



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS DE LÁTEX DE
POLIESTIRENO Y DEL POLIMETACRILATO DE
METILO POR POLIMERIZACIÓN
EN DISPERSIÓN COLOIDAL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

NURY ESPINOSA RODRÍGUEZ

ASESORA: M. en C. MARÍA DEL ROSARIO RODRÍGUEZ HIDALGO

CUAUTILÁN IZCALLI, EDO. DE MÉX.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

FACULTAD DE ESTUDIOS
U. N. A. M.

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTILÁN
PRESENTE**



**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautilán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

Preparación de partículas de látex de Poliestireno y del Polimetacrilato de metilo por polimerización en dispersión coloidal

Que presenta la pasante: **Nury Espinosa Rodríguez**

Con número de cuenta: **30180979-5** para obtener el Título de: **Ingeniera Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”

Cuautilán Izcalli, Méx. a 14 de Mayo de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

| | NOMBRE | FIRMA |
|---------------------|--|--------------|
| PRESIDENTE | Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia | |
| VOCAL | IQ. Guadalupe Franco Rodríguez | |
| SECRETARIO | M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo | |
| 1er SUPLENTE | Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez | |
| 2do SUPLENTE | Dr. Ricardo Paramont Hernández García | |

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
HHA/pm

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a mi familia, sin la cual no hubiera logrado llegar hasta este punto de mi vida.

A mis padres, María de Lourdes e Ignacio, gracias por su esfuerzo, dedicación, apoyo y comprensión a lo largo de este proceso. Gracias por creen en mí, por impulsarme a crecer cada día, sin su apoyo y cariño no hubiera llegado tan lejos. Son parte fundamental en mi vida.

A mis hermanos, Rodrigo y Jonathan, tan diferentes pero eso no hace que mi afecto hacia ustedes lo sea. Son las personas que me conocen mejor. Gracias por esos consejos y ratos agradables. Siempre creyendo que puedo más y que soy capaz en lo que me proponga. Sé que puedo confiar en ustedes en todo momento y porque no podría desear mejores hermanos que ustedes, los quiero.

A Jonathan Moisés, mi personaje y persona favorita en este mundo. Porque me has enseñado tanto, aun siendo tan pequeño. Por esos momentos en los que me haces pasar por todas las emociones y estados de ánimo. Porque me haces ver que las cosas valen la pena.

A Mariel, porque también eres parte de esta familia, gracias por tú disponibilidad, amabilidad y apoyo.

A mi amiga, Alondra, con la cual emprendí y concluyo este largo viaje. Desde el primer día compartiendo momentos de desesperación, tristeza, angustia y presión; pero lo mejor fueron esos momentos de risa y esas largas y gratas conversaciones. Gracias por cada uno de esos momentos en los que necesite a una amiga. Alo, eres de las personas que se agradece conocer en la vida.

A mi asesora de tesis M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo, gracias por ser parte de mi formación profesional, orientarme a lo largo de este trabajo y por alentarme a concluirlo. Porque en cada momento en que desistía, usted me alentaba a continuar y le agradezco que creyera en mí. Gracias por esos momentos en los que me escucho y dio su consejo, no solo sobre la tesis, sino a nivel personal. Gracias por su amabilidad y disponibilidad para realizar y enriquecer este trabajo.

Al Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza, por el apoyo al acceso de los equipos de caracterización en la USAI-FQ, CU-UNAM.

Al Técnico académico Rafael Iván Puente Lee, por el apoyo en la caracterización de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido, ya que son parte fundamental en la realización de este proyecto.

A la Química Marisela Patricia Gutiérrez Franco, por su apoyo en el análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, ya que es parte fundamental en la elaboración de este trabajo.

A la Química Margarita Portilla Bauza y a la Química Elvia del Socorro Reynoso Herrera, por el análisis térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido que se realizó a las muestras, el cual es parte importante en este proyecto.

Al Proyecto PAPIIT-UNAM 2012, “Estudio Teórico de Copolímeros Bloque: Procesos de micelización e investigación de fase vía pH, temperatura y fuerza iónica”, Clave: IN109712.

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| NOTACIÓN Y ACRÓNIMOS | i |
| Capítulo 1 Objetivos | 1 |
| Capítulo 2 Introducción | 2 |
| Capítulo 3 Marco Teórico | 5 |
| 3.1 DISPERSIONES COLOIDALES | 5 |
| 3.2 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEA | 6 |
| <i>A. Polimerización en microemulsión</i> | 6 |
| <i>B. Polimerización en (macro)emulsión</i> | 7 |
| <i>C. Polimerización en miniemulsión</i> | 8 |
| <i>D. Polimerización en suspensión</i> | 8 |
| <i>E. Polimerización por dispersión</i> | 9 |
| 3.3 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES (PRL) | 11 |
| 3.3.1 Mecanismos básicos | 11 |
| 3.4 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN | 14 |
| 3.4.1 Principales productos y mercados | 15 |
| 3.4.2 Características microestructurales y su efecto sobre las propiedades | 15 |
| 3.4.3 Polimerización en emulsión por lotes (Batch) | 18 |
| 3.4.4 Mecanismos | 21 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Capítulo 4 | Desarrollo Experimental | 23 |
| 4.1 | REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPOS | 23 |
| 4.1.1 | Reactivos | 23 |
| 4.1.2 | Material y Equipos | 24 |
| 4.2 | METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 25 |
| 4.2.1 | Síntesis del látex | 25 |
| 4.2.1.1 | Polimerización en Emulsión | 26 |
| 4.2.2 | Caracterización del látex | 26 |
| Capítulo 5 | Resultados y Discusión | 27 |
| 5.1 | TAMAÑO DE PARTÍCULA | 28 |
| 5.2 | CINÉTICA DE LA REACCIÓN (CONVERSIÓN) | 36 |
| 5.3 | ANÁLISIS FUNCIONAL | 43 |
| 5.4 | TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA | 51 |
| Capítulo 6 | Conclusiones | 58 |
| ANEXO 1 | | 61 |
| ANEXO 2 | PURIFICACIÓN DE ESTIRENO Y METIL METACRILATO | 66 |
| ANEXO 3 | MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) | 67 |
| ANEXO 4 | MÉTODO GRAVIMÉTRICO (CINÉTICA DE LA REACCIÓN) | 70 |
| ANEXO 5 | ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) | 72 |
| ANEXO 6 | CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) | 74 |
| ANEXO 7 | HOJAS DE SEGURIDAD | 76 |
| REFERENCIAS | | 87 |

NOTACIÓN Y ACRÓNIMOS

| | |
|-------|---|
| AIBN | 2,2'-azobisisobutironitrilo. |
| ATC | Agente de transferencia de cadena. |
| ATR | Reflectancia total atenuada. |
| C_p | Capacidad calorífica. |
| CTAT | Tosilato de cetiltrimetilamonio. |
| D_n | “Muerte” o terminación de la cadena polimérica. |
| DOSS | Sulfosuccinato de dioctilo y sodio. |
| d_p | Diámetro de partícula. |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido. |
| DPM | Distribución del peso molecular. |
| DSM | Distribución de la secuencia del monómero. |
| DTP | Distribución del tamaño de partícula. |
| f | Fracción de eficiencia del iniciador. |
| FT-IR | Espectrofotometría de absorción infrarroja por transformada de Fourier. |
| I | Iniciador. |
| IR | Espectrofotometría de absorción infrarroja. |
| k | Coefficiente de velocidad. |
| k_t | Coefficiente de velocidad por descomposición térmica del iniciador [s^{-1}]. |
| k_i | Coefficiente de velocidad por la iniciación de la cadena [$l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]. |

| | |
|---------------|--|
| k_i^j | Coeficiente de velocidad por la iniciación de la cadena de la especie j (<i>mon, sol, ATC</i>). |
| k_p | Coeficiente de velocidad de propagación [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]. |
| k_{tc} | Coeficiente de velocidad de terminación por combinación [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]. |
| k_{td} | Coeficiente de velocidad de terminación por desproporción [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]. |
| k_{tr}^j | Coeficiente de velocidad de transferencia de la cadena a la especie j (<i>mon, pol, sol, ATC</i>) [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]. |
| M | Monómero. |
| MMA | Metacrilato de metilo. |
| n | Número de moles de radicales primarios generados por mol de iniciador. |
| \bar{n} | Número de repetición de unidades monoméricas. |
| \bar{n} | Número promedio de radicales por partícula de polímero. |
| P_n | Crecimiento radical del polímero [mol]. |
| PM | Peso molecular. |
| PMMA | Polimetacrilato de metilo. |
| PRL | Polimerización por radicales libres. |
| PS | Poliestireno. |
| R | Resistencia térmica. |
| \mathcal{S} | Disolvente. |
| S | Estireno. |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido. |
| T_g | Temperatura de transición vítrea. |
| TMFP | Temperatura mínima de formación de la película (del látex). |
| X | Conversión. |
| \square^* | Radical primario (<i>I, M, S, ATC</i>). |
| ΔT | Diferencia de temperatura. |

Capítulo 1 **Objetivos**

OBJETIVO GENERAL:

- Determinar experimentalmente las condiciones de operación que permitan obtener partículas de látex de poliestireno (PS) y polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante polimerización en dispersión coloidal usando un medio polar.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Estudiar el efecto de la concentración del monómero manteniendo constante la concentración del medio para obtener un látex con diámetro de partícula de tamaño coloidal.
- Seleccionar el mejor tensoactivo (catiónico, aniónico) para obtener partículas de tamaño coloidal, mediante el análisis de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
- Determinar la cinética de reacción mediante gravimetría para la polimerización del estireno y del metacrilato de metilo.
- Determinar la temperatura de transición vítrea de los polímeros obtenidos, mediante calorimetría diferencial de barrido.
- Reducir el impacto de contaminación ambiental en la generación de residuos químicos peligrosos, al utilizar un medio etanol-agua.

Capítulo 2 **Introducción**

Los polímeros son materiales de muy alto peso molecular formados por la repetición de pequeñas unidades estructurales, unidas por enlaces covalentes. De acuerdo con su origen, pueden ser naturales o sintéticos, algunos materiales naturales como la celulosa y el caucho natural son polímeros. En esta tesis se tendrán en cuenta dos polímeros sintéticos, Poliestireno y Polimetacrilato de metilo (Figura 2.1 y 2.2). Los polímeros sintéticos se producen mediante la combinación de moléculas pequeñas (monómeros), que forman las unidades estructurales del polímero. La reacción de monómeros para generar un polímero se denomina polimerización.

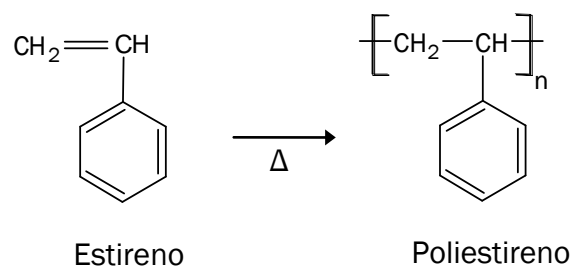


Figura 2.1 Polimerización de Poliestireno.

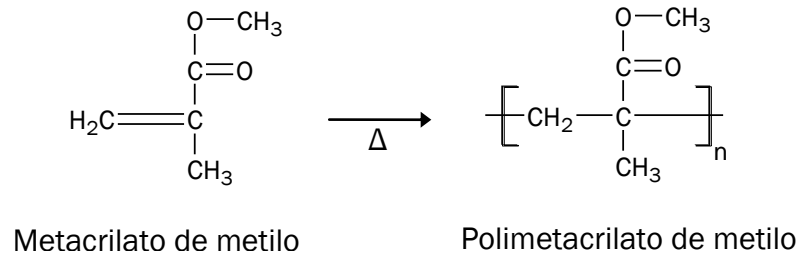


Figura 2.2 Polimerización de Polimetacrilato de metilo.

Los polímeros o macromoléculas se encuentran en una gran variedad de productos. La gran versatilidad de los polímeros en términos de propiedades de uso final, se debe, a la variedad y complejidad de la microestructura del material polimérico; el cual incluye tanto al polímero como a los aditivos con los que se compone. La microestructura del material polimérico se determina por sus características moleculares y morfológicas; las cuales dependen de la formulación (monómeros, iniciadores, etc.), el proceso de polimerización (reactor, técnica de polimerización) y las condiciones del proceso (concentración, temperatura, tiempo).

Las características moleculares de los polímeros incluyen la composición química, la distribución de la secuencia del monómero (DSM), la distribución del peso molecular (DPM), la arquitectura del polímero, la configuración de la cadena y la morfología.

Los enfoques actuales no sólo señalan a formulaciones optimizadas para la síntesis de polímeros más comunes, sino que también contribuyen en el diseño de materiales a escala nanométrica, lo cual ayuda en la síntesis de nuevos materiales con propiedades excepcionales.

Por lo que, el principal objetivo de este trabajo consiste en la prueba de diferentes formulaciones para la obtención y caracterización de partículas de tamaño coloidal ($d_p = 0.08 - 0.3 \mu\text{m}$) de Poliestireno y de Polimetacrilato de metilo. Sintetizadas mediante una polimerización en emulsión (medio etanol-agua), siendo seleccionada esta técnica por sus ventajas; ya que estas se relacionan directamente con el estado disperso, y, por consiguiente con la estabilidad coloidal y el sistema de estabilización.

Por lo que una formulación correspondiente a la dispersión del polímero, mediante una adecuada elección del tensoactivo para la obtención de partículas de tamaño coloidal; se seleccionó entre un tensoactivo aniónico (sulfosuccinato de dioctilo y sodio, DOSS) y un catiónico (tosilato de cetiltrimetilamonio, CTAT) el mejor estabilizante. Otro parámetro que se consideró y que tiende a modificar el tamaño y distribución de partícula; es la concentración de monómero.

Capítulo 3 **Marco Teórico**

3.1 DISPERSIONES COLOIDALES

Las dispersiones coloidales son sistemas divididos de una fase dispersa en un medio de difusión. El tamaño de las partículas coloidales crea una superficie específica muy alta (área por unidad de peso) y determina en gran parte las características físicas de la dispersión. En la dispersión más común la fase continua (medio de dispersión) es un líquido, pero también puede ser un sólido o un gas. Para ser considerado un coloide, las gotitas del líquido o las partículas sólidas en una dispersión líquida deben tener un diámetro entre un nanómetro (nm) y un micrómetro (μm) [1,2].

La dispersión más común es un líquido disperso en otro, y se le llama emulsión. A una dispersión de un sólido en un líquido se le denomina sol, pero cuando el sólido es un polímero, la dispersión es un polímero coloidal.

Las polimerizaciones en heterofase comienzan como emulsiones y soluciones, y, tan pronto como la polimerización haya comenzado y el polímero sea formado, el sistema se convierten en un polímero coloidal. Aunque la palabra dispersión se utilice para describir un estado coloidal de un material disperso en otro, así incluyendo la emulsión, el término polimerización por dispersión se ha utilizado para distinguir entre dos tipos de sistemas de polimerización, emulsión y dispersión [1].

3.2 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEA

Los diversos tipos de polimerización en heterofase son técnicas esenciales para la producción industrial de polímeros de alto peso molecular. Las contribuciones más importantes son en las aplicaciones técnicas, se ha mejorado el control del proceso (por ejemplo, en el control de temperatura) y la baja viscosidad del látex (dispersiones poliméricas). Los enfoques actuales no sólo señalan a formulaciones optimizadas para la síntesis de polímeros más comunes, sino que también contribuyen en el diseño de materiales a escala nanométrica, lo cual ayuda en la síntesis de nuevos materiales con propiedades excepcionales [3]. Esto muestra la versatilidad y el potencial de la polimerización en heterofase.

La polimerización heterogénea se puede dividir en: microemulsión, (macro)emulsión, miniemulsión, suspensión y dispersión [4]. Las principales características son descritas a continuación y al final de éstas se muestra una Tabla 3.1.

A. Polimerización en microemulsión

En este caso, el criterio es una mayor concentración de emulsionante por encima del umbral, para una determinada fase (orgánica y acuosa). La polimerización se inicia a partir de un estado termodinámicamente estable y transparente, el cual se forma espontáneamente [5]. Debido a que la iniciación no se puede producir en todas las microgotas al mismo tiempo, ya que las cadenas de polímero se forman sólo en algunas de ellas; un estado sin equilibrio termodinámico por lo general conduce a un aumento del tamaño de partícula [3]. Uno de los inconvenientes de esta técnica es la necesidad de grandes cantidades de surfactante, incluso si la cantidad se puede reducir por el uso de cosurfactantes, que a menudo son alcoholes de bajo peso molecular. Una posible solución sería el uso de surfactantes o cosurfactantes polimerizables.

B. Polimerización en (macro)emulsión

Es una técnica en donde el polímero está finamente disperso en un medio continuo (generalmente en agua), comúnmente este producto es llamado látex. La polimerización en emulsión es generada por radicales libres, y, las partículas obtenidas mediante este proceso son predominantemente esféricas.

La formulación básica incluye monómeros, surfactante, agua y un iniciador soluble en agua. En este tipo de polimerización la cantidad de surfactante está por debajo del umbral; la cual también depende de la concentración del monómero, de la temperatura y de la química del emulsionante [6].

Las gotas grandes de monómero de 1-10 μm de diámetro son estabilizadas por un agente tensoactivo, la cantidad de éste es suficiente para cubrir estas gotas y formar un gran número de micelas vacías o hinchadas de surfactante y de monómero, las cuales coexisten en el estado inicial [7].

La descomposición del iniciador forma radicales (oligómeros) debido a las unidades de monómero ligeramente solubles en agua. Los oligómeros formados se introducen en las micelas o se precipitan en la fase acuosa, en ambos casos se generan pequeñas partículas de polímero. Durante la polimerización, las micelas de monómero se difunden a través de la fase acuosa, con el fin de mantener el crecimiento de partículas de polímero, las cuales conducen al látex final. Las gotas de monómero dejan de actuar como reservorios de monómero y casi no se produce la polimerización en ellas [3, 7]. En consecuencia, el tamaño de las partículas de látex no es determinado por el tamaño de las gotas de monómero, sino por el número de partículas formadas.

Es considerada polimerización en (macro)emulsión, si cualquiera de los siguientes criterios se cumple: (1) La cinética, se define por el número promedio de radicales por partícula de polímero (\bar{n}), este no es mayor a 1. (2) El mecanismo de nucleación de partículas tiene lugar fuera de la gota de monómero [6].

El término "polimerización en emulsión" se utiliza en la literatura para el proceso que se ha definido, para diferenciarla de la polimerización en micro y miniemulsión. En este

trabajo, se utiliza polimerización en emulsión como sinónimo de polimerización en macroemulsión; la cual se amplía en el tema 3.4 ya que es la técnica que se empleó.

C. Polimerización en miniemulsión

En cuanto a la estabilidad de la emulsión y al tamaño de las partículas resultantes, las miniemulsiones están entre (macro)emulsiones y microemulsiones. Las miniemulsiones se definen comúnmente como dispersiones acuosas de gotas de aceite relativamente estables, dentro de un intervalo de tamaño de 50 a 500 nm, generadas por el cizallamiento de un sistema que contiene aceite, agua, un tensoactivo y un hidrófobo [8]. El principio se puede extender a sistemas que contienen un monómero, una fase continua que es inmisible con la fase del monómero, un tensoactivo y un agente osmótico que presenta muy baja solubilidad en la fase continua. La adición de un agente osmótico suprime la maduración de Ostwald. En el caso de baja solubilidad del monómero en la fase continua, las moléculas y las gotas de monómero que se encuentran en dicha fase, pueden intercambiar en un menor grado, debido a ello un pseudoequilibrio se establece [9]. En la polimerización en miniemulsión cada gota se puede ver como un minireactor, ya que en el caso ideal no existe un transporte eficaz del monómero, el cual se lleva a cabo durante la reacción y cada gota se convierte en una partícula.

D. Polimerización en suspensión

Una forma de lograr un buen control térmico y evitar el uso de solventes, es el uso de la polimerización en suspensión. En este proceso, las gotas de monómero que contienen al iniciador, se suspenden en el agua. En el caso de las gotas grandes de monómero que se encuentran en la fase continua, la nucleación se produce predominantemente en ellas, y cada gota se comporta como un reactor de polimerización Batch aislado. La notación "polimerización en suspensión" es reservada para los sistemas en donde la nucleación se produce en las gotas de monómero y el número promedio de radicales por partículas es muy alto ($\bar{n} = 10^{2-6}$). Esto se obtiene normalmente si las gotas son más grandes que 1 μm .

A pesar de que la viscosidad interna de la gota aumenta con la conversión del monómero, la viscosidad de la suspensión se mantiene baja, lo que permite una buena transferencia de calor. La estabilidad de la suspensión y el tamaño de las partículas son controladas con la agitación y por el tipo y la concentración de los agentes de suspensión utilizados [7].

Las partículas formadas contienen muy poco de los agentes de suspensión (o estabilizantes) debido al tamaño pequeño de su superficie específica, aunque es posible que en el producto final inevitablemente contengan una cierta cantidad del agente de suspensión, este se puede eliminar. La polimerización en suspensión se lleva a cabo por radicales libres. Por lo tanto, las emulsiones y las suspensiones deben distinguirse por el mecanismo de nucleación de las partículas y en la cinética [4].

E. Polimerización por dispersión

Se realiza en un medio continuo orgánico o acuoso. En disolventes orgánicos, que son solventes pobres para el polímero obtenido (dióxido de carbono supercrítico o líquido, también puede ser utilizado como un medio continuo) [10]. Para un medio acuoso, la polimerización por dispersión puede considerarse como un tipo especial de polimerización por precipitación (cuando las partículas del polímero se hinchan con el monómero), en la que se impide la floculación y el tamaño de partícula es controlado [11].

En la polimerización por dispersión, el monómero es soluble en la fase continua, pero el polímero precipita tan pronto como se forma; ya que una polimerización acelerada se produce a causa de los procesos de terminación en la cadena radical, los cuales están limitados por la baja movilidad de los radicales del polímero que están en crecimiento en un medio viscoso de reacción (efecto gel). El polímero es producido en forma de un aglomerado o lodo, y, para evitarlo se estabiliza mediante un material de superficie activa (tensoactivo). A menudo, estos polímeros son cristalinos [11].

