



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

EFEECTO DE LOS GRUPOS CARBOXÍLICOS EN EL HINCHAMIENTO
DE LÁTEX POLIMÉRICOS MULTICAPA

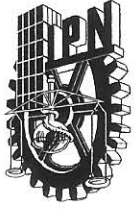
Propuesta de tema de tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química.

Presenta: Ing. Ricardo Santillán Pérez.

Asesores: Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez.

Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez.

Enero de 2009.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 10:00 horas del día 1° del mes de Diciembre del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E.

para examinar la tesis de titulada:

“EFECTO DE LOS GRUPOS CARBOXÍLICOS EN EL HINCHAMIENTO DE LÁTEX
POLIMÉRICOS MULTICAPA”

Presentada por el alumno:

SANTILLÁN

Apellido paterno

PÉREZ

Apellido materno

RICARDO

Nombre(s)

Con registro:

B	0	6	1	8	9	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

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

EL DIRECTOR DE TESIS

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

Ma. Elena Navarro C

DRA. MA. ELENA DE LA LUZ
NAVARRO CLEMENTE

EL DIRECTOR DE TESIS

DRA. MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO
ARELLANO

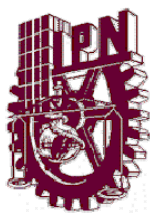
DRA. LUCIA TÉLLEZ JURADO

DRA. TATIANA TIMOSHINA
LUKIANOVA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 9 del mes de Enero del 2009, el (la) que suscribe, I. Q. I RICARDO SANTILLÁN PÉREZ alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA** con número de registro B061893, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Los DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ y la Dra. MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ y ceden los derechos del trabajo intitulado **“EFECTO DE LOS GRUPOS CARBOXÍLICOS EN EL HINCHAMIENTO DE LÁTEX POLIMÉRICOS”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos de Investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección mcoreat@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente.

I.Q.I Ricardo Santillán Pérez.



RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron coloides poliméricos de P(ABu-MME) funcionalizados con ácido acrílico mediante técnicas de polimerización en emulsión y utilizando un proceso semicontinuo. La síntesis se realizó por etapas para generar de esta manera un gradiente de concentración del ácido acrílico desde el centro de la partícula hasta la superficie, obteniendo partículas multicapa. La concentración total de grupos carboxílicos se varió de 0, 5, 10, 15, 20 y 25% en peso, dentro de la partícula polimérica. Los materiales obtenidos, se sometieron a un tratamiento alcalino con hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de amonio. Se calculó el volumen específico y compresibilidad específica a partir de datos de densidad y velocidad del sonido. Mediante propiedades específicas parciales (volumen y compresibilidad) explicó el acomodo de los grupos carboxílicos dentro de la partícula polimérica y el proceso de hinchamiento que sufre esta, a 30, 50 y 70 °C. Por medio del volumen específico y la compresibilidad adiabática específica se encontró que por encima de un 15 %p de AA en los látex hay los suficientes grupos carboxílicos en la superficie de las partículas como para permitir el paso de moléculas de agua hacia el interior de las partículas poliméricas, hidratando de esta manera los grupos carboxílicos que se encuentran situados en las frontera de las capas internas. Por otra parte, el cálculo del volumen específico parcial y de la compresibilidad específica parcial de los grupos polares y no polares de las partículas poliméricas arrojó como resultado que al hidratarse los grupos polares, tanto el volumen como la compresibilidad adiabática disminuía rápidamente por encima del 15 %p de AA. En el caso de los grupos no polares su volumen así como su compresibilidad adiabática aumentaban de manera drástica por encima del 15 %p de AA en los látex.

Mediante dispersión cuasielástica de luz se determinó la influencia de diferentes electrolitos (NaOH, KOH, NH₄OH) en el diámetro de partícula y el potencial zeta de los látex funcionalizados a 25, 30 y 70°C. Los resultados que se obtuvieron fueron, que al titular los látex con cualquiera de los electrolitos, se lograba que el diámetro de la partícula alcanzara valores por encima de los 1000 nm, siendo que el diámetro de partícula inicial se encontraba entre los 200 y los 400 nm, lo que nos habla de un alto grado de hinchamiento. La medidas de potencial



zeta permitieron saber cómo se comportaba la estabilidad de los látex poliméricos conforme se titulaban con los electrólitos. Los resultados obtenidos fueron que los látex con mayor cantidad de ácido acrílico perdían la estabilidad coloidal más rápidamente. También se encontró que la naturaleza de los electrólitos afecta la forma en que el diámetro de partícula aumenta, siendo el ion el que menor cantidad necesitaba para lograr cambios significativos en el diámetro de partícula.

Mediante las técnicas de microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido se caracterizaron los látex antes y después del tratamiento alcalino, confirmando los resultados obtenidos diámetro de partícula y potencial zeta.



ABSTRACT

In this work P(ABu-MME) polymeric colloids functionalized with acrylic acid were synthesized. They could be obtained by polymerization in emulsion using a semi continuous reactor. The synthesis was performed in stages in order to generate a concentration gradient of acrylic acid from the core of the particle to its surface, obtaining multilayer particles in this process. The total concentration of carboxylic groups inside the polymeric particle varied in the range from 0 to 25 %w passing through 5, 10, 15 and 20. The obtained materials were treated with NaOH, KOH and NH₄OH. The specific volume and compressibility were calculated from density and sound speed data. The partial specific properties (volume and compressibility) can explain the arrangement of the carboxylic groups inside the polymeric particle and the swallowing process that it experiences at 30, 50 and 70 °C. The specific volume and adiabatic compressibility helped to find that above 15 %p of acrylic acid in the latex there are enough carboxylic groups on the surface to allow water molecules to enter into the polymeric particles. This process allowed the carboxylic groups placed on the inner layer boundaries to be hydrated. On the other hand, by calculating the partial specific volume and the partial specific compressibility of the polar and non polar groups of the polymeric particles, it could be known that the volume and adiabatic compressibility had lower values above 15 %w of acrylic acid as a consequence of the polar group hydration. In the case of the non polar groups, either, their volume and adiabatic compressibility increased their values above 15 %w of acrylic acid in the latex.

By using scattering light diffraction the influence of different electrolytes (NaOH, KOH, NH₄OH) on the molecules diameter and zeta potential of the functionalized latex at 25, 30 and 70 °C could be determined. The obtained results were: when titrating the latex with any of the electrolytes, the particle diameter could have values above 1000 nm. This is interesting since the initial particle diameter was between 200 and 400 nm. This leads us to think of a large grade of swelling. The zeta potential measures allowed us to know how the polymeric latex stability worked when the electrolytes were titrated. It could be known that the latex with a higher amount of Acrylic Acid lost colloidal stability faster. It was also found that the nature of the



electrolytes has an effect on the way the particle diameter increases, being the Na^+ ion concentration the one that was needed less to influence the particle diameter.

By using atomic force microscopy and Scanning Electronic Microcopy the latex could be characterized before and after the alkaline treatment, confirming the obtained results for particle diameter and zeta potential.



