica con las NCC.

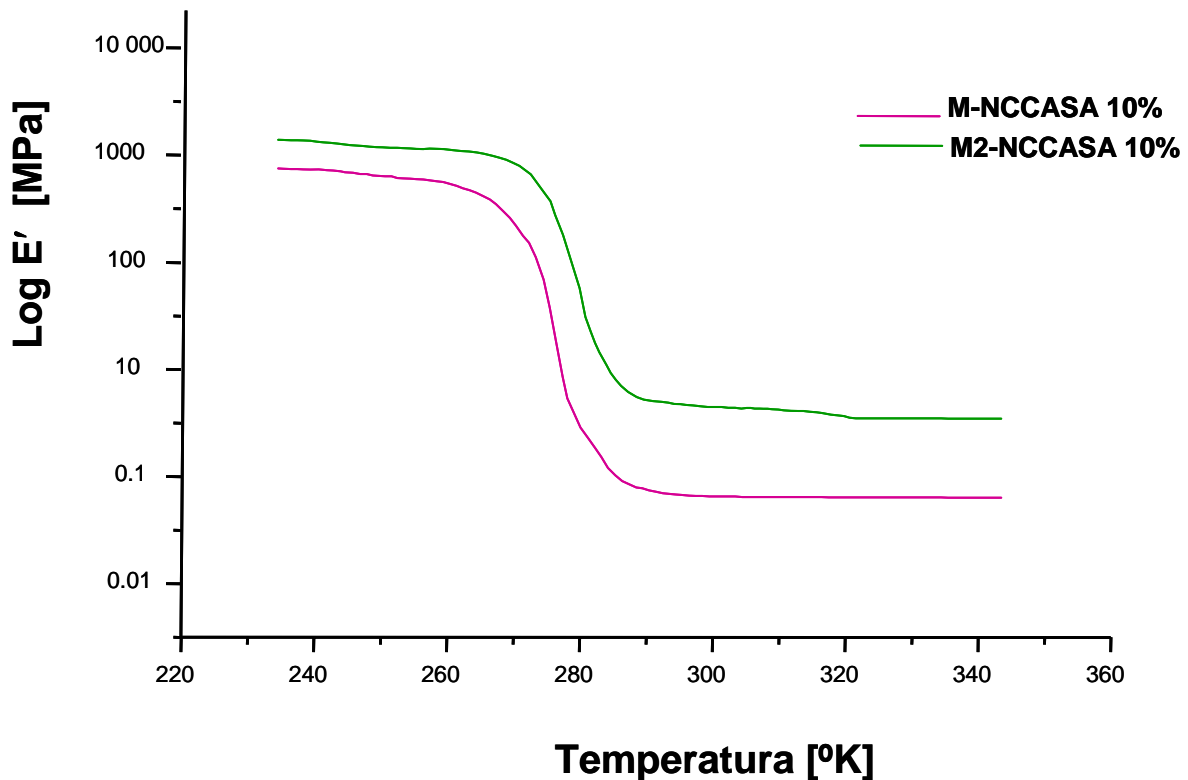


Figura 5.4 Evolución del módulo de almacenamiento en función de la temperatura de los materiales compuestos M-NCC ASA 10% y M2-NCC ASA 10%

En la Figura 5.4 se aprecia la evolución del módulo de almacenamiento en función de la temperatura de los materiales compuestos monofuncionalizados y bifuncionalizados. Como podemos observar en la región cauchocástica se puede apreciar el aumento de la rigidez que presentan los materiales compuestos. De estos dos materiales el M2-NCC ASA 10% presenta valores de módulo 10 veces mayores a los que presenta M-NCC ASA 10% en un rango de temperaturas de 200 a 270 K. Estos valores de módulo representan una gran estabilidad térmica y un efecto de rigidez importante. Al funcionalizar la superficie de los NCC con el ASA funciona como agente de enlace entre NCC y la matriz polimérica, formando una red flexible entre la celulosa y la matriz polimérica, lo que explicaría mayor rigidez de la matriz polimérica con los NCCF.

Por otro lado si se prepara una matriz funcionalizada y se mezcla con NCCF se obtienen materiales bifuncionalizados (M2-NCCF) los cuales forman redes mucho más resistentes a las que formaría un sistema mono-funcionalizado.

