



Instituto Politécnico Nacional

*Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas*

*Síntesis y Evaluación de Adhesivos Sensibles a la Presión Núcleo-
Coraza vía polimerización en Emulsión y Mini emulsión*

T E S I S

*Para Obtener el Grado de
Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica*

Presenta

MARIBEL AQUINO BOLAÑOS

Asesores

Dr. Carlos Gómez Yañez

Dra. Mónica de la Luz Corea Tellez



México D.F.

2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14 Bis

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 11:00 horas del día 6 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Síntesis y Evaluación de Adhesivos Sensibles a la Presión Núcleo-Coraza Vía Polimerización en Emulsión y Mini Emulsión"

Presentada por el alumno:

AQUINO
Apellido paterno

BOLAÑOS
Apellido materno

MARIBEL
Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	0	9	1	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis



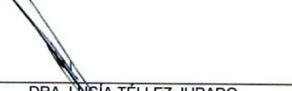
DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ



DRA. MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ



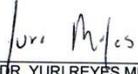
DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ



DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO



DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA



DR. YURI REYES MERCADO


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIRECCIÓN

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 9 del mes de Diciembre del año 2013 el (la) que suscribe Maribel Aquino Bolaños alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro B110913, adscrito(a) a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez, Dr. Carlos Gómez Yáñez y cede los derechos del trabajo titulado

Síntesis y Evaluación de Adhesivos Sensibles a la Presión Núcleo-Coraza vía polimerización en Emulsión y Mini emulsión, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones maribel.aquino29@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Maribel Aquino Bolaños
Nombre y firma del alumno(a)

Indice

Contenido	Página
<i>Agradecimientos</i>	<i>I</i>
<i>Resumen</i>	<i>III</i>
<i>Abstract</i>	<i>V</i>

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1	<i>Adhesivos Sensibles a la Presión</i>	<i>3</i>
1.1.1	<i>Clasificación de los PSA´s</i>	<i>3</i>
1.2	<i>Sistema de Adhesión</i>	<i>4</i>
1.3	<i>Propiedades Mecánicas</i>	<i>4</i>
1.4	<i>Química Polimérica</i>	<i>6</i>
1.4.1	<i>Polimerización vía Radicales Libres</i>	<i>7</i>
1.4.2	<i>Polímeros Entrecruzados</i>	<i>8</i>
1.5	<i>Polimerización en Emulsión</i>	<i>10</i>
1.5.1	<i>El modelo de Harkings</i>	<i>11</i>
1.6	<i>Partículas Entrecruzadas</i>	<i>14</i>
1.7	<i>Polimerización vía Mini emulsión</i>	<i>16</i>
1.7.1	<i>Mecanismo de Polimerización en Mini emulsión</i>	<i>16</i>
1.7.2	<i>Ultrasonido</i>	<i>17</i>
1.7.3	<i>Cinética de polimerización en mini emulsión</i>	<i>18</i>

CAPITULO 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1	<i>Materiales y Equipos</i>	<i>21</i>
------------	-----------------------------	-----------

2.2	<i>Etapa Exploratoria</i>	24
2.2.1	<i>Formulación</i>	24
2.2.2	<i>Cinética de Reacción</i>	26
2.3	<i>Polimerización en Emulsión</i>	29
2.3.1	<i>Síntesis de Semilla</i>	29
2.3.2	<i>Síntesis de Núcleo</i>	30
2.3.3	<i>Síntesis de Coraza</i>	30
2.4	<i>Polimerización en Mini Emulsión</i>	31
2.4.1	<i>Síntesis de Semilla</i>	31
2.4.2	<i>Síntesis de Núcleo</i>	32
2.4.3	<i>Síntesis de Coraza</i>	32

CAPITULO 3

METODOS DE CARACTERIZACION

3.1	<i>Gravimetría</i>	34
3.2	<i>Dispersión de luz</i>	35
3.2.1	<i>Tamaño de Partícula</i>	35
3.2.2	<i>Potencial Zeta</i>	36
3.3	<i>Potenciometria</i>	36
3.4	<i>Temperatura de Transición vítrea</i>	37
3.5	<i>Peso Molecular</i>	39
3.6	<i>Propiedades Mecánicas</i>	40

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1	<i>Gravimetria</i>	42
4.2	<i>Dispersion dinámica de luz</i>	44
4.3	<i>Potenciometria</i>	48
4.4	<i>Potencial Zeta</i>	52
4.5	<i>Temperatura de Transición vítrea</i>	53
4.6	<i>Peso Molecular</i>	57
4.7	<i>Morfologia</i>	58
4.8	<i>Formación de película</i>	59
4.9	<i>Propiedades Mecánicas</i>	62
4.9.1	<i>Fuerza de pelaje (peel)</i>	63
4.9.2	<i>Sensibilidad a la Presión (Loop tack)</i>	65
4.9.3	<i>Esfuerzo al corte (Shear)</i>	68

CAPITULO 5
CONCLUSIONES

<i>Conclusión General</i>	70
<i>Sugerencias para trabajos futuros</i>	72
<i>Referencias</i>	73
<i>Lista de Figuras</i>	77
<i>Lista de Tablas</i>	79
<i>Anexo A</i>	81

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional, por permitirme ser parte de su sistema de formación de posgrado, educación pública encaminada a la formación de profesionistas de alto nivel académico al servir al desarrollo del país.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) por ser una escuela que resguarda profesores comprometidos en la formación de buenos profesionistas.

Al Laboratorio de Polímeros y de Ingeniería Ambiental, por facilitarnos los equipos e instalaciones requeridos en la realización de este trabajo.

A la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación por las facilidades en la realización de trámites.

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.”
Albert Einstein.

A mis papas

Por darme lo mejor de ustedes, por su aliento para seguir mis sueños. Gracias por su apoyo a lo largo de este tiempo.

A mis hermanas Esperanza y Lucía

Por darme su apoyo, consejos y ayuda, pero sobre todo por su alegría.

A mis compañeros de Posgrado,

Por darme ayuda en este lapso de tiempo, por sus alegrías y por su amistad, a esa persona que fue algo especial en este tiempo tan importante en mi vida, gracias a todos.

A mis Asesores Dra. Mónica Corea Téllez y Dr. Carlos Gómez Yáñez

Por permitirme ser parte de su propuesta y equipo de trabajo, por su ayuda durante la experimentación, análisis y elaboración de esta tesis. Por la facilidad de material para la experimentación, por sus consejos en la elaboración de esta tesis.

A los sinodales; Dra. Lucia Téllez, Dra, Ma. De los Ángeles, Dr. Yuri

Por su colaboración y aportaciones durante la revisión de este escrito.

Al Laboratorio de Ambiental y de Polímeros, la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, y al Instituto Politécnico Nacional, escuela que me formó profesional y moralmente.

Gracias a todos,

Maribel.

Resumen

Síntesis de látex poliméricos se obtuvieron mediante polimerización en emulsión y mini emulsión vía proceso semicontinuo. La síntesis realizada por etapas partió de la síntesis de una semilla vía batch, seguido de polimerizaciones semicontinuas bajo condiciones de defecto de monómero para controlar la morfología y concentración en el interior y superficie de las partículas. Se obtuvieron partículas acrílicas con morfología núcleo-coraza, de composición poli(acrilato de butilo-acrilato de 2-etilhexilo) (P(ABu-EHA) en proporción 50/50 p/p para núcleo y coraza. El núcleo fue entrecruzado con diferentes concentraciones de Di metacrilato de Etilen Glicol (EDGM) de 0, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8%, mientras que la coraza se funcionalizó con Ácido Acrílico (AA) en concentraciones de 0,1 ,3 y 5 % p. Los materiales fueron caracterizados mediante técnicas gravimétricas, dispersión de luz estática, microscopia electrónica, potenciometría y potencial zeta. La evaluación final como Adhesivos Sensibles a la Presión (PSA´s) fue mediante propiedades mecánicas de sensibilidad a la presión, fuerza de pelaje y esfuerzo al corte.

Los resultados obtenidos permiten relacionar variables de proceso con variables de formulación. La diferencia de ambos procesos no afectó la conversión de monómero, corroborándose mediante gravimetría. Emulsión convencional y mini emulsión permitieron obtener partículas monodispersas con índices de polidispersidad de 1-1.3, la distribución de tamaños para sistemas de mini emulsión fue ligeramente menor que emulsión convencional. El tamaño promedio de las partículas para emulsión convencional fue de 400-500 nm y para mini emulsión 200 nm aproximadamente. Por otro lado, las microscopías muestran que se obtuvieron partículas con una distribución de tamaños de partícula homogéneos. Microscopia electrónica de Transmisión permitió identificar la morfología núcleo-coraza y también observar la filmicación mediante la interdifusión de las partículas en estado seco. La medición de Potencial Zeta permitió definir la estabilidad de las emulsiones de acuerdo a la concentración de ácido acrílico en la superficie de las partículas, la relación AA- potencial zeta es inversamente proporcional para emulsión convencional y mini emulsión.

El óptimo valor de potencial zeta para emulsión convencional se encuentra a 3% AA y 0.6 EDGM y para mini emulsión a 1% AA y 0.6 EDGM. Mediciones de pH corroboran la existencia de grupos carboxílicos ionizados en las partículas poliméricas. Las temperaturas de transición vítrea muestran un comportamiento especial, debido a que el EDGM hace evidente una reticulación intramolecular que solo permite definir una Tg de aproximadamente -53.5°C para todos los látexs sintetizados por emulsión convencional y de -52°C para mini emulsión.

Las determinaciones de peso molecular muestran una ligera variación en emulsión convencional y mini emulsión, a mayor concentración de EDGM mayor PM. Los valores obtenidos de $1 \cdot 10^6$ son pesos característicos de este tipo de polímeros.

La especificación final de las emulsiones y mini emulsiones obtenidas depende de la aplicación requerida, en nuestro estudio el equilibrio de las propiedades mecánicas definen su aplicación.

Generalmente un alto valor de las propiedades evaluadas muestra un adhesivo estable, de buenas propiedades geológicas y de variadas aplicaciones, sin embargo estudios de PSA's muestran que al aumentar sensibilidad a la presión y fuerza de pelaje, el esfuerzo al corte disminuye.

Para emulsión convencional el aumento en concentración de EDGM aumenta la fuerza de pelaje, sin embargo disminuye sensibilidad a la presión y esfuerzo al corte, por su lado, el aumento en concentración de AA aumenta considerablemente la sensibilidad a la presión y fuerza de pelaje manteniendo el esfuerzo al corte. Para todos los sistemas de emulsión el balance de propiedades se encuentra en 3% AA y 0.6 %EDGM. Para mini emulsión aumentar concentración de EDGM aumenta la fuerza de pelaje y esfuerzo al corte pero disminuye la sensibilidad a la presión, el AA aumenta sensibilidad a la presión y prácticamente mantiene la fuerza de pelaje y esfuerzo al corte.

La comparación final de las propiedades mecánicas por ambos procesos de emulsión convencional y mini emulsión muestra que emulsión convencional presenta valores mayores en las propiedades mecánicas.

Abstract

Conventional emulsion and mini emulsion polymerization latexes were carry out by semi-continuous process. The synthesis started with a seeded batch, followed by semi-continuous polymerization under starved feed conditions to control the morphology and concentration inside and on the surface of the particles. Poly(butyl acrylate-co- 2-ethylhexyl acrylate) was used for the seed and the core, the inner shell was Poly(butyl acrylate-co- 2-ethylhexyl acrylate) cross-linked with Di ethylene glycol methacrylate (EDGM) , and Acrylic Acid (AA) was on the outer shell.

The composition Poly(Abu- EHA) was 50/50 w / w for core and shell . The core was cross-linked with 0, 0.2, 0.4 , 0.6 and 0.8 % of concentration, while the shell was functionalized with 0, 1 , 3 and 5 % w of AA. The latexes were characterized by gravimetric techniques , static light scattering , electron microscopy, zeta potential and potentiometry . The evaluation as Pressure Sensitive Adhesives (PSA 's) was by their mechanical properties, peel, loop tack and shear.

Gravimetry showed that difference between two processes don't affect the monomer conversion. Conventional emulsion and mini emulsion allowed obtaining monodisperse particles with 1-1.3 of polydispersity indices, the size distribution for mini emulsion systems was slightly lower than conventional emulsion. The particle size average for conventional emulsion was 400-500 nm and 200 nm for mini emulsion . Microscopy shown homogenous particle size distribution. Transmission electron microscopy identified core-shell morphology, the film was defined by particles interdiffusion in dry state. Zeta potential measurements defined the latex stability according AA concentration on the particle surface. To conventional emulsion and mini- emulsion the increase of AA concentration reduced the zeta potential. For conventional emulsion the best zeta potential value is with 3 % AA and 0.6% w EDGM, to mini emulsion was 1 % AA and 0.6%w EDGM.

Ionised carboxylic groups were taken by pH measurements. Due to intramolecular crosslinking by EDGM, the transition glass temperature was defined -53.5°C for conventional emulsion l atexs and -52°C for mini emulsion.

Molecular weight determinations showed a slight variation in conventional emulsion and mini-emulsion, a higher concentration of EDGM higher PM. 1×10^6 values are common to this polymers.

In our study the balance of mechanical properties defines the PSA's application.

Generally high mechanical properties shows a stable adhesive, good rheological properties and applications, however PSA's studies shown that increasing peel and loop tack strength the shear decreases.

For conventional emulsion, EDGM concentration increased peel, however decreases loop tack and shear, to AA concentration increased greatly the loop tack and peel but maintaining shear force. For emulsion the systems balance is in 3%w AA and 0.6 %w EDGM. For mini emulsion EDGM concentration increases peel and shear but decreases the loop tack, AA increased peel and practically maintains the peel and shear force.

Comparison in mechanical properties between conventional emulsion and mini emulsion processes shown conventional emulsion has higher values.

CAPÍTULO I

Generalidades

1.1. Adhesivos Sensibles a la Presión

Los Adhesivos Sensibles a la Presión (PSA's), son materiales poliméricos con propiedades viscoelásticas (elastómeros), que en su estado seco son permanentemente pegajosos. A temperatura ambiente pueden adherirse a una variedad de superficies con la aplicación de una ligera presión y sin reacción química⁽¹⁾.

1.1.1. Clasificación de los PSA's

Los adhesivos se pueden clasificar por su origen, uso y aplicación. Específicamente los PSA's en base a su aplicación tenemos:

- a) Base agua,
 - b) Base solvente
 - c) Hot melts
-
- a) Los PSA's base agua, son llamados así porque el medio utilizado para su obtención es la fase acuosa. El proceso de manufactura es la polimerización en *emulsión* donde el producto es un látex. A fin de que las partículas de polímero se unan para formar un conjunto continuo y sea capaz de fluir en contacto con las superficies adherente, los adhesivos obtenidos deben estar por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g) a la temperatura de uso⁽²⁾. El látex, dependiendo de su composición y la aplicación, es formulado para obtener el PSA adecuado.
 - b) Los PSA's base solvente, se componen principalmente de elastómero, adherente y acarreador (solvente). Estos materiales confieren su adhesión a las interacciones químicas en la interface. Así, los polímeros utilizados deben ser lineales o ramificados. Cuando no es necesario el entrecruzamiento la buena adhesión dependerá del efecto de difusión del adhesivo sobre el sustrato. En este tipo de adhesivos el tiempo requerido para la adhesión es menor debido a que el solvente se evapora más rápidamente que el agua.

- c) Los Hot Melt se presentan en estado sólido a temperatura ambiente. Generalmente son resinas termoplásticas que funden para convertirse en líquido y puedan ser aplicados a los materiales a unir formando una buena adhesión cuando solidifican en el enfriamiento después de aplicar sobre las superficies una presión moderada ⁽³⁾. Hot melt poseen una resistencia razonable en cuestión de minutos, pero se ablandan y desplazan cuando son expuestos a temperaturas elevadas.

1.2. SISTEMA DE ADHESION

La adhesión corresponde al sistema de fuerzas (físicas y químicas) que permitan la unión adhesivo-substrato, la *adhesión* se refiere a una fina capa (capa límite) que existe entre el substrato y el adhesivo ⁽⁴⁾.

Los PSA's obtienen su desempeño del balance de fuerzas físicas (interacción con el substrato) y fuerzas químicas (interacción de los enlaces poliméricos internos), Figura 1.1. Las *fuerzas físicas o de adhesión* son debidas a las fuerzas intermoleculares que permiten dar estructura, deformabilidad y elasticidad. Las *fuerzas químicas o de cohesión* dependen de las interacciones de los enlaces químicos covalentes, cargas y ramificaciones entre las moléculas que constituyen el adhesivo permitiendo la estabilidad de las moléculas poliméricas.

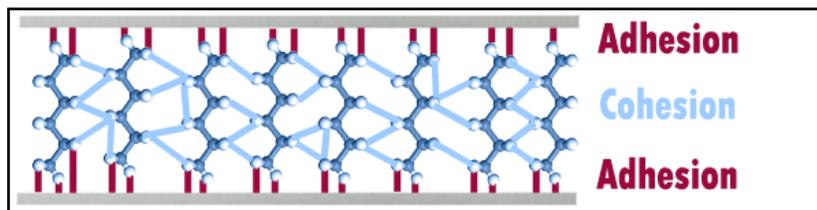


Figura 1.1 Fuerzas adhesión-cohesión en adhesivos.

1.3. PROPIEDADES MECANICAS

Las pruebas enfocadas a medir el desempeño de los PSA's, son principalmente tres:

- Fuerza de despegue (peel)
- Sensibilidad a la presión (tack)
- Esfuerzo al corte (shear)

- a) **Peel (ASTM D 3330/D 3330M-04):** Ensayo que mide la adhesión a la superficie mediante el despegue de los PSA's, Figura 1.2. Es la fuerza requerida para remover el PSA de una superficie de prueba bajo condiciones estándar de un ángulo (180° ó 90°). Utilizando diferentes tiras, se mide la adhesión después de 20 minutos y de 24 horas.



Figura 1.2 Ensayo peel.

- b) **Tack (ASTM D 2979-01):** Fuerza requerida para separar el adhesivo del adherente en la interfase solo después de que han estado en contacto, bajo una presión igual al peso del articulo sensible a la presión, en un área igual a una pulgada cuadrada. El valor de tack informa sobre la adhesión inmediata sobre un sustrato polar y liso, Figura 1.3.



Figura 1.3 Ensayo tack.

- c) **Shear (ASTM D 3983-98):** Medida real de la resistencia de la estructura interna del polímero, describe la habilidad del PSA para permanecer adherido bajo una presión constante aplicada de manera paralela a la superficie del material y del sustrato, Figura 1.4



Figura 1.4 Ensayo Shear

1.4. QUÍMICA POLIMÉRICA

La calidad del producto polimérico es un sistema complejo que depende del procedimiento de polimerización, condiciones de proceso, estructura molecular, morfológica, etc.

Las características físicas, químicas, térmicas, reológicas y mecánicas son distintas para cada procedimiento, y por tanto su aplicación como producto final dependerá de las variables modificadas.

La arquitectura macromolecular depende de varios factores; mecanismo de polimerización, naturaleza química de los monómeros, estado físico del sistema de reacción y también del tipo de configuración de reactor.

La variación de factores anteriores repercute en: distribución de pesos moleculares, distribución de la composición de copolímero, distribución de longitudes secuenciales de cadena, tamaño de partícula, ramificaciones y estereorregularidad.

Los mecanismos de reacción poliméricos son: por pasos o por cadena. ⁽⁵⁾.

Las polimerizaciones se diferencian en varias características, pero la diferencia más importante está en la identidad de las especies que pueden reaccionar unos con otros. Otra diferencia es la forma en que el tamaño molecular del polímero depende del grado de conversión.

Polimerizaciones por paso:

- Proceden por la reacción de manera escalonada entre los grupos funcionales de los reactivos (dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.).
- La reacción se produce entre cualquiera de las especies de distinto tamaño presentes en el sistema de reacción.

Polimerización en cadena:

- Se utiliza un iniciador para producir una especie de iniciador R^* con un centro reactivo.
- El crecimiento del polímero es por cadena; el monómero solo reacciona con el centro reactivo, no reacciona con el monómero y los diferentes tamaños de las especies, tales como dímeros, trímero, tetrámero, y n-meros.

1.4.1. Polimerización vía Radicales Libres

La esencia de la polimerización vía radicales libres es la rotura del doble enlace en la molécula de monómero. Tiene lugar a través de un mecanismo de reacción en cadena, donde se distinguen tres etapas principales: iniciación, propagación, y terminación⁽⁶⁾.

El mecanismo de reacción y las ecuaciones de velocidad correspondientes se dan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Pasos básicos de la polimerización vía radicales libres

Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2R$ $R + M \xrightarrow{k_i} P_1$	$R_i = f k_d [I]$
Propagación	$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$	$R_p = k_p [P_n][M]$
Terminación	$P_n + P_m \xrightarrow{k_t} P$	$R_t = k_t [P]^2$

La velocidad de polimerización se puede derivar a través de un estado estacionario⁽⁷⁾:

$$R_i = R_t \quad 1.1$$

O

$$2f k_d [I] = k_t [P]^2 \quad 1.2$$

Consecuentemente,

$$[P] = \left[\frac{2f k_d [I]}{k_t} \right]^{0.5} \quad 1.3$$

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} (2f k_d)^{0.5} [I]^{0.5} [M] \quad 1.4$$

Es decir, la velocidad de polimerización es de primer orden con respecto a la concentración de monómero, mientras que de orden 0.5 con respecto al iniciador. La ecuación 1.4 es la ecuación ideal de la polimerización vía radicales libres.

La polimerización vía radicales libres presenta las siguientes características:

- Rápida aparición de polímeros de alto peso molecular.
- Presencia de monómero durante todo el proceso de polimerización.
- Cinética auto catalítica.
- Inhibición de la reacción por aditivos, los cuales reaccionan con los radicales libres sin haber iniciado una cadena de polímero.

En la figura 1.5, se muestra el esquema de polimerización vía radicales libres.

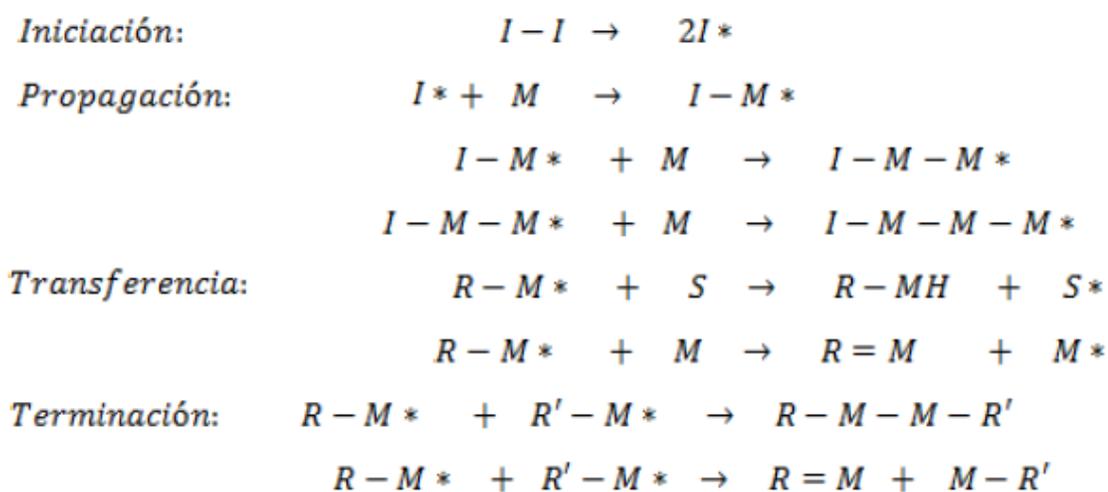


Figura 1.5. Representación esquemática de la polimerización vía radicales libres.

1.4.2 Polímeros entrecruzados

Polímeros con estructura A-B más un monómero A_f (con f >2, f; funcionalidad) lleva a polímeros con estructuras entrecruzadas o también llamadas reticuladas.

La obtención de látex con partículas entrecruzadas se puede dividir en tres categorías: *entrecruzamiento homogéneo* (i.e. intra-partícula), *entrecruzamiento interfacial* y *entrecruzamiento intersticial*.

- a) Entrecruzamiento homogéneo, un monómero entrecruzante di-funcional o multifuncional se agrega a co-monómeros para formar látex con una

distribución homogénea de sitios entrecruzados en las partículas. De esta manera, las partículas de látex (que por sí mismas sufren entrecruzamiento homogéneo) pueden dispersarse en una estructura polimérica entrecruzada.

- b) Entrecruzamiento interfacial, grupos funcionales (puentes de hidrogeno, enlaces covalentes, entrecruzamiento iónico, etc.) se localizan en la superficie de partículas adyacentes que entran en contacto una con otra durante la formación de la película y bajo ciertas condiciones (temperatura, humedad, etc.) forman estructuras entrecruzadas.
- c) El entrecruzamiento intersticial, ocurre en fase acuosa, donde polímeros solubles en agua sufren reacciones de entrecruzamiento ⁽⁸⁾, generalmente los grupos funcionales (e.g. carboxilos) presentes sobre la superficie de las partículas, pueden reaccionar con alguno de los grupos disponibles en la fase polímero-agua (e.g. grupos methoxi, etc.) para contribuir a una estructura entrecruzada.

El entrecruzamiento homogéneo de un polímero, se distingue por la aparición de la gelificación en algún momento de la polimerización, *punto gel*, que lleva a la formación visible de un gel o fracción de polímero insoluble (punto en el que el sistema pierde fluidez).