AGRADECIMIENTOS

Al glorioso Instituto Politécnico Nacional por ser afortunadamente mí casa de estudios.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por permitirme desarrollar el proyecto de maestría de la mejor manera.

Al CONACYT por haber otorgado el apoyo económico para que se pudiera realizar este proyecto.

También al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) por la beca dada.

Menciono también un agradecimiento especial a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE por todo su soporte.

Al Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez y a la Dra. Mónica de la Luz Téllez por su gran apoyo, su amistad, su dedicación, su paciencia, gracias por compartir sus conocimientos y sobre todo por confianza que depositaron en mí.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por permitirme realizar las pruebas de densidad y velocidad del sonido en sus instalaciones.

Al Dr. José Manuel del Río el apoyo, consejo sobre las mediciones de densidad y velocidad del sonido.

A mi comité de revisión de tesis conformado por: Dr. José Javier Castro Arellano, Dra. Ma. Elena de la Luz Navarro Clemente, Dra. Tatiana Timoshina Lukianova y a la Dra. Lucia Téllez Jurado que con su tiempo y dedicación aportaron comentarios muy oportunos para la mejora de esta tesis.



INDICE

Resumen	2
Abstract	4
Agradecimientos	6
Índice de Figuras	9
Índice de Tablas	13
Introducción	14
Capítulo I - Generalidades	
I.I - Definición de Coloides y Coloides Poliméricos	18
I.II - Clasificación de los Polímeros de Acuerdo al Tipo de Reacción	20
I.III - Polimerización Vía Radicales Libres	20
I.III.I - Iniciación.	20
I.III.II - Propagación.	25
I.III.III - Terminación	27
I.IV - Cinética de Copolimerización	28
I.V - Clasificación de Reacciones Vía Radicales Libres	31
I.VI - Polimerización en Emulsión	33
I.VII - Procesos de Síntesis	35
I.VIII - Partículas Funcionalizadas	39
I.IX - Teoría del hinchamiento	43
I.X - Propiedades Termodinámicas Específicas Parciales	45
Capítulo II – Materiales y Métodos Experimentales	
II.I- Material	47
II.I.I-Polimerizaciones	47
II.I.II-Electrólitos	47
II.II-Proceso por Lotes	47



II.III-Proceso Semicontinuo	49
II.IV-Métodos de Caracterización	53
II.IV.I-Análisis Gravimétrico	53
II.IV.II-Densidad y Velocidad del Sonido	53
II.IV.III-Dispersión de Luz y Potencial Z	56
II.IV.III.I-Dispersión de Luz	56
II.IV.III.II-Potencial Z	57
II.IV.IV-Characterización por Microscopía	60
II.IV.IV.I-Microscopía de Fuerza Atómica	60
II.IV.IV.II-Microscopía Electrónica de Barrido	63

Capítulo III – Resultados y Discusión

III.I - Síntesis de Látex por Proceso por Lotes	66
III.II - Síntesis de los Látex por Proceso Semicontinuo	67
III.III – Caracterización de los Látex Funcionalizados	69
III.III.I – Densidad y Velocidad del Sonido	69
III.III.II - Diámetro de Partícula y Potencial ζ	85
III.III.II.I – Efecto del Electrólito en los Látex Funcionalizados	85
III.III.II.II – Influencia de la Naturaleza del Electrólito	90
III.III.II.III – Influencia de la Temperatura	92
III.III.III – Caracterización por Técnicas de Microscópicas	94
III.III.III.I – Microscopia de Fuerza Atómica	94
III.III.III.II – Microscopia Electrónica de Barrido	96

Conclusiones	99
---------------------	----

Bibliografía	102
---------------------	-----



INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema de la secuencia de propagación en copolimerización vía radicales libres.	26
Figura 1.2 - Etapa I de la polimerización en emulsión. Nucleación.	32
Figura 1.3 - Etapa II de la polimerización en emulsión. Crecimiento de partículas.	32
Figura 1.4 - Etapa III de la polimerización en emulsión. Agotamiento.	33
Figura 1.5 - Diferentes morfologías de partículas funcionalizadas.	38
Figura 1.6 – Dependencia lineal del volumen contra la masa de soluto en dilución.	43
Figura 2.1 – Síntesis de la semilla.	49
Figura 2.2 – Síntesis de la primer capa.	49
Figura 2.3 – Síntesis de la segunda capa.	50
Figura 2.4 – Síntesis de la tercer capa.	50
Figura 2.5 – Analizador de densidad y sonido Anton Paar DSA5000.	53
Figura 2.6 – Principio de medición de dispersión de luz.	54
Figura 2.7 – Movimiento de las partículas cuando se aplica un potencial eléctrico.	55
Figura 2.8 – Medición del movimiento de las partículas con LDV.	56
Figura 2.9 – Nano zetasiser y titulador MPT 2 de Malvern Instruments.	56
Figura 2.10 – Esquema de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.	58
Figura 2.11 – Obtención de imágenes mediante el microscopio de fuerza atómica.	59
Figura 2.12 – Barrido en modo de contacto de un microscopio de fuerza atómica.	60
Figura 2.13 – Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.	62
Figura 3.1 – Conversión contra tiempo de la reacción mediante proceso por lotes.	64
Figura 3.2 – Valores experimentales de densidad en función de la fracción masa del solvente (t_1) a 30°C de los diferentes látex.	68
Figura 3.3 – Valores experimentales de velocidad del sonido en función de la fracción masa del solvente a 30°C de los diferentes látex.	68



Figura 3.4 – Valores calculados de volumen específico y volumen específico aparente a 30°C.	69
Figura 3.5 – Valores calculados de compresibilidad adiabática específica y compresibilidad adiabática específica aparente a 30°C.	69
Figura 3.6 – a) Valores de volumen específico y volumen específico aparente a 50°C, b) Valores de compresibilidad adiabática específica y compresibilidad adiabática específica aparente a 50°C.	70
Figura 3.7 – a) Valores de volumen específico y volumen específico aparente a 70°C, b) Valores de compresibilidad adiabática específica y compresibilidad adiabática específica aparente a 70°C.	70
Figura 3.8 – Volumen específico en función de la cantidad de AA a diferentes temperaturas.	72
Figura 3.9 – Compresibilidad adiabática específica en función de la cantidad de AA a diferentes temperaturas.	72
Figura 3.10 – Valores de volumen específico parcial de los grupos polares $v_{3;1,2}^{\Delta}$ y no polares de las partículas poliméricas $v_{2;1,3}^{\Delta}$ a 30°C	74
Figura 3.11 – Valores de compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares $k_{3;1,2}^{\Delta}$ y no polares de las partículas poliméricas $k_{2;1,3}^{\Delta}$ a 30°C.	74
Figura 3.12 – a) Volumen específico parcial de los grupos polares y no polares de las partículas poliméricas a 50°C, b) Compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares y no polares de las partículas poliméricas a 50°C.	75
Figura 3.13 – a) Volumen específico parcial de los grupos polares y no polares de las partículas poliméricas a 70°C, b) Compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares y no polares de las partículas poliméricas a 70°C.	75
Figura 3.14 – Volumen específico parcial de los grupos no polares de las partículas poliméricas a diferentes temperaturas.	76
Figura 3.15 – Volumen específico parcial de los grupos polares de las partículas poliméricas a diferentes temperaturas.	77
Figura 3.16 – Valores experimentales de diámetro de partícula de los látex titulados con NaOH a 25°C.	78
Figura 3.17 – Valores experimentales de potencial ζ de los látex de titulados con NaOH a 25°C.	78
Figura 3.18 – Valores experimentales de diámetro de partícula y potencial ζ de los látex titulados con NaOH a 50°C.	80



