



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

POLIMERIZACIÓN DEL ACETATO DE VINILO  
CON MONÓMEROS BIFUNCIONALES: CINÉTICA,  
MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS Y  
PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS PELÍCULAS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

(INGENIERÍA QUÍMICA)

P R E S E N T A :

MARÍA ESTHER TREVIÑO MARTÍNEZ



TUTOR:  
DR. LEONARDO RÍOS GUERRERO

2010



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. HUMBERTO VÁZQUEZ TORRES (UAM I)**

**Secretario DRA. JUDITH CARDOSO MARTÍNEZ (UAM I)**

**Vocal: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA (FQ)**

**1<sup>er</sup>. Suplente: DRA. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA (IIM)**

**2<sup>do</sup>. Suplente: DR. LEONARDO RÍOS GUERRERO (CONACyT)**

**Lugar donde se realizó la tesis:**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**TUTOR DE TESIS:**

---

**DR. LEONARDO RÍOS GUERRERO**

*Para quienes ya no están pero siempre me acompañan,  
Mami, Abuelita Vicky y Tía Lucy  
Para quienes siempre me alientan a seguir adelante,  
Papi y Tía Coco  
Para quien comparte conmigo lo bueno y lo malo de la vida,  
Abel  
Para quienes son mi gran fuente de inspiración,  
Mis queridísimos Ángela y Chuy*

## ***Agradecimientos***

*Al ser que en incontables ocasiones me dio muestras de que estaba apoyando mi esfuerzo; moviendo hilos invisibles para ponerme en el lugar indicado, cancelando citas para que pudiera leer un aviso en la pared, retrasando vuelos para que no perdiera el avión.....*

*A la UNAM y al CIQA, por la oportunidad que me brindaron para que pudiera desarrollar mi trabajo de tesis y lograr el grado de Doctor en Ingeniería Química.*

*Al CONACYT por el apoyo económico otorgado a través del Proyecto de Investigación 28558U.*

*Al Dr. Leonardo Ríos, mi asesor de tesis, quien a pesar de sus múltiples ocupaciones siempre tuvo tiempo para atenderme y orientarme.*

*A los miembros del Comité Evaluador, Dr. Rafael Herrera, Dra. Judith Cardoso, Dra. Patricia Guadarrama y Dr. Humberto Vázquez, quienes aportaron valiosas observaciones para mejorar el contenido del documento de tesis.*

*A Paty, Bety y Gloria, del Depto. de Control Escolar de la Facultad de Química de la UNAM, quienes siempre fueron extremadamente amables conmigo y me ofrecieron una atención personalizada a pesar de que atienden a cientos de estudiantes.*

*Al Dr. Guillermo López, quien siempre me ha animado a superarse académicamente y ha sido mi asesor y consejero durante más de 20 años.*

*A mis compañeros del Depto. de Procesos de Polimerización del CIQA, Dr. René Peralta, M.C. Ramiro Infante, M.I. Luis Villarreal, M.C. Arturo Cisneros, Dr. Jorge Herrera,*

*Dr. Jorge Carlos Ramírez, Dr. Enrique Jiménez y Dr. Enrique Saldívar, porque absolutamente todos participaron en el desarrollo de mi trabajo de tesis cuando acudí a su oficina para preguntar sobre los más variados tópicos.*

*A mis compañeras y amigas de diferentes áreas del CIQA, Raquel Ledezma, Hilda Prado, Josefina Zamora, Judith Cabello, Diana Iris Medellín, Silvia Torres, Guadalupe Méndez, Blanca Huerta, Miriam Lozano, Esmeralda Saucedo, María Luisa López, Silvia Solís, Sandra Ramos, Gladis Cortez, Hened Saade y Beatriz Reyes, quienes me apoyaron en la caracterización de los productos obtenidos:.*

*A Paty Siller y Daniel Alvarado, del Centro de Información del CIQA, quienes me apoyaron en la consecución de artículos científicos y material bibliográfico.*

*A Elda Hurtado y Rogelio Bernal, del Depto. de Informática del CIQA, quienes me ayudaron en múltiples ocasiones a resolver problemas con el equipo de cómputo y a rescatar archivos cuando todo parecía perdido.*

*Principalmente a Abel, por su amor tan grande, su paciencia, su confianza en mí y su apoyo incondicional a cada decisión que tomo para mi desarrollo profesional.*

# ÍNDICE GENERAL

	Pág.
I INTRODUCCIÓN	1
II ANTECEDENTES	5
2.1 Polimerización radicalica	5
2.2 Copolimerización radicalica	8
2.3 Polimerización en emulsión	16
2.4 Mecanismo de formación de películas a partir de látex	22
2.5 Características de las pinturas y adhesivos de alto desempeño	24
2.6 Preparación de látex funcionalizados	25
2.7 Látex poliméricos con partículas de morfología controlada	26
2.8 Homopolimerización del acetato de vinilo	28
2.9 Copolimerización del acetato de vinilo con acrilato de butilo	29
2.10 Copolimerización del isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ - $\alpha$ -dimetilbencilo	32
III HIPÓTESIS	36
IV OBJETIVOS Y METAS	37
4.1 Objetivos	37
4.2 Metas	37
V PARTE EXPERIMENTAL	38
5.1 Reactivos y materiales	38
5.2 Equipo	39
5.3 Metodología	41
5.3.1 Polimerización en masa	41
5.3.2 Polimerización en emulsión	42
5.3.3 Determinación del diámetro de partícula	43
5.3.4 Determinación del contenido de grupos isocianato	44
5.3.4.1 Titulación potenciométrica	44
5.3.4.2 Espectroscopia de FT-IR	45
5.3.5 Formación de películas	45
5.3.6 Entrecruzamiento acelerado de las películas	46
5.3.7 Determinación del contenido de gel e índice de hinchamiento	46
5.3.8 Determinación de la $T_g$	47

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.	
5.3.9	Propiedades de resistencia a la tensión y elongación de las películas	48
5.3.10	Determinación de viscosidad a dispersiones acuosas de $\text{CaCO}_3$	48
5.3.11	Formación de películas a partir de látex formulados con $\text{CaCO}_3$	48
5.3.12	Evaluación de resistencia a la abrasión de películas formuladas con $\text{CaCO}_3$	49
5.3.12	Evaluación de propiedades adhesivas de los polímeros	49
<b>VI</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>50</b>
6.1	Polimerización en masa	50
6.1.1	Aspectos cinéticos	51
6.1.1.1	Copolimerización del sistema VA/TMI	51
6.1.1.2	Terpolimerización del sistema VA/BA/TMI	52
6.1.2	Determinación de razones de reactividad	54
6.2	Polimerización en emulsión por lotes	63
6.2.1	Aspectos cinéticos	63
6.2.1.1	Efecto del contenido de VA	63
6.2.1.2	Problemas de inhibición y/o retardación de la polimerización	70
6.2.1.3	Efecto de la forma de adición del iniciador	72
6.2.1.4	Efecto de la concentración de surfactante	74
6.2.1.5	Efecto del tipo de surfactante	76
6.2.1.6	Efecto del TMI	83
6.2.2	Estabilidad coloidal de los látex durante su almacenamiento	85
6.3	Formación de películas y evaluación de sus propiedades	95
6.3.1	Mecanismo de formación de las películas	95
6.3.2	Efecto del TMI sobre el contenido de gel	99
6.3.3	Efecto del TMI sobre la resistencia al hinchamiento con disolventes	100
6.3.4	Efecto del TMI sobre la densidad de entrecruzamiento	103
6.3.5	Efecto del TMI sobre las propiedades térmicas del polímero	107
6.3.6	Efecto del TMI sobre las propiedades mecánicas de las películas	109
6.3.7	Efecto del TMI sobre la resistencia a la abrasión de películas formuladas con $\text{CaCO}_3$	113
6.3.8	Efecto del TMI sobre las propiedades de los látex al ser evaluados como adhesivos para madera	118
<b>VII</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>121</b>

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
VIII TRABAJO FUTURO	124
IX BIBLIOGRAFÍA	125



## RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la copolimerización del acetato de vinilo, VA, con el acrilato de butilo, BA, y el monómero bifuncional isocianato de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, TMI. El objetivo principal es esclarecer el mecanismo mediante el cual ocurre la copolimerización en emulsión por lotes y determinar el efecto de la concentración del TMI sobre las propiedades de las películas formadas a partir de los látex obtenidos. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 40 °C para minimizar la hidrólisis del grupo isocianato del TMI. Se utilizó un iniciador de tipo redox formado por persulfato de potasio y metabisulfito de potasio. Como surfactantes se utilizaron el dodecil sulfato de sodio, SDS, y el dodecil bencensulfonato de sodio, SDBS. Existe una gran diferencia en la reactividad de los monómeros, lo cual ocasiona que la polimerización proceda en dos etapas. En la primera se forma un terpolímero rico en BA y TMI, mientras que en la segunda se forma un homopolímero de VA, PVA. La heterogeneidad en la composición del polímero obtenido ocasiona que se formen partículas de morfología núcleo-coraza. El terpolímero rico en los monómeros más hidrófobos, BA y TMI, se localiza principalmente en el núcleo, mientras que el polímero más hidrófilo, PVA, se localiza en la coraza. La posible migración de las moléculas de surfactante hacia el interior de las partículas, al ser solubilizadas por la coraza de PVA, tiene como consecuencia una pobre estabilidad coloidal de los látex durante su almacenamiento a temperatura ambiente. No obstante, el entrecruzamiento originado por TMI tiene como consecuencia un incremento en la resistencia de las películas al hinchamiento con diferentes disolventes, la resistencia a la abrasión de películas formuladas con  $\text{CaCO}_3$ , y la fuerza adhesiva del polímero cuando se utilizó para unir probetas de madera.

# I INTRODUCCIÓN

---

La polimerización en emulsión del acetato de vinilo, VA, es de interés tanto científico como tecnológico debido a que su polaridad, alta reactividad y alta solubilidad en el agua, ocasionan que su mecanismo de polimerización difiera del reportado para monómeros no polares o poco solubles en el agua.<sup>[1]</sup> Estas mismas características ocasionan que sea difícil lograr su copolimerización con monómeros hidrófobos, ya que las concentraciones relativas de los comonómeros en el agua y el sitio de la polimerización son significativamente diferentes.<sup>[2]</sup>

El poli(acetato de vinilo), PVA, tiene una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de  $\sim 30^\circ\text{C}$  y una temperatura mínima de formación de película, MFT, de  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Estos valores limitan su uso en muchas aplicaciones porque, a temperatura ambiente, la  $T_g$  es muy baja como para que pueda ser utilizado como un plástico rígido y la MFT es muy alta como para actuar como un aglutinante efectivo de pigmentos y cargas.<sup>[2]</sup>

Existe un gran interés comercial por los látex de PVA, los cuales son utilizados principalmente en la preparación de adhesivos y pinturas. Sin embargo, al ser comparados con otros látex poliméricos, los de PVA tienen como desventaja su baja resistencia al agua y al calor.<sup>[3]</sup>

Las desventajas del PVA pueden ser solventadas mediante la copolimerización del VA con otros monómeros vinílicos, cuya selección depende de la aplicación final. Por ejemplo, los copolímeros de VA con acrilonitrilo producen películas con alta resistencia al calor, mientras que los copolímeros de VA con monómeros acrílicos como el acrilato de butilo, BA, son excelentes al ser utilizados como pinturas para interiores y exteriores.<sup>[2]</sup>

## INTRODUCCIÓN

Las pinturas y adhesivos base agua consisten de partículas de polímero, estabilizadas con surfactante, dispersas en un medio continuo acuoso. Una vez que el producto es aplicado, el agua se evapora y se forma una película polimérica. En general, para que una película tenga buenas propiedades mecánicas, las cadenas poliméricas deben tener un peso molecular muy alto, o bien, estar entrecruzadas con enlaces químicos adicionales.<sup>[4]</sup> El desarrollo de sistemas termoplásticos capaces de entrecruzarse, una vez que ha terminado el proceso de formación de la película, puede considerarse como una opción efectiva de mejorar las propiedades de las pinturas y adhesivos base agua.<sup>[5]</sup>

Durante el proceso de formación de la película es de gran importancia el grado de difusión de las cadenas de polímero entre partículas adyacentes, ya que de ello dependen sus propiedades finales.<sup>[6]</sup> El entrecruzamiento mejora las propiedades de las películas poliméricas, incrementando la resistencia al impacto, a la tensión y al despegado, así como la resistencia al agua y a diferentes productos químicos.<sup>[7]</sup> Sin embargo, el nivel de entrecruzamiento debe ser controlado, ya que lo ideal es obtener un material con una combinación adecuada de sus propiedades. Por ejemplo, si el grado de entrecruzamiento es alto, aumenta la rigidez de la película pero disminuye su flexibilidad.<sup>[8]</sup>

La primera condición para el buen desempeño de una pintura o un adhesivo base agua, es la adhesión entre el látex y el sustrato. A su vez, el principal requerimiento para una buena adhesión es que exista un contacto íntimo entre el látex y la superficie del sustrato. La regla general es que los polímeros flexibles a temperatura ambiente tienen una mejor adhesión, ya que pueden adaptarse mejor a las irregularidades microscópicas de la superficie del sustrato. Debido a que las fuerzas atractivas que promueven la adhesión tienen una dependencia inversa a la sexta potencia con las distancias intramoleculares, entre mayor sea el contacto a nivel molecular, mejor será la adhesión.<sup>[9]</sup>

Una manera de obtener sistemas capaces de formar entrecruzamientos es mediante la copolimerización de monómeros convencionales con monómeros que tienen dos o

## INTRODUCCIÓN

más grupos reactivos. Estos monómeros bifuncionales copolimerizan por medio de uno de sus grupos reactivos, mientras que el otro permanece disponible para la subsecuente reacción de entrecruzamiento por radiación, tratamiento térmico o catálisis. Los grupos reactivos residuales son principalmente de tipo amino, carboxilo, ciano/isociano, epoxi, hidroxilo y vinilo.<sup>[10]</sup>

El isocianato de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, TMI, es un ejemplo de monómero bifuncional que combina un doble enlace reactivo y un grupo isocianato alifático (-NCO). A pesar de que no es posible la obtención de un homopolímero de TMI, debido a impedimentos estéricos y a una alta estabilidad por resonancia, se ha logrado la obtención de copolímeros con monómeros como el metacrilato de metilo, MMA, y el BA.<sup>[7]</sup> Los copolímeros obtenidos tienen la característica de poder entrecruzarse a temperatura ambiente, en presencia de humedad o de otros agentes entrecruzantes, para dar lugar a la obtención de películas con mejores propiedades mecánicas.<sup>[8]</sup>

Otro estudio interesante fue el realizado por Guo y Wang,<sup>[11]</sup> quienes prepararon polipropileno, PP, injertado con TMI y lograron una gran mejora de la interacción interfacial en mezclas de PP con polvo de madera. Aparentemente, los grupos -NCO del TMI reaccionaron con los grupos -OH en la superficie de la madera para formar enlaces químicos que ocasionaron una mejor adhesión interfacial.

El presente proyecto de investigación tiene como objetivo principal, esclarecer el mecanismo mediante el cual ocurre la copolimerización en emulsión del VA con BA y TMI. Los látex obtenidos podrían ser de gran interés comercial para la fabricación de pinturas. Al momento de aplicarse las cadenas poliméricas serían flexibles y tendrían buenas propiedades de adhesión al sustrato; al paso del tiempo, el entrecruzamiento a temperatura ambiente originado por el TMI le conferiría al recubrimiento una mayor resistencia a la abrasión y a condiciones extremas de humedad y temperatura. Los látex también podrían tener aplicación como adhesivos para madera. El entrecruzamiento de las cadenas poliméricas le daría a la unión adhesiva una mayor resistencia al agua, mientras que la reacción entre los grupos -NCO del TMI y grupos -OH en la superficie de la madera, incrementaría la fuerza de la unión adhesiva.

## INTRODUCCIÓN

El trabajo experimental realizado se divide en las siguientes etapas: a) estudios cinéticos de polimerización en masa para determinar la reactividad de los monómeros durante la copolimerización; b) estudios cinéticos de polimerización en emulsión por lotes para estudiar el efecto de la composición de la mezcla de monómeros, la concentración de surfactante, el tipo de surfactante y la concentración de TMI, sobre la cinética de la polimerización y las propiedades de los látex; c) preparación de películas a partir de los látex para estudiar el efecto de la concentración del TMI sobre el contenido de gel, grado de entrecruzamiento, resistencia a diferentes disolventes, propiedades térmicas y propiedades mecánicas; d) preparación de películas a partir de látex formulados con  $\text{CaCO}_3$  para estudiar el efecto de la concentración de TMI sobre la resistencia a la abrasión de las mismas y; e) evaluación preliminar de las propiedades de los látex al ser utilizados como adhesivo para unir probetas de madera.

## II ANTECEDENTES

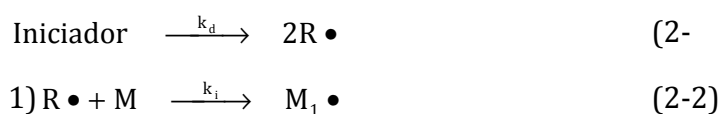
---

### 2.1 Polimerización radicalica

Por conveniencia se ha clasificado como polímeros vinílicos a todos aquellos que son obtenidos mediante reacciones de adición de dobles enlaces carbono-carbono. Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de este tipo de polímeros, es la polimerización por radicales libres. A continuación se describe una forma generalizada del mecanismo mediante el cual ocurre este tipo de polimerización.<sup>[12]</sup>

Por principio, se asume que la formación de una macromolécula en una polimerización en cadena iniciada por radicales libres, consta de tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación.

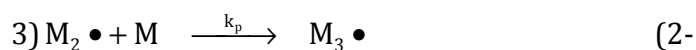
La etapa de iniciación involucra dos reacciones: descomposición del iniciador para dar lugar a radicales de iniciador,  $R\bullet$ , seguido por la adición de  $R\bullet$  a una molécula de monómero,  $M$ , para dar lugar a radicales monoméricos,  $M_1\bullet$ .



Donde  $k_d$  y  $k_i$  son las constantes de velocidad de las dos reacciones.

La etapa de propagación comprende de las reacciones de adición del radical monomérico a otra molécula de monómero para formar un nuevo radical,  $M_2\bullet$ ; seguido por la adición sucesivas de radicales, oligoméricos o poliméricos, a moléculas de monómero disponibles.

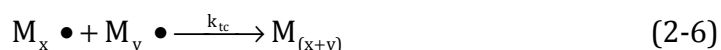
## ANTECEDENTES



Donde  $k_p$  es la constante de velocidad de las reacciones de propagación.

En cada una de estas reacciones, la repulsión estérica favorece el ataque del radical al carbón del doble enlace menos impedido y la estabilización por resonancia favorece la formación de un radical libre más estable. Este tipo de propagación es el más común y se conoce como orientación cabeza-cola; aunque se ha encontrado por espectroscopia de RMN que cantidades significativas de estructuras cabeza-cabeza pueden presentarse en ciertos polímeros que contienen flúor.

La propagación continúa hasta que ocurre alguna reacción que la termina. Las dos principales formas de terminación que pueden ocurrir en polimerización por radicales libres son por acoplamiento o combinación de radicales (2-6) y por desproporción (2-7), que involucran la transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno, de la cola de una cadena a otra.



Donde  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  son las constantes de velocidad para cada reacción.

De la reacción de terminación por combinación se obtienen cadenas de polímero con fragmentos de iniciador en ambos extremos, mientras que de la reacción de terminación por desproporción se obtienen cadenas con un fragmento de iniciador en un extremo y un doble enlace terminal en el otro extremo. Ambas reacciones de terminación son controladas por difusión y requieren el apareamiento de espines de electrones. El que la terminación ocurra por acoplamiento o por desproporción

## ANTECEDENTES

depende en gran medida de la estructura del monómero o, más precisamente, de la estructura de la unidad en la que termina la cadena radicálica.

Una forma simplificada de la cinética de polimerización por radicales libres, asume que las velocidades de iniciación, propagación y terminación son diferentes entre sí, y que cada paso de propagación es exclusivamente cabeza-cola y a la misma velocidad, independientemente de la longitud de la cadena. En los casos donde existe un grado significativo de orientación cabeza-cabeza, deben tomarse en cuenta cuatro reacciones de propagación separadas: radical cabeza-cabeza, radical cabeza-cola, radical cola-cabeza y radical cola-cola.

Asumiendo que la velocidad de descomposición del iniciador es muy lenta en comparación con la velocidad de adición del iniciador radicálico al monómero, lo cual es razonable si se considera la alta reactividad de los radicales libres, y tomando en cuenta el hecho de que en cada descomposición se forman dos radicales de iniciador, la expresión para la velocidad de iniciación,  $R_i$ , es:

$$R_i = \frac{-d[M\bullet]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (2-8)$$

donde  $[M\bullet]$  es la concentración total de cadenas radicálicas,  $[I]$  es la concentración molar de iniciador y  $f$  es la eficiencia del iniciador, es decir, la fracción de radicales de iniciador que realmente inician la cadena de polímero y que no son consumidos en reacciones laterales. Para la mayoría de los procesos de polimerización por radicales libres, el valor de  $f$  cae en el intervalo de 0.3 a 0.8.

La expresión para la velocidad de terminación,  $R_t$ , es:

$$R_t = \frac{-d[M\bullet]}{dt} = 2k_t[M\bullet]^2 \quad (2-9)$$

El uso del factor 2 considera que en cualquier reacción de terminación se consumen dos radicales. La constante de velocidad,  $k_t$ , representa la suma de  $k_{tc}$  y  $k_{td}$ .



## ANTECEDENTES

Debido a que las constantes de velocidad de terminación son mucho mayores que las de iniciación, se asume que poco después de que inicia la reacción, la formación y destrucción de radicales ocurre a la misma velocidad, de tal manera que la concentración de radicales,  $[M\bullet]$ , permanece constante, es decir se considera un estado cuasi-estacionario donde:

$$R_i = R_t ; 2fk_d[I] = 2k_t[M\bullet]^2 \quad (2-10)$$

Resolviendo para  $[M\bullet]$ :

$$[M\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \quad (2-11)$$

La expresión para la velocidad de propagación es:

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M][M\bullet] \quad (2-12)$$

Sustituyendo  $[M\bullet]$  en la expresión se tiene que:

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} = k_p[M] \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \quad (2-13)$$

Para efectos prácticos se considera que la velocidad de polimerización es equivalente a la velocidad de propagación, debido a que en la propagación se involucran números muy grandes de moléculas de monómero por cadena, mientras que en la iniciación se consume sólo una.

### 2.2 Copolimerización radicalica

Cuando una reacción en cadena se lleva a cabo en presencia de dos monómeros diferentes, se produce un compuesto polimérico denominado copolímero. A continuación se describe una forma generalizada del mecanismo mediante el cual ocurre la copolimerización.<sup>[13]</sup>

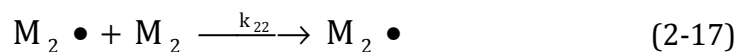
## ANTECEDENTES

El proceso puede esquematizarse como:



En la copolimerización los dos monómeros se adicionan a la cadena polimérica en cantidades que dependen de su reactividad y de la concentración relativa en que se encuentren en la mezcla de reacción. Las reactividades de los monómeros hacia ellos mismos o hacia otros diferentes pueden variar considerablemente de una situación a otra. Esto hace que la composición de un copolímero no puede determinarse simplemente considerando las velocidades de homopolimerización de los dos monómeros.

El modelo de copolimerización terminal o de Markov de primer orden determina la composición de los copolímeros, asumiendo que la reactividad química de la cadena en propagación depende solamente del tipo de unidad monomérica al final de la cadena y que no depende de la composición de la cadena que precede a dicha unidad. En este caso, para la copolimerización de dos monómeros,  $M_1$  y  $M_2$ , serían posibles cuatro reacciones de propagación que se asume son irreversibles.



Donde  $k_{11}$  es la constante de velocidad de propagación para una cadena de polímero terminado en  $M_1$  a la que se adiciona una unidad de  $M_1$ ;  $k_{12}$  es la de una cadena de polímero terminando en  $M_1$  a la que se adiciona una unidad de  $M_2$  y así sucesivamente. Las reacciones 2-15 y 2-17 normalmente se denominan reacciones de homopropagación o de autopropagación, mientras que las reacciones 2-16 y 2-18 se denominan reacciones de propagación cruzada.

## ANTECEDENTES

La velocidad de consumo de ambos monómeros se pueden estimar a partir de las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1 \bullet][M_1] + k_{21} [M_2 \bullet][M_1] \quad (2-19)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1 \bullet][M_2] + k_{22} [M_2 \bullet][M_2] \quad (2-20)$$

Si se divide la ecuación 2-19 entre la 2-20 y se asume un estado cuasi-estacionario, donde la concentración de las especies  $M_1 \bullet$  y  $M_2 \bullet$  permanece constante y la velocidad de las reacciones de propagación cruzada es igual, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$k_{21} [M_2 \bullet][M_1] = k_{12} [M_1 \bullet][M_2] \quad (2-21)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2 \bullet][M_1]^2}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2 \bullet][M_1]}{k_{12} [M_1 \bullet][M_2] + k_{22} [M_2 \bullet][M_2]} \quad (2-22)$$

Si se divide la ecuación 2-22 entre  $k_{21}[M_2 \bullet][M_1]$  y se utilizan los parámetros,  $r_1$  y  $r_2$ , denominados razones de reactividad y definidos como:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad \text{y} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \quad (2-23)$$

Se obtiene la ecuación de la composición del copolímero, la cual representa la relación molar de las dos especies monoméricas en el copolímero, en función de las concentraciones de ambos monómeros en la alimentación y de las razones de reactividad:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right) \quad (2-24)$$

## ANTECEDENTES

La ecuación 2-24 también puede ser expresada en términos de fracciones mol en lugar de las concentraciones, dando lugar a la ecuación 2-25.

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2-25)$$

Donde  $f_1$  y  $f_2$  son las fracciones mol de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  en la alimentación, respectivamente, y  $F_1$  es la fracción mol de  $M_1$  en el copolímero.

La ecuación de composición del copolímero ha sido verificada experimentalmente en una gran cantidad de sistemas diferentes, siendo útil para cualquier copolimerización en cadena, independientemente del modo de iniciación (radicálica, aniónica o catiónica).

Para un determinado tipo de iniciación, las razones de reactividad de los monómeros y, por lo tanto, la ecuación de composición, son independientes de muchos de los parámetros de reacción. Debido a que las constantes de velocidad de iniciación y de terminación no están involucradas, la composición del copolímero es independiente de las diferencias existentes entre dichas constantes o de la presencia y ausencia de inhibidores o agentes de transferencia de cadena. Además, bajo un amplio intervalo de condiciones, el grado de polimerización tampoco afecta la composición del copolímero.

Dependiendo del par de monómeros, las razones de reactividad ( $r_1$  y  $r_2$ ) pueden tener valores mayores o menores que la unidad. Un valor de  $r_1$  menor que la unidad indica que  $M_1$  reacciona más rápidamente con  $M_2$  que con  $M_1$ , mientras que un valor mayor que la unidad indica que  $M_1$  reacciona preferentemente con  $M_1$ . Si el valor de  $r_1$  es igual a cero, significa que  $M_1$  es incapaz de homopolimerizar.

En el caso en que las razones de reactividad de los dos monómeros son diferentes y una de ellas es mucho mayor que la otra ( $r_1 \gg r_2$ ), uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia ambas especies en propagación. En este caso, el monómero  $M_1$  prácticamente homopolimeriza y hasta que se consume totalmente y después

## ANTECEDENTES

homopolimeriza el monómero  $M_2$ . Un ejemplo de este caso extremo es el mostrado en copolimerización radicalica de estireno con VA, con razones de reactividad de 55 y 0.01.

A excepción del caso particular de un azeótropo, la composición de la mezcla de monómeros y del copolímero, cambian con la conversión para reacciones de polimerización que se llevan a cabo en un proceso por lotes. Al final de la polimerización el producto está conformado por la mezcla de moléculas de copolímero con diferentes composiciones.

La estimación de las razones de reactividad es un área de interés tanto desde el punto de vista científico como del industrial. Esto puede verse por el gran número de artículos y otras publicaciones que reportan las razones de reactividad para la copolimerización de diferentes sistemas de monómeros.

Existen varios métodos que han sido utilizados para estimar las razones de reactividad. La mayoría de los procedimientos involucra la determinación experimental de la composición del copolímero para diferentes composiciones en la mezcla de monómeros alimentada. El más utilizado es el que involucra un arreglo de la ecuación de composición del copolímero para dejarla en una forma lineal. Mayo y Lewis propusieron la siguiente ecuación:<sup>[14]</sup>

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \left\{ 1 + \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \right\} - 1 \right] \quad (2-26)$$

Debido a la variación con la conversión de la composición de la mezcla de monómeros y del copolímero, se recomienda que los datos experimentales sean obtenidos a muy bajas conversiones. Normalmente, se recomienda que se obtengan a conversiones menores que 5%, aunque pueden variar de acuerdo a cada sistema. Entre mayor sea la diferencia entre la reactividad de los monómeros, menor tendría que ser la conversión a la cual se toman los datos experimentales.<sup>[15]</sup>

## ANTECEDENTES

Los datos obtenidos de la composición del copolímero, para experimentos realizados con diferentes composiciones en la alimentación, son substituidos en la ecuación 2-26 y el valor de  $r_2$  es graficado en función de varios valores supuestos para  $r_1$ . Cada experimento da una línea recta y la intersección de las líneas para diferentes alimentaciones proporcionan los mejores valores de  $r_1$  y  $r_2$ .<sup>[13]</sup>

La ecuación de Mayo-Lewis ha sido objeto de estudio y se han propuesto nuevos métodos para su linealización. Fineman y Ross<sup>[16]</sup> relacionan la razón de monómeros en la alimentación,  $h$ , con la razón de monómeros en el copolímero,  $H$ .

$$G = \frac{h(H-1)}{H} \quad \text{y} \quad F = \frac{h^2}{H} \quad (2-27 \text{ y } 2-28)$$

Al graficar  $G$  contra  $F$  se obtiene una línea recta con pendiente  $r_1$  e intersección en  $r_2$ .

$$G = r_1 F - r_2 \quad (2-29)$$

Kelen y Tüdös<sup>[17]</sup> refinaron este método al introducir una constante arbitraria positiva  $\alpha$  dentro de la ecuación (2-29) para distribuir los datos uniformemente y dar igual peso a todos los datos. Los resultados están expresados en la siguiente forma:

$$\eta = \left[ r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2-30)$$

Donde:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad (2-31)$$

$$\xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (2-32)$$

De estas ecuaciones se grafican los valores de  $\eta$  contra  $\xi$  obteniéndose una línea recta que nos da  $-r_2/\alpha$  y  $r_1$  como intercepción al extrapolar a  $\xi = 0$  y  $\xi = 1$ , respectivamente. El valor de  $\alpha$  distribuye los datos experimentales simétricamente en la gráfica. El valor de  $\alpha$  se determina de:

$$\alpha = (F_m F_M)^{1/2} \quad (2-33)$$

Donde  $F_m$  y  $F_M$  son el menor y el mayor valor de  $F$ .

La complejidad del proceso condujo al desarrollo del método no-lineal para la estimación de las razones de reactividad, el cual requiere de una mayor cantidad de cálculos pero es mucho más preciso. Una extensión adicional al método no-lineal es el uso de un modelo de error en variables, el cual considera el error en todas las variables. Este método minimiza la suma ponderada de los cuadrados de la distancia del punto estimado para predecir un valor.<sup>[15]</sup>

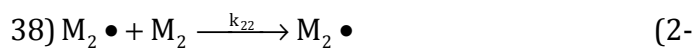
Hagiopol y cols.<sup>[18]</sup> proponen un método no-lineal para la determinación de las razones de reactividad que hace uso de todos los datos experimentales (valores de conversión y composición del copolímero) además de las ecuaciones de composición. El método ayuda a encontrar los valores óptimos de razones de reactividad aparentes minimizando una función objetivo:

$$F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (m_i^{j(e)} - m_i^{j(c)})^2}{n(p - n + 1)}} \quad (2-34)$$

Donde  $n$  es el número de monómero,  $p$  es el número de experimentos,  $m_i^{j(e)}$  es la composición del copolímero (determinada experimentalmente) para el monómero  $i$  ( $i = 1, n$ ) para el experimento  $j$  ( $j = 1, p$ ) and  $m_i^{j(c)}$  es la fracción mol del monómero  $i$  en el copolímero, calculado por la ecuación de Mayo-Lewis de la composición de monómeros ( $M_i$ ).