El gel es insoluble en todos los disolventes a temperaturas elevadas bajo condiciones en las que la degradación del polímero no ocurre.

El gel corresponde a la formación de una red infinita en la que moléculas de polímero se han reticulado entre sí para formar una molécula macroscópica. La porción de no gel del polímero permanece soluble en disolventes y se refiere como *sol*. A medida que la polimerización y gelificación proceden más allá del gel punto, la cantidad de gel aumenta a expensas de la sol a medida que más y más cadenas de polímero del sol se reticulan al gel. Hay un cambio dramático físico que se produce durante el proceso de gelificación. La mezcla de reacción se transforma en un polímero de infinita viscosidad.

Los monómeros utilizados para preparar látex entrecruzados homogéneamente, son el divinilbenceno (DVB) para sistemas no acrílicos, y el di metacrilato de etilenglicol (EGDM) para sistemas acrílicos. El agente entrecruzante se agrega a

formulaciones de látex como agente reticulante, especialmente en el caso de partículas core/shell, para promover la adhesión entre las capas poliméricas⁽⁹⁾.

1.5 POLIMERIZACION EN EMULSIÓN

La polimerización vía radicales libre puede llevarse a cabo bajo procesos homogéneos o heterogéneos. En los procesos homogéneos los polímeros son solubles en sus monómeros, las polimerizaciones en solución y en masa son ejemplos, mientras que en polimerizaciones heterogéneas, el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante, generalmente agua; emulsión y suspensión son ejemplos de procesos heterogéneos.

La polimerización en emulsión (EP) tuvo su inventiva durante la Segunda Guerra Mundial, para el desarrollo de materiales poliméricos que actuaran como recubrimientos.

La polimerización en emulsión, figura 1.6, presenta ventajas tales como⁽¹⁰⁾:

- Polímeros de alto peso molecular se pueden producir a velocidades de polimerización rápidos.
- La fase continua es agua, que es un excelente conductor de calor y permite que el calor sea eliminado del sistema, permitiendo muchos métodos de reacción para aumentar su velocidad de reacción.
- Dado que las moléculas de polímero están contenidas dentro de las partículas, la viscosidad del medio de reacción se mantiene próxima a la del agua y no depende del peso molecular.
- El producto final puede ser utilizado como se obtiene y no generalmente necesita ser alterado o procesado.

La polimerización en emulsión produce polímeros coloidales, llamados latexs. La polimerización en emulsión convencional emulsifica monómero, que comprenden gotas con diámetros de tamaño de 5-10 micras o mayores. En contraste el tamaño del látex obtenido que varía de 100 a 500 nm o de menor tamaño.⁽¹¹⁾

En el mecanismo y cinética, esta dado por el transporte de material y especies reactivas. La termodinámica del sistema (equilibrio y fuerzas de transporte) es afectada por la contribución de energía libre superficial debido a las grandes áreas superficiales de las partículas y/o gotas de monómero.

La polimerización en emulsión vista desde un punto *cinético cualitativo* se basa en el modelo Harkins, al igual que existen otros modelos que enfocan la polimerización en emulsión desde puntos de vista *cuantitativos*, como el de Smith-Ewart, donde se estudia las velocidades de reacción entre los monómeros en función de las concentraciones de los mismos.

1.5.1 El modelo de Harkings.

Un tensoactivo, da lugar a agregados de moléculas auto ensambladas, llamadas micelas, que presentan su parte hidrofílica a la fase acuosa y en su interior su parte hidrófoba, pudiendo acomodar especies orgánicas tales como monómero. Los agregados se formarán cuando se excede la Concentración Micelar Crítica, o CMC.

El monómero se presenta en forma de gotas estabilizadas por una fina capa de emulsionante, y en un menor grado, disueltas en la fase acuosa ⁽¹²⁾.

El modelo propone que la mezcla inicial, antes de cualquier reacción incluye:

- Agua (fase continua)
- Monómeros
- Tensoactivo
- Iniciador (soluble en la fase acuosa)
- Solucion Buffer

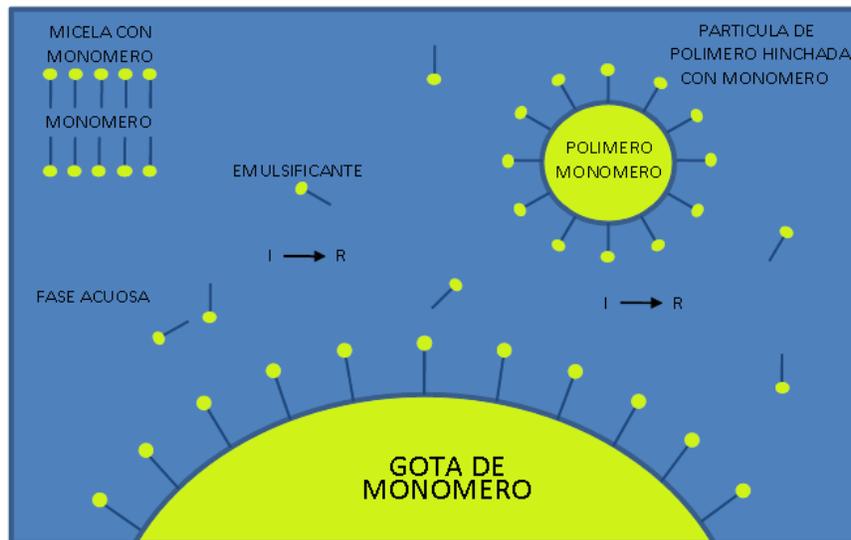


Figura 1.6. Representación esquemática de los componentes de un sistema de polimerización en emulsión

El modelo distingue tres etapas:

Intervalo I, Nucleación:

Los radicales libres (primarios u oligomericos) se generan en la fase acuosa y paulatinamente difunden dentro de las micelas nucleando partículas.

Existen dos tipos de nucleación:

- Nucleación micelar, predomina cuando la concentración de surfactante está arriba de su CMC, ocurre cuando los radicales primarios entran a las micelas o cuando crecen a una longitud critica hasta precipitar en las micelas.
- Nucleación homogénea, los radicales oligomericos crecen muy rápido que llegan a ser insolubles y precipitan antes de entrar a la micela, los cuales después se estabilizan por la absorción de surfactante y una posterior absorción de monómero llegan a formar partículas similares a las formadas por nucleación micelar.

Si en la micela aparece un radical libre susceptible de reaccionar y formar polímero, se denomina partícula de látex. La velocidad de captación es proporcional a la superficie de la micela, ya que su superficie específica es mucho mayor al de las gotitas de monómero.

Al adsorber monómero la partícula aumenta de tamaño hasta alcanzar el equilibrio con la tensión superficial, entonces que la partícula de látex ha alcanzado la concentración de saturación.

A medida que la polimerización progresa, cantidades de monómero procedentes de la capa acuosa se incorporan (por difusión) al macro radical en crecimiento. Figura 1.7.

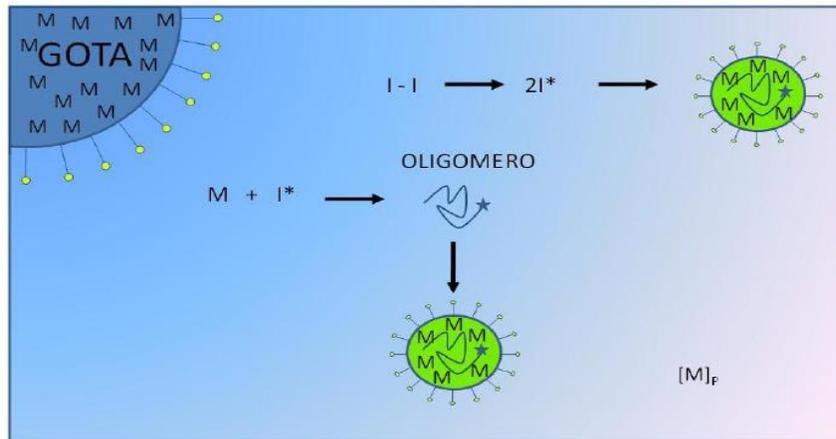


Figura 1.7. Estado inicial cuando las gotas y micelas están presentes

Para mantenerse estabilizadas, las partículas necesitan cada vez un mayor número de moléculas de emulsionante con las que recubrir su tamaño creciente hasta que la concentración de emulsionante decrece por debajo de la CMC, Harkins propone que la nucleación terminara cuando el área superficial de las partículas hinchadas con monómero llegue a ser adecuada para acomodar todo el emulsificante (i.e. cuando las micelas desaparecen).

Intervalo II, Crecimiento:

Comenzara con una gran población de partículas, no existirán micelas y habrá muy poco surfactante disuelto y la mayoría del monómero sin reaccionar aun se encontrara en las gotas. En esta fase las partículas crecen a expensas de las gotas de monómero, las cuales disminuirán en tamaño y cantidad, Figura 1.8.

Flory (1953) mostró que la transferencia de masa del monómero es demasiado rápida para suplir monómero y mantener concentraciones de saturación en las fases acuosa y de las partículas.

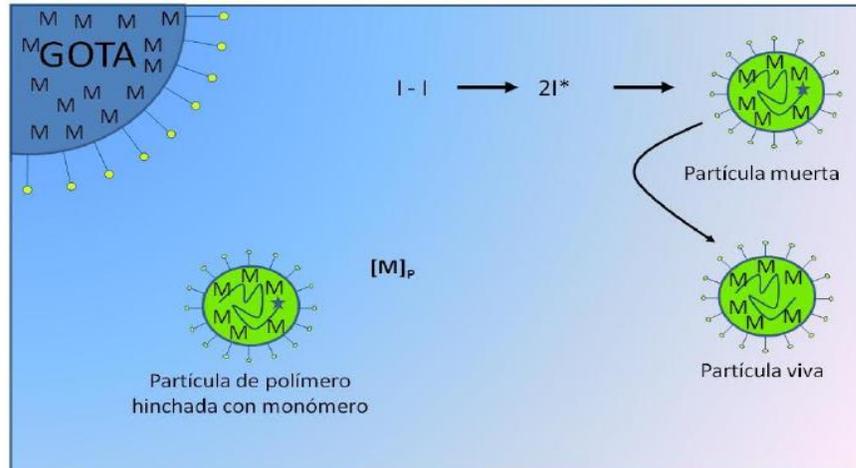


Figura 1.8. Diagrama representativo durante la fase de propagación.

Intervalo III, Agotamiento:

Comienza cuando las partículas son saturadas con monómero y continua hasta el final de la conversión o hasta cuando la reacción es detenida. Figura 1.9. El tamaño de las partículas hinchadas con monómero disminuye durante esta etapa debida al cambio de densidad cuando el monómero es convertido a polímero. La fracción volumen de la fase polímero- partícula disminuirá durante el intervalo III y el potencial iónico superficial neto aumentara por dos razones: primero, el surfactante se distribuirá sobre una muy pequeña área superficial. Segundo, los grupos del iniciador iónico serán distribuidos en la superficie.

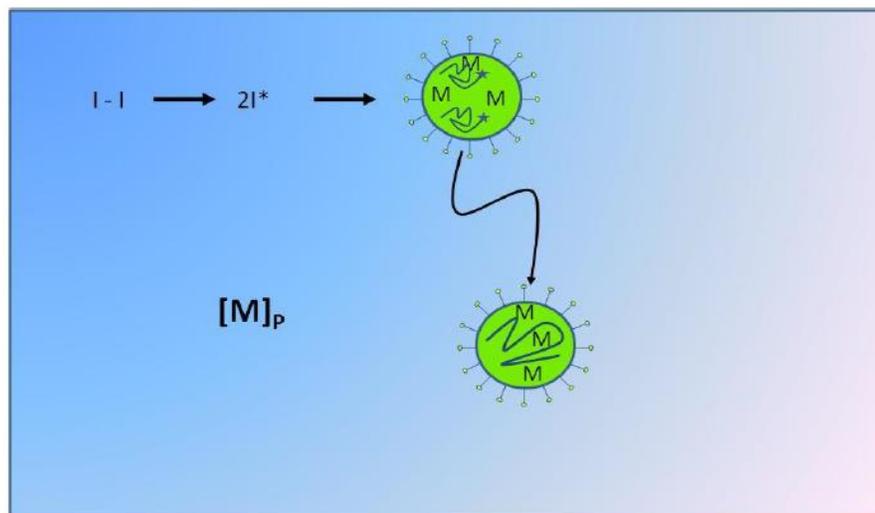


Figura 1.9. Diagrama representativo durante la fase de agotamiento

1.6 PARTICULAS NANOESTRUCTURADAS

Las partículas de tamaño nanométrico con diferente morfología, se obtienen con la finalidad de impartir propiedades físicas y químicas para usos y aplicaciones específicos. En una polimerización basada en una semilla, dependiendo de las variables de polimerización, se obtienen latex con estructuras distintas, tales como nucleo-coraza, hemiesféricas, con inclusiones, nucleo-coraza invertida, etc.

La obtención de látex nano estructurados, figura 1.10, está determinada por la influencia de dos factores en el sistema de polimerización: cinéticos y termodinámicos. Los factores termodinámicos determinan la morfología en equilibrio, mientras que los factores cinéticos determinan la facilidad con que la morfología termodinámicamente favorecida puede ser realizada.

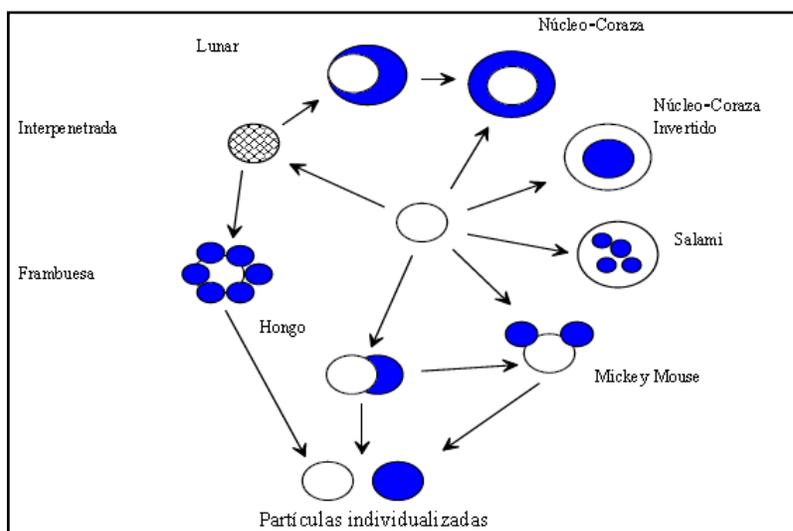


Figura 1.10. Morfologías obtenidas mediante copolimerización

La relativa hidrofobicidad de los co-monómeros utilizados en la síntesis de látex compositos, se considera uno de los principales parámetros que influyen en la morfología de la partícula ⁽¹³⁾. El surfactante afecta la tensión superficial y por tanto múltiples fenómenos pueden ocurrir en la interface polímero-agua, llevando a una inestabilidad termodinámica. El iniciador afecta la polaridad en la superficie de las partículas, cambiando y/o desplazando el equilibrio hacia ciertas estructuras.

La influencia de todos estos factores intervienen en una serie de procesos ⁽¹⁴⁾:

- Si el nuevo polímero, es incompatible con el polímero ya existente formado en la misma posición, ocurre la separación de fases, lo que provoca la formación de aglomerados.
- Las cadenas de polímero se forman en determinada posición en la partícula del polímero.
- En el sentido de minimizar la energía libre de Gibbs, los aglomerados migran hacia la morfología de equilibrio.

La morfología núcleo-coraza se sintetiza por proceso semicontinuo en una serie de emulsiones consecutivas, donde el segundo estado es polimerizado en presencia de una semilla ⁽¹⁵⁾.

Para incrementar la barrera cinética se introduce un agente entrecruzante en una o ambas fases. Al reticular alguna de las fases, la movilidad de las cadenas se limita, restringiendo así la morfología de la partícula a una configuración de mínima energía libre.

1.7 POLIMERIZACIÓN VÍA MINIEMULSIÓN

Durante los últimos 25 años, la polimerización vía miniemulsión (MP) ha pasado a ser el tema de gran cantidad de investigaciones académicas e industriales, tal que algunos productos se han comercializado basados en esta tecnología ^{(16), (17)}.

Si el tamaño de las gotitas de monómero en una polimerización en emulsión convencional puede ser reducida lo suficiente, el punto de polimerización serán las pequeñas gotas de monómero. Este sistema se conoce como polimerización en *miniemulsión*. El diámetro de partícula estará en el intervalo de 10 a 100 nm.

Los principales ingredientes de una receta de miniemulsión son:

- Agua (fase continua)
- Monómeros
- Tensoactivo (Surfactante)
- Co-estabilizador
- Iniciador (Soluble en la fase orgánica o acuosa)
- Solución Buffer

1.7.1 Mecanismo de Polimerización en Miniemulsión

Miniemulsión, figura 1.11, se obtiene por la combinación de un alto esfuerzo de cizallamiento, el cual rompe la emulsión en gotitas de monómero del orden de 50 a 500 nm, y un sistema de agente tensoactivo/co-estabilizador que retardará la difusión del monómero hacia las gotitas de monómero.

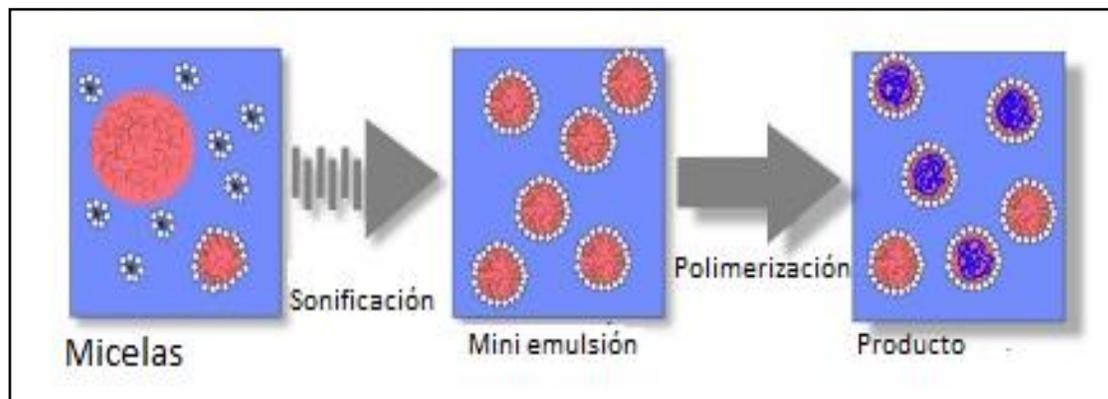


Figura 1.11. Polimerización vía mini emulsión.

El sistema tensoactivo/co-estabilidor es necesario para tener predominantemente la nucleación en las gotas de monómero: nucleación en que las partículas son originadas a partir de las gotas de monómero en lugar de las micelas o de una nucleación homogénea.

El cizallamiento es suministrado por un sonicador o un homogeneizador mecánico. El co-estabilizador (co-tensoactivo) impide la Maduración de Ostwald⁽¹⁸⁾, debida principalmente a la reducción en el área superficial, es decir, existe una pérdida mayor en la zona interfacial de las gotas más pequeñas que la ganancia en la zona interfacial de las más grandes

El coestabilizador generalmente consiste de un alcano de cadena larga (e.g. hexadecano) o un alcohol (e.g hexadecanol).

1.7.2 Ultrasonido

Dispositivo de alto esfuerzo cortante, los sistemas de polimerización en mini-emulsión se vuelven macro-emulsiones en ausencia de este, la presencia de un co-estabilizador por sí solo no es suficiente para causar la nucleación de las gotitas.

La polimerización en emulsión por la vía sonoquímica incluye una polimerización más rápida a bajas temperaturas, ofreciendo un mayor control sobre la polidispersidad, peso molecular y tacticidad del producto. En algunos casos, la irradiación del ultrasonido elimina la necesidad de iniciador químico y co-estabilizador^{(19), (20)}.

La mezcla de reacción en la copolimerización en emulsión es esencialmente un sistema heterogéneo líquido-líquido. La influencia del ultrasonido sobre tales sistemas es de naturaleza física y química, estos efectos se manifiestan en el mecanismo para la emulsificación, que es principalmente el de la cavitación.

El fenómeno de la cavitación comprende las etapas de nucleación, crecimiento y colapso de las minúsculas burbujas aire/vapor transitorias, que es debida a la variación de presión en el medio líquido durante el paso de las ondas de ultrasonido^{(21), (22)}.

El fenómeno de cavitación es la formación de una emulsión fina de los dos líquidos, como consecuencia de la intensa microturbulencia y ondas de choque generadas durante el movimiento radial de la burbuja de cavitación. La formación de emulsión fina crea una enorme área superficial, por la cual la cinética de la polimerización muestra una aceleración significativa.

1.7.3 Cinética de polimerización en miniemulsion

El efecto químico de la cavitación es la generación de radicales provenientes del agua y del iniciador tales como como $H \cdot$, $\cdot OH$, $HO_2 \cdot$ y $O \cdot$ ^{(23), (24)}. Los radicales son generados por la disociación de las moléculas de vapor atrapadas en la burbuja de cavitación al ser sometida a condiciones extremas de temperatura y presión (aproximadamente 500 bar y 5000 K) alcanzando así su colapso adiabático transitorio^{(25), (26), (27)}. Los radicales pueden:

1. Entrar directamente en las gotitas de monómero y polimerizar en las gotas.
2. Más probablemente, pueden reaccionar con el monómero de las moléculas adsorbidas en la interfaz burbuja/solución y generar radicales monoméricos, que entonces pueden difundirse en una gota de monómero e iniciar la reacción de polimerización.

La cinética de formación radicales monoméricos en polimerizaciones sonoquímicas depende de la concentración de moléculas de monómero y de la concentración (instantánea) de los radicales generados a partir de colapso de las burbujas en cavitación. La velocidad de formación de radicales monoméricos también depende de la probabilidad de interacción entre las moléculas de monómero y radicales. Si la concentración de radicales es muy alta, las gotitas tienden a ser "puntos polimerizados" por el conjunto de los radicales iniciando y terminando la reacción de polimerización ⁽²⁸⁾, ⁽²⁹⁾. Los procesos generales y de reacción implicados en la preparación de látex de polímero se representan en la figura 1.11.

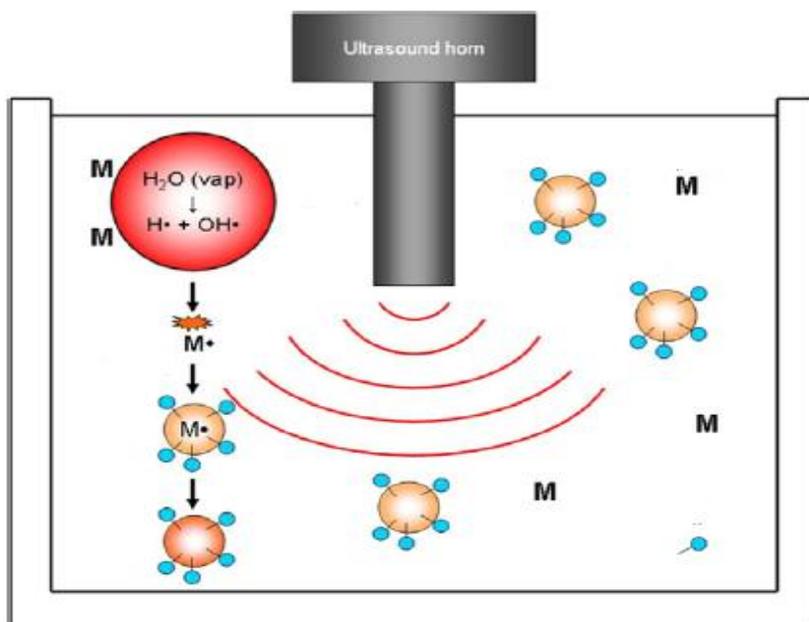


Figura 1.12. Diagrama esquemático del proceso de polimerización en emulsión inducida por ultrasonido.

CAPÍTULO II

Metodología Experimental

En esta sección se describe detalladamente el procedimiento experimental para la obtención los PSA's por ambas vías de polimerización.

El trabajo se realiza en tres etapas: síntesis, caracterización y evaluación de los PSA's.

En la primera etapa, se realizan las síntesis necesarias para establecer la cinética de reacción, velocidades de adición de las pre-emulsiones y, para el caso de mini emulsión, conocer los parámetros de concentración y relación de surfactante, velocidades de agitación y frecuencia de ultrasonido. Establecidos estos puntos, se procede a la síntesis de cada látex por ambos procesos, variando las concentraciones de AA y EDGM.

2.1 Materiales y Equipos

Los monómeros acrílicos se seleccionaron por su aplicación industrial y académica, sumado a que presentan buenas propiedades de claridad óptica, resistencia a la oxidación, radiación UV, etc ^{(1), (2)}.

Se utilizó Acrilato de butilo (ABu), 2-Etil-hexil acrilato (2-EHA), como monómeros de copolimerización, ácido acrílico (AA) co- monómero de funcionalización y dimetacrilato de etilenglicol (EDGM) como agente de entrecruzamiento. La información de cada material se resume en las tablas 2.1 y 2.2.