Figura 3.19 – Valores experimentales de diámetro de partícula y potencial ζ de los látex titulados con NaOH a 70°C.	80
Figura 3.20 – Valores experimentales de diámetro de partícula de los látex titulados con KOH a 25°C.	81
Figura 3.21 – Valores experimentales de potencial ζ de los látex titulados con KOH a 25°C.	81
Figura 3.22 – Valores experimentales de diámetro de partícula y potencial ζ de los látex titulados con KOH a 50°C.	82
Figura 3.23 – Valores experimentales de diámetro de partícula y potencial ζ de los látex titulados con KOH a 70°C.	82
Figura 3.24 – Valores experimentales de diámetro de partícula de los látex titulados con NH ₄ OH a 25°C.	83
Figura 3.25 – Valores experimentales de potencial ζ de los látex titulados con NH ₄ OH a 25°C.	84
Figura 3.26 – Valores experimentales de diámetro de partícula para el látex de 10 %p de AA titulado con diferentes electrólitos a 25°C.	85
Figura 3.27 – Valores experimentales de pH para el látex de 10 %p de AA titulado con diferentes electrólitos a 25°C.	86
Figura 3.28 – Partículas de látex con 5 %p de AA sin titular.	87
Figura 3.29 – Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con NaOH.	88
Figura 3.30 – Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con NaOH.	89
Figura 3.31 – Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con NH ₄ OH.	91
Figura 3.32 – Valores experimentales de diámetro de partícula para el látex de 15 %p de AA titulado con NaOH a diferentes temperaturas.	92
Figura 3.33 – Valores experimentales de potencial ζ para el látex de 15 %p de AA titulado con NaOH a diferentes temperaturas.	92
Figura 3.34 – Partículas de látex con 5 %p de AA sin titular.	93
Figura 3.35 – Partículas de látex con 5 %p de AA sin titular, técnica de cambio de fase.	94
Figura 3.36 – Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con NaOH.	94
Figura 3.37 – Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con KOH.	95
Figura 3.38 - Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con NH ₄ OH.	95



Figura 3.39 - Partículas de látex con 20 %p de AA sin titular.	96
Figura 3.40 - Partículas de látex con 20 %p de AA tituladas con NaOH.	96



INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 – Clasificación de sistemas coloidales.	17
Tabla 1.2 – Tipos de iniciadores que se pueden utilizar para monómeros insaturados.	20
Tabla 1.3 – constantes de velocidad de reacción absolutas para la polimerización de esteres acrílicos α -sustituídos y esteres fumaricos a 60°C.	25
Tabla 1.4 – Métodos de síntesis utilizados para la polimerización por reacción en cadena.	31
Tabla 1.5 – Monómeros más utilizados para la funcionalización de látex.	40
Tabla 2.1 - Formulaci3n empleada para la polimerizaci3n mediante el proceso por lotes.	47
Tabla 2.2 – Formulaci3n 1: sntesis de p(ABu-MMA-AA) con 0 %p ácido acrílico.	48
Tabla 2.3 - Formulaci3n 2: sntesis de p(ABu-MMA-AA) con 5 %p ácido acrílico.	48
Tabla 2.4 - Formulaci3n 3: sntesis de p(ABu-MMA-AA) con 10 %p ácido acrílico.	48
Tabla 2.5 - Formulaci3n 4: sntesis de p(ABu-MMA-AA) con 15 %p ácido acrílico	49
Tabla 2.6 - Formulaci3n 5: sntesis de p(ABu-MMA-AA) con 20 %p ácido acrílico	49
Tabla 2.7 - Formulaci3n 6: sntesis de p(ABu-MMA-AA) con 25 %p ácido acrílico	49
Tabla 2.8 – Concentraci3n de electrólitos utilizada en la titulaci3n de los látex.	58



INTRODUCCIÓN

En años recientes las investigaciones enfocadas a la funcionalización de partículas poliméricas ha ido en aumento. Las aplicaciones que tiene este tipo de materiales son de gran importancia en diferentes tipos de industrias como por ejemplo en pinturas, papel, adhesivos, textiles, etc. Los látex funcionalizados se obtienen al modificar las propiedades superficiales o coloidales de las partículas poliméricas; tales funcionalizaciones se llevan a cabo mediante la incorporación de una especie química reactiva (grupo funcional) que puede provenir de un iniciador, un surfactante o de un monómero, siendo esta última opción la más utilizada.^{[14][18][19][20][21]}

Se ha observado que la nanoestructura de las cadenas poliméricas es modificada de manera drástica por la funcionalización, esto se debe al hinchamiento de la partícula polimérica que está asociado a la presencia de los grupos funcionales. En el proceso de hinchamiento los grupos iónicos que se encuentran en las cadenas poliméricas hacen que las partículas sean capaces de absorber solventes polares, y como resultado de este fenómeno el material se expande.^[7] La flexibilidad de las cadenas permite que se lleve a cabo el hinchamiento y esto origina que haya espacio para las moléculas de solvente dentro de la partícula. Por otra parte, las cadenas poliméricas forman un arreglo tridimensional en la partícula con lo cual pueden retener solvente en su interior; si las cadenas poliméricas son lineales la red tridimensional es física, es decir no hay enlaces covalentes entre ellas, esta red puede desaparecer si la incorporación de solvente dentro de las partículas es continua.

Diversos trabajos se han realizado con respecto a la funcionalización de látex poliméricos, Lee et. al.,^[33] en el 2000, demostraron que es posible hacer reaccionar un látex funcionalizado con proteínas (anticuerpos o antígenos), por medio del método de pre-absorción a través de distribuir grupos funcionales (ácido carboxílico) en la superficie de las partículas poliméricas. Los látex que sintetizaron fueron de polimetacrilato de metilo (MMA) y ácido metacrílico (MAA), con una estructura núcleo-coraza.^[33] Se controló la cantidad de proteína que se enlazaba con la partícula polimérica mediante ajustes de la cantidad de MAA en la coraza.



Vinogradov et. al., ^[34] en el 2002, realizaron un trabajo sobre hidrogeles catiónicos de tamaño nanométrico para utilizarse como dosificadores de fármacos, y específicamente se centraron en un polímero entrecruzado compuesto por óxido de etileno y etilen-imina. Ellos demostraron que este polímero es un sistema sencillo para la formulación con fármacos, tiene una alta capacidad de carga y la formulación es estable al estar dispersa. Este sistema permite la inmovilización de sustancias biológicamente activas de diversas estructuras como puede ser hidrófobos de bajo peso molecular y biopolímeros^[34].