La copolimerización ternaria involucra la participación de tres diferentes monómeros en la etapa de propagación. De acuerdo al modelo terminal, la descripción de estas etapas pueden plantearse en una forma muy similar a la de una copolimerización binaria.<sup>(19)</sup>

## ANTECEDENTES



Las ecuaciones de composición para un terpolímero fueron derivadas por Alfrey y Goldfinger:<sup>[20]</sup>

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]([M_1]/r_{31}r_{21} + [M_1]/r_{21}r_{32} + [M_3]/r_{31}r_{23})([M_1] + [M_2]/r_{12} + [M_3]/r_{13})}{[M_2]([M_1]/r_{12}r_{31} + [M_2]/r_{12}r_{32} + [M_3]/r_{32}r_{13})([M_2] + [M_1]/r_{21} + [M_3]/r_{23})} \quad (2-44)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[M_1]([M_1]/r_{31}r_{21} + [M_2]/r_{21}r_{32} + [M_3]/r_{31}r_{23})([M_1] + [M_2]/r_{12} + [M_3]/r_{13})}{[M_3]([M_1]/r_{13}r_{21} + [M_2]/r_{23}r_{12} + [M_3]/r_{13}r_{23})([M_3] + [M_1]/r_{31} + [M_2]/r_{32})} \quad (2-45)$$

Estas ecuaciones gobiernan la relación que existe entre las composiciones de los monómeros y del terpolímero. Indican además, la posibilidad de predecir la composición del terpolímero, utilizando los valores de las razones de reactividad obtenidas para las copolimerizaciones binarias para cada par de monómeros. Sin embargo, se ha demostrado que las predicciones de la composición de un terpolímero a partir de datos experimentales obtenidos en copolimerizaciones son menos confiables que cuando se utilizan datos experimentales a partir de terpolimerizaciones. Esto se atribuye a que los errores que se tienen en la determinación de las razones de reactividad para sistemas binarios, se expanden al momento de utilizarlos en la ecuación de composición del terpolímero. Definiendo a estas razones de reactividad de la siguiente manera:



$$r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}; r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}}; r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}}; r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}}; r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}; r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}} \quad (2-46)$$

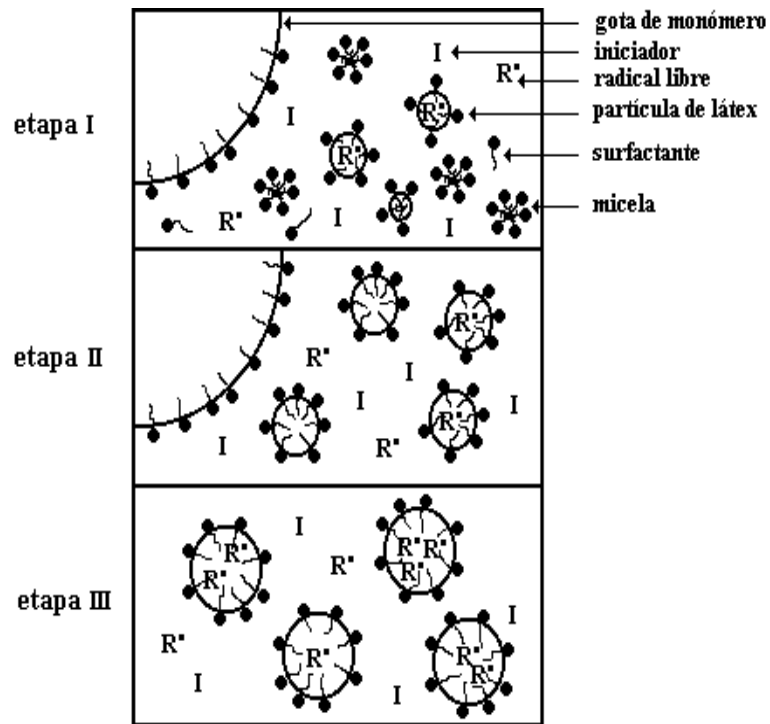
El método de Hagiopol puede extrapolarse al caso de una terpolimerización utilizando las ecuaciones de composición de Alfrey-Goldfinger. Al inicio se toman como base los valores de razones de reactividad reportados para las respectivas copolimerizaciones y al final se obtienen valores diferentes, pero con los cuales se obtiene un mejor ajuste con los datos experimentales.<sup>[21]</sup>

### 2.3 Polimerización en emulsión

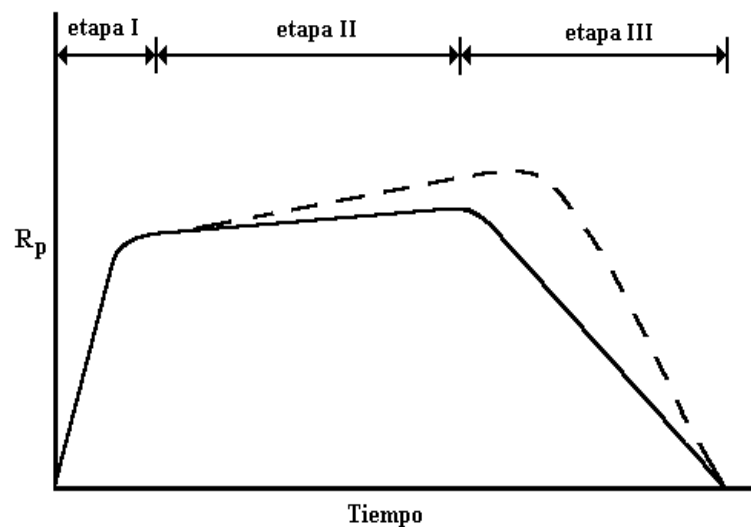
La polimerización en emulsión es el proceso más ampliamente utilizado para obtener polímeros coloidales (látex). Este proceso tiene varias ventajas sobre otros métodos de polimerización. El estado físico del sistema hace que el proceso sea más fácil controlar, ya que los problemas térmicos derivados de la gran generación de calor de polimerización y los problemas de viscosidad, son mucho menos importantes que los que se presentan en la polimerización en masa. Además, es posible obtener altos pesos moleculares y altas velocidad de polimerización en forma simultánea y los látex obtenidos pueden utilizarse directamente sin requerir separaciones posteriores.<sup>[22]</sup>

Durante los últimos 50 años se han realizado numerosos estudios sobre el mecanismo y la cinética de reacción de la polimerización en emulsión, A continuación se describe una forma generalizada del mecanismo mediante el cual ocurre la polimerización en emulsión de acuerdo al mecanismo cualitativo propuesto por Harkins.<sup>[22]</sup>

Para explicar el mecanismo de la polimerización en emulsión, se identifica a tres etapas durante la polimerización: I) formación de partículas; II) crecimiento de las partículas en presencia de las gotas de monómero; y III) polimerización del monómero remanente en las partículas de polímero hinchadas con monómero. En la Figura 2.1 se muestra en forma esquemática, lo que ocurre en el sistema durante las tres etapas. Asimismo, en la Figura 2.2 se representa el comportamiento de la velocidad de polimerización durante estas mismas etapas.



**Figura 2.1** Diagrama esquemático que representa las etapas de una polimerización en emulsión convencional, según el mecanismo propuesto por Harkins (adaptada de la referencia 23).



**Figura 2.2** Comportamiento de la velocidad de polimerización durante una polimerización en emulsión convencional (adaptada de la referencia 22).

## ANTECEDENTES

En una polimerización en emulsión convencional la fase dispersa está constituida por un monómero que se considera insoluble en agua, sin embargo, dependiendo del caso, siempre se solubiliza una pequeña porción. La fase continua la conforman el agua y el iniciador es soluble en agua.<sup>[23]</sup> Harkins indica que al inicio de la etapa I, existen un número relativamente pequeño de gotas de monómero ( $10^9$  a  $10^{12}$ /mL) con diámetros de 1 a 5 micras, y un gran número de micelas ( $10^{17}$  a  $10^{18}$ /mL) con diámetros de 5 a 10 nm. Como el iniciador es soluble en la fase acuosa, es ahí donde se inicia la formación de radicales libres. Los radicales se difunden preferentemente hacia las micelas, ya que el área superficial de éstas es mucho mayor al área superficial de las gotas de monómero. Cuando el radical entra a la micela hinchada con monómero, inicia la reacción de polimerización y se forma una partícula de polímero. Una vez iniciada la polimerización, el monómero que se consume dentro de las partículas es suministrado por las gotas de monómero por difusión a través de la fase acuosa. Las partículas en crecimiento toman para estabilizarse el surfactante con el que están formadas las micelas, ocasionando que estas últimas desaparezcan. En este momento se detiene la formación de partículas de polímero y finaliza la etapa I. Durante esta etapa la velocidad de polimerización se incrementa debido a la generación de partículas.

En la etapa II ya no hay formación de partículas y éstas sólo continúan creciendo. La concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante en su concentración de equilibrio. Para que esto sea posible, las partículas toman el monómero que se difunde a través de la fase acuosa, desde las gotas de monómero que actúan como reserva. Al no haber micelas, las partículas toman para estabilizarse el surfactante que se desorbe de las gotas de monómero, las cuales empiezan a disminuir de tamaño al inicio de esta etapa hasta desaparecer al final de la misma. Durante la etapa II, la velocidad de polimerización se mantiene constante debido a que la concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante. También puede ser que la velocidad de polimerización se incremente ligeramente (línea punteada en la Figura 2.2), como una consecuencia del efecto gel o Trommsdorff.

## ANTECEDENTES

En la etapa III la polimerización dentro de las partículas continúa, pero éstas ya no aumentan de tamaño. Como ya no existen gotas que suministren el monómero que se consume durante la polimerización, la concentración de monómero dentro de las partículas disminuye con el tiempo, ocasionando que la velocidad de polimerización disminuya también. El efecto Trommsdorff puede continuar durante la etapa III. Normalmente, al final de una polimerización en emulsión se logra el 100% en conversión y el diámetro promedio de las partículas es de 50 a 200 nm.

El mecanismo de nucleación de las partículas puede proceder por dos procesos: nucleación micelar y nucleación homogénea. La formación de radicales libres se inicia en la fase acuosa. Una vez generados, estos radicales pueden crecer en la misma fase acuosa reaccionando con el monómero disuelto en el agua para formar oligómeros. El mecanismo de nucleación micelar se origina por la entrada de radicales (primarios u oligoméricos) a las micelas, mientras que el mecanismo de nucleación homogénea consiste en la precipitación de radicales oligoméricos, los cuales se estabilizan con el surfactante que está disuelto en el medio continuo. El dominio de cualquiera de estos mecanismos de nucleación, depende de la solubilidad del monómero en el agua. Así, para monómeros considerados insolubles como el estireno (0.34 g/L a 60°C),<sup>[24]</sup> el proceso dominante es la nucleación micelar, mientras que para monómeros solubles como el VA (25 g/L a 60°C),<sup>[8]</sup> el proceso dominante es la nucleación homogénea.<sup>[22]</sup> Después de su formación, las partículas primarias pueden crecer simplemente convirtiendo el monómero en polímero dentro de las partículas, o bien, unirse a otras partículas mediante un proceso de nucleación coagulativa.<sup>[25]</sup>

Smith y Ewart desarrollaron el primer tratamiento cuantitativo para el mecanismo propuesto por Harkins. La teoría propuesta por estos autores predice la velocidad de polimerización una vez que la concentración de partículas ha alcanzado su valor máximo (intervalos II y III). Esta velocidad es el producto de la velocidad de polimerización en una partícula y el número total de partículas.<sup>[22]</sup>

Una vez dentro de una micela o de una partícula, el radical se propaga a una velocidad,  $r_p$ , la cual depende de la constante de velocidad de propagación del monómero,  $k_p$ , y

## ANTECEDENTES

de la concentración de monómero dentro de la partícula,  $[M]$ . Normalmente, la concentración de monómero es suficientemente alta (50-85 % en volumen).

$$r_p = k_p [M] \quad (2-47)$$

Por otra parte, si se considera que en una partícula no pueden coexistir dos radicales, ya que la entrada de un segundo radical a una partícula conduce a una reacción de terminación bimolecular, por lo que sólo puede haber cero o un radical. De esta manera, una partícula permanecerá inactiva hasta la entrada de un tercer radical, el cual iniciará nuevamente la propagación. Este ciclo de crecimiento e inactividad de las partículas prosigue hasta que se ha alcanzado la conversión total del monómero a polímero.

La velocidad de polimerización en un instante dado, se expresa por el producto de la concentración de partículas activas y la velocidad de propagación en una partícula:

$$R_p = k_p [M][P \bullet] \quad (2-48)$$

$$[P \bullet] = \frac{10^3 N \bar{n}}{N_A} \quad (2-49)$$

Donde  $N$  es la concentración de partículas,  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales por partícula y  $N_A$  es el número de Avogadro. El uso de  $10^3/N_A$  en la ecuación 2-49 indica que  $[P \bullet]$  está expresado en moles/L y  $R_p$  en moles/L-s. La ecuación de la velocidad de polimerización se obtiene al combinar las ecuaciones 2-48 y 2-49:

$$R_p = \frac{k_p 10^3 N \bar{n} [M]}{N_A} \quad (2-50)$$

Esta ecuación es válida para los intervalos II y III, donde ya no hay presencia de micelas y el número de partículas permanece constante. El valor de  $\bar{n}$  es de gran importancia en la determinación de la velocidad de polimerización y ha sido objeto de mucho trabajo teórico y experimental. Smith y Ewart<sup>[26]</sup> desarrollaron el primer

## ANTECEDENTES

tratamiento cuantitativo para el mecanismo propuesto por Harkins. De acuerdo a su teoría pueden distinguirse tres casos:

Caso 1: el número de radicales libres por partícula es menor que 0.5. En este caso existe una alta desorción de radicales desde las partículas, los cuales terminan, ya sea en la fase acuosa o por reentrada a otra partícula que contiene un radical en propagación. Generalmente, la desorción de los radicales es favorecida por un tamaño de partícula pequeño y por una alta constante de transferencia a monómero.

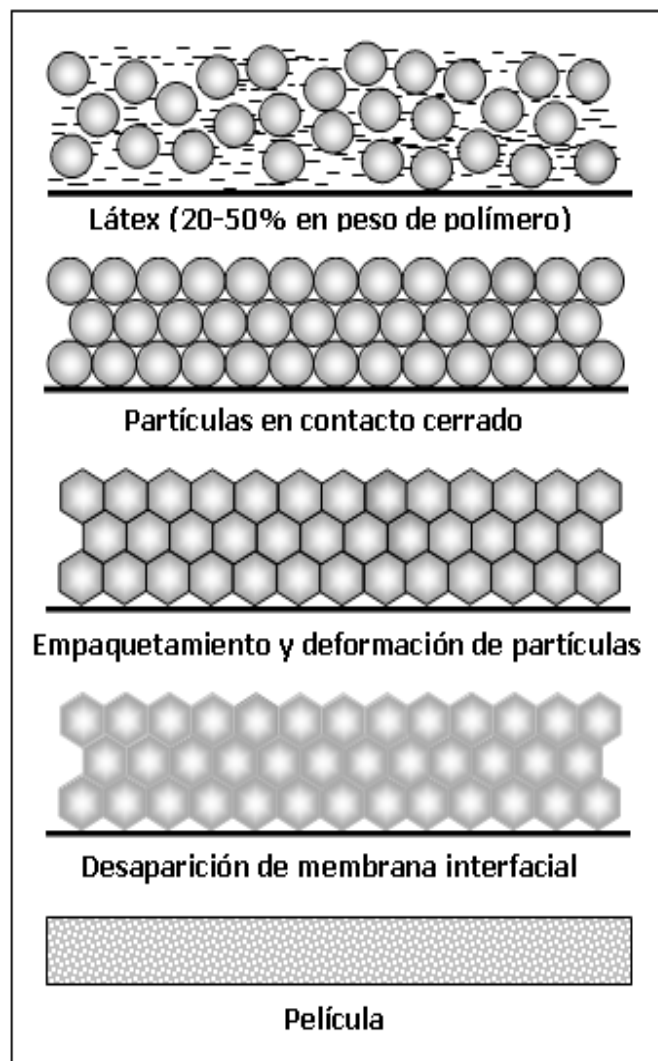
Caso 2: el número de radicales libres por partícula es aproximadamente igual a 0.5. Este caso ocurre cuando la velocidad de absorción de radicales es mayor que la desorción, la velocidad de iniciación no es demasiado lenta y la velocidad de terminación en la fase acuosa no es importante. Por otra parte, el tamaño de la partícula es tan pequeño que sólo puede contener un radical a la vez, de tal forma que si otro radical llegara a entrar a la partícula, una reacción de terminación ocurriría en forma instantánea. Lo anterior hace que durante la polimerización, una partícula de polímero permanezca activa la mitad del tiempo e inactiva la otra mitad. Smith y Ewart consideraron que para la polimerización en emulsión de la mayoría de los monómeros, el caso 2 era el más común.

Caso 3: el número de radicales libres por partícula es mayor que 0.5. Este caso se presenta si el tamaño de las partículas es muy grande o la constante de la velocidad de terminación dentro de la partícula es pequeña, de manera que en la partícula puedan existir dos o más radicales sin que ocurra una terminación instantánea. Además, en este caso la desorción de radicales y la terminación en la fase acuosa no son importantes.

Actualmente, se acepta que la teoría de Smith-Ewart es aplicable al mecanismo de polimerización en emulsión del estireno,<sup>[27,28]</sup> el cual es un monómero insoluble en el agua. Sin embargo, esta teoría no es aplicable a la polimerización en emulsión del VA,<sup>[1]</sup> el cual es un monómero que tiene una solubilidad en el agua relativamente alta.

### 2.4 Mecanismo de formación de películas a partir de látex

Los látex son dispersiones coloidales de partículas de polímero en agua. Al ser aplicados sobre un sustrato, el agua se evapora y se forma una película polimérica. Durante la formación de esta película es de gran importancia el grado de difusión de las cadenas poliméricas de una partícula a otra, ya que de ello depende la resistencia mecánica de la misma.<sup>(4)</sup> En la Figura 2.3 se representan las etapas involucradas en este proceso.<sup>(29)</sup>



**Figura 2.3** Etapas del proceso de formación de películas a partir de látex.

## ANTECEDENTES

En la primera etapa, el agua se evapora a una velocidad constante hasta que se forma un empaquetado denso de las partículas. Para un látex monodisperso, la fracción en volumen de sólidos es de aproximadamente 0.74. Una condición adicional para lograr este empaquetado es que la dispersión tenga una buena estabilidad coloidal, pues de lo contrario se obtendrá una estructura poco ordenada.

Al inicio de la segunda etapa la velocidad de evaporación del agua disminuye y empiezan a actuar fuerzas que deforman las partículas para transformarlas de esferas a dodecaedros, hasta que el material polimérico llena todos los espacios. Desde el punto de vista termodinámico, la etapa de compactación-deformación es favorable, debido a la marcada reducción en el área total en la interface partícula-agua o partícula-aire. En esta etapa, la interface entre las partículas aún existe, es decir, conservan su individualidad. En la tercera etapa desaparece la interface y ocurre la interdifusión de cadenas poliméricas de una partícula a las partículas vecinas.

Cuando la película se forma a una temperatura cercana o por encima de la  $T_g$  del polímero, sus propiedades mecánicas son generalmente pobres. Esto se debe a que no ocurre la interdifusión de cadenas poliméricas entre las partículas, una vez que el agua se ha evaporado. Para incrementar la dureza y resistencia de un recubrimiento se requiere que el polímero tenga un valor de  $T_g$  tan alto como sea posible. Sin embargo, este valor debe ser consistente con la temperatura mínima de formación de la película, MFT.<sup>[30]</sup>

El medio ambiente (flujo de aire, humedad, etc.) y la afinidad del polímero con el agua, son determinantes en el valor de MFT y el comportamiento de fusión de las partículas. Para polímeros hidrófobos la sensibilidad de la formación de la película al ambiente de secado es mínima y la MFT tiende a ser cercana a la  $T_g$  del polímero seco. En cambio, para polímeros hidrófilos, la MFT bajo condiciones de humedad puede estar más de 10 °C por debajo de la  $T_g$ . Esto podría ser una ventaja para los polímeros hidrófilos que tendrían una mejor formación de la película a la misma  $T_g$  que un polímero hidrófobo.<sup>[30]</sup>



### 2.5 Características de las pinturas y adhesivos de alto desempeño

La primera condición para el buen desempeño de una pintura o un adhesivo base agua, es la adhesión entre el látex y el sustrato. A su vez, el principal requerimiento para una buena adhesión es que exista un contacto íntimo entre el látex y la superficie del sustrato, ya que las fuerzas atractivas que promueven la adhesión tienen una dependencia inversa a la sexta potencia con las distancias intramoleculares. Entre mayor sea el contacto a nivel molecular, mejor será la adhesión. La regla general es que los polímeros flexibles a temperatura ambiente tienen una mejor adhesión, ya que pueden adaptarse mejor a las irregularidades microscópicas de la superficie del sustrato.<sup>[5,9]</sup>

Las pinturas y adhesivos base agua consisten de partículas de polímero estabilizadas con surfactante, dispersas en una solución acuosa. Durante la formación de la película es de gran importancia el grado de difusión de las cadenas poliméricas de una partícula a otra, ya que de ello depende la resistencia mecánica de la película.<sup>(4)</sup> En general, para que una película tenga buenas propiedades mecánicas, las moléculas del polímero deben tener un peso molecular muy alto, o bien, estar entrecruzadas con enlaces químicos adicionales.<sup>(5)</sup> Una forma efectiva de mejorar las propiedades mecánicas de las películas, es mediante el desarrollo de sistemas termoplásticos capaces de entrecruzarse, una vez que ha terminado el proceso de curado.<sup>[6]</sup>

En general, el entrecruzamiento mejora las propiedades de las películas poliméricas, incrementando la resistencia al impacto, a la tensión y al despegado (peel), así como la resistencia al agua y a diferentes productos químicos.<sup>[7]</sup> Sin embargo, el nivel de entrecruzamiento debe ser controlado, ya que lo ideal es obtener un material con una combinación adecuada de sus propiedades. Por ejemplo, si el grado de entrecruzamiento es alto, aumenta la rigidez de la película pero disminuye su flexibilidad.<sup>[8]</sup>

## 2.6 Preparación de látex funcionalizados

La copolimerización de monómeros convencionales con monómeros funcionales permite obtener sistemas capaces de formar entrecruzamientos. Existen en el mercado una gran cantidad de monómeros funcionales, los cuales pueden tener dos o más grupos reactivos. Cuando estos monómeros copolimerizan, lo hacen por medio de uno de sus grupos reactivos, mientras que el otro permanece disponible para la subsecuente reacción de entrecruzamiento por radiación, tratamiento térmico o catálisis.<sup>[7,10]</sup> Los grupos reactivos residuales son principalmente de tipo amino, carboxilo, ciano/isociano, epoxi, hidroxilo y vinilo.<sup>[10]</sup>

Uno de los problemas de los adhesivos base agua, es que el surfactante puede migrar a la superficie de la película una vez que ésta se ha formado, afectando negativamente la resistencia al agua de la misma. El uso de monómeros funcionales puede afectar en forma positiva o negativa la estabilidad del látex. Chern y Lin<sup>[31]</sup> estudiaron la copolimerización en emulsión del BA con diferentes monómeros funcionales y encontraron que el ácido acrílico (AA), incrementa significativamente la estabilidad del látex, ya que los grupos carboxilos ionizados incrementan la densidad de carga en la superficie de las partículas y por lo tanto, incrementa las fuerzas repulsivas entre las partículas. Este efecto puede ser importante, ya que la cantidad de surfactante en el látex puede disminuirse sin que la emulsión se desestabilice.

Por otra parte, Mohammed y cols.<sup>[8]</sup> copolimerizaron BA-MMA-TMI y observaron que la hidrólisis de los grupos -NCO del TMI originó la desestabilización de muestras del látex después de dos semanas. Encontraron también que la localización de los grupos -NCO en las partículas era importante para la estabilidad del látex, ya que la hidrólisis fue mayor cuando éstos estaban concentrados en la superficie. Este problema podría disminuirse mediante una modificación en el pH del látex final. Odeberg y cols.<sup>[32]</sup> copolimerizaron el sistema estireno-BA-metacrilato de glicidilo (GMA) y controlaron la hidrólisis de los grupos epoxi ajustando el pH del látex al final de la polimerización.

Mohammed y cols.<sup>[8]</sup> determinaron que las propiedades mecánicas de películas varían de acuerdo con la localización de los grupos funcionales en las partículas. Dicha localización es de gran importancia, porque de ella depende el tipo de entrecruzamiento que ocurrirá durante la formación de la película. Si los grupos funcionales se encuentran uniformemente distribuidos en la partícula, entonces se obtiene un entrecruzamiento homogéneo. En cambio, si los grupos funcionales se encuentran preferentemente en la superficie de las partículas, se obtiene una red continua de partículas de polímero, como resultado del entrecruzamiento entre las superficies de las partículas adyacentes.<sup>[8]</sup>

### **2.7 Látex poliméricos con partículas de morfología controlada**

Los látex en los que se controla la morfología de las partículas son la base de muchos de los actuales avances en el desarrollo de materiales poliméricos de alto desempeño. Este tipo de látex puede ser utilizado en una gran variedad de sectores industriales, entre ellos: recubrimientos y adhesivos.<sup>[33]</sup> Un método comúnmente utilizado para la obtención de látex con partículas de estructura núcleo-coraza, es la polimerización en emulsión en dos etapas, donde la segunda etapa se efectúa en presencia de partículas de polímero (semilla) previamente obtenidas.<sup>[7]</sup> En ocasiones, cuando se lleva a cabo la copolimerización en emulsión por lotes de monómeros con reactividades y polaridades muy distintas, se obtiene la formación de un copolímero de composición muy heterogénea y las partículas pueden tener una morfología núcleo-coraza, donde el núcleo se encuentra principalmente constituido por las cadenas poliméricas ricas en el monómero más hidrófobo, mientras que la coraza la constituyen cadenas poliméricas ricas en el monómero más hidrófilo.<sup>[34-36]</sup>

Se han realizado numerosos estudios con el objeto de desarrollar un conocimiento global sobre los factores que controlan la estructura de las partículas, encontrándose que esta es afectada por parámetros termodinámicos y cinéticos, así como por el mecanismo de la polimerización.<sup>[33]</sup> Torza y Mason<sup>[37]</sup> realizaron un análisis termodinámico y propusieron un modelo que predice la morfología de las partículas en sistemas de tres líquidos inmiscibles, considerando las tensiones interfaciales

## ANTECEDENTES

existentes entre dichos líquidos. Este modelo puede ser utilizado para predecir la morfología de las partículas en látex poliméricos, si se hacen las adecuaciones necesarias para el caso de estudio. Algunos de los principales factores que intervienen en la determinación de la morfología de equilibrio de las partículas son la hidrofiliidad de monómeros y polímeros; la viscosidad de las partículas; el peso molecular, grado de entrecruzamiento y movilidad de las cadenas poliméricas; la velocidad de transporte de monómeros, radicales y oligómeros; el grado de compatibilidad de los polímeros; la naturaleza de los grupos terminales de las cadenas; el tipo, concentración y forma de adición del surfactante; la forma de adición de los monómeros; la temperatura; el pH; la fuerza iónica del medio; y, el tipo y concentración de iniciador.<sup>[33,38,39]</sup> De estos factores, algunos son específicos del sistema y otros pueden ser controlados por la forma en que se lleve a cabo la polimerización.<sup>[39]</sup>

Las solubilidades de los monómeros en el agua y entre ellos mismos, determinan las fases que coexistirán en el sistema durante la polimerización. El conocimiento de estas características es la base para la interpretación del mecanismo de formación de las partículas.<sup>[40]</sup> Kling y Ploehn<sup>[41]</sup> copolimerizaron estireno y GMA, tratando de que el monómero funcional quedara en la superficie. Al final encontraron que una parte del GMA había reaccionado en una fase separada para dar lugar a oligómeros solubles en el agua. Hidalgo y cols.<sup>[42]</sup> prepararon diferentes látex con partículas núcleo-coraza. El núcleo siempre fue de PS y la coraza de copolímeros de BA-monómeros funcionales tipo amida. Encontraron que la localización del monómero funcional en la partícula dependía de su hidrofiliidad. Entre más hidrófobo fuera el monómero, se obtuvo un copolímero más homogéneo. Al aumentar la hidrofiliidad, una fracción del monómero funcional polimerizó en una fase separada.

La compatibilidad de los monómeros afecta en gran medida la morfología de la partícula y la composición de la capa superficial.<sup>[43]</sup> Dependiendo de la compatibilidad de los polímeros y de las condiciones de la reacción de polimerización, pueden formarse en la interfase diferentes subestructuras resultantes de la combinación de los componentes de las fases.<sup>[44]</sup> La temperatura de reacción tiene también un efecto

importante sobre la estructura final de las partículas. Cavaille y cols.<sup>[45]</sup> copolimerizaron estireno con BA a 70°C y no obtuvieron estructuras núcleo-coraza. Esto se explica porque a mayor temperatura, la movilidad molecular en las fases poliméricas es mayor y la difusión de los monómeros aumenta. Odeberg y col.<sup>[32]</sup> polimerizaron a bajas temperaturas (25°C) utilizando iniciadores tipo redox y obtuvieron estructuras núcleo-coraza uniformes.

Es conveniente señalar que el control adecuado de los factores que influyen sobre la morfología de las partículas es de gran importancia, ya que pequeños cambios inciden significativamente sobre las propiedades finales del material. Sin embargo, este control no puede llevarse a cabo de una forma efectiva si se desconoce el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la polimerización.

### **2.8 Homopolimerización del acetato de vinilo**

A la fecha, se han hecho numerosas investigaciones sobre este tema, pero el número y la complejidad de variables como la temperatura, la relación monómero/agua y la concentración y tipo de surfactante o de iniciador, hacen que los datos disponibles no sean comparables, al menos de manera directa. Además, es común que no sean considerados aspectos como la influencia del pH, la eficiencia del iniciador, la hidrólisis del VA o el efecto de impurezas como el oxígeno.<sup>[46]</sup>

En la literatura es generalmente conocido que la polimerización en emulsión del VA no sigue la teoría de Smith-Ewart. Se sabe también que esto se debe a su polaridad, su alta constante de transferencia al monómero y su solubilidad en el agua relativamente alta (25 g/L a 60 °C).<sup>[1]</sup> La alta velocidad de la reacción de transferencia de cadena a monómero, así como la moderada solubilidad de los radicales monoméricos y oligoméricos, ocasionan una alta velocidad de desorción de los radicales libres desde las partículas.<sup>[47,48]</sup>

Okamura y Motoyama<sup>[49]</sup> realizaron estudios comparativos entre la polimerización en emulsión del estireno, el VA y el caproato de vinilo, siendo este último un monómero poco soluble en el agua, como el estireno, pero altamente reactivo, como el VA. De los

resultados obtenidos, concluyeron que la principal característica que determina el comportamiento del VA en la polimerización en emulsión es su alta solubilidad en el agua.

En una polimerización en emulsión típica de VA, se forman un gran número de partículas en un corto período de tiempo, aún en ausencia de micelas, pero el número final de partículas es determinado por la concentración de iniciador y otros factores que afectan la coalescencia.<sup>[48]</sup> Existen reportes en los que se dice que el número de partículas permanece constante desde el 10-15% en conversión hasta el final de la polimerización,<sup>[50,51]</sup> o bien, que disminuye gradualmente por coalescencia desde un valor máximo al inicio de la reacción, hasta alcanzar un valor constante en etapas posteriores de la polimerización.<sup>[47]</sup>

También se ha encontrado que, independientemente del tipo de surfactante utilizado, éste tiene un efecto directo sobre la velocidad de polimerización, debido a que el incremento en la concentración de surfactante ocasiona que el número de partículas aumente y su diámetro disminuya.<sup>[47-53]</sup>

### **2.9 Copolimerización del acetato de vinilo con acrilato de butilo**

El homopolímero de poli(acetato de vinilo), PVA, tiene una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de  $\sim 30^\circ\text{C}$ . Este valor resulta ser muy alto para su aplicación como recubrimiento, mientras que es demasiado bajo para su utilización como plástico rígido.<sup>[2]</sup> Esto hace que para la mayoría de las aplicaciones del PVA sea deseable modificar sus propiedades por medio de su copolimerización con otros monómeros.

Actualmente el VA, es copolimerizado comercialmente con cloruro de vinilo, propianato de vinilo, versatato de vinilo, acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, etileno y acrilonitrilo. Sin embargo, el VA no siempre es fácil de copolimerizar.<sup>[2]</sup> Un ejemplo clásico es el caso de los copolímeros de VA-estireno, donde existe una gran diferencia entre los valores de las razones de reactividad.<sup>[13]</sup>

## ANTECEDENTES

Los copolímeros en emulsión de VA-BA son importantes desde el punto de vista industrial porque son ampliamente utilizados en numerosas aplicaciones, pero también han sido fuente de investigaciones científicas al utilizarse como sistemas modelo para determinar relaciones estructura-propiedades.

En este sistema existen grandes diferencias entre ambos monómeros en parámetros como la solubilidad en agua (VA = 25 g/L ; BA = 1-1.5 g/L), las constantes de velocidad de propagación en homopolimerización ( $k_{pVA} = 4000 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  ;  $k_{pBA} = 200 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), las razones de reactividad en copolimerización ( $r_{VA} = 0.05$  ;  $r_{BA} = 5.5$ ) y la temperatura de transición vítrea de sus homopolímeros (VA = 30 °C; BA = -54 °C). Por lo tanto, si se varía el proceso de polimerización y la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación, es posible obtener una gran variedad de morfologías de partícula cuando se lleva a cabo la copolimerización en emulsión.<sup>[54,55]</sup>

Se han reportado trabajos sobre la copolimerización VA/BA, donde claramente se observa que el proceso de polimerización en emulsión afecta en gran medida las propiedades moleculares de los copolímeros, así como también, las propiedades coloidales de sus respectivos látex. Debido a la gran diferencia en las razones de reactividad, los copolímeros preparados en un proceso por lotes tienen una composición muy heterogénea, mientras que los preparados mediante la adición en forma continua o semicontinua de los monómeros, muestran una mayor homogeneidad en su composición.

Chujo y cols.<sup>[56]</sup> fueron los primeros en estudiar el efecto del método empleado en la preparación de copolímeros de VA/BA sobre la composición del copolímero y el mecanismo de formación de las películas a partir de los látex obtenidos. La adición del monómero en forma continua condujo a un copolímero de composición altamente homogénea, mientras que la adición de la mezcla de monómeros por lotes al inicio de la polimerización, condujo a un copolímero de composición altamente heterogénea. Las diferencias en la homogeneidad del copolímero se vieron reflejadas en las propiedades de dureza del polímero, la cual fue mayor en los polímeros menos homogéneos.

## ANTECEDENTES

Misra y cols.<sup>[56,57]</sup> encontraron que la forma de adición del monómero, así como la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación tiene un gran efecto sobre la morfología de las partículas y las propiedades mecánicas de las películas obtenidas a partir de látex de VA/BA. La habilidad para formar películas es mejor en los copolímeros obtenidos con la adición en semicontinuo y con el incremento en la concentración de BA. Los copolímeros de los látex obtenidos con la adición por lotes de la mezcla de monómeros tuvieron una composición más heterogénea y las películas tenían regiones ricas en BA dispersas en una fase continua de PVA. Estas películas tenían una mayor resistencia a la ruptura, pero una menor resistencia a la deformación, cuando fueron comparadas con las películas obtenidas a partir de los látex preparados con la adición del monómero en semicontinuo. Los copolímeros preparados con la adición del monómero por lotes tenían dos valores de  $T_g$  y la diferencia entre los valores se acentuó a medida que se incrementó el contenido de BA.

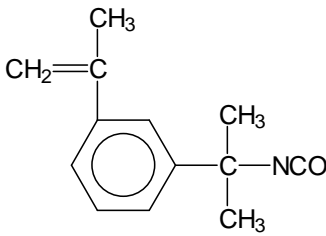
Pichot y cols.<sup>[59]</sup> llevaron a cabo la polimerización en emulsión del sistema VA/BA con la adición del monómero por lotes y en semicontinuo. Encontraron fuertes diferencias en la distribución de la secuencia de monómeros entre las dos series de copolímeros. En todos los casos, los copolímeros obtenidos en un proceso por lotes fueron más ricos en homosecuencias, mientras que los copolímeros preparados en un proceso en semicontinuo tuvieron una composición más homogénea. Los estudios dinámico-mecánicos mostraron que en realidad son mezclas de copolímeros ricos en BA y ricos en VA, principalmente homopolímero de VA. La formación del homopolímero se debe al rápido consumo de BA desde el inicio de la copolimerización.

El-Aasser y cols.<sup>[60]</sup> demostraron que los grupos funcionales en la superficie de las partículas corresponden a grupos sulfato provenientes del iniciador, grupos hidroxilo generados por la hidrólisis de las unidades de VA en las cadenas poliméricas y grupos carboxilo generados por la hidrólisis de las unidades de BA.



### 2.10 Copolimerización del isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ - $\alpha$ -dimetilbencilo

El TMI es un monómero con una doble funcionalidad, por una parte tiene una insaturación vinílica y por otra un isocianato alifático. Este monómero es sumamente interesante, en parte porque su copolimerización en emulsión con monómeros convencionales prácticamente no ha sido estudiada, pero sobre todo, porque los copolímeros que se pudieran obtener, tendrían la característica de poder entrecruzarse a temperatura ambiente en presencia de humedad o de otros agentes entrecruzantes.<sup>[61]</sup> En la Figura 2.4 se presenta la estructura molecular del TMI, así como algunas de sus principales propiedades.