5.4.4 Análisis de solubilidad de los materiales compuestos

Es bien conocido que los polímeros reticulados presentan enlaces, los cuales son insolubles en todos los disolventes que son capaces de disolver un polímero lineal. Sin embargo estos disolventes presentan la propiedad de hinchar el material reticulado ⁽⁹⁾. Como se menciona en la sección 1.3.5 en trabajos reportados anteriormente se describe la utilización de técnicas de hinchamiento de la matriz con disolvente para medir la reticulación.

Las cadenas de las matrices poliméricas, estudiadas en este trabajo presentan baja cantidad de reticulación (aproximadamente el 7.39%)

Tabla 5.2 Valores de Tg, fracción en peso soluble de los materiales compuestos con NCC modificados y sin modificar.

Muestra	Fracción en	Peso	Tg (°K)
	Polímero Insoluble	Polímero Soluble	DSC
Látex 1	0.80	99.20	265
M-NCC 10%	8.0	92.0	279
M-NC- MPS 10%	13.0	87.0	278
M-NCC HPC 10%	11.0	89.0	269
M-NCC ASA 10%	10.0	90.0	264
Látex 2	7.39	92.6	268
M2-NCC 10%	13.3	86.69	278
M2-NCC-MPS 10%	25.95	74.04	275
M2-NCC-HPC 10%	29.76	70.23	277
M2-NCC-ASA 10%	45.76	54.23	276

En la Tabla 5.1 se observa el aumento en el valor de la Tg que presenta los materiales compuestos formados con NCC. El porcentaje de polímero insoluble que se encontró en las muestras, puede ser relacionado con una mayor adhesión matriz-NCC. Los materiales compuestos formados con NCCF funcionalizados con (ASA y HPC) son los que presentan menor solubilidad, es decir una mayor cantidad de material insoluble en comparación con los demás materiales compuestos. Este análisis muestra la evidencia de la presencia de enlaces entre los nanocristales de celulosa y la matriz polimérica más fuerte.

5.4.5 Estructura de los materiales compuestos

En la Figura 5.5 podemos observar que como la dispersión de los NCC en la matriz polimérica no es homogénea, existiendo aglomerados de NCC. Al modificar la superficie de los NCC se pretendía aumentar la compatibilidad de los NCC con la matriz polimérica, para que existieran mayor número de enlaces de unión en la interfase y las propiedades mecánicas de la matriz polimérica fueran mayores.

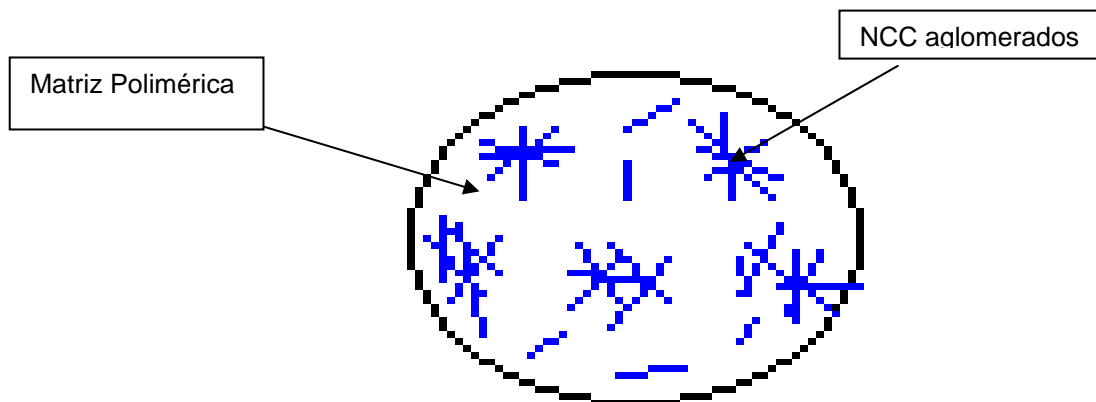


Figura 5.5 Representación física de la posible estructura de un material compuesto con NCC