Pedraza et. al., ^[35] en el 2005, estudiaron el efecto que tienen los monómeros funcionales sobre la estabilidad y las propiedades de película de látex núcleo-coraza termo ajustables. Determinaron que la cantidad óptima de funcionalización del núcleo era del 9% en peso de grupos hidroxilo, mientras que en la coraza era del 6% en peso de grupos carboxilo. Las concentraciones se establecieron determinando la estabilidad coloidal del sistema. Sintetizaron un polímero de poli(ABu-MMA-2-hidroxiethyl metacrilato) (HEMA). Se observó un incremento considerable en la fuerza de la película para las muestras entrecruzadas, debido a un aumento en las interacciones entre grupos funcionales contenidos en la película.

Corea et. al., ^[18] en el 2004, realizaron un estudio sobre el hinchamiento de partículas poliméricas funcionalizadas y lo relacionaron con sus propiedades específicas parciales, para lo cual propusieron que el polímero en emulsión es un sistema de tres componentes (agua, la parte hidrofóbica y la parte hidrofílica de la cadena polimérica) y determinaron sus propiedades parciales específicas en el límite de dilución infinita. Se sintetizó un copolímero a base de acrilato de butilo (ABu), metacrilato de metilo (MMA) y ácido acrílico (AA). En el estudio se observó que la expansibilidad de la parte polar de la partícula polimérica que ésta en función de la cantidad de AA disminuye hasta alcanzar valores negativos. También observaron que para altas concentraciones de AA, el comportamiento de las moléculas del agua alrededor de los grupos carboxílicos de la partícula polimérica, difieren en gran medida en sus propiedades macroscópicas.^[18] Se encontró un aumento en el radio hidrodinámico del 80% para los látex con 20% peso de AA con respecto a concentraciones de 0% peso de AA; esto debido a que un gran número de moléculas de agua se introducen dentro de la estructura formada por el volumen hidrodinámico.^[18]



En este trabajo se considera al látex como un sistema de tres componentes, el primer componente es el agua, el segundo son los grupos no polares de las partículas poliméricas y el tercero los componentes polares de dichas partículas. Por otra parte, la fraccionalización de un sistema de tres componentes se define como una entidad termodinámica compuesta de varios grupos. En este trabajo el sistema fraccionalizado consiste en la fracción f (partícula polimérica) y otro componente (agua).

Se sintetizaron látex de un copolímero multicapa de acrilato de butilo (ABu) y metacrilato de metilo (MMA), funcionalizado con diferentes cantidades de ácido acrílico (AA), posteriormente estos látex se titularon con un electrólito (NaOH). Se estudió el grado de hinchamiento de las partículas poliméricas mediante volúmenes y compresibilidades adiabáticas parciales específicas a dilución infinita, utilizando las técnicas de densimetría y velocidad del sonido.



CAPÍTULO I

GENERALIDADES



En este capítulo se presentarán las generalidades alrededor de la polimerización en emulsión, así como también se hablará de las partículas poliméricas funcionalizadas y el fenómeno de hinchamiento asociado a ellas. Se comentará sobre las propiedades termodinámicas específicas que se utilizarán en los capítulos posteriores para explicar el comportamiento de los grupos polares y no polares de las partículas poliméricas.

I.I - Definición de Coloides y Coloides Poliméricos

Un coloide es la dispersión de partículas finas en un fluido.^[1] Estas partículas pueden ser sólidas, gotas de un líquido o burbujas de gas;^[2] así como el fluido puede ser un gas, líquido o sólido. Las propiedades fisicoquímicas de los coloides difieren de las propiedades macroscópicas y de las propiedades de los átomos o moléculas que lo constituyen, debido al tamaño de las partículas coloidales.^[2] Las propiedades de los coloides dependen en gran medida del medio de dispersión en el que se encuentren, su composición y estructura. La tabla 1.1 presenta una clasificación de los sistemas coloidales de dos fases.

Tabla 1.1 – Clasificación de sistemas coloidales.

Fase Dispersante	Fase Dispersa	Nombre
Gas	Líquido	Aerosol, niebla, mist
	Sólido	Aerosol, contaminación
Líquido	Gas	Espumas
	Líquido	Emulsiones
	Sólido	Sol, gel, dispersiones y suspensiones
Sólido	Gas	Espumas sólidas
	Líquido	Gel, emulsiones sólidas
	Sólido	Sol sólido, aleaciones

Los polímeros coloidales, también conocidos como látex sintéticos o simplemente látex, generalmente tienen una apariencia lechosa. Pueden ser de apariencia translúcida azulada cuando las partículas poliméricas son muy pequeñas, los látex tienden a tener una viscosidad baja, muy cercana a la del agua.^[1]



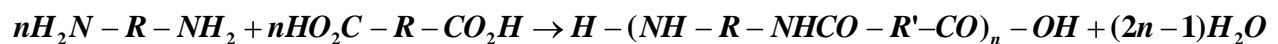
El tamaño de las partículas coloidales está en el rango de 10 a 1000 nm de diámetro y son generalmente esféricas y poseen diversas morfologías.^[1] La química de los polímeros coloidales involucra dos aspectos: su fabricación por medio de la polimerización en emulsión y las reacciones de grupos funcionales situados en la superficie de la partícula, que se pueden dar durante la polimerización o en polimerizaciones posteriores.^[1]

I.II - Clasificación de los Polímeros de Acuerdo al Tipo de Reacción

Los polímeros se pueden clasificar según el mecanismo de reacción de la siguiente manera:^{[3][5]}

- Polimerización por etapa.
- Polimerización de cadena.

La *polimerización por etapa* se lleva a cabo mediante la reacción entre dos grupos funcionales (hidroxilo, carboxilo, isocianato).^[3] En las polimerizaciones por etapa se pueden utilizar uno o dos monómeros, según sea el caso. Si se utilizan dos monómeros, éstos pueden ser bifuncionales y/o polifuncionales; en el caso de los monómeros polifuncionales solamente dos grupos funcionales reacciona mientras que los otros no participan en la reacción.^[3] Si se utiliza un solo monómero, éste reacciona consigo mismo pues es bifuncional. Por ejemplo, las poliamidas pueden sintetizarse utilizando dos monómeros (una diamina y un diácido).^{[3][5]}



O por medio de la reacción de un aminoácido:

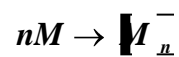


Las características de estos dos tipos de polimerización son muy similares. Sin embargo, para poder obtener polímeros que tengan altos pesos moleculares y sean de utilidad desde un punto de vista práctico, es necesario lograr altas conversiones (mayores al 98%).