En medio orgánico, la mezcla de reacción es inicialmente homogénea y a medida que avanza la polimerización el polímero se separa, ya que las partículas en estos sistemas

se estabilizan en forma coloidal (por el estabilizante), esto es cuando alcanza un tamaño crítico la longitud de la cadena y la reacción continúa de forma heterogénea debido a la precipitación en la fase continua. En general, la polimerización implica un monómero disuelto en un solvente orgánico, para producir polímeros insolubles dispersos en la fase; con la presencia de un injerto anfipático o copolímero de bloque como el dispersante (o estabilizante estérico). En la polimerización en medio acuoso, los componentes en la formulación son los monómeros, el estabilizante, el catalizador o iniciador. Cuando el polímero es soluble en el monómero, la mezcla de reacción se mantiene homogénea en todo el proceso.

Tabla 3.1 Características de los Procesos de Polimerización Heterogénea por Radicales Libres [1].

| Tipos de Polimerización | Fase Continua | Características | Producto |
|-------------------------|--------------------------|---|--|
| Precipitación | Agua, líquidos orgánicos | Monómero e iniciador solubles en la fase continua; polimerización acelerada debido al efecto gel | Polímero aglomerado o lechoso |
| Emulsión | Agua | Baja solubilidad del monómero, iniciador soluble en la fase continua; surfactantes iónicos/no iónicos | Látex estable (0.08 – 0.3 μm) |
| Dispersión | Agua | Baja solubilidad del monómero, iniciador soluble en fase continua, surfactantes poliméricos, efecto gel | Burda pero estable “emulsiones” (0.5 – 1.0 μm) |
| Suspensión (perlas) | Agua | Baja solubilidad del monómero, iniciador soluble en el monómero, bajo nivel de surfactante iónico, efecto gel | Burda, suspensión en agua (> 5 μm) |
| Dispersión | Líquidos orgánicos | Monómero e iniciador solubles en la fase continua, efecto gel | Látex estable (0.1 – 0.5 μm); posible dispersión arriba de 5 μm |

3.3 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES (PRL)

La polimerización por radicales libres, consiste en la adición secuencial de monómero(s) a un centro activo, el radical libre. En PRL, el crecimiento de la longitud de la cadena es muy rápido; ya que una cadena individual se inicia, crece a alto peso molecular (PM) y se termina instantáneamente. Debido a la terminación de la cadena polimérica de alto PM, esta no reacciona más (con excepción de las reacciones secundarias, tales como la transferencia de la cadena al polímero o la polimerización interna / terminal del doble enlace) y ésta se considera "muerta". Las cadenas muertas tienen un tiempo de residencia de minutos u horas en el reactor, de tal manera que el producto final polimérico es una mezcla esencial de cadenas formadas en virtud del tiempo y / o diferentes condiciones [6,7].

La velocidad de polimerización y la longitud promedio de la cadena polimérica, están controladas por las velocidades relativas de iniciación, propagación, terminación y de los eventos de transferencia de la cadena en el sistema.

3.3.1 Mecanismos básicos

Los radicales libres que inician la polimerización suelen ser generados por ruptura homolítica térmica o fotoquímica de los enlaces covalentes (el proceso de óxido-reducción se utiliza a menudo para iniciar las cadenas de polimerización en emulsión). Los iniciadores térmicos comerciales incluyen compuestos azo y peróxidos. Lo que genera la disociación de los iniciadores azo (AIBN, 2,2'-azobisisobutironitrilo) es la liberación de nitrógeno y la formación de radicales terciarios, estabilizados por resonancia. Diversos tipos de peróxidos (R-O-O-R') pueden ser empleados como iniciadores, incluyendo peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peroxiesteres y peróxidos de dialquilo [12].

La descomposición del peróxido puede producir radicales primarios de carbono y oxígeno, los cuales: se adicionan al monómero para formar una nueva cadena de propagación, extraen átomos de hidrógeno de otras moléculas en el sistema o se vuelven a combinar para formar compuestos inactivos [12].

Las velocidades relativas de estos procesos dependen de la naturaleza de los radicales primarios producidos por la descomposición del iniciador.

El proceso de descomposición controla la eficiencia de los radicales primarios en la iniciación de nuevas cadenas poliméricas. Cuando un iniciador se descompone, los radicales primarios están rodeados por una "jaula", compuesta de otras moléculas, a través de la cual se difunden con el fin de evadirse unos a otros para evitar que se recombinen. Es muy poco probable que un radical una vez que sale de la jaula encuentre a su par nuevamente. Dentro de la jaula, las reacciones pueden dar lugar a la modificación de la molécula original del iniciador o a otras especies que no sean capaces de formar radicales libres por disociación [7]. Por lo que resulta una función compleja para el sistema de reacción, el iniciar una nueva cadena polimérica con la fracción de radicales primarios. El proceso cinético suele ser simplificado por la fracción de eficiencia del iniciador (f), definida como:

$$f = \frac{\text{velocidad inicial de propagación de las cadenas}}{n(\text{velocidad de desaparición del iniciador})}$$

donde n es el número de moles de radicales primarios generados por mol de iniciador. Normalmente la eficiencia del iniciador se encuentra en el intervalo de 0.4–0.9, con un valor bajo que indica el uso ineficiente de los iniciadores y un alto índice de formación de subproductos no deseados. La descripción de cinética en esta sección se ha desarrollado para producir dos radicales a partir de la escisión unimolecular de un iniciador (Figura 3.1), este siendo el medio más común para la generación de radicales en los sistemas industriales. La iniciación térmica de monómeros es un mecanismo adicional, capaz de formar radicales primarios a temperaturas más altas. Los fotoiniciadores que producen los radicales por emisión ultravioleta, se utilizan frecuentemente para iniciar reacciones de reticulación y curado.

Además de la iniciación, los mecanismos básicos de PRL incluyen: a la propagación, la terminación y la transferencia del monómero, solvente y / o agente de transferencia, como se muestra en la Figura 3.1.

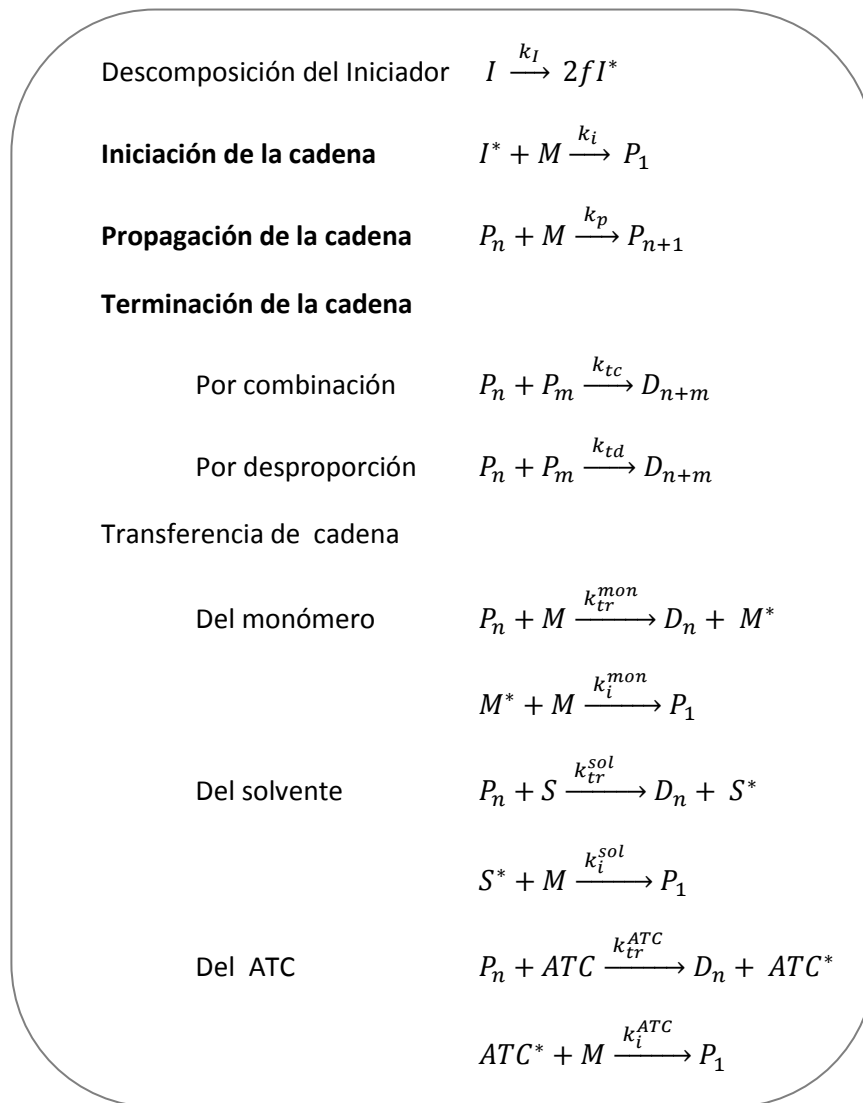


Figura 3.1 Mecanismo básico de homopolimerización por radicales libres.

El subíndice n indica el número de unidades monoméricas repetidas en el crecimiento radical del polímero (P_n) o de la cadena polimérica muerta (D_n). Cada mecanismo tiene asociado un coeficiente de velocidad y la expresión de la ley de velocidad cinética. El iniciador (I) de radicales libres se descompone unimolecularmente (con un coeficiente de velocidad, k_I) para formar dos radicales primarios (I^*) con una eficiencia f . La iniciación de la cadena se produce cuando el radical primario se adiciona al monómero (M), y la propagación de la cadena continúa a través de la adición sucesiva de unidades de monómero con el centro radical, con un

coeficiente de velocidad (k_p). El acoplamiento bimolecular de dos cadenas en crecimiento es resultado de la pérdida de dos radicales del sistema, y, de la formación de una (terminación por combinación, k_{tc}) o de dos (terminación por desproporción, k_{td}) cadenas de polímero muertas. La interrupción de la cadena también puede producirse mediante un mecanismo de transferencia, en donde el crecimiento radical extrae un átomo débilmente unido (generalmente hidrógeno) al monómero u a otras moléculas (S o ATC) en el sistema; para generar una cadena de polímero muerta así como un nuevo radical que inicie otra cadena polimérica [6].

En la propagación y es probable que en las reacciones de transferencia se impliquen cadenas muy cortas, la formación de éstas es más rápida en comparación a la adición de los radicales en una cadena larga [13]. La terminación de la cadena con la unión de dos radicales poliméricos, es una reacción química muy rápida, que es controlada por la velocidad a la que los dos radicales se encontrarán en el sistema. Para la mayoría de los sistemas de PRL, las especies de los radicales (I^* , M^* , S^* y ATC^*) no son consumidas por las reacciones secundarias y no se acumulan en el sistema, estas especies se convierten en radicales poliméricos con una eficiencia del 100%.

3.4 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La polimerización en emulsión es una técnica en donde las partículas coloidales poliméricas están dispersas en un medio continuo, con mayor frecuencia en agua. Estas dispersiones poliméricas se denominan látex [6]. Las partículas poliméricas son en su mayoría esféricas, siendo la morfología un factor que afecta en gran medida a las propiedades de aplicación. El diámetro promedio de las partículas varía de 50 a 1000 nm, con mayor frecuencia de 80 a 300 nm. Los polímeros obtenidos en emulsión son homopolímeros y copolímeros al azar e injertados, producidos por PRL.

3.4.1 Principales productos y mercados

En un sentido amplio, las dispersiones poliméricas incluyen a polímeros sintéticos y al caucho natural. La producción anual de dispersiones de polímeros sintéticos es de aproximadamente 10% del total del consumo de polímeros. Un millón de toneladas de caucho natural se comercializan en forma de dispersión en medio acuoso. Las dispersiones de polímeros sintéticos son producidas por polimerización en emulsión. Cerca de la mitad de estos polímeros se comercializan en forma de dispersiones en medio acuoso. Los principales mercados para estas dispersiones son: pinturas y revestimientos (26%), recubrimiento de papel (23%), los adhesivos (22%) y el reverso de las alfombras (11%) [12]. Las dispersiones poliméricas también han encontrado un mercado interesante en aplicaciones biomédicas (diagnóstico, administración de fármacos y el tratamiento). Cuando se obtienen partículas monodispersas por medio de esta técnica, tienen una amplia aplicación, algunas de ellas son en empaquetamiento para columnas cromatográficas, la calibración de equipos (dispersión de luz, microscopios electrónicos, etc.) y en la medición del tamaño de poro en membranas. Una parte sustancial de las dispersiones de polímeros sintéticos se comercializan como productos secos.

3.4.2 Características microestructurales y su efecto sobre las propiedades

La Figura 3.2 muestra algunas características importantes microestructurales de los polímeros en emulsión. Que incluyen: la composición del copolímero, la distribución de la secuencia del monómero (DSM), la distribución del peso molecular (DPM), la arquitectura del polímero (ramificación, injerto, entrecruzamiento y el contenido de gel), la funcionalidad de las partículas en la superficie, la morfología de las partículas y la distribución del tamaño de partícula (DTP).

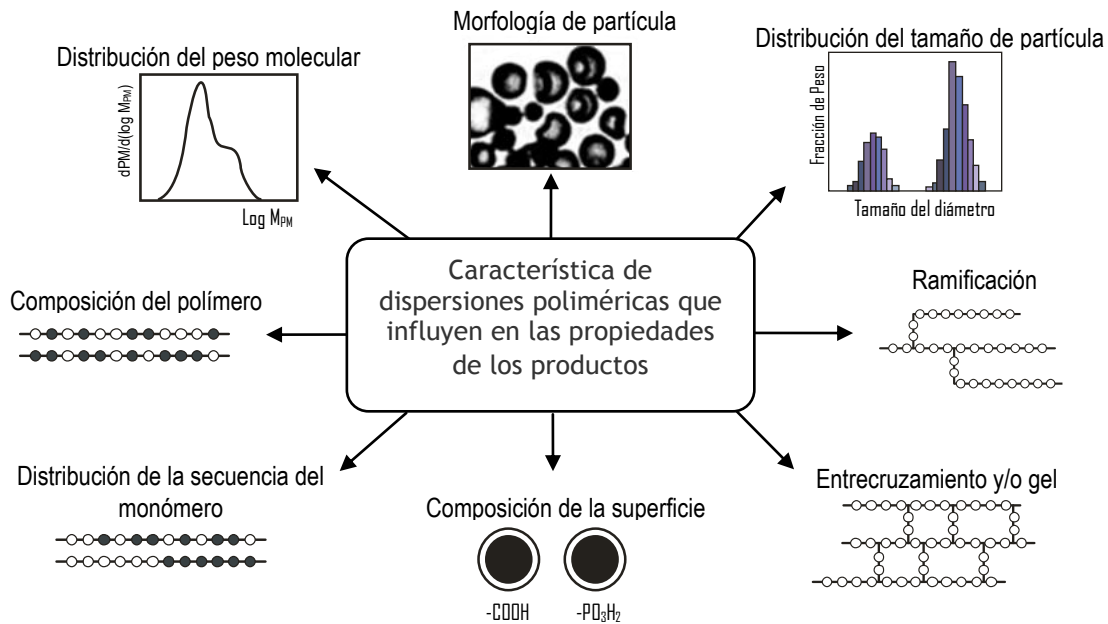


Figura 3.2 Características de la polimerización en dispersión.

La composición del copolímero tiene un efecto directo sobre la T_g (temperatura de transición vítrea) del polímero, lo que determina la temperatura mínima de formación de la película (TMFP) del látex y su aplicación [12]. La composición del copolímero afecta a propiedades como la resistencia a la hidrólisis y la resistencia a la intemperie [14]. Convencionalmente la polimerización por radical, que es el proceso utilizado para la fabricación comercial de casi todos los polímeros en emulsión, no permite la producción de copolímeros en bloque y en gradiente (viable por medio de la polimerización radical controlada [4]). En los copolímeros injertados, la extensión del injerto determina en forma significativa las propiedades de aplicación.

La DPM afecta en gran medida las propiedades de aplicación. Por ejemplo, en papeles recubiertos la resistencia en seco aumenta (resistencia a la tracción de la tira de revestimiento cuando se somete a la división durante el proceso de impresión) y la resistencia a la formación de burbujas disminuye a medida que el peso molecular del polímero aumenta [12].

La arquitectura del polímero juega un papel crucial en las propiedades finales. En papeles recubiertos con látex, la generación de burbujas disminuye (blíster) y la resistencia en seco aumenta con el contenido de gel; mientras que la resistencia en húmedo muestra un máximo para un contenido de gel relativamente bajo y la fuerza de unión es superior con el contenido de gel relativamente alto [15]. Para los adhesivos, un contenido de gel óptimo maximiza la resistencia al corte [16].

Las propiedades de aplicación del látex se ven fuertemente afectadas por la química de la superficie de las partículas del polímero. Por lo que, el tipo y la cantidad de surfactante afecta a las propiedades de aplicación, tales como la estabilidad coloidal y la sensibilidad de la película al agua.

La morfología de las partículas mejora las propiedades del látex sintético. De este modo, las partículas de látex con un núcleo suave y una corteza dura, se utilizan para fortalecer los plásticos como el policloruro de vinilo, el polimetacrilato de metilo, las resinas epoxi y el policarbonato [17]. Las partículas de látex que se vuelven huecas tras el secado y en consecuencia refractan la luz, se utilizan para reducir la cantidad de pigmentos inorgánicos en pinturas y en recubrimientos de papel [18]. Otro desarrollo interesante es el uso de partículas de látex con morfologías especiales para evitar el uso de agentes coalescentes (una fuente de emisiones de compuestos orgánicos volátiles) en la formulación de pintura [19].

La DTP y la funcionalidad de las partículas superficiales determinan la reología del látex [20]. La reología es fundamental durante la polimerización en emulsión, ya que controla la mezcla y la transferencia de calor. La reología también determina el contenido de sólidos máximo posible. En la industria, un látex con alto contenido de sólidos (> 55% en peso) es favorable ya que maximiza la capacidad del reactor durante la producción, minimiza los costos de transporte, tiene mayor flexibilidad en la formulación del producto y permite mayores velocidades de secado [21]. La reología también juega un papel crucial en las aplicaciones de la dispersión polimérica (por ejemplo, en el recubrimiento de papel). Por otro lado, la calidad de la película presenta una mejora cuando disminuye el tamaño de la partícula [22].

3.4.3 Polimerización en emulsión por lotes (Batch)

En este tipo de polimerización los monómeros se dispersan en agua en presencia de surfactantes. Los surfactantes se estabilizan al adsorberse en la superficie de las gotas de monómero [1]. Los surfactantes iónicos estabilizan las gotas mediante repulsión electrostática, mientras que los no iónicos proporcionan estabilización estérica. En la mayoría de las formulaciones, la cantidad de surfactante se excede de lo requerido para cubrir completamente las gotas de monómero y en consecuencia saturar la fase acuosa. El exceso de surfactante forma micelas que se hinchan con el monómero [2].

Los iniciadores térmicos se utilizan cuando el proceso se lleva a cabo a temperaturas elevadas (75–90 °C), y los sistemas redox se utilizan para temperaturas más bajas y cuando se requiere un alto índice de iniciación. La mayoría de los iniciadores son solubles en agua, por lo tanto, los radicales se forman en la fase acuosa. Estos radicales son a menudo demasiado hidrofílicos para entrar directamente en las fases orgánicas [7]. Por lo tanto, reaccionan con el monómero disuelto en la fase acuosa, formando oligoradicales que crecen lentamente debido a la baja concentración de monómero en la fase acuosa. Al adicionarse algunas unidades de monómero, los oligoradicales se tornan hidrofóbicos, lo suficiente como para que sean capaces de entrar en las fases orgánicas del sistema. Debido a que el área total de las micelas es mayor que la de las gotas, por lo que la entrada de radicales en las micelas es más factible [6,12].

Al entrar a la micela los oligoradicales encuentran un monómero rico en electrones (electro-donador), y por lo tanto, crecen rápidamente formando una cadena polimérica. Una vez que entra el radical en la micela, la nueva especie formada es considerada una partícula polimérica. El proceso de formación de partículas poliméricas por la entrada de radicales en las micelas, se denomina nucleación heterogénea [23]. Las partículas poliméricas también se pueden formar cuando los oligoradicales crecen en la fase acuosa aun cuando estos ya no son solubles en agua y precipitan. La cadena de polímero precipitada se estabiliza por el emulsionante en la fase acuosa, y el monómero se difunde en la nueva fase orgánica, lo que permite un rápido crecimiento

de la cadena polimérica. El proceso de formación de partículas poliméricas por precipitación de oligoradicales, se denomina nucleación homogénea [24].

Tanto la nucleación homogénea como la heterogénea pueden ocurrir en un sistema. En general, la nucleación homogénea es predominante para monómeros de alta solubilidad en agua (por ejemplo, 1.5 g de metacrilato de metilo/100 g de agua) y la nucleación heterogénea es predominante para monómeros insolubles en agua (por ejemplo, 0.045 g de estireno/100 g de agua).

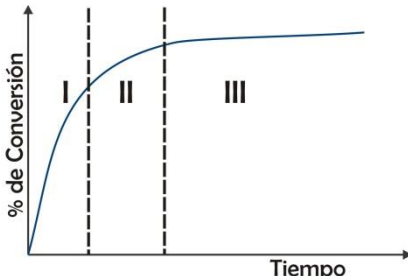
Independientemente del mecanismo de nucleación (homogénea o heterogénea) de las partículas, las partículas recién formadas son muy pequeñas y una vez que estas crecen sufren un aumento en el área superficial. Se puede argumentar, que las moléculas de emulsionante se difunden lo suficientemente rápido a la superficie de las partículas de rápido crecimiento, esto para estabilizarlas [2]. Por lo tanto, las especies formadas por la entrada de radicales en las micelas y por la precipitación de radicales en crecimiento que se encuentran en la fase acuosa, pueden ser consideradas como precursoras de partículas; ya que sólo se convierten en partículas estables una vez que crecen por la coagulación y la polimerización [25,26]. Este proceso combinado en ocasiones es llamado nucleación coagulativa.

Durante la nucleación las gotas de monómero, las micelas y las partículas poliméricas hinchadas de monómero coexisten en el reactor Batch. Las partículas poliméricas compiten por los radicales y su número aumenta convirtiéndose en los principales lugares de polimerización [1,2]. El monómero que se consume en las partículas poliméricas por la polimerización de radicales libres, es remplazado por el monómero que se difunde a partir de las gotas de monómero a través de la fase acuosa. Por lo tanto, el tamaño de las partículas aumenta y el de las gotas de monómero disminuye. El número de micelas disminuye debido a que se convierten en partículas poliméricas con la entrada de un radical, y, también porque son consumidas al donar surfactante para estabilizar tanto a las cadenas poliméricas que se precipitan en la fase acuosa y por el incremento en el área superficial de las partículas poliméricas en crecimiento [7,12].