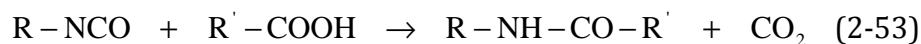
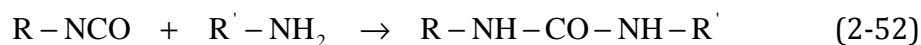
	
No. Registro C.A.	2094-99-7
Fórmula molecular	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO
Peso molecular	201.3
Apariencia	líquido incoloro
Punto de ebullición, 1 atm	270°C
Densidad, g/mL, 25°C	1.01
Viscosidad, cp, 27°C	3

**Figura 2.4** Estructura molecular y principales propiedades del TMI.

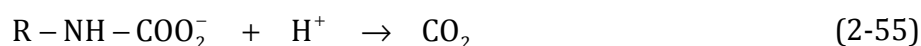
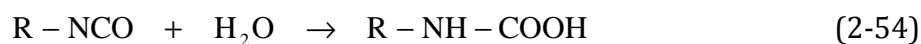
Debido a la estructura molecular del TMI, no es posible la obtención de un homopolímero mediante técnicas de radicales libres, aunque puede lograrse en polimerización catiónica. No obstante, el TMI puede ser fácilmente copolimerizado con monómeros como el MMA, el BA, el acrilato de etilo y el estireno.<sup>[61]</sup>

## ANTECEDENTES

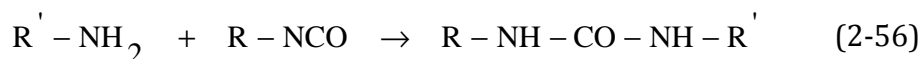
Se define como isocianatos a las moléculas que contienen grupos  $R-N=C=O$ . Estos grupos son altamente energéticos y reaccionan rápidamente con una amplia variedad de compuestos que contienen protones activos (aquellos que se encuentran unidos a un átomo más electronegativo que el carbono. Por ejemplo, se tiene la reacción de una molécula de isocianato con un alcohol para producir un poliuretano (reacción 2-51); con una amina para producir una urea (reacción 2-52) y; con un ácido para producir una amida (reacción 2-53):<sup>[62]</sup>



En presencia de agua, la reacción de hidrólisis de los grupos  $-NCO$  ocurre en dos etapas: primero se forma un ácido carbámico inestable que rápidamente pierde  $CO_2$  para dar lugar a una amina primaria (reacciones 2-54 y 2-55).<sup>[63]</sup>



Dependiendo de las condiciones del medio de reacción, la amina primaria puede reaccionar con otro grupo  $-NCO$  para formar una urea sustituida (aminólisis):



El hecho de que los isocianatos sean susceptibles de descomponerse en el agua, no es obstáculo para que pueda llevarse a cabo la copolimerización en emulsión del TMI. En ausencia de catalizadores específicos para la reacción  $NCO-H_2O$ , estos copolímeros pueden obtenerse sin problema alguno, siempre que la reacción se lleve a cabo utilizando un sistema redox, para poder trabajar a bajas temperaturas ( $\leq 40^\circ C$ ), y que el copolímero sea aislado y secado dentro de un tiempo razonable (24 a 48 h). Si la

## ANTECEDENTES

emulsión se almacena por un tiempo prolongado, puede presentarse una pérdida lenta de los grupos -NCO, pero si la emulsión se utiliza en un tiempo corto, la degradación de los grupos -NCO no es un problema grave.<sup>[61]</sup>

El grupo -NCO del TMI, o de sus copolímeros vinílicos, conduce a las reacciones características de los grupos -NCO. Los grupos alquilo vecinos al grupo -NCO, le imparten una retardación al momento de reaccionar debida al impedimento estérico. No obstante, la velocidad de reacción con grupos -OH primarios es suficientemente adecuada para reacciones útiles, como pueden ser el entrecruzamiento de copolímeros de TMI con polioles, aún a temperatura ambiente. La catálisis es esencial, para lo cual pueden utilizarse catalizadores de estaño convencionales como los dilauratos de dialquilestaño. El TMI reacciona más lentamente con grupos -OH secundarios y no reacciona con grupos -OH terciarios. La adición de una amina terciaria puede tener un útil efecto sinérgico. El TMI reacciona casi instantáneamente con aminas alifáticas (primarias y secundarias) para formar ureas. Las aminas aromáticas tienen reactividades entre las aminas alifáticas y los grupos -OH primarios. Como ya se mencionó anteriormente, en ausencia de catálisis y a una temperatura baja ( $\leq 40^{\circ}\text{C}$ ), el TMI reacciona con el agua a una velocidad poco significativa. En cambio, los sistemas catalizados pueden curarse con humedad.<sup>[61]</sup>

La polimerización en emulsión del TMI ha sido objeto de estudio de varias investigaciones, en las que se han preparado terpolímeros de MMA, con BA y con TMI.<sup>[7,8]</sup> Los principales resultados indican que un incremento en la concentración de TMI ocasiona una disminución en la velocidad de polimerización y en el tamaño de partícula de los látex obtenidos.

La disminución en el diámetro de partícula debido a una mayor concentración de surfactante, de iniciador o de TMI, incrementó el área interfacial de las partículas y la probabilidad de hidrólisis de los grupos -NCO del TMI, ya que éstos se encontraron más expuestos al contacto con el agua.<sup>[7]</sup> La hidrólisis de los grupos -NCO durante el almacenamiento de los látex, continuó presentándose aún después de modificar el pH de los látex mediante la adición de bicarbonato de sodio.

## **ANTECEDENTES**

A medida que se incrementó el contenido de TMI en los látex, se obtuvieron películas con un mayor grado de entrecruzamiento y resistencia a la tensión, aunque su resistencia a la fractura y la dureza disminuyeron.<sup>[8]</sup> Con base en estos resultados, se recomienda el uso de un 2% en peso de TMI con respecto a la mezcla total de monómeros, como la concentración más adecuada para mejorar significativamente las propiedades de resistencia a la tensión de las películas poliméricas.

### III HIPÓTESIS

---

1. Es factible la preparación de látex del copolímero formado por acetato de vinilo, (VA), acrilato de butilo (BA) e isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ - $\alpha$ -dimetilbencilo (TMI), mediante un proceso de polimerización en emulsión por lotes.
2. Las películas obtenidas a partir de los látex del copolímero de VA/BA/TMI tendrán mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la humedad, debido al entrecruzamiento originado por el TMI.

## IV OBJETIVOS Y METAS

---

### 4.1 Objetivos

1. Esclarecer el mecanismo mediante el cual ocurre la copolimerización del acetato de vinilo (VA) con el acrilato de butilo (BA) y el isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ - $\alpha$ -dimetilbencilo (TMI), para la obtención de látex con partículas de estructura núcleo-coraza.
2. Determinar el efecto de la concentración del TMI sobre las propiedades de las películas preparadas a partir de los látex obtenidos.

### 4.2 Metas

Para lograr los objetivos del proyecto se tiene programada la consecución de las siguientes metas:

1. Determinar las razones de reactividad para el sistema VA/BA/TMI.
2. Determinar las condiciones de reacción que serán utilizadas para llevar a cabo las polimerizaciones: concentración de surfactante, concentración de iniciador, velocidad de agitación, etc.
3. Utilizando el procedimiento de polimerización en emulsión por lotes, determinar el efecto de la concentración del TMI sobre: a) la cinética de la reacción de copolimerización; b) las propiedades de las películas preparadas a partir de los látex obtenidos; c) las propiedades de resistencia a la abrasión de películas preparadas a partir de látex formulados con  $\text{CaCO}_3$  y; d) las propiedades adhesivas de los polímeros.

## V PARTE EXPERIMENTAL

---

### 5.1 Reactivos y materiales

El acetato de vinilo (VA) y el acrilato de butilo (BA), ambos de Aldrich, se secaron con cloruro de calcio anhidro por lo menos durante 12 h antes de ser destilados a presión reducida y atmósfera inerte a 30°C y 50°C, respectivamente. El 2,2'-azo-bis-isobutirilnitrilo (AIBN) de Pfaltz & Bauer se recrystalizó de metanol previamente destilado. El resto de los reactivos se utilizaron tal como fueron recibidos. Como carga inorgánica se utilizó carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) micronizado con un diámetro promedio de partícula de 10 μ de OMYA (OMYACARB 10-SJ). Para preparar las dispersiones acuosas de CaCO<sub>3</sub> se utilizó el dispersante de tipo polimérico OROTAN 731A (sal de sodio de ácido carboxílico polimérico al 25% en agua) de Rohm and Hass. El monómero bifuncional isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ - $\alpha$ -dimetilbencilo (TMI) se adquirió en Aldrich al 96% de pureza. Los surfactantes de tipo aniónico, dodecil sulfato de sodio (SDS) al 99% de pureza y dodecil bencensulfonato de sodio (SDBS) grado técnico, se adquirieron de Aldrich. El *buffer*, bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) al 99% de pureza, los componentes del iniciador de tipo redox, persulfato de potasio (oxidante), metabisulfito de potasio (reductor) y sulfato hexahidratado de amonio fierro II (activador), la dibutilamina y el tolueno anhidro, utilizados en la determinación del contenido de grupos isocianato (-NCO) por titulación potenciométrica, así como la trietilamina y los disolventes empleados en la determinación del grado de entrecruzamiento de las películas, fueron todos adquiridos en Aldrich. El argón grado UAP de Infra fue previamente pasado a través de una columna Oxiclear de Aldrich. El agua que se utilizó fue destilada y posteriormente desionizada en una columna de intercambio iónico de Cole-Parmer.

### 5.2 Equipo

El sistema experimental utilizado para llevar a cabo las polimerizaciones en masa consistió de un cristizador de vidrio colocado sobre una parrilla de agitación. Para controlar la temperatura del agua en el cristizador se instaló el sensor remoto de un baño circulador de temperatura constante Fisher Scientific modelo 9510. Para eliminar el monómero residual en las muestras de polímero obtenidas se utilizó una estufa de vacío Lab-Line modelo 3620ST. El polímero obtenido fue caracterizado por resonancia magnética nuclear en un equipo JEOL 300.

El sistema experimental utilizado para llevar a cabo las polimerizaciones en emulsión se presenta en la Figura 5.1. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado de 100 ml con tapa de cuatro bocas. Al sistema de reacción se acopló: un condensador de vidrio provisto de un sistema de enfriamiento; un agitador mecánico; una manguera para burbujear nitrógeno durante la polimerización; un septum por donde se adicionaron los monómeros y el iniciador; y un septum por donde se tomaron muestras con ayuda de una jeringa con aguja de teflón. Para controlar la temperatura de reacción, se conectó la chaqueta del reactor al baño circulador de temperatura constante Fisher Scientific Modelo 9510. La adición del iniciador se hizo en semicontinuo utilizando una bomba de infusión KDScientific Modelo 200.

Las muestras tomadas durante las polimerizaciones fueron liofilizadas en un equipo Labconco Freeze Dry System/Freezone R45 modelo 77520 para eliminar el agua y el monómero residual. El diámetro de partícula se determinó en un dispersor de luz Malvern 4700 equipado con un láser de argón. Para la determinación del contenido de grupos -NCO se utilizó un potenciómetro Orion modelo 720A provisto de un electrodo y un termopar.

Todas las mediciones de peso se hicieron en una balanza analítica Mettler Toledo con una sensibilidad de  $\pm 0.1$  mg. El entrecruzamiento acelerado de las películas se hizo en la estufa de Lab-Line modelo 3620ST. El polímero se caracterizó por espectroscopia



de FT-IR en un equipo Nicolet FT magna 550 y por Calorimetría Diferencial de Barrido en un equipo TA Instruments 2000.



1. Motor del sistema de agitación
2. Condensador para el reflujo de agua y monómeros
3. Entrada de la manguera para el burbujeo con nitrógeno
4. Entrada para la alimentación de reactivos
5. Manguera para la alimentación de reactivos en régimen semicontinuo
6. Bomba de infusión para alimentar reactivos en régimen semicontinuo
7. Válvula para la toma de muestras durante la reacción.

**Figura 5.1** Sistema de reacción utilizado para las polimerizaciones.

La evaluación de las propiedades mecánicas de las películas y de la fuerza adhesiva de los polímeros se hizo en una máquina Universal United ST10. La viscosidad de las dispersiones de  $\text{CaCO}_3$  en agua se determinaron en un reómetro oscilatorio de esfuerzo controlado Par Physica modelo UDS 200 acoplado a un baño de calentamiento Julabo modelo F25, utilizando una geometría de doble *gap*. El grado de dispersión del  $\text{CaCO}_3$  en la matriz polimérica se observó en un microscopio electrónico de barrido TOP-CON FM510 con detector de electrones secundarios. El entrecruzamiento de las películas cargadas con  $\text{CaCO}_3$  se hizo en una estufa de temperatura y humedad controladas Lab-Line modelo 680A. Las pruebas de resistencia a la abrasión se hicieron en un abrasímetro para hules MCA Wall C86049.

### 5.3 Metodología

#### 5.3.1 Polimerización en masa

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en tubos *Schlenk*. A los tubos se les agregó primero un agitador magnético. Después se pesaron en cada tubo las cantidades de iniciador y de monómero requeridas. En total se agregaron  $\approx 1.5$  g de la mezcla de monómeros y se utilizó una concentración de AIBN 0.5% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros. Antes de la polimerización se eliminó el oxígeno de las muestras mediante el siguiente procedimiento. El tubo fue sumergido en nitrógeno líquido hasta congelar la muestra; se le hizo vacío y se llenó con argón libre de oxígeno; finalmente, se descongeló la muestra permitiendo que el oxígeno atrapado se mezclara con el argón. Este ciclo se repitió tres veces. Los tubos se colocaron en el baño de temperatura constante a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y después de un determinado tiempo de reacción, se sacaron del baño de agua caliente y se introdujeron en un baño de acetona con hielo seco para detener la polimerización. Todas las pruebas se hicieron por duplicado y cuando fue necesario por triplicado. Los tubos se destaparon y su contenido se vació en vasos de precipitado de peso conocido. Los vasos que contenían las muestras y los tubos con el agitador se llevaron a la estufa de vacío a una temperatura de  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Una vez que se eliminó la totalidad del monómero residual, las muestras de polímero se guardaron en viales a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , para evitar que ocurrieran

reacciones de entrecruzamiento entre los grupos -NCO del TMI. La conversión se calculó por gravimetría. La composición del polímero se determinó por RMN utilizando acetona deuterada.

### 5.3.2 Polimerización en emulsión

Para llevar a cabo las polimerizaciones se trabajó con una base de 80 g de la mezcla de reacción, siguiendo la formulación que se presenta en la Tabla 5.1. En este caso se utilizó una relación de VA/BA/TMI (49/49/2; peso/peso) y una concentración de surfactante de 18 mmol/L con respecto al agua total del sistema. La relación en peso monómero/agua fue de 1/1.5. La concentración del iniciador fue de 1% en peso con respecto al monómero y la relación en peso de reductor/oxidante fue de 1/1.

**Tabla 5.1** Formulación utilizada en las polimerizaciones en emulsión.

Componente	Peso (g)
Surfactante	(SDS) 0.30
	(SDBS) 0.36
Acetato de vinilo	15.89
Acrilato de butilo	15.89
TMI	0.65
Persulfato de potasio	0.16
Metabisulfito de potasio	0.16
Agua	48.00

El procedimiento empleado para llevar a cabo las reacciones de polimerización fue como se describe a continuación. Para preparar la solución micelar, se pesó el surfactante y una parte del agua en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, el cual se tapó con un septum. La mezcla se agitó suavemente hasta disolver totalmente el surfactante y se cargó al reactor. La solución micelar se burbujeó con nitrógeno durante 1.5 h, al tiempo que se agitaba suavemente a 50 rpm. Desde que se cargó la solución micelar al reactor, se conectó a la chaqueta del mismo al baño de circulación,

## PARTE EXPERIMENTAL

para que el sistema se encontrara a la temperatura de polimerización (40 °C) desde el inicio de la reacción. El burbujeo con nitrógeno se mantuvo hasta el final de la reacción. Se pesó la mezcla de monómeros en un matraz bola de 50 ml y se tapó con un septum. Con una jeringa de peso conocido, se agregó la mezcla de monómeros al reactor y se incrementó la velocidad de agitación a 650 rpm para formar la emulsión. A los 15 min de haber agregado el monómero se inyectó una solución acuosa del reductor y 15 min después se daba inicio a la reacción con la adición de una solución acuosa del oxidante. En algunas pruebas, el iniciador se adicionó en dos partes: el 33% al inicio de la reacción y el 66% restante en semicontinuo. La adición del iniciador en semicontinuo se hizo en dos corrientes separadas. Durante la polimerización se tomaron muestras para determinar la cinética de la reacción, las cuales se depositaron en viales de 10 ml que contenían 0.5 g de una solución acuosa de hidroquinona al 0.4% en peso. Antes y después de tomar cada muestra se tomó el peso del vial, así como el de la lana de vidrio que se utilizó para tapar cada vial. También se tomaron muestras para determinar la variación del diámetro de partícula con el avance de la reacción, para lo cual se diluía una gota de látex en 5 ml de agua desionizada. Las muestras tomadas para determinar la conversión se congelaron en hielo seco y se liofilizaron para eliminar el agua y el monómero residual, por un periodo mínimo de 16 h a un vacío igual o inferior a  $133 \times 10^{-3}$  milibares.

### 5.3.3 Determinación del diámetro de partícula

La determinación del diámetro aparente de las partículas se efectuó mediante dispersión cuasi-elástica de luz (QLS). Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente (25 – 30 °C) y un ángulo de incidencia del láser de 90°. Se trabajó con una potencia de 15 mW y a una longitud de onda de 488 nm. Se determinó el diámetro promedio intensidad,  $D_z$ , calculado por el aparato a partir de la intensidad de las señales ocasionadas por las partículas. Las determinaciones iniciales se hicieron dentro de las tres horas siguientes a la toma de las muestras, para lo cual se diluyó  $\approx 0.1$  ml del látex en 3 ml de agua desionizada y filtrada.

### 5.3.4 Determinación del contenido de grupos isocianato

#### 5.3.4.1 Titulación potenciométrica

Las muestras de látex se liofilizaron para eliminar el agua y el monómero sin reaccionar. Las muestras de polímero se mantuvieron en un lugar seco para evitar la hidrólisis de los grupos -NCO y la determinación del contenido de TMI se realizó antes de que transcurrieran 24 h. La técnica utilizada se basó en la titulación potenciométrica de grupos -NCO especificada en la norma ASTM D2572-87. Se pesaron  $\approx 0.5$  g de polímero y con ayuda de unas tijeras se cortó en trozos pequeños que se pasaron a un matraz erlenmeyer de 250 ml. A cada matraz se le añadió un agitador magnético y 50 ml de tolueno anhidro, para después taparlos con papel aluminio. Los matraces se colocaron sobre una parrilla de agitación magnética hasta que el polímero se disolvió totalmente en el tolueno (3 a 5 h). A cada matraz se le adicionaron 7 ml de una solución de dibutilamina en tolueno 0.05 *N* y se continuó la agitación durante 3 min. Transcurrido este tiempo, a cada matraz se le añadieron 80 ml de isopropanol y 5 gotas de indicador azul de bromofenol al 0.1% en agua. Después de esto, las muestras quedaron listas para su titulación con una solución valorada de HCl en agua de  $\sim 0.02$  *N*. Durante la titulación la muestra se mantuvo con una agitación suave para mantenerla homogénea. Se introdujo en la muestra el electrodo del potenciómetro utilizado para registrar las variaciones en el pH conforme transcurría la titulación. También se introdujo a la muestra un termopar conectado al potenciómetro, el cual permitía que el equipo realizara un ajuste en los valores de pH determinados, cuando se presentaran variaciones en la temperatura de la muestra. La titulación se detuvo a un pH de entre 4.45 y 4.55. El uso del indicador fue solamente para predecir el punto de equivalencia; el color de la solución cambiaba de azul marino (medio básico) a amarillo claro (medio ácido). Para conocer el contenido de TMI en el polímero fue necesario preparar y titular un blanco que incluyó todo lo mencionado anteriormente, a excepción de la adición de la muestra de polímero. La ecuación utilizada para realizar el cálculo del porcentaje de TMI fue la siguiente:

$$\% \text{ de TMI} = \frac{[(B-V) \times N \times 0.2013]}{W} \times 100 \quad (5-1)$$

donde:

$B$  = solución acuosa de HCl consumido en el blanco, ml

$V$  = solución acuosa de HCl consumidos en la muestra, ml

$N$  = normalidad de la solución acuosa de HCl, Eq/ml

0.2013 = miliequivalentes en peso del TMI

$W$  = peso de la muestra, g

#### 5.3.4.2 Espectroscopia de FT-IR

A las muestras de polímero se les extrajo la fracción de polímero soluble utilizando cloroformo anhidro como disolvente. Una pequeña cantidad de la fracción gel hinchada con el cloroformo, se colocó en un mortero y se mezcló con polvo de KBr seco, para formar una pastilla que fue caracterizada por FT-IR en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . También se caracterizó la fracción soluble colocando una gota de la solución sobre una pastilla de KBr para formar una película.

#### 5.3.5 Formación de las películas

En el caso particular de los látex de poli(VA/BA/TMI) estabilizados con SDS o SDBS, se comprobó que la estabilidad de los grupos  $-\text{NCO}$  a la hidrólisis durante el almacenamiento es muy baja. Por esta razón, se tuvo el cuidado de preparar las películas el mismo día en que se llevó a cabo la polimerización. Además, el tiempo de formación de las películas se redujo al mínimo indispensable para que el agua se evaporara y éstas pudieran ser retiradas del sustrato. Este tiempo fue de  $\sim 24$  h a una temperatura de  $23 \pm 2$  °C y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa. Aspectos que se tomaron en cuenta para la adecuada formación de las películas fueron: a) preparación bajo condiciones controladas de temperatura y humedad relativa, ya que estas variables tienen gran influencia en el proceso de secado y las propiedades finales de la película; b) vaciado del látex sobre una superficie nivelada para lograr un espesor uniforme;

c) preparación en un área libre de corrientes de aire para evitar la formación de rugosidades en la película y; d) uso de látex libre de grumos, partículas de polvo o burbujas de aire, porque se convierten en imperfecciones al quedar incrustados en la película. Para obtener películas con un espesor promedio de 0.5 mm se vertieron 7.5 g de látex sobre una placa de vidrio cubierta con una película de teflón; material suficiente para cubrir un área de  $8 \times 11$  cm delimitada con cinta de papel adhesivo (*masking tape*).

### 5.3.6 Entrecruzamiento acelerado de las películas

Para estandarizar el procedimiento se preparó una película del copolímero con 2% de TMI y se probó el efecto de las siguientes variables: concentración de trietilamina (TEA) en la solución acuosa, tiempo de curado, temperatura de curado, tiempo de secado y temperatura de secado. Se determinó que para lograr el entrecruzamiento máximo de las películas, éstas debían sumergirse en una solución de TEA al 1% en peso a 70 °C durante 0.5 h. Después de este tratamiento las películas debían secarse a 70 °C durante 2 h. En todo el proceso se tuvo especial cuidado de que las películas no se enrollaran, para que después del tratamiento de entrecruzamiento fuera posible despegarlas sin que se dañaran.

### 5.3.7 Determinación del contenido de gel e índice de hinchamiento

Se seleccionó el método ASTM D 2765-90 para determinar el contenido de gel en un polímero entrecruzado y se le hicieron modificaciones para adecuarlo a nuestro caso de estudio. Por ejemplo, cuando se determinó el efecto del tiempo de almacenamiento sobre el grado de entrecruzamiento, se evitó que las muestras fueran sometidas a condiciones que pudieran ocasionar un entrecruzamiento adicional. Para validar el método, la primera determinación se hizo utilizando 25 muestras y el análisis estadístico de los datos obtenidos ( $CV < 5\%$ ) indicó que era posible obtener valores confiables de contenido de gel e índice de hinchamiento. Después de esto, cada determinación se hizo por quintuplicado.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se cortaron muestras de película de 1 x 1.5 cm y se midió el peso inicial de las muestras ( $w_i$ ). Las películas se colocaron en viales de 10 ml, previamente pesados, y recibieron el tratamiento para lograr su máximo nivel de entrecruzamiento. Sin retirar las muestras de los viales, se cubrieron con 8 g de disolvente, el cual fue seleccionado de acuerdo al estudio por realizar; los viales se taparon con un septum y se mantuvieron así a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se retiró el disolvente que contenía la fracción soluble y se pesó el vial. Por diferencia de pesos fue posible conocer el peso de la muestra hinchada ( $w_h$ ). Después, sin retirar las muestras de los viales, se liofilizaron durante 24 h y se registró su peso una vez que se había eliminado la totalidad del disolvente. Por diferencia de pesos se calculó el peso de la muestra seca ( $w_s$ ) después de extraer la fracción de polímero soluble. Para determinar el contenido de gel (% gel) y el índice de hinchamiento (H) se utilizaron las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ gel} = \left( \frac{w_s}{w_i} \right) \times 100 \quad (5-2)$$

$$H = \frac{w_s}{w_h} \quad (5-3)$$

### 5.3.8 Determinación de la $T_g$

Se tomaron muestras de 10 mg de películas sometidas al tratamiento de entrecruzamiento acelerado y se analizaron sus propiedades térmicas por calorimetría diferencial de barrido en el intervalo de -100 a 100 °C. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min. Se hizo un primer calentamiento para eliminar la historia térmica del material y los valores de  $T_g$  se determinaron a partir del comportamiento del termograma obtenido en un segundo calentamiento.



### 5.3.9 Propiedades de resistencia a la tensión y elongación de las películas

Para determinar las propiedades de tensión de las películas se utilizó el método ASTM-D-882-97. Se formó una película de  $8 \times 10$  cm para cada tipo de látex y se sometió a un proceso de entrecruzamiento acelerado. Se cortaron probetas de  $1 \times 10$  cm, con ayuda de una guillotina para obtener cortes libres de fisuras, y se les midió el ancho y el espesor para calcular el área transversal. El espesor de las probetas se midió con un indicador digital. Las probetas se acondicionaron durante 40 h a  $23 \pm 2$  °C y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa. Las pruebas se corrieron a una temperatura de 22 °C y una humedad relativa de 49%. La velocidad de mordazas fue de 50.8 mm/min y la separación de mordazas fue de 50.8 mm.

### 5.3.10 Determinación de viscosidad a dispersiones acuosas de $\text{CaCO}_3$

Para lograr una dispersión homogénea de las partículas  $\text{CaCO}_3$  en el agua, primero se pesó el agua en un vaso de plástico, después se agregó el dispersante y, finalmente, se incorporó al  $\text{CaCO}_3$ . La dispersión se realizó con un agitador mecánico a una velocidad de 2000 rpm, durante 30 min. La determinación de la viscosidad se hizo inmediatamente después de preparada la dispersión, puesto que en las formulaciones con bajas concentraciones de dispersante se observó una rápida sedimentación del  $\text{CaCO}_3$ . Se tomó una muestra, evitando tomar la espuma que se formaba en la superficie, y se colocó en el cilindro de acero inoxidable (geometría *doble gap*) para determinar su viscosidad en un intervalo de velocidad de corte de 1 a  $1000 \text{ s}^{-1}$  a una temperatura de 25 °C.

### 5.3.11 Formación de películas a partir de látex formulados con $\text{CaCO}_3$

Se prepararon películas con diferentes formulaciones para estudiar el efecto del contenido de dispersante y del  $\text{CaCO}_3$ . Para preparar las formulaciones se pesó en un vaso de precipitado la cantidad requerida de dispersión acuosa de  $\text{CaCO}_3$  y posteriormente se le adicionó el látex, agitando suavemente con una espátula. Cada mezcla se vació en placas de vidrio recubiertas con teflón para evitar la adherencia de

las películas. Las películas se secaron durante 24 h a una temperatura de  $23 \pm 2$  °C y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa.

### **5.3.12 Evaluación de resistencia a la abrasión de películas formuladas con $\text{CaCO}_3$**

Se hicieron rasados de látex formulados con  $\text{CaCO}_3$  sobre *lenetas de lavabilidad* (cartoncillo lavable de color negro). Los rasados se dejaron secar durante 24 h a una temperatura de  $23 \pm 2$  °C y una humedad relativa de  $50 \pm 5\%$ . Después se llevaron a una estufa de temperatura y humedad controlada para que el polímero se entrecruzara. Este tratamiento se llevó a cabo a 30 °C y 90% de humedad relativa durante un periodo de 7 días. Se cortaron muestras de 1.5 x 2 cm y se llevaron a un abrasímetro para hules donde se sometieron a 1500 ciclos de fricción constante con una cinta de cerdas de plástico.

### **5.3.13 Evaluación de propiedades adhesivas de los polímeros**

Para evaluar las propiedades adhesivas de los látex se pegaron abate-lenguas de madera de pino que se utilizaron a modo de probetas y se llevaron a una prensa donde se sometieron a una carga de 15 ton durante 15 h a 60 °C. La fuerza necesaria para que fallara la unión adhesiva se determinó a una velocidad de prueba de 12.5 cm/min y una separación de mordazas de 10 cm. También se determinó el tiempo necesario para separar la unión adhesiva, colocando las probetas en un baño de agua hirviendo.

## VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 6.1 Polimerización en masa

En una copolimerización es de gran importancia conocer las razones de reactividad de los monómeros involucrados, ya que pueden ser útiles para predecir la composición del copolímero a diferentes conversiones y para determinar la forma y velocidad de adición de los monómeros en polimerizaciones que se llevan a cabo en régimen semicontinuo.

Para la determinación de las razones de reactividad del sistema VA/BA/TMI se utilizó el método no-lineal propuesto por Hagiopol.<sup>[19,21]</sup> Este método se basa en la ecuación de composición de Alfrey-Goldfinger,<sup>[20]</sup> por lo que es necesario alimentar al programa los valores de reactividad de las copolimerizaciones binarias para cada par de monómeros. También se alimentan datos experimentales de conversión y composición del terpolímero, con lo cual se obtienen valores para las razones de reactividad diferentes, pero más precisos.

Debido a que la copolimerización de los sistemas VA/BA y BA/TMI ya ha sido estudiada, y los valores de las razones de reactividad han sido estimados por diferentes métodos, se tomaron como base los datos reportados por Pichot y cols.<sup>[59]</sup> para el primer caso y por Mohammed y cols.<sup>[66]</sup> para el segundo. No obstante, fue necesario estudiar la copolimerización en masa del sistema VA/TMI, puesto que no se encontraron reportes para este par de monómeros.

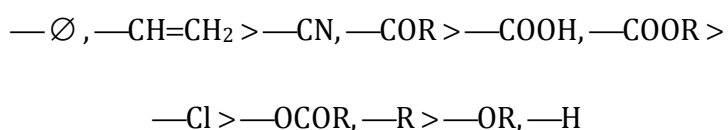
### 6.1.1 Aspectos cinéticos

#### 6.1.1.1 Copolimerización del sistema VA/TMI

El procedimiento recomendado para la determinación de las razones de reactividad, indica que es necesario polimerizar mezclas con diferentes razones de la mezcla de monómeros y detener las reacciones de a bajas conversiones (5 – 10%).

En nuestro caso se llevó a cabo una prueba preliminar donde se utilizó una relación de VA/TMI igual a 98/2 (peso/peso). La polimerización se hizo en masa, a 70 °C, utilizando AIBN como iniciador en una concentración de 0.5% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros. Después de 12 h de reacción, no se observaron cambios aparentes en la viscosidad de la mezcla de reacción que indicaran la formación de un copolímero y cuando se determinó la conversión se encontró que fue de < 1%.

El producto obtenido se analizó por <sup>1</sup>H-RMN y se encontró que los dobles enlaces del TMI habían desaparecido, pero no se encontró evidencia de moléculas de VA. La razón por la cual no ocurrió la copolimerización se atribuye a efectos de estabilidad por resonancia de las moléculas del TMI, lo cual afecta la reactividad de una especie en propagación porque ocurre la formación de radicales intermedios estables. El tipo de sustituyente afecta la reactividad de un monómero hacia el ataque de un radical en el siguiente orden:<sup>[13]</sup>



Este orden corresponde al orden en que se incrementa la estabilización por resonancia del sustituyente en particular De la misma forma que el estireno y el  $\alpha$ -metilestireno, los radicales intermedios que se forman con el TMI son muy estables debido a la presencia de los dobles enlaces conjugados del anillo bencénico.<sup>[7]</sup> Una vez que el radical generado por el iniciador reacciona con una molécula de TMI para dar

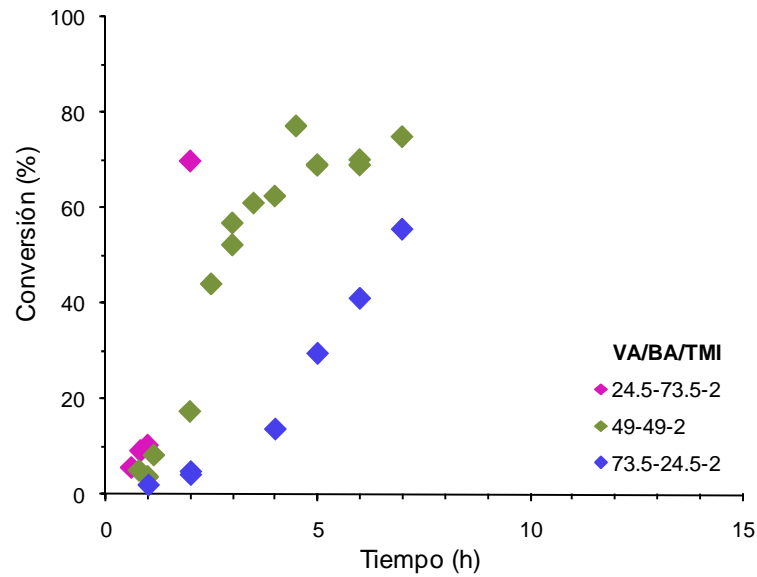
lugar a un radical monomérico, su alta estabilidad por resonancia le impide reaccionar con una unidad monomérica de VA, ya que se formaría un radical menos estable. Por otra parte, el radical monomérico terminado en TMI no reacciona con otra molécula de TMI debido a que su estructura química le impide homopolimerizar.<sup>[7,8]</sup>

### 6.1.1.2 Terpolimerización del sistema VA/BA/TMI

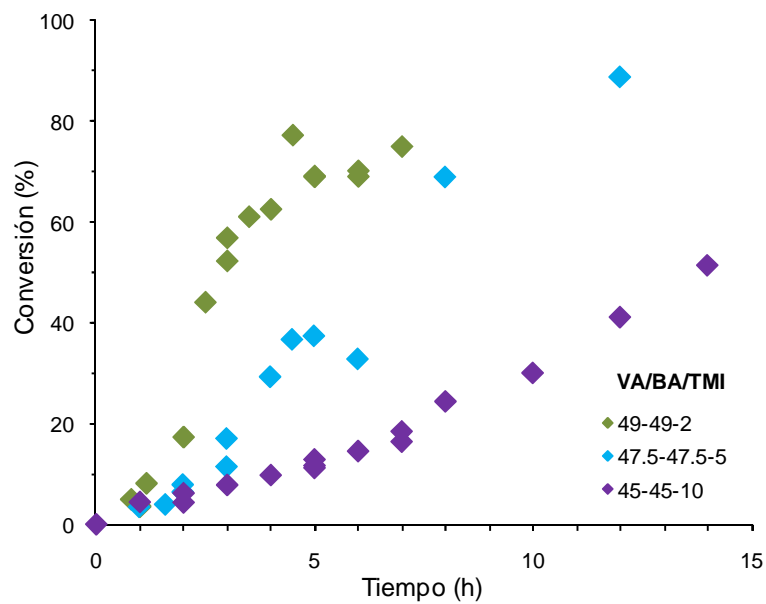
Se llevaron a cabo polimerizaciones donde se fijó la concentración del TMI (2% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros y se varió la relación en peso de los monómeros VA/BA (25/75, 50/50 y 75/25). También se hicieron polimerizaciones donde se varió la concentración del TMI (2, 5 y 10% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros) manteniendo fija la relación en peso de los monómeros VA/BA (50/50). En las Figuras 6.1 y 6.2, se presentan los resultados de las conversiones estimadas para muestras cuya polimerización se detuvo a diferentes tiempos de reacción.