En el caso de la *polimerización por crecimiento de cadena* se utiliza monómeros insaturados (doble ligadura), este tipo de reacciones pueden ser homogéneas (en masa y en solución) o heterogéneas (suspensión y emulsión). Presentan tres etapas: iniciación, propagación y terminación.^{[3][6][7]}

Una manera rápida de representar la polimerización en cadena es de la siguiente manera:



Donde M representa la molécula de monómero. El lado derecho de la reacción muestra la unidad de repetición (monómero) y el grado de polimerización n que es el número de unidades de monómero en la cadena polimérica.^[7] Las propiedades finales del polímero están en función de la naturaleza química del monómero y del grado de polimerización.

I.III - Polimerización Vía Radicales Libres

La polimerización vía radicales libres es el método más utilizado para la polimerización por crecimiento de cadena y se puede describir como un sistema coloidal, multifase y reactivo.^[6] En la polimerización por radicales libres se dan un conjunto de reacciones, las cuales se agrupan en cuatro partes: iniciación, propagación, terminación y reacciones de transferencia de cadena.^{[3][4][6][7]}

I.III.I - Iniciación.

En la *etapa de iniciación*, las moléculas de iniciador se descomponen de forma homolítica para formar los *primeros centros activos*, lo cual ocurre en dos etapas: la primera es la formación de los centros activos por descomposición del iniciador y la segunda etapa es la adición de uno de estos centros activos a una molécula de monómero.^[7] Existen diferentes tipos de iniciadores (iónicos, catiónicos, radicales libres) que se utilizan en la polimerización en cadena, pero éstos no se pueden utilizar indiscriminadamente, los monómeros muestran un cierto grado de selectividad con el tipo de centro activo que pueden formar en la polimerización.^[3] La mayoría



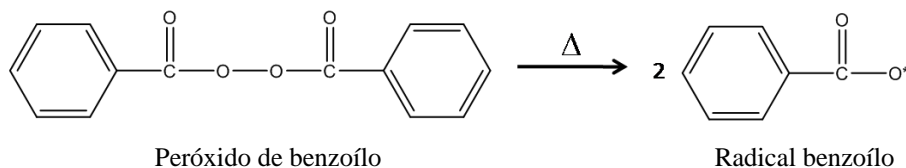
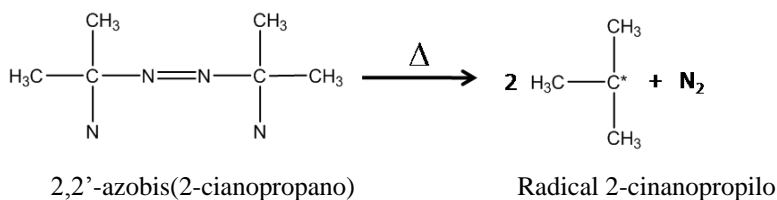
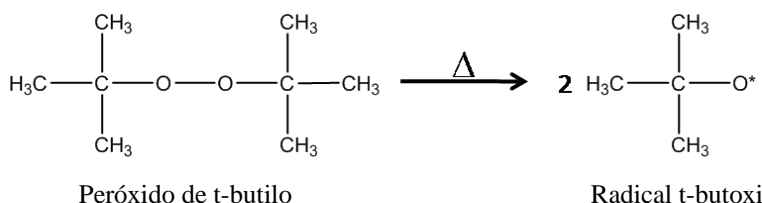
de los monómeros se pueden polimerizar utilizando iniciadores de radicales libres. Sin embargo los monómeros presentan una mayor selectividad con los iniciadores iónicos y catiónicos. Esto se puede ver en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 – Tipos de iniciadores que se pueden utilizar para monómeros insaturados.^[3]

MONÓMEROS	TIPO DE INICIACIÓN		
	RADICAL	CATIÓNICO	IÓNICO
Etileno	✓	×	✓
1-alkil alquenos (α olefinas)	×	×	✓
1,1-dialquil alquenos	×	✓	×
Dienos	✓	✓	✓
Estirenos, α metil estirenos	✓	✓	✓
Alquenos halogenados	✓	×	×
Ésteres vinílicos	✓	×	×
Acrilatos, metacrilatos	✓	×	✓
Acrlonitrilo, metacrlonitrilo	✓	×	✓
Acrlamida, metacrlamida	✓	×	✓
Vinil éter	×	✓	×
N-vinil carbazol	✓	✓	×
N-vinil pirrolidona	✓	✓	×
Aldehídos, cetonas	×	✓	✓

La descomposición del iniciador se lleva a cabo de dos maneras: escisión homolítica y transferencia de electrones.^[7] La primera se puede lograr por medio de: termólisis, fotólisis y radiación ionizante. La transferencia de electrones se logra mediante sistemas rédox.

La *termólisis* es el método más usado para generar radicales libres en los procesos de polimerización, sin embargo, los iniciadores que se pueden disociar por este método son limitados.^[3] Estos compuestos tienen que tener una energía de disociación en un rango de 100 a 170 kJ/mol, los compuestos que tienen más o menos energía de disociación en el intervalo antes mencionado tienen el inconveniente de que se disocian más rápido o más lento.^[3] Los compuestos que su energía de disociación se encuentra en el intervalo mencionado son muy pocos (incluyendo los compuesto que tiene enlaces oxígeno-oxígeno, azufre-azufre, nitrógeno-oxígeno, nitrógeno-nitrógeno), siendo los peróxidos los de más amplio uso en este tipo de reacciones.^{[3][7]} A continuación se presentan algunos ejemplos de estos iniciadores y el radical que forman:



En el caso de la *fotólisis o fotoiniciación* la descomposición ocurre cuando se irradia el sistema con luz visible o ultravioleta; en general la absorción de luz resulta en la producción de radicales de las siguientes maneras:

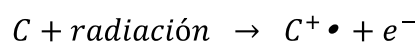
- Compuestos en el sistema que sufren excitación por la absorción de luz y posteriormente se descomponen en radicales.
- Compuestos que se encuentran excitados e interactúan con otro compuesto (ya sea por energía de transferencia o por una reacción rédox) para formar radicales de estos últimos y/o formar compuestos.

Los iniciadores que se utilizan en este método se dividen en dos tipos, el *tipo I* son los iniciadores que se descomponen directamente por un proceso de fotofragmentación unimolecular. Dentro de estos iniciadores se encuentran compuestos con grupos carbonilos aromáticos con sustituyentes que facilitan la fotofragmentación; ejemplos de este tipo de compuestos son los éteres de benzoílo, α -aminoalquilfenones y óxidos de acil fosfina.^[4] Los iniciadores del *tipo II* generan radicales libres mediante la remoción de un átomo de hidrógeno



del medio (solvente) o mediante la fotoinducción de un electrón y la transferencia de un hidrógeno de un co-iniciador que da como resultado iones radicales que se fragmentan para generar radicales libres. Los compuestos que se encuentran en este tipo son acetonas aromáticas, y como co-iniciadores se utilizan acetonas aromáticas y aminas ternarias.^[4] Este método para formar radicales libres tiene ciertas ventajas, la reacción de polimerización puede ser dirigida, es decir se puede controlar la iniciación o terminación mediante la luz que se aplique al sistema de reacción.^{[5][7]} Las velocidades de reacción pueden ser muy altas y se controlan mediante una combinación de fuentes de radicales, intensidad de la luz y temperatura; sin embargo, tiene una limitación importante, la cual es que la penetración de la luz en el seno del sistema es baja.^{[4][7]}