Después de un periodo todas las micelas desaparecen, esto es considerado como el final de la nucleación y después de este punto se limita la formación de nuevas partículas; dado que la nucleación heterogénea ya no es posible y no hay surfactante disponible en el sistema para estabilizar las partículas formadas por nucleación homogénea [6,23].

Las etapas de la polimerización en emulsión por lotes, se dividen en tres intervalos Smith-Ewart, a continuación se muestra la Tabla 3.2 en la cual se describen cada uno de ellos.

Tabla 3.2 Intervalos Smith-Ewart

| Intervalos Smith-Ewart | |
|--|--|
|  <p>El gráfico muestra la evolución del porcentaje de conversión a lo largo del tiempo. La curva comienza con una pendiente pronunciada en el Intervalo I, se vuelve más plana en el Intervalo II y finalmente se estabiliza en el Intervalo III. Las líneas de puntos indican los límites temporales de cada uno de los tres intervalos.</p> | <p>Intervalo I Partículas pequeñas (< 100 nm). Monómeros o ATCs relativamente solubles en agua. Velocidad baja en la generación de radicales procedentes del iniciador. Gran número de partículas. $\bar{n} \ll 0.5$</p> |
| | <p>Intervalo II No hay transferencia de cadena a las moléculas pequeñas (monómero, ATC, etc.) o estas moléculas pequeñas son altamente insolubles en agua. Velocidad rápida de terminación bimolecular. Las partículas poliméricas son relativamente pequeñas (típicamente $d_p < 200$ nm). $\bar{n} = 0.5$</p> |
| | <p>Intervalo III Partículas grandes ($d_p > 200$ nm). Altas concentraciones de iniciador o iniciadores redox. Velocidad baja de terminación (efecto gel o Norrish-Trommsdorff). $\bar{n} \gg 0.5$</p> |

3.4.4 Mecanismos

La mayor parte de la polimerización en emulsión ocurre en las partículas poliméricas, en la Figura 3.3 se muestran los mecanismos involucrados en este proceso. Los radicales formados en la fase acuosa a partir de los iniciadores solubles en agua, reaccionan con el monómero disuelto en la fase acuosa formando oligoradicales [27]. Estos oligoradicales pueden:

- (1) entrar en las partículas poliméricas,
- (2) entrar en las micelas (nucleación heterogénea),
- (3) propagarse en la fase acuosa hasta que se vuelven insolubles y precipiten formando nuevas partículas poliméricas (nucleación homogénea),
- (4) terminar con otros radicales en la fase acuosa.

La probabilidad de que ocurra cada uno de estos eventos depende de las condiciones particulares del sistema (el número de partículas poliméricas, la concentración del emulsionante, la concentración del iniciador, el tipo y la concentración de monómero, etc.) [12].

Los mecanismos implican la transferencia de la cadena hacia moléculas pequeñas (monómeros, ATC, etc.) que producen radicales pequeños; los cuales pueden ser generados por la difusión de partículas poliméricas en la fase acuosa [6]. En la Figura 3.3 se ilustra el caso en que las especies salientes son los radicales de monómero.

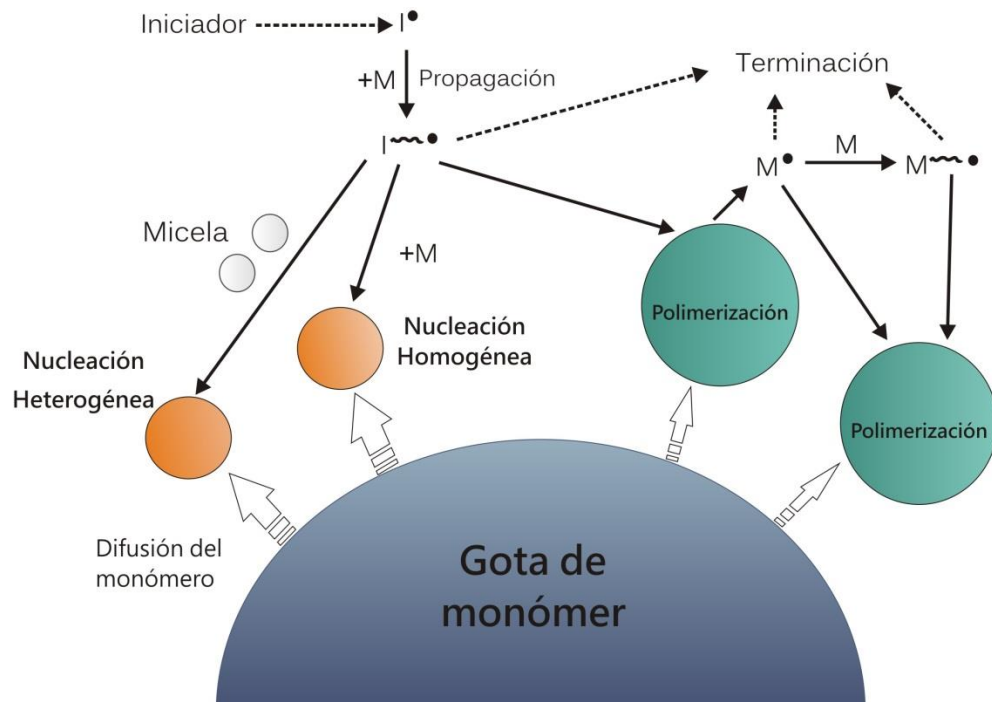


Figura 3.3 Mecanismo en polimerización en emulsión.

Capítulo 4 Desarrollo Experimental

4.1 REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPOS

4.1.1 Reactivos

Para la síntesis de las partículas del PS y PMMA se utilizó Estireno ($C_6H_5CH=CH_2$) (Sigma-Aldrich Reagent Plus, inhibido con 10–15 ppm de 4-terc-butil catecol, pureza $\geq 99\%$) y Metacrilato de metilo ($CH_2=C(CH_3)COOCH_3$) (Sigma-Aldrich, inhibido con 10–100 ppm de monometil éter hidroquinona, pureza 99%). Para la purificación de los monómeros se utilizó: Hidróxido de sodio (NaOH) (J.T. Baker, grado analítico, pureza 98.6%), Sulfato de sodio anhídrido (Na_2SO_4) (J.T. Baker, pureza 99%) y Oxido de aluminio (Al_2O_3) (J.T. Baker, grado analítico); posteriormente los monómeros fueron almacenados en refrigeración a una temperatura de 3–4 °C. El medio de reacción se elaboró con Etanol (CH_3CH_2OH) (Fermont, grado analítico, pureza 99.9%) y agua desionizada. Los emulsionantes empleados, Sulfosuccinato de dioctilo y sodio (DOSS) ($C_8H_{17}OOCCH_2CH(SO_3Na)COOC_8H_{17}$) (Sigma-Aldrich, pureza aprox. 99%) y Tosilato de cetiltrimetilamonio (CTAT) ($CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3C_6H_4SO_3)(CH_3)_3$) (Sigma-Aldrich). El iniciador para la síntesis fue Peróxido de benzoilo ($(C_6H_5CO)_2O_2$) (J.T. Baker, pureza 99%) y como inhibidor del látex la Hidroquinona ($C_6H_4(OH)_2$) (J.T. Baker, grado analítico, pureza 99.9%).

4.1.2 Material y Equipos

Los látex de PS y PMMA fueron sintetizados en un reactor batch de 250 mL de capacidad, equipado con una tapa de vidrio de tres bocas, conectado a la tapa del reactor un sistema de enfriamiento compuesto por un condensador Liebig-West, la agitación fue continua por un agitador de velocidad variable de 0–1500 r.p.m., la temperatura se controló por medio de un baño termostático y la temperatura en el condensador Liebig-West se controló por un baño e enfriamiento por medio de una bomba de recirculación, Figura 4.1.

Las muestras fueron secadas por medio de una estufa. Y la caracterización se realizó con un Espectrofotómetro de infrarrojo (PerkinElmer, Spectrum 400 FT-IR), un Microscopio electrónico de barrido (JEOL, JSM-5900LV*) y un Calorímetro diferencial de barrido (METTLER TOLEDO, DSC 1/700/1694).

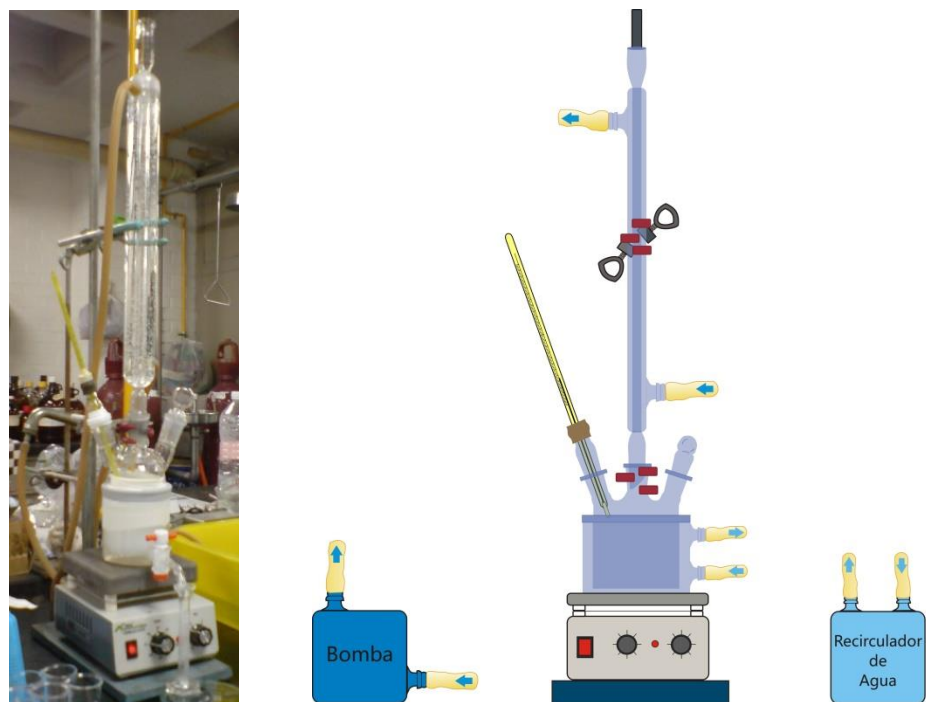


Figura 4.1 Fotografía y esquema del reactor empleado en la síntesis.

4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

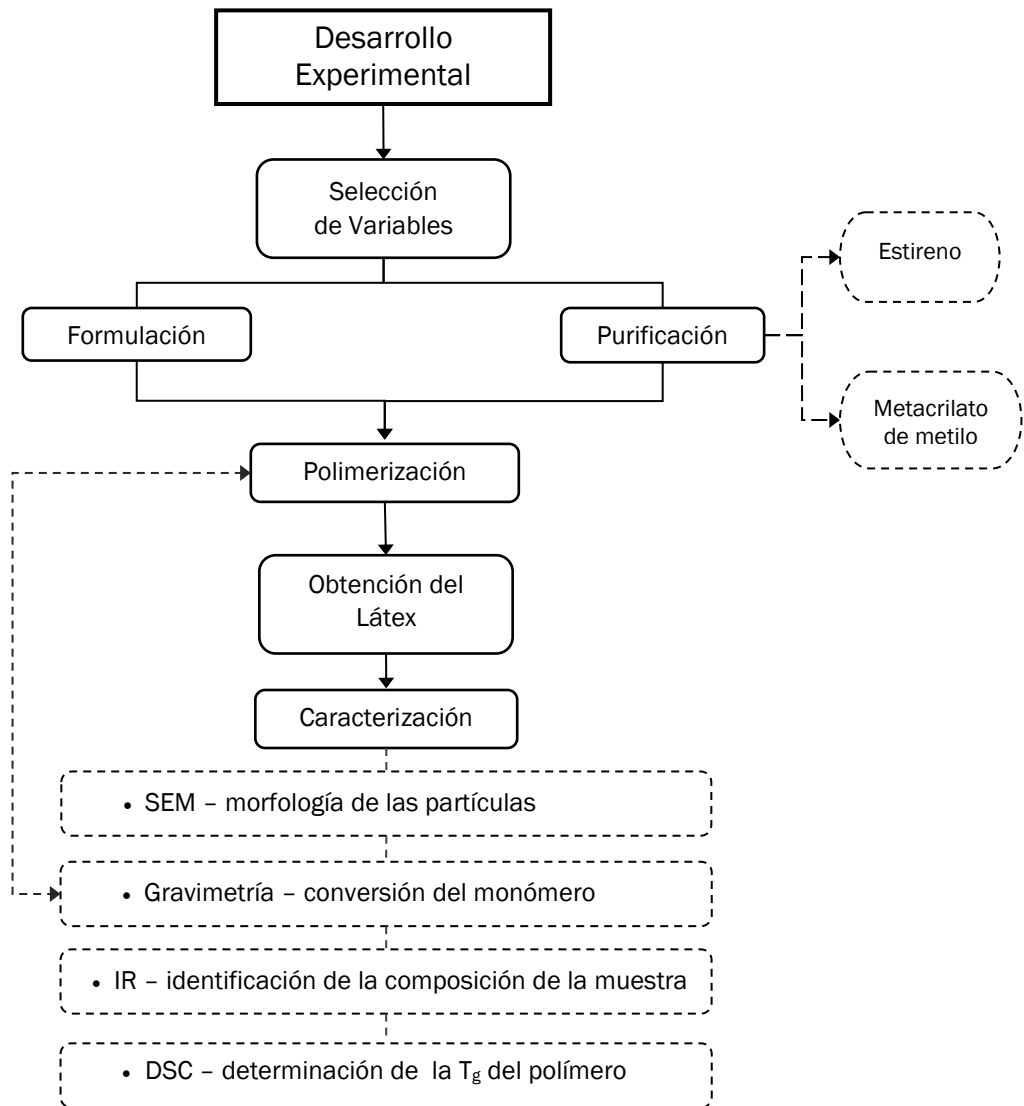


Figura 4.2 Protocolo de experimentación (síntesis del polímero).

4.2.1 Síntesis del látex

Se utilizaron dos sistemas con tensoactivos diferentes, uno de tipo aniónico (sulfosuccinato de dioctilo y sodio, DOSS) y un catiónico (tosilato de cetiltrimetilamonio, CTAT). Previo a realizar la polimerización se seleccionaron las condiciones de trabajo (concentración [medio, tensoactivo], temperatura, tiempo de reacción) para que estas resultaran óptimas para la experimentación, (Anexo 1). La metodología de

homopolimerización se realizó para diferentes concentraciones de monómero, el estireno y el metacrilato de metilo se emplearon purificados (Anexo 2).

4.2.1.1 Polimerización en Emulsión

- 1) Medio de reacción (Emulsión): Este se realizó, disolviendo el tensoactivo (DOSS, CTAT) en agua desionizada, manteniendo una agitación mecánica constante a 200 rpm; disuelto el tensoactivo se le añade etanol. La mezcla se agita hasta que se forme una solución monofásica en un periodo de 20–24 horas. Para la polimerización, se requiere incrementar la temperatura del medio de reacción, hasta que alcance una temperatura estable de 80 °C (± 1 °C) [12].
- 2) Obteniendo la temperatura del medio de reacción estable, esta alcanzada mediante un sistema de reflujo y agitación mecánica constante, se adicionan el monómero (estireno, metacrilato de metilo) purificado y el Iniciador (peróxido de benzoilo) [28].
- 3) El tiempo de reacción se toma a partir de que el sistema está en reflujo. Al terminar el tiempo de reacción se le adiciona hidroquinona como inhibidor. Las muestras se enfrían a temperatura ambiente, y se almacenan bajo refrigeración.

4.2.2 Caracterización del látex

- La morfología de las partículas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido al vacío (SEM), (Anexo 3).
- La conversión del monómero se calculó por gravimetría, (Anexo 4).
- Para identificar la composición de la muestra se analizó mediante espectroscopía de absorción infrarroja (IR), (Anexo 5).
- La temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros se obtuvo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), (Anexo 6).

Capítulo 5 **Resultados y Discusión**

El estireno (S) y el metacrilato de metilo (MMA) fueron homopolimerizados por un proceso de polimerización en emulsión. A partir de la formulación de la polimerización en emulsión en medio agua-etanol (70/30), la cual fue determinada por la selección de condiciones mostradas en el Anexo 1; se evaluaron varios parámetros de reacción para la homopolimerización del estireno y del metacrilato de metilo respectivamente.

El primer parámetro fue la concentración de monómero (% en peso), esto fue tomando en cuenta a que concentración de monómero se obtiene un mejor diámetro de partícula. La morfología de las partículas se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido al vacío (SEM). Posteriormente con la selección de la concentración de monómero (% en peso), se consideró una mayor conversión con respecto al tiempo de reacción. La conversión del monómero se calculó por Gravimetría. Se realizó un análisis para identificar la composición de la muestra, mediante Espectroscopía de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR). Se complementó, con la obtención de la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Lo mencionado anteriormente se realizó con dos diferentes tensoactivos (aniónico: DOSS, catiónico: CTAT), de los cuales se seleccionó el mejor de acuerdo a los parámetros considerados.

5.1 TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula se determinó por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido al vacío (SEM). La morfología de la partícula resultante también se analizó por esta técnica, obteniéndose partículas con una morfología esférica.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas mediante esta técnica e histogramas mostrando la distribución de tamaño de partícula, empleando un surfactante aniónico (DOSS) y un catiónico (CTAT), a diferentes concentraciones de monómero (% en peso) (S, MMA).

- **Sistema:**

Sulfosuccinato de Dioctilo y Sodio / Agua / Etanol / Estireno

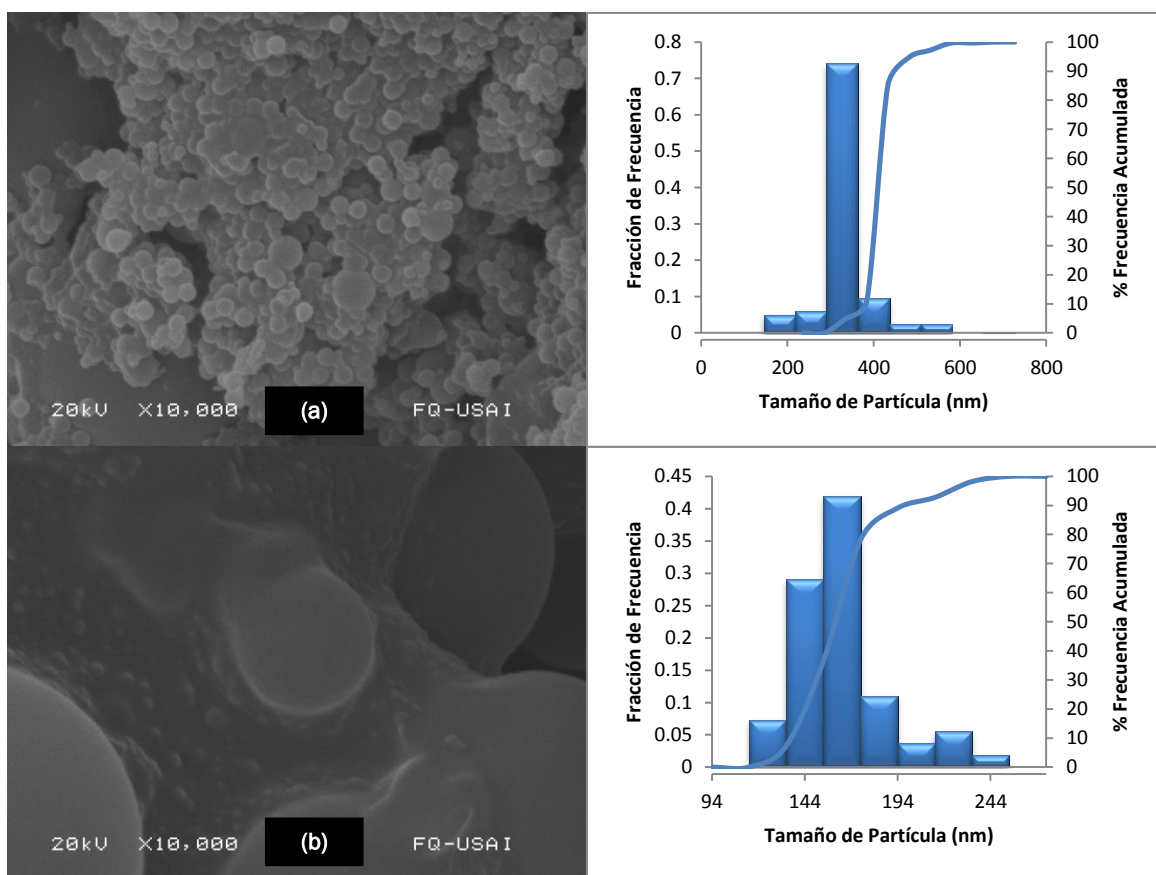


Figura 5.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) e Histograma de distribución de tamaño de partícula, PS sintetizado por polimerización en emulsión (medio agua-etanol) empleando un surfactante aniónico (DOSS), a diferentes concentraciones de monómero: (a) 2.5% S, (b) 5% S.