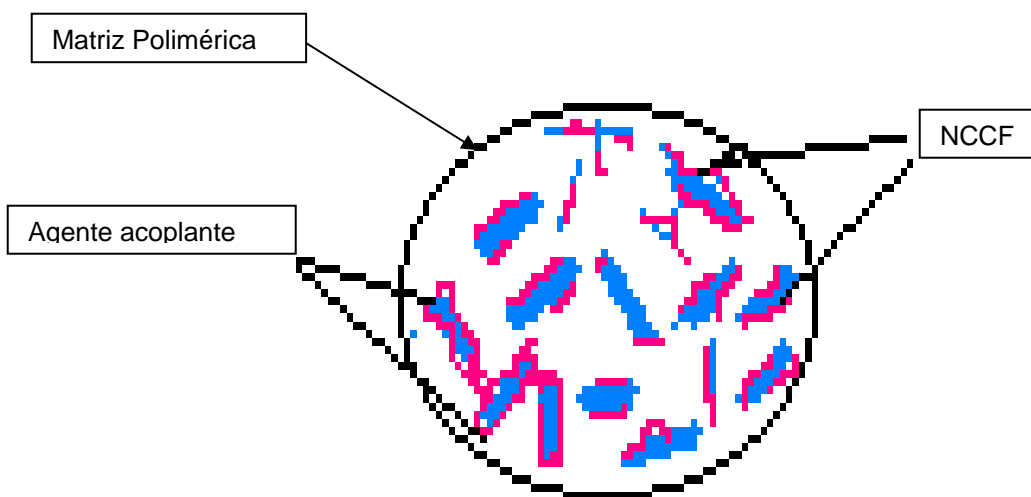


Figura 5.6 Representación física de la posible estructura de un material compuesto con NCCF

De los tres sistemas modificadores de superficie utilizados, el ASA es el que presento mejores resultados al ser mezclado con la matriz polimérica funcionalizada. Esto debido a los nuevos enlaces que se forman entre los grupos OH de los NCC, los grupos carboxílicos del ASA y los grupos carboxílicos de la matriz polimérica los cuales aumentaron en número al funcionalizar el látex 2 con el MMD. Esta nueva estructura de red interna permite a los materiales compuestos presentar mejores propiedades mecánicas y estabilidad térmica. Ver figura 5.6

5.5 Revisión Bibliográfica

- 1.- Milewski, J., & Katz, H. Handbook of fillers and Reinforcedments for plastics. (1980)
- 2.- Garcia-Ramirez, M., Cavailié, J.Y. & Dufresne, A. *J. Polym. Sci. part b: Polym Phys.* 33. (1995).
- 3.- Alberola N., Bas, C., & Mele, P. "A review of particulate reinforcement theories for polymer composite" *J.Mater.Sci.*, 25,4933, (1995).
- 4.- Bledzki, A., & Gassan, J. "Composites reinforced with cellulose based fibre." *Prog.Polym.Sci.* 24, 221-274. (1999).
- 5.- Raj, R.G., Kokta, B.V., & Groleau, G. "Use of wood fibres as a filler in polyethylene: studies on mechanical properties" *Plast. Rubber Comp. Process. Appl.*, 11, 215-221 (1989).
- 6.- Anthoine, G., Arnold, R., & Boustany, K. "Reinforcement of rubber with discontinuous cellulose fibre". *Rubber India*, Sept., 24-30 (1976).
- 7.- Favier, V., Chanzy, H. & Cavailié, J.Y. " Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers" *Macromolecules*, 28, 6365 (1995)
- 8.- Chazeau, L., & Cavaille, J.Y. "Mechanical behaviour above Tg of plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers a SANS structural study". *Polymer.* 40, 5333-5344 (1999).
- 9.- Flory, P.J. "Principles of polymer chemistry". Cornell University Press, Ithaca, New Yorkpp576-589 (1971)
- 10.- Favier, V. " Etude de nouveaux materiaux composites obtenus a partir de latex filmogenes et de whiskers de cellulose: effets de percolation mécanique" These, Institut national polytechnique de Grenoble, Octobre (1995).

CAPÍTULO VI

PRUEBAS DE ADHESIÓN.

6.1 Objetivo: Realizar pruebas de adhesión de los sistemas Látex-Látex modificado y látex- látex fibras.

6.2 Introducción.

6.2.1 Determinación de la fuerza de unión en los adhesivos.

Las pruebas mecánicas destructivas son empleadas normalmente para determinar la fuerza de las uniones de los adhesivos. Generalmente las pruebas más comunes son las de segmentación y desgarre. Existe otro camino para determinar la fuerza de unión de un adhesivo y es mediante la determinación del trabajo requerido para separar o fracturar el material de unión ⁽¹⁾.