A diferencia de lo observado en la copolimerización del VA con el TMI, donde no fue posible la obtención de un polímero, la inclusión del BA al sistema de reacción permitió que ésta procediera. A pesar de que no fue posible alcanzar altas conversiones, debido a la alta viscosidad de la mezcla de reacción, es notorio que la velocidad de la reacción es más lenta a medida que se incrementa el contenido de VA. Esto se explica porque los radicales terminados en TMI o en BA, difícilmente reaccionan con una unidad de VA, ya que se formaría un radical menos estable. El incremento en la concentración del TMI también retarda la velocidad de la reacción. Este comportamiento ya ha sido reportado y se atribuye a la estructura química del TMI, similar a la del  $\alpha$ -metilestireno, monómero conocido por tener una temperatura techo muy baja ( $\sim 60$  °C).<sup>[7,12]</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.1** Efecto de la relación en peso VA/BA sobre la evolución de la conversión en la polimerización en masa del sistema VA/BA/TMI, a 70 °C y utilizando AIBN como iniciador.



**Figura 6.2** Efecto del contenido de TMI sobre la evolución de la conversión en la polimerización en masa del sistema VA/BA/TMI, a 70 °C y utilizando AIBN como iniciador.

### 6.1.2 Determinación de razones de reactividad

Se llevó a cabo una serie de terpolimerizaciones donde se varió la relación VA/BA y el contenido de TMI. Tal como se recomienda en la literatura,<sup>[13]</sup> las reacciones se detuvieron antes de que se alcanzara el 5% en conversión, con el propósito de obtener la composición instantánea del terpolímero. Dicha composición se determinó por <sup>1</sup>H-RMN.

La purificación del polímero mediante su precipitación en diferentes disolventes fue muy complicada, ya que se tenían pérdidas de polímero. En nuestro caso, además de la composición del polímero nos interesaba obtener datos de conversión precisos, por lo que se decidió eliminar el monómero residual mediante el secado de las muestras en una estufa de vacío; a una temperatura < 40 °C para evitar el entrecruzamiento del polímero.

Para comprobar que se había logrado la total eliminación del monómero, se revisó que en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN no aparecieran las señales correspondientes a los protones de los enlaces vinílicos (Tabla 6.1). El VA y el BA eran rápidamente eliminados, pero no ocurrió lo mismo con el TMI. A fin de eliminar el monómero residual se dio un mayor tiempo de secado a las muestras. Sin embargo, esto ocasionó el entrecruzamiento del polímero porque en la mayoría de los casos se trataba de polímeros con un alto contenido de TMI. Más adelante se explicará el procedimiento seguido para el cálculo de la conversión y de la composición del copolímero, en el caso de las muestras donde no se logró la total eliminación del TMI residual.

En la Tabla 6.2 se presentan las señales características para cada monómero que se tomaron en cuenta para el cálculo de la composición del terpolímero. En el caso del VA y del BA, coincidieron con las ya reportadas en otros trabajos de copolimerización.<sup>[59,64]</sup> En la Figura 6.3 se presenta un ejemplo de los espectros obtenidos para las muestras de terpolímero.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 6.1** Desplazamiento de señales de  $^1\text{H}$ -RMN correspondientes a los protones vinílicos de los monómeros.

Monómero	Desplazamiento (ppm)	Multiplicidad	Protones correspondientes
VA	4.6 y 4.9	Doble-doblete	2
BA	5.9 y 6.2	Doble-doblete	2
TMI	5.1 y 5.4	Doble-doblete	2

**Tabla 6.2** Señales seleccionadas para la determinación de la composición del terpolímero de VA/BA/TMI.

Monómero	Desplazamiento (ppm)	Multiplicidad	Protones correspondientes
VA	4.9	Multiplete	1 (a)
BA	4.0	Multiplete	2 (b)
TMI	7.3	Multiplete	4 (c)

A partir de los valores de integración de las señales seleccionadas, se calculó la fracción mol correspondiente a cada monómero en el terpolímero utilizando las siguientes ecuaciones:

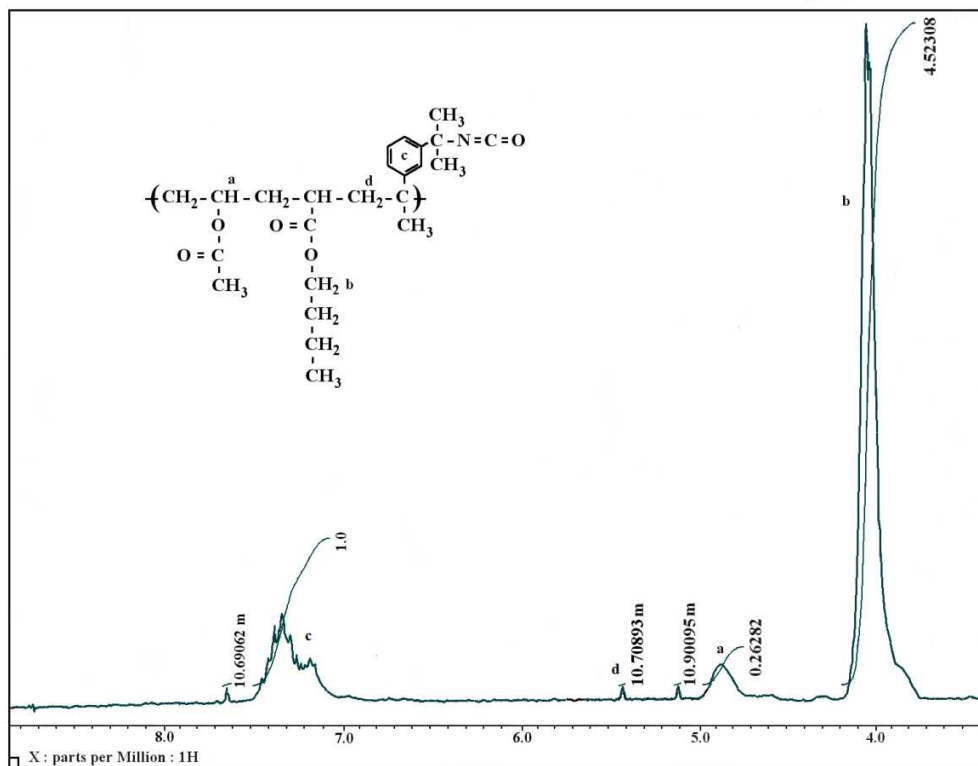
$$F_{VA} = \frac{a}{a + (b/2) + (c/4)} \quad (6-1)$$

$$F_{BA} = \frac{b/2}{a + (b/2) + (c/4)} \quad (6-2)$$

$$F_{TMI} = \frac{c/4}{a + (b/2) + (c/4)} \quad (6-3)$$

En los casos donde se detectó la presencia de monómero residual de TMI se hizo un ajuste sustituyendo en las ecuaciones el término  $(c/4)$  por  $[(c - 3d)/4]$ .





**Figura 6.3** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN para el poli( VA/BA/TMI), donde se identifican las señales utilizadas en la determinación de la composición del terpolímero.

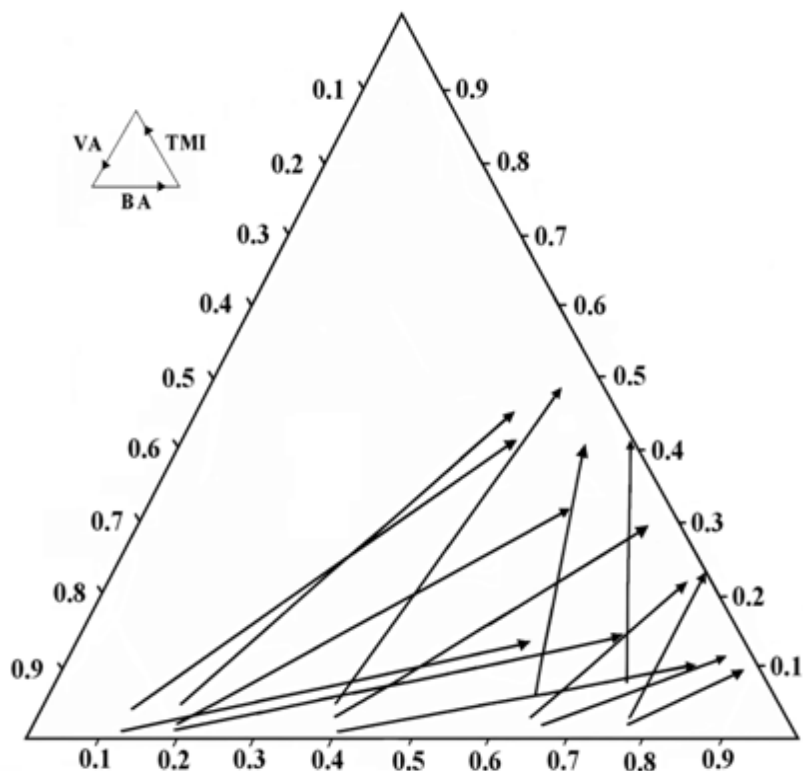
En la Tabla 6.3 se presenta la composición de las diferentes mezclas de monómero estudiadas, así como la composición del terpolímero obtenido a bajas conversiones. En las polimerizaciones donde se utilizó una baja concentración de VA y alta concentración de TMI (muestras 6 y 10) no se detectó la presencia de unidades de VA en el copolímero. Considerando que el error al determinar la composición a partir de los espectros de RMN era mayor entre menor fuera la cantidad de alguno de los monómeros, se seleccionaron los datos de las muestras de polímero con un mayor contenido de VA para el cálculo de las razones de reactividad con el programa ya mencionado. Este programa permite que se alimenten los datos de 7 muestras y se consideraron las que se encuentran sombreadas con gris.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 6.3** Datos de composición de la mezcla de reacción y del terpolímero, para la polimerización radicalica en masa a 70 °C del sistema VA/BA/TMI.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Conversión (% peso)	Composición de la alimentación (fracción mol)			Composición del terpolímero (fracción mol)		
			VA	BA	TMI	VA	BA	TMI
1	20	5.7	0.21	0.78	0.01	0.03	0.88	0.09
2	37	5.9	0.33	0.66	0.01	0.04	0.85	0.11
3	50	5.1	0.59	0.40	0.01	0.09	0.81	0.10
4	120	4.1	0.80	0.19	0.01	0.16	0.69	0.15
5	270	5.4	0.87	0.12	0.01	0.29	0.59	0.12
6	40	4.1	0.20	0.77	0.03	0.00	0.77	0.23
7	60	5.2	0.33	0.64	0.03	0.04	0.75	0.21
8	95	3.7	0.58	0.39	0.03	0.05	0.66	0.29
9	240	4.0	0.79	0.19	0.02	0.13	0.55	0.32
10	85	3.2	0.20	0.74	0.06	0.00	0.59	0.41
11	100	4.7	0.32	0.62	0.06	0.06	0.53	0.41
12	120	3.9	0.57	0.38	0.05	0.06	0.46	0.48
13	270	2.9	0.77	0.18	0.05	0.14	0.41	0.45
14	360	2.2	0.84	0.12	0.04	0.16	0.43	0.41

La relación entre las composiciones de la mezcla de comonómeros en la alimentación y de los respectivos terpolímeros, se representa en el diagrama ternario de la Figura 6.4. Los puntos experimentales están representados por medio de flechas, de manera que la base indica la composición de la alimentación de comonómeros y la punta, la composición instantánea del terpolímero. La longitud de la flecha indica la magnitud en el cambio de dicha composición y puede notarse que este fue mayor al incrementarse el contenido de VA. La orientación de las flechas indica que la composición del terpolímero siempre fue más rica en TMI y en BA, al ser comparada con la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación. Tanto la dirección como la longitud de las flechas dependen de las razones de reactividad y de la composición en la alimentación de comonómeros.<sup>[19]</sup>

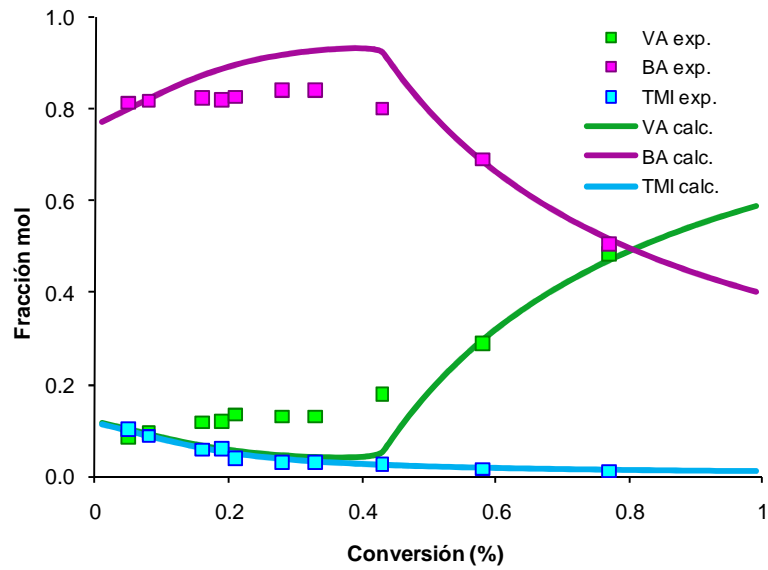


**Figura 6.4** Diagrama ternario para la copolimerización del sistema VA/BA/TMI. El inicio de las flechas corresponde a la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación y la punta representa la composición del terpolímero.

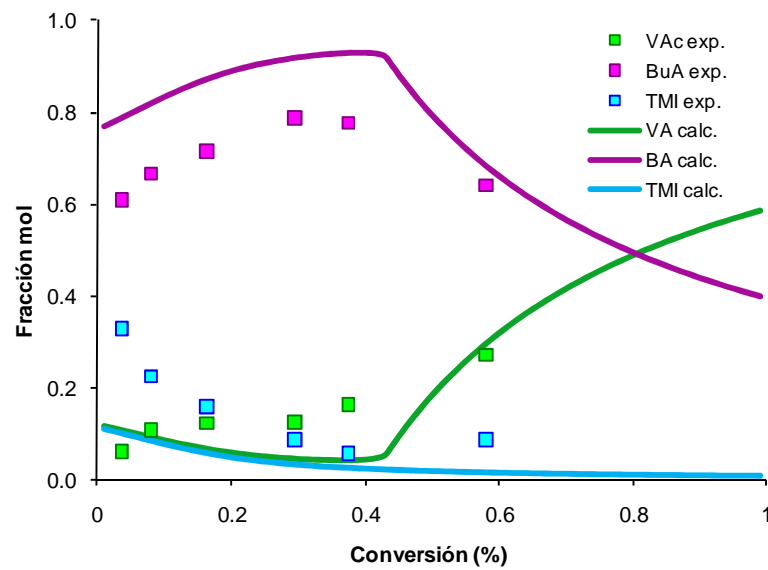
Utilizando los datos obtenidos para la composición del terpolímero (Tabla 6.2) y considerando al VA como el monómero 1, al BA como el monómero 2 y al TMI como el monómero 3, se estimaron los siguientes valores de razones de reactividad:  $r_{12} = 0.00$ ,  $r_{13} = 0.04$ ,  $r_{21} = 223.78$ ,  $r_{23} = 0.15$ ,  $r_{31} = 0.01$  y  $r_{32} = 2.06$ . Lo anterior indica que en una terpolimerización primero se consumiría el TMI, después el BA y por último el VA.

Haciendo uso de estos valores se calculó la composición del terpolímero para el caso de polimerizaciones donde se utilizó una relación en peso de VA/BA de 50/50 y se varió el contenido de TMI. En las Figuras 6.5, 6.6 y 6.7 se presenta la comparación entre composición calculada y experimental para las polimerizaciones donde se utilizó 2, 5 y 10% en peso TMI, respectivamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

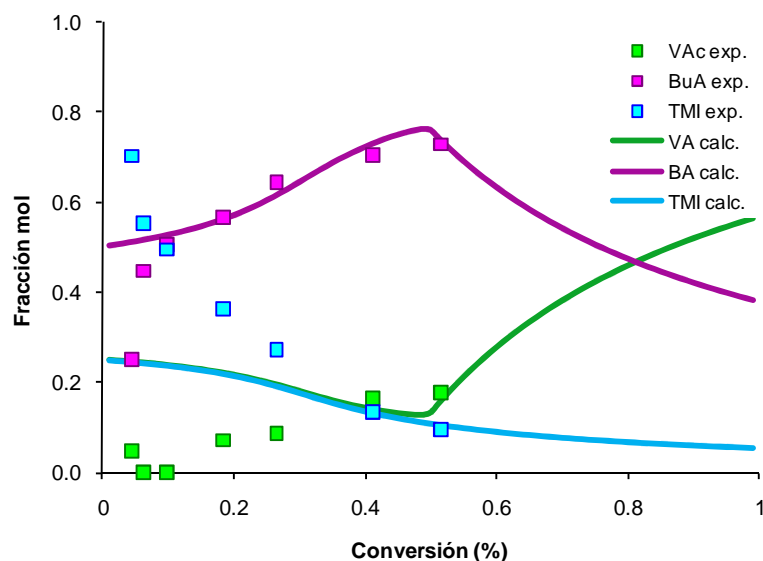


**Figura 6.5** Variación en la composición del terpolímero con el avance de la polimerización en masa del sistema VA/BA/TMI con una composición en la alimentación de 49/49/2 (peso/peso).



**Figura 6.6** Variación en la composición del terpolímero con el avance de la polimerización en masa del sistema VA/BA/TMI con una composición en la alimentación de 47.5/47.5/5 (peso/peso).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.7** Variación en la composición del terpolímero con el avance de la polimerización en masa del sistema VA/BA/TMI con una composición en la alimentación de 45/45/10 (peso/peso).

Un análisis de los resultados nos indica que con estos valores de reactividad no es posible predecir en forma precisa la composición del polímero, sobre todo a bajas conversiones. Además, es notorio que el ajuste empeora a medida que se incrementa el contenido de TMI en la mezcla de monómeros en la alimentación.

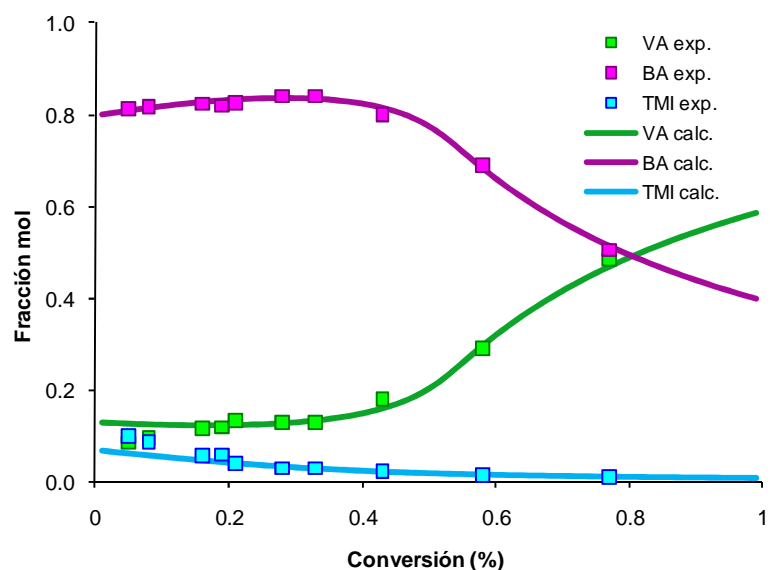
El programa permite el cálculo de las razones de reactividad tomando en cuenta la composición del polímero a altas conversiones, así que se hizo una nueva estimación utilizando los datos obtenidos en la polimerización donde se usó un 2% en peso de TMI. Los nuevos valores de razones de reactividad fueron:  $r_{12}=0.03$ ,  $r_{13}=0.01$ ,  $r_{21}=18.55$ ,  $r_{23}=0.30$ ,  $r_{31}=0.07$ ,  $r_{32}=1.25$ . También en este caso, los valores indican que la reactividad de los monómeros, así como el orden en el cual se consumen, es el siguiente: TMI > BA > VA.

Estos resultados coinciden con lo reportado para la copolimerización del VA con el BA, ( $r_{VA} = 0.05$  y  $r_{BA} = 5.5$ ) donde el BA es mucho más reactivo que el VA.<sup>[59]</sup> Existen más reportes sobre la determinación de las razones de reactividad de este par de monómeros y siempre se ha encontrado que el BA es más reactivo que el VA.<sup>[64,65]</sup> Los

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

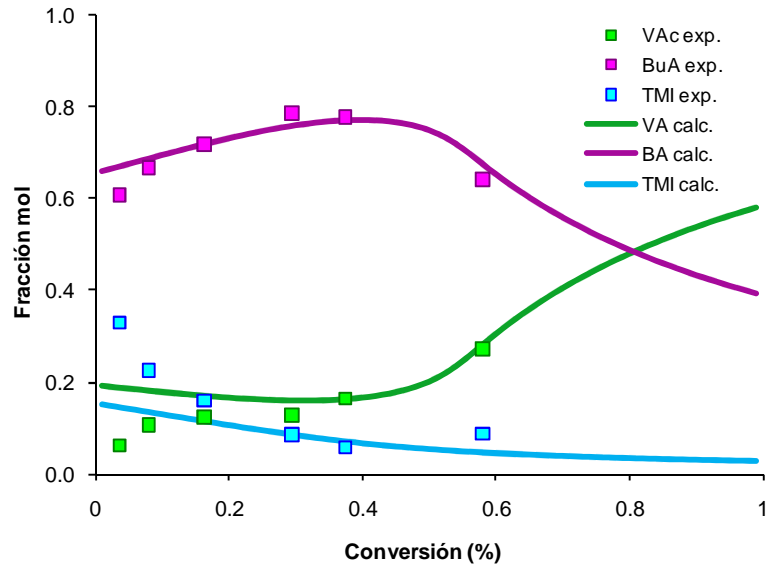
resultados coinciden también con lo reportado para la copolimerización del BA con el TMI en masa ( $r_{BA} = 0.08$  y  $r_{TMI} = 0.38$ )<sup>[66]</sup> y en solución ( $r_{BA} = 0.13$  y  $r_{TMI} = 0.53$ ),<sup>[61]</sup> donde existe una marcada preferencia para que sean las unidades el TMI las que se adicionen a las cadenas en crecimiento.

En las Figuras 6.8, 6.9 y 6.10, se se presenta la comparación entre composición calculada y experimental para las polimerizaciones donde se utilizó 2, 5 y 10% en peso TMI, respectivamente. El ajuste de los valores calculados con los valores experimentales que se observa en la Figura 6.8 se debe a que fueron precisamente estos datos experimentales los que se utilizaron para la estimación de las razones de reactividad. Nuevamente, se observa que el ajuste empeora a medida que se incrementa el contenido de TMI en la mezcla de monómeros en la alimentación.

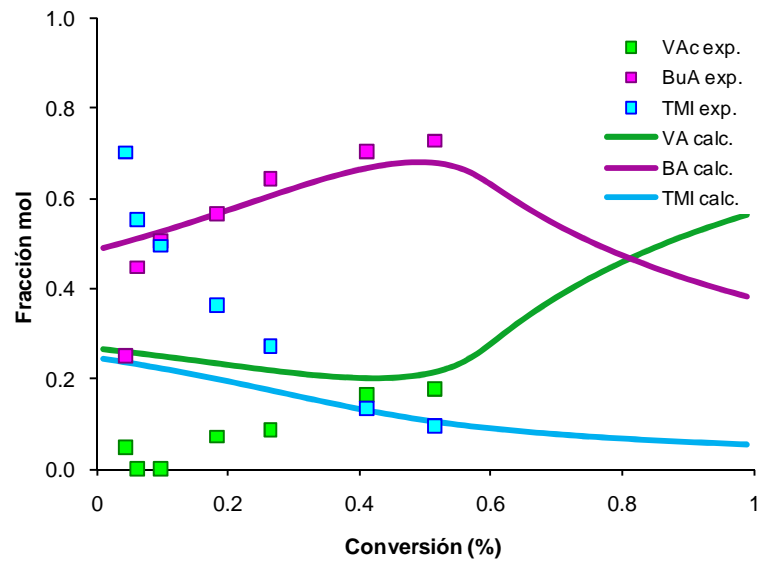


**Figura 6.8** Variación en la composición del terpolímero con el avance de la polimerización en masa del sistema VA/BA/TMI con una composición en la alimentación de 49/49/2 (peso/peso).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.9** Variación en la composición del terpolímero con el avance de la polimerización en masa del sistema VA/BA/TMI con una composición en la alimentación de 47.5/47.5/5 (peso/peso).



**Figura 6.10** Variación en la composición del terpolímero con el avance de la polimerización en masa del sistema VA/BA/TMI con una composición en la alimentación de 45/45/10 (peso/peso).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es bien sabido que en la determinación de las razones de reactividad pueden obtenerse resultados muy diferentes, lo cual puede atribuirse a las variaciones en las condiciones experimentales y a los métodos numéricos utilizados para su determinación.<sup>[67]</sup> Por otra parte, se ha reportado que es muy difícil calcular las razones de reactividad en una forma precisa cuando la diferencia en las reactividades de los monómeros es muy grande.<sup>[65]</sup>

En nuestro caso, se considera la posibilidad de que exista un error importante en el cálculo de la composición del polímero a bajas conversiones. Por ejemplo, si se considera que el TMI es incapaz de homopolimerizar, no es posible que el polímero contenga más del 0.50% en mol de este monómero, como ocurre en la composición de las muestras obtenidas a bajas conversiones cuando se utilizó un 10% en peso de TMI (Figura 6.10). Como ya se mencionó anteriormente, al aumentar el contenido de TMI en la alimentación, disminuye drásticamente el contenido de VA en el polímero. Un error en la integración de las señales para el VA no sólo afecta el valor estimado para su contenido en el polímero, sino también el de los otros monómeros.

Los resultados de las pruebas de terpolimerización en masa indicaron que, siempre que se incluya al BA en la formulación, es posible la obtención de un PVA funcionalizado con TMI. Las diferencias tan grandes en los valores de reactividad, permiten predecir que la composición de un polímero obtenido mediante polimerización en emulsión por lotes será altamente heterogénea.

### 6.2 Polimerización en emulsión por lotes

#### 6.2.1 Aspectos cinéticos

##### 6.2.1.1 Efecto del contenido de VA

La formulación y el procedimiento utilizado para llevar a cabo el estudio de polimerización en emulsión por lotes se basó en los reportados por Mohammed y cols.<sup>[7]</sup> para la copolimerización en emulsión por lotes del sistema MMA/BA/TMI en una relación en peso de 43/55/2. Estos autores emplearon SDS como surfactante y un



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

sistema de iniciación tipo redox que les permitiera trabajar a bajas temperaturas para minimizar la hidrólisis de los grupos -NCO del TMI.

Se hicieron pruebas preliminares para verificar que la formulación, condiciones de operación y metodología seleccionadas, condujeran a la formación de sistemas estables durante la polimerización. En estas pruebas se trabajó con un contenido de sólidos del 40% en peso, una concentración de surfactante (SDS) de 36 mmoles/L de agua y un sistema de iniciación de tipo redox compuesto por persulfato de potasio (oxidante), metabisulfito de potasio (reductor) y sulfato hidratado de amonio hierro II (activador), a una concentración del 1% en peso con respecto a la mezcla de monómeros.

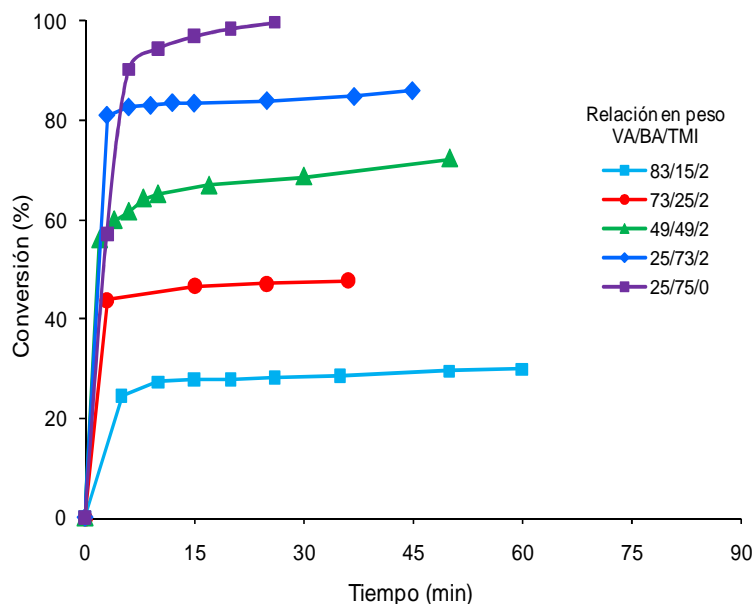
En la Figura 6.11 se presentan las curvas de conversión contra tiempo para polimerizaciones donde se varió la relación en peso de VA/BA, al tiempo que se mantuvo constante la concentración de TMI en 2% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros. Se observó un efecto inverso de la concentración de VA sobre la conversión final. No obstante, se logró la polimerización de una parte de este monómero, ya que siempre se obtuvieron conversiones mayores a las que se hubieran obtenido si sólo hubieran polimerizado el BA y el TMI. Además, se logró la obtención de látex estables durante la polimerización, pues no se observó separación de fases o formación de coágulos, por falta de surfactante o por una agitación ineficiente.

En la Figura 6.11 se incluye también una curva de conversión contra tiempo para una polimerización donde se eliminó al TMI. En este caso puede notarse el mismo efecto retardante por parte del TMI observado en las polimerizaciones en masa. La explicación es en el mismo sentido: la estructura química de este monómero es similar a la del  $\alpha$ -metilestireno, monómero del cual se sabe que polimeriza ineficientemente como resultado de impedimentos estéricos y de estabilidad por resonancia.<sup>[7]</sup>

Si al efecto retardador del TMI se agrega el hecho de que la polimerización entre el VA y el TMI no es posible, es de esperarse que al incrementar la concentración de

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

cualquiera de estos monómeros en el sistema de reacción, se observe un retardo en la velocidad de polimerización y/o una disminución en la conversión final.



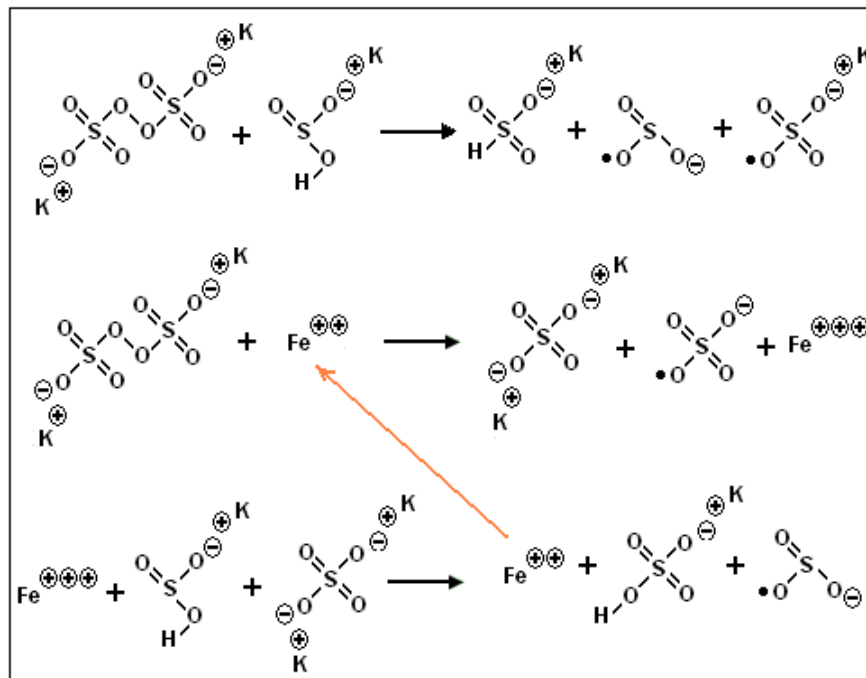
**Figura 6.11** Efecto de la relación en peso de VA/BA/TMI sobre la evolución de la conversión en la polimerización en emulsión por lotes 40 °C, utilizando una concentración de SDS de 36 mmoles/L.

Mohammed y cols.<sup>[7]</sup> observaron que al incrementar la concentración del TMI hasta un 5% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros, la conversión final quedaba limitada a un 50%. Sin embargo, esto sólo ocurrió cuando utilizaron concentraciones de surfactante por debajo de su CMC, ya que al incrementar la concentración de surfactante lograron conversiones finales casi completas aún, a una concentración de TMI del 20% en peso.

El tipo, concentración y forma de adición del iniciador también pueden tener un efecto sobre la velocidad de polimerización y la conversión final alcanzada. En la Figura 6.12 se muestra un esquema del mecanismo mediante el cual se generan los radicales libres con el sistema de iniciación utilizado.<sup>[68]</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El activador se agrega en cantidades muy pequeñas, a fin de incrementar el grado de descomposición del sistema redox. La actividad del ion hierro (II) se regenera y no se agota, debido a que se oxida primero con el persulfato de potasio y luego se reduce con el metabisulfito de potasio. Este mecanismo de arranque permite comenzar la polimerización a temperaturas tan bajas como los 20 °C, aunque puede ser difícil controlar el calor generado.<sup>[68]</sup>



**Figura 6.12** Esquema que representa la generación de radicales libres con en presencia de un catalizador.

Se ha reportado que la dependencia de la velocidad de polimerización del VA en emulsión respecto de la concentración del persulfato de potasio es muy complicada. El ácido sulfúrico formado por la descomposición del persulfato, descompone a su vez al VA en acetaldehído. El acetaldehído retarda la polimerización en emulsión, al mismo tiempo que induce la descomposición del persulfato en un radical y en más ácido sulfúrico.<sup>[69]</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

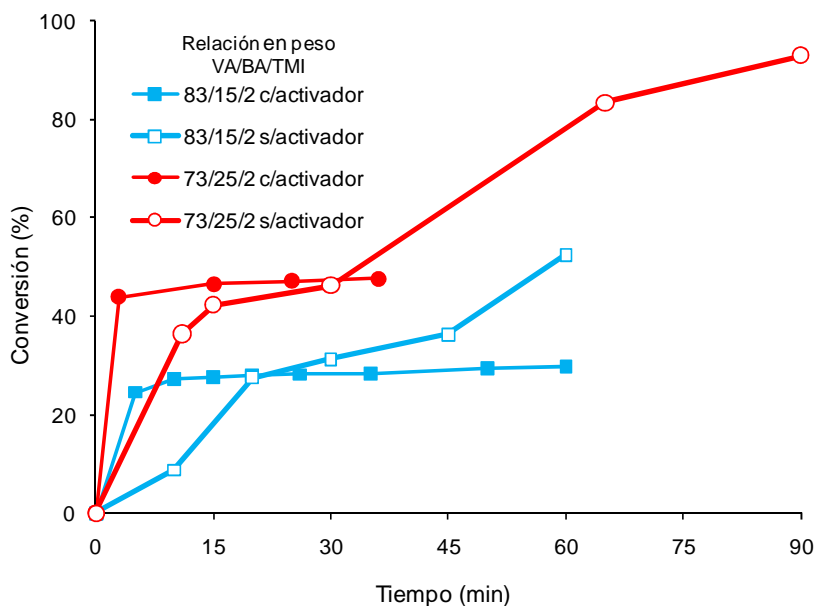
Por otra parte, el mecanismo de descomposición del persulfato es complejo y depende de numerosos factores. Además de la disociación para producir radicales libres, el ión persulfato también se hidroliza para producir iones bisulfato. Los iones bisulfato reducen el pH de la solución, lo cual es significativo, ya que la constante de la velocidad de descomposición,  $k_d$ , depende del pH.<sup>[70]</sup> Este efecto es importante en soluciones acuosas de iniciador a  $\text{pH} < 3$ , porque existe la posibilidad de que se presente una autoinhibición del iniciador.<sup>[71]</sup> En nuestro caso de estudio se tiene que, cuando reaccionan el persulfato y el metabisulfito, se genera ácido sulfuroso, con lo cual disminuye el pH del medio de reacción.<sup>[72]</sup>

Independientemente del efecto retardante del VA y del TMI, todas las polimerizaciones procedieron rápidamente, puesto que en la mayoría de los casos se alcanzó la conversión final en los primeros 5 min de reacción. Con el propósito de investigar un poco más acerca del efecto del iniciador sobre la velocidad de polimerización y la conversión final, se repitieron las polimerizaciones para las razones VA/BA/TMI de 83/15/2 y 73/25/2, eliminando el uso del activador.