- **Sistema:**

Sulfosuccinato de Dioctilo y Sodio / Agua / Etanol / Metacrilato de metilo

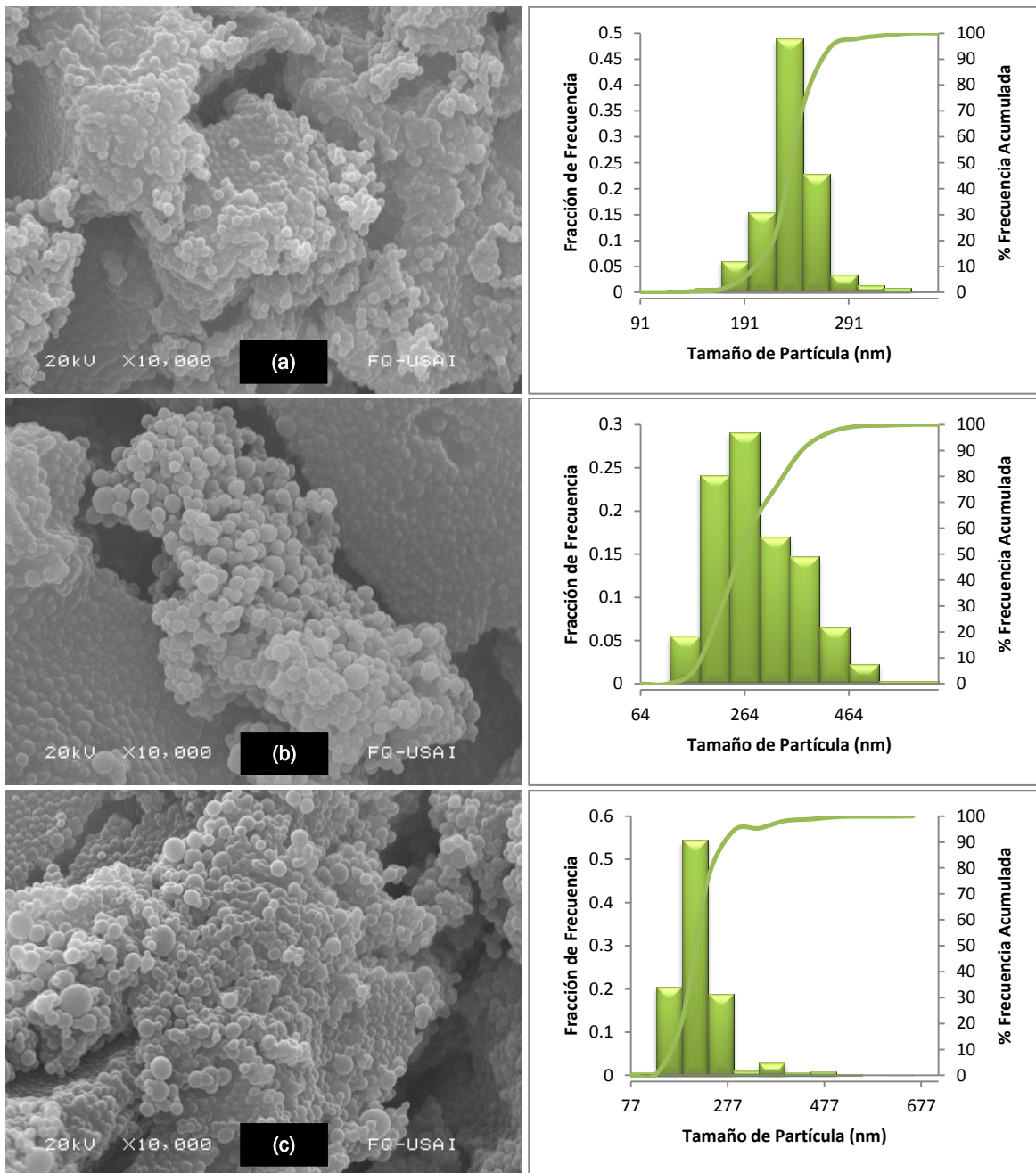


Figura 5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) e Histograma de distribución de tamaño de partícula, PMMA sintetizado por polimerización en emulsión (medio agua-etanol) empleando un surfactante aniónico (DOSS), a diferentes concentraciones de monómero: (a) 2.5% MMA, (b) 5% MMA, (c) 10% MMA.

- **Sistema:**

Tosilato de Cetiltrimetilamonio (0.5 g) / Agua / Etanol / Estireno

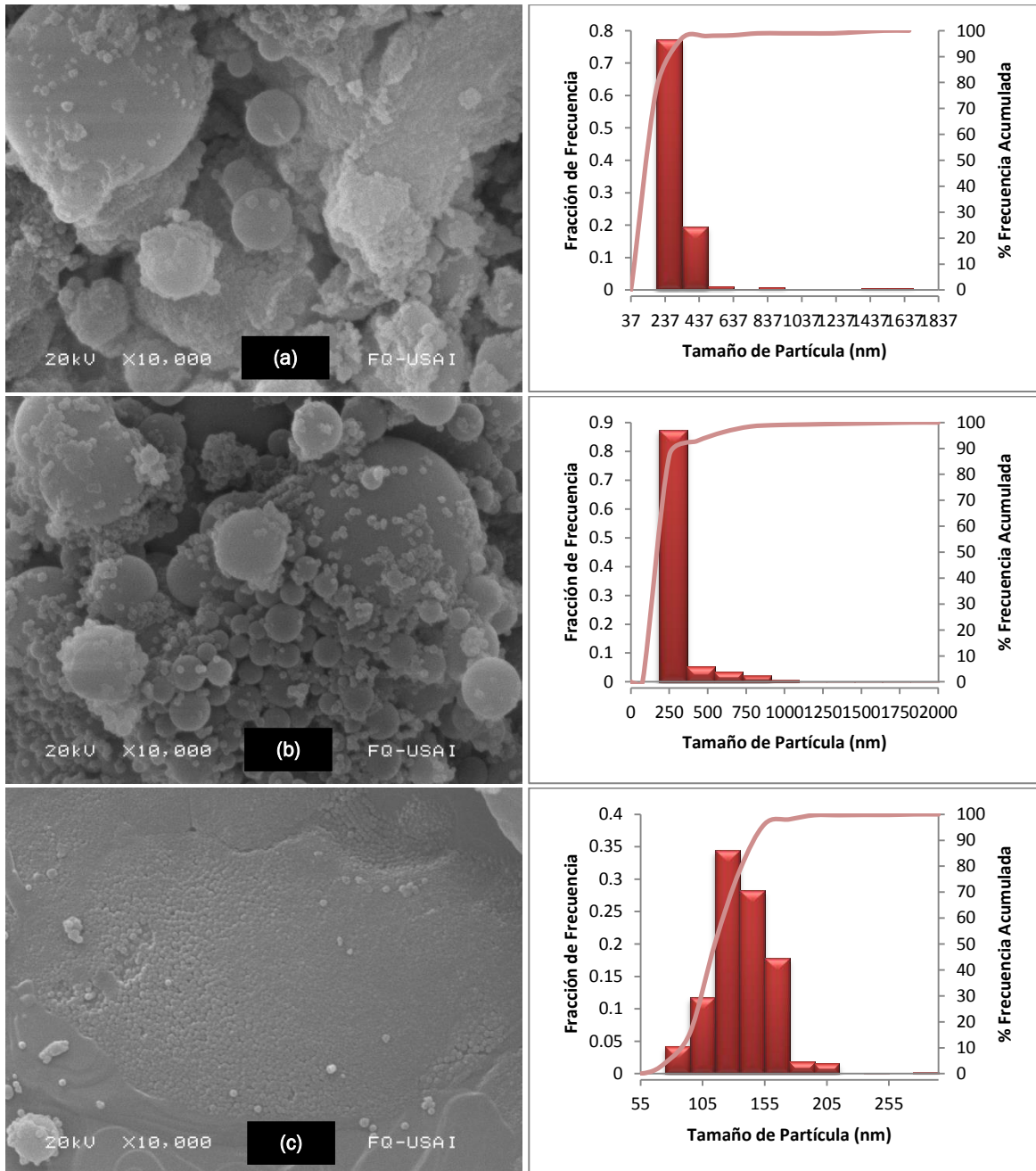


Figura 5.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) e Histograma de distribución de tamaño de partícula, PS sintetizado por polimerización en emulsión (medio agua-etanol) empleando un surfactante catiónico (CTAT, 0.5g), a diferentes concentraciones de monómero: (a) 2.5% S, (b) 5% S, (c) 10% S.

- **Sistema:**

Tosilato de Cetiltrimetilamonio (1.0 g) / Agua / Etanol / Estireno

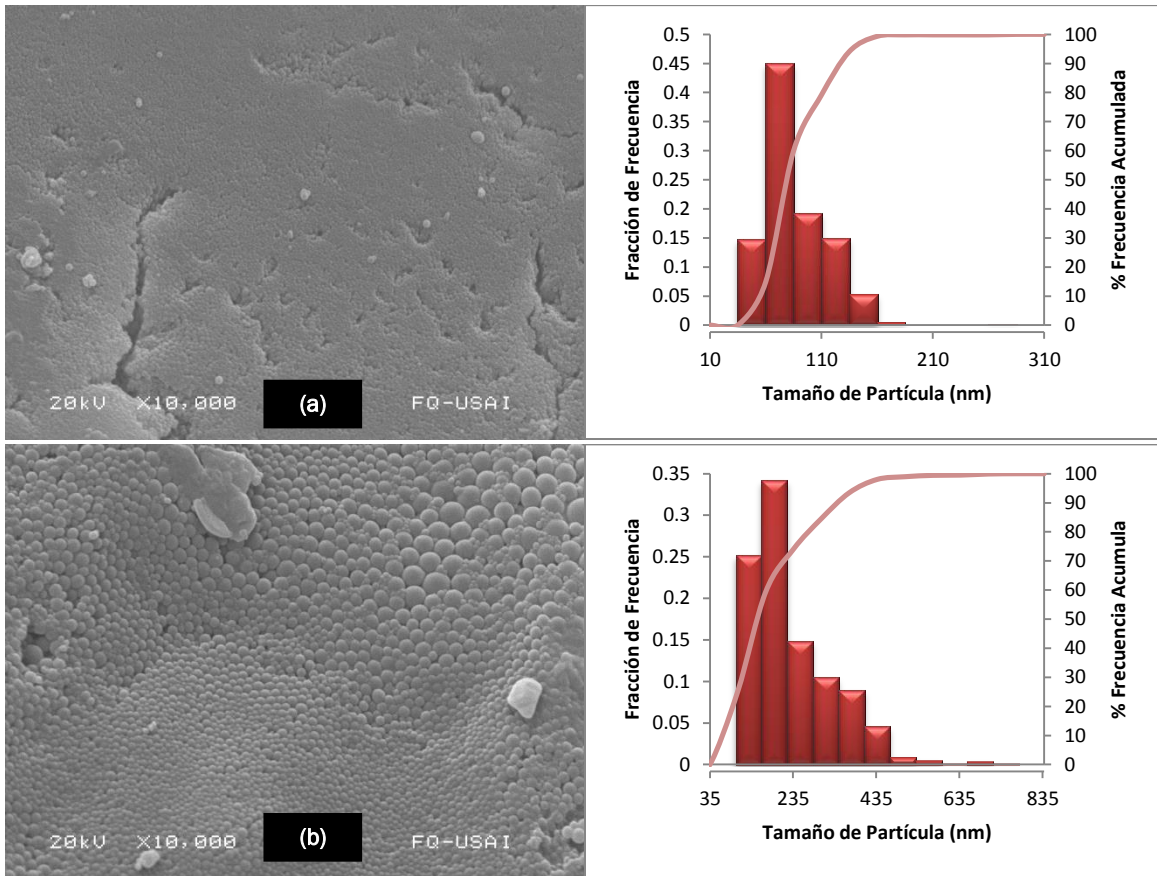


Figura 5.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) e Histograma de distribución de tamaño de partícula, PS sintetizado por polimerización en emulsión (medio agua-etanol) empleando un surfactante catiónico (CTAT, 0.1g), a diferentes concentraciones de monómero: (a) 2.5% S, (b) 10% S.

- **Sistema:**

Tosilato de Cetiltrimetilamonio / Agua / Etanol / Metacrilato de metilo

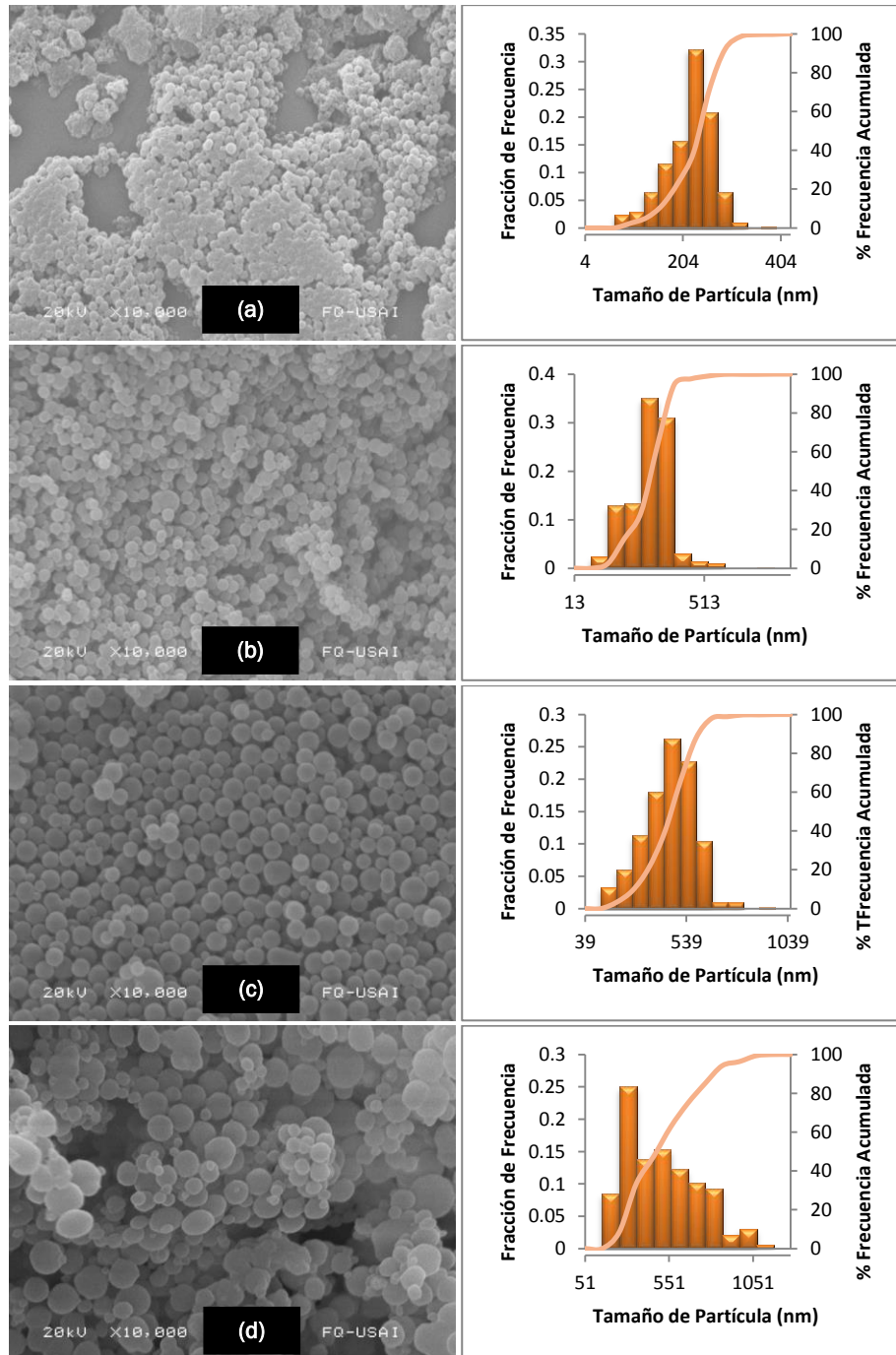


Figura 5.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) e Histograma de distribución de tamaño de partícula, PMMA sintetizado por polimerización en emulsión (medio agua-etanol) empleando un surfactante catiónico (CTAT), a diferentes concentraciones de monómero: (a) 1.25% MMA, (b) 2.5% MMA, (c) 5% MMA, (d) 10% MMA.

En las siguientes tablas se muestran los diámetros de partícula (d_p) de los polímeros finales, con respecto a la concentración de monómero (% en peso), obtenidos mediante esta técnica.

Tabla 5.1.1 Tamaño de partícula con respecto a la concentración de monómero (S) determinado por SEM, para un sistema 70/30 con un estabilizante aniónico (DOSS).

| DOSS | | Tamaño (nm) |
|---------|---------------|----------------|
| Sistema | % de Monómero | |
| D1009 | S→2.5% | 333 |
| D2809 | S→5% | 202 |

Tabla 5.1.2 Tamaño de partícula con respecto a la concentración de monómero (MMA) determinado por SEM, para un sistema 70/30 con un estabilizante aniónico (DOSS).

| DOSS | | Tamaño (nm) |
|---------|---------------|----------------|
| Sistema | % de Monómero | |
| D2204 | MMA→2.5% | 237 |
| D2104 | MMA→5% | 313 |
| D1604 | MMA→10% | 247 |

Tabla 5.1.3 Tamaño de partícula con respecto a la concentración de monómero (S) determinado por SEM, para un sistema 70/30 con un estabilizante catiónico (CTAT, 0.5g).

| CTAT (0.5g) | | Tamaño (nm) |
|-------------|---------------|----------------|
| Sistema | % de Monómero | |
| C2009 | S→2.5% | 143 |
| C1909 | S→5% | 152 |
| C1809 | S→10% | 115 |

Tabla 5.1.4 Tamaño de partícula con respecto a la concentración de monómero (S) determinado por SEM, para un sistema 70/30 con un estabilizante catiónico (CTAT, 1g).

| CTAT (1g) | | Tamaño (nm) |
|-----------|---------------|----------------|
| Sistema | % de Monómero | |
| C2309 | S→2.5% | 77 |
| C2209 | S→10% | 227 |

Tabla 5.1.5 Tamaño de partícula con respecto a la concentración de monómero (MMA) determinado por SEM, para un sistema 70/30 con un estabilizante catiónico (CTAT).

| CTAT | | Tamaño (nm) |
|---------|---------------|----------------|
| Sistema | % de Monómero | |
| C3069 | MMA→1.25% | 233 |
| C3009 | MMA→2.5% | 309 |
| C2759 | MMA→5% | 462 |
| C2709 | MMA→10% | 615 |

De los sistemas presentados, se seleccionó a que concentración de monómero (% en peso) se obtiene un mejor tamaño de partícula, siendo considerada la morfología y la dispersión, los factores a evaluar para dicha selección. A continuación en la Tabla 5.1.6 son mostrados los sistemas que se seleccionaron para la medición del siguiente parámetro a considerar, la conversión con respecto al tiempo de reacción.

Tabla 5.1.6 Selección de tamaño de partícula.

| Estabilizante | Sistema | % de Monómero | Tamaño (nm) |
|---------------|---------|---------------|----------------|
| DOSS | D1009 | S→2.5% | 333 |
| | D2204 | MMA→2.5% | 237 |
| CTAT | C1809 | S→10% | 115 |
| | C2309 | S→2.5% | 77 |
| | C3069 | MMA→1.25% | 233 |

El resultado de la diferencia en tamaños de partícula es por la modificación de las concentraciones de surfactante, esto es por la disminución de la concentración del agente tensoactivo libre en la fase acuosa, debido a el equilibrio de adsorción y por lo tanto el aumentó en la tensión interfacial; también se puede considerar que se produce una barrera débil entre las moléculas y con esto una inestabilidad en el sistema.

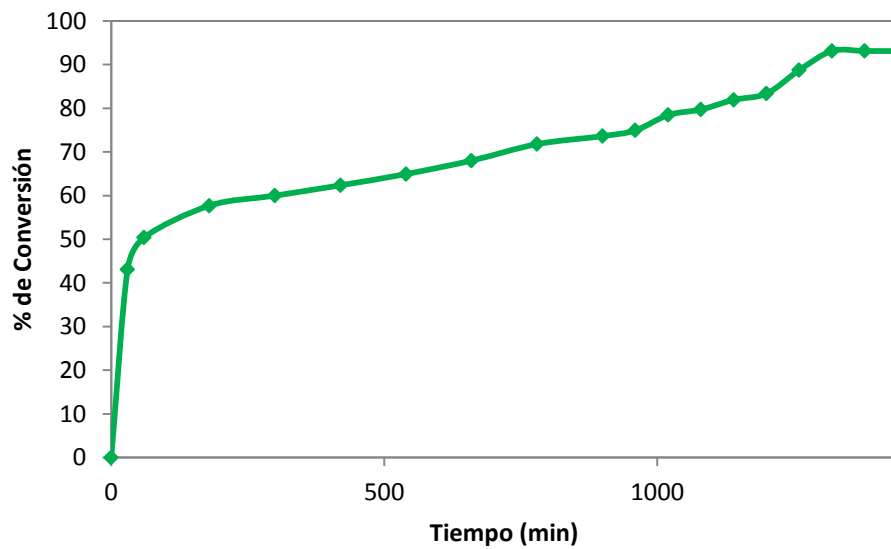
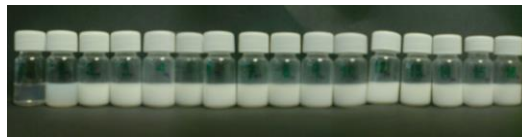
Por lo tanto, la cantidad de tensoactivo necesario para dar el tamaño deseado de la partícula final, en ocasiones es insuficiente para proporcionar estabilidad de las partículas en crecimiento. La dificultad de la nucleación de equilibrio y la estabilidad, se ven agravadas por el hecho de que muchos factores influyen en la nucleación, por ejemplo la temperatura, la concentración de iniciador / surfactante y por las impurezas ya sea que retrasen o aumenten la polimerización. Sin embargo, se sabe que hay una conexión entre la polimerización en emulsión y el tensoactivo, en el hecho de que los emulsionantes tienen una influencia directa sobre el curso de la polimerización, las propiedades de la dispersión y las propiedades en las aplicaciones finales del látex.

5.2 CINÉTICA DE LA REACCIÓN (CONVERSIÓN)

Con la selección de la concentración de monómero (% en peso) para cada sistema de homopolimerización, se realizó un análisis Gravimétrico para determinar la conversión; a continuación se muestran las gráficas de % de conversión de la polimerización en emulsión para cada sistema.

- **Sistema:**

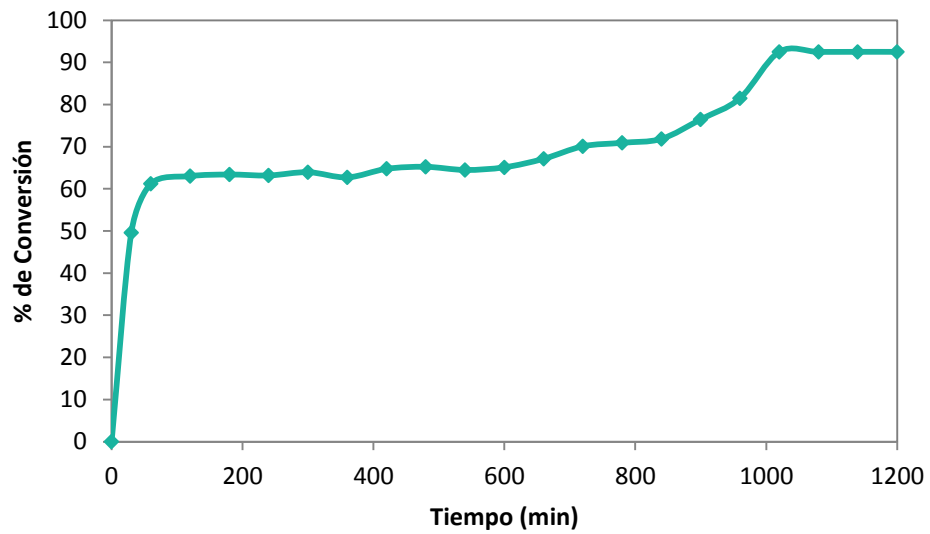
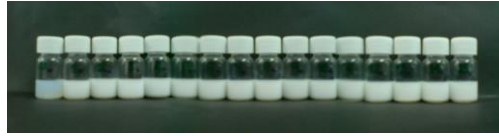
D1009, S→2.5%, $d_p=333\text{nm}$.