MATERIA	CAS	NOMBRE	PUREZA
Monómero	141-32-2	Acrilato de Butilo (ABu) $C_7H_{12}O_2$	Grado industrial
Monómero	103-11-7	2- Etil- Hexil acrilato (2-EHA) $C_{11}H_{20}O_2$	Grado industrial
Agente funcionalizante	79-10-7	Acido Acrilico (AA) $C_3H_4O_2$	Grado industrial
Agente de entrecruzamiento	97-90-5	Dimetacrilato de etilenglicol (EDGM) $C_{10}H_{14}O_4/CH_2=C$	98%
Iniciador	7775-27-1	Persulfato de Sodio $Na_2S_2O_8$	99.8 %
Surfactante	7732-18-5	Nonil Fenol Etoxilado Sal Sulfato de Amonio (ABEX EP 110) $(C_2H_4O)_n C_{15}H_{24}O_4 SH_3 N$	32%
Surfactante	68412-54-4	NonilFenoxi(Polietilenoxi)Etanol (IGEPAL CO 897)	72%

Tabla 2.1. Reactivos de polimerización

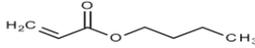
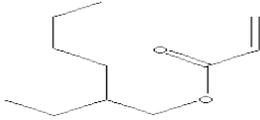
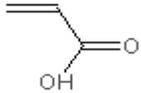
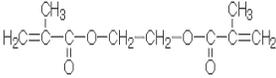
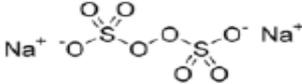
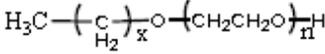
NOMBRE	MOLÉCULA
Acrilato de Butilo (ABu) $C_7H_{12}O_2$	
2- Etil- Hexil acrilato (2-EHA) $C_{11}H_{20}O_2$	
Acido Acrílico (AA) $C_3H_4O_2$	
Dimetacrilato de etilenglicol (EGDM) $C_{10}H_{14}O_4/CH_2=C$	
Persulfato de Sodio $Na_2S_2O_8$	
Nonil Fenol Etoxilado Sal Sulfato de Amonio (ABEX EP 110) $(C_2H_4O)_n C_{15}H_{24}O_4 SH_3N$ NonilFenoxi(Polietilenoxi)Etanol (IGEPAL CO 897)	

Tabla 2.2. Estructura molecular de los reactivos.

En las polimerizaciones vía emulsión y mini emulsión, se emplearon los siguientes equipos:

- Baño térmico para el control de la temperatura, con ajuste de temperatura en un intervalo de 30 – 200°C.
- Agitador magnético de plato analógico con calefacción (c/c), Thermo Scientific de velocidad regulable de 50 a 1200 rpm. Para homogenización de pre emulsiones.

Polimerización en emulsión (Figura 2.1);

- Reactor de vidrio de 1L de capacidad provisto de:

- a) Válvula de descarga
- b) Entrada para agitador de paletas
- c) Condensador de reflujo
- d) Enchaquetado para calentamiento
- e) Entrada para línea de nitrógeno.
- f) Bomba Peristáltica Masterflex® Modelo L/S Analógica de velocidad variable: 65 a 650 r.p.m.; sentido de flujo reversible.
- g) Pre emulsión (en el caso de núcleo y coraza).

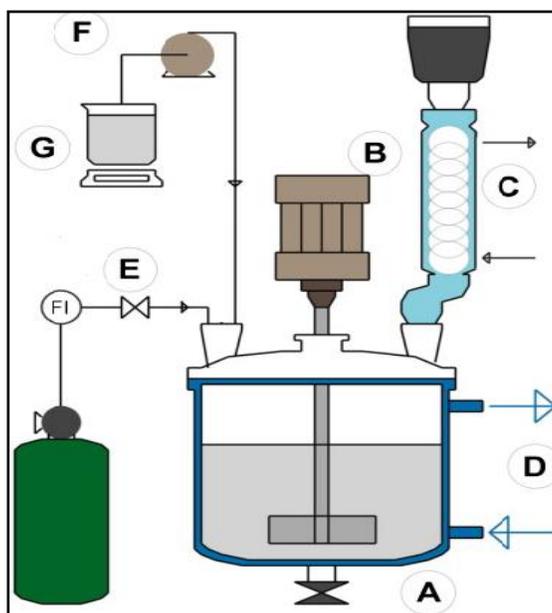


Figura 2.1. Sistema para polimerización en emulsión.

Polimerización en mini emulsion (Figura 2.2);

- Ultrasonic Processor 500, con un generador ultrasónico de 20 kHz, con probeta estándar de 19 mm de diámetro con punta de acero inoxidable. Equipo empleado para sonoquímica.
- Reactor de vidrio de 250 ml provisto de:
 - a) Válvula de descarga
 - b) Entrada para probeta del procesador ultrasónico o agitador de paletas
 - c) Entrada para condensador de reflujo
 - d) Enchaquetado para calentamiento
 - e) Entrada para línea de nitrógeno.

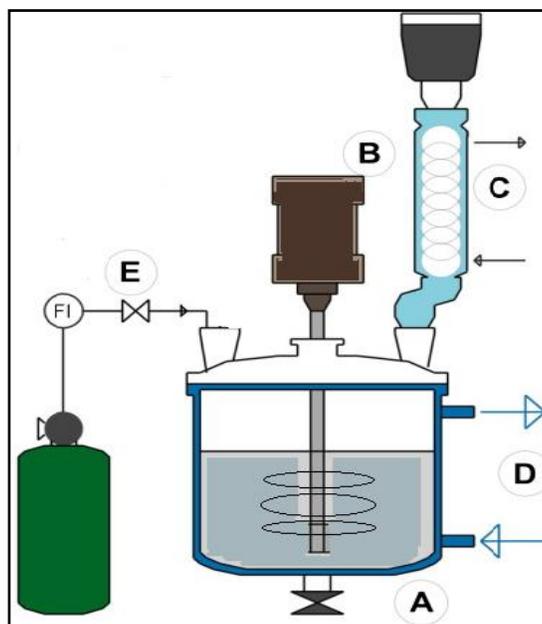


Figura 2.2. Sistema para polimerización en mini emulsión.

2.2 Etapa Exploratoria

En esta parte del trabajo se presenta la secuencia de síntesis para las series de polimerizaciones por emulsión y mini emulsión. Se describe la adaptación del reactor, condiciones necesarias de polimerización, monitoreo y etapas de reacción.

2.2.1 Formulación

En los PSA's acrílicos base-gua, hay una serie de estudios relativos a la estructura del polímero y las propiedades reológicas que se pueden relacionar con el rendimiento adhesivo de la película del PSA (3) (4) (5)

Uno de los avances importantes en la polimerización vía emulsión es la síntesis basada en el conocimiento de látex con alto contenido de sólidos y baja viscosidad (6). La distribución del tamaño de partícula (PSD) es probablemente la variable más importante en el diseño de baja viscosidad.

La base fundamental para el control de la micro estructura de un PSA puede ser modificado a través de la composición del copolímero, las velocidades de alimentación, el agente de transferencia de cadena (CTA) y concentraciones de agente de entrecruzamiento (CEA), variaciones que se reflejan en la temperatura de transición vítrea (T_g), distribuciones de peso molecular (MWD) y distribución de tamaños (PSD).

El peso molecular total (M_w), peso molecular en puntos entrecruzados (M_c) el contenido de gel, son uno de los elementos importantes a considerar cuando se define el rendimiento de PSA (7)

Bajo el conocimiento anterior, las formulaciones de las síntesis se diseñaron para mantener 40% de nivel de sólidos en el látex final. Este diseño está basado en la condiciones de síntesis a nivel laboratorio.

Para el caso de emulsiones, se eligió como emulsificante el Nonil Fenol Etoxilado Sal Sulfato de Amonio, de carácter anionico con CMC de 0.01%, debido a que los monómeros utilizados son monómeros polares.

La elección de Acido Acrílico como monómero funcionalizante, está dada por su solubilidad en agua (medio de reacción) y debido a su K_a (Constante de ionización de 4.2) que permite incorporar centros hidrofílicos dentro de polímero hidrofóbo a fin de estabilizar las partículas. La variación de 1 a 5% peso con respecto al monómero, es por considerar la factibilidad de tener sitios reactivos para la reticulación y lograr modificar la superficie de las partículas.

Con el fin de reducir la penetración de una fase de polímero en el otro, se presenta un método simple, que sólo utiliza EDGM como agente de reticulación para la preparación de una emulsión MMLCS. Este método se puede utilizar para preparar los látex núcleo-coraza, donde la coraza contiene los polímeros más hidrófobos. El EDGM, se elige por ser el monómero más utilizado a nivel laboratorio, es una molécula pequeña que presenta dos grupos glicolicos que permiten la reticulación homogénea de los sitios de reticulación en la cadena de polímero. La variación es de 0 a 0.8% peso de monómero.

La formulación para la síntesis de látex núcleo- coraza con 1% peso de AA y 0% peso de EDGM se muestra como ejemplo en la tabla 2.3.

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1 (núcleo)	Tanque de adición 2 (semilla)
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79	34
ABu	2.5	89.5	37.2
2-EHA	2.5	89.5	37.2
Soln. $Na_2S_2O_8$ 2%p	7	25	10
Agua destilada	190	-	-
AA	0	0	2.6
EDGM	-	-	-

Tabla 2.3. Formulación para látex 1% de AA y 0% de EDGM

En mini emulsiones, se mantiene el mismo contenido de sólidos. Se plantea mezcla de dos emulsificantes: Nonil Fenol Etoxilado Sal Sulfato de Amonio y Nonil Fenoxi (Polietilenoxi) Etanol de naturaleza no iónica con CMC de 0.04%. Esta elección está basada en el hecho de lograr una concentración de emulsificante arriba de su CMC, evitar el uso de un alcohol como co-surfactante y dar mayor estabilidad evitando la difusión de partículas. Las pruebas de tamaño de partícula sometiendo diferentes proporciones de mezcla de tensoactivo a ultrasonido, permitieron obtener una relación de 80%/20% mol (Anionico/No Iónico). Con esta relación el tamaño de partícula fue el menor.

La formulación para la síntesis de látex en mini emulsión núcleo- coraza con 1% de AA y 0% de EDGM se muestra como ejemplo en la tabla 2.4.

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40	13.95
Abu	1.25	36.70	15.80
2-EHA	1.25	36.70	15.80
Agua destilada	81	-	-
AA	0	0	1.0
EDGM	-	-	-

Tabla 2.4. Formulación para látex 1% de AA y 0% de EDGM

2.2.2. Cinética de Reacción

Como punto de partida se obtiene la cinética de reacción de acuerdo a la formulación, características de las materias primas: reactividades de los monómeros, cantidades, tipo de iniciador y emulsificantes empleados.

Para la obtención de la cinética de reacción se monitorea una polimerización en un proceso por lotes, vía radical libres. Como referencia se tomó la síntesis reportada por R. Mascorro et, al., quien realiza una síntesis en lotes de ABu-2.EHA.

Se prepara y pesan las cantidades de la tabla 2.5, excepto la solución de iniciador. Inmediatamente se inicia la agitación a 230 rpm, con el fin de formar la emulsión, al mismo tiempo se inicia el calentamiento para llegar a la temperatura de reacción (70 °C), una vez llegada a la temperatura de reacción se adiciona la solución de iniciador manteniendo la agitación. En el punto de adición del iniciador se empieza a contar el tiempo de reacción, y a partir de este momento se toman muestras en intervalos de 5, 10, 15 y 30 min con el fin

de seguir el comportamiento cinético de la reacción en sus diferentes etapas. Se tomaron muestras mediante la válvula de descarga en charolas de aluminio previamente pesadas, se toman aproximadamente 1 ml de muestra e inmediatamente se le agregan 3 gotas de hidroquinona con el fin de detener la reacción en ese momento de toma de muestra. Las muestras tomadas durante el proceso, se someten a un tratamiento térmico con el fin de obtener el peso de polímero y mediante los cálculos apropiados medir los cambios en conversión durante la polimerización. El fin de la reacción se determinó cuando prácticamente ya no existe cambio en la conversión.

Reactivos	Reactor
Soln. Tensact. 0.5% p	10.5
ABu	7.5
2-EHA	7.5
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	21
Agua destilada	570

Tabla 2.5. Formulación cinética, 40% sólidos.

La gráfica (figura 2.3) obtenida de conversión versus tiempo, es típica de la polimerización vía radicales libres, donde se observan las etapas de iniciación, propagación y agotamiento.

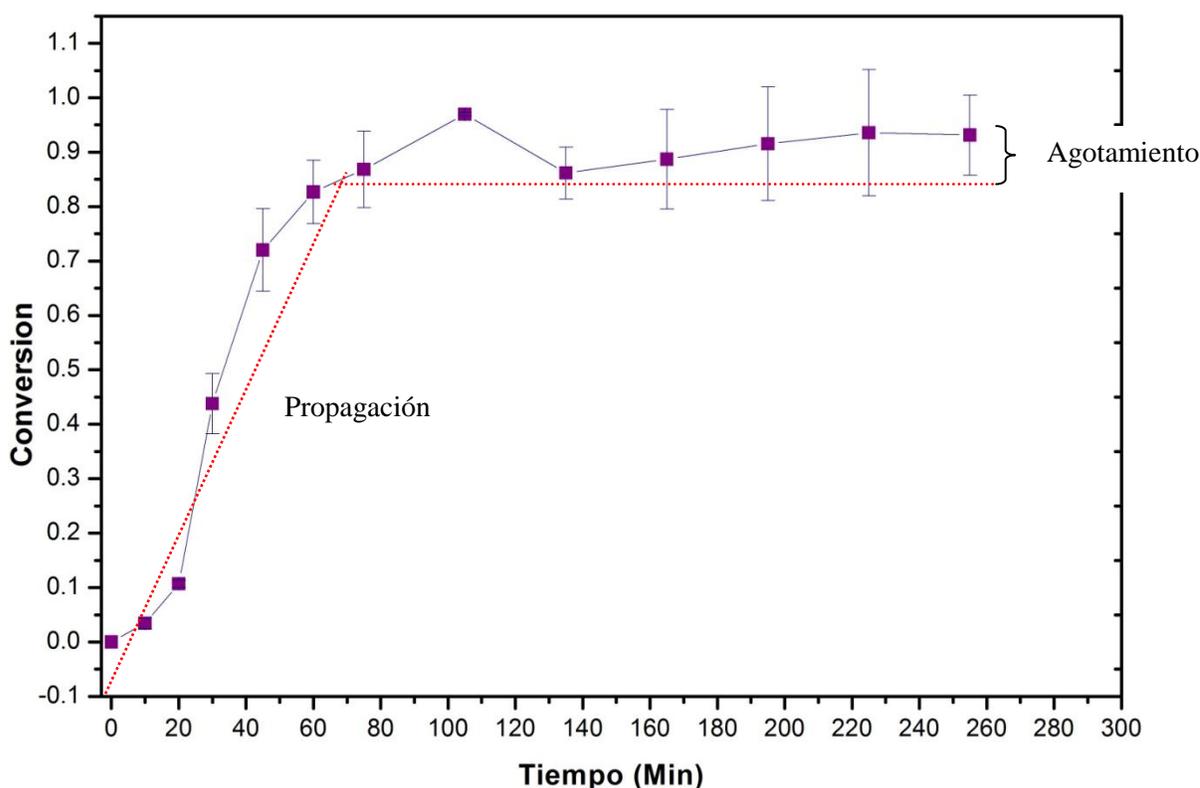


Figura 2.3. Conversión vs tiempo de la polimerización vía radicales libres en un proceso por lotes.

Para obtener las condiciones e defecto de monómero, es necesario el control de la velocidad de adición de las pre-emulsiones al reactor, esto con la finalidad controlar el tamaño de las partículas.

Para obtener la velocidad de adición, es necesario realizar un balance global de masa para un proceso semicontinuo, mediante;

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Consumo} = \text{Acumulación} \quad 2.1$$

$$F_{Me} - 0 + 0 - r_p V_{rxn} = \frac{dm_M}{dt} \quad 2.2$$

$$\frac{dm_M}{dt} = 0 \quad 2.3$$

Por lo tanto la expresión se asume:

$$\frac{F_{Me}}{V_{rxn}} = r_p \quad 2.4$$

F_{Me} = velocidad de adición al reactor

r_p = velocidad de reacción en la etapa de propagación

V_{rxn} = volumen de reacción

Las condiciones de defecto de monómero, se cumplen cuando:

$$\frac{F_{Me}}{V_{rxn}} \ll r_p \quad 2.5$$

Mediante la ecuación de velocidad de reacción en función de la conversión, se calculó la velocidad de reacción de nuestro sistema mediante la siguiente ecuación:

$$-r_p = C_{M0} \frac{dX}{dt} = C_{M0} \frac{(x_1 - x_0)}{(t_1 - t_0)} \quad 2.6$$

Donde

$-r_p$ = velocidad de reacción [$\text{g}_{\text{monómero}}/\text{g}_{\text{látex}} \text{ min}$]

C_{M0} = concentración de monómero [$\text{g}_{\text{monómero}} \text{ g}_{\text{látex}}^{-1}$]

dx/dt = pendiente de la curva de conversión vs tiempo de la etapa de propagación [min^{-1}]

Sustituyendo valores en la ecuación anterior tenemos;

$$-r_p = \left(\frac{124.7 \text{ g}_{Monomero}}{600 \text{ g}_{Latex}} \right) * \left(\frac{0.925 - 0.0}{66 - 0.0} \right) \text{ min}^{-1} = 0.002913 \frac{\text{g}_{Monomero}}{\text{g}_{Latex} \text{ min}}$$

$$-r_p = 0.002913 \frac{\text{g}_{Monomero}}{\text{g}_{Latex} \text{ min}}$$

Una vez que se ha determinado la velocidad de reacción mediante el proceso por lotes se puede calcular la velocidad de adición de pre-emulsiones al reactor del proceso semicontinuo mediante la siguiente ecuación;

$$q = \frac{r_p * V_{rxn}}{[M]_0} \quad 2.7$$

Donde

q = velocidad de adición del monómero [g min⁻¹]

r_p = velocidad de reacción [g_{monómero} / g_{látex} min]

V_{rxn} = volumen efectivo de reacción [g]

[M]₀ = concentración inicial de monómero [g_{monómero} g_{pre-emulsión}⁻¹]

Sustituyendo valores en la ecuación tenemos;

$$q = \frac{0.002913 \text{ g}_{monomero} / \text{g}_{latex} \text{ min}}{261 \text{ g}_{monomero} / 404 \text{ g}_{pre-emulsion}} * 609.5 \text{ g}_{Latex} = 2.7480 \text{ g}_{pre-emulsion} / \text{min}$$

$$q = 2.7480 \text{ g}_{pre-emulsion} / \text{min}$$

Para asegurar la completa reacción de monómero en el proceso semicontinuo, además de la obtención de la partículas con las características requeridas, el flujo de alimentación en las síntesis será menor a 2.7480 g_{pre-emulsión}/min (condición de defecto de monómero, (“starved feed”). El flujo de adición experimental se fijó en 0.9 g_{pre-emulsión}/min.

2.3 Polimerización en emulsión

En la obtención de partículas núcleo-coraza, se distinguen 3 etapas; síntesis de semilla en proceso por lotes, crecimiento de la semilla para formar núcleo y finalmente formación de la coraza, ambos en proceso semicontinuo bajo condiciones de defecto de monómero. La relación núcleo-coraza fue 70/30% y las proporciones de ABu y 2-EHA de 50/50 % para ambas fases; núcleo y coraza.

2.3.1 Síntesis de semilla

- *Carga del reactor.*

Se comienza adicionando la cantidad de agua necesaria al reactor. Poner en marcha el agitador a 200 rpm, que debe mantenerse durante todo el proceso aumentando las revoluciones según aumente la viscosidad. Reemplazar el aire por una atmósfera de nitrógeno, que debe mantenerse hasta que se enfríe la reacción. Preparar solución de tensoactivo y adicionar. Adicionar los monómeros, primeramente ABu y después 2-EHA, homogenizar por 15 minutos y adicionar solución de iniciador.

- *Reacción:*

Iniciada la carga del reactor, comenzar el calentamiento lentamente a 70 ± 2 °C. A partir de los 68-70°C se iniciará la polimerización, y la reacción será exotérmica. El tiempo de reacción para la formulación de semilla es de 3 hrs, de acuerdo a la cinética de reacción.

- *Finalización:*

Transcurrido el tiempo de reacción, mantener el reactor a 70°C durante 30 minutos. Añadir la solución de finalizador al sistema y mantener a 70°C durante 30 minutos más.

2.3.2 Síntesis de núcleo

- *Carga del reactor.*

Obtenida la semilla se pesar la cantidad de semilla de acuerdo a la formulación y adicionar al reactor, comenzar la agitación e iniciar calentamiento a 70 ± 2 °C. Al mismo tiempo iniciar burbujeo con atmósfera de nitrógeno, que debe mantenerse hasta que se enfríe la reacción. Preparar soluciones de tensoactivo e iniciador correspondientes al núcleo. Homogenizar solución de tensoactivo, monómeros y solución de iniciador por 15 min a 40 rpm.

- *Reacción:*

Al llegar a la temperatura de reacción, comenzar adición del taque de pre-emulsión mediante la bomba peristáltica a 0.9g/min, al ir adicionando la pre-emulsión no debe dejar de agitarse para garantizar que la adición es homogénea y estable. Ir aumentando las rpm conforme avanza la reacción. El tiempo de reacción para esta etapa es de aproximadamente 3 hrs.

- *Finalización:*

Terminada la adición del tanque, mantener el reactor a 70°C durante 30 minutos. Añadir la solución de finalizador al sistema y mantener a 70°C durante otros 30 min., para asegurar la conversión total del monómero.

2.3.3 Síntesis de coraza

○ *Carga del reactor.*

La formación de la coraza se realiza inmediatamente después de terminar la reacción de síntesis de núcleo. Pesar y mezclar las cantidades correspondientes a la formulación de la coraza, agitar 30 minutos y comenzar adición al reactor a razón de a 0.9g/min.

○ *Reacción:*

Manteniendo la temperatura de reacción, comenzar la adición a razón de 0.9g/min, mantener agitación en el tanque de pre emulsión y en el reactor. Tiempo de reacción aproximado de 2 hrs.

○ *Finalización:*

Terminada la adición del tanque, mantener el reactor a 70°C durante 30 minutos. Añadir la solución de finalizador al sistema y mantener a 70°C durante otros 30 min., para asegurar la conversión total del monómero.

El proceso de síntesis para la emulsión convencional se muestra en la figura 2.4.

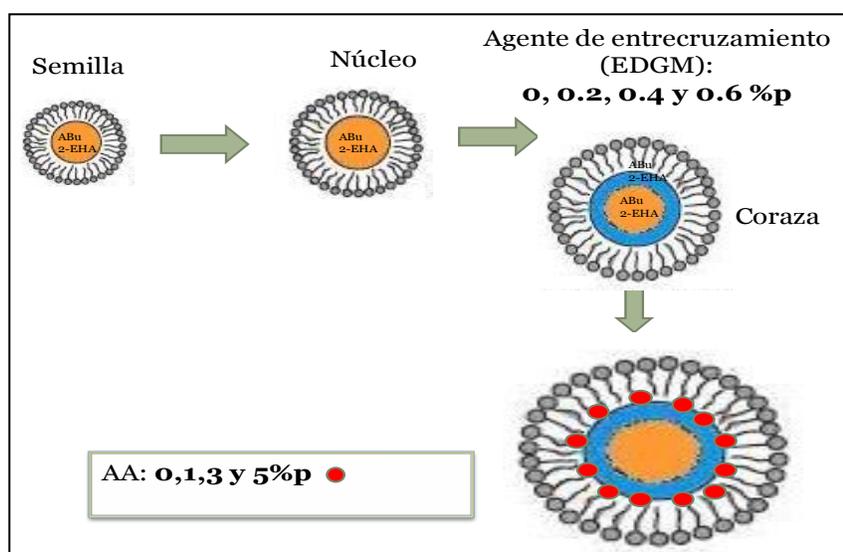


Figura 2.4. Etapas de la síntesis de PSA's núcleo-coraza en emulsión convencional.

2.4 Polimerización en mini emulsión

En estas síntesis se adaptó el reactor descrito en la figura 2.2, de tal forma, que se pudiera utilizar la probeta del ultrasonido. Semilla y núcleo se sintetizaron vía ultrasonido, la coraza se obtuvo vía ultrasonido y por adición en semicontinuo bajo condiciones de defecto de monómero. La relación núcleo-coraza es 70/30% y las proporciones de ABu y 2-EHA de 50/50 % para ambas fases; núcleo y coraza.

El procedimiento seguido, común a todas las síntesis realizadas, se describe a continuación:

2.4.1 Síntesis de semilla

- Carga del reactor.

Preparar soluciones de la columna 1 de la tabla 2.5. Pesar la cantidad de agua, agregar la solución de iniciador y mezclar primeramente con ABu y después 2-EHA, homogenizar por 30 minutos y adicionar solución de iniciador.

En el reactor de mini emulsión, previamente armado con la probeta del ultrasonido y sin calentamiento en la chaqueta, adicionar la mezcla líquida y someter a 20 minutos de sonificación, proceso que es ajustado a un 60% de amplitud del equipo. En este momento se inicia la reacción de polimerización, durante este tiempo, la mezcla es sometida a impulsos (15 s encendido, 5 s apagado) para reducir al mínimo el aumento de la temperatura de la solución, aumento de viscosidad o auto aceleración de la reacción.

- *Reacción:*

Armar el sistema del reactor de emulsión convencional, remplazar el aire por atmósfera de nitrógeno, que debe mantenerse en todo el proceso de síntesis, iniciar el calentamiento lentamente a 70 ± 2 °C. A partir de los 68-70°C agregar la mezcla sonificada y mantener en agitación a 200 rpm. Mantener durante 2 hrs de reacción.