Durante la fractura de la unión, el adhesivo y los sustratos enlazados son deformados por la fuerza aplicada. Al ser los materiales inelásticos en diferentes grados, parte de la energía empleada para separar los materiales es disipada y el trabajo de separación determinado por medio de una prueba mecánica es mucho mayor que el calculado mediante las consideraciones de equilibrio. La adhesión es la fuerza requerida para remover un sustrato unido a un sustrato de prueba con un adhesivo. La prueba de adhesión puede presentar diferentes tipos de fallas:

“A” Adhesiva, se presenta cuando la película de adhesivo es removida completamente del papel sin dejar trazas o residuos de adhesivo en el otro sustrato.

“C” Cohesiva, se presenta cuando el adhesivo queda en ambas superficies del sustrato al separar las películas e implica una adhesión óptima.

“D” Desgarre, se presenta cuando la película de papel se rompe durante el proceso de separación.

Algunas causas que producen pobres uniones adhesivas son:

Pobre mojabilidad del sustrato por el adhesivo

- Tensiones internas en la unión adhesiva. Estas se pueden reducir por adición de cargas en los adhesivos.
- Contaminación superficial (agentes desmoldantes, grasas, etc.)
- Deficiente tratamiento superficial
- Inadecuado proceso de aplicación de los adhesivos y/o inadecuada manera de realizar las uniones adhesivas.

6.3 Parte experimental.

6.3.1 Reactivos y equipo.

Para la realización de la prueba de adhesión se utilizó: una suspensión de NCC al 1% peso con pH= 7 sin funcionalizar y una suspensión de NCCF; un látex VAM-ABu denominado **látex 1** con 30% de sólidos; un látex terpolímero VAM-ABu-MDM denominado **látex 2** con 30% de sólidos.

El equipo utilizado para la prueba fue una prensa hidráulica y un dinamómetro Zwick, el material a unir con los látex fueron piezas de pino de 2.5 cm X 2.5 cm X 6.5 cm.

6.3.2 Procedimiento experimental.

6.3.2.1 Prueba de adhesión en tensión.

Condiciones:

- 1.- La prueba de adhesividad se debe de realizar a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y humedad relativa de $50 \pm 5\%$.
- 2.- Se preparan los látex al 10% de sólidos al igual que las mezclas de látex con nano-cristales de celulosa.
- 3.- La superficie del material que será unida, puede ser lavada con algún tipo de solvente, para evitar la presencia de impurezas grasosas.

Procedimiento:

- 1.- Se limpia perfectamente la superficie de las piezas de pino para evitar la presencia de cualquier tipo de grasa.
- 2.- Se agitan los látex preparados al 10% de sólidos para que tengan una consistencia uniforme.
- 3.- Se aplica una capa de adhesivo de 0.25 mm (aprox. 1.5 g de látex) sobre la pieza de pino, ocupando una superficie aproximada de 6.25 cm^2 .
- 4.- Se unen las tres piezas de pino en forma de traslape en dirección paralela como se observa en la Figura 6.1.
- 5.- Se presionan las superficies con una prensa durante 2 horas aplicando una fuerza de 30 lb/plg^2 . Figura 6.2
- 6.- Posteriormente las piezas pegadas se colocan en una estufa durante 30 minutos a 70°C para secar completamente el adhesivo.
- 7.- Después de 24 horas las piezas pegadas, se colocan en las abrazaderas del Zwick y son separadas a una velocidad de 0.8 mm / segundo . Se registra la fuerza que causa la separación de las piezas. Ver las figuras siguientes:



Figura 6.1



Figura 6.2



Figura 6.3 Mordazas



Figura 6.4 Dinamómetro Zwick

6.4 Resultados y Discusión.

Como se puede observar en la Tabla 6.1 el látex 1 presenta menor esfuerzo a la ruptura que el látex 2, mediante esta prueba podemos constatar la función de los maleatos de mono alquilo como monómeros funcionales. Estos materiales ayudan a mejorar las propiedades de adhesión de un látex base acetato de vinilo con sustratos celulósicos. Al incorporar grupos carboxílicos al látex 1 los sitios reactivos de las partículas de látex se incrementan, la formación de puentes de hidrógeno aumenta y como consecuencia el esfuerzo a la ruptura es mayor.

Tabla 6.1 Resultados de la prueba de adhesión.