Gráfica 5.2.1 % de Conversión vs Tiempo de la polimerización de estireno, DOSS como estabilizante en un sistema 70/30 (agua-etanol) y 2.5% de concentración de monómero.

- Sistema:

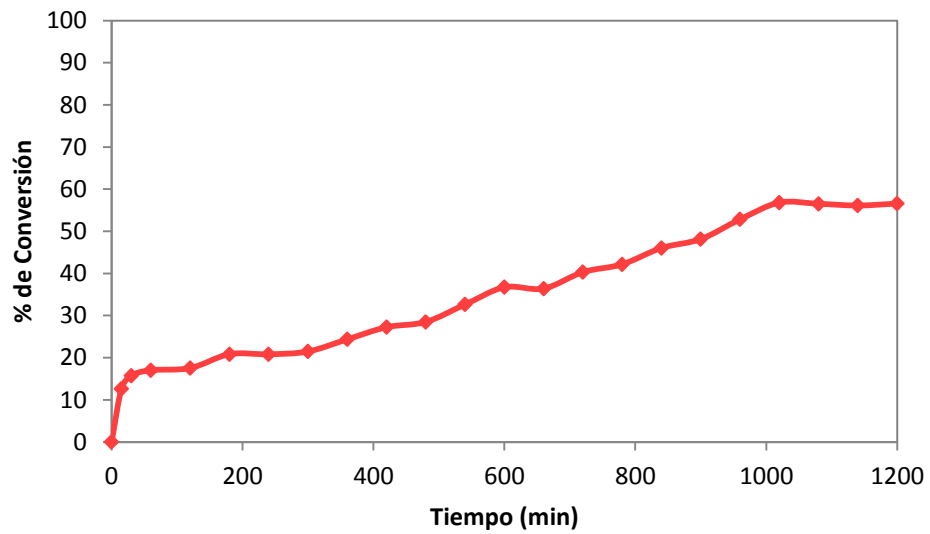
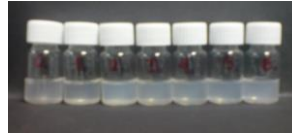
D2204, MMA→2.5%, $d_p=237\text{nm}$.



Gráfica 5.2.2 % de Conversión vs Tiempo de la polimerización de metacrilato de metilo, DOSS como estabilizante en un sistema 70/30 (agua-etanol) y 2.5% de concentración de monómero.

- Sistema:

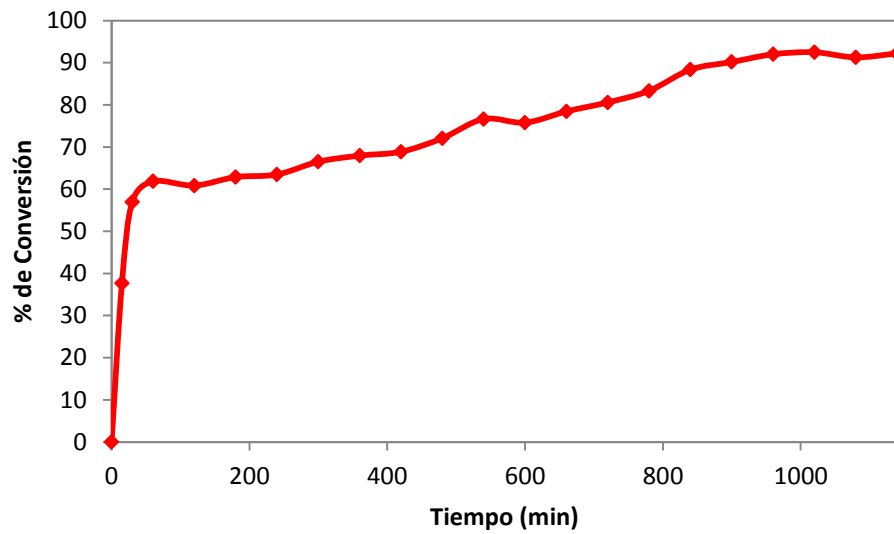
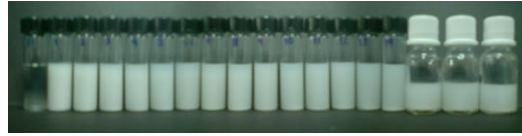
C1809, S→10%, $d_p=115\text{nm}$.



Gráfica 5.2.3 % de Conversión vs Tiempo de la polimerización de estireno, 0.5g de CTAT como estabilizante en un sistema 70/30 (agua-etanol) y 10% de concentración de monómero.

- Sistema:

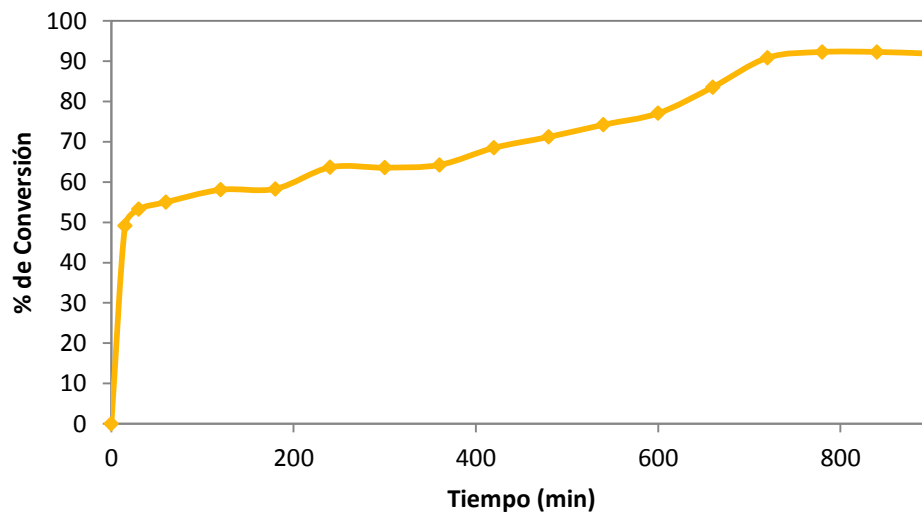
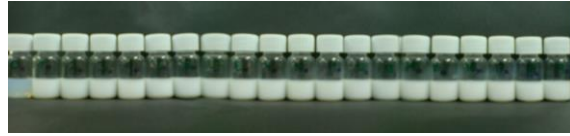
C2309, S→2.5%, $d_p=77\text{nm}$.



Gráfica 5.2.4 % de Conversión vs Tiempo de la polimerización de estireno, 1g de CTAT como estabilizante en un sistema 70/30 (agua-etanol) y 2.5% de concentración de monómero.

- Sistema:

C3069, MMA → 1.25%, $d_p = 233\text{nm}$.



Gráfica 5.2.5 % de Conversión vs Tiempo de la polimerización de metacrilato de metilo, CTAT como estabilizante en un sistema 70/30 (agua-etanol) y 1.25% de concentración de monómero.

El progreso de la polimerización en emulsión por radicales libres, se puede analizar mediante el siguiente esquema de intervalos de Smith-Ewart:

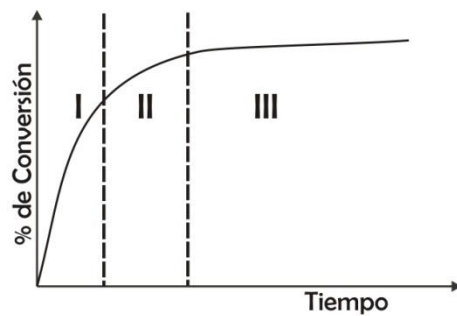


Figura 5.2.1 Esquema de Smith-Ewart.

Intervalo I: es un período de inducción corto, debido a que no existe un buen flujo de radicales libres, por lo que se produce un período en donde la velocidad de entrada de los radicales libres en las partículas, menor que la velocidad de salida. Al final del intervalo I, que generalmente se produce a una conversión de monómero de alrededor del 5–10% (dependiendo de la proporción de surfactante / monómero) a menos que la coagulación ocurra, el número de partículas permanece constante durante el resto del proceso.

Intervalo II: se alcanza rápidamente, en donde la salida de los radicales de las partículas puede considerarse casi constante. Durante que las partículas sean pequeñas y aún tengan una alta concentración de monómero, es factible la difusión de los radicales dentro de ellas, así como la movilidad de las cadenas poliméricas. Bajo estas condiciones, se cree que existe un límite en el crecimiento de radical por partículas, es decir, cuando un radical entra en una partícula que ya contiene un polímero en crecimiento radical, la terminación de la cadena se produce casi instantáneamente. En general, sólo la mitad del número total de partículas forma parte de la polimerización, en donde el número promedio de radicales por partículas es aproximadamente la mitad. Manteniéndose en este valor hasta que la conversión alcanza del 50–60%. Cuando las partículas aumentan su tamaño y aumenta la relación de polímero / monómero hay un incremento en la distancia dentro de la partícula, aumenta la viscosidad de la mezcla, el entrecruzamiento de la cadena y la reticulación; en consecuencia se produce poca movilidad dentro de la partícula. En este caso, la terminación no es instantánea y un radical entrante puede coexistir con una cadena en crecimiento. Debido a la polimerización y a la transferencia de monómero, las partículas de polímero crecen en tamaño y después de algún tiempo las gotas de monómero desaparecen, marcando el final de esta región.

Intervalo III: El efecto gel o Norrish-Trommsdorff produce en el sistema un aumento en la velocidad global de polimerización. La mayor parte del monómero se polimeriza durante esta región.

El comportamiento mostrado en las Gráficas 5.2.1, 5.2.2, 5.2.4 y 5.2.5, para el intervalo I la conversión es aproximadamente del 50–60%, en donde se puede

suponer que la nucleación de las partículas es muy rápida, por lo que hay una disminución en la velocidad de iniciación. Para la Gráfica 5.2.3 se muestra de un 10 a un 15%, ya que depende de la proporción de surfactante / monómero. En el intervalo II, la concentración del monómero en las partículas poliméricas alcanza un valor máximo, el cual es casi constante durante este intervalo (efecto gel presente en este intervalo), hasta que la concentración de monómero disminuye. Por lo tanto, la transición de los intervalos II a III para las Gráficas 5.2.1, 5.2.2, 5.2.4 y 5.2.5 se produce en aproximadamente al 80% de conversión y en la Gráfica 5.2.3 al 50%. Esto significa que una menor parte del monómero se polimeriza durante el intervalo III. Sin embargo, también puede ocurrir que la situación de los radicales que crecen dentro de las partículas durante el intervalo III, puede aumentar durante un período corto de tiempo debido al efecto gel (Norrish-Trommsdorff).

Un factor que también se tiene que tener en cuenta es el comportamiento de hinchamiento de las partículas del látex, por diversas razones: para verificar el mecanismo de polimerización de las partículas de monómero del polímero hinchado como el lugar principal de la reacción, el control de la concentración de monómero como parte principal de la reacción ya que determina la viscosidad dentro de las partículas y por lo tanto influye en la cinética, en la preparación de grandes partículas monodispersas, para el control de la morfología de las partículas y su estructura, y para controlar y reducir la concentración de monómero residual durante el período de mayor conversión en la polimerización. A continuación en la Tabla 5.2.1 se muestran los porcentajes de conversión obtenidos para los diferentes sistemas:

Tabla 5.2.1 % de Conversión para los sistemas de homopolimerización.

| Estabilizante | Sistema | % de Monómero | % de Conversión |
|---------------|---------|---------------|-----------------|
| DOSS | D1009 | S→2.5% | 93.1 |
| | D2204 | MMA→2.5% | 92.5 |
| CTAT | C1809 | S→10% | 56.8 |
| | C2309 | S→2.5% | 92.4 |
| | C3069 | MMA→1.25% | 92.2 |

5.3 ANÁLISIS FUNCIONAL

Se complementó con el análisis para identificar la composición de las muestras, mediante Espectroscopía de Absorción Infrarroja (TF-IR) por reflectancia (ATR). Las espectroscopias obtenidas para los diferentes sistemas se muestran a continuación.

- **Sistema:**
D1009, S→2.5%, $d_p=333\text{nm}$, X=93.1%.

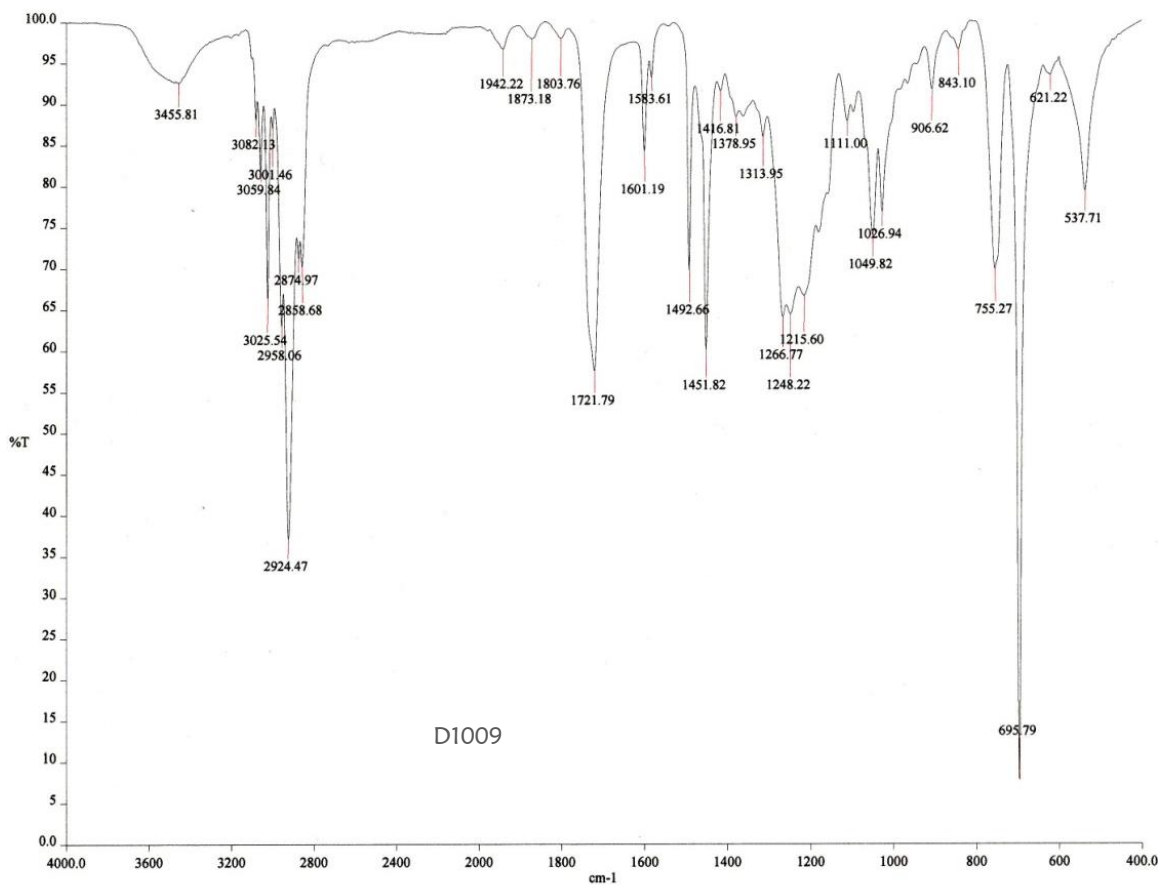


Figura 5.3.1 Espectroscopia de TF-IR para el sistema D1009.

- Sistema:

D2204, MMA→2.5%, $d_p=237\text{nm}$, $X=92.5\%$.

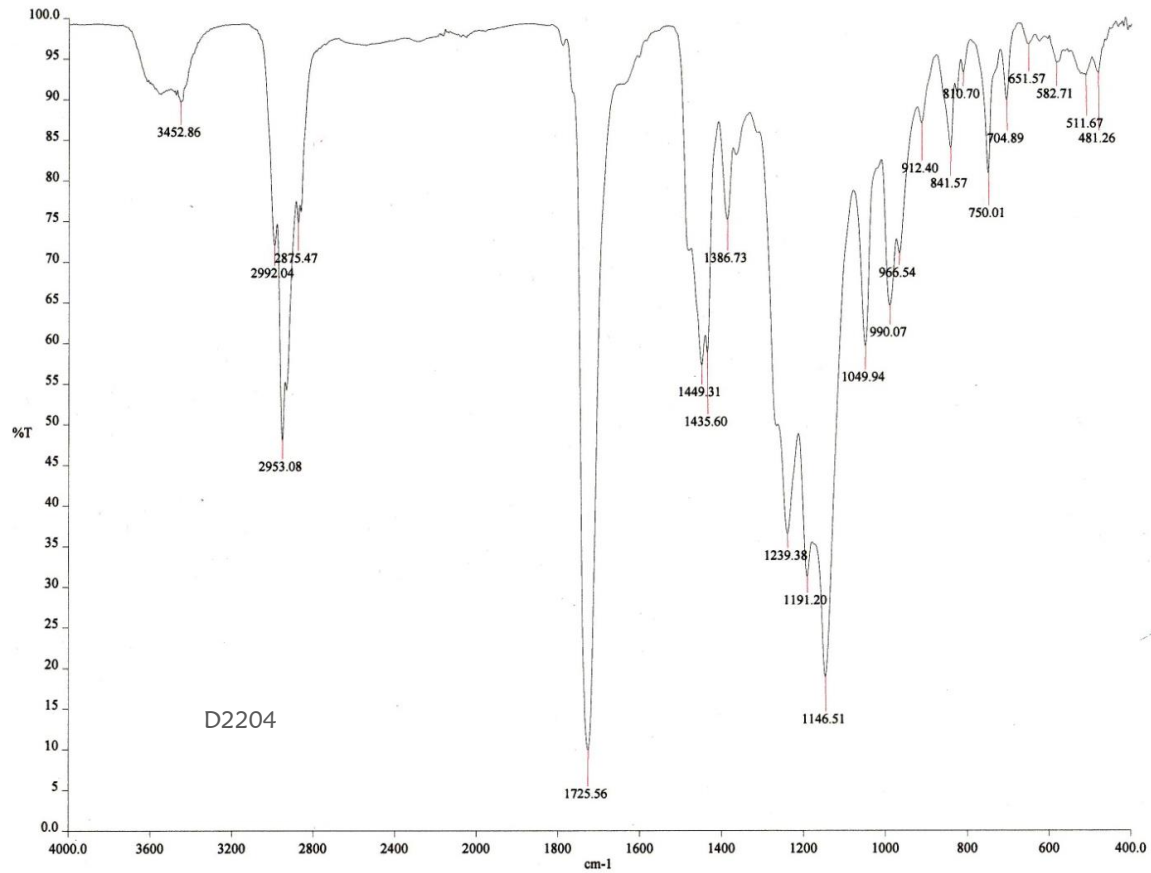


Figura 5.3.2 Espectroscopia de TF-IR para el sistema D2204.

- Sistema:

C1809, S→10%, $d_p=115\text{nm}$, $X=56.8\%$.

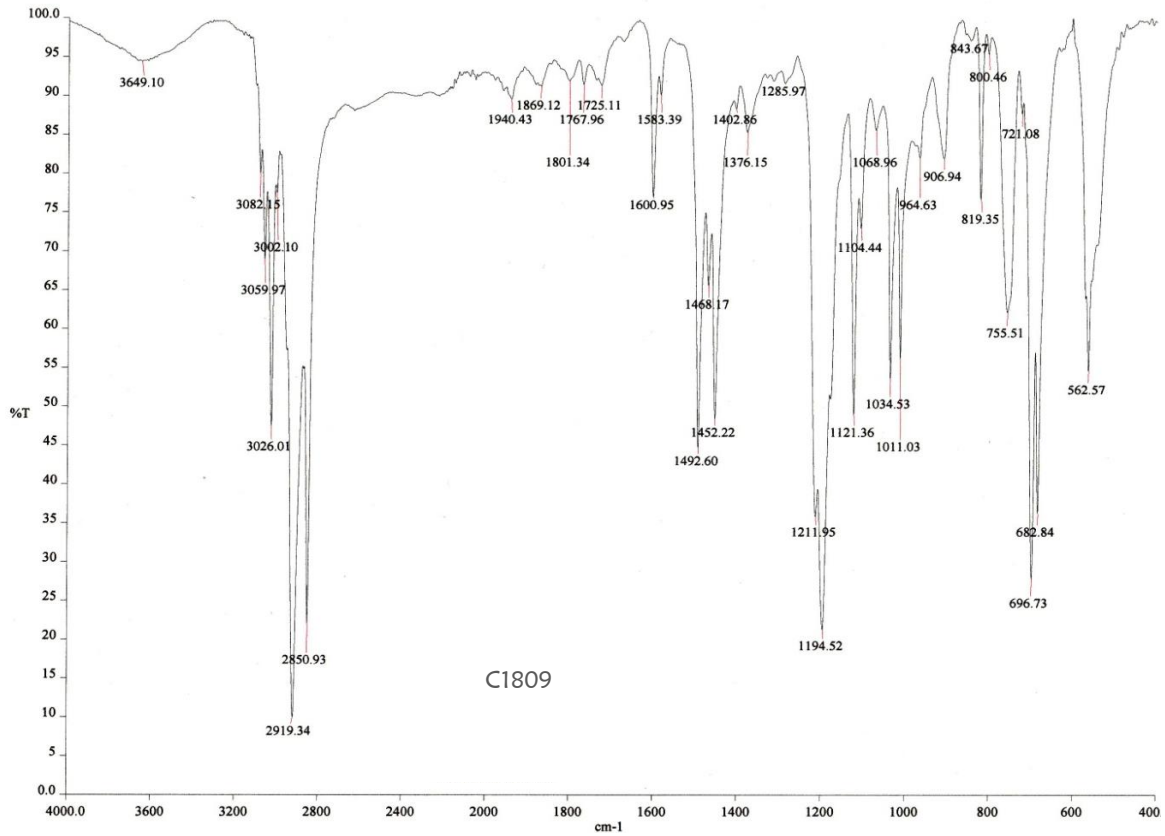


Figura 5.3.3 Espectroscopia de TF-IR para el sistema C1809.

- Sistema:

C2309, S→2.5%, $d_p=77\text{nm}$, $X=92.4\%$.