- *Finalización:*

Transcurrido el tiempo de reacción, conservar el reactor a 70°C durante 30 minutos. Añadir la solución de finalizador al sistema y mantener a 70°C durante 30 minutos más.

2.4.2 Síntesis de núcleo

- *Carga del reactor.*

Obtenida la semilla en el reactor convencional, mantener en agitación de 200 rpm, 70°C y en atmósfera de nitrógeno. Preparar soluciones correspondientes al núcleo. Homogenizar solución de tensoactivo, monómeros y solución de iniciador por 15 min a 40 rpm.

La mezcla homogenizada someterla a 20 minutos de sonificación, ajustando a un 60% de amplitud del equipo, con impulsos de 15 s encendido, 5 s apagado para reducir al mínimo el aumento de la temperatura de la solución.

- *Reacción:*

Terminada la sonicación, pasar la mezcla al reactor que contiene la semilla. Mantener las mismas condiciones de la semilla durante las 3 hrs de reacción total del sistema.

○ *Finalización:*

Terminada la adición del tanque, mantener el reactor a 70°C durante 30 minutos. Añadir la solución de finalizador al sistema y mantener a 70°C durante otros 30 min., para asegurar la conversión total del monómero.

2.4.3 Síntesis de coraza

○ *Carga del reactor.*

Pesar y mezclar las cantidades correspondientes a la formulación de la coraza de la tabla 2.5, agitar 30 minutos a 40 rpm. Llevar a sonicación de 60% de amplitud, impulsos de 15 s encendido y 5 s. Terminada la sonicación, comenzar adición al reactor que contiene el núcleo, la adición se realiza de forma semicontinua a razón de 0.9g/min.

○ *Reacción:*

La reacción ocurre durante todo el proceso de adición, mantener temperatura de reacción, agitación a 200 rpm y agitación en el tanque de pre emulsión. Tiempo de reacción aproximado de 2 hrs.

○ *Finalización:*

Terminada la adición del tanque, mantener el reactor a 70°C durante 30 minutos. Añadir la solución de finalizador al sistema y mantener a 70°C durante otros 30 min., para asegurar la conversión total del monómero.

CAPÍTULO III

Métodos de Caracterización

Las especificaciones de una polimerización en emulsión nacen como necesidad de tener controlada la calidad del producto final, así como el progreso del proceso en producción.

Para los polímeros en emulsión y más específicamente para el caso de adhesivos, estos son los principales y más importantes controles rutinarios que se les aplica:

1. Sólidos
2. Tamaño de partícula
3. pH
4. Temperatura de transición vítrea
5. Peso molecular
6. Formación de film

La caracterización de un polímero en emulsión a través de sus especificaciones, refleja la correlación entre la composición del polímero, su método de preparación y las propiedades del producto final.

3.1 Gravimetría

El contenido en sólidos está definido para tener una medida de la conversión de los monómeros. Para la mayoría de las emulsiones uno de los métodos más utilizados es el método gravimétrico:

1. Se cortan y pesan charolas de papel aluminio (p_1).
2. Se coloca una masa determinada de látex en la charolas de papel aluminio (de 0.2 g a 1.0 g) en incrementos de 0.2g (p_2)
3. Se colocan las charolas con látex en la estufa durante 1 hr a 100°C.
4. Se pesan las canastillas una vez que están secas (p_3)
5. Se determinan las masas de latex (w_L) y de polímero (w_P) en cada canastilla mediante la ecuación:

$$w_L = p_1 - p_2 \quad 3.1$$

$$w_P = p_1 - p_3 \quad 3.2$$

6. Los datos obtenidos se grafican y mediante un ajuste lineal se obtiene la tasa de solidos (t_s) para cada material:

$$w_P = t_s * w_L \quad 3.3$$

El procedimiento anterior se aplico para todos los latexs sintetizados.

Cabe mencionar que en algunos casos, la muestra se sometió a mas tiempo de calentamiento ya que por su naturaleza y propiedades no todos los látexs secaron a la misma temperatura, la razón; los monómeros y polímeros que contienen grupos COOH, como es el caso, tienen cierto comportamiento térmico, se ha encontrado que presentan una buena resistencia química y estabilidad térmica, lo cual genera un amplia gama de aplicaciones (1) (2)

3.2 Dispersión de luz

Permite estimar el tamaño de partícula, forma e interacciones de las partículas. El principio de medición se basa en el movimiento Browniano causado por el bombardeo de las moléculas del solvente que se encuentran alrededor de las partículas.

Las mediciones de tamaño de partícula y potencial zeta se realizaron por esta técnica. El equipo utilizado para las mediciones fue el Malvern Zetaziser Nano Zs a 25 °C que cuenta con una lámpara de 170°. Las muestras de látex se diluyeron en agua destilada, colocándolas posteriormente en la celda de vidrio, la celda se coloca en el porta muestras del equipo y se procede a la medición. Se tomaron tres mediciones por cada muestra.

3.2.1 Tamaño de Partícula:

El tamaño de partícula de los latexs se calcula mediante las ecuaciones 3.4 y 3.5 (3) (4)

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad 3.4$$

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \quad 3.5$$

El índice de polidispersidad (PDI) se obtuvo con la ecuación 3.6:

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} \quad 3.6$$

3.2.2 Potencial Zeta:

El potencial zeta es uno de los parámetros fundamentales que controla la interacción de las partículas en suspensión.

En las partículas con carga el equilibrio depende de las fuerzas de atracción experimentadas en todos los cuerpos, y las fuerzas de repulsión determinadas por la magnitud del potencial en la capa de deslizamiento.

Este potencial se mide a una corta distancia de la superficie en donde las moléculas del dispersante se mueven con respecto a las moléculas en el límite de la superficie

En el *modelo de doble capa* (Figura 3.1), se conoce como potencial zeta, al punto donde se unen las dos capas, la capa difusa y la capa Stern.

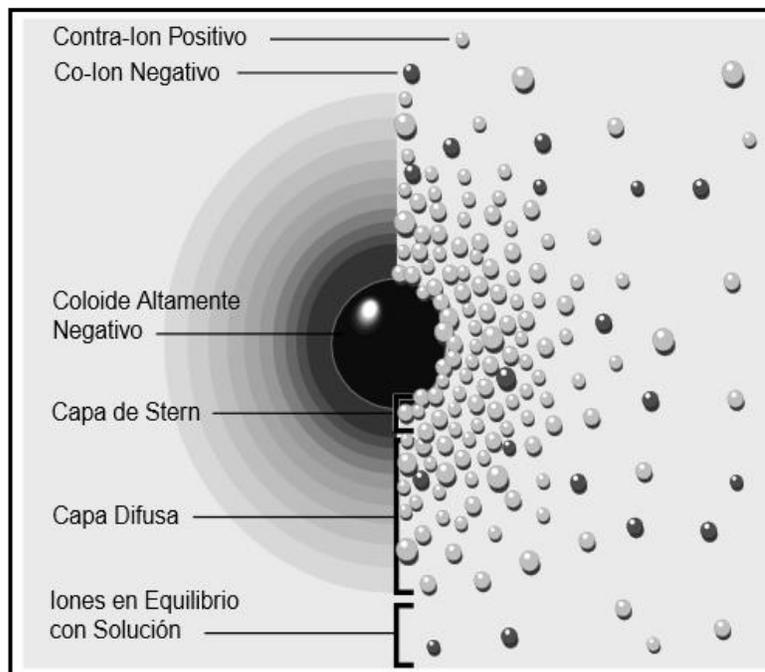


Figura 3.1. Modelo de la doble capa

La muestra de potencial zeta se diluyó con agua destilada, cada muestras se midió tres veces, los potenciales zeta reportados se tomaron como un valor medio.

3.3 Potenciometria

El pH de un polímero en emulsión afecta a la estabilidad de la dispersión, a su viscosidad y a su compatibilidad con otros productos agregados en el curso de la síntesis.

La concentración relativa del comonomero (acido acrilico) a un pH dado (Grado de neutralización) es descrito por la ecuación Henderson-Hasselbach (5) , la cual relaciona la fracción de ionización α para un componente de pKa conocido a la solución de pH.

$$pH = pKa + \frac{\log(\alpha)}{1-\alpha} \quad 3.7$$

Por lo tanto,

$$\alpha = \frac{10^{pH-pKa}}{1+10^{pH-pKa}} \quad 3.8$$

El ácido acrílico (AA) tiene un valor de pKa de 4.20

Para las mediciones se utilizó un pH – ORION 3 STAR 8157BNUMD con electrodo de vidrio para medios viscosos y poco conductores. Antes de las mediciones el pH – metro se calibró y antes de efectuar la medida, la muestra de látex se atemperó la muestra a 25 °C en un baño termostático. Posteriormente se ajustó la temperatura de lectura del pH – metro a 25 °C y se introdujo el electrodo en la muestra para efectuar la medida y leer el resultado, figura 3.2.



Figura 3.2. Medición de pH en látex emulsión y mini emulsión

3.4 Temperatura de Transición Vítrea

La temperatura de transición vítrea, T_g , es la temperatura crítica que separa el comportamiento vítreo de comportamiento correoso. El cambio en el movimiento local de las cadenas poliméricas en la T_g lleva a grandes cambios de propiedades físicas: densidad, calor específico, módulo mecánico, absorción de energía mecánica, coeficientes dieléctricos, propiedades acústicas, viscosidad, y tasa de difusión de gas o líquido a través del polímero, etc. (6)

En la T_g se pierde la flexibilidad rotacional de las ligaduras C-C y en la cadena resulta una movilidad segmental independiente, tornándose rígido el material. La posibilidad de conformaciones moleculares diferentes ya no se da con facilidad, quedando las moléculas de polímeros efectivamente congeladas en posición.

La temperatura de transición vítrea no es una propiedad termodinámica fundamental, ya que no es termodinámicamente estable, no está definida por las variables de estado, y su medición es altamente dependiente de la escala de tiempo del experimento utilizado para determinar su valor.

El método de análisis de Tg se realizó mediante *Calorimetría Diferencial de Barrido* (7) (8) (*DSC por sus siglas en ingles*); técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través del experimento.

El calorímetro diferencial de barrido utilizado consta de un horno calorimétrico, un sistema de gas de purga (de nitrógeno), sistema de enfriamiento refrigerado y un procesador para el control del instrumento y la adquisición de datos. La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos, se purga con gas y se calienta gradualmente mediante resistencias independientes. Figura 3.3.

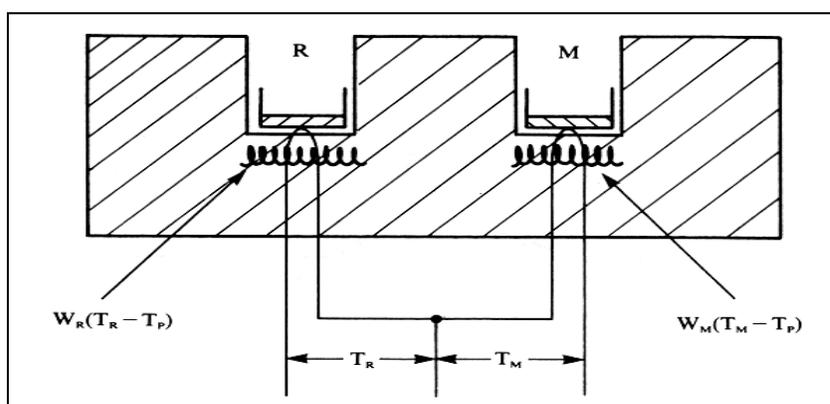


Figura 3.3. Esquema de un aparato DSC. (M: muestra y R: referencia) (9)

Procedimiento

Las mediciones se realizaron usando un DSC (Q1000 TA Instruments modelo 2910), siguiendo el método para la determinación de temperaturas de transición de polímeros basado en las normas ASTM d3418-99.

Se toma una cantidad de 3 ml de látex polimérico, y se deja secar a temperatura ambiente. Una vez seca la muestra, se carga en cápsulas (células) de aluminio con una capacidad de 5mg. Las cápsulas se sellan con una tapa de aluminio para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera de la cápsula contaminando el pocillo. La cantidad y forma de la muestra influyen bastante en la calidad y precisión de la medida. El equipo debe estar calibrado y en el pocillo de referencia se coloca una cápsula vacía de igual tipo y forma que la que contiene la muestra a analizar. Las muestras se someten a enfriamiento de 25°C a -80°C a razón de 20°C/min en atmosfera de nitrógeno a 100ml/min., después se hace un calentamiento de -80°C y 100°C a 2°C/min para determinar la temperatura de transición vítrea.

3.5 Peso Molecular

El peso molecular (PM) es una variable de gran importancia, ya que está relacionada directamente con las propiedades físicas y químicas del polímero final. La mayoría de las propiedades muestran diferentes dependencias cuantitativas en el peso molecular. Las diferentes propiedades del polímero por lo general alcanzan sus valores óptimos en distintos pesos moleculares. Algunas propiedades pueden aumentar con el peso molecular a un valor máximo y luego disminuir con el aumento adicional en el peso molecular, de ahí la razón del control. La razón principal de la polidispersidad de los polímeros se encuentra en las variaciones estadísticas presentes en los procesos de polimerización. Para obtención de PM's existen varios métodos basados en propiedades de solución polimérica, estos incluyen: cromatografía de permeación de gel (GPC) (10), ultra centrifugación (UC), (11) cromatografía de líquidos (HPLC), y métodos basados en propiedades coligativas como dispersión de luz (12) y viscosidad (13). La técnica utilizada para este trabajo es *Espectroscopia de Masas laser de deserción/ionización asistida por matriz* (MALDI), que es una técnica de medición absoluta basada en la relación carga/masa de la molécula de polímero.

En esta técnica una cantidad de polímero se solubiliza en un solvente, se agrega una cantidad de 10^4 veces la cantidad de polímero de absorbente UV, se bombardea con un laser ultravioleta en el rango de 330-360 nm, la muestra se ioniza, y existe una aceleración de iones por un campo eléctrico que se dispersan según su carga/masa (z/m), esta dispersión es detectada produciéndose la señal correspondiente. La figura 3.4 muestra los componentes de un aparato MALDI.

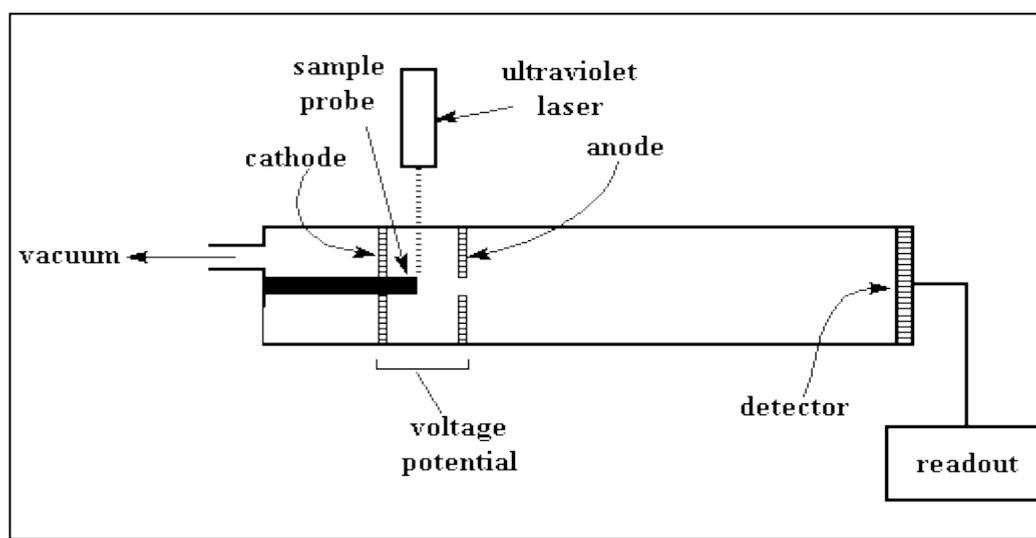


Figura 3.4 Diagrama simplificado de un aparato MALDI Fuente especificada no válida.

3.6 Propiedades Mecánicas

El método de prueba seguido para la realización de las pruebas mecánicas, se describe a continuación.

El equipo utilizado es Equipo para prueba de tensión (Sintech) , placas de acero inoxidable y peso de 500 gr.

Para la realización de las películas se sigue el siguiente procedimiento:

1. Cortar papel Mylan de 5.5X11 plg.
2. Seleccionar grosor de los separadores de rodillo.
3. Verter muestra y jalar para distribuir el adhesivo.
4. Colocar a 130°C para secar (2- 3 min.)
5. Colocar papel siliconizado y colocar sobre el la película que se saca de la estufa.
6. Cortar muestras de 5X5 cm (depósito).
7. Pesar y registrar el valor.
8. Determinar el depósito:

$$\frac{\text{peso muestra} - 0.8}{25} * 10\ 000$$

Para prueba Peel a 180°:

1. Cortar las probetas de 1”x 10”.
2. Limpiar las placas de acero inoxidable.
3. Desprender un extremo de cada tira y colocar sobre la placa. Cuidar de no generar burbujas de aire.
4. Sin ejercer presión, con el rodillo pasarlo 3 veces sobre la placa que contiene la muestra.
5. Dejar reposar durante 20 min., antes de correr la muestra en el Sintech.
6. Registrar el valor en (g/plg²)

Para prueba Loop Tack

1. Cortar probetas de 1X5 plg.
2. Medir a ambos extremos de la probeta 1 plg.
3. Juntar con cinta diurex ambos extremos de tal forma que el papel mylan quede en la parte interna.
4. Identificar probetas.
5. Dejar reposar durante 20 min., antes de correr la prueba en el sintech.
6. Colocar en el mordaza superior del tensometro la probeta.

7. Colocar en la mordaza inferior el vidrio destinado para esta prueba (sujetado con una base metálica)
8. Registrar el valor en gr/plg^2 .

Adhesion Shear:

1. Cortar probetas de 1X 6 plg.
2. De uno de los extremos marcar $\frac{1}{2}$ plg., después doblar al otro extremo en cuadros de 1X1 plg. Cubrir con cinta adhesiva y después perforar la probeta en el centro.
3. Limpiar placa de acero
4. Desprender el papel siliconizado del extremo donde se marco la $\frac{1}{2}$ plg.
5. Colocar la probeta en la placa en el soporte para adhesión shear quedando la cinta de prueba colgada hacia abajo.
6. Colocar la pesa de 500gr en la parte libre, evitar oscilaciones.
7. Correr prueba y tomar tiempo en que la probeta se desprende de la probeta de acero.
8. Reportar el tiempo en minutos (Tiempo en que la muestra queda adherida a la placa).

CAPÍTULO IV

Resultados y discusión

En esta sección se describen detalladamente los resultados de las evaluaciones de los PSA's sintetizados por polimerización emulsión convencional y mini emulsión.

Analizando cada uno de los cambios realizados durante la síntesis, se podrán relacionar los diversos comportamientos que presentan la emulsión y miniemulsión en función de los siguientes parámetros:

- Efecto del tipo de proceso (emulsión convencional y miniemulsión).
- Efecto del agente de entrecruzamiento
- Efecto de la concentración de ácido acrílico en la superficie de las partículas.

En la Tabla 4.1 se muestra la matriz de síntesis de las polimerizaciones realizadas.

Tabla 4.1 Polimerizaciones en función de AA y EDGM.

EMULSION (EP)		MINI-EMULSION (MNE)	
AA	EDGM	AA	EDGM
0	0	0	0
	0.2		0.2
	0.4		0.4
	0.6		0.6
1	0	1	0
	0.2		0.2
	0.4		0.4
	0.6		0.6
3	0	3	0
	0.2		0.2
	0.4		0.4
	0.6		0.6
5	0		
	0.2		
	0.4		
	0.6		

4.1 GRAVIMETRÍA

El contenido de sólidos de los látex sintetizados por polimerización en emulsión, se determinó por técnicas gravimétricas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2. Se puede observar que todos los látex sintetizados tienen un contenido de sólidos de aproximadamente 40% p, lo cual es coincidente con la formulación propuesta. Los resultados muestran que la conversión del monómero fue prácticamente de 100%. Para los valores mayores de 40 %p, el aumento en la tasa de sólidos se debió a que se pesó una mayor cantidad de monómero.

Tabla 4.2 Resultados del contenido de sólidos para los látex sintetizados por emulsión convencional.

EDGM (% p)	Ácido acrílico (%p)			
	0	1	3	5
0	42.78	42.505	44.495	40.108
0.2	40.231	43.500	40.098	41.923
0.4	42.502	40.563	42.063	43.301
0.6	40.154	40.820	41.342	40.177
0.8	40.329	40.154	42.094	44.289

En la Tabla 4.3 se muestra el contenido de sólidos en los látex obtenidos por miniemulsión (MNE). Se puede observar que en este caso, el contenido de sólidos es menor al 40%p. Esto se puede explicar debido a pérdidas de monómero en el proceso de reacción. También hay que destacar que durante la reacción, existió mucha aglomeración en las paredes del reactor y agitador, probablemente en el transcurso de la sonicación se generaron partículas muy pequeñas y estables y por efecto de la temperatura y velocidad de agitación se generó su coalescencia en el transcurso de la reacción. Por esta razón las síntesis con 5% p de AA no se realizaron, pues existió pérdida de monómero el efecto del AA junto con la sonicación, y esto no permitió mantener la estabilidad en la emulsión.

Tabla 4.3 Resultado de gravimetría para los látex sintetizados por miniemulsión (MNE).

Contenido de sólidos (MNE)				
Acido Acrílico (% peso)				
		0	1	3
EDGM (% peso)	0	43.02	34.11	29.00
	0.2	30.57	35.45	26.22
	0.4	25.45	32.01	36.16
	0.6	39.54	40.10	39.54
	0.8	39.87	38.10	40.69

4.2 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ

La Figura 4.1 muestra los diámetros de partícula en función de la concentración de AA a varias concentraciones de agente de entrecruzamiento (EDGM), sintetizados por polimerización emulsión convencional. El ajuste de la formulación se hizo de manera que el diámetro promedio se mantuviera entre 300 a 400 nm. Utilizando el software del Zetaziser NanoZS, hace el cálculo en base a una distribución de Gauss de las mediciones tomadas, lo que resulta en un diámetro hidrodinámico promedio.

De acuerdo con las formulaciones de la Tabla 4.1 se observa que la concentración de agente entrecruzamiento no tiene una influencia significativa en el diámetro promedio de partícula. Sin embargo, éste crece a medida que aumenta la concentración de AA. Esto se debe probablemente a que las cargas en las cadenas poliméricas presentan una interacción polar lo que hace que la partícula se hidrate.

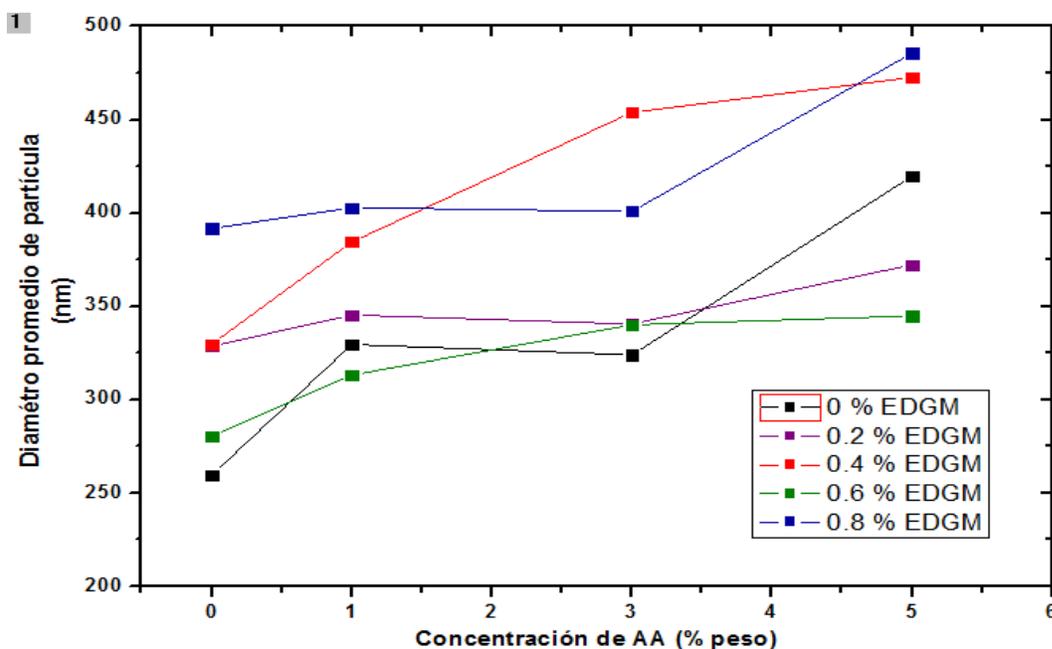


Figura 4.1. Cambio del tamaño de partícula, al variar la concentración de AA. Emulsión convencional

La Tabla 4.4 presenta el índice de polidispersidad (I-P) calculado para los látex sintetizados mediante polimerización convencional. Se observa que las partículas del látex tienen un I-P entre 1.0 y 1.45 (1). Consideraciones teóricas indican para polimerización en emulsión un IP de 2 para polimerizaciones homogéneas. Sin embargo, para el proceso de múltiples etapas, existe formación de partículas nuevas mientras otras partículas crecen, es decir, la distribución del tamaño de partícula es una consecuencia de la distribución de los tiempos en los que se nuclean diferentes partículas de polímero.