Codificación de las muestras	Esfuerzo de Ruptura (lb/plg²)
Látex 1¹	0.12
M-NCC 10%	0.15
M-NCC-MPS10%	0.19
M-NCC-HPC10%	0.18
M-NCC-ASA10%	0.20
Látex 2²	0.19
M2-NCC 10%	0.20
M2-NCC-MPS10%	0.22
M2-NCC-HPC10%	0.21
M2-NCC ASA10%	0.24
Adhesivo comercial	0.20

Al comparar el desempeño del látex 2 con un adhesivo comercial, podemos observar en la Tabla 6.1 que el valor del esfuerzo a la ruptura es muy similar. Cabe mencionar que el látex 2 no se encuentra formulado para funcionar como adhesivo.

Los sistemas en donde se funcionalizó únicamente los NCC, presentan valores de esfuerzo a la ruptura menor que para el látex 2. Ver Tabla 6.1.

Al parecer los grupos carboxílicos del ASA y del MPS no se encuentran en cantidad suficiente como para formar una mayor cantidad de puentes de hidrógeno y de esta manera mejorar la adhesión de estos sistemas con sustratos celulósicos, comparándolos con el látex 2. Otro aspecto importante a considerar para este caso, es la ubicación del grupo carboxílico en la estructura del MPS y del ASA, ya que en esa posición el acceso al grupo carboxílico es más difícil, que si la cadena fuera lineal o se encontrara en superficie como sucede con las partículas del látex 2.

Los sistemas doblemente funcionalizados (fibras y látex) presentan los mayores valores de esfuerzo a la ruptura de todos los sistemas estudiados anteriores. Esta doble funcionalización permite tener una mayor cantidad de grupos carboxílicos formando una red interna entre látex, NCC y el sustrato celulósico incrementándose de esta manera la adhesión en los sustratos celulósicos.

En la Tabla 4.4 se puede observar la energía superficial de los nano cristales de celulosa modificados en superficie, de los cuales, los nano-cristales de celulosa modificados en superficie con el ASA presentan valores de energía superficial menor a la de los nano-cristales sin modificar, podemos pensar que el látex mojara mejor la superficie de los nano-cristales modificados con ASA que al resto de los nano-cristales y de esta manera el esfuerzo a la ruptura de este sistema será mayor. Como se puede corroborar en la Tabla 6.1 en donde el sistema funcionalizado con ASA es el que presentan mayor esfuerzo a la ruptura. La adhesión entre sustratos celulósicos y este tipo de sistemas fue la mejor. El agente funcionalizante ASA presenta en su estructura dos grupos carboxílicos los cuales le dan un potencial mayor para formar puentes de hidrógeno y de esta manera mejorar las propiedades adhesivas del sistema.

6.5 Referencias Bibliográficas

- 1.- **Herman, F.M., & Bikales, R.M.** Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 1 476-503 (1985)
- 2.- **Kinloch, A.J.** “ Adhesion and Adhesives. Science and Technology”. Chapman and Hall, Londres (1987).
- 3.- **Skeist, I.** “Hand book of Adhesives”. 3ª Ed. Van Nostrand, New York (1990).
- 4.- American Society for Testing and Materials. 1981. “Standard test method for strength properties of adhesive bonds in shear by compression loading. ASTM D 905-49 (Re-approved 1981) ASTM Philadelphia, PA.
- 5.- American Society for Testing and Materials. 1981.”Standard test method for measuring strength and shear modulus of non-rigid adhesives by the thick adhered tensile lap specimen”. ASTM D 3983-81(Re-approved 1986), ASTM Philadelphia, PA.

CONCLUSIONES GENERALES

Se determinó el efecto de la funcionalización de los copolímeros de acetato de vinilo-acrilato de butilo en la interacción con nano-cristales de celulosa funcionalizados y sin funcionalizar, para lo cual, entre otras cosas, se sintetizaron y caracterizaron maleatos de mono alquilo, que no son producidos industrialmente.

El procedimiento para la síntesis de estos monómeros resultó sencillo; sin embargo, se presentaron dificultades en la etapa de purificación, sobre todo en los monómeros sintetizados a partir de alcoholes de bajo peso molecular como el butanol. El proceso de purificación se vio afectado por la formación de di-ésteres como subproducto y por la presencia de reactivos residuales.

Además se desarrollo un proceso nuevo de síntesis para incrementar la producción del maleato de monobutilo, que consistió en controlar la cantidad de agua producida durante la reacción, de esta manera se evitó la formación de ácido maleico.