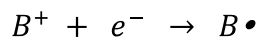
La iniciación por *radiación ionizante* es un método donde se utilizan radiación de partículas (electrones, neutrones y partículas α de He^{+2}) y radiación electromagnética (rayos X y gamma).^[3] Los efectos químicos son cualitativamente los mismos, pero cuantitativamente difieren unos de otros. La excitación molecular puede ocurrir con la formación subsecuente de radicales de la misma manera que la fotólisis, pero ionizando a un compuesto C por la eyección de un electrón es más probable, ya que la energía de estas radiaciones (10 KeV-100 meV) es mucho mayor que las de la luz visible o ultravioleta (1-6 eV).^[3] Lo anterior se explica con la siguiente reacción:



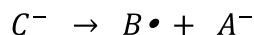
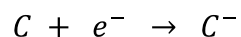
El catión que se forma es un catión-radical formado por la pérdida de un electrón π y tiene un centro que tiene carga positiva y es radical al mismo tiempo. Este catión-radical puede propagarse a otro centro radical y/o dependiendo de las condiciones de la reacción, también puede disociarse para formar un radical y un catión por separado:



Los electrones eyectados inicialmente pueden ser atraídos hacia un catión B^+ con la formación de otro radical:



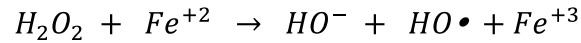
Los radicales también pueden ser producidos por una secuencia de reacciones iniciales mediante la captura de un electrón eyectado por C :



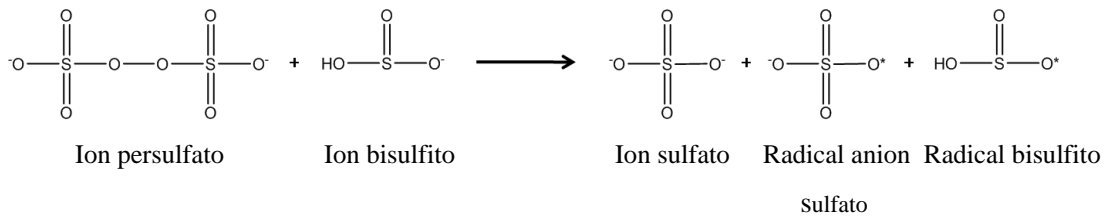
Con C^- puede o no haber especies excitadas, dependiendo de la energía del electrón.^[3] La radiólisis de monómeros olefínicos da como resultado la formación de cationes, aniones y radicales libres descritos anteriormente. La mayoría de las polimerizaciones iniciadas por radiación se llevan a cabo mediante la formación de radicales libres, especialmente a altas temperaturas donde las especies iónicas no son estables.

Por otra parte, muchas de las reacciones de los *sistemas rédox* que producen radicales libres se utilizan para iniciar las polimerizaciones.^{[3][4]} Una ventaja importante de la iniciación por sistemas rédox es que producen radicales libres a una velocidad razonable y en un rango de 0 a 50 °C, dependiendo del sistema rédox que se elija.^{[3][4][7]} Algunas polimerizaciones en las que se utilizan sistemas rédox se emplea la termólisis o la fotólisis para generar la descomposición del iniciador. Algunos sistemas rédox involucran directamente la transferencia de electrones entre el reactivo reductor y el reactivo oxidante, en otras interviene la formación de un compuesto intermediario resultado de la reacción entre el reactivo reductor y el oxidante.^[3] Sin embargo, una desventaja de este tipo de sistemas es el control de la velocidad de generación de los primeros radicales, el cual a menudo es difícil. Las sustancias que se utilizan para los sistemas rédox son muy variadas, pueden ser orgánicas o inorgánicas y se enlistan a continuación:

- *Peróxidos*: en combinación con un agente reductor (iones de hierro, cromo, vanadio, titanio, cobalto y cobre) son una fuente común de radicales libres. La mayoría de estos sistemas son acuoso o en emulsión.^[3]

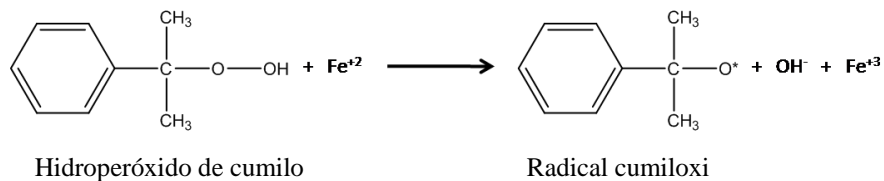


- *Rédox inorgánicos*: son una combinación de agentes reductores y oxidantes inorgánicos como pueden ser el persulfato de potasio y el bisulfito de sodio.



Otros sistemas pueden utilizar como agentes reductores a sulfitos, bisulfitos y tiosulfatos en combinación con un agente oxidante, que puede ser un ion de plata, cobre, hierro o peróxido de hidrógeno.^[3]

- *Rédox orgánico - inorgánico*: usualmente el agente oxidante es la sustancia orgánica, por ejemplo un alcohol que se oxida en presencia de iones de cerio, también se pueden utilizar iones de vanadio cromo, hierro y manganeso.^{[3][7]}



I.III.II - Propagación.

En la *etapa de propagación* los radicales generados en la etapa de la iniciación reaccionan con las moléculas de monómero para generar los primeros centros activos, los cuales propagarán la reacción de polimerización. El tiempo que se requiere para que una molécula de monómero se adicione a la cadena en crecimiento es del orden de los milisegundos.^[7] El crecimiento de las cadenas se lleva a cabo mediante una sucesión de etapas rápidas de propagación, las cuales son altamente regio-selectivas y forman centros activos con un sustituyente.^[4] Existen factores que



afectan directamente a la etapa de propagación: efectos de polaridad, de resonancia, estéricos, efectos del medio de reacción.^[4]

- *Efectos de resonancia:* en una homopolimerización, el monómero y los radicales de propagación tienen los mismos sustituyentes, y el efecto de resonancia es estabilizado por ambas especies, afectando su reactividad en direcciones opuestas. Los efectos de resonancia son más significativos cuando se trata de una copolimerización, por ejemplo, en la copolimerización del estireno y el acetato de vinilo, la reactividad del primero es mucho mayor que la del acetato de vinilo lo que da como resultado un copolímero conteniendo significativamente más estireno que acetato de vinilo.
- *Efectos estéricos:* algunos acrilatos α -sustituídos con grupos más grandes que el grupo etilo se pueden polimerizar, aunque el efecto estérico de sus sustituyentes está presente, un ejemplo de esto es la dificultad del éster α -etilacrilato para polimerizarse.^[4] De acuerdo a los valores de la constante de propagación y de terminación que se enlistan en la tabla 1.3 para algunos monómeros, se puede observar como el efecto estérico de los sustituyentes afecta a la propagación, así como también a la terminación bimolecular.^[4]