En la Figura 6.13 se comparan las curvas de conversión vs. tiempo de las polimerizaciones y se observa que al eliminar el activador, el inicio de la polimerización fue más lento, pero se logró incrementar la conversión final. Esto puede explicarse porque al utilizar el activador se incrementó el grado de descomposición del iniciador y éste se agotó más rápidamente.

A pesar de que se logró incrementar la conversión final con la eliminación del activador, se continuó observando un retardo en la velocidad de polimerización a medida que se incrementó la concentración de VA. Este retardo coincide con la conversión máxima alcanzada en las polimerizaciones donde se agregó el activador como parte del sistema de iniciación. Por lo que se puede decir que el comportamiento de la cinética de la reacción depende en gran medida de la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.13** Efecto del activador, como parte del sistema de iniciación de tipo redox, sobre la evolución de la conversión en la polimerización en emulsión por lotes a 40 °C del sistema VA/BA/TMI, utilizando una concentración de SDS de 36 mmoles/L.

Analizando el comportamiento de la curva de conversión vs. tiempo para la polimerización donde se trabajó con una relación en peso de VA/BA/TMI de 85/15/2 y se eliminó al activador del sistema de iniciación, podría decirse que la polimerización procedió en dos etapas. La primera es muy rápida, hasta alcanzar una conversión cercana al 40%; la segunda es más lenta y procede hasta alcanzar una conversión cercana al 100%.

Este comportamiento es muy similar al reportado por Kong y cols.<sup>[54]</sup> para la copolimerización en emulsión del VA con BA. Ellos observaron que el BA se consume totalmente en la primera etapa, mientras que el VA se consume en dos etapas. En la primera etapa ocurre la copolimerización efectiva del VA con el BA y en la segunda, la homopolimerización del VA.

En copolimerizaciones por lotes de monómeros con reactividades muy diferentes es común que se presente una etapa donde predomina la adición del monómero más reactivo, seguida por otra etapa donde se consume el monómero el monómero menos

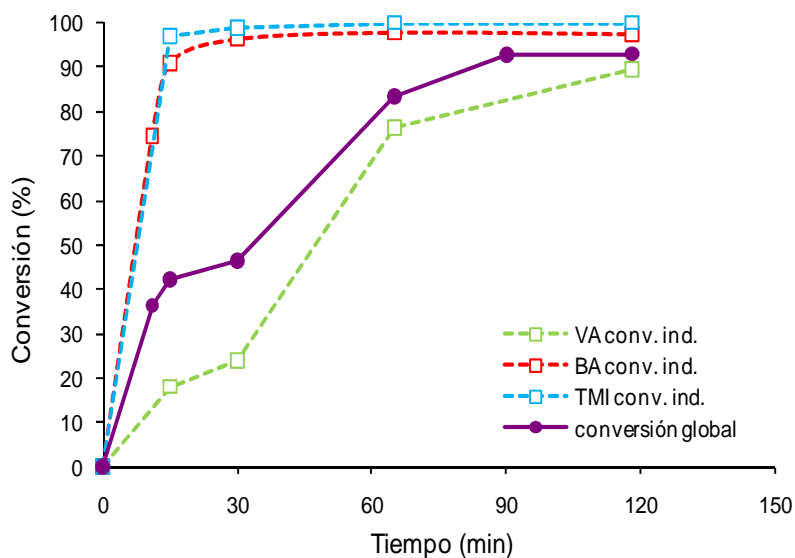
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

reactivo. Tang y cols.<sup>[40]</sup> también observaron estas variaciones en la velocidad de polimerización cuando trabajaron en la copolimerización en emulsión por lotes de VA con monómeros acrílicos.

Tomando como base la información obtenida en la determinación de las razones de reactividad para el sistema VA/BA/TMI lo más probable es que en nuestro caso de estudio los monómeros se agoten en el siguiente orden: primero el TMI, después el BA y por último el VA. De esta manera, las variaciones en la velocidad de polimerización podrían significar que primero se formó un terpolímero rico en BA y TMI. Una vez agotado el TMI, se formó un copolímero de VA con BA y finalmente se formó un homopolímero de VA.

Para comprobar esta hipótesis se siguió la conversión individual de los monómeros, determinando la variación en la composición del copolímero con el avance de la polimerización. En la Figura 6.14 se presenta la conversión global para la reacción de polimerización del sistema VA/BA/TMI con una composición en peso de 73/25/2 y la conversión individual para cada monómero. El contenido del TMI para muestras tomadas a lo largo de la polimerización se determinó por titulación potenciométrica de los grupos -NCO. El contenido del VA y del BA se calculó a partir de espectros de <sup>1</sup>H-RMN.

Tal como se esperaba, el retardo en la velocidad de polimerización coincide con el agotamiento de los monómeros más reactivos (TMI y BA). De acuerdo a la composición que se determinó para las muestras de polímero, entre el 40 y 50% en conversión ya había reaccionado la totalidad del TMI y del BA, además de una parte del VA. Después de esto continuó una homopolimerización del VA. En principio, al final de la polimerización se obtiene una mezcla de un terpolímero rico en BA y TMI con un homopolímero de VA.



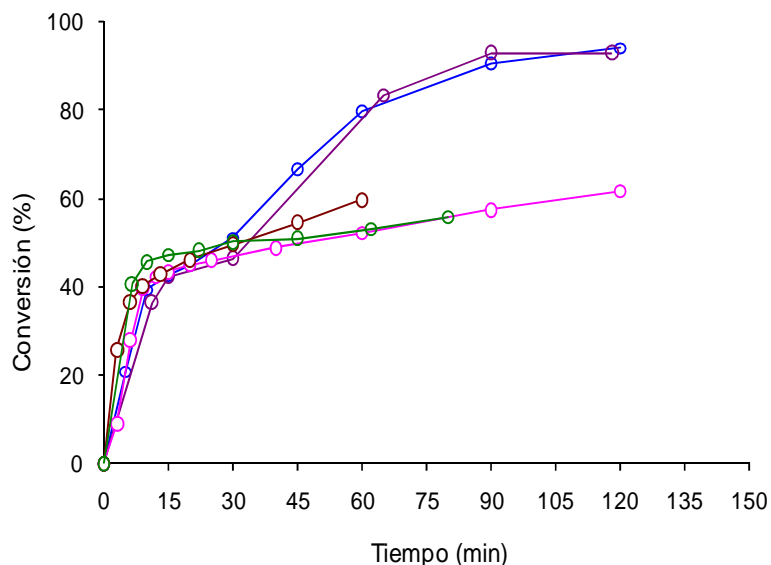
**Figura 6.14** Comportamiento de la conversión global y para cada monómero en la polimerización en emulsión por lotes del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 73/25/2, utilizando una concentración de SDS de 36 mmoles/L.

Los resultados obtenidos en las próximas secciones irán confirmando la siguiente hipótesis: debido a la gran diferencia en los valores de las razones de reactividad de los monómeros, el polímero obtenido mediante la polimerización en emulsión por lotes del sistema VA/BA/TMI es de una composición altamente heterogénea.

### 6.2.1.2 Problemas de inhibición y/o retardación de la polimerización

La inhibición de la polimerización y en algunos casos, la retardación de la misma, fueron problemas que se tuvieron durante el desarrollo de la parte experimental relacionada con la polimerización en emulsión.

En la Figura 6.15 se presenta un ejemplo de este problema. Todas las curvas corresponden a la polimerización del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2. Puede notarse que entre el 0 y 50% en conversión, donde reaccionan preferentemente el TMI y el BA, el comportamiento de las curvas fue bastante similar. Sin embargo, al iniciar la homopolimerización del VA, la polimerización sufrió una inhibición similar a la observada cuando se trabajó con la adición del activador.



**Figura 6.15** Problemas de inhibición en la polimerización en emulsión por lotes del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 73/25/2, utilizando una concentración de SDS de 36 mmoles/L.

En la polimerización en emulsión sembrada e iniciada por radicales libres es común observar un período de inhibición, durante el cual, no procede, o procede sólo a muy pequeña escala. Con frecuencia, esta inhibición se atribuye a que el oxígeno disuelto en el medio reacciona con los radicales libres para dar lugar a radicales estables. Entendiéndose por “estable” que el radical es muy poco reactivo y tiene una alta probabilidad de reaccionar con otro radical para dar lugar a productos inertes.<sup>[73]</sup>

La duración del período de retardación difiere de acuerdo al tipo de monómero: en el caso del VA es muy larga, en el MMA dura unos pocos minutos y en el estireno pocos segundos. Esto se debe a la gran diferencia que existe entre las constantes de propagación y las solubilidades en el agua de los tres monómeros ( $VA \gg MMA \gg$  estireno), lo cual afecta de manera directa la eficiencia de entrada de los radicales a las partículas.<sup>[73]</sup>

La terminación en la fase acuosa de los radicales oligoméricos ocasiona la inhibición y/o retardación porque impide que dichos radicales entren en las partículas de látex. Para la polimerización del VA, en ausencia de oxígeno, la eficiencia de entrada es alta y la terminación en la fase acuosa es relativamente insignificante. El inusual período de



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

retardación prolongada, frecuentemente reportado para la polimerización en emulsión sembrada del VA, puede atribuirse a la competencia entre las velocidades de entrada a las partículas y la terminación por la presencia de oxígeno en la fase acuosa. Esto se debe al elevado valor del producto de la constante de propagación en la fase acuosa y la concentración de monómero en la fase acuosa.<sup>[73]</sup>

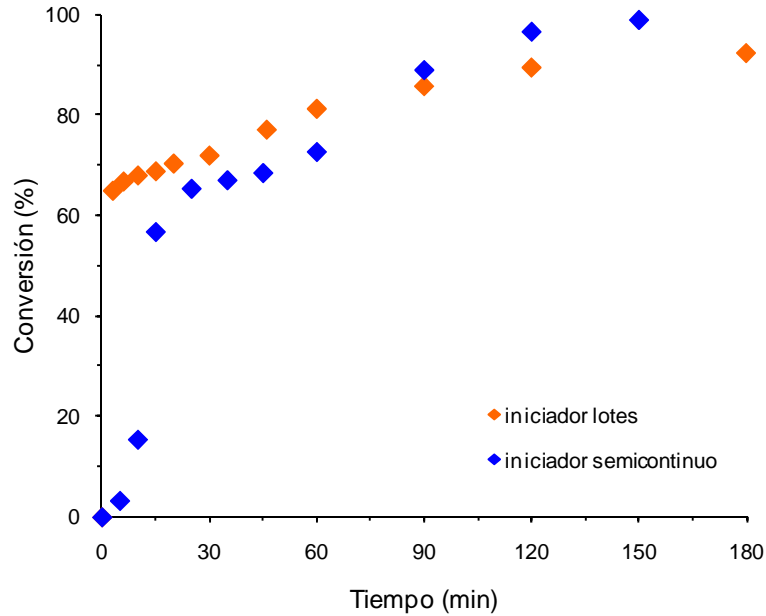
Se hicieron ciertas modificaciones en la metodología buscando evitar la inhibición y/o retardación observadas durante la polimerización. Se incrementó el flujo de nitrógeno durante la reacción para eliminar la contaminación del sistema con oxígeno, pero esto ocasionó que se perdiera una cantidad importante de monómero a pesar del sistema de reflujo. Se trabajó con una mayor concentración de iniciador, pero la reacción fue excesivamente rápida y en pocos minutos se pudo observar la formación de coágulos en el látex. Se incrementó la temperatura de reacción a 60°C y se utilizó únicamente al persulfato de potasio como iniciador, pero se hidrolizaron alrededor del 10% de los grupos -NCO del TMI. Por último, se cambió la forma de adición del iniciador.

### 6.2.1.3 Efecto de la forma de adición del iniciador

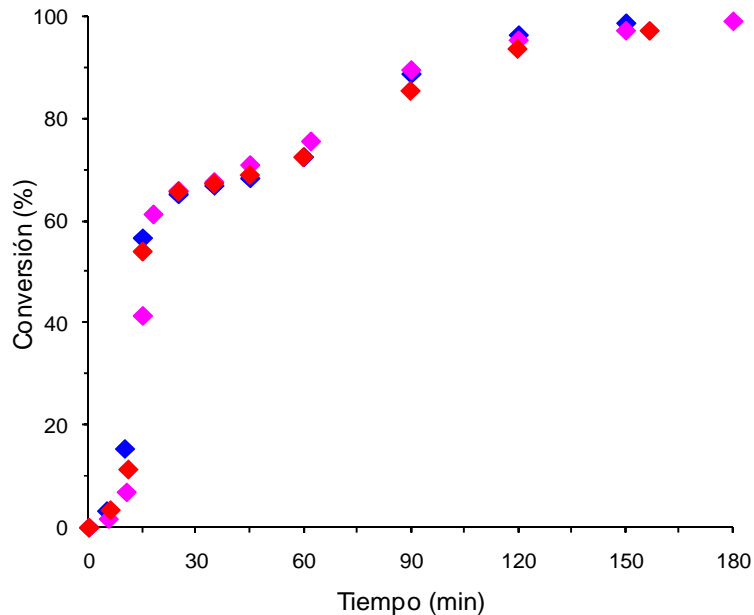
Siguiendo la metodología propuesta por Mohammed y cols.<sup>[7]</sup> se estudió el efecto de agregar parte del iniciador en semicontinuo con el propósito de incrementar la conversión final, así como de eliminar los problemas de retardación ocasionados por el oxígeno.

Se llevaron a cabo una serie de polimerizaciones donde se agregó un 33% del iniciador al principio de la reacción y el 66% se agregó en semicontinuo. En la Figura 6.16 se presentan las curvas de conversión vs. tiempo donde se comparan las dos formas de adición del iniciador para la polimerización del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2 utilizando una concentración de SDS de 18 mmoles/L. En la Figura 6.17 se presentan las curvas de tres repeticiones que se hicieron para la prueba donde se agregó el iniciador en semicontinuo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.16** Efecto de la forma de adición del iniciador sobre la evolución de la conversión en la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2, utilizando una concentración de SDS de 18 mmoles/L.



**Figura 6.17** Reproducibilidad en el comportamiento de la conversión para la polimerización en emulsión, con la adición del iniciador en semicontinuo, del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2, utilizando una concentración de SDS de 18 mmoles/L.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados indican que la adición del iniciador en forma semicontinua permite alcanzar una mayor conversión al final de la polimerización. El que la velocidad de reacción fuese más lenta cuando se agregó el iniciador en forma semicontinua, se debió a que se agregó una menor cantidad de iniciador al principio de la reacción.

Otra ventaja de haber cambiado la forma de adición del iniciador se vio reflejada en la reproducibilidad de los datos obtenidos en las cinéticas de las polimerizaciones.

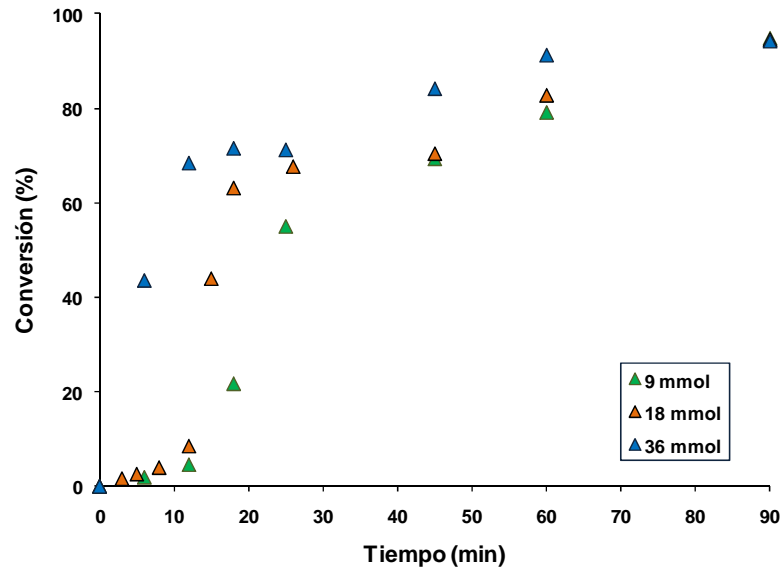
### 6.2.1.4 Efecto de la concentración de surfactante

Con el propósito de encontrar la concentración de surfactante adecuada, se llevaron a cabo una serie de polimerizaciones utilizando la relación en peso 49/49/2 al SDS en concentraciones de 9, 18 y 36 mmol/L. En la Figura 6.18 se presentan las curvas de conversión vs. tiempo y en la Figura 6.19 la evolución del diámetro de partícula,  $D_p$ , con el avance de la polimerización. En estas figuras se aprecia una relación directa de la concentración de surfactante sobre la velocidad de polimerización, e inversa sobre el tamaño promedio de las partículas.

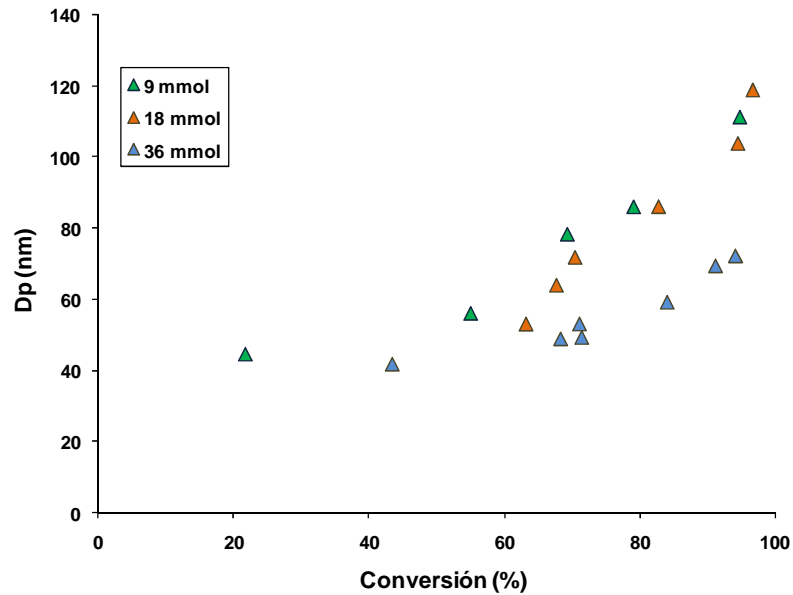
Es bien sabido que al disminuir el diámetro promedio de las partículas en un látex, a un mismo contenido de sólidos, se forma un mayor número de partículas,  $N_p$ . Asimismo, es bien sabido que el incremento en el valor de  $N_p$  tiene un efecto directo sobre la velocidad de polimerización.<sup>[22,2]</sup> En las polimerizaciones estudiadas, el incremento en la cantidad de surfactante hizo posible la cobertura de una mayor área superficial, por lo que se formaron una mayor cantidad de partículas de menor tamaño (Figura 6.19).

A pesar de que en todos los casos se obtuvieron altas conversiones, la polimerización donde se utilizó la concentración más baja de surfactante (9 mmol/L) fue insuficiente para estabilizar el sistema de reacción y se observó la formación de grandes coágulos en el látex al final de la reacción. No obstante, las concentraciones de surfactante más altas fueron suficientes para estabilizar el sistema y no se observaron grumos debidos a la coalescencia de partículas en los látex finales.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.18** Efecto de la concentración de SDS sobre la conversión en la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2.



**Figura 6.19** Efecto de la concentración de SDS sobre la evolución del diámetro de partícula,  $D_p$ , durante la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha reportado que el grupo  $-NCO$  del TMI es mucho más estable a la hidrólisis que otros isocianatos convencionales. Lo anterior se debe a que los grupos metilo le imparten una cierta protección estérica. En ausencia de un catalizador específico de la reacción  $NCO-H_2O$ , los látex acrílicos funcionalizados con TMI pueden permanecer almacenados por periodos de tiempo prolongados (6 a 12 meses) con una ligera pérdida de los grupos  $-NCO$ .<sup>[7,8]</sup>

Con base en lo anterior, se pensó que los látex vinil-acrílicos funcionalizados con TMI podrían tener un comportamiento similar, pero no fue así; los látex fueron muy inestables y en menos de dos meses el polímero había coagulado totalmente.

### 6.2.1.5 Efecto del tipo de surfactante

Bajo condiciones ácidas de reacción, como se presentaron en nuestro caso de estudio, la eficiencia de un surfactante puede verse afectada debido a una reacción de hidrólisis que ocasiona la separación del grupo polar y la cadena hidrocarbonada.<sup>[24]</sup> En la búsqueda de un sistema que permitiera la obtención de látex más estables durante su polimerización y durante su almacenamiento, se realizó un estudio para comparar el efecto del dodecil sulfato de sodio (SDS) y del dodecil bencensulfonato de sodio (SDBS).

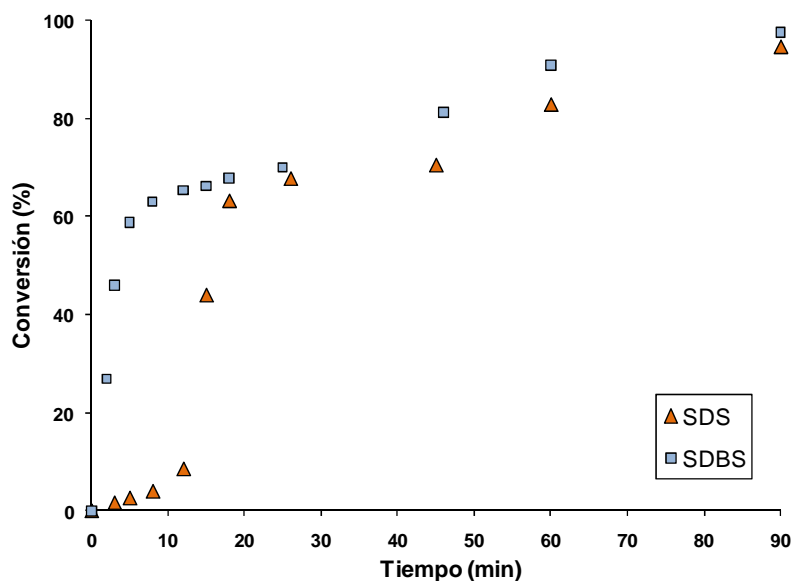
Ambos surfactantes son ampliamente utilizados a escala industrial y se diferencian únicamente en la estructura química de la parte hidrófila. El SDS,  $[C_{12}H_{25}OSO_3 \cdot Na^+]$ , tiene un valor de CMC de 2.1-3.0 mmoles/L, mientras que el SDBS,  $[C_{12}H_{25}O_6H_4SO_3 \cdot Na^+]$ , tiene un valor de CMC de 2.9-3.4 mmoles/L. La selección del SDBS se basó en el hecho reportado de que los surfactantes aniónicos de tipo sulfonato son menos susceptibles a hidrolizarse que los surfactantes de tipo sulfato.<sup>[74]</sup>

Para realizar el estudio se llevó a cabo la polimerización de la mezcla de monómeros VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2, utilizando una concentración de

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

iniciador del 1% en peso con respecto al monómero y una concentración de surfactante de 18 mmol/L.

Al analizar el comportamiento de las curvas de conversión contra tiempo (Figura 6.20), puede apreciarse que con ambos surfactantes se obtuvieron conversiones mayores que 95%. En las polimerizaciones donde se utilizó SDBS la velocidad de polimerización fue muy alta y se alcanzaron conversiones cercanas al 60% en los primeros 5 min de reacción. Lo mismo ocurrió en las polimerizaciones donde se utilizó SDS aunque, al inicio de la reacción siempre se presentó un periodo de inducción, el cual sólo podría atribuirse a las diferencias en la estructura química de la cabeza polar de los surfactantes, si se considera que todas las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones.



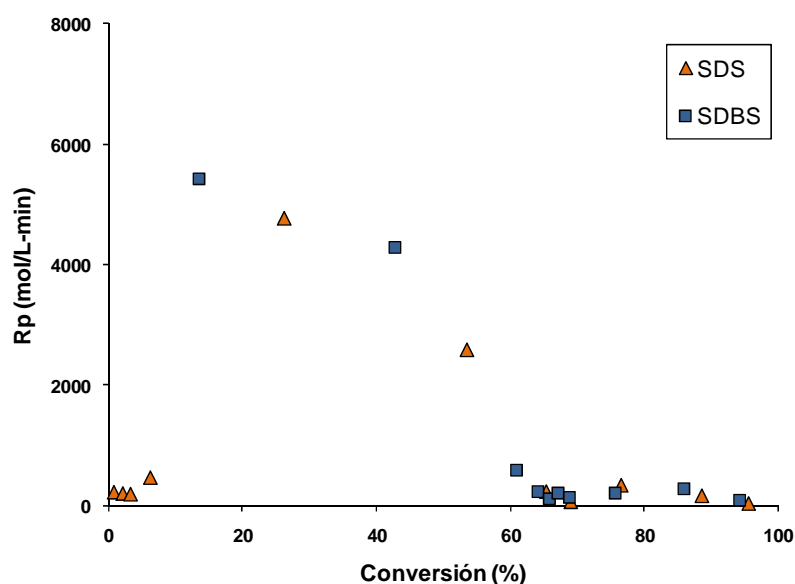
**Figura 6.20** Efecto del tipo de surfactante, utilizado en una concentración de 18 mmol/L, sobre la evolución de la conversión en la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2.

A partir de los datos de conversión contra tiempo se hizo una estimación de la evolución de la velocidad de polimerización,  $R_p$ , con el avance de la reacción y se encontró que en el intervalo del 0 al 10% en conversión, las polimerizaciones donde

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se utilizó SDS fueron más lentas debido al periodo de inducción (Figura 6.21). La falta de información precisa en el intervalo del 10 al 70% en conversión impidió hacer un análisis comparativo confiable.

En cuanto a la presencia de dos etapas para la velocidad de reacción, no se observó efecto alguno del tipo de surfactante. Este comportamiento ya ha sido reportado para la polimerización del sistema VA/BA y es ocasionado por la gran diferencia entre las razones de reactividad de ambos monómeros.<sup>[40]</sup>

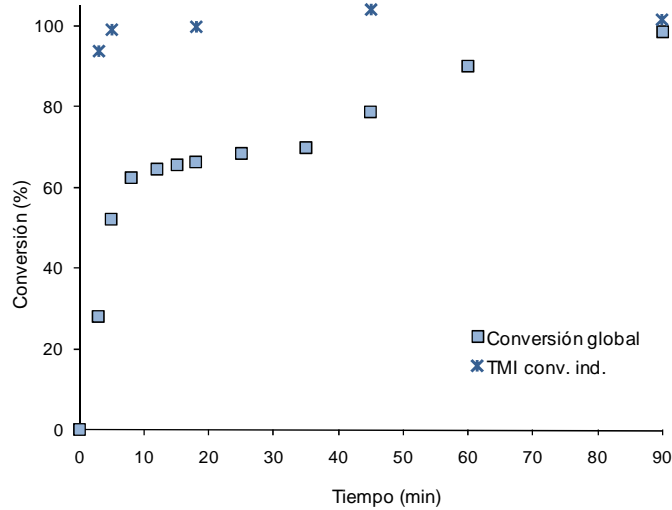


**Figura 6.21** Efecto del tipo de surfactante, utilizado en una concentración de 18 mmol/L, sobre la velocidad de reacción en la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2.

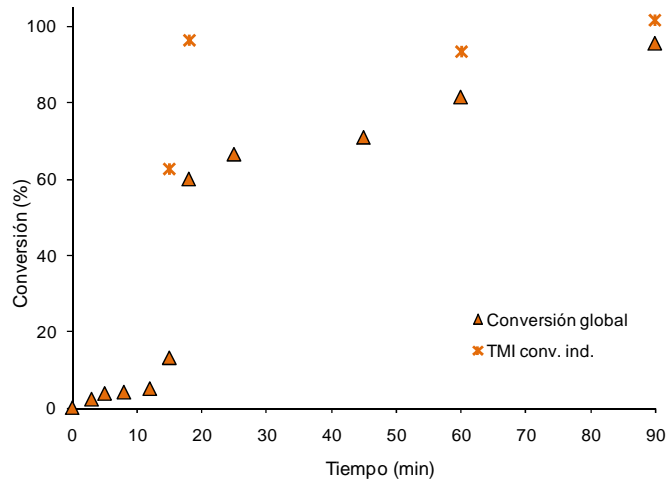
En nuestro caso de estudio, la primera etapa corresponde a la terpolimerización efectiva, la cual termina una vez que se han agotado el BA y el TMI, mientras que la segunda etapa corresponde a la homopolimerización del VA. Bajo este esquema, se supone que en ambos casos se obtuvo una mezcla de terpolímero de VA-BA-TMI y homopolímero de VA, en una relación aproximada de 70/30, considerando que el inicio de la segunda etapa de polimerización se dio alrededor del 70% en conversión.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tampoco se observó un efecto del tipo de surfactante sobre la estabilidad del TMI durante la polimerización. En las Figuras 6.22 y 6.23 se presenta la conversión individual del TMI determinada mediante la titulación de los grupos -NCO presentes en muestras de polímero tomadas durante la polimerización.



**Figura 6.22** Conversión individual del TMI con el avance de la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2, utilizando una concentración de 18 mmol/L de SDBS.

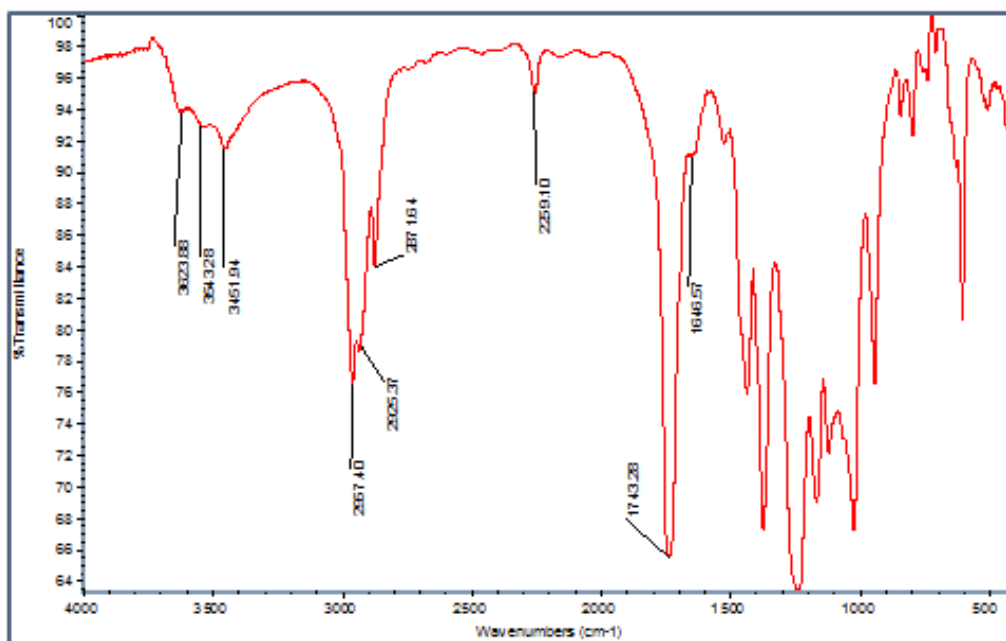


**Figura 6.23** Conversión individual del TMI con el avance de la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2, utilizando una concentración de 18 mmol/L de SDS.



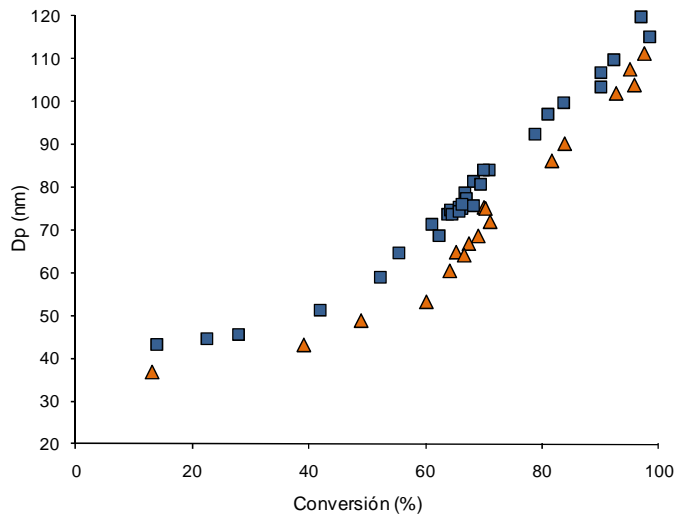
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 6.24 se muestra un espectro de IR que se tomó a una muestra de polímero tomado al final de la polimerización donde se utilizó SDBS como surfactante. En el espectro se distingue una banda en  $2259\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos  $-\text{NCO}$ . Las señales que se encuentran entre  $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$  (metilos-metilenos), así como la señal en  $1743\text{ cm}^{-1}$  (carbonilo) son características para el VA y el BA.



**Figura 6.24** Espectro de FT-IR para una muestra de polímero obtenida al final de la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2, utilizando una concentración de 18 mmol/L de SDBS.

En la Figuras 6.25 se muestra el efecto del tipo de surfactante sobre la variación del  $D_p$  con la conversión. En la elaboración de estas gráficas, se utilizaron valores de  $D_p$  determinados a por lo menos tres látex preparados bajo las mismas condiciones. En el caso del SDS, se obtuvieron diámetros apreciablemente menores a bajas conversiones, sin embargo, al final de la polimerización fueron similares a los obtenidos cuando se utilizó SDBS.



**Figura 6.25** Efecto del tipo de surfactante, utilizado en una concentración de 18 mmol/L, la evolución del diámetro de partícula,  $D_p$ , durante la polimerización del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2.

En ambos casos las partículas aumentan su tamaño durante toda la polimerización y, de la misma manera que  $R_p$ , la velocidad de crecimiento muestra dos etapas. Así, podría relacionarse la primera etapa de crecimiento de las partículas con la formación del terpolímero y a la segunda etapa con la homopolimerización del VA.