Al igual que Zicmanis y colaboradores se utilizó la técnica de cristalización para purificar los monoésteres de alto peso molecular tales como el maleato de monododecilo y el maleato de monohexadecilo [Zicmznis, 1997].

Por otra parte se establecieron las condiciones óptimas para el control de la reacción de polimerización en emulsión del acetato de vinilo con los maleatos de monoalquilo. Se determinó que el proceso semi-continuo es el mejor sistema para obtener copolímeros de acetato de vinilo-maleatos de mono alquilo que el proceso batch, debido a que se obtienen látex estables y con buenas propiedades.

También se determinó que el látex con mejor estabilidad es el látex acetato de vinilo-co-maleato de monododecilo (VAM-co-MDM (d)). Mediante un análisis coloidal del látex VAM-co-MDM (d) se mostró que el 75% de los grupos carboxílicos provenientes del maleato de monoalquilo se encuentran en el suero, originando un comportamiento similar al reportado por Vanderhoff y colaboradores al trabajar con un sistema acetato de vinilo-poli (ácido acrílico), en donde los monómeros presentan una tendencia a polimerizar en el agua debido a su gran

solubilidad [Vanderhoff, 1971]. Ya que los maleatos de monoalquilo presentan gran solubilidad a pH = 5, tienden a polimerizar en el agua, dando como resultado copolímeros acetato de vinilo-co-maleato de monoalquilo (VAM-co-MMA) con una mínima cantidad de maleato de monoalquilo y valores de Tg muy similar al valor de la Tg del poli (acetato de vinilo) (poli-VAM(b)).

Al igual que Wu y colaboradores se observó que al aumentar la cantidad de maleato de monoalquilo (MMA), el peso molecular del copolímero disminuye considerablemente con respecto al valor del poli (acetato de vinilo). La disminución de pesos moleculares puede deberse a fenómenos de transferencia de cadena provocada por los MMA. Tradicionalmente el estado de transferencia no afecta en general la velocidad de polimerización, sin embargo las reacciones de transferencia dominan el control del peso molecular. [Gilbert,1995],[Souheng, 2000] y [Donescu, 1994].

En los sistemas acetato de vinilo-co-maleato de monoalquilo (VAM-co-MMA) se observó que la reacción de polimerización se vuelve lenta conforme aumenta la concentración de maleatos de monoalquilo (MMA), este fenómeno fue también observado por Wu y colaboradores en un sistema VAM-co- mono octil maleato; este fenómeno es atribuido a la baja solubilidad que presentan los MMA en agua y acetato de vinilo, lo que ocasiona una disminución en la velocidad de traslado del MMA, de las gotas de acetato de vinilo a las partículas de polímero a través de la fase acuosa [Souheng, 2000].

Por otro lado, se desarrolló un proceso para sintetizar nuevos terpolímero acetato de vinilo-acrilato de butilo- maleato de monododecilo (VAM-ABu-MDM), que consistió en disolver el maleato de monododecilo (MDM) en el acrilato de butilo (ABu), evitando de esta manera el problema de la polimerización en el agua que presentan los sistemas acetato de vinilo-maleato de monoalquilo (VAM-MMA).

El análisis coloidal del látex VAM-ABu-MDM mostró que el 22.7 % de los grupos carboxílicos se encuentran en el suero, cantidad menor a la encontrada en el sistema acetato de vinilo-co-maleato de monododecilo (VAM-co-MDM).

Al caracterizar el terpolímero VAM-ABu-MDM, se mostró que estos nuevos materiales presentan propiedades de estabilidad térmica en la parte plástica a altas temperaturas.

Una vez obtenida la matriz polimérica, se desarrolló un proceso para la preparación de una suspensión acuosa estable de nano-cristales de celulosa sin funcionalizar (NCC) a partir de fibras de algodón provenientes de papel filtro, mediante un proceso de hidrólisis ácida, tomando como base el trabajo desarrollado por Favier y colaboradores. [Favier, 1995].

Luego de obtener los nano-cristales de celulosa sin funcionalizar (NCC), se desarrolló un proceso de modificación superficial de éstos, utilizando 3-(trimetoxi silano)-metacrilato de propilo (MPS), Hidróxi propil celulosa (HPC) y Anhídrido alquenil succínico (ASA). Al funcionalizar la superficie de los NCC se eliminó parcialmente el efecto de los grupos OH y se disminuyó la polaridad de las superficies. Por medio de la técnica de ángulo de contacto y espectroscopia de infrarrojo se verificó la modificación de los NCC. [Gousse, 2002]

Gracias al proceso de funcionalización de los nano-cristales de celulosa sin funcionalizar (NCC) desarrollado, fue posible obtener una suspensión acuosa estable de NCCF.