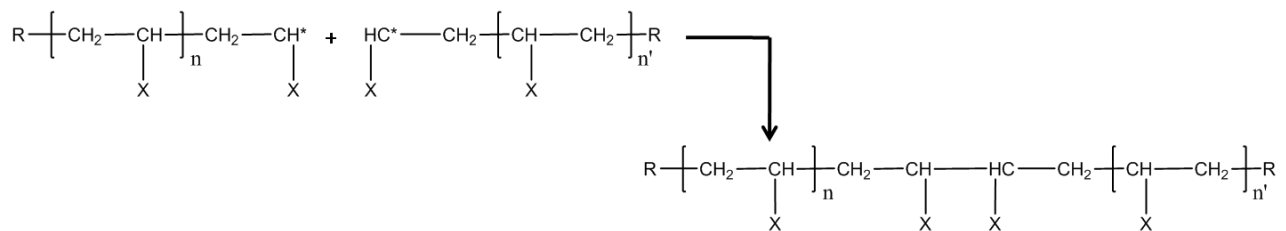
Tabla 1.3 – constantes de velocidad de reacción absolutas para la polimerización de ésteres acrílicos α -sustituídos y ésteres fumáricos a 60°C.^[4]

Monómero	K_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$K_t \times 10^{-6}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
Etil α -(hidroximetil) acrilato	550 (THF) - 1860 (xileno)	----
Etil α -(benzoiloximetil) acrilato	990	2.9
Metil α -(pivaroximetil)acrilato	230	0.59
Metil α -(benzoiloximetil) acrilato	182	1.6
Metil α -(2-carbometoxietil) acrilato	19	0.51
Metil α -etilacrilato	8.6	21
Metil α -[2,2-bis(carbometoxi)etil] acrilato	4	0.038-0.042
Metil α [2,4-bis(carbometoxi)butil] acrilato	2.4	0.07
Dimetil itaconato	27, 5.2	----, 0.36
N-tert-butilmaleiimida	100	0.021
Di ciclohexil fumarato	0.6	40

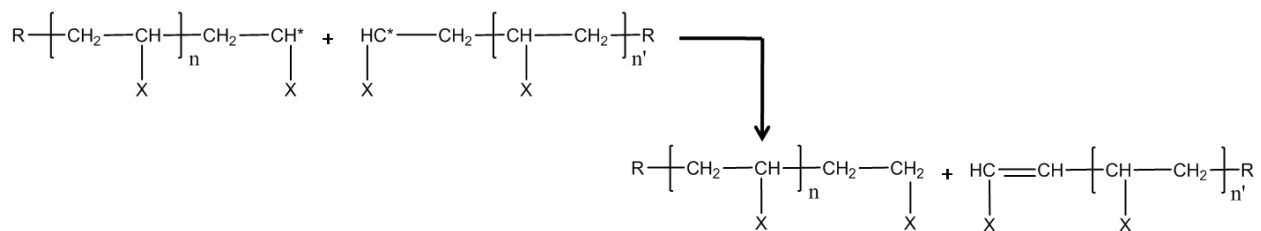
- *Efectos del Medio:* La mayoría de los efectos de los solventes son pequeñas, pero no despreciables, y pueden ser explicado por las interacciones del solvente con los radicales de propagación.^[4] Este fenómeno se explica por la formación de complejos de radicales de propagación donadores de electrones con el solvente resultando en una reducción de las reactividades. Los valores de k_p para la polimerización del ácido acrílico y metacrílico en agua se ven afectados significativamente por el solvente y la concentración de éstos en el sistema.^[4]

I.III.III - Terminación

En esta etapa de la reacción el crecimiento de las cadenas poliméricas termina, y esto se da de dos maneras: por combinación y/o desproporción. La terminación por combinación ocurre cuando dos cadenas poliméricas con centros radicales activos reaccionan para formar una sola cadena.^[7]



En la terminación por desproporción, dos cadenas con centros activos reaccionan de tal forma que un átomo de hidrógeno se sustrae de uno de los centros activos dejando una cadena con un grupo final saturado y otra cadena con un grupo final insaturado.^[7]



En general ambos mecanismos de terminación se dan en una polimerización, el que se favorezca una terminación de la otra depende de la naturaleza del monómero y de las condiciones de polimerización.^[7]

I.IV - Cinética de Copolimerización

La polimerización de cadena es posible llevarla a cabo utilizando un solo monómero, el producto que se obtiene es un homopolímero. Sin embargo se pueden utilizar mezclas de dos o más monómeros, los cuales forman un producto con dos o más estructuras diferentes en las cadenas poliméricas,^{[3][7]} a este tipo de procesos de polimerización en cadena se le conoce como *copolimerización* y a los productos que se obtienen como *copolímero*. Este tipo de materiales tiene muchas aplicaciones a nivel industrial, porque se pueden preparar polímeros con una amplia variedad de propiedades como por ejemplo resistencia al impacto, resistencia a solventes, etc.^[18] La estructura del copolímero que se pueden obtener puede ser alternado, en bloque o injertado.^[7]

En los procesos de copolimerización la presencia de más de un tipo de monómero agrega un grado de complejidad a la cinética de la reacción, esto se ilustra en la figura 1.1.

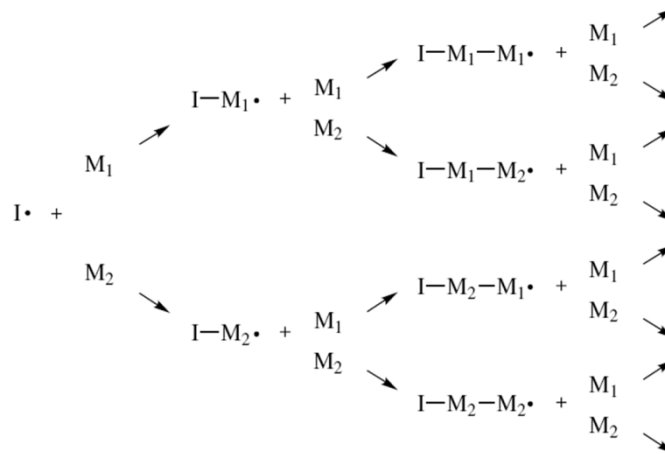


Figura 1.1 – Esquema de la secuencia de propagación en copolimerización vía radicales libres.