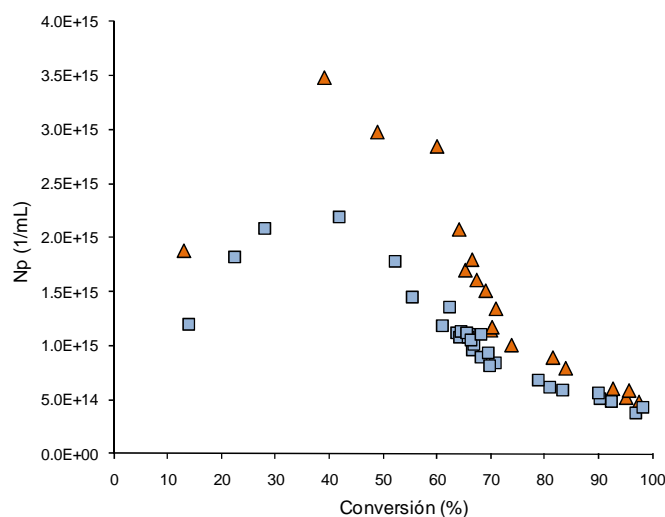
El crecimiento de las partículas pudo ser originado por la formación de polímero o por una combinación de este mecanismo y el de coalescencia. Una forma de conocer el mecanismo que prevaleció es mediante la determinación de la variación en la densidad en número de partículas,  $N_p$ , con el avance de la reacción. Para el cálculo de  $N_p$  se utilizó la siguiente ecuación:

$$N_p = \frac{6M_0X}{\pi\rho_p D_p^3} \quad (6-4)$$

Donde  $M_0$  es la concentración inicial de monómero;  $X$  es la conversión en fracción;  $\rho_p$  es la densidad del polímero y  $D_p$  es el diámetro de partícula.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 6.26 se muestra el efecto del tipo de surfactante sobre el valor de  $N_p$  con el avance de la polimerización. La falta de datos al inicio de la reacción impidió determinar con mayor exactitud la evolución de  $N_p$  en esta etapa de la polimerización. Sin embargo, es posible distinguir un crecimiento inicial correspondiente al período de nucleación y una tendencia que indica mayor densidad en el número de partículas para las polimerizaciones donde se utilizó SDS. Es posible que el período de inducción al inicio de la reacción alargara el período de nucleación, con lo cual se promovió la formación de un mayor número de partículas de menor tamaño.<sup>[22]</sup>



**Figura 6.26** Efecto del tipo de surfactante, utilizado en una concentración de 18 mmol/L, la evolución del número de partículas,  $N_p$ , durante la polimerización del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2.

El comportamiento del  $N_p$  con el avance de la polimerización indica que el crecimiento en el tamaño de las partículas se debió a la coalescencia de las mismas, ya que el valor de  $N_p$  comenzó a disminuir después del 50% en conversión. Esta coalescencia fue más importante a altas conversiones, cuando se llevó a cabo la homopolimerización del VA.

Considerando que el VA es un monómero más hidrófilo que el BA y que el TMI, es de esperarse que al final de la polimerización, el PVA quedara situado en la parte superficial de la partícula. Lo anterior sugiere que se formaron partículas con estructura núcleo-coraza, donde el núcleo estaría básicamente constituido por un terpolímero de VA/BA/TMI, rico en los dos últimos monómeros, mientras que la

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

coraza estaría conformada principalmente por PVA. Esto ha sido previamente reportado para la polimerización por lotes del sistema VA/BA.<sup>[55,56]</sup>

Con base en lo anterior, la coalescencia de las partículas al final de las polimerizaciones podría ser atribuida a una disminución en la capacidad de adsorción del surfactante, ocasionada por un incremento en la polaridad de la superficie de las mismas. En efecto, se ha reportado que la adsorción de surfactante sobre la superficie de las partículas disminuye a medida que la polaridad del monómero incrementa.<sup>[76]</sup>

El desarrollo de la morfología de las partículas de polímero durante una polimerización en emulsión consiste en las siguientes etapas: a) formación de nuevas cadenas de polímero dentro de la partícula; y b) si las nuevas cadenas de polímero son incompatibles con el polímero previamente formado, ocurre la migración de las cadenas poliméricas.

De la Cal y cols.<sup>[36]</sup> desarrollaron un modelo para la simulación de la estructuración de partículas poliméricas que involucra la distribución de radicales libres dentro de la partícula y el cálculo de gradientes de concentración de monómero debido a discrepancias en las interacciones termodinámicas entre el monómero y el polímero presente en la partícula polimérica.

El modelo predice la formación de partículas de morfología núcleo-coraza para el caso donde se simula la polimerización de VA en presencia de semilla de copolímero VA/BA. Esto lo atribuyen a la alta concentración de radicales libres en la coraza de las partículas de polímero. Puesto que los parámetros de interacción del VA con el PVA y con el PBA son casi idénticos, prácticamente no hay un efecto ocasionado por las interacciones termodinámicas monómero-polímero.<sup>[36]</sup>

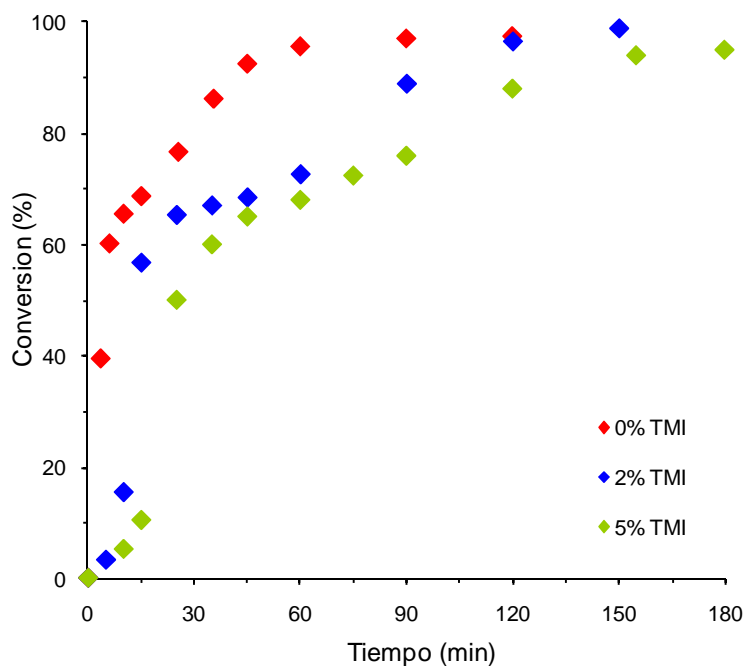
### 6.2.1.6 Efecto del TMI

Uno de los principales objetivos del presente trabajo de tesis es estudiar el efecto del contenido de TMI sobre las propiedades de las películas, por tal razón, una vez establecidas las condiciones de reacción que permitieran la obtención de látex

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

estables durante el almacenamiento, se continuó el estudio utilizando SDBS como surfactante, en una concentración de 18 mmol/L; adición en forma semicontinua del iniciador en una concentración del 1% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros y una relación en peso de VA/BA igual a 1.

Se llevaron a cabo polimerizaciones donde se varió la concentración de TMI en 0, 2 y 5% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros. En la Figura 6.27, donde se presentan las curvas de conversión contra tiempo, puede notarse que al igual que lo observado en las pruebas de polimerización en masa, el incremento en el contenido de TMI ocasionó un retardo en la velocidad de polimerización. También ocasionó una disminución en la conversión final. A diferencia de las polimerizaciones donde se utilizó 0 y 2% de TMI y se lograron conversiones cercanas al 98%, en el caso donde se trabajó con 5% de TMI sólo se alcanzó una conversión cercana al 94%.



**Figura 6.27** Efecto del contenido de TMI sobre la conversión en la polimerización en emulsión del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2, utilizando una concentración de 18 mmol/L de SDBS.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La explicación es en el mismo sentido. La estructura química del TMI hace que polimerice a una velocidad lenta. Al incrementarse el contenido de TMI en la mezcla de monómeros, se afecta la velocidad global de polimerización. Este comportamiento también fue observado en la polimerización en emulsión del sistema MMA-BA-TMI, donde retardó la velocidad de reacción e inclusive limitó la conversión final a un valor cercano al 50%, cuando se trabajó con una concentración de surfactante por debajo de CMC.<sup>[7]</sup>

Ya que se trata del monómero más reactivo, el TMI tiene preferencia para adicionarse a la cadena en crecimiento y, una vez que esto ocurre, polimeriza muy lentamente con otra unidad de monómero. De acuerdo a lo anteriormente establecido, esta unidad de monómero será necesariamente de BA.

También en este caso se observan dos etapas en la velocidad de polimerización. En la primera etapa, del 0 al 60-70% de conversión, se presume que ocurrió la terpolimerización efectiva. En la segunda, donde la velocidad fue cada vez más lenta hasta llegar altas conversiones, se supone que ocurrió la homopolimerización del VA.

### 6.2.2 Estabilidad coloidal de los látex durante su almacenamiento

Los grupos -NCO en el TMI son relativamente resistentes a la hidrólisis debido a la protección estérica que le confieren los dos grupos metilo vecinos. Se ha reportado que en ausencia de catalizadores específicos para la reacción NCO-H<sub>2</sub>O y llevando a cabo la reacción a baja temperatura ( $\leq 40^{\circ}\text{C}$ ), es posible la obtención de copolímeros de TMI con monómeros como el estireno y el metacrilato de metilo, sin problemas de hidrólisis durante la polimerización en emulsión. Sin embargo, se recomienda que el copolímero sea aislado y secado dentro de un tiempo razonable (24 a 48 h), ya que si la emulsión se almacena por un tiempo prolongado, puede presentarse una pérdida lenta, pero significativa, de los grupos -NCO. El problema de la hidrólisis se incrementa con la disminución en el diámetro de partícula, ya que se incrementa la superficie de polímero expuesta al agua.<sup>[7,8]</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

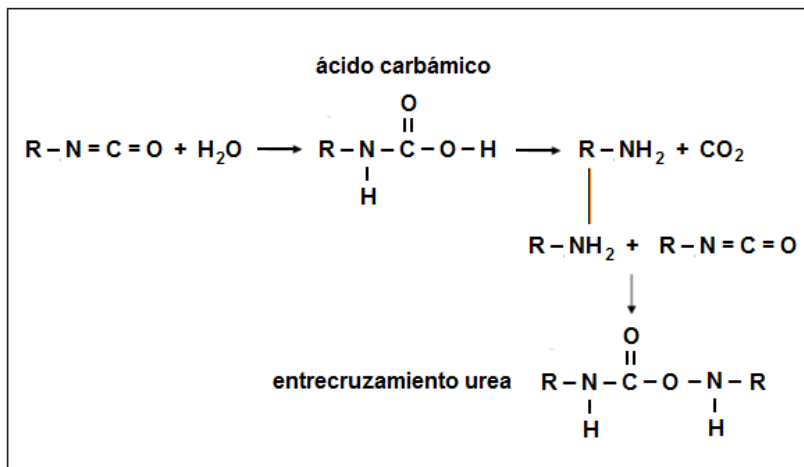
La estabilidad de los grupos también depende de su localización en la partícula de polímero. Mohammed y cols.<sup>[8]</sup> estudiaron el efecto de la morfología de las partículas sobre las propiedades de las películas preparadas a partir de látex de P(MMA-BA). Cuando el TMI se encontraba localizado en el núcleo de las partículas, los látex tuvieron una estabilidad excelente. Sin embargo, cuando el TMI se encontraba localizado en la coraza, los látex coagularon después de 2 semanas de almacenamiento.

Existen reportes donde se ha encontrado que el TMI es capaz de reaccionar con grupos carboxílicos de unidades de ácido acrílico o ácido metacrílico presentes en las cadenas poliméricas.<sup>[76-79]</sup> Un incremento en la concentración de grupos carboxílicos ocasionó la inestabilidad coloidal de los látex durante el almacenamiento e incluso durante la polimerización.

No obstante, se ha reportado que en general, el orden de reactividad de los compuestos con hidrógenos activos hacia los grupos -NCO del TMI es el siguiente: amina > alcohol > ácido carboxílico.<sup>[80]</sup>

De acuerdo a lo anterior, se puede suponer que los grupos -NCO del TMI reaccionan más rápidamente con el grupo -OH del agua que con un ácido carboxílico. Lovell y cols.<sup>[80]</sup> reportaron que la hidrólisis de los grupos -NCO seguida por la formación de un enlace tipo urea, es el mecanismo dominante que conduce al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en películas formadas a partir de látex funcionalizados con TMI.

En la Figura 6.28 se presenta un esquema para este mecanismo. Los grupos -NCO pueden hidrolizarse por catálisis ácida para formar el ácido carbámico (compuesto intermedio inestable), el cual espontáneamente forma la amina correspondiente con la liberación de dióxido de carbono. La amina resultante reacciona con otro grupo -NCO para producir un enlace tipo urea y dar lugar a la formación de un punto de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas.



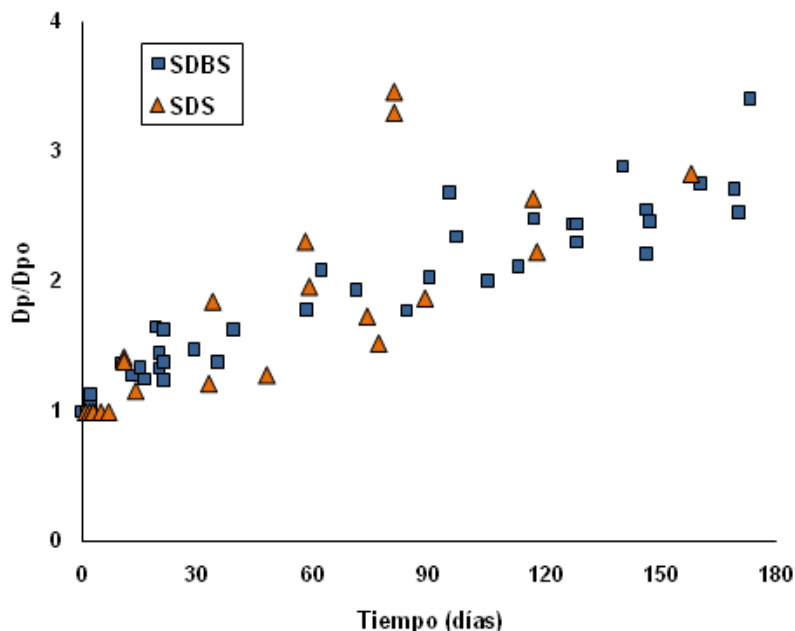
**Figura 6.28** Mecanismo que conduce al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en películas formadas a partir de látex funcionalizados con TMI.

La reacción de hidrólisis del TMI y la subsecuente formación de urea es relativamente lenta, debido a que los grupos metilos vecinos al grupo -NCO, lo protegen contra el ataque del agua. Sin embargo, esta reacción puede ser catalizada con la adición de ácido acético. En efecto, en una mezcla de TMI con agua y ácido acético, se encontró que la formación de urea vía hidrólisis fue mucho más rápida que la formación de una amida vía condensación. No se observó la formación de grupos amida, pero se aceleró la reacción para la formación de enlaces tipo urea.<sup>[80]</sup>

Con el propósito de determinar la estabilidad de los látex durante el almacenamiento, se estudió el efecto del tipo de surfactante, SDS o SDBS, sobre el comportamiento del diámetro de partícula de látex preparados utilizando una concentración de surfactante de 18 mmol/L y una relación en peso de VA/BA/TMI de 49/49/2. En la Figura 6.29 se muestra sobre el cambio del diámetro de partícula,  $D_p$ , con respecto al diámetro de partícula obtenido al final de la polimerización,  $D_{p0}$ , durante el almacenamiento a temperatura ambiente de látex estabilizados con SDS o SDBS.

Puede observarse que todos los látex tuvieron una estabilidad coloidal muy pobre. Los valores de  $D_p$  aumentaron progresivamente hasta alcanzar el triple de su valor original en ~180 días de almacenamiento. Los resultados corresponden a 7 diferentes látex estabilizados con SDBS y 5 diferentes látex estabilizados con SDS.





**Figura 6.29** Efecto del tipo de surfactante sobre el cambio del tamaño de partícula,  $D_p$ , con respecto al diámetro de partícula obtenido al final de la polimerización,  $D_{po}$ , durante el almacenamiento a temperatura ambiente de látex de poli(VA/BA/TMI) con una composición en peso de 49/49/2.

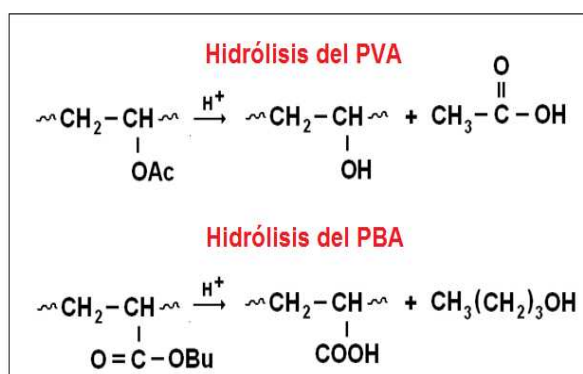
Si se considera posible la formación de partículas de morfología núcleo-coraza, donde el núcleo estaría constituido por un polímero rico en BA y TMI y la coraza estaría conformada por homopolímero de VA, se podría esperar una cierta estabilidad del TMI a la hidrólisis, ya que las unidades de este monómero no se encontrarían directamente expuestas al agua, sino que se encontrarían protegidas por una capa de una capa de polímero (coraza de PVA) y una capa de surfactante. No obstante, por tratarse de partículas cuya superficie está constituida por un polímero polar, es posible que se tenga una protección “pobre” por parte de las moléculas de surfactante.<sup>[75,81]</sup> Esto ocasionaría que el polímero en la interface tuviera una mayor exposición a la fase continua acuosa.

Este tipo de inestabilidad ya había sido observada por Issacs y Edelhauser<sup>[82]</sup> al estudiar el efecto de la solubilización de látex poliméricos en diferentes soluciones de

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

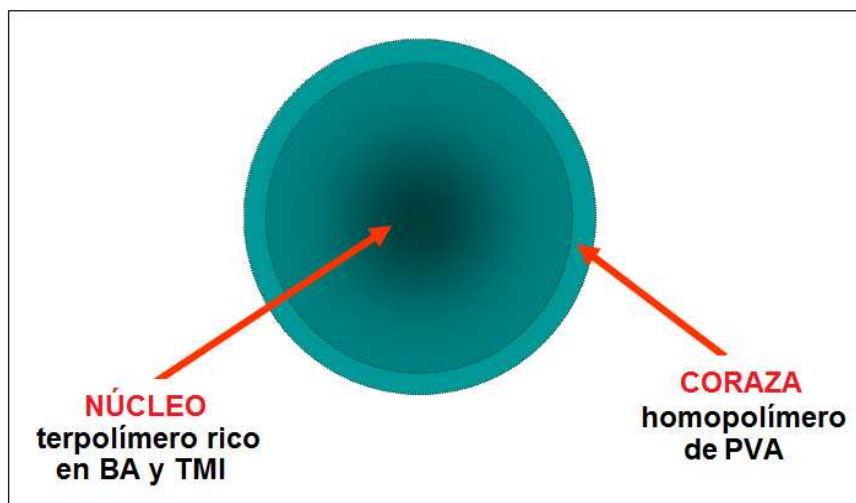
surfactantes aniónicos. Cuando utilizaron surfactantes como el SDS y el SDBS para estabilizar látex de PVA, encontraron que las moléculas de surfactante pueden penetrar en las partículas poliméricas llevando consigo moléculas de agua que hinchan e hidrolizan al PVA. Esto ocasiona que el polímero se vuelva más hidrófilo y que se incremente su capacidad para hincharse con más agua y más surfactante. El proceso continúa hasta que la pérdida de moléculas de surfactante en la superficie de las partículas conduce a la inestabilidad coloidal del látex.

En el caso de los látex vinil-acrílicos, se ha reportado que ocurre la hidrólisis de las unidades de VA y BA cercanas a la superficie de las partículas (Figura 6.30), para dar lugar a la formación de grupos -OH y ácido acético, en el caso de las unidades de VA, y a la formación de grupos de ácido carboxílico (-COOH) y butanol, en el caso de las unidades de BA.<sup>[83]</sup>



**Figura 6.30** Mecanismo que conduce a la hidrólisis del PVA y PBA.

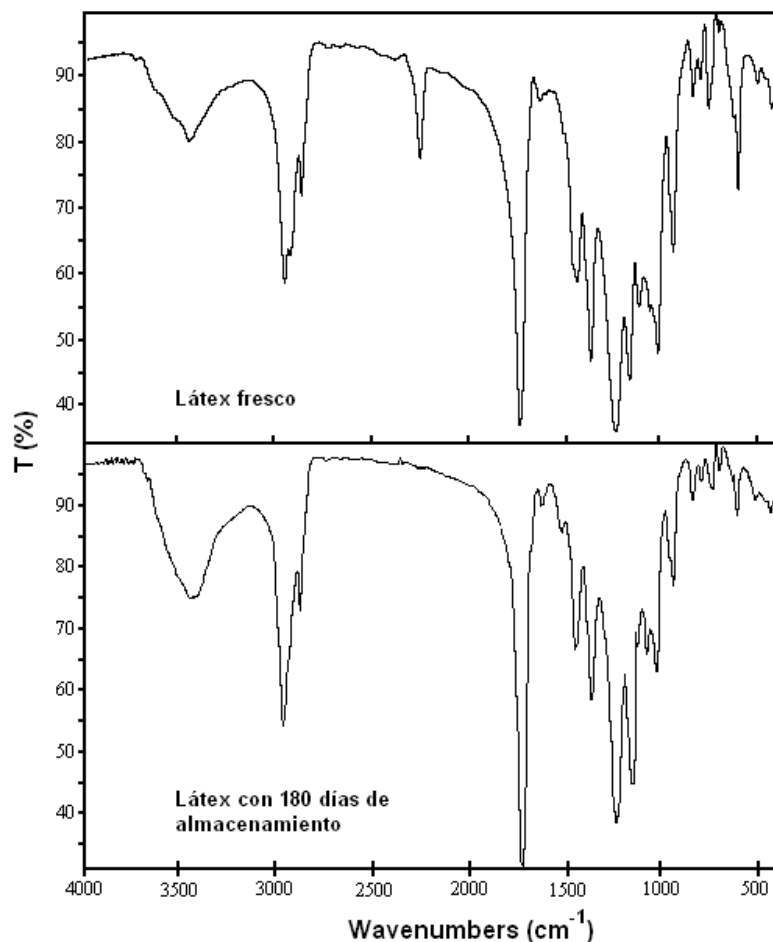
Haciendo la consideración de que las partículas obtenidas tienen una morfología núcleo-coraza, en una relación en peso de 70/30, se hizo el cálculo del espesor de la coraza para una partícula de 120 nm de diámetro. El resultado obtenido indica que la coraza tendría un espesor de aproximadamente 8 nm (Figura 6.31). Bajo estas condiciones, es posible que se diera la hidrólisis de los grupos -NCO, preponderantemente localizados en el núcleo de la partícula, ya que se ha reportado que esta reacción es catalizada por el ácido acético.<sup>[79]</sup>



**Figura 6.31** Esquema de una partícula núcleo-coraza que representa las dimensiones de las obtenidas mediante la polimerización en emulsión por lotes del sistema VA/BA/TMI en una relación en peso de 49/49/2.

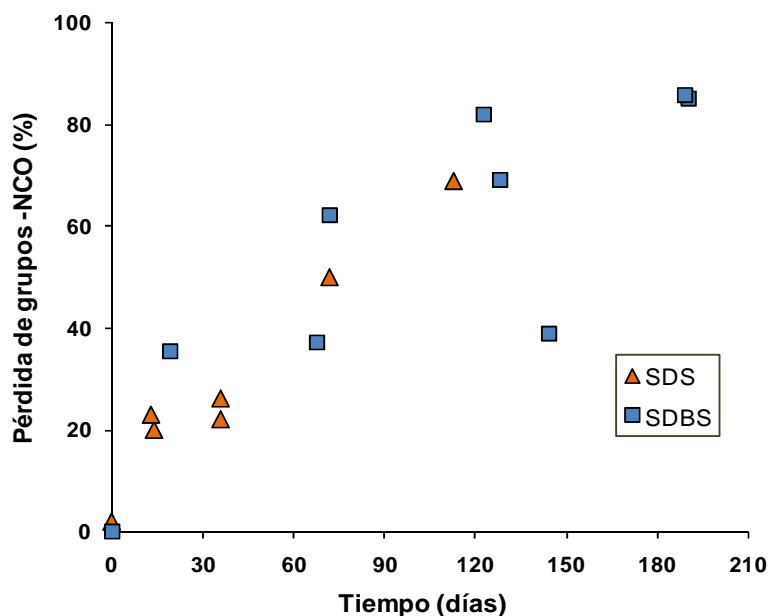
En la Figura 6.32 se presenta el espectro de FT-IR para una muestra de polímero tomada de una película formada con un látex recién preparado, y la muestra correspondiente a una película formada con un látex que estuvo almacenado durante más de 180 días a temperatura ambiente. Los látex se prepararon utilizando una concentración de 18 mmol/L de SDBS y una relación en peso de VA/BA/TMI de 49/49/2. La principal diferencia entre ambos espectros es la desaparición de la banda en  $2260\text{ cm}^{-1}$  (característica de los grupos  $\text{-NCO}$ ). Lo cual confirma que ocurrió la hidrólisis del TMI durante el almacenamiento del látex. El mismo resultado se observó cuando se analizó una muestra de un látex estabilizado con 18 mmol/L de SDS.

Se tomaron muestras de polímero de látex con diferentes tiempos de almacenamiento y se formaron películas con cada uno de ellos. Es importante mencionar que los datos corresponden a látex que se prepararon en diferentes fechas. A las películas se les determinó el contenido de grupos  $\text{-NCO}$  por titulación potenciométrica, el contenido de gel y el índice de hinchamiento de la fracción gel.



**Figura 6.32** Espectro de FT-IR para películas preparadas a partir de un látex extabilizado con SDBS, inmediatamente después de obtenido y después de más de 180 días de almacenamiento.

Los datos que se presentan en la Figura 6.33 indican la pérdida paulatina de los grupos  $-NCO$  durante el almacenamiento de los látex; independientemente del tipo de surfactante empleado en su preparación. El hecho de que la tendencia se repita en diferentes látex puede considerarse como un indicativo de que la hipótesis planteada para explicar la inestabilidad de los látex es factible. La diferencia de reactividades de los monómeros condujo a la formación de partículas con un núcleo de polímero rico en BA y TMI cubierto con una coraza de PVA. La penetración de las moléculas de surfactante a través de la coraza de PVA ocasionó el hinchamiento de la misma y permitió que los grupos  $-NCO$  entraran en contacto con moléculas de agua para dar lugar a reacciones de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas.

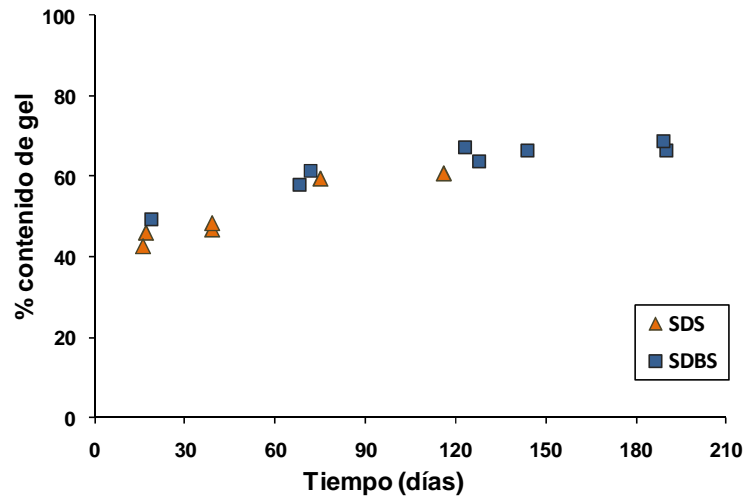


**Figura 6.33** Pérdida de grupos -NCO en látex de poli(VA/BA/TMI), con una relación en peso de 49/49/2, en función del tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente.

A las películas se les determinó el contenido de gel utilizando cloroformo anhidro como disolvente para extraer la fracción soluble. En la Figura 6.34 se muestra cómo fue incrementándose el porcentaje de gel en las películas hasta alcanzar, en las muestras tomadas de látex con más de 180 días de almacenamiento, un valor cercano al 70% en peso. La fracción de polímero soluble de estas muestras se analizó por FT-IR y se encontró que correspondía a homopolímero de VA. El porcentaje de polímero entrecruzado corresponde con lo anteriormente propuesto para explicar el cambio en la velocidad de reacción en las polimerizaciones alrededor del 70% en conversión. La fracción gel corresponde al terpolímero rico en BA y TMI y la fracción soluble PVA formado en la segunda etapa de la polimerización.

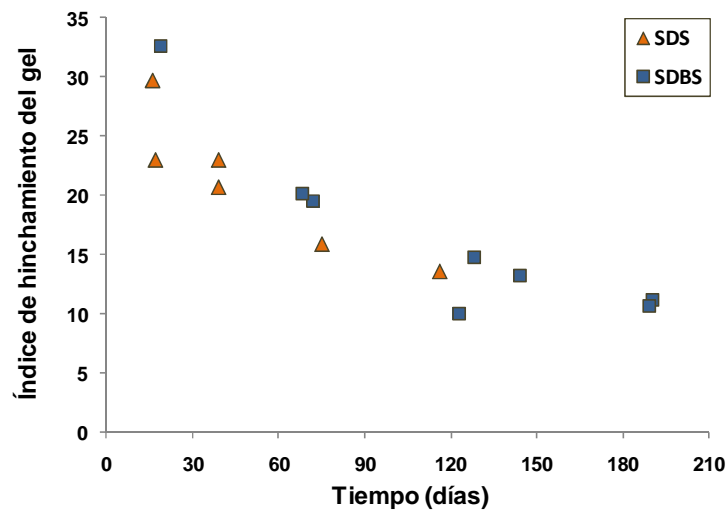
Si se considera que sólo un 70% del polímero es susceptible de entrecruzarse, los resultados que se presentan en la Figura 6.34 indican que la mayor parte se entrecruzó en las primeras 2 semanas de almacenamiento. Los grupos -NCO próximos a la interface de partícula se hidrolizaron rápidamente para dar lugar al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.34** Contenido de gel en películas formadas a partir de látex de poli(VA/BA/TMI), con una relación en peso de 49/49/2, a diferentes tiempos de almacenamiento a temperatura ambiente.

Por otra parte, los resultados de la Figura 6.35 indican que el índice de hinchamiento fue disminuyendo a medida que se incrementó el contenido de gel, lo cual puede explicarse porque fue incrementándose la densidad de entrecruzamiento del polímero.

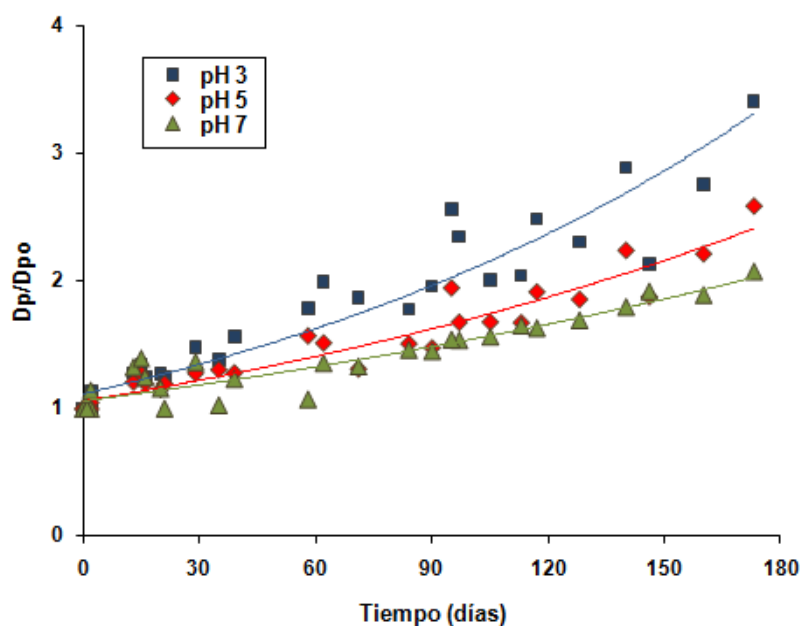


**Figura 6.35** Índice de hinchamiento de la fracción gel determinada en los experimentos que se muestran en la Figura 6.34.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al final de las polimerizaciones los látex tenían un pH cercano a 3, debido a que ocurrieron una serie de reacciones que propiciaron la formación de especies ácidas como la descomposición del iniciador y la hidrólisis de las unidades de VA y BA.<sup>[69,72,83]</sup>

Con el propósito de estudiar el efecto del pH sobre la estabilidad coloidal de los látex durante su almacenamiento, en algunos casos, el látex final se dividió en tres partes: uno se mantuvo al pH obtenido al final de la polimerización y, a los otros, se les ajustó a un pH de 5 y de 7, mediante la adición de una solución acuosa de bicarbonato de sodio. En la Figura 6.36 se presenta el efecto del pH sobre la evolución del diámetro de partícula en látex estabilizados con SDBS. A pesar de que no se logró evitar completamente la inestabilidad coloidal de los látex, sí se observó una disminución en la coalescencia de las partículas.



**Figura 6.36** Efecto del pH sobre la estabilidad coloidal de látex de poli(VA/BA/TMI) con una composición en peso de 49/49/2, estabilizados con 18 mmol/L de SDBS.

Desafortunadamente, no fue posible determinar el efecto del pH del látex sobre la estabilidad a la hidrólisis de los grupos  $-NCO$ , ya que la técnica utilizada para la determinación del contenido de estos grupos fue mediante titulación potenciométrica. Se prepararon películas para analizar por FT-IR, pero éstas se encontraban totalmente entrecruzadas. Es posible que los hidrógenos activos del bicarbonato de sodio catalizaran las reacciones de entrecruzamiento.<sup>[8]</sup>

### 6.3 Formación de películas y evaluación de sus propiedades

#### 6.3.1 Mecanismo de formación de las películas

El uso de la microscopía de fuerza atómica, AFM, en su modo de *tapping* es particularmente útil para la diferenciación de fases formada por materiales con diferentes propiedades viscoelásticas. En la Figura 6.37 se presenta una micrografía tomada a la superficie (interface polímero/aire) de una película formada a partir del látex con un contenido del 2% en peso de TMI, después de 6 meses de curado a temperatura ambiente para permitir que ocurriera el entrecruzamiento originado por los grupos  $-NCO$  del TMI.

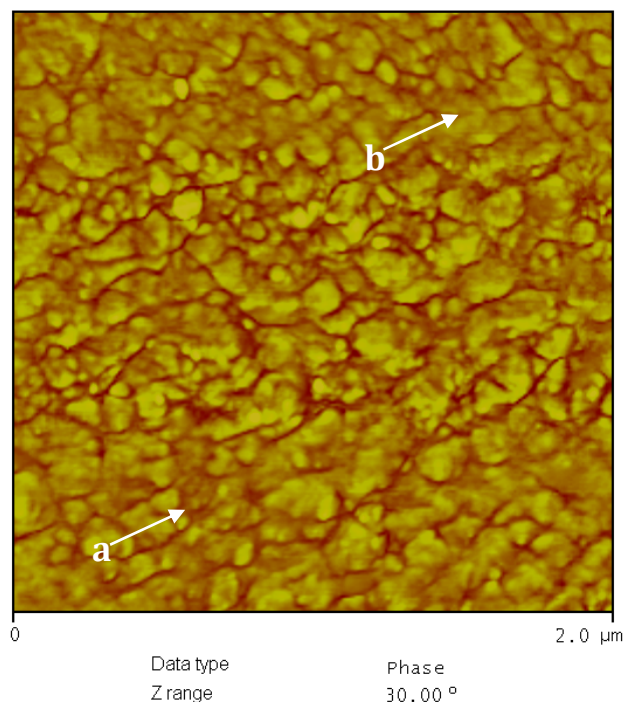
La superficie de la película aparece bastante rugosa pero es posible distinguir la presencia de dos fases: partículas inmersas en una fase continua. En ocasiones, la silueta de las partículas apenas se aprecia al estar perfectamente englobadas con la fase continua (a) y en otras, aparecen más expuestas (b).