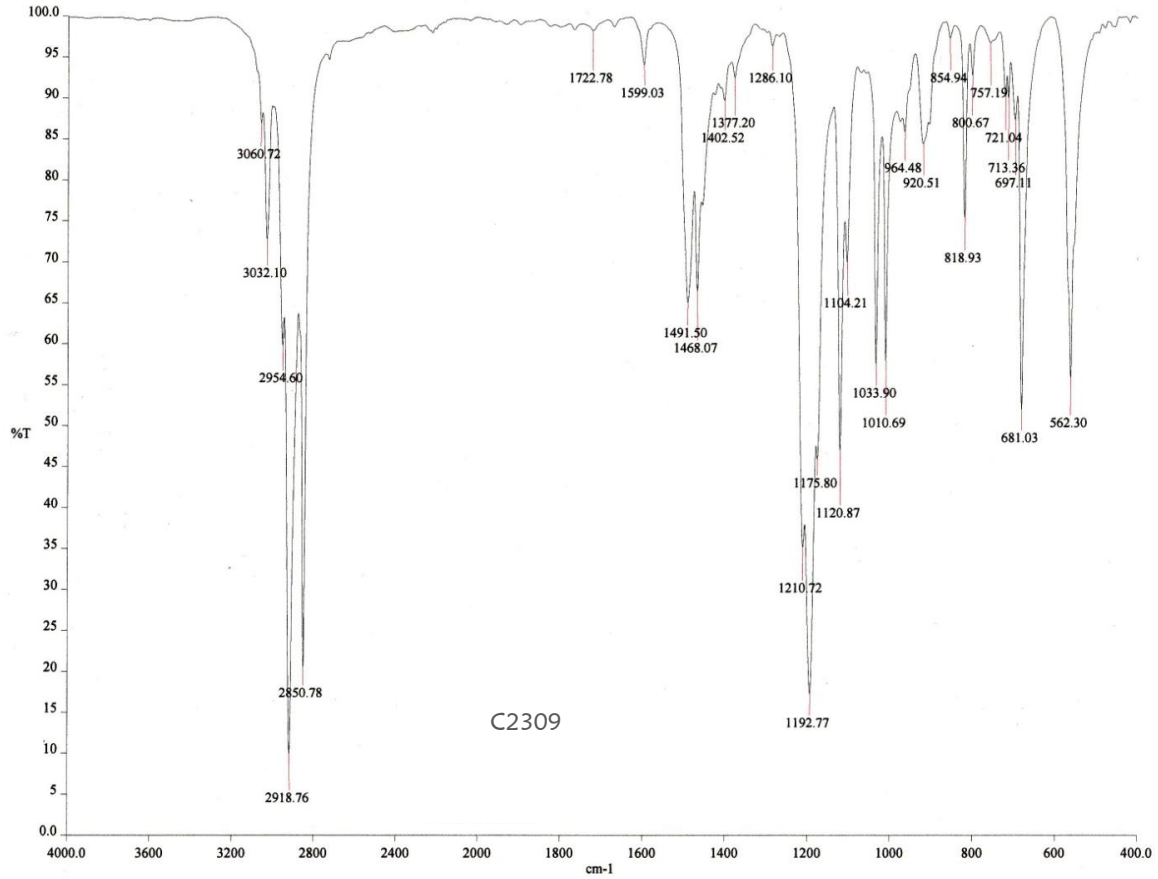


Figura 5.3.4 Espectroscopia de TF-IR para el sistema C2309.

- Sistema:

C3069, MMA→1.25%, $d_p=233\text{nm}$, $X=92.2\%$.

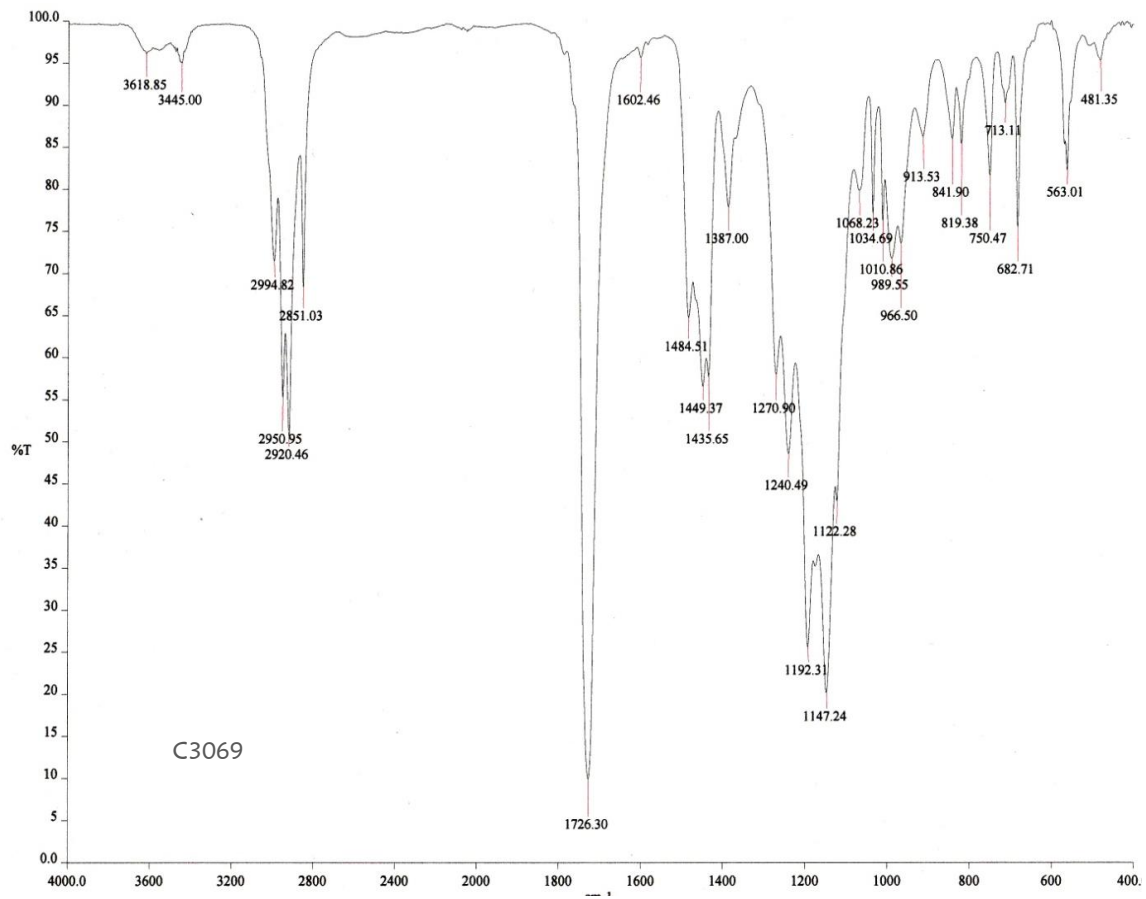


Figura 5.3.5 Espectroscopia de TF-IR para el sistema C3069.

En los espectros de IR del poliestireno (Figuras 5.3.1, 5.3.3 y 5.3.4) cuyos datos fueron recolectados en la Tabla 5.3.1, se pueden observar las bandas características del compuesto aromático monosustituido. Además de las absorciones normales de los aromáticos, tales como la extensión del enlace de C–H entre las bandas de 3110 y 3000 cm^{-1} , y las vibraciones de la extensión C–C características del anillo a aproximadamente 1601 y 1492 cm^{-1} .

En el intervalo 1650–1400 cm^{-1} se observan bandas que pueden ser asignadas a la extensión de C=C del anillo, y a la deformación del grupo CH_2 y del grupo C–H (1492–1450 cm^{-1}). Los espectros contienen también la combinación de las bandas características de monosustitución (aprox. en 1942, 1868, 1802 y 1741 cm^{-1}), y las deformaciones fuera del plano del anillo para la monosustitución C–H (aprox. en 757, 699 y 541 cm^{-1}).

Nótese que la extensión de C–H refleja los componentes alternos de metileno (CH_2) en la cadena principal con las bandas a 2923 y 2850 cm^{-1} .

La asimetría, en el lado de baja frecuencia de la banda de 2923 cm^{-1} se atribuye al metileno (C–H) en la cadena principal, que normalmente produce una banda situada cerca de 2900 cm^{-1} .

Hay algunos picos de absorción de IR debido a los grupos funcionales, tales como el grupo terminal vinilo en 907 cm^{-1} y el doble enlace trans C=C a 965 cm^{-1} como resultado de reacciones de terminación.

Tabla 5.3.1 Análisis funcional para los sistemas de Poliestireno.

| Identificación | Intervalo de banda (cm ⁻¹) | Sistema (PS) | | |
|--|--|-------------------------------|---|----------------------------|
| | | D1009 | C1809 | C2309 |
| Extensión del enlace =C-H aromático | 3110–3000 | 3025.54 | 3026.01 | 3032.1 |
| Metileno (CH ₂), vibración asimétrica (C–H, extensión) | 2940–2920 | 2924.47 | 2919.34 | 2918.76 |
| Metileno (CH ₂), vibración simétrica (C–H, extensión) | 2860–2850 | 2858.68 | 2850.93 | 2850.78 |
| Monosustitución (sobretono) | 2000–1650 | 1942.22 1873.18 1803.76 | 1940.43 1869.12 1801.34 1767.96 1725.11 | 1722.78 |
| Extensión C–C del anillo (en el plano) | 1601 | 1601.19 | 1600.95 | 1599.03 |
| Deformación de C–C del anillo (en el plano) | 1492 | 1492.66 | 1492.60 | 1491.50 |
| Deformación de C–H del anillo (en el plano) | 1450 | 1451.82 | 1452.22 | 1468.07 |
| Enlace trans C=C (=CH, deformación fuera del plano) | 965 | --- | 967.63 | 964.48 |
| Vinilo (C–H, flexión o deformación fuera del plano) | 907 | 906.62 | 906.94 | 920.51 |
| Monosustitución (C–H, deformación del anillo fuera del plano) | 770–730 710–690 | 755.27 695.79 | 755.51 696.73 | 757.19 697.11 681.03 |
| Deformación del anillo | 580–420 | 537.71 | 562.57 | 562.30 |

En las Figuras 5.3.2 y 5.3.5 se muestran los espectros de IR obtenidos para las partículas de látex del polimetacrilato de metilo, de los cuales se recolectaron los datos en la Tabla 5.3.2. En los espectros del PMMA, se puede observar un grupo de bandas en la zona de 2990–2850 cm^{-1} , estas bandas son características de la tensión del enlace C–H de grupos alifáticos. En torno a 1725 cm^{-1} aparece una banda de absorción muy fuerte que se puede asignar a la tensión C=O. En la zona de 1500–1370 cm^{-1} aparecen bandas correspondientes a deformaciones de los grupos CH_3 y CH_2 , en la zona 1280–1150 cm^{-1} se presentan bandas que se pueden asignar a tensiones C–C–O y C–O–C. La huella digital del PMMA se encuentra en la región 1300–1150 cm^{-1} . Las bandas de éster en esta región son esencialmente un doblete de un doblete para el metacrilato.

Tabla 5.3.2 Análisis funcional para los sistemas de Polimetacrilato de metilo.

| Identificación | Intervalo de banda (cm^{-1}) | Sistema (PMMA) | |
|---|---|-------------------------------|---|
| | | D2204 | C3069 |
| C=O, extensión en éster (sobretono) | 3450 | 3452.86 | 3445.00 |
| – CH_3 y – CH_2 – en compuesto alifático (C–H extensión asimétrica y simétrica) | 2990–2850 | 2992.04 2953.08 2875.47 | 2994.82 2950.95 2920.46 2851.03 |
| Vibración de tensión del C=O en éster | 1750–1720 | 1725.56 | 1726.30 |
| Deformación asimétrica de CH_3 en el compuesto alifático | 1465–1400 | 1449.31 1435.60 | 1449.37 1435.65 |
| Deformación simétrica de CH_3 en el compuesto alifático | 1390–1370 | 1386.73 | 1387.00 |
| C–O–C, vibración asimétrica en éster | 1280–1150 | 1239.38 1191.20 1146.51 | 1270.90 1240.49 1192.31 1147.24 |
| Vibración del enlace C–C | 1069 965 | 1049.94 990.07 966.54 | 1068.23 1034.69 1010.86 989.55 966.50 |
| Deformación simétrica del C–H alifático | 730 | 750.01 | 750.47 |
| O–C–O, flexión en éster | 645–575 | 582.71 | 563.01 |

5.4 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los diferentes látex se determinó mediante DSC, en un intervalo de 50 a 150 °C a una velocidad de 10 °C/min. A continuación se muestran los termogramas obtenidos mediante esta técnica.

- **Sistema:**

D1009, S→2.5%, $d_p=333\text{nm}$, X=93.1%.

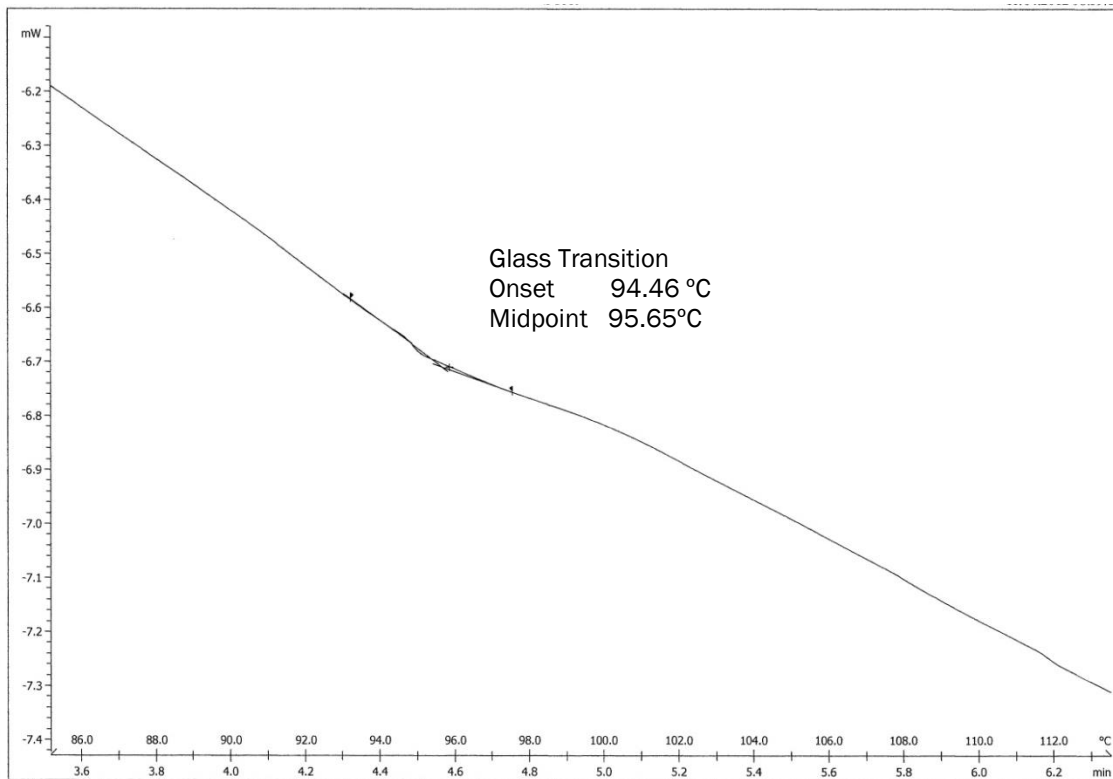


Figura 5.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC), sistema D1009.

- Sistema:

D2204, MMA→2.5%, $d_p=237\text{nm}$, $X=92.5\%$.

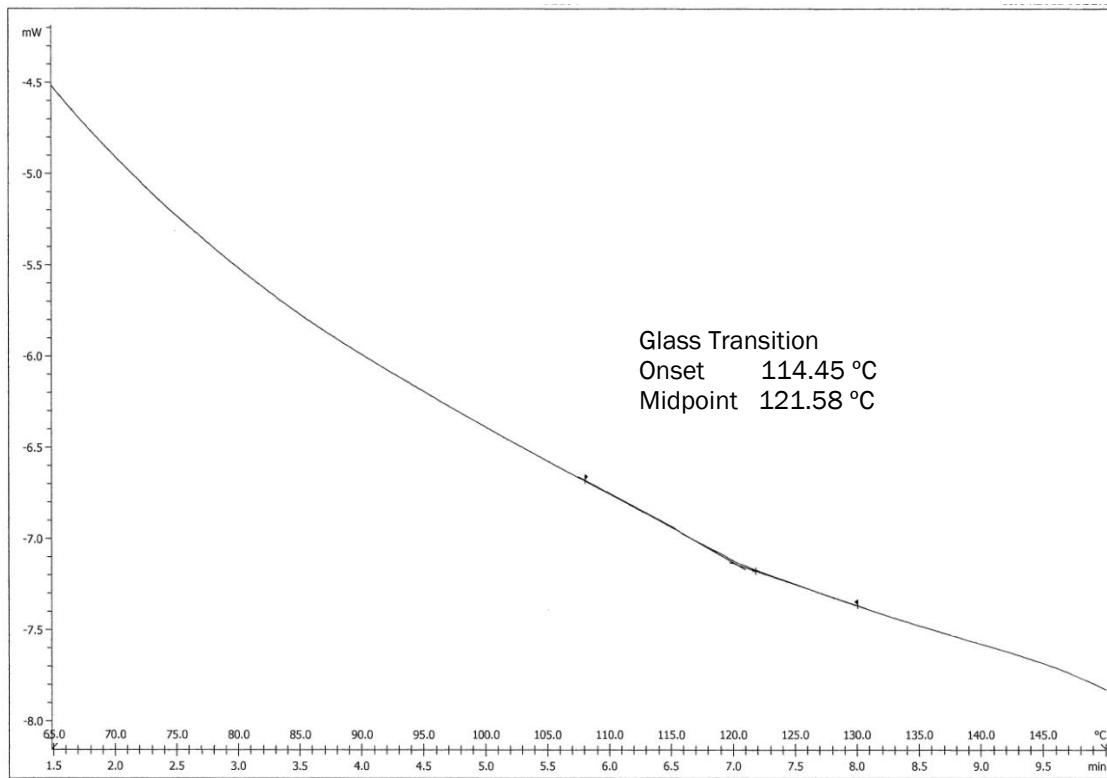


Figura 5.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC), sistema D2204.

- Sistema:

C1809, S→10%, $d_p=115\text{nm}$, $X=56.8\%$.

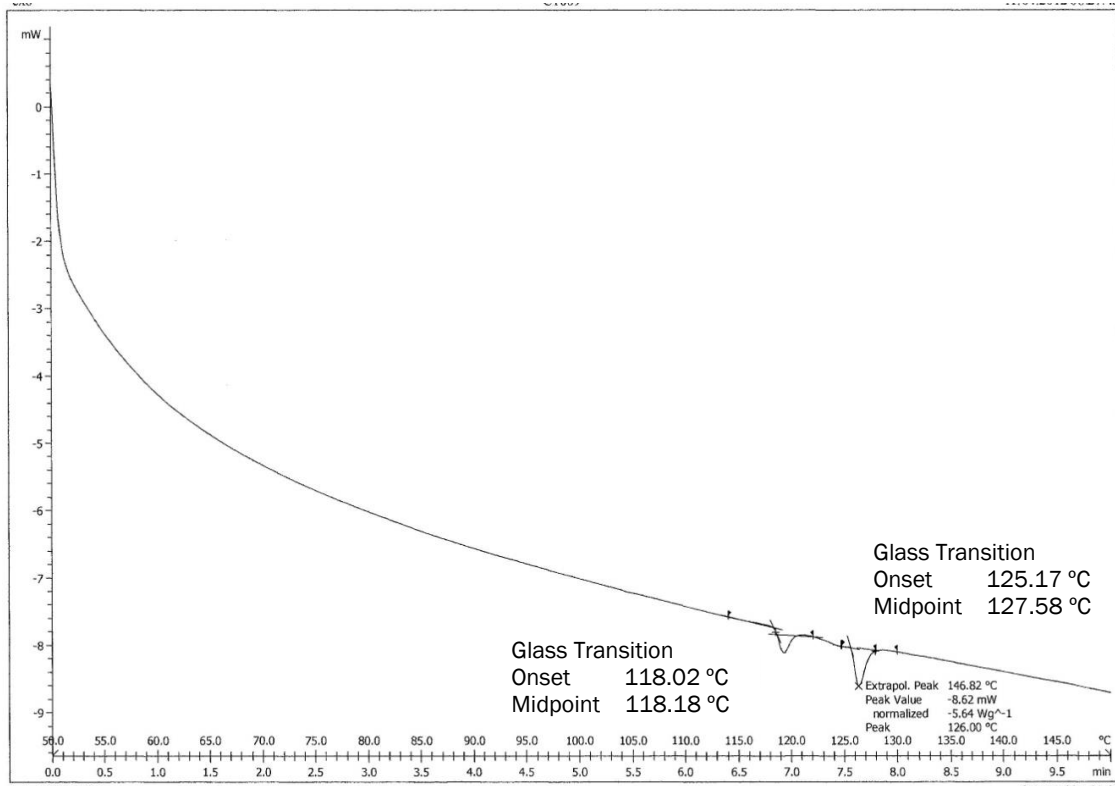


Figura 5.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC), sistema C1809.

- Sistema:

C2309, S→2.5%, $d_p=77\text{nm}$, X=92.4%.

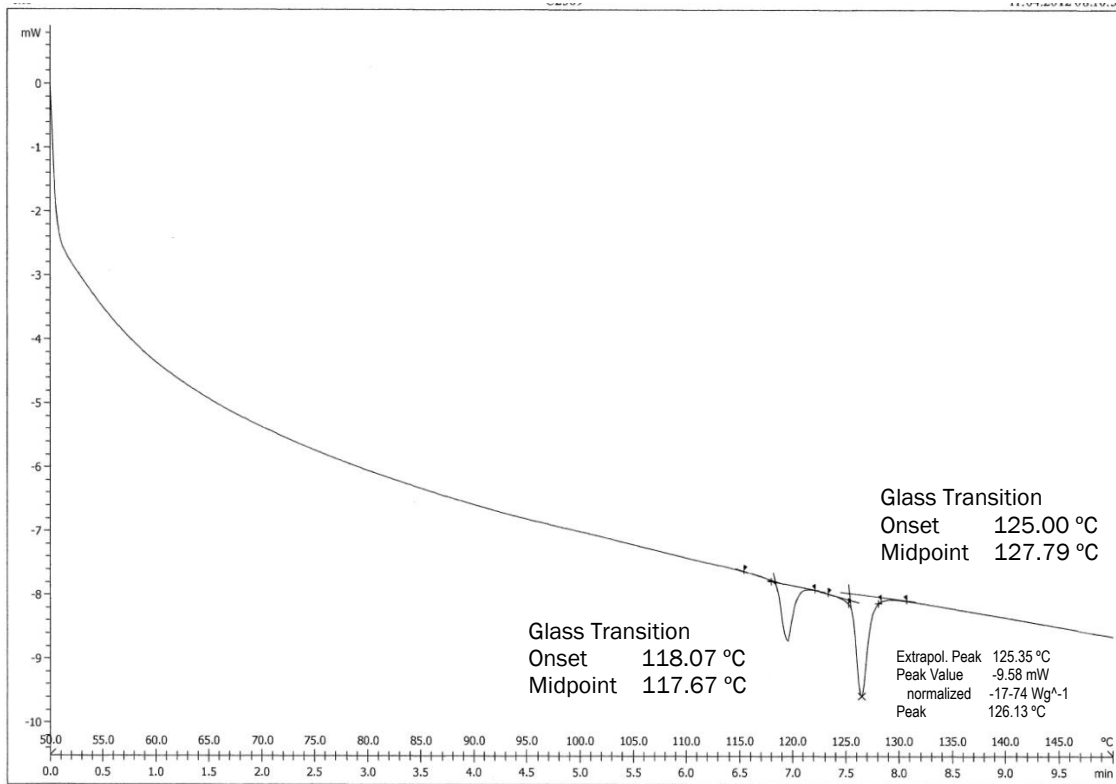


Figura 5.4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC), sistema C2309.