Para los sistemas de estudio un el tamaño de las partículas se controló por la estabilidad del surfactante en las primeras etapas y por las partículas carboxílicas en la epata final para prevenir coagulación.

Tabla 4.4 Resultado de gravimetría para los látex sintetizados por emulsión convencional.

		Índice de Polidispersidad (I-P)			
		Acido Acrílico (% peso)			
EDGM (% peso)		0	1	3	5
	0	1.115	1.063	1.061	1.272
	0.2	1.361	1.094	1.111	1.050
	0.4	1.145	1.079	1.110	1.132
	0.6	1.354	1.149	1.453	1.105
	0.8	1.201	1.030	1.129	1.433

Estos resultados demuestran que tras la adición de monómero no hay hinchamiento de las partículas, sino crecimiento de las partículas existentes (2). El tamaño de las partículas fue confirmado por microscopia electrónica de barrido. Las muestras de los látex fueron diluidas y una gota fue puesta sobre una base de cobre y secada por 1 día a temperatura ambiente. Las muestras fueron sometidas a un proceso de evaporación con Au durante 5 s con la finalidad de hacerlas conductoras. Las muestras se observaron en el microscopio JEOL de alta resolución a un voltaje de aceleración de 5 keV.

La Figura 4.2 muestra partículas núcleo-coraza con una concentración con 0%p de EDGM y 3 %p de AA. La micrografía confirma que el diámetro de promedio de partícula se encuentra entre 300-400 nm.

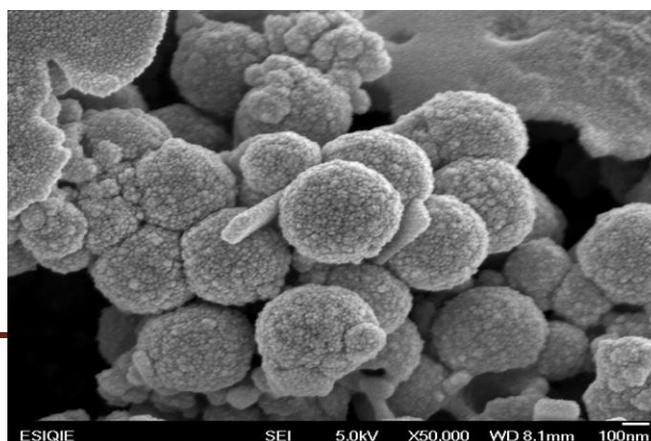


Figura 4.2 Micrografía de barrido para del látex núcleo-coraza con 0%p EDGMA y 3%p AA.

Para el caso de MNE la influencia del ultrasonido sobre el tamaño y distribución de tamaños de partículas es notoria. Para la síntesis de los PSA's, se realizaron pruebas con diferentes intensidades de ultrasonido con la relación de surfactantes mencionados en el Capítulo 2. Se probó con 40 y 60% de intensidad a intervalos de 10 min. Se definió como intensidad de trabajo 60%, obteniendo en promedio partículas con un diámetro promedio de entre 150 y 200 nm respectivamente.

En este caso, el aumento de intensidad de ultrasonido aumenta el efecto de agitación, que lleva a la mejora de la agregación entre partículas, disminuyendo el diámetro promedio de partícula. Por otro lado una baja intensidad de ultrasonido reduce la tasa de producción de radicales y la tasa de nucleación aumentando la velocidad de agregación entre partículas, que conduce a un aumento del diámetro promedio.

Se ha estudiado que con el aumento en el tiempo de sonicación se aumenta el tamaño medio de las gotitas hasta un punto que no hay casi ningún cambio. En tiempos de sonicación más largos donde el número de partículas de látex son altos y la tasa de colisiones partícula-partícula aumenta, es probable que una partícula de polímero de látex coalesca y se fusione. El tiempo de residencia de cada emulsión sintetizada en el reactor de sonicación fue de aproximadamente 10 min. Por lo tanto, a partir de estos resultados se puede decir que cualquier pequeña perturbación en el tiempo de residencia no influirá en el tamaño medio de las gotitas.

La Figura 4.3 muestra el diámetro promedio de partícula en función de la concentración de AA para las miniemulsiones a diferentes concentraciones de EDGM. La tendencia de los datos muestra, que a valores de concentración de AA mayores, el tamaño de las partículas permanece casi constante. Los resultados indican que el tamaño no es influenciado por la concentración de agente de entrecruzamiento. Los diámetros promedio de partícula para la miniemulsión es menor que en el caso de la emulsión convencional debido a las condiciones de ultrasonido y a la concentración de surfactante para generar partículas. Un punto importante que favoreció la baja polidispersidad fue la poca cantidad sintetizada comparada con emulsión convencional.

La Tabla 4.5 presenta el índice de polidispersidad (I-P) calculado para la miniemulsión. Un I-P entre 1.0 y 1.3 muestra partículas monodispersas.

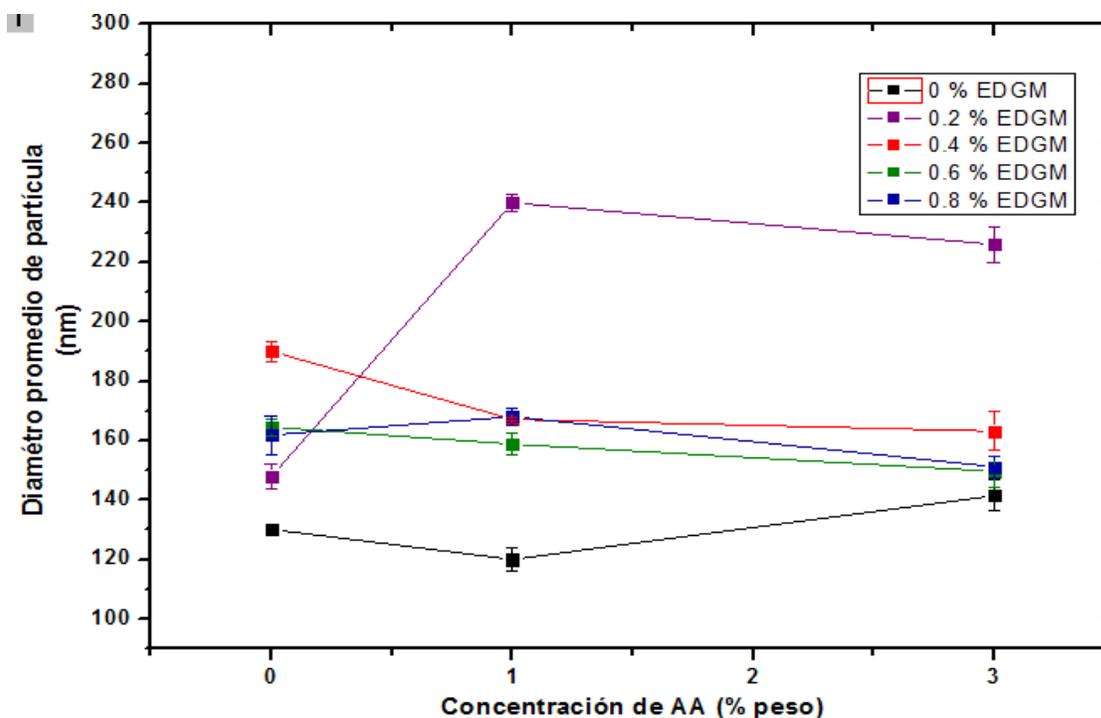


Figura 4.3. Cambio del tamaño de partícula, al variar la concentración de AA para la miniemulsión.

Tabla 4.5 Resultado de gravimetría para los látex sintetizados vía mini emulsión

		Índice de Polidispersidad (I-P)		
		Acido Acrílico (% peso)		
EDGM (% peso)		0	1	3
	0	1.040	1.032	1.032
	0.2	1.100	1.150	1.094
	0.4	1.082	1.013	1.012
	0.6	1.001	1.091	1.031
	0.8	1.127	1.032	1.003

La Figura 4.4 muestra una micrografía de partículas núcleo-corza para 0%p de EDGM y 1%p de AA, sintetizadas por polimerización en miniemulsión. Se puede observar que el diámetro promedio de las partículas se encuentra de 100-150 nm.

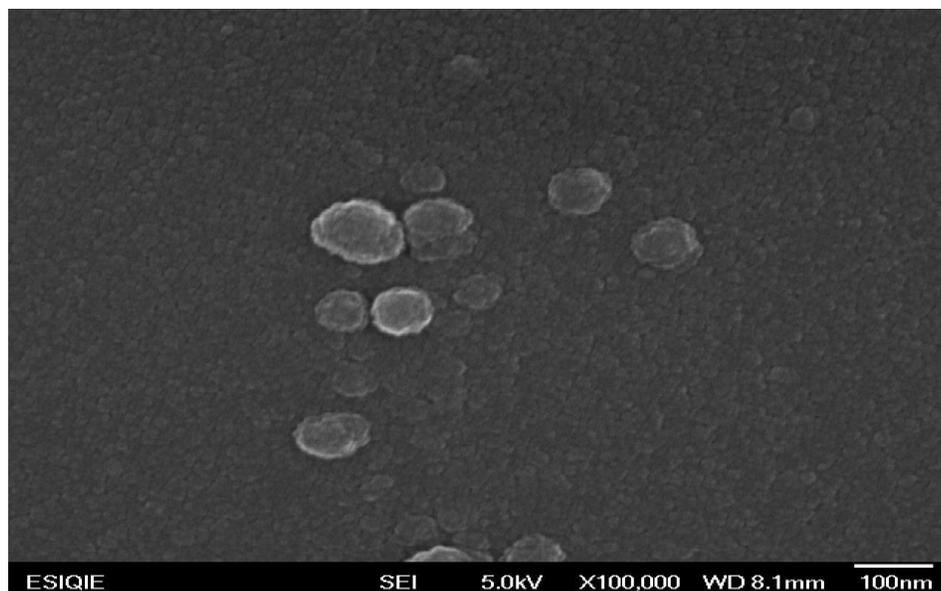


Figura 4.4 Micrografía de barrido para mini emulsión núcleo-coraza con 0% EDGMA y 1% AA.

4.3 POTENCIOMETRÍA

La Figura 4.5 muestra los resultados de pH en función de la concentración de AA a diferentes cantidades de EDGM para los materiales sintetizados por emulsión convencional. Se observa que un aumento en la concentración de AA hace evidente la disminución del pH. A valores de pH bajos, existen puentes de hidrógeno entre la superficie de las partículas COOH y el agua (Figura 4.6). Estudios han mostrado que para el ácido acrílico, cuando el $\text{pH} < \text{pKa}$ (pKa , definido como el pH con 50% de ionización), éste no se disocia, y se sabe que es capaz de participar en enlaces de puentes de hidrógeno como donante y en ausencia de agua. (3) (4)

Por otra parte, los resultados también muestran que el aumento en la concentración de EDGM aumenta ligeramente el pH. Esto se debe a la interacción molécula-agente de entrecruzamiento que, además de los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo, los átomos de oxígeno presentes en las unidades de etilenglicol pueden formar puentes de hidrógeno con grupos carboxilo (5) presentes en la emulsión.

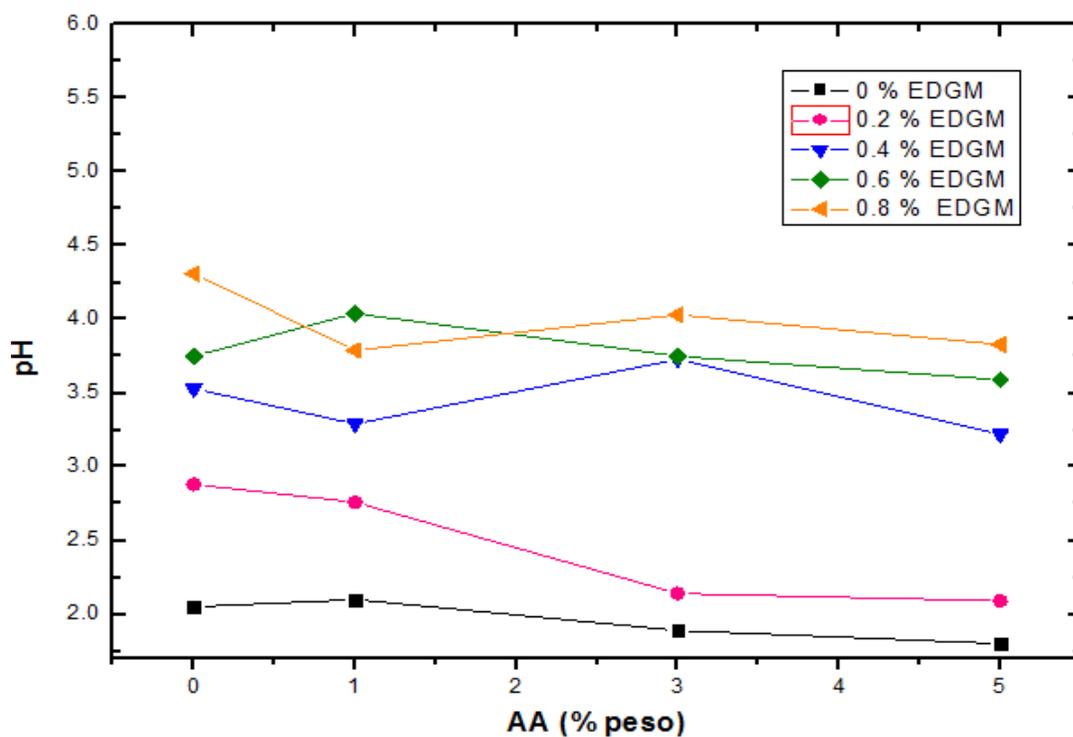


Figura 4.5 Variación del pH en función de la concentración de AA y de EDGMA para la emulsión convencional.

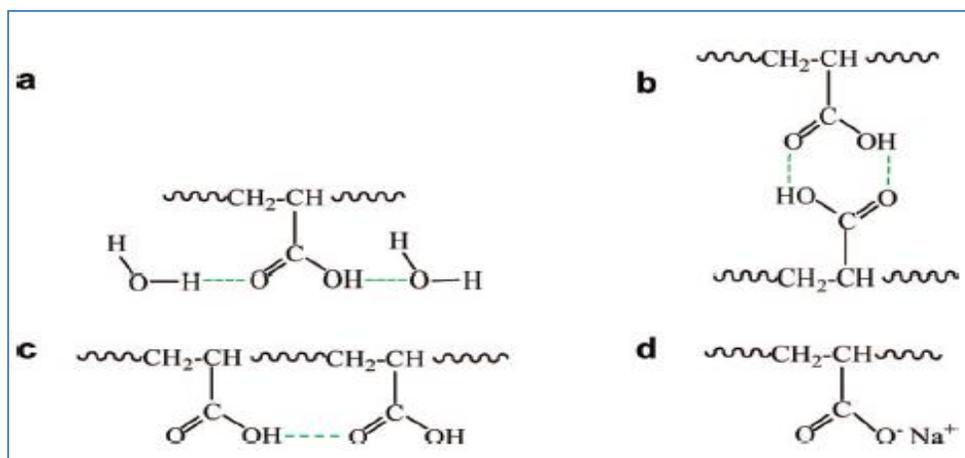


Figura 4.6 Interacciones moleculares en partículas funcionalizadas con AA. a.) Enlaces de hidrogeno entre grupos COOH y moléculas de agua, interacción entre grupos COOH, c) enlaces laterales entre grupos COOH, d) dipolos creados por los contra-iones COO^- y Na^+ . (6)

La fracción de ionización para emulsión convencional se presenta en la Tabla 4.6, si asumimos que la concentración de EDGM tiene una ligera variación en el pH y tomamos un pH promedio, calculamos la fracción de ionización mediante la ecuación 3.8, tenemos:

Tabla 4.6 Fracción de ionización

% AA	pH	α
0	3.304	0.099
1	3.196	0.0794
3	3.108	0.0658
5	2.906	0.0424

Los resultados muestran que la fracción de ionización tiene bajo porcentaje disociado del ácido, es decir participa en enlaces por puente de hidrogeno con los grupos carboxilo.

La Figura 4.7 muestra el pH en función de la cantidad de AA para MNE y la fracción de ionización se presenta en la Tabla 4.7. La Figura 4.7 muestra los resultados de la influencia del pH en función de la concentración de AA para diferentes concentraciones de EDGM para los sistemas sintetizados por mini emulsión. Se observa que existe un ligero aumento del pH conforme aumenta la concentración de EDGM. No existe diferencia clara como el caso de emulsión, la incorporación de moléculas acidas en la superficie de las partículas por mini emulsión no fue la misma cantidad que en emulsion, es notorio en el pH a la misma concentración de AA, en este caso a bajo pH, el AA pasa de estado de disociación a un estado de sal, por tanto no se incorpora en la superficie de las moléculas. (7)

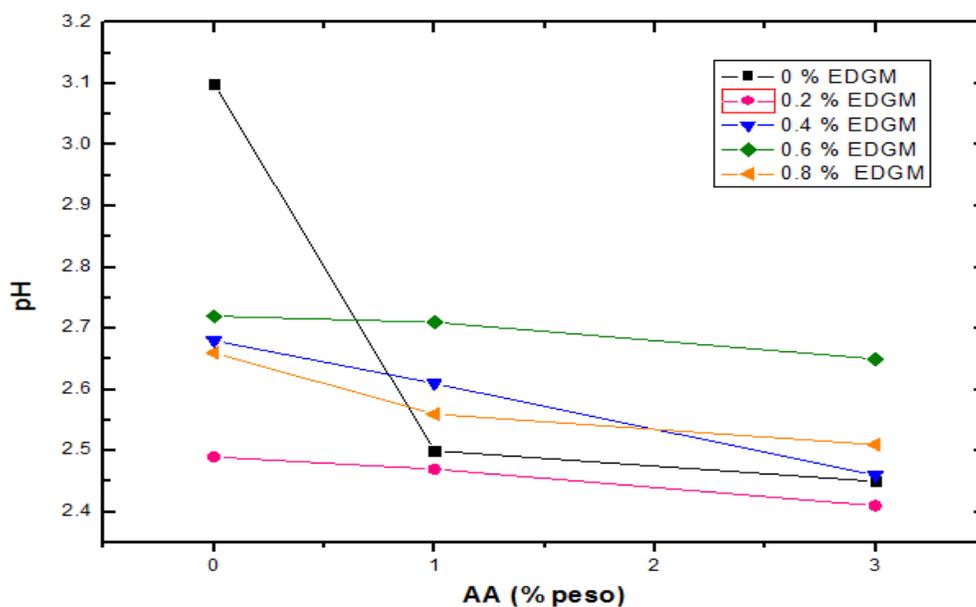


Figura 4.7 Variación del pH en función de la concentración de AA y de EDGM para la miniemulsión.

De la fracción de ionización mostrados en las Tablas 4.6 y 4.7, para la misma concentración de AA, no tienen el mismo grado de ionización, se comprueba que para los materiales sintetizados por miniemulsión, a menores valores de menor pH hay menor grado de ionización es decir, el total de moléculas de AA en el medio emulsionante (agua), pocas están colocadas mayormente en la superficie de la partícula.

Tabla 4.7 Fracción de ionización

% AA	pH	α
0	2.73	0.0287
1	2.57	0.0200
3	2.596	0.0169

4.4 POTENCIAL ZETA

Los resultados de potencial zeta en función de la concentración de AA para las diferentes cantidades de EDGM se muestran en la Figura 4.8. Se observa que existe una tendencia de disminución del potencial zeta conforme aumenta la concentración de AA. Lo anterior se explica debido a que las cargas en la superficie de la partícula aumentan, provocando más interacciones COOH-COOH que interacciones COOH-H₂O, produciendo una disminución en la estabilidad coloidal del sistema. Para partículas en suspensión la zona de inestabilidad coloidal comprende un intervalo de valores de potencial zeta de ± 30 mV. El comportamiento antes descrito, en función de la concentración de EDGMA, se describe como una disminución en el potencial zeta al aumentar la concentración de agente de entrecruzamiento. Sin embargo, la tendencia llega a un aumento máximo a una concentración de 0.6 %p, y al nivel de 0.8% p, el potencial disminuye. El efecto del agente de entrecruzamiento favorece la estabilidad del látex.

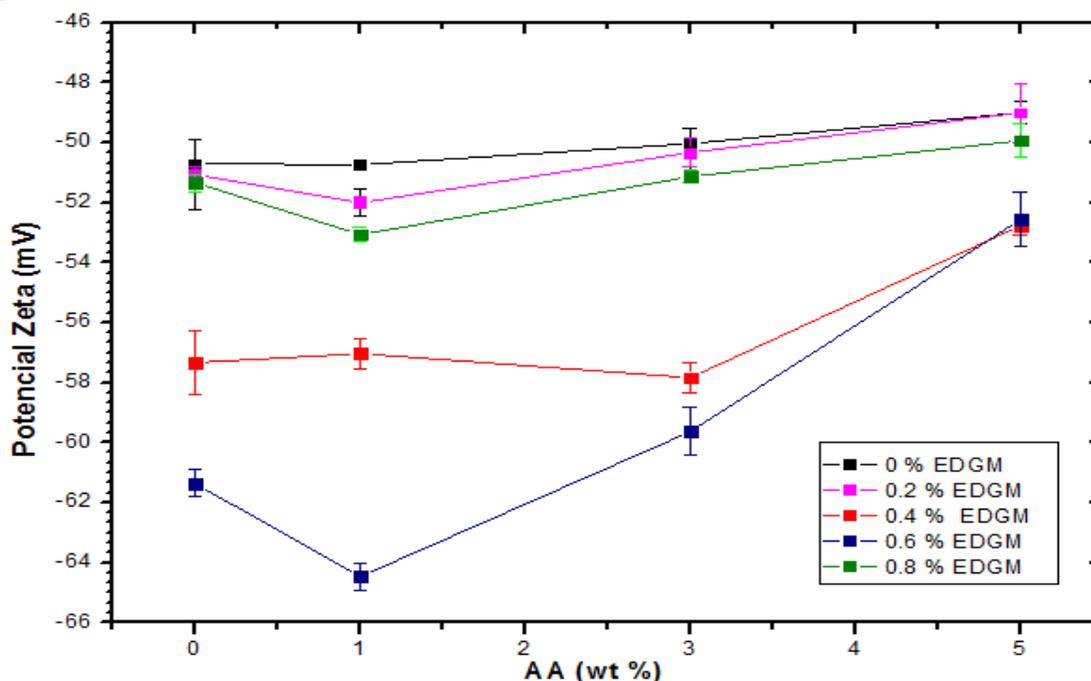


Figura 4.8 Potencial Zeta en función de la concentración de de AA y de EDGMA. Emulsión convencional.

La Figura 4.9 muestra la variación de potencial zeta para la miniemulsión. La tendencia para este sistema en función de la concentración de AA es la misma que para la emulsión convencional pues existe menor inestabilidad con el aumento de AA. El intervalo de potencial zeta va desde -59 a -42 mV. En comparación con emulsión convencional que va de -60 a -50 mV, se aprecia que el intervalo es prácticamente el mismo; sin embargo, los adhesivos sintetizados por emulsión convencional tiene valores de potencial zeta mayores, es decir hay mayor inestabilidad. Para EDGM las muestra de 0.6 y 0.8 %, la mayor estabilidad se presenta a una concentración de 1% de AA. Sin embargo, para las demás concentraciones la inestabilidad aumenta al aumentar la concentración de EDGM.

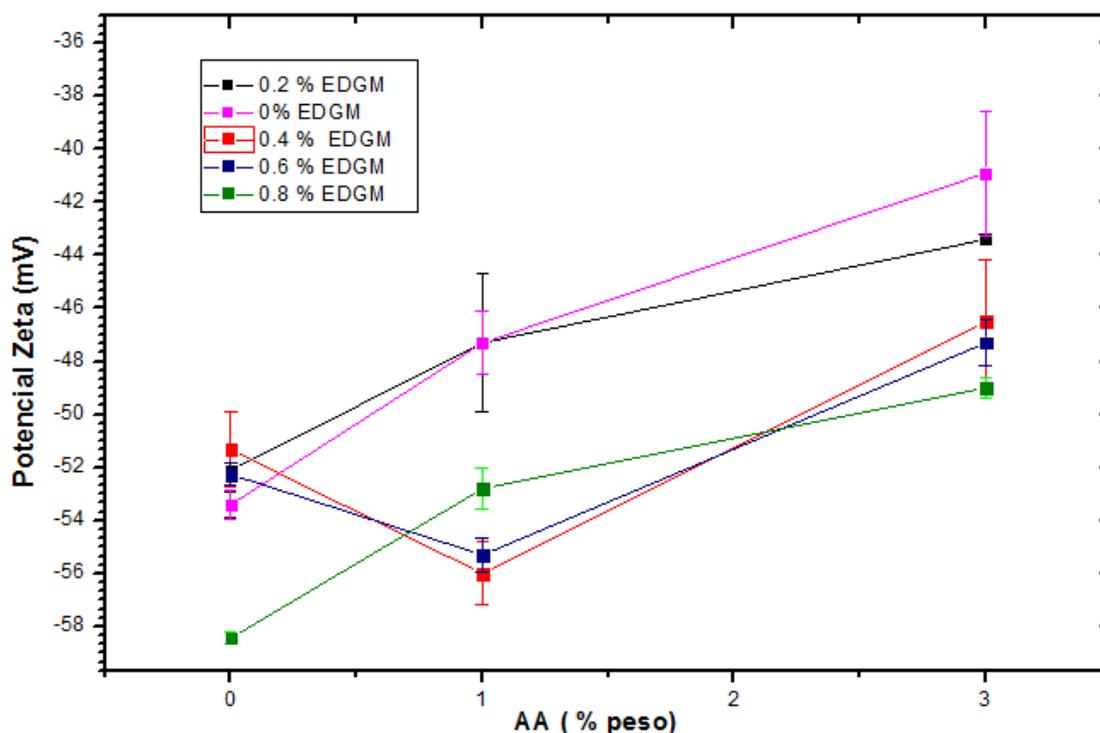


Figura 4.9 Potencial Zeta en función de la concentración de de AA y de EDGMA. Mini emulsión.