Inaba y cols.<sup>[76]</sup> estudiaron, mediante microscopía de AFM, la superficie de películas preparadas a partir de látex de poli(St/BA/TMI/MAA) y a partir de mezclas de látex de poli(St/BA/TMI) con látex de poli(St/BA/MAA). Observaron que la superficie de la película preparada a partir del látex que contenían TMI y MMA fue más rugosa porque el entrecruzamiento de las cadenas retardó la difusión de las cadenas poliméricas entre las partículas y ocasionó el encogimiento de algunas zonas durante la formación de la película. En el caso de la película preparada a partir de la mezcla de látex, el



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

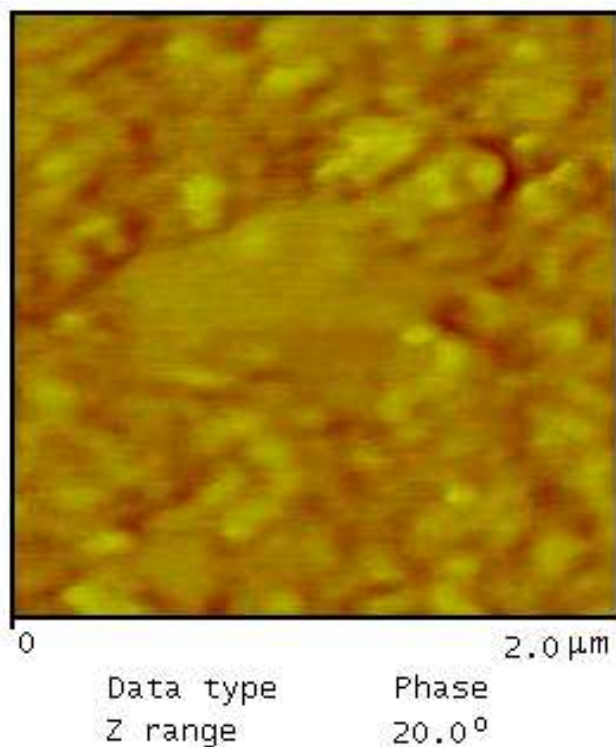
entrecruzamiento ocurrió después de la difusión de las cadenas poliméricas entre las diferentes partículas, por lo que se obtuvo una película de superficie más suave.



**Figura 6.37** Imagen de AFM de la superficie de una película preparada a partir de un látex de poli(VA/BA/TMI) con una composición en peso de 47.4/47.5/5.

Se tomó una muestra de la película y se montó en resina epóxica para formar una pastilla. Posteriormente, se hicieron varios cortes con un micrótopo criogénico para dejar expuesta una sección transversal de la película.

En la Figura 6.38 se presenta la imagen de una sección donde se aprecia la cercanía entre las partículas inmersas en la fase continua, las cuales siguen un cierto acomodo, pero sin perder totalmente su forma cuasi-esférica. La suposición de que estas partículas corresponden a los núcleos ricos en BA y TMI y el hecho de que pudieran estar interconectados, explicaría el que las películas conservaran su forma después de haber sido sometidas a un proceso de extracción de la fracción soluble, es decir, la correspondiente a la fase continua formada por las corazas de PVA (ver determinación de contenido de gel sección 5.3.2).



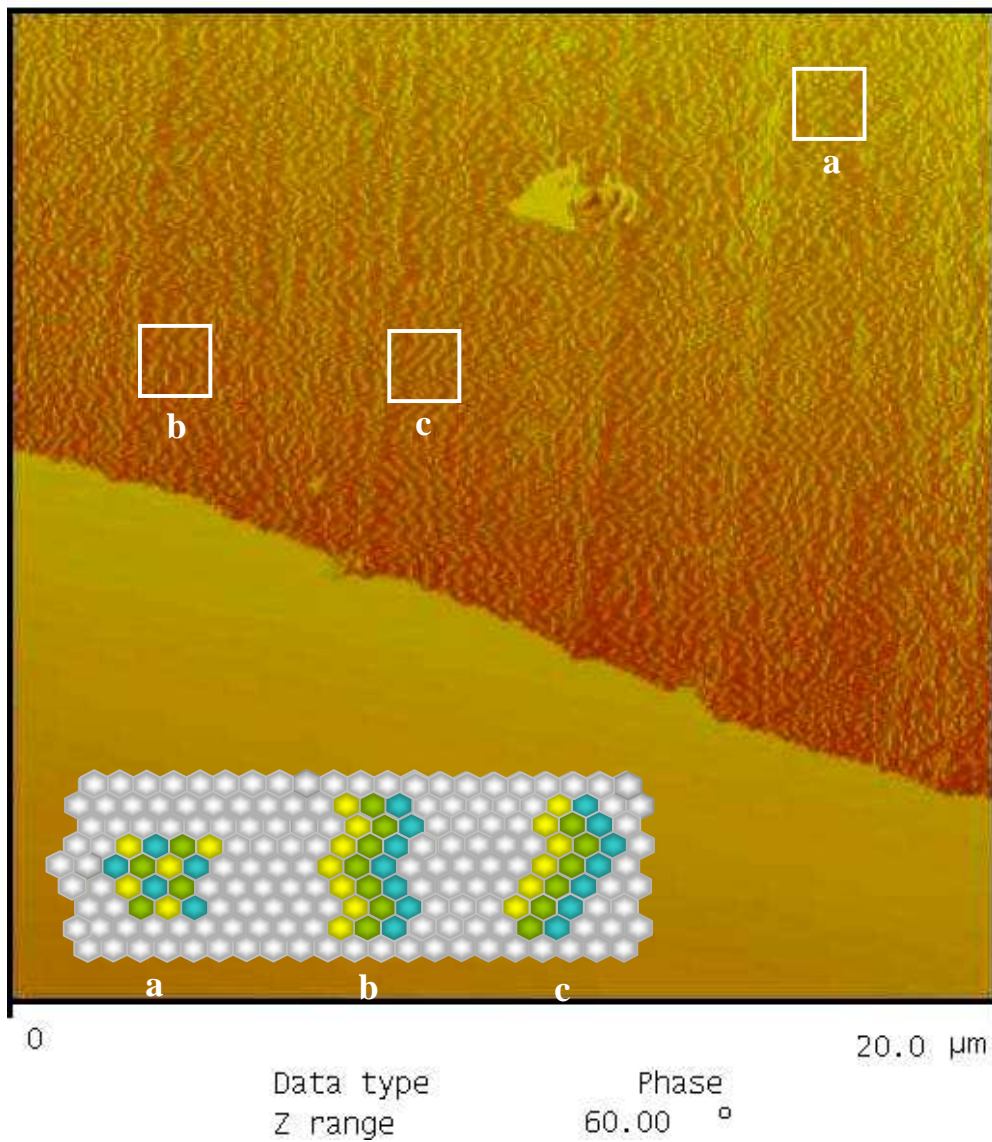
**Figura 6.38** Imagen de AFM de una sección transversal de 2.0μm de una película preparada a partir de un látex de poli(VA/BA/TMI) con una composición en peso de 49/49/2.

En la parte superior de la Figura 6.39 se muestra la imagen obtenida por AFM para una mayor sección transversal de la película; la parte inferior de la figura corresponde a la resina epóxica en la cual se montó la película. La presencia de una serie de pequeñas esferas en un tono más claro, inmersas en una fase continua en un tono más oscuro, parece confirmar la suposición de que las partículas de los látex preparados en el presente estudio tienen una estructura núcleo-coraza, donde el núcleo está predominantemente constituido por un polímero rico en BA y TMI, mientras que la coraza está conformada por homopolímero de VA.

La forma en que están ordenados los núcleos concuerda con la teoría de la coalescencia de las partículas en un arreglo hexagonal durante el proceso de formación de la película.<sup>[84]</sup> En el inserto de la Figura 6.39 se trató de representar esquemáticamente el caso donde los núcleos se encuentran perfectamente delimitados en una fase continua (a), y el caso donde los núcleos alcanzaron cierta

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

conectividad para formar una especie de tubos inmersos en una fase continua (b y c). El borde sombreado de las celdas representa la coraza de PVA y el centro claro de las mismas, representa los núcleos ricos en BA y TMI; los colores no indican que se trate de partículas de diferente tipo y sólo se utilizaron para ejemplificar la forma en la que se acomodaron los núcleos.



**Figura 6.39** Imagen de AFM de una sección transversal de una película preparada a partir de un látex de poli(VA/BA/-TMI) con una composición en peso de 49/49/2.

### 6.3.2 Efecto del TMI sobre el contenido de gel

Muchas de las propiedades que se busca modificar mediante el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas varían en función del *contenido de gel* y de la *densidad de entrecruzamiento*. La determinación de estos parámetros proporciona información que sirve como base para controlar los procesos de polimerización y, de esta manera, influir en la calidad de los productos finales. En esta sección se presentan los resultados del estudio del efecto del TMI sobre diferentes propiedades de películas formadas con látex preparados mediante polimerización en emulsión por lotes.

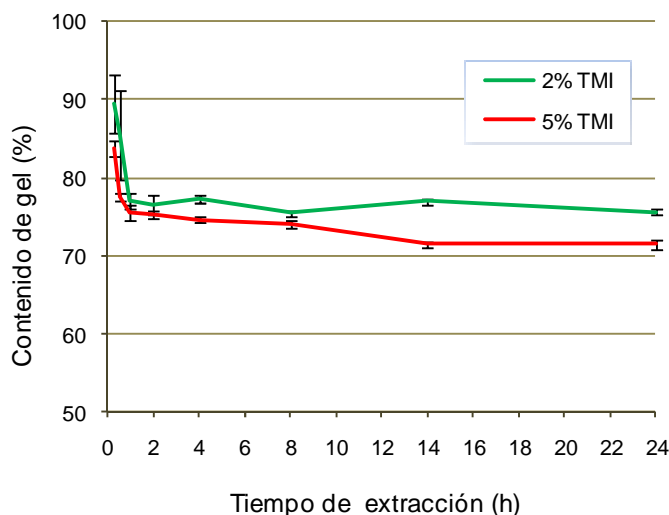
Como ya se ha mencionado anteriormente, el entrecruzamiento originado por el TMI puede ocurrir a temperatura ambiente. La velocidad de entrecruzamiento puede ser lenta y depende de factores como: humedad relativa, concentración y distribución de los grupos -NCO en el polímero, tipo y concentración de otros grupos funcionales en el polímero, presencia de cualquier compuesto químicos generado por reacciones secundarias durante la polimerización o durante el almacenamiento del látex, etc. Para llevar a cabo el estudio del efecto del TMI sobre las propiedades de las películas, se aceleraron las reacciones de entrecruzamiento utilizando trietilamina, TEA, como catalizador. En el capítulo destinado a la parte experimental se detalla la metodología empleada para lograr la formación de películas homogéneas, con espesor uniforme y máximo grado de entrecruzamiento.

La extracción del polímero soluble en películas con contenidos de TMI de 2 y 5%, se llevó a cabo utilizando tolueno como disolvente. Las muestras se sometieron a diferentes tiempos de extracción a temperatura ambiente y se consideró que el proceso había concluido cuando el contenido de gel con respecto al tiempo de extracción se mantuvo constante.

En la Figura 6.40 se presentan los resultados obtenidos. Las barras de error a tiempos cortos de extracción muestran amplia desviación estándar, lo cual se atribuye a diferencias en el espesor de las películas; la extracción de polímero soluble fue más rápida en las películas más delgadas. A tiempos más largos, este efecto dejó de ser

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

importante y se tomó como válido el contenido de gel determinado a 24 h de extracción.



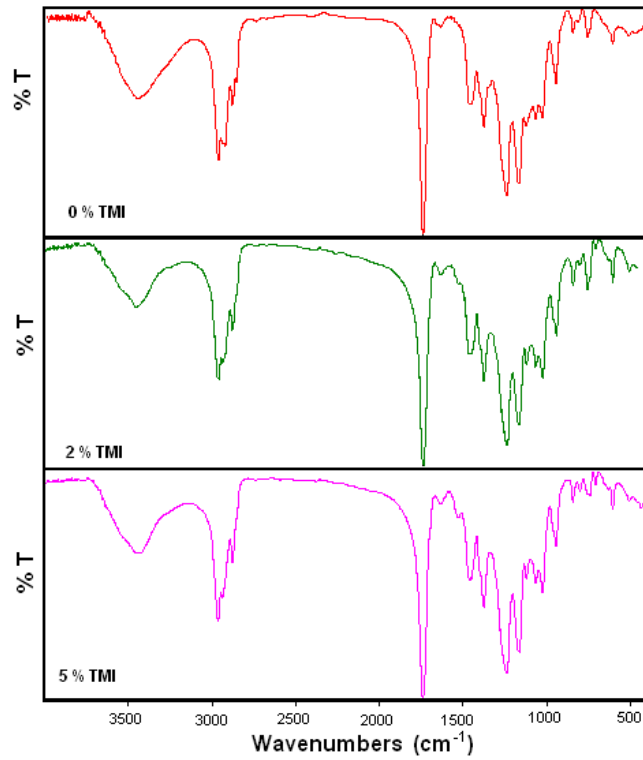
**Figura 6.40** Contenido de gel en función del tiempo de extracción de la fracción soluble, determinado a muestras de películas de poli(VA/BA/TMI) sometidas a entrecruzamiento acelerado.

A las películas entrecruzadas se les hizo una caracterización por FT-IR para asegurar que se había consumido la totalidad de los grupos  $-NCO$ . Los espectros para muestras de polímero tomadas de las películas, incluyendo a la que no contenía TMI, se presentan en la Figura 6.41, donde no se observa la señal correspondiente a los grupos  $-NCO$  que debería aparecer alrededor de  $2260\text{ cm}^{-1}$ .

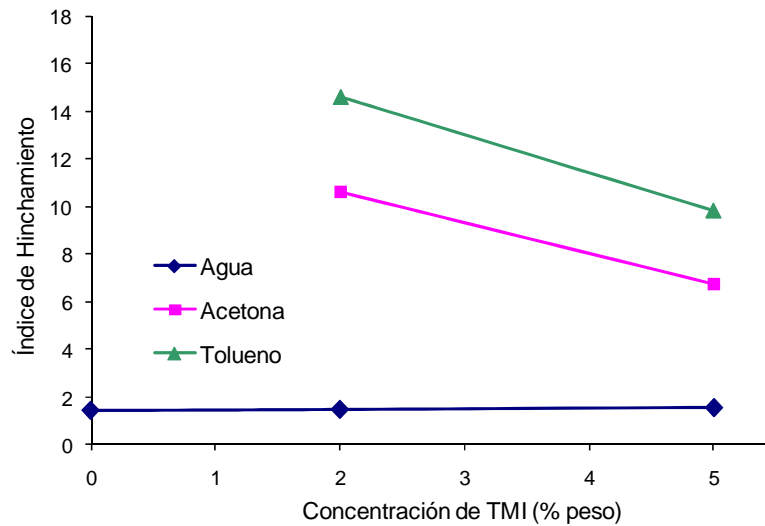
### 6.3.3 Efecto del TMI sobre la resistencia al hinchamiento con disolventes

Con el propósito de determinar el efecto del contenido de TMI sobre la resistencia al hinchamiento de las películas con los diferentes disolventes, se prepararon películas con 0, 2 y 5% en peso de TMI; se sometieron a un tratamiento de entrecruzamiento acelerado y se permitió que se hincharan durante 24 h con agua, acetona y tolueno. Se hicieron 5 repeticiones para cada disolvente. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.42.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.41** Espectro de FT-IR para películas preparadas a partir de látex de poli(VA/BA/TMI) con diferente contenido de TMI, después de haber sido sometidas a un proceso de entrecruzamiento acelerado.



**Figura 6.42** Efecto del contenido de TMI en películas de poli(VA/BA/TMI) sometidas a un proceso de entrecruzamiento acelerado, sobre el índice de hinchamiento con diferentes disolventes.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para las muestras que con 0% de TMI no fue posible determinar el índice de hinchamiento con acetona y tolueno, porque se disolvieron totalmente. Para el caso de las muestras con un contenido de TMI del 2 y 5% se aprecia que el tolueno fue un mejor disolvente. El índice de hinchamiento disminuyó en las películas con 5% de TMI, lo cual podría explicarse con la formación de un polímero con una mayor densidad de entrecruzamiento y un menor peso molecular entre puntos de entrecruzamiento.

En el caso donde se utilizó agua como disolvente no se encontró un efecto del TMI. El índice de hinchamiento fue muy similar, independientemente de si la película estaba entrecruzada o no. Esto se debe a que el agua no es un buen disolvente del polímero, por lo que el grado de solvatación de las cadenas poliméricas es menor al del peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento.<sup>[85]</sup>

Con el propósito de comprobar un posible efecto del TMI sobre la resistencia de las películas a ser hinchadas con agua, se realizó un experimento donde se agregó una gota de agua a películas con diferentes contenidos de TMI y se fotografió su apariencia a diferentes intervalos de tiempo durante un lapso de 30 min. Los resultados que se presentan en la Figura 6.43 prueban que el TMI incrementó la resistencia al hinchamiento de las películas poliméricas. Las películas con 0% de TMI rápidamente tomaron un color blanco que indicaba la penetración del agua en la superficie de las películas.



**Figura 6.43** Efecto del contenido de TMI en películas de poli(VA/BA/TMI), sometidas a un proceso de entrecruzamiento acelerado, sobre la resistencia a la absorción de agua.

6.3.4. Efecto del TMI sobre la densidad de entrecruzamiento

Puesto que es un dato que se requiere para el cálculo de la densidad de entrecruzamiento, fue necesario determinar el parámetro de solubilidad del terpolímero entrecruzado. Para esto, se llevaron a cabo pruebas de hinchamiento a muestras de película entrecruzada del copolímero con 2% de TMI, utilizando los disolventes cuyas propiedades se listan en la Tabla 6.4.

**Tabla 6.4** Disolventes utilizados en la determinación del parámetro de solubilidad del poli(VA/BA/TMI) con una relación en peso de 49/49/2.<sup>[40]</sup>

Disolvente	Parámetro de solubilidad $\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Densidad a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )
n-Decano	6.6	0.7300
Ciclohexano	8.2	0.7785
Tolueno	8.9	0.8689
Benceno	9.2	0.8787
Acetona	9.9	0.7899
Metanol	14.5	0.7914
Agua	23.4	0.9982

Con los datos obtenidos se calculó el coeficiente de hinchamiento para cada uno de los disolventes haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{w_h - w_s}{w_s} \times \frac{1}{\rho_s} \tag{6-5}$$

donde:

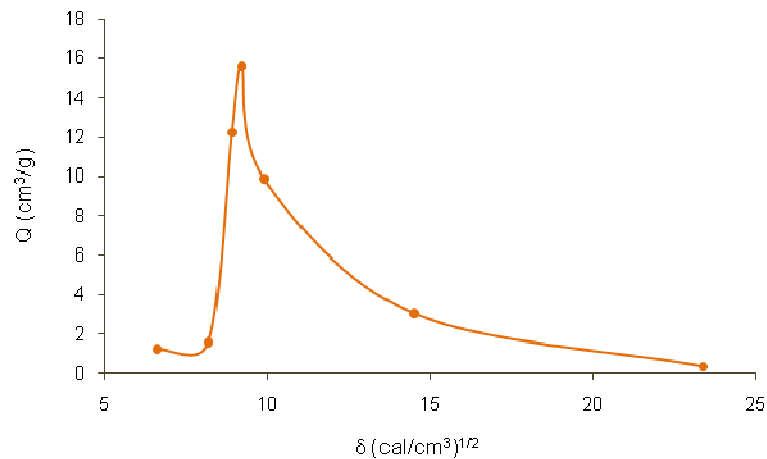
Q = coeficiente de hinchamiento

$\rho_s$  = densidad del solvente



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 6.44 se presenta una gráfica de Q contra los parámetros de solubilidad de los disolventes utilizados. El punto máximo en la curva indica que el benceno fue el mejor disolvente del terpolímero. Como una aproximación se considera que el parámetro de solubilidad del polímero es igual al del mejor disolvente, por lo que en este caso se determinó un valor de  $\sim 9.2$ .



**Figura 6.44** Curva de coeficiente de hinchamiento vs. parámetro de solubilidad de diferentes disolventes, para el terpolímero entrecruzado de poli(VA/BA/TMI) con una composición en peso de 49/49/2.

De acuerdo con la teoría de equilibrio de hinchamiento de Flory y Rehner,<sup>[85]</sup> a partir de los datos de película hinchada ( $W_h$ ) y de película seca ( $W_s$ ) en experimentos de hinchamiento con un disolvente, es posible determinar la densidad de entrecruzamiento,  $(\rho_p/M_x)$ , en redes poliméricas. La densidad de entrecruzamiento es una expresión del número promedio de unidades monoméricas entre nudos. Para realizar lo anterior utilizan las siguientes ecuaciones:

$$M_x = \frac{-V_1 \rho_p \left[ v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right]}{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2} \quad (6-6)$$

$$v_2 = \frac{W_o}{\rho_s V_s} \quad (6-7)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

$$V_s = \frac{W_o}{\rho_p} + \frac{W_s - W_o}{\rho_s} \quad (6-8)$$

$$\chi = \beta_1 + V_1 (\delta_s - \delta_p)^2 / RT \quad (6-9)$$

donde:

$\chi$  = parámetro de interacción polímero-solvente de Flory-Huggins

$\beta_1$  = constante de origen entrópico del látex

$V_1$  = volumen molar del solvente

$\delta_s$  = parámetro de solubilidad del solvente

$\delta_p$  = parámetro de solubilidad del polímero

$V_s$  = volumen del polímero hinchado

$v_2$  = fracción molar del polímero en el gel hinchado

$M_x$  = número promedio del peso molecular entre entrecruzamientos

$\rho_s$  = densidad del disolvente

$\rho_p$  = densidad del polímero

Haciendo uso de las ecuaciones 6-6 a 6-9, así como de los valores promedio de película hinchada ( $W_h$ ) y de película seca ( $W_s$ ), obtenidos en las pruebas de hinchamiento con tolueno, se determinó la densidad de entrecruzamiento en las películas.

Se consideró que el valor de la constante de origen entrópico del látex,  $\beta_1$ , es igual a cero<sup>[8,85]</sup> y que el valor del parámetro de solubilidad del terpolímero,  $\delta_p$ , es igual a 9.2 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. Los valores de las variables relativas al solvente, en este caso tolueno, se enlistan en la Tabla 6.5, mientras que los de las variables relativas a los polímeros se enlistan en la Tabla 6.6.

En la Tabla 6.7 se presentan los valores obtenidos para el peso molecular promedio número entre nodos de entrecruzamiento,  $M_x$ , y para la densidad de entrecruzamiento de los polímeros,  $\rho_p/M_x$ . Como era de esperarse, al aumentar el contenido de TMI

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

disminuye el peso molecular entre nodos, al tiempo que se incrementa la densidad de entrecruzamiento.

**Tabla 6.5** Variables relativas al disolvente que son necesarias para resolver las ecuaciones 6-6 a 6-9.

Variable	Tolueno
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.865
$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	8.9
PM (g/gmol)	92.14
$\bar{v}$ (cm <sup>3</sup> /gmol)	106.52
$\chi$	0.0165

**Tabla 6.6** Variables relativas a los polímeros entrecruzados requeridas para resolver las ecuaciones 6-6 a 6-9.

Variable	Polímero	
	2% TMI	5% TMI
$W_s$ (g)	0.0391	0.0322
$W_h$ (g)	0.3919	0.3408
$V_s$ (cm <sup>3</sup> )	0.4418	0.2969
$v_2$	0.1014	0.1261

**Tabla 6.7** Efecto del contenido de TMI sobre la densidad de entrecruzamiento de terpolímeros de VA/BA/TMI.

Variable	Polímero	
	2% TMI	5% TMI
$M_x$ (g/gmol)	9320.17	6465.06
$\rho_p / M_x$ (gmol/cm <sup>3</sup> )	1.244E-04	2.016E-04

### 6.3.5 Efecto del TMI sobre las propiedades térmicas del polímero

Se evaluaron las propiedades térmicas de muestras de películas preparadas a partir de látex con diferentes contenidos de TMI y en todos los casos se encontró que tenían dos valores de  $T_g$ , con lo cual se confirma una vez más la formación de un polímero de composición heterogénea. El análisis de las películas se realizó después de que éstas fueron sometidas a un procedimiento de entrecruzamiento acelerado.

En los termogramas que se presentan en la Figura 6.45 se distinguen dos valores de  $T_g$  para el caso del copolímero VA/BA (0% de TMI) y, tres valores para el caso de los terpolímeros (2 y 5% de TMI). Con lo anterior se comprueba que, en todos los casos, la polimerización en emulsión por lotes condujo a la formación de un polímero de composición heterogénea.

Utilizando la ecuación de Fox<sup>[86]</sup> se estimaron valores de  $T_g$  para los polímeros obtenidos:

$$\frac{1}{T_{gP}} = \frac{W_{VA}}{T_{gVA}} + \frac{W_{BA}}{T_{gBA}} + \frac{W_{TMI}}{T_{gTMI}} \quad (6-10)$$

Donde  $T_{gP}$  corresponde al valor de  $T_g$  que se estima tendría un polímero de composición homogénea;  $W_{VA}$ ,  $W_{BA}$  y  $W_{TMI}$ , corresponden a la fracción en peso de los monómeros en el polímero obtenido; y,  $T_{gVA}$ ,  $T_{gBA}$  y  $T_{gTMI}$  corresponden a los valores de  $T_g$  reportados para los homopolímeros de VA, BA y TMI, respectivamente.

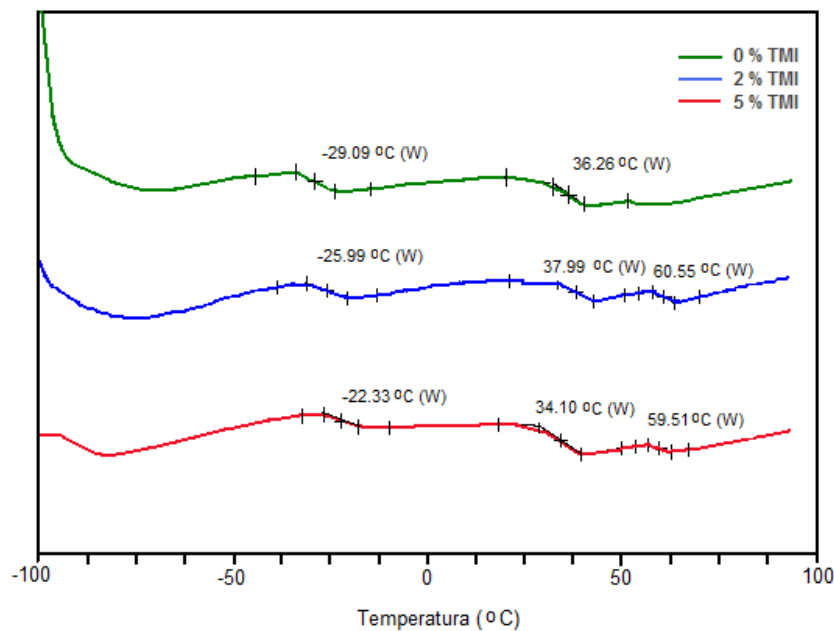
Para calcular la fracción en peso de los monómeros, se hizo la consideración de que sólo un 70% del polímero obtenido corresponde a un terpolímero que contiene la totalidad del BA y del TMI, además de una fracción del VA.

Los valores de  $T_g$  comúnmente reportados para el PVA y el PBA, son de 30 y -43 °C, respectivamente.<sup>[23]</sup> Con respecto al TMI, a pesar de que no homopolimeriza, se ha estimado que tiene una  $T_g$  de ~146 °C tomando como base la  $T_g$  de sus copolímeros.<sup>[8]</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Bajo estas consideraciones se estimaron valores de  $T_g$  de -24, -22 y -20 °C, para los polímeros con 0, 2 y 5% de TMI, respectivamente. Estos valores son similares a los que se distinguen en los termogramas a bajas temperaturas (-29, -26 y -22 °C). El incremento en el valor de la  $T_g$  al incrementarse el contenido de TMI puede deberse a que el polímero de este monómero tendría una  $T_g$  más alta o, al incremento en el grado de entrecruzamiento.

Aún cuando el valor de  $T_g$  reportado para el PVA es de ~30 °C, los valores de  $T_g$  observados entre 34 y 38 °C bien podrían atribuirse al homopolímero de VA. Por último, la  $T_g$  que se registra alrededor de los 60 °C para el caso de los polímeros entrecruzados (2 y 5% de TMI) podría explicarse por la presencia de cadenas poliméricas muy ricas en TMI, las cuales pudieron haberse formado al inicio de las polimerizaciones.



**Figura 6.45** Efecto del contenido de TMI sobre la  $T_g$  en películas de poli(VA/BA/TMI) sometidas a un proceso de entrecruzamiento acelerado,

### 6.3.6 Efecto del TMI sobre las propiedades mecánicas de las películas

Las pruebas de tensión-elongación son las más ampliamente utilizadas para evaluar las propiedades mecánicas de un material polimérico. Sin embargo, la relación entre los resultados obtenidos y el comportamiento del material en su aplicación final no es tan claro como parece. En el mejor de los casos, los resultados sólo constituyen una guía *grosso modo*.<sup>[87]</sup>

Las pruebas de tensión-elongación también proporcionan un indicio de la tenacidad del material. Este concepto puede ser definido como el área bajo una curva de tensión-elongación y es un indicativo de la energía que puede absorber un material antes de romperse. De acuerdo a esto, la tenacidad y la resistencia al impacto se encuentran relacionadas de alguna manera. Los materiales vítreos tienen baja tenacidad, mientras que los materiales dúctiles son muy tenaces y pueden sufrir una gran elongación antes de romperse.<sup>[87]</sup>

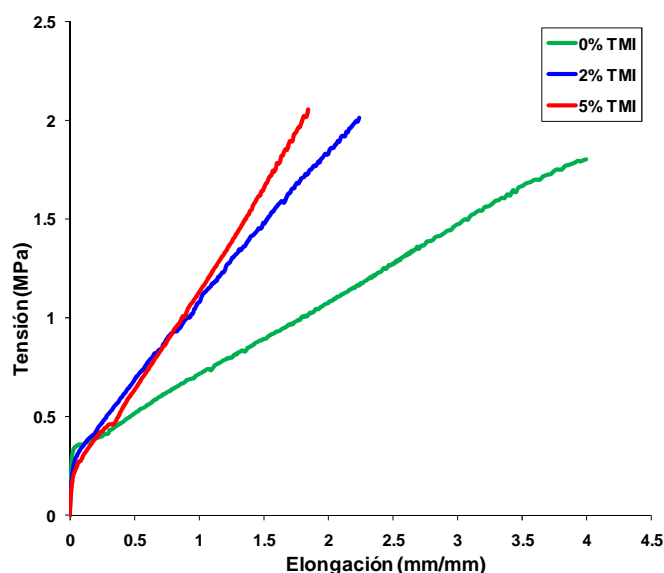
En la evaluación de las propiedades mecánicas se requiere la preparación de probetas libres de imperfecciones que puedan conducir a una ruptura prematura. Al inicio del estudio de la cinética de la polimerización se tenía considerado evaluar el efecto de la relación VA/BA sobre las propiedades mecánicas de las películas. Sin embargo, en pruebas preliminares para establecer el procedimiento de preparación de películas a partir de los látex, se encontró que las que contenían una mayor proporción de VA eran quebradizas y al cortar las probetas era prácticamente imposible obtener bordes libres de fisuras. Por otra parte, las películas que contenían una alta proporción de BA eran demasiado elásticas, por lo que era prácticamente imposible cortar probetas de las dimensiones requeridas. Ante esta situación, se tomó la decisión de trabajar con la relación VA/BA de 50/50 peso/peso, ya que se obtenían películas de propiedades balanceadas y permitían la preparación de las probetas.

En la Figura 6.46 se presentan las curvas de tensión-elongación para las películas obtenidas a partir de látex con 0, 2 y 5% de TMI, después de haber sido sometidas a un tratamiento de entrecruzamiento acelerado. Para cada evaluación se utilizaron al

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

menos cinco probetas y se obtuvo un promedio de los resultados. Debido al tamaño tan pequeño de las probetas no fue posible determinar los valores de módulo de Young, pero fue posible determinar la resistencia a la tensión de ruptura y el porcentaje de elongación.

El comportamiento de las curvas indica la presencia de dos componentes segregados: una fase rígida representada por el rápido incremento en la resistencia a la tensión a bajas elongaciones y una fase elastomérica que permite que la elongación de la película más allá del punto de tensión máxima. La fase rígida corresponde al homopolímero de VA, mientras que la fase elastomérica corresponde al terpolímero rico en BA.<sup>[8]</sup>



**Figura 6.46** Efecto del contenido de TMI sobre las propiedades tensiles de películas de poli(VA/BA/TMI) sometidas a un proceso de entrecruzamiento acelerado,

Tal como se esperaba, la resistencia a la tensión de ruptura fue mayor para el caso de las películas entrecruzadas. La pendiente en la curva se incrementó con el incremento en la densidad de entrecruzamiento debido a la restricción al estiramiento de las cadenas poliméricas por la presencia de puntos de unión entre las cadenas.<sup>[8]</sup> Esta misma restricción fue la que ocasionó una disminución significativa en la capacidad de

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

deformación de la película antes de su ruptura, cuando se compara a las películas entrecruzadas con la película que no contenía TMI.

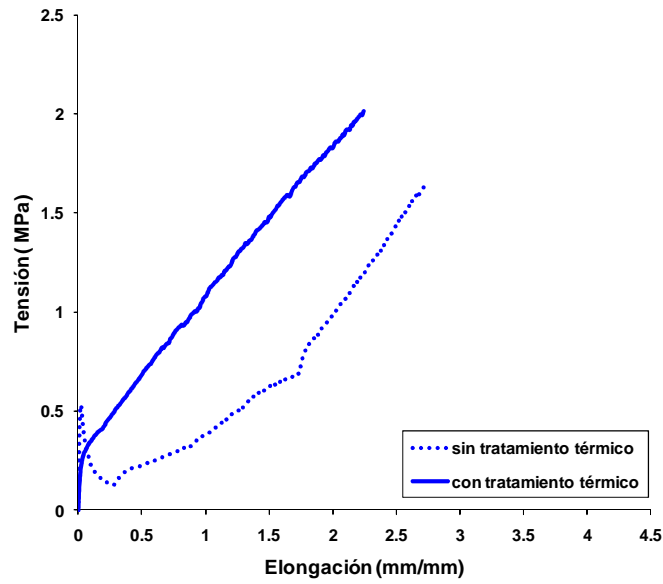
De acuerdo con el mecanismo clásico de formación de películas a partir de un látex, es necesario que las cadenas poliméricas se difundan de una partícula a otra a través de la interface. En el caso de sistemas donde se espera un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, es deseable que este ocurra después de que se ha formado la película, pues de lo contrario la mala fusión de las partículas podría empobrecer las propiedades mecánicas de la película.<sup>[81]</sup>

En la Figura 6.47 se comparan las curvas de tensión-elongación obtenidas para películas preparadas con el látex de poli(VA/VA/TMI) con un contenido de TMI del 2%. La curva con la línea continua se obtuvo al evaluar una película que fue sometida a un tratamiento de entrecruzamiento acelerado, mientras que la curva de la línea punteada se obtuvo al evaluar una película donde el entrecruzamiento del TMI ocurrió a temperatura ambiente por un periodo de 6 meses.