Además se desarrolló un proceso para la preparación de materiales compuestos con 10% en peso de NCC sin problema de viscosidad, obteniéndose una mezcla homogénea y estable. Este proceso consiste en modificar el valor del pH de la suspensión de los NCC de 2 a 7.

Al incorporar los NCC a las matrices poliméricas se lograron efectos de reforzamiento del material polimérico. Los materiales preparados con NCCF y las matrices poliméricas presentaron efectos de estabilidad térmica y reforzamiento, propiedades que Favier y colaboradores ya habían reportado en trabajos anteriores con NCC de tunesi y una matriz estireno-acrilato de butilo [Favier, 1995].

Los materiales compuestos bifuncionalizados formados con los nano-cristales de celulosa funcionalizados (NCCF) y el terpolímero acetato de vinilo-acrilato de butilo-maleato de mono dodecilo proceso semi-continuo (látex 2) fueron los materiales de mejores propiedades de reforzamiento y estabilidad térmica. De todos los materiales preparados el material compuesto preparado con nano-cristales de celulosa funcionalizados con anhídrido alquenil succínico (NCC-ASA) presentó mejores propiedades de reforzamiento y estabilidad térmica.

Los materiales compuestos bifuncionalizados presentaron menor solubilidad en cloroformo, en especial el material compuesto formado con NCC-ASA y látex 2, este comportamiento no se había presentado en ningún material compuesto de este tipo. Esta fuerte unión creada (entre los grupos funcionales) se debe a la formación de un enlace más fuerte del tipo puente de hidrógeno entre los NCCF y la matriz. Los resultados de solubilidad fueron congruentes con los resultados obtenidos mediante el análisis mecánico-dinámico.

Los materiales compuestos preparados con nano-cristales de celulosa funcionalizados (NCCF) son materiales no homogéneos y presentan aglomeraciones al igual que los materiales preparados con nano-cristales de celulosa sin funcionalizar (NCC).

Por último se realizaron pruebas de adhesión sobre sustratos celulósicos, donde se determinó que el copolímero de acetato de vinilo-co-acrilato de butilo proceso semi-continuo (látex 1) presenta menor esfuerzo a la ruptura que el terpolímero acetato de vinilo-acrilato de butilo-maleato de mono dodecilo proceso semi-continuo (látex 2), mediante esta prueba se constató la función del maleato de monododecilo como monómero funcional. Al incorporar grupos carboxílicos al látex 1 los sitios reactivos se incrementan dando como consecuencia que el esfuerzo a la ruptura sea mayor. Al comparar el desempeño del látex 2 con un adhesivo comercial para madera, se observó que el esfuerzo a la ruptura de los 2 materiales es muy similar. Cabe mencionar que el látex 2 no se encuentra formulado para funcionar como adhesivo.

Los sistemas donde se funcionalizaron únicamente los nano-cristales de celulosa, presentan esfuerzos a la ruptura menores que el látex 2; al parecer los grupos carboxílicos del anhídrido alquenil succínico (ASA) y del 3-(trimetoxi silano)-metacrilato de propilo (MPS) no se encuentran en concentraciones suficientes como para formar mayor cantidad de puentes de hidrógeno y de esta manera mejorar la adhesión. Otro aspecto importante a considerar para este caso, es la ubicación del grupo carboxílico dentro de la cadena del MPS y del ASA, ya que el acceso a este se dificulta por la posición en que se encuentra, lo que no sucedería si la cadena fuera lineal o se encontrara en superficie como sucede con las partículas del látex 2.

De todos los sistemas estudiados, los sistemas doblemente funcionalizados presentan mayor esfuerzo a la ruptura. Esta doble funcionalización permite tener mayor cantidad de grupos carboxílicos que pueden formar una especie de red interna entre el látex, la fibra y el agente funcionalizante, incrementándose de esta manera la adhesión.

Dentro de los sistemas doblemente funcionalizados, los sistemas con ASA son los que presentaron mayores esfuerzos a la ruptura y la adhesión entre sustratos celulósicos. Esta unión puede atribuirse a interacciones entre el grupo ácido del anhídrido alquenil succínico con el maleato de monododecilo.