4.5 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) obtenidos se muestran en la Figura 4.10. La selección de monómeros acrílicos para los adhesivos es dictada por la aplicación prevista del PSA. De acuerdo a la formulación para este estudio se ha mencionado que el AA se utilizó para impartir propiedades superficiales, y también tiene influencia en las propiedades internas del PSA cambiando la T_g al introducir fuertes enlaces de hidrogeno. Los monómeros utilizados imparten cierta propiedad al polímero final. Para este caso, el 2-etilhexil acrilato (2-EHA) cuyo homopolímero tiene una baja T_g proporciona adherencia y flexibilidad del adhesivo [2] mientras que el acrilato de butilo (ABu) tiene un mayor valor de T_g y se agrega para aumentar la cohesión del adhesivo.

Cuando se sintetiza un polímero con un T_g específica, el valor de su T_g teórica se puede calcular mediante la ecuación 4.1 (8)

$$Tg_{teórica} = \frac{\sum q_i}{\sum (q_i/Tg_i)} \quad 4.1$$

Donde:

$Tg_{teórica}$ = T_g del polímero (°K)

Tg_i = T_g del homopolímero de cada monómero (°K)

q_i = Fracción en peso de cada monómero

La temperatura de transición vítrea teórica del homopolímero de cada monómero utilizado se muestra en la Tabla 4.8:

Tabla 4.8 Valores Tg para monómeros utilizados.

Tg teórica	°K
Poli (ABu)	219
Poli (2-EHA)	223
Poli (AA)	379

A partir de la ecuación 4.1, se calcularon los valores de Tg para los copolímeros sintetizados, los valores teóricos calculados se reportan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9 Valores Tg teóricos látex a diferentes concentraciones de AA.

Concentración AA	Tg núcleo (°C)	Tg coraza (°C)
0% AA	-52.16	-52.16
1% AA	-52.16	-49.01
3% AA	-52.16	-42.38
5% AA	-52.16	-35.43

Los termogramas obtenidos mediante el análisis DSC para los látex sintetizados por polimerización en emulsión convencional se muestran en la Figura 4.10; mientras que los para los látex sintetizados por miniemulsión se presentan en la Figura 4.11. Para las partículas con morfología núcleo-coraza, se esperarían dos valores de Tg, uno correspondiente al núcleo y otro a la coraza.

El comportamiento antes descrito se observa en el termograma de la Figura 4.10, donde el valor de T_g del núcleo es cercana al valor de la coraza, esto puede indicar que la totalidad de las composiciones de poli (ABu-co-2-EHA-co-AA) fue altamente reticulada en el nivel molecular con EDGM, proporcionando mayor rigidez y modificando la T_g a un valor mayor comparada con los valores teóricos.

Los valores experimentales de T_g se reportan en la Tabla 4.10. Esto se explica que las fases duras y blandas son generalmente incompatibles el desarrollo de enlaces químicos construyen una red de interpenetración que hace menos flexible el arreglo modificando la T_g teórica (9).

El efecto de la concentración de EDGM sobre T_g para emulsión convencional se muestra en la Tabla 4.11, se confirma que a mayor cantidad de EDGM mayor reticulación y por tanto mayor T_g .

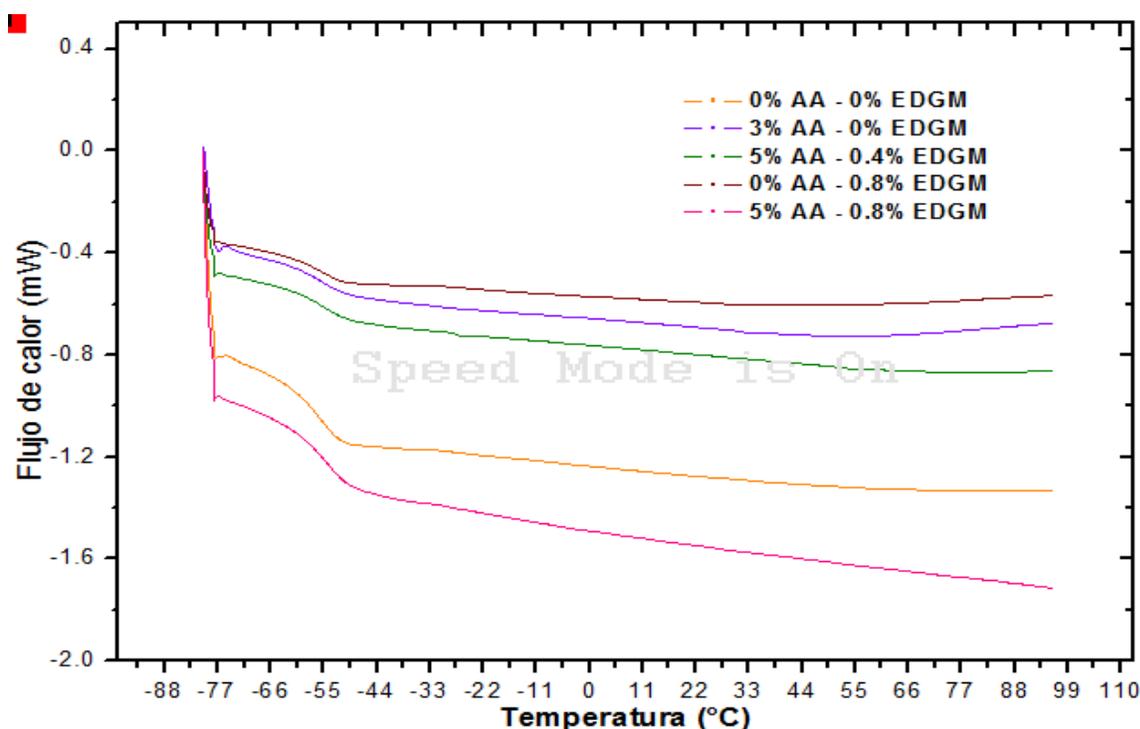


Figura 4.10 Termogramas de DSC para las partículas núcleo-coraza, emulsión convencional.

Tabla 4.10 Valores Tg teóricos látex a diferentes concentraciones de AA. Emulsión convencional.

Concentración AA	Tg experimental(°C)
0% AA	-54.1
3% AA	-53.8
5% AA	-51.3

Tabla 4.11 Valores Tg teóricos látex a diferentes concentraciones de EDGM. Emulsión convencional.

Concentración EDGM	Tg experimental(°C)
0% EDGM	-52.7
0.4% EDGM	-53
0.8% EDGM	-54.1

En la Figura 4.11 se muestran las Tg para los materiales sintetizados por miniemulsión. Los valores experimentales muestran que la capacidad calorífica o flujo de calor es mayor para el sistema con 0% AA, es decir la entalpía de transición es mayor, requiere mayor energía para pasar del estado amorfo al vítreo comparado con 1 y 3% AA. Los valores obtenidos experimentalmente se muestran en la Tabla 4.12.

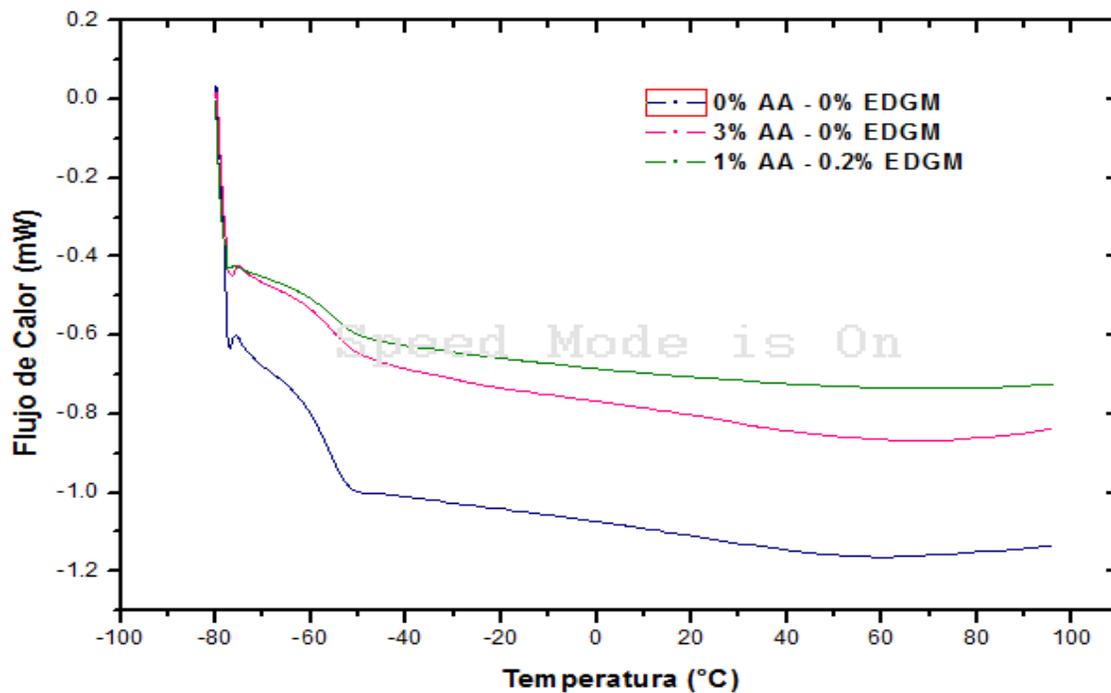


Figura 4.11 Termogramas de DSC para las partículas núcleo-coraza. mini emulsión.

Tabla 4.12 Valores Tg teóricos látexs a diferentes concentraciones de AA. Mini emulsión.

Concentración AA	Tg experimental(°C)
0% AA	-52.5
1% AA	-51.7
3% AA	-50.4

4.6 PESO MOLECULAR

Las determinaciones de peso molecular para los látexs obtenidos en la reacciones fueron realizadas a través de la técnica de Espectrometría de Masas.

El peso molecular obtenido en este tipo de análisis es la distribución de peso molecular absoluto

El análisis permitió la determinación de peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w). La definición de peso molecular en peso es (10):

$$M_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad 4.2$$

Y

$$M_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad 4.3$$

Donde:

M_x

= *Peso molecular de una molecula correspondiente a un grado de polimerizacion x*

N_x = *numero total de moleculas de longitud x*

M_n = *peso molecular en numero promedio*

M_w = *peso molecular en peso promedio*

Como se ha mencionado, el factor que tiene mayor influencia en el peso molecular promedio, es la cantidad de EDGM entre núcleo y coraza, se consideró de menor influencia la concentración de AA.

Los valores de peso molecular para emulsión convencional se presentan en la tabla 4.13, como referencia solo se midieron valores de 0 y 0.8%EDGM. A mayor concentración de EDGM mayor peso molecular, un aumento en la concentración de EDGM conlleva a un aumento en el peso molecular, sin embargo llegando a una cierta concentración, el peso molecular empezará a disminuir debido a que el aumento en EDGM aumenta la cantidad de gel el sistema, para nuestro sistema de estudio al mayor porcentaje de 0.8% EDGM, el PM es mayor, por tanto se infiere que existe poca concentración de gel.

Tabla 4.13 Peso molecular para sistemas sintetizados por emulsión convencional

SISTEMA	M_n (g/mol)
0%p AA 0%pEDGM	$5.51 \cdot 10^6$
5%p AA 0.8%p EDGM	$7.85 \cdot 10^6$

Para los sistemas obtenidos por mini emulsión, los resultados de peso molecular promedio se muestra en la tabla 4.14, el comportamiento muestra el máximo valor a 0.8% EDGM, sin embargo con 0.2% el PM es menor. El comportamiento del PM, es una de las variables mas irregulares en el proceso de mini emulsión. Para el sistema de mini emulsión, donde el principal medio de polimerización es el ultrasonido, la temperatura de reacción está en función de la intensidad del ultrasonido, debido a la intensidad del ultrasonido se puede tener una autoaceleración que lleva a la disminución de la constante de velocidad de terminación debido a cambios en la propiedades físicas del medio de polimerización, que en este caso es la viscosidad.

Numerosos trabajos han tratado de explicar esta disminución en la terminación y el efecto gel correspondiente (11)- (12).Dentro de la explicaciones se han incluido factores tales como la reducción de volumen libre (13), la formación de enredos que restringen el movimiento de macrorradicales en la terminación (14)- (15), y la dependencia de la tasa de terminación constante en las longitudes de cadena de los macro radicales que reaccionan (16), esta disminución de terminación repercute en la polidispersidad del PM y la variación en la cantidad de gel.

Tabla 4.14 Peso molecular para sistemas sintetizados por mini emulsión

SISTEMA	M_n (g/mol)
0%p AA 0%EDGM	$6.07 \cdot 10^6$
0%p AA 0.2%EDGM	$5.19 \cdot 10^6$
5% AA 0.8%EDGM	$6.83 \cdot 10^6$

4.7 MORFOLOGÍA

La técnica de Microscopia de Electrónica de Transmisión, (TEM) permitió observar la morfología y conformar la estructura núcleo-coraza de las partículas sintetizadas. La Figura 4.12 muestra una micrografía para partículas núcleo-coraza, sintetizadas por emulsión convencional para una concentración de 0%p de EDGM y 3%p de AA. En este caso fue posible observar el cambio en contraste entre el núcleo y la coraza. Cabe mencionar que las muestras preparadas para TEM fueron preparadas sin agente de tinte.

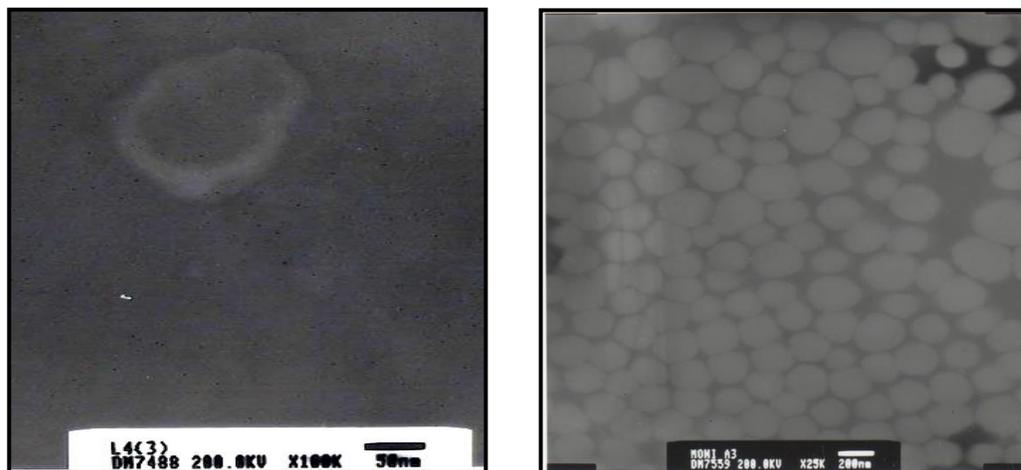


Figura 4.12 Micrografía de transmisión del látex núcleo-coraza con 0% EDGMA y 3% AA.

La Figura 4.13, presenta imágenes de partículas núcleo-coraza, sintetizadas por miniemulsión con una concentración de 0%p de EDGM y 3% p de AA. La morfología mediante TEM permite observar una ligera diferencia entre el núcleo y coraza. La figura 4.12b muestra la distinción del núcleo y coraza con un ligero cambio de tonalidad.

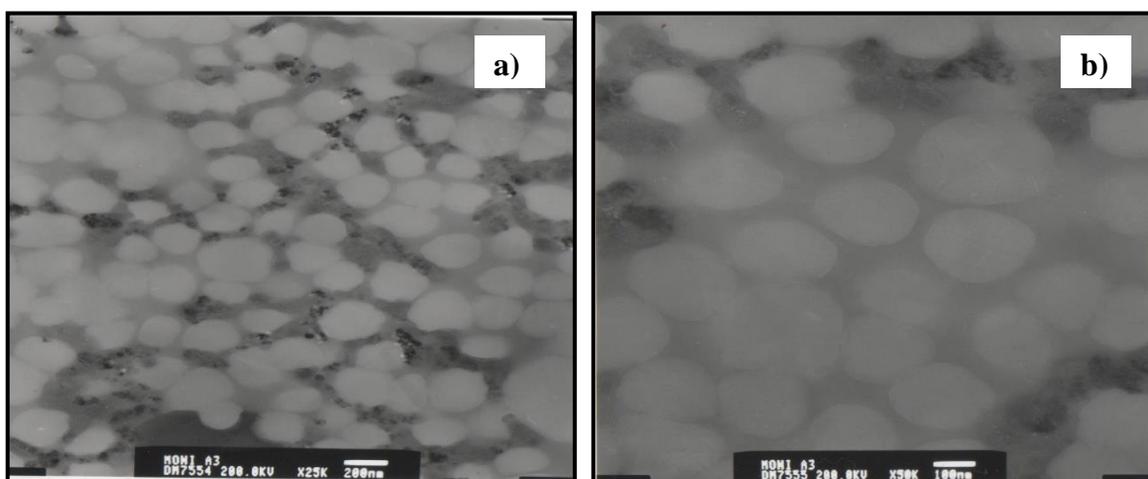


Figura 4.13 Micrografía de transmisión del látex núcleo-coraza con 0% EDGMA y 3% AA. Mini emulsion.

4.8 FORMACIÓN DE PELÍCULA

La formación de película se da cuando el adhesivo en emulsión es aplicado sobre un sustrato y su fase acuosa se evapora. En el caso estudiado, la fase polimérica en forma de pequeños glóbulos (partículas) está dispersa en una fase acuosa. El sistema es heterogéneo en una combinación que va desde a un 40%p de sólidos en un 70%p de agua. Estas partículas tienen un diámetro que oscila entre los 300-400nm.

Estudios teóricos demuestran que la intercara polímero / agua es elevada alcanzando los 6.105 cm^2 por gramo de polímero para una partícula de 100nm de diámetro. Es esta intercara la que juega un importantísimo papel en la formación de película. La Figura 4.14 esquematiza la formación de película de una emulsión.

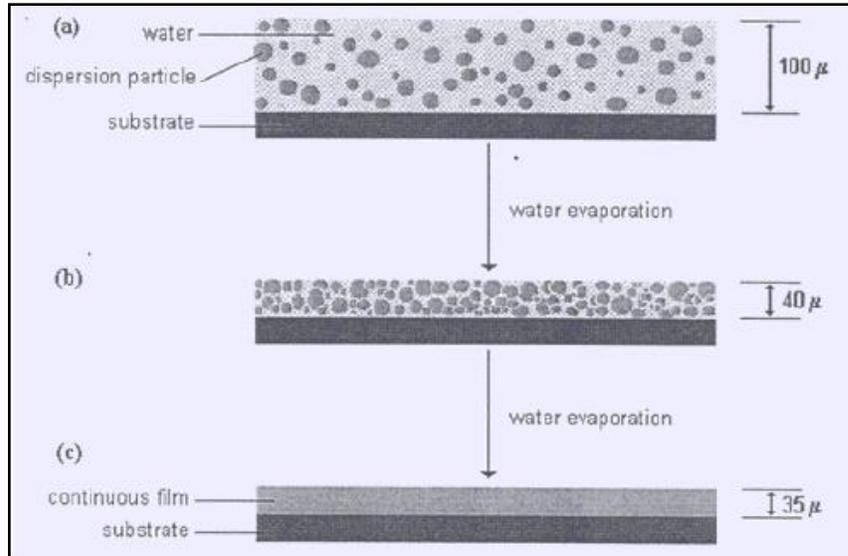
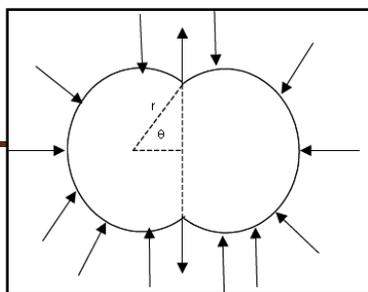


Figura 4.14 Diagrama representando la formación de film de una emulsión. (a) dispersión correctamente aplicada, (b) unión de partículas (en esta fase el espacio entre las partículas todavía está lleno de agua), (c) toda el agua se ha evaporado y la dispersión se ha fusionado.

Cuando la dispersión se seca, la distancia entre las partículas decrece a medida que el agua se evapora hasta que las partículas toman contacto entre ellas (Figura 4.14b), y si las condiciones son las adecuadas coalescerán formando una película (Figura 4.14c). Como consecuencia de este efecto las fronteras entre partículas desaparecerán, migrando a través de ellas las cadenas moleculares del polímero. Este proceso se denomina auto adhesión y confiere a la película polimérica una serie de propiedades como adhesión, dureza al rayado, etc.

La deformación de las partículas de polímero para obtener una película continua y homogénea, requiere una fuerza que sea suficientemente grande para vencer la resistencia de las partículas a ser deformadas, es decir, existe una correlación entre la facilidad con la que un film es formado y la deformabilidad de sus partículas dispersadas.

El Concepto de Dillon (13), asume que la energía necesaria para fusionar las partículas, es la resultante de vencer la energía de la intercara polímero / agua. Para esto se considera la ecuación de Frenkel (ver Figura 4.15),



$$\theta^2 = \frac{3\gamma t}{2\pi r\eta} \quad 4.4$$

Figura 4.15. Representación de la Ecuación de Frenkel. Esta ecuación fue específicamente diseñada para describir la mezcla entre dos gotas de líquido.

- θ = ángulo desde el centro de la intercara hasta su límite
- γ = tensión superficial
- t = tiempo
- r = radio de la partícula de polímero

Con lo anterior se tiene que el grado de unión es proporcional a la tensión superficial y al tiempo, e inversamente proporcional al radio de las partículas y a su viscosidad. Sabiendo que la tensión superficial, el tiempo de unión y la viscosidad es el mismo para una partícula y sus vecinas. Se concluye que será un factor primordial el diámetro de cada una de las películas. Estudios recientes han demostrado que la morfología se conserva una vez que se ha llevado a cabo el proceso de formación de la película (14). Para el caso de los adhesivos núcleo-coraza la buena formación de la película se confirmó por TEM cuando se forma una estructura “panal de abeja”, Figura 4.16.

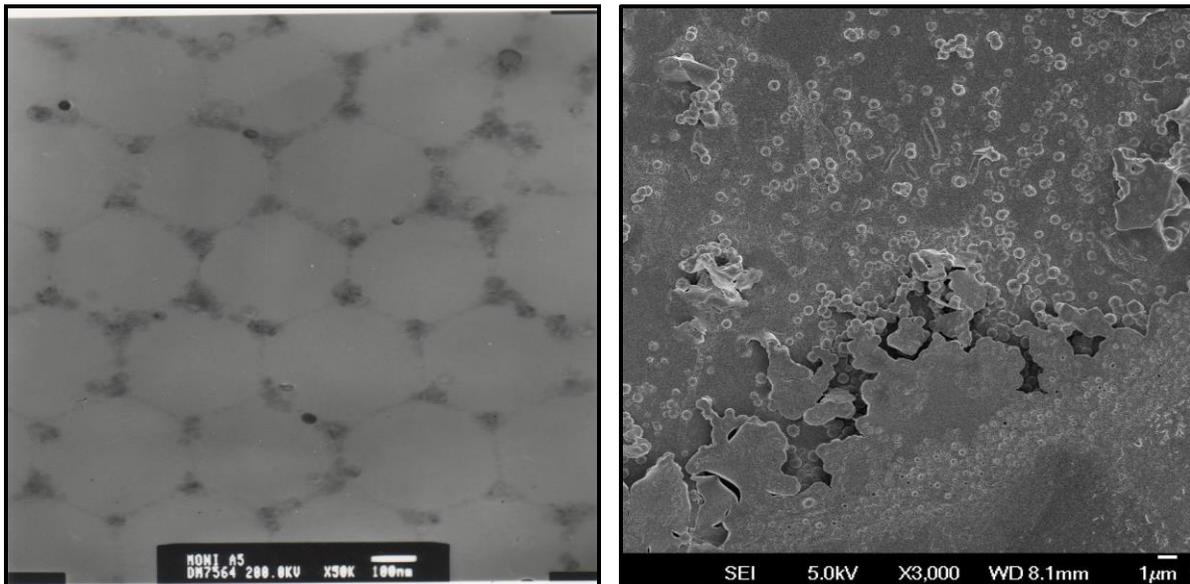


Figura 4.16 Micrografía, formación de film emulsión convencional 0% EDGM 3% AA.

La formación de película para miniemulsión se observa en la Figura 4.17. Es notorio que para el sistema mostrado (1%p AA, 0.2%p EDGM) no hay buena formación de película, en este caso por la baja viscosidad del material.