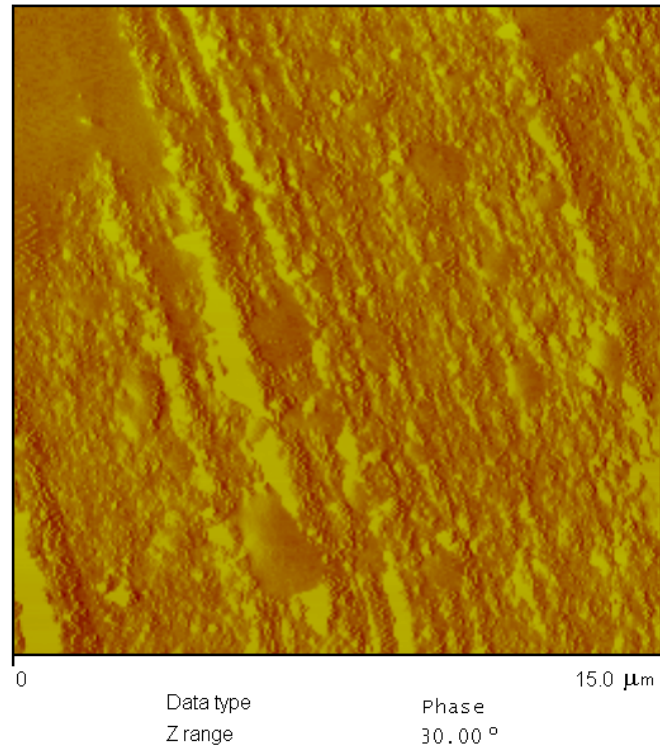
Se tuvieron propiedades mecánicas inferiores para la película donde ocurrió el entrecruzamiento a temperatura ambiente. En la Figura 6.38 se observó que la mayoría de los núcleos conservaron su forma y aparecen como micro-geles que quedaron inmersos en una fase continua de PVA.

Para comprobar la hipótesis planteada, se preparó una muestra de la película que fue sometida al tratamiento de entrecruzamiento acelerado y se observó por microscopía de AFM. En la Figura 6.48 puede verse que el tratamiento térmico incrementó la movilidad de las cadenas poliméricas de manera que se formaron zonas más amplias de polímero entrecruzado.





**Figura 6.47** Efecto de las condiciones de curado, sobre las propiedades tensiles de películas preparadas a partir de un látex de poli(VA/BA/TMI) con una composición en peso de 49/49/2.



**Figura 6.48** Imagen de AFM de una sección transversal de una película preparada a partir de un látex de P(VA-BA-TMI) con un contenido de TMI del 2% sometida a un tratamiento de entrecruzamiento acelerado.

### 6.3.7 Efecto del TMI sobre la resistencia a la abrasión de películas formuladas con $\text{CaCO}_3$

Ya que una de las principales aplicaciones que podrían tener los látex vinil-acrílicos funcionalizados con TMI se encuentra en la elaboración de pinturas, se realizó un estudio para probar el efecto de este monómero sobre la resistencia a la abrasión de las películas formuladas con  $\text{CaCO}_3$ .

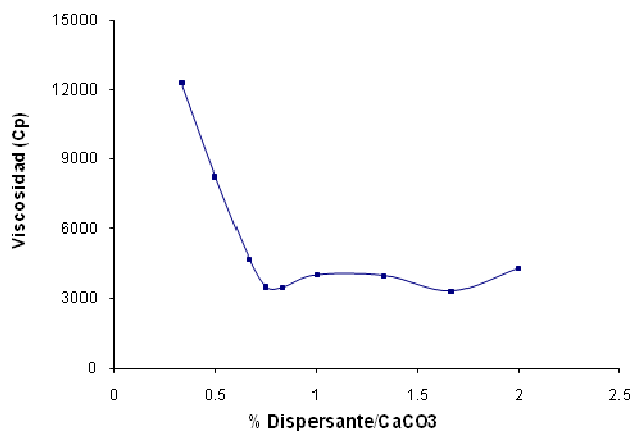
Para que un látex pueda ser utilizado como una pintura, normalmente se formula con pigmentos, cargas y aditivos que funcionan como espesantes, surfactantes, humectantes, antiespumantes, dispersantes, secantes, estabilizadores a la luz, retardantes a la flama, biocidas, etc.<sup>(88)</sup>

En el presente estudio, se tomó la decisión de utilizar únicamente  $\text{CaCO}_3$ , una de las cargas de mayor uso como “extendedor” de pigmentos como el  $\text{TiO}_2$ , y un agente dispersante para evitar la formación de aglomerados de partículas de  $\text{CaCO}_3$  que pudieran afectar las propiedades de las películas.

El poder cubriente de un recubrimiento se encuentra directamente relacionado con el grado de dispersión de las partículas de carga o de pigmento en la matriz polimérica. Por esta razón, la obtención de una buena pintura depende en gran medida de las propiedades del aditivo utilizado para dispersar dichas cargas y pigmentos, así como también de su concentración en la formulación.

Para conocer la cantidad mínima de dispersante requerida en la preparación de los látex formulados con  $\text{CaCO}_3$ , fue necesario determinar una *curva de demanda de dispersante*. Primeramente, se obtuvieron curvas de viscosidad contra velocidad de corte para dispersiones de  $\text{CaCO}_3$  en agua, a una relación en peso de 1/1, preparadas con diferente concentración de dispersante. De estas curvas se tomaron los valores de viscosidad a una misma velocidad de corte, seleccionada en forma arbitraria, y se graficaron contra la concentración de dispersante para obtener la curva que se presenta en la Figura 6.49.

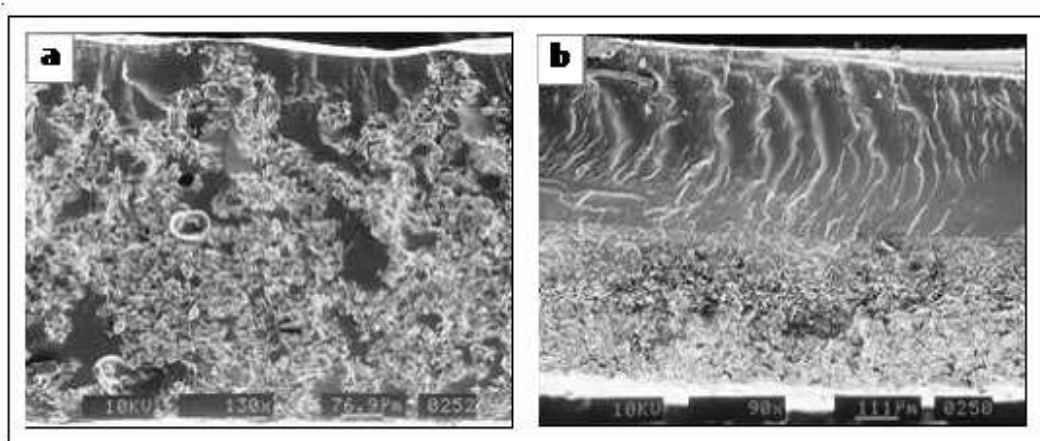
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.49** Efecto de la concentración de dispersante sobre la viscosidad de dispersiones de CaCO<sub>3</sub> en agua a una relación en peso de 1/1, determinadas a una velocidad de corte de 1 s<sup>-1</sup>.

La viscosidad de las dispersiones disminuye a medida que se incrementa el contenido de dispersante, ya que éste ayuda a separar los aglomerados de partículas y disminuye las interacciones entre ellas. La disminución en la viscosidad continúa hasta un punto en el que, a partir del 0.66% de dispersante con respecto al contenido de CaCO<sub>3</sub>, permanece prácticamente constante a pesar del incremento en la concentración del aditivo. Se considera que el punto donde ocurre el cambio en la pendiente indica la cantidad mínima de dispersante necesario para cubrir las partículas, aunque en la práctica es común agregar un 50% adicional.<sup>[88]</sup>

Con el propósito de evaluar el efecto del agente dispersante, sobre la homogeneidad en la distribución de la partículas de carga en la matriz polimérica, se prepararon películas con un contenido de CaCO<sub>3</sub> de 50% en peso, sin utilizar agente dispersante (a) y una concentración de dispersante de 2% con respecto al CaCO<sub>3</sub> (b). Las películas se fracturaron en nitrógeno líquido y se observaron por SEM. En las micrografías de la Figura 6.50 es evidente la diferencia en la distribución de la partículas de carga cuando se utiliza el agente dispersante.



**Figura 6.50** Efecto del agente dispersante, a) 0% y b) 2.0%, sobre la homogeneidad de la dispersión de las partículas de carga en películas de poli(VA/BA/TMI) preparadas con una concentración del 50% en peso de  $\text{CaCO}_3$ .

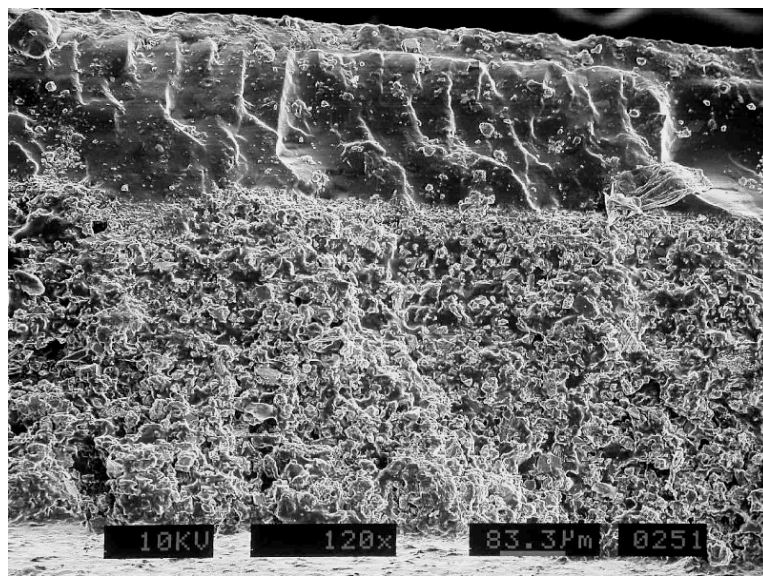
En la Figura 6.50 puede también observarse que se presentó un fuerte problema de sedimentación de la carga en la película que se preparó con la adición del agente dispersante. Esto podría conducir a resultados erróneos al momento de evaluar las propiedades de resistencia a la abrasión de las películas. Por una parte, la capa superficial con bajo contenido de carga sería más resistente a la abrasión por su alto contenido de polímero; por otra parte, la capa inferior con una alta concentración de carga tendría una adhesión muy pobre al sustrato y se despegaría fácilmente.

Es importante mencionar que las partículas de  $\text{CaCO}_3$  siempre tenderán a sedimentarse, aún cuando se cuiden los aspectos involucrados con la formulación del látex. La movilidad de las partículas de pigmento dependen de su tamaño, su densidad específica, su morfología, las propiedades físicas de su superficie y el grado de floculación del pigmento al momento de hacerse la dispersión.<sup>[88]</sup>

Se tomó la decisión de incrementar el contenido de carga para disminuir la velocidad de sedimentación de las partículas. Si ésta ocurre a altas concentraciones de sólidos, de tal manera que las colisiones entre las partículas sean continuas y los descensos relativos de las partículas implican desplazamientos de las más ligeras por las más pesadas, se puede lograr una *sedimentación obstaculizada*.<sup>(89)</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 6.51 se muestra una micrografía obtenida por SEM para una película preparada con contenido de  $\text{CaCO}_3$  de 80% y una concentración de dispersante de 2.0%. A pesar de que todavía se presentó la sedimentación de partículas, se logró disminuir el espesor de la capa superficial de polímero.



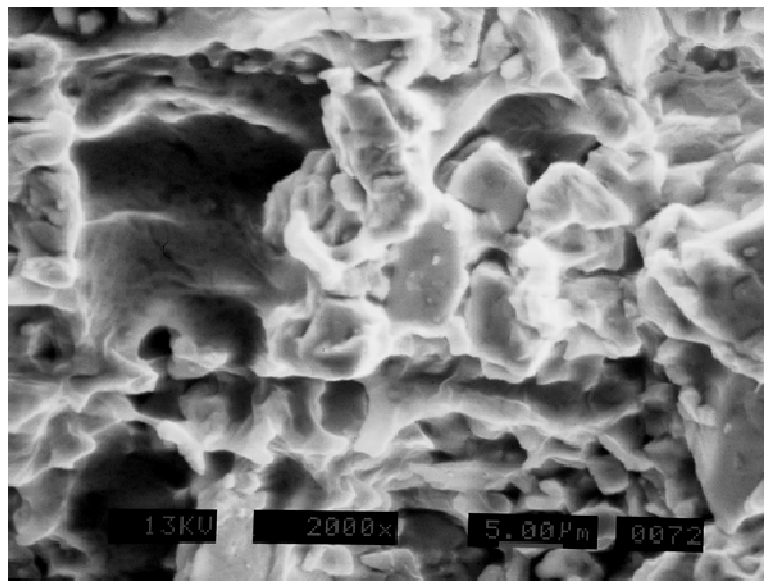
**Figura 6.51** Distribución de las partículas de carga en una película de poli(VA/BA/TMI) preparada con una concentración del 80% en peso de  $\text{CaCO}_3$  y 2.0% de dispersante con respecto al  $\text{CaCO}_3$ .

A escala industrial la relación en peso de la carga y el polímero es de gran importancia, ya que afecta directamente los costos de producción. Dependiendo de las características de las pinturas, la relación entre el contenido de pigmentos y cargas contra el contenido de polímero puede llegar a ser de 10 a 1.<sup>(88,90)</sup> Sin embargo, es necesario asegurarse de que las partículas están totalmente recubiertas con el polímero.

Asbeck y Van Loo<sup>(91)</sup> introdujeron el concepto de concentración de pigmento volumétrica crítica, CPVC, para definir a la concentración de pigmentos y cargas en la cual el polímero presente ya no es suficiente para encapsular a las partículas y llenar los espacios vacíos entre ellas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 6.52, donde se presenta un acercamiento de la zona con alto contenido de carga, se puede observar que las partículas de  $\text{CaCO}_3$  sí se encuentran recubiertas por el polímero, pero también se puede observar la presencia de una gran cantidad de huecos. Floyd y Holsworth<sup>[92]</sup> observaron que estos huecos se forman porque las partículas del pigmento impiden la deformación de las partículas del látex durante la formación de la película. Esto ocurre aún a bajas concentraciones de pigmento, pero es más común en la formación de películas poliméricas con alto contenido de carga,

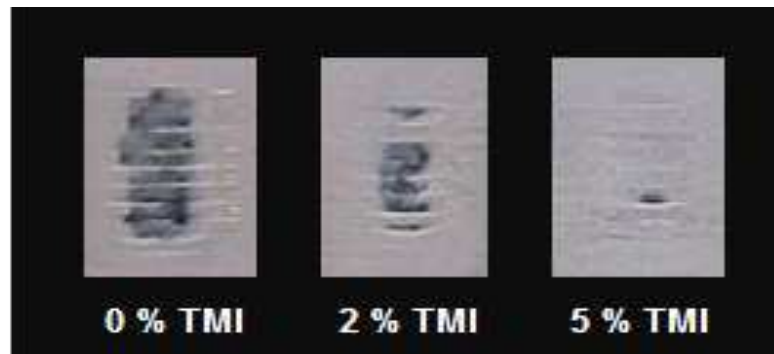


**Figura 6.52** Acercamiento a la zona de alto contenido de carga de la película mostrada en la Figura 6.51.

De acuerdo con los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que se podrían preparar las películas con un 80%  $\text{CaCO}_3$  a fin de minimizar lograr la formación de una película con una distribución más homogénea de la carga. Se prepararon películas a partir de látex de poli(VA/BA/TMI) con una relación en peso de VA/BA de 50/50 y una concentración de TMI de 0, 2 y 5% formulados con  $\text{CaCO}_3$ . Después de someterlas a un proceso de entrecruzamiento a humedad y temperatura controladas, se sometieron a una prueba para determinar el efecto del contenido de TMI sobre la resistencia a la abrasión de las películas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 6.53 se presenta una muestra del desgaste que mostraron las películas de acuerdo al contenido de TMI. Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios, ya que se logró mejorar sustancialmente la resistencia a la abrasión de las películas gracias al entrecruzamiento originado por el TMI.



**Figura 6.53** Efecto del contenido de TMI sobre la resistencia a la abrasión de películas de poli(VA/BA/TMI) preparadas con una concentración del 80% en peso de  $\text{CaCO}_3$  y 2.0% de dispersante con respecto al  $\text{CaCO}_3$ .

### 6.3.8 Efecto del TMI sobre las propiedades de los látex al ser evaluados como adhesivos para madera

Las pruebas preliminares donde se evaluó el desempeño de los látex como adhesivo para madera indican que la presencia del TMI incrementó notablemente la resistencia a la humedad del polímero, además de incrementar la fuerza adhesiva.

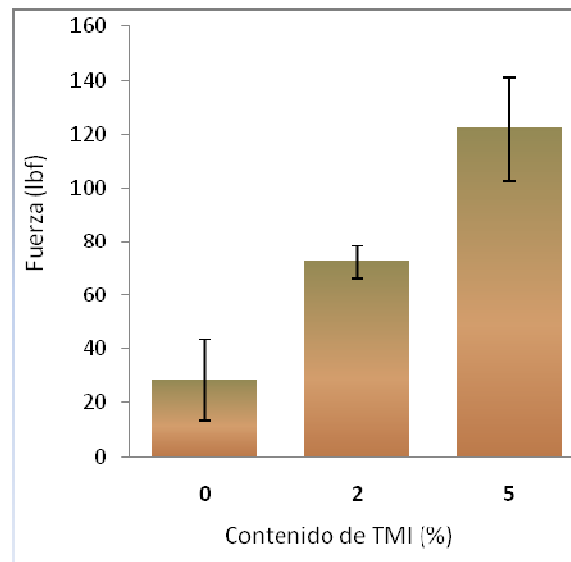
Siguiendo la metodología reportada por Qiao y cols.<sup>[93]</sup> se prepararon probetas de madera unidas con látex de poli(VA/BA/TMI) con una relación en peso de VA/BA de 50/50 y contenidos de TMI de 0, 2 y 5% en peso respecto a la mezcla total de monómeros.

Las probetas se sumergieron en agua hirviendo y se registró el tiempo que tardaron en despegarse. Las probetas unidas con poli(VA/BA) sin funcionalizar (0% de TMI) se despegaron en un tiempo menor que 1 min, mientras que aquéllas que fueron unidas con los copolímeros que contenían 2 y 5% en peso de TMI, permanecieron sin despegarse más de 150 h.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

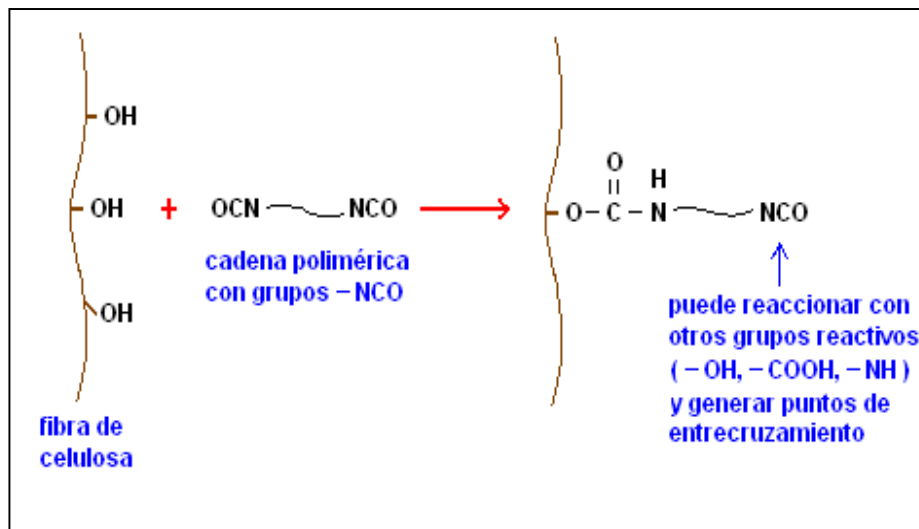
En las pruebas de resistencia a la tensión se encontró un efecto directo del contenido de TMI sobre la fuerza necesaria para despegar las probetas de madera (Figura 6.54). Por una parte, la reacción entre los grupos  $-NCO$  del TMI con los grupos  $-OH$  en la superficie de las probetas de madera; pudo haber incrementado la fuerza adhesiva del polímero. En el esquema de la Figura 6.55 se presenta el mecanismo sugerido. Por otra parte, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas generado por el TMI mediante la formación de una unión tipo urea por la reacción entre un grupo  $-NCO$  y la amina resultante de la hidrólisis de otro grupo  $-NCO$ ;<sup>[7]</sup> pudo haber incrementado la fuerza cohesiva del polímero.

Para lograr buenas propiedades en la unión adhesiva es necesario que el polímero de la madera y el polímero del adhesivo sean suficientemente compatibles como para disminuir la energía en la interface. En un estudio que se llevó a cabo para investigar la interacción entre madera y adhesivos de PVA, se encontró que es muy poco probable la formación de cualquier clase de enlace entre el polímero y el sustrato, por lo que suponen que el mecanismo de adhesión debería tener origen en un anclaje mecánico.<sup>[94]</sup>



**Figura 6.54** Efecto del contenido de TMI sobre la resistencia a la ruptura de uniones adhesivas en probetas de madera de pino.





**Figura 6.55** Esquema que representa el mecanismo mediante el cual podrían actuar los adhesivos para madera funcionalizados con TMI.

## VII CONCLUSIONES

---

- No es posible obtener un copolímero de VA con TMI mediante polimerización radicalica. El radical monomérico terminado en TMI no reacciona con una molécula de VA porque se formaría un radical menos estable, y no reacciona con otra molécula de TMI por impedimentos de tipo estérico y de estabilidad por resonancia.
- Los valores de relaciones de reactividad determinados para el sistema VA/BA/TMI indican que la reactividad de los monómeros, así como el orden en el cual se consumen durante la terpolimerización, es el siguiente:  $TMI > BA > VA$ .
- Tanto en la polimerización en masa como en emulsión, la cinética de la reacción es retardada por el incremento en la concentración de VA y/o de TMI en la mezcla de monómeros en la alimentación.
- Independientemente de la relación de monómeros en la alimentación, del tipo de surfactante o de la concentración de surfactante, la polimerización en emulsión por lotes del sistema VA/BA/TMI procede en dos etapas: en la primera se forma un terpolímero rico en BA y TMI, mientras que en la segunda se forma un homopolímero de VA.
- La composición del copolímero obtenido mediante la polimerización en emulsión por lotes del sistema VA/BA/TMI es altamente heterogénea, por lo que es posible la formación de partículas con morfología núcleo-coraza: el núcleo se encuentra principalmente constituido por el terpolímero rico en los

## CONCLUSIONES

monómeros más hidrófobos (BA y TMI), mientras que la coraza se encuentra constituida por el polímero rico en el monómero más hidrófilo (VA).

- En la preparación de los látex de poli(VA/BA/TMI) mediante polimerización en emulsión por lotes se presenta la coalescencia de partículas durante la segunda etapa de la polimerización; cuando ocurre la posible formación de la coraza de PVA y disminuye la capacidad de adsorción de las moléculas de surfactante en la superficie de las partículas.
- Independientemente del tipo de surfactante empleado en su preparación, SDS o SDBS, la posible migración de las moléculas de surfactante hacia el interior de las partículas al ser solubilizadas por la coraza de PVA, tiene como consecuencia la disminución en la concentración de surfactante en la superficie de las mismas y la pérdida de su estabilidad coloidal durante el almacenamiento a temperatura ambiente de los látex.
- La migración de las moléculas de surfactante hacia el interior de las partículas, durante el almacenamiento de los látex a temperatura ambiente, conlleva el arrastre de moléculas de agua hasta el sitio donde se encuentra el terpolímero rico en TMI. La hidrólisis gradual de los grupos -NCO del TMI tiene como consecuencia el entrecruzamiento prematuro de las cadenas poliméricas.
- El incremento en la concentración de TMI origina un aumento en la densidad de entrecruzamiento de las películas y en consecuencia, un aumento en su resistencia al hinchamiento con diferentes disolventes.
- Las propiedades de tensión-elongación de las películas denotan que se trata de un material compuesto por dos fases: una fase rígida correspondiente al PVA y una fase elastomérica correspondiente al terpolímero rico en BA y TMI.
- El incremento en la concentración de TMI origina un aumento en la densidad de entrecruzamiento de películas, con lo cual se aumenta la resistencia a la

## CONCLUSIONES

tensión de ruptura y se disminuye la capacidad de deformación de las películas, debido a la restricción al estiramiento de las cadenas poliméricas .

- ▶ El incremento en la concentración de TMI origina un aumento en la densidad de entrecruzamiento de películas formadas a partir de látex formulados con  $\text{CaCO}_3$  y, en consecuencia, un incremento en su resistencia a la abrasión.
- ▶ El incremento en la concentración de TMI origina un aumento en la resistencia al despegado de probetas de madera unidas con látex de poli(VA/BA/TMI). El aumento en la fuerza adhesiva del polímero puede ser atribuido de la reacción entre los grupos  $-\text{NCO}$  del TMI con los grupos  $-\text{OH}$  en la superficie de las probetas de madera, mientras que el aumento en la fuerza cohesiva del polímero puede ser atribuido al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas originado por el TMI.

## VIII TRABAJO FUTURO

---

Los resultados hasta ahora alcanzados son satisfactorios, sin embargo, es necesario continuar con el estudio para establecer las mejores condiciones del proceso de polimerización y estudiar el efecto de otras variables.

El punto más importante a estudiar se encuentra relacionado con mejorar la estabilidad de los látex durante su almacenamiento. Esto se puede lograr con el uso de surfactantes más adecuados y mediante el control del pH del látex.

También es de interés el estudio de la polimerización con la adición del monómero en semicontinuo. Como estrategia para lograr la conversión total del VA se puede cargar la totalidad de este monómero desde el inicio de la polimerización y adicionar en semicontinuo a la mezcla de los monómeros más reactivos (BA y TMI).

Otros aspectos interesantes para estudiar son la relación de VA/BA, con lo cual se puede modificar la  $T_g$  del polímero. Por ejemplo, podría trabajarse con una mayor proporción de BA para la preparación de látex que pudieran ser utilizados como adhesivos sensibles a la presión.

## IX BIBLIOGRAFÍA

---

1. S.R. Sandler, W. Karo, Chap. 7 in "Polymer Syntheses" Academic Press, San Diego, 1980.
2. H. Yildirim Erbil, Chap. 5 in "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers" CRC Press, Boca Raton, 2000.
3. W.P. Weizer, "Emulsion Polymers" The Freedonia Group, Inc., Cleveland, OH., 1996.
4. D. Juhue, J. Lang, Jocca-Surface Coatings International, 79, 352 (1996).
5. Handbook of Plastic Materials and Technology, John Wiley & Sons, New York, 1990.
6. K. Massow, W. Karmann, G. Kiessling, U.S. Pat. 5,194,455 (1993).
7. S. Mohammed, E.S. Daniels, A. Klein, M.S. El-Aasser, J. Appl. Polym. Sci., 61, 911 (1996).
8. S. Mohammed, E.S. Daniels, L.H. Sperling, A. Klein, M.S. El Aasser, J. Appl. Polym. Sci., 66, 1869 (1997).
9. M.C. Bricker, S.T. Gentry, Adhesives Age, July, 30 (1994).
10. D.R. Bloch, Adhesives Age, April, 30 (1994).
11. C.G. Guo, Q. W. Wang, J. Appl. Polym. Sci., 109, 3080 (2008).
12. G. Odian, Chap. 3 in "Principles of Polymerization" John Wiley & Sons, New York, 1991.
13. G. Odian, Chap. 6 in "Principles of Polymerization" John Wiley & Sons, New York, 1991.
14. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
15. A.L. Polic, T.A. Duever, A. Penlidis, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem., 36, 813 (1998).

16. M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, 5, 259 (1950).
17. T. Kelen, F. Tudos, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A9, 1 (1975).
18. C. Hagiopol, O. Frangu, L. Dumitru, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A26, 1363 (1989).
19. C. Hagiopol, Chap. 3 in "Copolymerization: Toward a Systematic Approach, Kluwer Academic/Plenum Publishers" New York, 1999.
20. T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem Phys.*, 12, 322 (1944).
21. C. Hagiopol, O. Frangu, L. Dumitru, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A26, 1381 (1989).
22. G. Odian, Chap. 4 in "Principles of Polymerization" John Wiley & Sons, New York, 1991.
23. R.G. Gilbert, "Emulsion Polymerization" Academic Press, New York, 1995.
24. J.S., Guo, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 27, 691 (1989).
25. P.J. Feeney, D.H. Napper, R. Gilbert, *Macromolecules*, 17, 2520 (1984).
26. W.V. Smith, R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).
27. B.W. Brooks, M.K. Qureshi, *Polymer*, 17, 740 (1976).
28. B.S. Hawkett, D.H. Napper, R.G. Gilbert, *J. Chem. Soc. Faraday 1*, 73, 690 (1977).
29. F. Dobler, Y. Holl, *Trends in Polymer Science*, 4, 145 (1996).
30. P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, Chap. 14 in "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" John Wiley & Sons, New York, 1997.
31. C. Chern, F. Lin, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, A33, 1077 (1996).
32. J. Odeberg, J. Rassing, J.E. Jönsson, B. Wesslén, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 435 (1996).
33. Y.C. Chen, V. Dimonie, M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 487 (1992).
34. X.Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot, J.Y. Cavaille, Chap. 11 in "Polymer Latexes. Preparation, Characterization and Applications" ACS Symposium Series, Washington, 1992.
35. S.C. Misra, C. Pichot, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, 21, 2383 (1983).
36. J.C. de la Cal, R. Urzay, A. Zamora, J. Forcada, J.M. Asúa, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 28, 1011 (1990).
37. S. Torza, S.G. Mason, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 33, 67 (1970).

38. S. Shen, M.S. El-Aasser, V.L. Dimonie, J.W. Vanderhoff, E.D. Sudol, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 857 (1991).
39. J.E. Jönson, H. Hassander, B. Törnell, *Macromol.*, 27, 1932 (1994).
40. L.G. Tang, Z.X. Weng, Z.R. Pan, *Eur. Polym. J.*, 32, 1139 (1996).
41. J.A. Kling, H.J. Ploehn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 33, p1107-1118 (1995).
42. M. Hidalgo, J.Y. Cavaille, J. Guillot, A. Pérez, R. Vassoille, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 33, 1559 (1995).
43. W.D. He, C.T. Cao, C.Y. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 383 (1996).
44. K. Landfester, C. Boeffel, M. Lambla, H.W. Spiess, *Macromol.*, 29, 5972 (1996).
45. J.Y. Cavaille, R. Vassoille, G. Thollet, L. Rios, C. Pichot, *Colloid Polym. Sci.*, 269, 248 (1991).
46. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 15, John Wiley & Sons, New York, 1971
47. M. Nomura, M. Harada, K. Nakagawara, W. Eguchi, S. nagata, *J. Chem. Eng. Japan*, 4, 160 (1971)
48. P. Harriot, *J. Polym. Sci: Part A-1*, 9 1153 (1971)
49. S. Okamura, T. Motoyama, *J. Polym. Sci.*, 58, 221 (1962)
50. D.M, French, *J. Polym. Sci.*, 22 395 (1958)
51. N. Friis, L. Nyhagen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 2311 (1973)-
52. M. Harada, M. Nomura, W. Eguchi, S. Nagata, *J. Chem. Eng. Japan*, 4, 54 (1971).
53. A.S. Badran, A.A. Yehia, A.B. Moustafa, S.M.M. Shendy, *Acta Polymerica*, 41, 187 (1990).
54. X.Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot, *Eur. Polym. J.*, 24, 485 (1988).
55. X.Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot, J.Y. Cavaille, Chap. 11 in "Polymer Latexes. Preparation, Characterization and Applications", ACS Symposium Series, Washington, DC, 1992.
56. K. Chujo, Y. Harada, S. Tonuhara, K. Tanaka, *J. Polym. Sci.*, C27, 321 (1969).
57. S.C. Misra, C. Pichot, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed.*, 17, 567 (1979).
58. S.C. Misra, C. Pichot, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 21, 2383 (1983).



59. C. Pichot, M.F. Llauro, Q.T. Pham, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, 19, 2619 (1981).
60. M.S. El-Aasser, T. Makgavinata, S. Misra, J.W. Vandeerhoff, C. Pichot, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 21, 2363 (1983).
61. R.W. Dexter, R. Saxon, D.S. Fiori, *J. Coat. Tech.*, **58**, 43 (1986).
62. R. Blomquist, *Urethane Sealants – Their Chemistry and Properties at Caulks & Sealants Short Course – Dearborn, MI 1992*.
63. A. Lowe, *Proc. R. Soc. Med.* April; 63, 367 (1970).
64. A.S. Brar, S. Charan, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 33, 109 (1995).
65. P. Bataille, H. Bourassa, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 27, 357 (1989).
66. S. Mohammed, E.S. Daniels, A. Klein, M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 559 (1998).
67. C. Hagiopol, Chap. 2 “Copolymerization: Toward a Systematic Approach”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
68. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/iniciadores>.
69. S. Okamura, T. Motoyama, *J. Polym. Sci.*, 58, 221(1962).
70. E.J. Behrman, J.O. Edwards, *Rev. Inorg. Chem.*, 2, 179 (1980).
71. J.D. Morgan, K.M. Lusvardi, E.W. Kaler, *Macromol.*, 30, 1897 (1997).
72. J. Xu, V.L. Dimonie, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 965 (1998).
73. H. De Bruyn, R.G. Gilbert, B.S. Hawkett, *Polymer*, 41, 8633 (2000).
74. D. Myers, Chap. 1 in “Surfactant Science and Technology” VCH Publishers, Inc., New York, 1992.
75. V. I. Yeliseyeva, in “Emulsion Polymerization” Piirma, I., Ed., Academic Press, New York, 1982.
76. Y. Inaba, E.S. Daniels, M.S. El-aasser, *J. Coat. Technol.*, 66, 63(1994).
77. R.J. Quinn, *Research Disclosure by Cytec Industries Inc.*, Stamford CT, 2001.
78. P.A. Lovell, J. Yoon, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.*, 44, 1041 (2005).
79. P.A. Lovell, J. Yoon, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 44, 1065 (2005).
80. J. Yoon, P.A. Lovell, *Macromol. Chem. Phys.* 209, 279 (2008).
81. B.R. Vijayendran, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 733 (1979).

## BIBLIOGRAFÍA

82. P.K. Isaacs, H. A. Edelhauser, *J. Appl. Polym. Sci.* 10, 171 (1966).
83. T. Makawinata, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, C. Pichot, *Acta Polymer.*, 32, 583 (1981).
84. F. Dobler, Y. Holl, *Trends Polym. Sci.*, 4, 145 (1996).
85. L.H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science" 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, New York, 1992.
86. N.W. Johnston, *J. macromol. Sci.-Chem.*, A7 (2), 531 (1973).
87. L.E. Nielsen, Chap. 5 in "Mechanical Properties of Polymers and Composites" Vol. I, Marcel Dekker, Inc. New York, 1974.
88. J. Bieleman, "Additives for Coatings", WILEY-VCH, Weinheim, RFG, 2000.
89. W.L. Badger, J. T. Banchemo, "Introducción a la Ingeniería Química", McGraw-Hill 1981.
90. R.J. Klein, *Modern Paint and Coat.*, March , 37 (1993).
91. W.K. Asbeck and M. Van Loo, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1470 (1949).
92. F.L. Floyd, R. M. Holsworth, *Polym. Sci. Eng.*, 63, 180 (1990).
93. L. Qiao, A.F. Easteal, C.F. Bolt, P.K. Coveny, R.A. Franich, *Pigment & Resin Technol.*, 29, 152 (2000).
94. A.C. Beckman, K.A.H. Lindberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3009 (2004).