- Sistema:

C3069, MMA→1.25%, $d_p=233\text{nm}$, $X=92.2\%$.

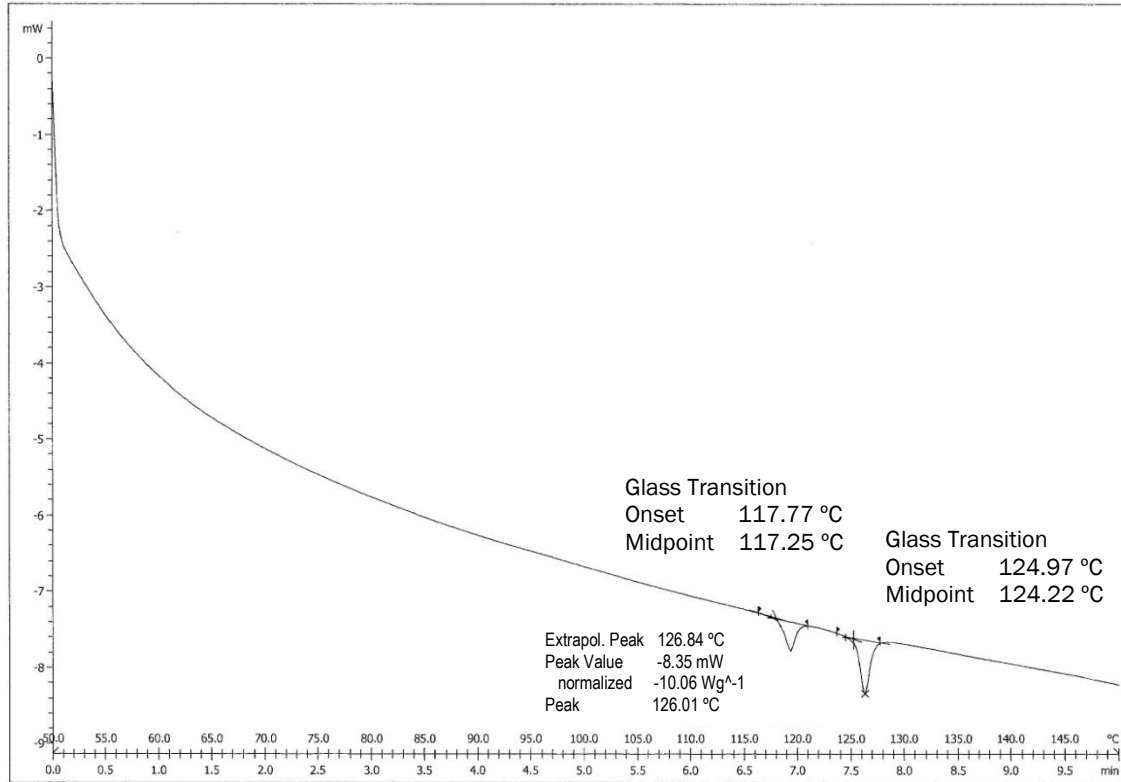


Figura 5.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC), sistema C3069.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la región de reblandecimiento de un plástico. En realidad, se refiere a la región amorfa de materiales semicristalinos o de materiales amorfos, ya que a medida que al material se le induce calor, el movimiento molecular hace que el material sea flexible y no quebradizo.

La temperatura de transición vítrea está representada gráficamente en las curvas térmicas (Termogramas 5.4.1 al 5.4.5) como un cambio en la línea base. La T_g como anteriormente fue mencionado es un cambio en la capacidad calorífica del material, como las regiones amorfas fundidas. El cálculo de la temperatura de transición vítrea se puede hacer de diferentes formas. El cálculo más común es la C_p -media o la altura media de la línea base desplazada. Los límites se establecen en la parte plana de la

línea base pre-desplazada y post-desplazada con las líneas de construcción de cálculo, extrapolando las líneas base como se muestra en los termogramas 5.4.3, 5.4.4 y 5.4.5.

A continuación en la Tabla 5.4.1 se muestran las temperaturas de transición vítrea (T_g) reportadas en la literatura para los polímeros sintetizados [30,31].

Tabla 5.4.1 Temperaturas de transición vítrea reportadas en la literatura.

| Polímero | T_g (°C) | | |
|----------|------------|---------------|----------|
| | Isotáctico | Sindiotáctico | Atáctico |
| PS | 87 | 105 | 100 |
| PMMA | 43 | 160 | 105 |

En la Tabla 5.4.2 se muestran las temperaturas de transición vítrea obtenidas para los diferentes sistemas.

Tabla 5.4.2 Temperatura de transición vítrea para los sistemas de homopolimerización.

| Estabilizante | Sistema | % de Monómero | T_g (°C) |
|---------------|---------|---------------|------------|
| DOSS | D1009 | S→2.5% | 95.65 |
| | D2204 | MMA→2.5% | 121.58 |
| CTAT | C1809 | S→10% | 126.00 |
| | C2309 | S→2.5% | 126.13 |
| | C3069 | MMA→1.25% | 126.01 |

Los valores obtenidos de las temperaturas de transición vítrea (T_g) están desplazados de acuerdo a los datos reportados en la literatura, lo cual se puede atribuir a la tacticidad, ya que también puede tener un gran efecto en la T_g , ya que los polímeros generalmente contienen mezclas de los diferentes tipos de tacticidad (isotáctico, sindiotáctico y atáctico), el polímero estereoregular contiene una fracción mayor de un tipo específico. Los efectos de tacticidad en la T_g están asociados intrínsecamente con sus efectos sobre la rigidez de la cadena. Estos efectos son difíciles de cuantificar

únicamente a partir de una relación empírica cuantitativa estructura-propiedad, requieren de un estudio de la rigidez de la cadena desde una perspectiva más compleja.

Otros factores que pueden influir es la velocidad de medición durante el desarrollo de la técnica, el peso molecular (aumenta la T_g con el incremento del mismo), los factores estructurales y de composición; como ya se habían mencionado fundamentalmente son la rigidez de la cadena y las fuerzas de cohesión entre las cadenas. La reticulación es otro factor estructural que puede afectar a la T_g , generalmente se incrementa con el aumento de número de puntos de ramificación o de reticulaciones.

Igualmente, la presencia de aditivos, monómeros residuales que no han reaccionado y/o impurezas deliberadamente incluidos en la formulación del látex o de lo contrario como subproductos de la síntesis. En los sistemas C2309, C1809 y C3069 presentan dos efectos endotérmicos en el intervalo de temperatura de 118–128 °C, los cuales se podrían asociar a la presencia de impurezas en los polímeros ya que para estos tres sistemas se utilizó el mismo estabilizante.

Capítulo 6 **Conclusiones**

Mediante el método de síntesis empleado, es posible obtener partículas de látex monodispersas en un amplio intervalo de tamaños y con diferente composición. Sin embargo, es necesario un control muy estricto de las condiciones de síntesis; ya que las propiedades finales del látex tales como la distribución y el tamaño de partícula, los cuales son objeto de estudio en este trabajo, dependen tanto de la composición del sistema como de factores de temperatura y del tiempo de reacción.

Al emplear dos diferentes tensoactivos (aniónico: DOSS, catiónico: CTAT) en el desarrollo de este trabajo, de los cuales se seleccionó el mejor de acuerdo a los parámetros considerados (tamaño de partícula, cinética de reacción y análisis funcional); los dos tensoactivos empleados para los sistemas de PS y PMMA arrojan diferentes datos referentes al tiempo de reacción, conversión, tamaño de partícula y análisis funcional. En la siguiente tabla se muestran los datos obtenidos de los sistemas que mostraron resultados favorables para los parámetros de estudio.

Tabla 6.1. Sistemas.

| Estabilizante | Sistema | % de Monómero | Tamaño (nm) | % de Conversión | T _g (°C) |
|---------------|---------|---------------|-------------|-----------------|---------------------|
| DOSS | D1009 | S→2.5% | 333 | 93.1 | 95.65 |
| | D2204 | MMA→2.5% | 237 | 92.5 | 121.58 |
| CTAT | C1809 | S→10% | 115 | 56.8 | 126.00 |
| | C2309 | S→2.5% | 77 | 92.4 | 126.13 |
| | C3069 | MMA→1.25% | 233 | 92.2 | 126.01 |

Para la selección del sistema de PS, en la obtención de partículas de látex empleando DOSS y CTAT, se puede observar que para el sistema C2309 se obtiene un menor tamaño de partícula con respecto a D1009 y C1809. En el sistema D1009 se obtuvo un diámetro mayor respecto a los otros sistemas, pero para este se obtuvo el mayor % de conversión, y en el análisis funcional teniendo en cuenta que el látex obtenido puede tener algunas impurezas que es uno de los factores de utilizar estabilizantes, el espectro de este sistema no presenta una cantidad significativa de impurezas producto del estabilizante en comparación con los sistemas con CTAT. Lo anterior se puede corroborar con el análisis de calorimetría diferencial de barrido ya que al emplear el estabilizante CTAT también podría ser una de las razones de desplazamiento de la T_g en estos sistemas.

Para los sistemas de PMMA se obtuvieron tamaños de partícula y % de conversión muy semejantes, en el análisis funcional no muestran presencia significativa de impurezas, los espectros son muy semejantes en comparación de los sistemas de PS. Para el análisis de DSC, las T_g son muy semejantes, pero el sistema C3069 en el cual se empleó CTAT como estabilizante, presenta dos efectos endotérmicos. Los dos sistemas son óptimos para la obtención de partículas de PMMA. Si se toma en cuenta el % de monómero en el sistema, se elegiría a C3069 con 1.25% que no es un porcentaje muy alejado del 2.5% del sistema D2204, y el tiempo de reacción del primero es mucho menor.

Mediante los parámetros estudiados la elección del mejor estabilizante en función de la obtención de partículas de tamaño coloidal, de acuerdo al tipo de polimerización en emulsión empleada, la cual tiene un intervalo de $d_p = 0.08-0.3 \mu\text{m}$, se puede elegir para una homopolimerización de PS el tensoactivo DOSS y para el PMMA el CTAT.

Al emplear un medio etanol-agua y como estabilizantes a DOSS y CTAT, se redujo el impacto de contaminación ambiental en la generación de residuos químicos peligrosos; ya que estos dos estabilizantes tienen una buena biodegradabilidad (DOSS $\geq 95\%$, CTAT $\geq 90\%$).

Las perspectivas que se tienen de este trabajo son: determinar el PM de los polímeros, ampliar la caracterización de las muestras, con la selección de los medios para PS y PMMA con ellos se puede ampliar el análisis de estudio como es el uso de una pre-emulsión y el efecto que esta tiene en ellos, optimizar los tiempos de reacción, el cambio de tipo de reactor a un semi-continuo.

ANEXO 1

PRUEBA DE SOLUBILIDAD DE LOS TENSOACTIVOS

Tabla A.1.1 Solubilidad de los Tensoactivos

| Solvente | Tensoactivo | |
|-------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| | Sulfosuccinato de dioctilo y sodio | Tosilato de cetiltrimetilamonio |
| Agua | ✓ | ✓ |
| Metanol | ✓ | ✓ |
| Etanol | ✓ | ✓ |
| Alcohol isopropílico | ✓ | ✓ |
| Alcohol n-propílico | ✓ | ✓ |
| Acetona | ✓ | ± |
| Tolueno | ✓ | ✓ |
| Ciclohexano | ✓ | ± |
| Glicerina | - | - |
| Tetracloruro de carbono | ± | ± |

Nota: (✓) soluble, (-) insoluble, (±) parcialmente soluble.

CONDICIONES DE TRABAJO

Selección de medio:

- **Sistema:**
Sulfosuccinato de dioctilo y sodio / Etanol / Agua

Tabla A.1.2

| No. de Sistema | DOSS (g) | Medio (%) | | Observaciones (a una Temperatura ≈ 80 °C) |
|----------------|----------|-----------|--------|--|
| | | Agua | Etanol | |
| 1 | 0.05 | 70 | 30 | estable (79 °C) |
| 2 | 0.05 | 50 | 50 | estable (76 °C) |
| 3 | 0.05 | 30 | 70 | estable (79 °C) |

- **Sistema:**
Tosilato de cetiltrimetilamonio / Etanol / Agua

Tabla A.1.3

| No. de Sistema | CTAT (g) | Medio (%) | | Observaciones (a una Temperatura ≈ 80 °C) |
|----------------|----------|-----------|--------|--|
| | | Agua | Etanol | |
| 1 | 0.05 | 70 | 30 | homogénea (estable) (79 °C) |
| 2 | 0.05 | 50 | 50 | homogénea (estable) (79 °C) |
| 3 | 0.05 | 30 | 70 | homogénea (estable) (80 °C) |

POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

- **Sistema:**
Sulfosuccinato de dioctilo y sodio / Etanol / Agua

Tabla A.1.4

| DOSS (g) | Medio %(Agua/Etanol) | Monómero | Temperatura (°C) | Observaciones |
|-------------|-------------------------|----------|---------------------|---|
| | | % S | | |
| 0.5024 | 70/30 | 10 | 75 | Exceso de monómero, presencia de Efecto Tyndall |
| 0.5005 | 70/30 | 5 | 76 | Exceso de monómero, presencia de Efecto Tyndall |
| 0.5001 | 70/30 | 2.5 | 77 | Presencia de Efecto Tyndall |
| 0.5012 | 70/30 | 1.0 | 77 | Presencia de Efecto Tyndall |

Tabla A.1.5

| DOSS (g) | Medio %(Agua/Etanol) | Monómero | Temperatura (°C) | Observaciones |
|-------------|-------------------------|----------|---------------------|---|
| | | % MMA | | |
| 0.5024 | 70/30 | 10 | 78 | Sin presencia de exceso de monómero, Efecto Tyndall |
| 0.5003 | 70/30 | 5 | 78 | Sin presencia de exceso de monómero, Efecto Tyndall |
| 0.5025 | 70/30 | 2.5 | 79 | Sin presencia de exceso de monómero, Efecto Tyndall |
| 0.5016 | 70/30 | 1.0 | 78 | Sin presencia de exceso de monómero, Efecto Tyndall |

- **Sistema:**

Tosilato de cetiltrimetilamonio / Etanol / Agua

Tabla A.1.6

| CTAT (g) | Medio %(Agua/Etanol) | Monómero | Temperatura (°C) | Observaciones |
|-------------|-------------------------|----------|---------------------|---|
| | | % S | | |
| 0.5013 | 70/30 | 10 | 75 | Exceso de monómero, presencia de Efecto Tyndall |
| 0.5004 | 70/30 | 5 | 79 | Exceso de monómero en menor proporción, presencia de Efecto Tyndall |
| 0.5000 | 70/30 | 2.5 | 77 | Exceso de monómero, presencia de Efecto Tyndall |
| 0.5010 | 70/30 | 1.0 | 78 | Presencia de Efecto Tyndall |
| 0.9988 | 70/30 | 10 | 75 | Exceso de monómero, Efecto Tyndall |
| 1.000 | 70/30 | 5 | 75 | Exceso de monómero, Efecto Tyndall |
| 1.0017 | 70/30 | 2.5 | 78 | Menor presencia de exceso de monómero, Efecto Tyndall |
| 1.0027 | 70/30 | 1.0 | 78 | Menor presencia de exceso de monómero, Efecto Tyndall |

Tabla A.1.7

| CTAT (g) | Medio %(Agua/Etanol) | Monómero | Temperatura (°C) | Observaciones |
|-------------|-------------------------|----------|---------------------|--|
| | | % MMA | | |
| 0.5013 | 70/30 | 10 | 77 | Sin exceso de monómero, abundante presencia de látex, Efecto Tyndall |
| 0.5025 | 70/30 | 5 | 79 | Sin exceso de monómero, abundante presencia de látex, Efecto Tyndall |
| 0.5118 | 70/30 | 2.5 | 77 | Sin exceso de monómero, abundante presencia de látex, Efecto Tyndall |
| 0.5008 | 70/30 | 1.0 | 79 | Sin presencia de exceso de monómero, Efecto Tyndall |

ANEXO 2

PURIFICACIÓN DE ESTIRENO Y METIL METACRILATO

- A) Lavado (para eliminar el inhibidor): El inhibidor usualmente es hidroquinona o *terbutilpirocatecol*, este se elimina lavando el monómero con NaOH al 5%. Colocando partes iguales de la base y del monómero en un embudo de separación, mezclándose con agitación. La fase acuosa más pesada se drena (la operación puede repetirse dos o tres veces si se requiere). Posteriormente se lava el monómero con agua destilada hasta que el papel pH muestre que toda la base ha sido eliminada.
- B) Secado: Se agrega Sulfato de sodio anhidro para secar el monómero. Con agitación ocasional, el secado se completa en aproximadamente media hora, posteriormente se filtra.
- C) Se prepara una columna con Alúmina (óxido de aluminio) previamente activada por 3 horas a una temperatura de 80 °C (± 1 °C). Haciéndose pasar el monómero por la columna para eliminar la coloración que este tenga. Obteniendo una solución completamente transparente.

ANEXO 3

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra. La muestra requiere que sea conductora, y si esta no lo es para darle propiedades conductoras generalmente es recubierta con una capa de carbón o una película conductora metálica (oro).

Los electrones acelerados salen del cañón (con un filamento que actúa como emisor o fuente), y son enfocados por un sistema de lentes electromagnéticas (condensadora y objetiva), cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, siguiendo una trayectoria de punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. La señal emitida se recopila mediante uno o varios sistemas de detección, y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda que barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy amplia de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente (con esta señal se obtiene una imagen de la morfología superficial de la muestra).

Podemos también adquirir la señal de Rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra (un análisis químico elemental).

Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados (revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste). La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas, destacan las aplicaciones en: geología, metalurgia, petrología, mineralogía, polímeros, materiales de construcción, materiales cerámicos, paleontología, arqueología, biología (botánica), biomedicina, medicina, estudio de superficies y composición elemental de sólidos en general [7,12].



Figura A.3.1 Microscopio electrónico de barrido (JEOL, JSM-5900LV*).

ANEXO 4

MÉTODO GRAVIMÉTRICO (CINÉTICA DE LA REACCIÓN)

El método gravimétrico se utilizó para obtener la conversión de la reacción de polimerización. Este se realizó:

- Tomando como inicio de reacción (tiempo cero, t_0) cuando se adiciona el iniciador al sistema.
- Posteriormente durante el proceso de reacción se extrajeron muestras en diferentes intervalos de tiempo (1,2) y fueron pesadas.
- Para secarlas se colocaron en la estufa a 60 °C durante 24 hr, estas ya secas se volvieron a pesar.

Con los resultados conseguidos se realizaron los siguientes cálculos: el % de Sólido obtenido (3) y el % de Conversión (4). Con ello se prosiguió a realizar una gráfica de % de conversión vs tiempo de reacción.

Notas: (1) Se le adiciona hidroquinona como inhibidor.

(2) Las muestras se enfrían a temperatura ambiente.

(3) Ecuación empleada para el cálculo de % de sólidos totales (final teórico), $(\%S_t)_{FT}$:

$$(\%S_t)_{FT} = \frac{\sum(\text{monómero} + \text{iniciador} + \text{estabilizante})}{\sum(\text{monómero} + \text{iniciador} + \text{estabilizante} + \text{etanol} + \text{agua})}$$

(4) Ecuación para % de Conversión:

$$\% \text{ Conversión} = \left[\frac{(\% S_t)_{t_x} - (\% S_t)_{t_0}}{(\% S_t)_{FT}} \right] \times 100$$

Dónde: S_t = sólidos totales.

t_0 = tiempo cero.

t_x = tiempo de extracción de la muestra.

ANEXO 5

ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones, es dividida la región infrarroja en tres regiones: infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas habituales de la espectroscopia infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio ($4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) y el infrarrojo cercano, que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa. La técnica de transformada de Fourier supuso una revolución en la espectroscopia en general y particularmente en este tipo de espectroscopia, permitiendo la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

En este método, la radiación infrarroja pasa a través de una muestra. Parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra (ya que aumenta su amplitud de vibración molecular cuya frecuencia coincide con la radiación) y otra parte pasa a través de ella (transmisión). El espectro resultante representa la absorción molecular (es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma) y la transmisión, creando una huella dactilar o región dactilar ($1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) de la muestra. Debido a que cada molécula es una combinación única de átomos, como una huella digital que no hay dos estructuras moleculares que produzcan el mismo espectro infrarrojo. Esto hace que la espectroscopia infrarroja sea útil en varios tipos de análisis. Con la información proporcionada se puede: identificar materiales desconocidos, determinar la calidad o la consistencia de una muestra y la cantidad de componentes en una mezcla.

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación. A continuación se citan algunas de las posibles aplicaciones de esta técnica: caracterización e identificación de materiales (polímeros, plástico, sólidos inorgánicos), análisis y síntesis de productos farmacéuticos, análisis de contaminantes, ciencia Forense (identificación), Biomedicina (análisis de tejidos), conservación artística (análisis de pigmentos, materiales utilizados), industria del reciclaje (identificación de materiales poliméricos), agricultura y alimentación (IR cercano), seguimiento de procesos químicos (polimerizaciones, reacciones catalíticas).

El espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier, con respecto a la mayoría presenta una relación señal/ruido que es mejor que la de los instrumentos dispersivos, aunque también se caracteriza por sus altas resoluciones y por la elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de frecuencias, siendo especialmente útil cuando se restan los espectros para las correcciones de fondo. Finalmente se debe subrayar que los interferómetros no tienen el problema de la radiación parásita, porque cada frecuencia infrarroja se modula a una frecuencia diferente [12].

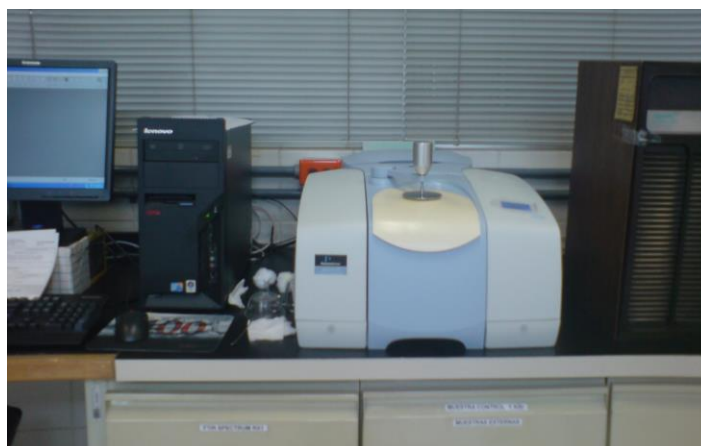


Figura A.5.1 Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier
(PerkinElmer, Spectrum 400 FT-IR).

ANEXO 6

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En esta técnica, la diferencia entre el calor absorbido por unidad de tiempo entre la muestra y un material inerte de referencia, térmicamente se registra durante una rampa de temperatura lineal. La muestra y la referencia se colocan en una placa con sensor que define la resistencia térmica R , y la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se registra en la rampa de temperatura. Por lo general, la diferencia del flujo de calor, que es el cociente negativo de ΔT y R , se representa como una función de la temperatura.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que analiza cómo la capacidad de calor de un material (C_p) cambia por la temperatura. Una muestra de masa conocida se calienta o enfría y los cambios en su capacidad de calor son rastreados como cambios en el flujo de calor. Esto permite la detección de transiciones como fundidos, las transiciones vítreas, los cambios de fase y el curado. Debido a esta flexibilidad, la DSC se utiliza en diversas industrias incluyendo productos farmacéuticos, polímeros, alimentos, papel, imprenta, manufactura, agricultura, semiconductores y productos electrónicos; como la mayoría de los materiales presentan algún tipo de transiciones. La mayor ventaja de la DSC es la facilidad y velocidad con la que se puede utilizar para ver las transiciones en los materiales. Si se trabaja con materiales poliméricos de cualquier tipo la transición vítrea es importante para entender el material. En los cristales, metales, productos farmacéuticos y productos orgánicos puros se puede ver los cambios de fase o polimorfos, y estudiar el grado de pureza de los materiales. Si se va a procesar o destilar materiales, el

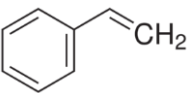
conocimiento de la capacidad de calor de un material y cambios de entalpía se puede utilizar para estimar la eficacia del proceso. Por estas razones, la DSC es la técnica de análisis térmico más común y se encuentra en diversos análisis en el control de procesos, calidad y laboratorios [12, 30, 31].



Figura A.6.1 DSC 1/700/1694 METTLER TOLEDO.

ANEXO 7

HOJAS DE SEGURIDAD

| | |
|---|---|
| <p style="text-align: center;">Estireno</p>  | <p>Sinónimos: feniletileno, vinilbenceno Fórmula: $C_6H_5CH=CH_2$ Peso molecular: 104.15 g/mol</p> |
|---|---|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: líquido, incoloro.

Datos de seguridad:

Punto de fusión / punto de congelación: Punto de fusión / intervalo: -31 °C.

Punto de ebullición: 145–146 °C.

Punto de inflamación: 32.0 °C, en contenedor cerrado.

Densidad: 0.906 g/cm³ a 25 °C.

Solubilidad en agua: Insoluble.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: Evite el contacto con la piel y los ojos. Evitar la inhalación de vapores o nieblas. Mantener alejado de fuentes de ignición - No fumar. Tomar medidas para prevenir la acumulación de carga electrostática.

Condiciones de almacenamiento seguro: Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los envases abiertos deben cerrarse cuidadosamente y mantenerse en posición vertical para evitar derrames. Temperatura de almacenamiento recomendada: 2–8 °C. Sensibles a la luz.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.
Posibilidad de reacciones peligrosas: Los vapores pueden formar mezclas explosivas con el aire.

Condiciones que deben evitarse: Puede polimerizarse sobre la exposición a la luz. Calor, llamas y chispas.

Materiales a evitar: agentes oxidantes, cobre.

Productos de descomposición peligrosos: formados en condiciones de incendio (Óxidos de carbono).

EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala. Causa irritación en el tracto respiratorio.

Ingestión: Puede ser dañino si se ingiere.

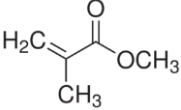
Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Causa irritación en la piel.

Ojos: Provoca irritación en los ojos.

INFORMACIÓN ECOLÓGICA (Persistencia y degradabilidad)

Biodegradabilidad: aeróbica. Resultado > 60% - Fácilmente biodegradable.

Otros efectos adversos: Un peligro para el medio ambiente, no puede ser excluido en el caso de una manipulación o eliminación no profesional. Tóxico para la vida acuática.

| | |
|---|--|
| <p>Metacrilato de metilo</p>  | <p>Fórmula: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ Peso molecular: 100.12 g/mol</p> |
|---|--|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: líquido, incoloro.

Datos de seguridad:

Punto de fusión / punto de congelación: Punto de fusión / intervalo: -48 °C.

Punto de ebullición: 100 °C.

Punto de inflamación: 9 °C, en contenedor cerrado.

Densidad: 0.936 g/cm³ a 25 °C.

Solubilidad en agua: 15 g/L.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: Evite el contacto con la piel y los ojos. Evitar la inhalación de vapores o nieblas. Uso de equipos a prueba de explosiones. Mantener alejado de fuentes de ignición - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de carga electrostática.

Condiciones de almacenamiento seguro: Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los envases abiertos deben cerrarse cuidadosamente y mantenerse en posición vertical para evitar derrames.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas. Posibilidad de reacciones peligrosas: Los vapores pueden formar mezclas explosivas con el aire.

Condiciones que deben evitarse: Calor. Puede polimerizarse sobre la exposición a la luz. Calor, llamas y chispas. Temperaturas extremas y luz directa del sol. Productos peligrosos de descomposición: formados en condiciones de incendio. Óxidos de carbono.

EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala. Causa irritación en el tracto respiratorio.

Ingestión: Puede ser dañino si se ingiere.

Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Causa irritación en la piel.

Ojos: Provoca irritación en los ojos.

| | |
|--|---|
| Hidróxido de sodio NaOH | Sinónimo: Sosa Caustica Fórmula: NaOH Peso molecular: 40.00 g/mol |
|--|---|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: lentejas, blancas.

Datos de seguridad:

pH: 13.0–14.

Punto de fusión / punto de congelación: Punto de fusión / intervalo: 318 °C.

Punto de ebullición: 1390 °C.

Densidad: 2.13 g/cm³.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: Evitar la formación de polvo y aerosoles. Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares donde se forma polvo. Condiciones de almacenamiento seguro: Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Condiciones que deben evitarse: no hay datos disponibles.

Posibilidad de reacciones peligrosas: no hay datos disponibles.

Materiales a evitar: Agentes oxidantes fuertes, ácidos fuertes, materiales orgánicos.

Productos de descomposición peligrosos: formados en condiciones de incendio. - Óxidos de sodio.

EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala. El material es extremadamente destructivo para los tejidos de las membranas mucosas y el tracto superior respiratorio.

Ingestión: Puede ser dañino si se ingiere.

Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Causa quemaduras en la piel.

Ojos: Causa quemaduras en los ojos. Provoca graves quemaduras en los ojos.

INFORMACIÓN ECOLÓGICA (Persistencia y degradabilidad)

Biodegradabilidad: no hay datos disponibles.

Otros efectos adversos: Un peligro para el medio ambiente no puede ser excluida en el caso de una manipulación o eliminación no profesional.

| | |
|---|--|
| <p>Sulfato de sodio anhídrido</p> <p>Na_2SO_4</p> | <p>Fórmula: Na_2SO_4 Peso molecular: 142.04 g/mol</p> |
|---|--|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: cristales, blancos.

Datos de seguridad:

pH: 5.2–8 a 50 g/L a 20 °C.

Punto de fusión: 884 °C.

Punto de inflamación: no aplicable.

Densidad: 2.68 g/mL a 25 °C.

Solubilidad en agua: Soluble.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares donde se forma polvo.

Condiciones de almacenamiento seguro: mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Higroscópico.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Condiciones que deben evitarse: no hay datos disponibles.

Materiales a evitar: ácidos fuertes, aluminio, magnesio.

Productos de descomposición peligrosos: formados en condiciones de incendio. - Óxidos de azufre, óxidos de sodio.

EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala.

Ingestión: Puede ser dañino si se ingiere.

Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Puede causar irritación en la piel.

Ojos: Puede causar irritación en los ojos.

INFORMACIÓN ECOLÓGICA (Persistencia y degradabilidad)

Biodegradabilidad: no hay datos disponibles.

Otros efectos adversos: Un peligro para el medio ambiente no puede ser excluido en el caso de una manipulación o eliminación no profesional. Nocivo para la vida acuática.

| | |
|---|---|
| Oxido de aluminio Al_2O_3 | Sinónimo: alúmina Fórmula: Al_2O_3 Peso molecular: 101.96 g/mol |
|---|---|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: sólido, blanco.

Datos de seguridad:

pH: 9.4–10.1 a 20 °C.

Punto de fusión / punto de congelación: Punto de fusión / intervalo: 2.040 °C.

Punto de ebullición: 2.980 °C.

Densidad: 4.00 g/cm³.

Solubilidad en agua: Insolubles.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares donde se forma polvo.

Condiciones de almacenamiento seguro: Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Fuertemente higroscópico.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Posibilidad de reacciones peligrosas: no hay datos disponibles.

Condiciones que deben evitarse: La exposición a la humedad.

Materiales a evitar: Ácidos fuertes, bases fuertes, trifluoruro de cloro, óxido de etileno, hidrocarburos halogenados, difluoruro de oxígeno, nitrato de sodio, compuestos de vinilo.

Productos de descomposición peligrosos: Formados en condiciones de incendio. – Óxido de aluminio.

EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala.

Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Puede causar irritación en la piel.

Ojos: Puede causar irritación en los ojos.

Ingestión: Puede ser dañino si se ingiere.

INFORMACIÓN ECOLÓGICA (Persistencia y degradabilidad)

Degradabilidad: no hay datos disponibles.

| | |
|--|---|
| <p>Etanol</p> <p>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$</p> | <p>Sinónimos: Alcohol Etílico. Fórmula: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Peso molecular: 46.07 g/mol.</p> |
|--|---|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: líquido, incoloro.

Datos de seguridad:

Punto de fusión: $-114\text{ }^\circ\text{C}$.

Punto de ebullición: $78\text{ }^\circ\text{C}$.

Punto de inflamación: $14.0\text{ }^\circ\text{C}$, en contenedor cerrado.

Densidad: 0.789 g/mL a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Solubilidad en agua: completamente soluble.

Olor: característico.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: Evite el contacto con la piel y los ojos. Evitar la inhalación de vapores o nieblas. Use equipos a prueba de explosiones. Mantener alejado de fuentes de ignición - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de carga electrostática.

Condiciones de almacenamiento seguro: Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los envases abiertos deben cerrarse cuidadosamente y mantenerse en posición vertical para evitar derrames. Conservar en lugar fresco.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Posibilidad de reacciones peligrosas: Los vapores pueden formar mezclas explosivas con el aire.

Condiciones que deben evitarse: Calor, llamas y chispas. Temperaturas extremas y luz directa del sol.

Materiales a evitar: Metales alcalinos, amoníaco, agentes oxidantes, peróxidos.

Productos de descomposición peligrosos: Formados en condiciones de incendio. - Óxidos de carbono.

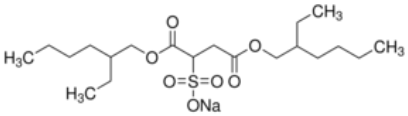
EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala. Causa irritación en el tracto respiratorio.

Ingestión: Puede ser dañino si se ingiere.

Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Causa irritación en la piel.

Ojos: Provoca irritación en los ojos.

| | |
|--|--|
| <p style="text-align: center;">Sulfosuccinato de dioctilo y sodio</p>  | <p>Sinónimo: DOSS, bis (2-etilhexil) sulfosuccinato sal de sodio</p> <p>Fórmula: $C_8H_{17}OOCCH_2CH(SO_3Na)COOC_8H_{17}$</p> <p>Peso molecular: 444.56 g/mol.</p> |
|--|--|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: en forma de cera, blanco.

Datos de seguridad:

pH: sin datos disponibles.

Punto de fusión: 173–179 °C.

Solubilidad en agua: no hay datos disponibles.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: Evite el contacto con la piel y los ojos. Evitar la formación de polvo y aerosoles. Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares donde se forma polvo. Medidas normales de protección preventivas de incendio.

Condiciones de almacenamiento seguro: Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Condiciones que deben evitarse: no hay datos disponibles.

Materiales a evitar: Agentes oxidantes fuertes.

Productos de descomposición peligrosos: Formados en condiciones de incendio. - Óxidos de carbono, óxidos de azufre, óxidos de sodio.

EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala. Causa irritación en el tracto respiratorio.

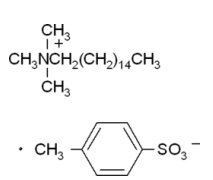
Ingestión: Peligroso si se ingiere.

Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Causa irritación en la piel.

Ojos: Provoca irritación en los ojos.

INFORMACIÓN ECOLÓGICA (Persistencia y degradabilidad)

Degradabilidad: $\geq 95\%$.

| | |
|---|---|
| <p>Tosilato de cetiltrimetilamonio</p>  | <p>Sinónimo: CTAT, Hexadeciltrimetilamonio p-toluenosulfonato</p> <p>Fórmula: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{CH}_3)_3$</p> <p>Peso molecular: 455.74 g/mol</p> |
|---|---|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: polvo, blanco.

Datos de seguridad:

Punto de fusión / punto de congelación: Punto de fusión / intervalo: 245 °C.

Densidad: sin datos disponibles.

Solubilidad en agua: no hay datos disponibles.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: Evite el contacto con la piel y los ojos. Evitar la formación de polvo y aerosoles.

Condiciones de almacenamiento seguro: Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Mantenga en un lugar seco.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Posibilidad de reacciones peligrosas: no hay datos disponibles.

Condiciones que deben evitarse: no hay datos disponibles.

Materiales a evitar: Agentes oxidantes fuertes.

Productos de descomposición peligrosos: Formados en condiciones de incendio. - Óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre.

EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala. Causa irritación en el tracto respiratorio.

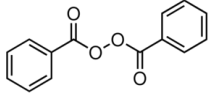
Ingestión: Puede ser dañino si se ingiere.

Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Causa irritación en la piel.

Ojos: Provoca irritación en los ojos.

INFORMACIÓN ECOLÓGICA (Persistencia y degradabilidad)

Degradabilidad: $\geq 90\%$

| | |
|--|--|
| <p>Peróxido de benzoilo</p>  | <p>Sinónimo: Peróxido de dibenzoílo Fórmula: $(C_6H_5CO)_2O_2$ Peso molecular: 242.23 g/mol</p> |
|--|--|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: cristales o polvo blanco.

Datos de seguridad:

Punto de fusión: 103 °C.

Temperatura de autoignición: 80 °C

Solubilidad en agua: Insoluble.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad: Inestable. Autoignición posible.

Condiciones que deben evitarse: Calor. Contaminación.

Materiales que deben evitarse: ácidos fuertes, bases fuertes, agentes oxidantes fuertes, aminas, iniciadores de polimerización, agentes reductores.

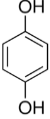
EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala. El material puede ser irritante para las membranas mucosas y para el tracto superior respiratorio.

Ingestión: Puede ser dañino si se ingiere.

Piel: Puede causar irritación en la piel. Puede ser dañino si se absorbe a través de la piel. Se absorbe rápidamente por la piel.

Ojos: Causa irritación en los ojos.

| | |
|--|---|
| <p>Hidroquinona</p>  | <p>Sinónimo: 1,4-bencenodiol, 1,4-dihidroxibenceno Fórmula: C₆H₄(OH)₂ Peso molecular: 110.11 g/mol</p> |
|--|---|

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Apariencia: cristales.

Datos de seguridad:

Punto de fusión: 172–175 °C.

Punto de ebullición: 285 °C.

Punto de inflamación: 165 °C - en contenedor cerrado.

Densidad: 1.332 g/cm³.

Solubilidad en agua: 50 g/L.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura: Evitar la formación de polvo y aerosoles.

Medidas normales de protección preventivas de incendio.

Almacenamiento: Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad: Bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Condiciones que deben evitarse: Aire, luz.

Materiales a evitar: Bases fuertes, agentes oxidantes fuertes.

Productos de descomposición peligrosos: Óxidos de carbono.

EFFECTOS POTENCIALES SOBRE LA SALUD

Inhalación: Puede ser dañino si se inhala. Causa irritación en el tracto respiratorio.

Ingestión: Tóxico si se ingiere.

Piel: Puede ser dañino si se absorbe por la piel. Causa irritación en la piel.

Ojos: Provoca irritación en los ojos.

Órganos que afecta: hígado, riñones, ojos.

INFORMACIÓN ECOLÓGICA (Persistencia y degradabilidad)

Biodegradabilidad biótico / aeróbico: 86% - Fácilmente biodegradable.

Otros efectos adversos: Un peligro para el medio ambiente, no puede ser excluida en el caso de una manipulación o eliminación no profesional. Muy tóxico para los organismos acuáticos.

REFERENCIAS

- [1] Barrett K. E. J. (1975). *Dispersion Polymerization in Organic Media*. U.S.A.: John Wiley & Sons.
- [2] Pirma I. (1992). *Polymeric Surfactants*. U.S.A.: Marcel Dekker.
- [3] Esumi K. (1999). *Polymer Interfaces and Emulsions*. U.S.A.: Marcel Dekker.
- [4] Hunkeler D., F. Candau, C. Pichot, A. E. Hamielec, T. Y. Xie, J. Barton, V. Vaskova, J. Guillot, M. V. Dimonie, and K. H. Reichert (1994). Heterophase polymerizations: A physical and kinetic comparison and categorization. *Adv. Polym. Sci.*, 123,115-133.
- [5] Chow P. Y., L. M. Gan (2005). Microemulsion polymerizations and reactions, *Adv. Polym. Sci.*, 175, 257-298.
- [6] Nomura M., H. Tobita, K. Suzuki (2005). Emulsion polymerization: Kinetic and mechanistic aspect, *Adv. Polym. Sci.*, 175, 1-128.
- [7] Van Herk A. (2006). *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. India: Blackwell Publishing Ltd.
- [8] Sudol E. D. and M. S. El-Aasser (1997). In P. A. Lovell and M. S. El-Aasser (eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Chichester: Wiley.
- [9] Landfester K., N. Bechthold, F. Tiarks and M. Antonietti (1999). Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions. *Macromolecules*, 32, 5222-5228.
- [10] Canelas D. A., D. E. Betts and J. M. De Simone (1997). *A.C.S. Polym. Preprints*, 35, 628.
- [11] Kawaguchi S., K. Ito (2005). Dispersion Polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, 175,299-328.
- [12] Urban D. and Takamura K. (2002). *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*. Germany: Wiley-VCD Verlag GmbH.

- [13] Heuts J.P.A. and G.T. Russell (2006). The nature of the chain-length dependence of the propagation rate coefficient and its effect on the kinetics of free-radical polymerization, 1. Small-molecule studies. *Eur. Polym. J.*, 42, 3-20.
- [14] Laureau C., M. Vicente, M.J. Barandiaran, J.R. Leiza and J.M. Asua (2001). Effect of the composition profile of 2-ethyl hexyl acrylate/methyl methacrylate latex particles on adhesion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1258-1265.
- [15] Lee, D.I. (1997). In J.M. Asua (ed.). *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [16] Plessis C., G. Arzamendi, J.R. Leiza, H.A.S. Schoonbrood, D. Charmot and J.M. Asua (2001). Kinetics and polymer microstructure of the seeded semibatch emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and styrene. *Macromolecules*, 34, 5147-5157.
- [17] Warson H. and C.A. Finch (2001). *Applications of Synthetic Resin Lances*. UK: John Wiley & Sons.
- [18] Lovell P.A. and D. Pierre (1997). In P.A. Lovell and M.S. El-Aasser (eds), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. UK: John Wiley & Sons.
- [19] McDonald C.J. and M.J. Devon (2002). Hollow latex particles: synthesis and applications. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 99, 181-213.
- [20] Castelvetro V. and de Vita C. (2004). Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 108-109, 167-185.
- [21] Arevalillo A., Amaral M. and Asua J.M. (2006). Rheology of concentrated polymeric dispersions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3280-3286.
- [22] Guyot A., Chu F.X., Schneider M., Graillat C. and McKenna T.F. (2002). High Solids Content Latexes. *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1573-1615.
- [23] Ottewill, R.H. (1997). In J.M. Asua (ed.), *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [24] Harkins W.D. (1947). A general theory of the mechanism of emulsion polymerization II. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428-1444.
- [25] Fitch R.M. and Tsai C.H. (1971). In R.M. Fitch (ed.). *Polymer Colloids*. New York: Plenum Press.
- [26] Ugelstad J. and Hansen F.K. (1976). Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerization. *Rubber Chem. Technology*. 49, 536-609.

- [27] Smith W.V. and Ewart R.H. (1948). Kinetics of emulsion polymerization. *J. Chem. Phys.*, 16, 592-599.
- [28] Rodríguez R., Barandiaran M.J., Asua J.M. (2008). Polymerization strategies to overcome limiting monomer conversion in silicone-acrylic miniemulsion polymerization, *Polymer*, 49, 3, 691-696.
- [29] Othman N.S., G. Févotte, T.F. McKenna (2004). Biobjective control of emulsion polymerizations: Control of the polymer composition and the concentration of monomer in the polymer particles, *Chemical Engineering Journal*, 98, 1-2, 69-79.
- [30] Turi A.E. (1981). *Thermal Characterization of Polymer Materials*. U.S.A.: Academic Press.
- [31] Bicerano J. (1996). *Prediction of Polymer Properties*. U.S.A.: Marcel Dekker.