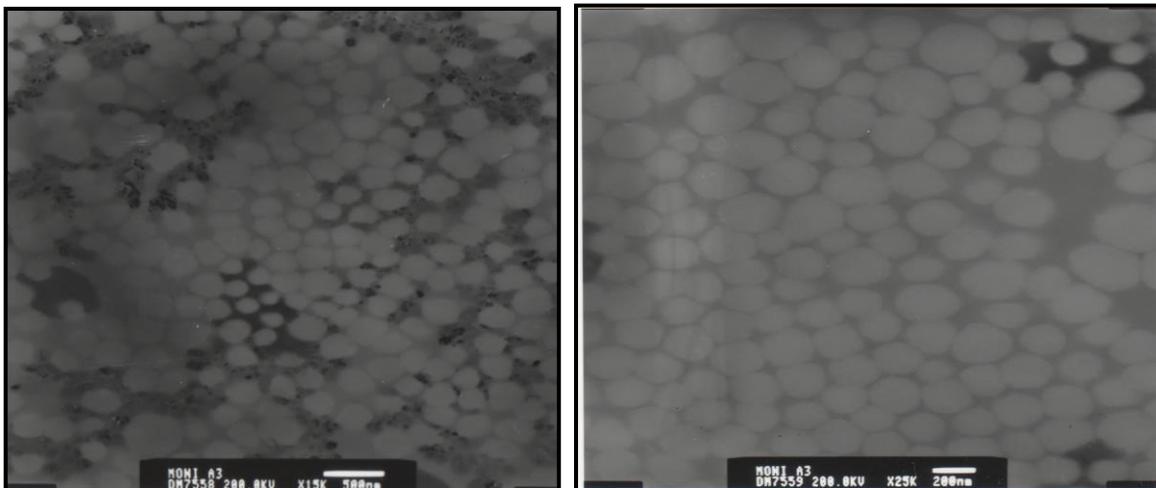


Figura 4.17 Micrografía, formación de film mini emulsión 1%AA y 0% EDGM.

4.9 PROPIEDADES MECÁNICAS

En el desarrollo de una aplicación específica o para la mejora de un proceso, existen una serie de factores que tienen una influencia notable en el desempeño del material. Uno de los puntos importantes y que son el inicio del proceso de síntesis, son las condiciones de reacción, de esto dependerá en gran medida las propiedades del producto obtenido. Generalmente los procesos de polimerización en emulsión son procesos semicontinuos, pero hoy en día existen procesos por lotes.

Para el caso de estudio, aunque las condiciones se mantuvieron iguales, el resultado de cada reacción es distinto, indudablemente por el tipo de reacción y por la estadística de un sistema que forma miles de partículas de distinto tamaño y peso molecular.

Las propiedades mecánicas que describen el desempeño de los PSA's, como se ha mencionado son pelaje a 180° , sensibilidad a la presión y esfuerzo al corte. Estas propiedades de acuerdo a las normas ASTM se evalúan bajo condiciones de temperatura de $23^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ y $50\% \pm$ de humedad relativa.

Para la medición de cada propiedad mecánicas, el primer paso es la formación de la película, homogénea y de peso constante para todos los sistemas de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo 3, sin embargo, no todos los látex sintetizados formaron película, la razón; la nula interacción entre las partículas del sistema aunado a la baja viscosidad debida principalmente al bajo contenido de sólidos (40% p). En sistemas de aplicación industrial el contenido de sólidos se encuentra entre 60 y 70%p.

Los sistemas con 0%p de AA no contaron con la estabilidad coloidal en el látex húmedo. Los grupos de ácido carboxílico (COOH) imparten hidrofiliidad, por lo tanto, los monómeros ácidos tendieron a concentrarse en la superficie de la partícula durante la polimerización en emulsión, localizando los monómeros más hidrófobos dentro de las partículas. Tras la formación de película, la capa hidrófila alrededor de la partícula se desarrolla en una fase continua en la que se encierran los núcleos hidrófobos (15), para el caso de bajas cantidades de AA no se desarrolla una fase continua.

Para el caso de sistemas de mini emulsión, al ser un sistema sometido a varios procesos de sonificación y trasvase en cada etapa en la síntesis, los sistemas de 5%p AA no se sintetizaron debido principalmente a la aglomeración en las paredes del reactor y por consecuente la poca cantidad de látex recuperado.

4.9.1 Fuerza de Pelaje

Esta propiedad representa la fuerza requerida para remover el adhesivo de la superficie de prueba en un ángulo de 90 o 180°. Entre los principales factores se encuentra la energía interfacial de adhesivo y sustrato. La finalidad de EDGM es dar mayor cohesión a la interface núcleo-coraza de la partícula. Si la partícula tiene suficiente energía interna, se requerirá mayor fuerza externa para provocar algún movimiento de dichas partículas.

La Figura 4.18 presenta la fuerza de pelaje en función de la concentración de AA a diferentes concentraciones de EDGM para emulsión convencional. A concentración de AA a 3%p se observa la tendencia proporcional: mayor fuerza a mayor concentración de EDGM. Sin embargo el aumento en EDGM no aumenta considerablemente la fuerza peel, a 5% AA las partículas tienen mayor cohesión y por consecuencia aumenta la rigidez disminuyendo la fuerza de pelaje. Un valor de pelaje demasiado elevado puede causar rupturas durante la retirada de la matriz. Un valor demasiado bajo no permite el despegue en repetidas ocasiones.

El punto de equilibrio AA-EDGM es a 3%p-0.6%p donde se tiene un mayor peel.

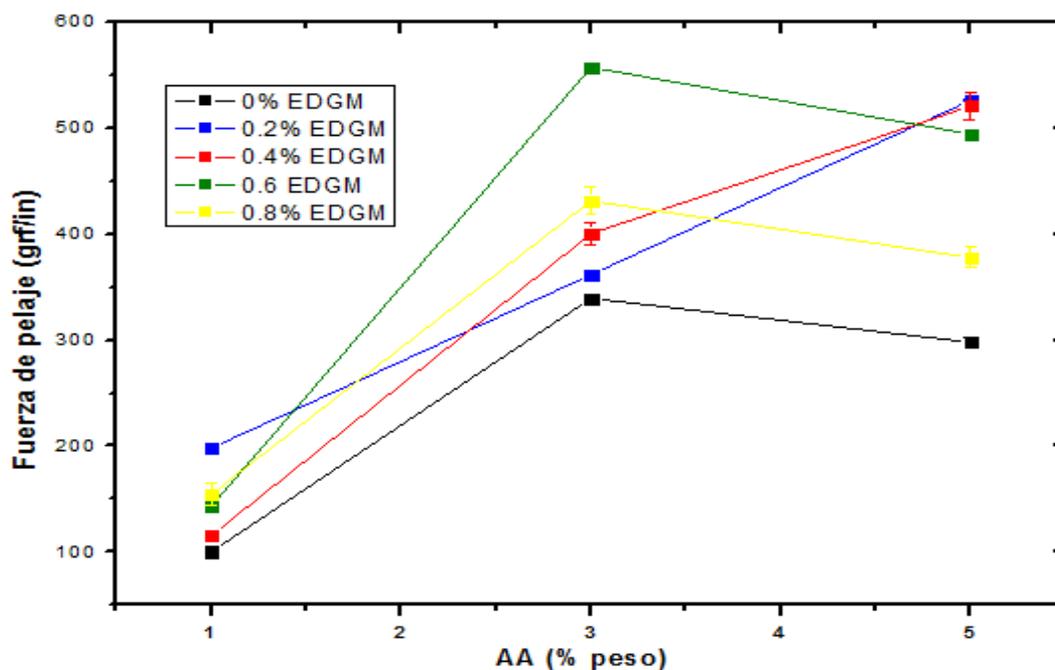


Figura 4.18 Grafica fuerza de pelaje en función de la concentración de AA para la emulsión convencional.

La Figura 4.19 muestra los resultados de la fuerza de pelaje para miniemulsión. El comportamiento de estos sistemas en función de la concentración de AA presenta un ligero aumento en el valor de peel, en comparación con los valores obtenidos para los materiales sintetizados por emulsión convencional. La concentración de EDGM a 0.6%p y 0.8 %p presenta valores prácticamente iguales. Un aumento de EDGM no tiene un efecto en el valor peel. Estas características de cohesión son dadas principalmente por las unidades de ABu y la reticulación núcleo-coraza mediante EDGM.

Una de las ventajas sobre el peel al incorporar grupos carboxílicos, de acuerdo a estudios, se disminuye la velocidad de propagación de grietas cuando la fuerza de despegue es muy fuerte. La formación de grietas disminuye la eficiencia tras varios despegues del adhesivo. (16)

El agente de entrecruzamiento tiene mayor influencia en el pelaje, se observa que a bajas concentraciones de EDGM existen valores bajos de sensibilidad a la presión. Esto se explica debido a que el peso molecular es mayor y el contenido de gel menor. A mayor concentración de EDGM para sistemas acrílicos la movilidad de las cadenas disminuye, es

decir, el peso molecular disminuye y aumenta el contenido de gel, por lo tanto el pelaje disminuye. Este comportamiento es notorio para emulsión convencional y miniemulsión.

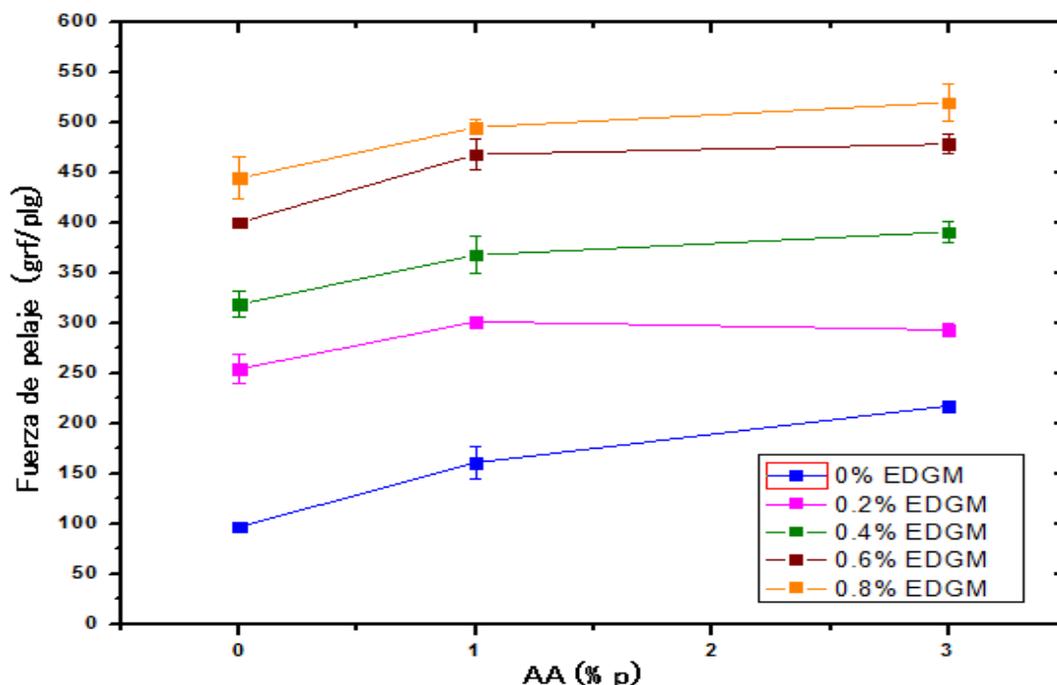


Figura 4.19 Grafica fuerza de pelaje en función de la concentración de AA. Mini emulsión.

4.9.2 Sensibilidad a la Presión (Loop Tack)

La sensibilidad a la presión o loop tack, nos muestra la fuerza necesaria para separar la película a una velocidad específica. Se manifiesta como la adhesión inicial cuando ejercemos una ligera presión al aplicar una cinta o una etiqueta. La capacidad del material a fluir depende de los enlaces físicos formados entre el material y la superficie, su Tg y tamaño promedio de la partícula en el sistema.

La Figura 4.20 muestra el comportamiento de esta propiedad en función del potencial zeta; a 5% AA se tienen los potenciales zetas menores, en 1%AA hay mayor estabilidad electrostática. El aumento de la propiedad de pelaje a 5%AA se debe principalmente a la densidad de cargas. Un aumento en concentración de AA aumenta la sensibilidad a la presión debido principalmente a la densidad de carga en la superficie de las partículas. La variación de sensibilidad con respecto a EDGM cambia con una ligera tendencia de aumento.

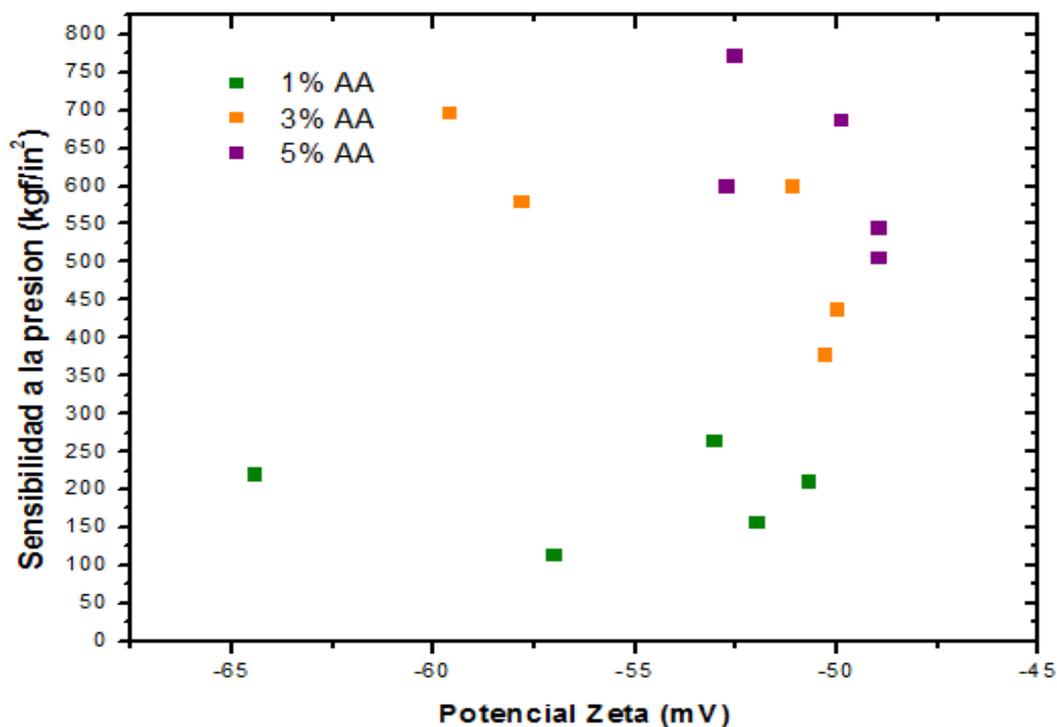


Figura 4.20 Sensibilidad a la presión en función del potencial zeta. Emulsión convencional.

El valor de tack da información sobre la adhesión inmediata en un sustrato polar y liso (en nuestro caso acero inoxidable). El valor de tack y de cohesión de las partículas son interdependientes. Un valor de tack muy elevado, presenta una cohesión baja. Es decir, los adhesivos más blandos (cohesión baja) humedecen el sustrato rápidamente y tienen una elevada adhesión inicial. Los adhesivos con un valor de cohesión más alto tienen un tack inferior.

La Figura 4.21 representa el comportamiento de tack con respecto a la concentración de AA para los materiales sintetizados por procesos de emulsión convencional. Al igual que en el peel (Figura 4.18), al aumentar la concentración de AA aumenta la sensibilidad a la presión y con el aumento de EDGM disminuye el tack (aumenta cohesión). Se observa que a concentraciones de 0.2 %p de EDGM se tiene el mayor tack (disminuye cohesión), es decir la atracción partícula - sustrato es más fuerte que la atracción partícula-partícula.

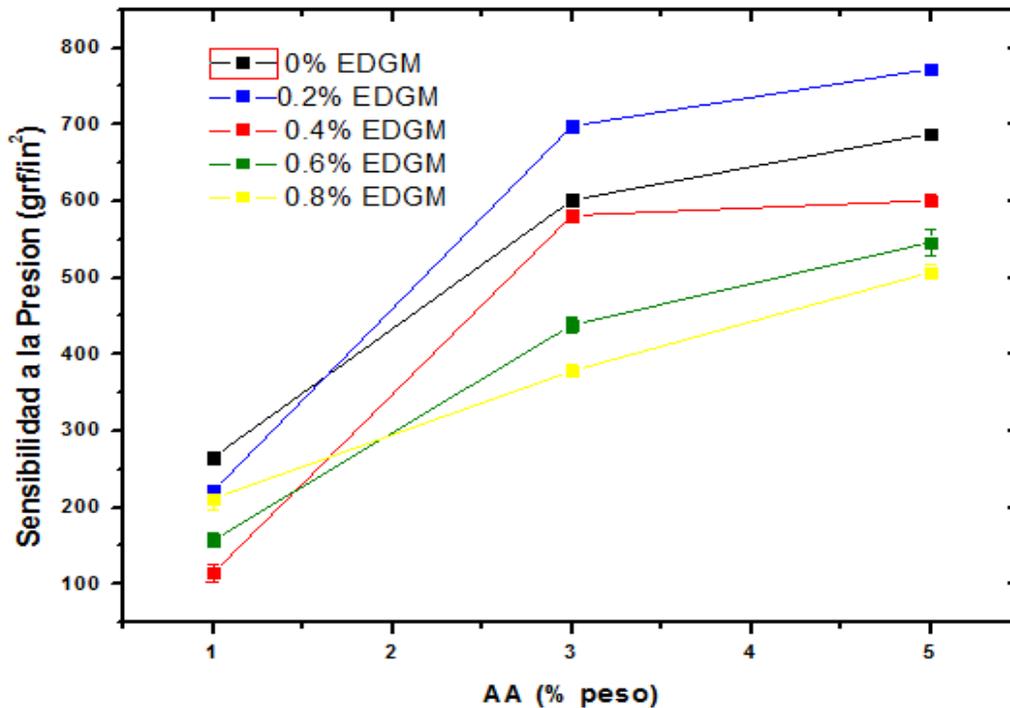


Figura 4.21 Sensibilidad a la presión en función de la concentración de AA. Emulsión convencional.

En la Figura 4.22 se muestra que la sensibilidad a la presión para sistemas de miniemulsión, el comportamiento es proporcional a la concentración de AA. Esto es, se tiene mayores valores de peel a mayores concentraciones de AA. Esto significa que hay un mayor trabajo de adhesión y mayor disipación de energía (debido a la deformación del polímero).

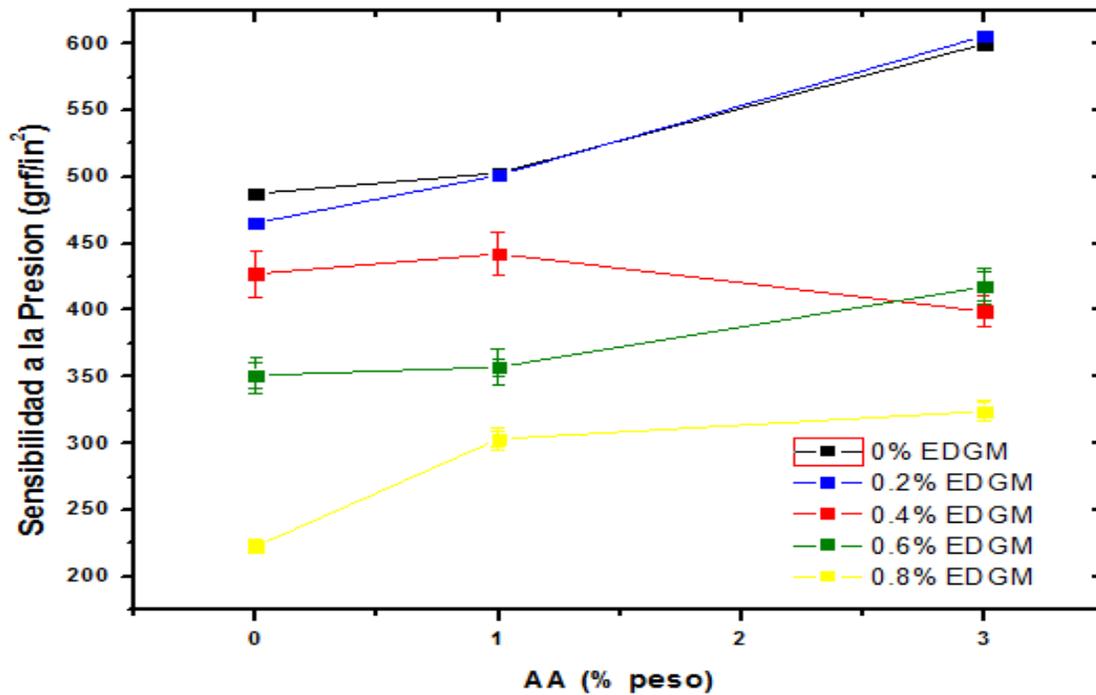


Figura 4.22 Sensibilidad a la presión en función de la concentración de AA. Mini emulsión.

4.9.3 Esfuerzo de corte (Shear)

Este valor determina la resistencia de una cinta bajo una distancia/área-carga constante. La adhesión, se expresa como la fuerza necesaria para despegar una cinta adhesiva con un peso constante-distancia/área y tiempo estándar. En la eficiencia de las películas de los PSA's un aumento en la concentración de AA y ABu incrementa la fuerza de tack y peel pero disminuye significativamente el esfuerzo al corte (17). La disminución en el esfuerzo al corte, es debida a la disminución de la fuerza de cohesión comprobada en su Tg. El shear de los materiales acrílicos muestra una relación inversa a peel y tack, si aumenta la sensibilidad a la presión y la fuerza de pelaje el esfuerzo al corte disminuye.

La Figura 4.23 muestra el esfuerzo al corte para la emulsión convencional; se observa que aumenta a medida que aumenta la concentración de EDGM. Para una concentración dada de EDGM el valor de esfuerzo al corte permanece prácticamente constante, este comportamiento es debido a que el shear tiene una dependencia importante de la cohesión de las partículas en el proceso de desprendimiento.

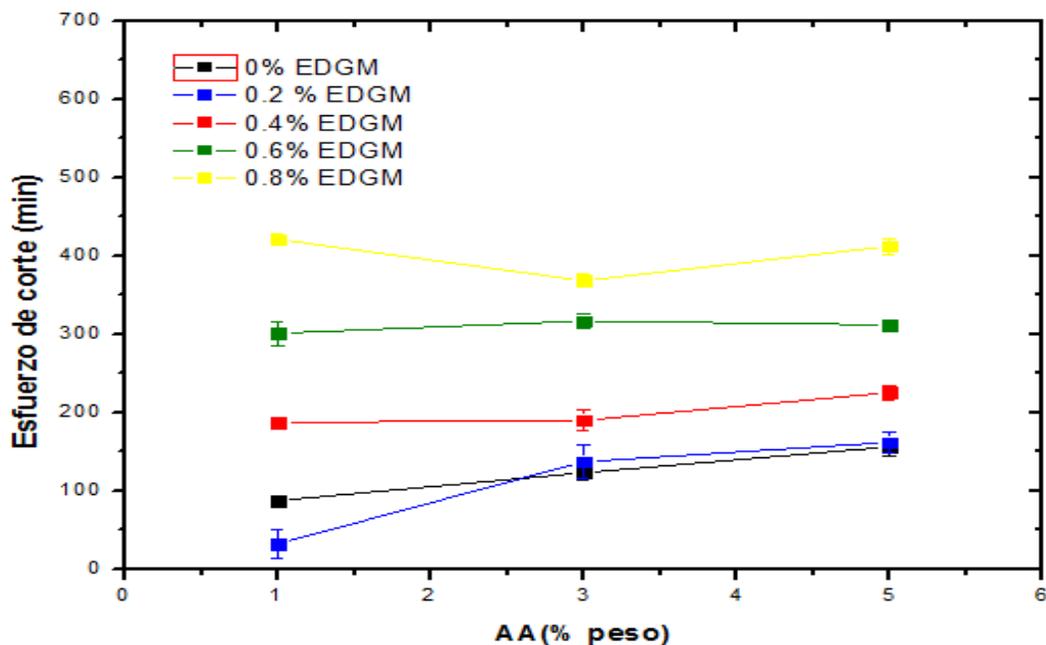


Figura 4.23 Esfuerzo al corte shear en función de la concentración de AA. Emulsión convencional.

Los resultados de shear para miniemulsión se muestran en la Figura 4.24. Aquí se observa un mismo comportamiento que en el caso de la emulsión convencional; esto es, un aumento en la concentración de EDGM genera un aumento en el shear, pues el EDGM confiere mayor cohesión intramolecular. Los valores para una concentración dada de EDGM muestran valores menores de shear para los PSA's sintetizados por miniemulsión comparada con los materiales sintetizados por emulsión. Esto se debe principalmente al mayor contenido de gel en el proceso de mini emulsión debido a la elevada temperatura interna durante la sonicación (18).

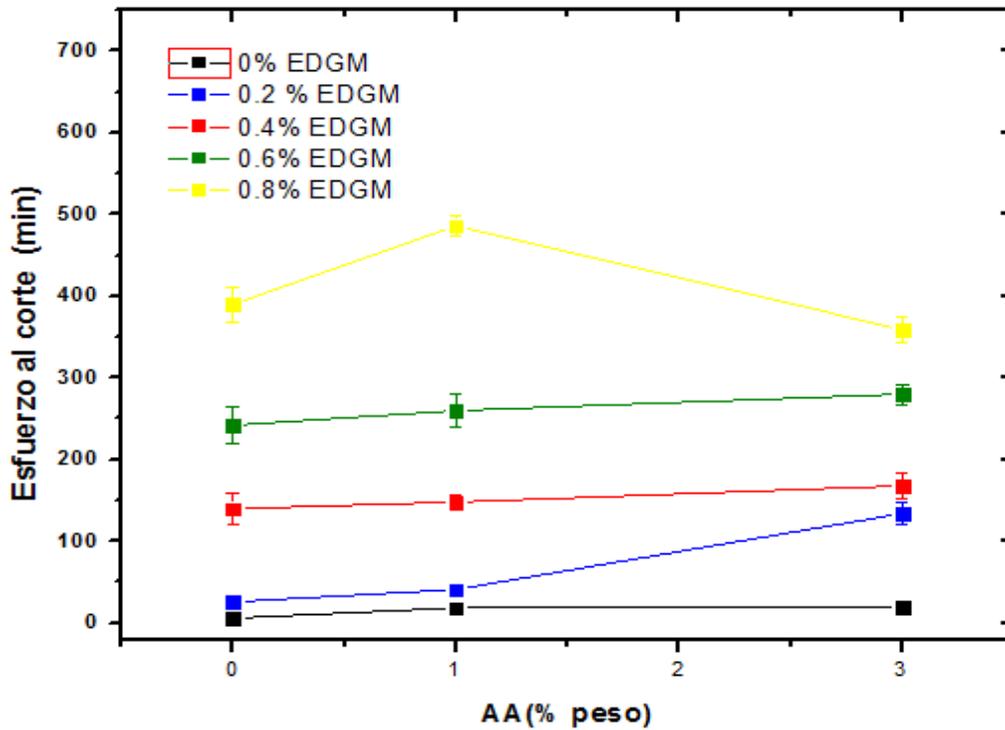


Figura 4.24 Esfuerzo al corte shear en función de la concentración de AA. Mini emulsión.

Valores pequeños de shear físicamente dejan residuos al desprender el adhesivo de la superficie de prueba. Para todas las pruebas realizadas existió una pequeña cantidad de residuo de polímero, esta cantidad está directamente relacionada con la cantidad de gel de cada muestra.

CAPÍTULO V

Conclusiones

Conclusión General

Las diferentes síntesis que se realizaron, dan una visión muy exacta de cómo se comportan los diferentes componentes de los látex dentro de la emulsión. De la composición final de la misma, se observa que cambios en cualquiera de sus componentes influirán en menor o mayor grado sobre el resultado final. Los resultados de este trabajo son los siguientes:

1. Se obtuvieron una serie de látex poliméricos monodispersos de copolímero (ABu-EDGMA-co-2-EHA-AA) mediante polimerización en emulsión y miniemulsión.
2. En la síntesis de los PSA's mediante miniemulsión, influye la geometría del reactor .
3. La síntesis de los PSA's con 5%p de AA mediante miniemulsión, no es posible realizarla por la alta concentración de cargas carboxílicas además de, la intensidad de la agitación por el ultrasonido.
4. Se logró sintetizar partículas poliméricas con morfología núcleo-coraza tanto para la emulsión convencional como para la miniemulsión.
5. Los materiales sintetizados por emulsión convencional son estables a tasa de sólidos de 40%p y a las concentraciones de EDGM y AA probadas. En el caso de los látex sintetizados por miniemulsión, los materiales presentan buena estabilidad a todas las concentraciones de EDGM y AA excepto a 5%p AA.
6. El tamaño promedio de las partículas obtenido para los PSA's sintetizados por emulsión convencional, fue de 400-500 nm; mientras que para la miniemulsión 200 nm aproximadamente. El índice de polidispersidad para ambos casos fue de 1 a 1.3.
7. Al aumentar el contenido de AA en las partículas, la estabilidad coloidal del material disminuye, reflejado en la disminución del potencial zeta. El mayor valor de potencial zeta para emulsión convencional se encuentra a 3%p AA y 0.6%p EDGM mientras que para los PSA's sintetizados por miniemulsión, se presenta a 1%p AA y 0.6%p EDGM.

8. De acuerdo con los resultados de calorimetría, se encontró un único valor de Tg de -53.5°C para los látex sintetizados por emulsión convencional y de -52°C para los materiales sintetizados por miniemulsión.
9. El peso molecular presenta un ligero aumento al aumentar la concentración de EDGM.
10. Los sistemas obtenidos por emulsión convencional no formaron película a 0%p AA debido a la baja viscosidad.
11. Para los PSA's obtenidos por emulsión convencional, el aumento en EDGM provocó un aumento en la fuerza de pelaje, una disminución en la sensibilidad a la presión y en el esfuerzo al corte.; mientras que un aumento en la concentración de AA provocó un aumento considerablemente la sensibilidad a la presión y fuerza de pelaje, manteniendo el esfuerzo al corte. Para todos los sistemas de emulsión el balance de propiedades de encuentra en 3%p AA y 0.6 %pEDGM.
12. Para los materiales sintetizados por miniemulsión, al aumentar la cantidad de EDGM aumenta la fuerza de pelaje y el esfuerzo al corte pero disminuye la sensibilidad a la presión; mientras que al incrementar la concentración de AA, aumenta sensibilidad a la presión y prácticamente mantiene la fuerza de pelaje y esfuerzo al corte. En este tipo de PSA's el balance de propiedades se encuentra a 1%p AA y 0.6%p EDGM.

Sugerencias para trabajos futuros

1. Realizar pruebas con diferentes relaciones de surfactantes iónico y no iónico para mejorar la estabilidad de las síntesis vía mini emulsión.
2. Considerar un estudio en la geometría del reactor, para explicar cómo interaccionan las diferentes especies entre ellas y a través del medio acuoso en la síntesis en mini emulsión debido a que influye directamente en el tamaño de partícula.
3. Determinar la cantidad de gel formado, para cuantificar la formación de gel con respecto a la concentración de agente de entrecruzamiento.
4. Evaluar propiedades mecánicas desde el punto de vista reológico, medir viscosidad y tiempo de permanencia para determinar la factibilidad de formación de film.

Referencias**Capítulo 1**

1. Pressure Sensitive Tape Council, 2004, *Test Methods for Pressure Sensitive Adhesive Tapes, 14th ed.* Pressure Sensitive Tape Council, Northbrook, Illinois.
2. A. Balda., *Review Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment*, Journal of materials science 39 (2004) p.1– 49
3. S . L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials* 2nd ed. John Wiley and Sons, 1993.
4. <http://www.losadhesivos.com/definicion-de-adhesivo.html>
5. Chemical Engineering Science, 1996. Vol. 51, No. 10, p. 1637-1659. S0009-2509(96)00024-3 0009-2509/96 SIS.00
6. Odian, G., *Emulsion Polimerization, in Types of polymers and polimerizations*, Wiley Interscience. Jhon Wiley and sons. INC. Publications. College of Staten Island. P.360-362.
7. Rosen, S. L., *Fundamental principles of polymeric materials*, 2nd Ed., Wiley Interscience, 1993.p. 278-780.
8. Peter A. Lovell and M. A. El-Aasser, *Emulsion polymerization and Emulsion polymers in Emulsion polymerization and Emulsion polymers*, J.W sons. Edition 1997. Chichester NY., p. 34-41, 256-280
9. Peter A. Lovell and M. A. El-Aasser, *Emulsion polymerization and Emulsion polymers in Emulsion polymerization and Emulsion polymers*, J.W sons. Edition 1997. p. 219. ISBN 0471 96746 7.
10. S. Fujita and M. Sunakawa, Journal of Polymer. 04 18479A, 1992.
11. German patent 250690 (Sept. 12, 1909)
12. Gary W. Poehlein, *Emulsion polymerization. Mechanims and kinetics*. Paper prepared for the short courses: Advances in emulsion polymerizations and latex technology, held at Lehigh University and Davos, Switzerland.
13. D. C. Blackley, *Emulsion polymerization*. Applied Science. London – England 1975
14. Deborah R. Stutman, Andrew Klein,' Mohamed S. El-Aasser, and John W. Vanderhoff., *Mechanism of Core/Shell Emulsion Polymerization*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985, 24, p. 404-412.
15. M. Okubo, a. Yamada and T. Matsumoto. Journal Polymer. Science, Polym. Chem. (1980) 18,p. 3219
16. Gonzales Ortiz Luis aand J.M Asua, *Development of particle morphology in emulsion polimerization. I. Clusters dynamics*. Macromolecules, 1995. 28(9) pag. 3135-3145.

17. Matsumoto et al. (1976), Yamazaki (1977)) and Stabenow and Haaf (1973).
18. Asua JM, *Progress Polymer Science*, , (2002) , 27:1283
19. Guyot A, *Currently Trends Polymer Science*, (2001), 6:47
20. E. David Sudol and Mohamed S. El-Aasser ., *Miniemulsion polymerization*. Chapter 20.p. 568-700
21. Ostwald WZ, *Z F Physical Chemistry*, (1901), 37:49
22. Price GJ. *Ultrasonics Sonochemistry* 1996, 3(3):S229e38.
23. Price GJ. *Ultrasonics Sonochemistry* 2003, 10(4e5):277e83.
24. Leighton TG. *The acoustic bubble*. San Diego: Academic Press; 1994.
25. Young FR. *Cavitation*. London: McGraw Hill; 1989.
26. Hart EJ, Henglein A. *Journal of Physical Chemistry* 1985;89(20):4342e7.
27. Hart EJ, Henglein A. *Journal of Physical Chemistry* 1987;91(13):3654e6.
28. Colussi AJ, Weavers LK, Hoffmann MR. *Journal of Physical Chemistry Applied* 1998, 102(35): 6927e34.
29. Yasui K. *Physical Review E*, 1997;56:6750e60.

Capítulo 2

1. R. Jovanovic', M. Dube', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 6668.
2. M.-C. Park, M. C. Lee, *J. Applied Polymer Science*, 2004, 94, 1456.
3. Zosel, *Colloid Polymer. Sci.* 263 (1985) 541.
4. A. Zosel, *International of Journal of Adhesive Adhesion*, 18 (1998) 265.
5. H. Lakrouf, P. Sergot, C. Creton, *Journal of Adhesion*, 69 (1999) 307.
6. M. do Amaral, J.M. Asua, *Macromolecular Simulation Theory*, 13 (2004) 107.
7. Tobing, S.D., Klein, A., 2001b. *Molecular parameters and their relation to the adhesive performance of emulsion acrylic pressure-sensitive adhesives. II. Effect of crosslinking*. *Journal of Applied Polymer Science* 79, p.2558–2564

Capítulo 3

1. Wesley W.M., *Thermal Methods of Analysis*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1974) p. 134-198.
2. Bershtein V.A., Ellis Honwood, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*, New York (1994) p.467-477.
3. E. A. Collins, P. A. Lovel, M. S. El-Aasser, *Measurement of Particle Size and Particle Size Distribution in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, England, 1997, p.398

4. M. Nombra, M. Harada, W. Eguchi, S. Nagata, S L. in Piirma, J.L. Gardon, (Eds.), *Emulsion Polymerization in ACS Symp. Ser., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1976*, chap. 7, p. 24.
5. Kabanov V.A., T opchiev D.A., *Journal Polymerization Science*, (1974), 153, 238-245
6. Kurata M., Tsunashima Y., *Polymer Handbook*, 3rd ed., Willey, New York, VII-1(1989).
7. Wesley W.M., *Thermal Methods of Analysis*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 134-198 (1974).
8. Bershtein V.A., Ellis Honwood, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*, , New York (1994).
9. Albella, J.M.; Cintas, A.M.; Miranda, T. Y Serratos, J.M. *Introducción a la ciencia de materiales. C.S.I.C.*, 1993.
10. Dubin, P. Elsevier Science Publishing Company Inc. *Aqueous Size-Exclusion Chromatography*, Cap 4, New York (1988).
11. Terayama H., Wall F.T., *Journal of Polymer Science* 16, 357-365 (1955).
12. Huglin M.B., *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, New York (1972).
13. McCaffery E.L., *Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry*, ed. McGraw-Hill, New York, p. 25-44.

Capítulo 4

1. E. A. Collins, *Measurement of Particle Size and Particle Size Distribution in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. P. A. Lovel, M. S. El-Aasser, John Wiley & Sons, England, 1997, pp 398.
2. A. Aguiar, S. González-Villegas, M. Rabelero, E. Mendizabal, and J. E. Puig , *Core-Shell Polymers with Improved Mechanical Properties Prepared by Microemulsion Polymerization*. Revised Manuscript Received June 15, 1999
3. Tao Wang, Elisabetta Canetta, Tecla G. Weerakkody, Joseph L. Keddie, and Urko Rivas. *pH Dependence of the Properties of Waterborne Pressure-Sensitive Adhesives Containing Acrylic Acid*. ACS Applied of Material Interfaces, 2009.
4. Forcada Garcia Jacqueline, Imaz Makazaga ainara, Ramos Julia., *Compuestos macromoleculares obtenidos por reacciones en las que intervienen solamente enlaces insaturados carbono-carbono*. 12/02/2010.
5. Web Patentes Españolas: <http://patentados.com/patente/microgeles-biocompatibles-y-sus-aplicaciones/>

6. Guillaume Klein, Vincent Le Houérou, René Muller, Christian Gauthier, Yves Holl. *Friction properties of acrylic-carboxylated latex films—1: Effects of acrylic acid concentration and pH.*
7. Norma Lidia Negmtk Herrera, Tesis Maestría en Química: *Síntesis y Caracterización del poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular*, 4 julio de 2001.
8. J. Brandrup, e.H. Immergut, and e. A. Grulke. *Polymer Handbook*. Fourth edition. Pp. VI/193.
9. Hu, R.; Dimonie, V.L.; El-Aasser, M.S. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64, 1123.
10. Stevens MP. *Polymer Chemistry an Introdcution*. New York: Oxford, 1990. p. 41-2
11. Cardenas JN, O'Driscoll KF. *High conversion polymerization. 1. Theory and application to MMA*. *J Polym Sci* 1976;14:883–97.
12. Lachinov MB, Korolev VA, Dreval VE, Cherep EN, Zubov VP, Kabanov VA. Relation of autoacceleration at radical polymerization of methyl methacrylate in bulk with structural changes of polymerizing system. *Vysokomol Soedin, Ser A* 1982;24:2220–6.
13. O'Neil GA, Torkelson JM. *Modeling insight into the diffusion limited cause of the gel effect in free radical polymerization*. *Macromolecules* 1999;32:411–22.
14. Soh SK, Sundberg DC. *Diffusion-controlled vinyl polymerizationI. The gel effect*. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1982;20:1299–313.
15. Tulig TJ, Tirrell M. *On the onset of the Trommsdorff effect*. *Macromolecules* 1982;15:459–63.
16. Russell GT, Gilbert RG, Napper DH. *Chain-length-dependent termination rate processes in free-radical polymerizations. 1. Theory*. *Macromolecules* 1992;25:2459–69.
17. Adolphs R.L. Waalwijk – The Netherlands, *Emulsion Polymerization*, 1997
18. B. Foster, Peter A. Lovell, Michael A. Rabjohns, *Control of Adhesive Properties through Structured Particle Design of Water-Borne Pressure Sensitive Adhesives*. *Polymer* 50 (2009) 1654–1670.
19. Joanicot, M., Wong, K., Richard, J., Maquet, J., Cabane, B. *Macromolecules* 1993, 26, 3168–3175.
20. Lili Qie, Marc A. Dube, *The influence of butyl acrylate/methylmethacrylate/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid latex properties on pressure sensitive adhesive performance*. Canada K1N6N5
21. Stéphane Roberge, Marc A. Dube. *The effect of particle size and composition on the performance of styrene/butyl acrylate miniemulsion-based PSAs*. *Polymer* 47 (2006) 799–807.
22. Teo BM, Prescott SW, Ashokkumar M, Grieser F. *Ultrasonics Sonochemistry* 2008;15(1) :89e94.

Lista de Figuras

Figura **Página**

CAPITULO 1

GENERALIDADES

- | | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Excitación de un electrón de la banda de valencia (h^+) a la banda de conducción (e^-) debido a la luz UV que incide sobre el semiconductor. | 13 |
| 1.2 | Representación esquemática de las bandas de un semiconductor a) al cero absoluto y b) a temperatura ambiente. E_g representa la energía de la gap. | 16 |

CAPITULO 2

MÉTODOS DE ANÁLISIS Y MATERIALES

- | | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Señal de excitación Potencial-tiempo triangular utilizada en experimentos de Voltametría Cíclica. | 21 |
| 2.2 | Característica i-E para un proceso Redox reversible. | 22 |
| 2.3 | Característica de potencial – tiempo. | 22 |
| 2.4 | Respuesta corriente-tiempo. | 23 |
| 2.5 | Esquema del montaje experimental. | 25 |

CAPITULO 3

ELECTRODOS DE TiO_2 MODIFICADOS

- | | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | Característica i-E para electrodos en ausencia de RB69. Electrolito soporte 0.1 M de H_2SO_4 . Velocidad de barrido 20 mV/s. A. Electrodo de TiO_2 , B. Electrodo de TiO_2/Co C. Electrodo de TiO_2/Fe . | 30 |
| 3.2 | Intensidad máxima en μA para la REO. Electrolito soporte 0.1 M H_2SO_4 . Velocidad de barrido 20 mV/s. | 31 |

3.3	Característica i-E para electrodos de TiO ₂ modificados en función del electrolito soporte. A. Electrodos de TiO ₂ /Co (A), B. Electrodos de TiO ₂ /Co (B), C. Electrodos de TiO ₂ /Fe (0.03g) D. Electrodos de TiO ₂ /Fe (0.075g). (a) 250 ppm H ₂ SO ₄ 0.1 M, (b) 250 ppm KOH 0.2 M y (c) 250 ppm KCl 0.1 M. Velocidad de barrido 20 mV/s. Inseto: 250 ppm H ₂ SO ₄ 0.1 M.	33
3.4	Característica i-E en función del electrolito soporte para electrodos de TiO ₂ -M. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M. Velocidad de barrido 20 mV/s. A. Electrodos de TiO ₂ /Co (A), B. Electrodos de TiO ₂ /Co (B), C. Electrodos de TiO ₂ /Fe (0.03 g) D. Electrodos de TiO ₂ /Fe (0.075 g).	37
3.5	Característica i-E para electrodos de TiO ₂ modificados. Concentración de 62.5 ppm. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M. Velocidad de barrido 20 mV/s. A. Electrodos de TiO ₂ , B. Electrodos de TiO ₂ /Co C. Electrodos de TiO ₂ /Fe.	38
3.6	<i>Log(i) vs Log[RB69]</i> para electrodos de TiO ₂ modificados. Velocidad de barrido 20 mV/s.	39
3.7	Pendientes de Tafel obtenidas en la electro oxidación para electrodos TiO ₂ MCPE. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M. Concentración 62.5 ppm. Velocidad de barrido 20 mV/s.	42
3.8	Pendientes de Tafel obtenidas en la electro oxidación TiO ₂ /Co (A) en función de la concentración. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M. Velocidad de barrido 20 mV/s.	43
3.9	Característica i-E para electrodos de TiO ₂ modificados. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M y 62.5 ppm de colorante RB69. Velocidad de barrido 20 mV/s.	45
3.10	Característica i-E para TiO ₂ /Co (A). Concentración de (a) 62.5 ppm, (b) 125 ppm, (c) 250 ppm y (d) 500 ppm de colorante RB69, con radiación UV. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M. Velocidad de barrido 20 mV/s. Inseto: mismas condiciones, sin radiación UV.	46
3.11	Característica i-[RB69] para TiO ₂ /Co (A) de la electro oxidacion y foto-electro oxidación del colorantes RB69. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M. Velocidad de barrido 20 mV/s.	47
3.12	Pendientes de Tafel obtenidas durante la foto-electro oxidación en TiO ₂ /Co (A) en función de la concentración. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M. Velocidad de barrido 20 mV/s.	48

CAPITULO 4

MECANISMO DE OXIDACIÓN DE COLORANTE RB69

- 4.1** Estructura química y espectro característico del colorante azoico reactivo Blue 69. 50
- 4.2** Espectro UV-Vis de una muestra de solución con concentración inicial de H_2SO_4 0.1 M y 20 ppm de RB69 a diferente tiempo de tratamiento foto-electroquímico con electrodo de $TiO_2/Co(A)$. 51
- 4.3** Comparación del tratamiento electro catalítico y foto-electro catalítico con $TiO_2/Co (A)$. 52
- 4.4** Esquema de la interacción de las especies generadas en la electrólisis con el área superficial activa del electrodo de TiO_2 modificado con un Metal (M) para la degradación del colorante RB69. 55

Lista de Tablas

Tabla **Página**

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1	Métodos fisicoquímicos y de membranas para tratamiento de efluentes.	8
1.2	Potenciales de formación de reactantes químicos.	11
1.3	Métodos de oxidación para tratamiento de efluentes.	11

CAPITULO 3

ELECTRODOS DE TiO₂ MODIFICADOS

3.1	Orden de reacción y constante cinética para electrodos de TiO ₂ modificados.	41
3.2	Pendientes de Tafel obtenidas en la electro oxidación de RB69. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M. Concentración 62.5 ppm.	42
3.3	Pendientes de Tafel obtenidas en la electro oxidación de RB69. Electrodo de TiO ₂ /Co (A) Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M.	44
3.4	Comparación de las Pendientes de Tafel obtenidas en la electro oxidación y foto-electro oxidación del colorante RB69. Electrolito soporte H ₂ SO ₄ 0.1 M.	49

CAPITULO 4

MECANISMO DE OXIDACIÓN DE COLORANTE RB69

4.1	Porcentaje de decoloración-degradación después de la oxidación electroquímica, electrodo CPE-TiO ₂ /Co(A). Sin radiación UV.	54
4.2	Porcentaje de decoloración-degradación después de la oxidación foto-electroquímica, electrodo CPE-TiO ₂ /Co(A). Con radiación UV.	55

Anexo A Formulaciones

a) Formulaciones para 0%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	38.5 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	38.5 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	-
EDGM	-	-	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	37.2 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	37.2 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g
EDGM	-	-	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	34.6 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	34.6 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	7.83 g
EDGM	-	-	-

Formulación para 5%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	32 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	32 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	13.0 g
EDGM	-	-	-

b) Formulaciones para 0.2%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-

Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	38.5 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	38.5 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	-
EDGM	-	0.489g	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	37.2 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	37.2 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g
EDGM	-	0.489g	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	34.6 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	34.6 g

Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	7.83 g
EDGM	-	0.489g	-

Formulación para 5%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	32 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	32 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	13.0 g
EDGM	-	0.489 g	-

c) Formulaciones para 0.4%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	38.5 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	38.5 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g

Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	-
EDGM	-	0.96g	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	37.2 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	37.2 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g
EDGM	-	0.96g	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	34.6 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	34.6 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	7.83 g
EDGM	-	0.96g	-

Formulación para 5%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	32 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	32 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	13.0 g
EDGM	-	0.96 g	-

d) Formulaciones para 0.6%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	38.5 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	38.5 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	-
EDGM	-	1.44g	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	37.2 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	37.2 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g
EDGM	-	1.44g	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	34.6 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	34.6 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	7.83 g
EDGM	-	1.44g	-

Formulación para 5%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-

Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	32 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	32 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	13.0 g
EDGM	-	1.44 g	-

e) Formulaciones para 0.8%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	38.5 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	38.5 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	-
EDGM	-	1.959g	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g

ABu	2.5 g	89.5 g	37.2 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	37.2 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g
EDGM	-	1.959g	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	34.6 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	34.6 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	7.83 g
EDGM	-	1.959g	-

Formulación para 5%p AA

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	2.5 g	89.5 g	32 g
2-EHA	2.5 g	89.5 g	32 g
Soln. Na ₂ S ₂ O ₈ 2%p	7 g	25 g	10 g

Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	13.0 g
EDGM	-	1.959 g	-

MINI EMULSION

a) Formulaciones para 0%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.80 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.80 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	0 g
EDGM	-	-	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.25 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.25 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	1.0 g
EDGM	-	-	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	14.18 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	14.18 g
Agua destilada	81 g	-	-

AA	0 g	0 g	3.21 g
EDGM	-	-	-

b) Formulaciones para 0.2%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.80 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.80 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	0 g
EDGM	-	0.2185 g	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.25 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.25 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	1.0 g
EDGM	-	0.2185 g	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	14.18 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	14.18 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	3.21 g

EDGM	-	0.2185 g	-
------	---	----------	---

a) Formulaciones para 0.4%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.80 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.80 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	0 g
EDGM	-	0.437 g	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.25 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.25 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0.437 g	1.0 g
EDGM	-	-	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	14.18 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	14.18 g
Agua destilada	81 g	-	-

AA	0 g	0.437 g	3.21 g
EDGM	-	-	-

a) Formulaciones para 0.6%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.80 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.80 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	0 g
EDGM	-	0.656 g	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.25 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.25 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	1.0 g
EDGM	-	0.656 g	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	14.18 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	14.18 g

Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	3.21 g
EDGM	-	0.656 g	-

a) Formulaciones para 0.8%p EDGM

Formulación para 0%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.80 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.80 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	0 g
EDGM	-	0.874 g	-

Formulación para 1%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	15.25 g
2-EHA	1.25 g	36.70 g	15.25 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	1.0 g
EDGM	-	0.874 g	-

Formulación para 3%p AA

Reactivos	Reactor (semilla)	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	16 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	32.40 g	13.95 g
Abu	1.25 g	36.70 g	14.18 g

2-EHA	1.25 g	36.70 g	14.18 g
Agua destilada	81 g	-	-
AA	0 g	0 g	3.21 g
EDGM	-	0.874 g	-