Para cada etapa de propagación hay dos diferentes moléculas de monómeros que se incorporan a la cadena en crecimiento, se puede observar que surgen una cantidad de radicales de propagación diferentes, cada uno diferente en su composición total, secuencia de distribución y composición del grupo final de cadena.^[3] Las constantes de velocidad de la etapa de iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena dependen de la composición del radical y

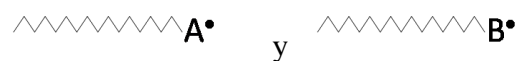


del monómero, en un proceso de copolimerización, varias reacciones pueden llevarse a cabo simultáneamente y en las cuales intervienen una variedad de diferentes constantes de velocidad de reacción.^[3]

Por otra parte, además de la longitud de la cadena y la estereoquímica, los copolímeros pueden diferir en:

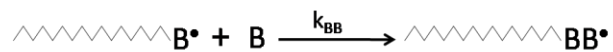
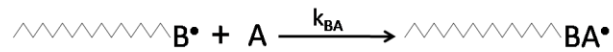
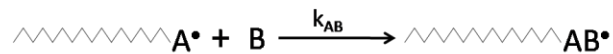
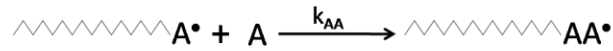
- *Composición*: la cantidad relativa de cada de monómero que se incorpora en la cadena del copolímero.
- *Secuencia de distribución o microestructura*: la manera en que las unidades monoméricas se distribuyen en las cadenas del copolímero, la cual depende de la selectividad de los radicales de propagación y las condiciones de reacción.
- *Composición de grupo terminal de la cadena*: el modo de terminación (desproporción o transferencia de cadena) se determinará dependiendo del tipo de monómero o secuencia de unidades monoméricas que queden como grupo final de la cadena polimérica. Este punto es importante si se requiere un grupo funcional en específico al final de la cadena.

Las etapas de iniciación, propagación y terminación que se mencionaron anteriormente en la sección I.III tienen una cinética de reacción que las describe, sin embargo, las contribuciones de cinética de la etapa de propagación es mucho mayor que las otras dos, por lo cual se pueden omitir.^[7] Se han desarrollado modelos para describir la cinética de reacción de la etapa de propagación para la copolimerización por radicales libres, uno de los más sencillos es el *modelo terminal*, en el cual la principal consideración es que la reactividad de un centro activo depende solamente de la unidad de monómero terminal de una cadena polimérica.^[7] De igual manera que en la cinética de homopolimerización, se considera que la cantidad de monómero que se consume en otras reacciones que no sean las de propagación es despreciable y que se forman moléculas de alto peso molecular.^[7] Entonces si la copolimerización vía radicales libres de un monómero *A* con otro *B*, se considera que solamente hay dos tipos de centros activos:





Ambos centros activos se propagan por adición de una molécula de cualquiera de los dos monómeros, entonces hay cuatro posibles reacciones de propagación, cada una con un constante de velocidad diferente:



Donde k_{AA} y k_{BB} son las constantes de velocidad para las reacciones de homopolimerización, k_{AB} y k_{BA} son los constantes de velocidad de reacción cruzados.^{[4][7]}

La velocidad de consumo del monómero A esta dada por la ecuación 1.1.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[A^\bullet][A] + k_{BA}[B^\bullet][A] \quad (1.1)$$

De manera similar, la velocidad de consumo del monómero B está dada por la ecuación 1.2.

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB}[B^\bullet][B] + k_{AB}[A^\bullet][B] \quad (1.2)$$

Donde $[A^\bullet]$ y $[B^\bullet]$ son las concentraciones totales de las cadenas con centros activos terminales tipo A y tipo B respectivamente.^{[4][7]} Para cualquier tiempo durante la reacción, la relación de las cantidades del monómero A y B que se incorpora a las cadenas del copolímero se obtiene dividiendo la ecuación 1.1 entre la 1.2:

$$-\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left[\frac{k_{AA} \left(\frac{[A^\bullet]}{[B^\bullet]} \right) + k_{BA}}{k_{BB} + k_{AB} \left(\frac{[A^\bullet]}{[B^\bullet]} \right)} \right] \quad (1.3)$$

Una expresión para la relación $[A^\bullet]/[B^\bullet]$ se obtiene haciendo la consideración de que la formación y pérdida de centros activos de cualquiera de los dos monómeros. Como se mencionó anteriormente, las contribuciones de las reacciones de iniciación y terminación es despreciable comparada con la reacción de propagación, entonces:



$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{BA}[B^*][A] - k_{AB}[A^*][B] \quad (1.4)$$

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_{AB}[A^*][B] - k_{BA}[B^*][A] \quad (1.5)$$

Si se aplica la condición de estado estacionario para $[A^*]$ y $[B^*]$:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \frac{d[B^*]}{dt} = 0 \quad (1.6)$$

La ecuación 1.6 conduce a:

$$\frac{[A^*]}{[B^*]} = \frac{k_{BA}[A]}{k_{AB}[B]} \quad (1.7)$$

Sustituyendo la ecuación 1.7 en la ecuación 1.3 y simplificando da como resultado una ecuación para la composición del copolímero:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{[r_A[A]+[B]]}{[A]+r_B[B]} \quad (1.8)$$

Donde r_A y r_B son las velocidades de reacción de los monómeros A y B respectivamente, y se definen de la siguiente manera:

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad (1.9)$$

$$r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (1.10)$$

La ecuación 1.8 muestra la relación de las unidades repetidas del tipo A o B en el copolímero formado para cualquier instante durante la copolimerización cuando la concentración de los monómeros es $[A]$ y $[B]$.

I.V - Clasificación de Reacciones Vía Radicales Libres

Las reacciones de polimerización por radicales libres se llevan a cabo por dos tipos de procesos: homogéneo y heterogéneo,^[6] en la tabla 1.4 se resume los métodos para estas dos categorías.



Tabla 1.4 – Métodos de síntesis utilizados para la polimerización por reacción en cadena.

Polimerización por Crecimiento de Cadena	
Homogénea	Masa
	Solución
Heterogénea	Suspensión
	Emulsión

La *polimerización en masa* es un proceso simple que involucra solamente al monómero y al iniciador que es soluble en el monómero.^{[6][7]} Con altas concentraciones de monómero se obtiene una alta conversión y un alto peso molecular del polímero. Una desventaja de este proceso es la viscosidad de la reacción, la cual aumenta rápidamente conforme la conversión avanza, lo que provoca problemas de agitación y la eliminación de calor que se genera en la reacción se vuelve más difícil.^[7] Este problema se puede solucionar haciendo que la reacción tenga bajas conversiones de monómero. La mayor ventaja de este proceso es su simplicidad y que se puede obtener un polímero de alta pureza con un peso molecular alto.^[7]

En la *polimerización en solución* se disminuyen los problemas del proceso por masa, al estar en solución la viscosidad de la reacción se reduce, facilitando la agitación del sistema y la disipación del calor de reacción es mejor, evitando problemas de autoaceleración.^{[6][7]} Sin embargo el uso de solvente trae consigo nuevas desventajas, puesto que se reduce la concentración del monómero, lo que afecta directamente a la velocidad de reacción y al grado de polimerización, siendo este último el más afectado por las contribución que tiene el solvente a la transferencia de cadenas.^[7]

La *polimerización en suspensión* es un proceso más atractivo, puesto que no tiene las desventajas de los dos procesos anteriores. La polimerización que se lleva a cabo es en masa, pero a diferencia del proceso en masa descrito anteriormente, ésta se lleva a cabo en pequeñas gotas de monómero suspendidas en un medio acuoso y está restringida a utilizar monómeros con baja solubilidad en agua.^[7] En este proceso se utiliza un iniciador soluble en el monómero y la suspensión de las gotas de monómero se logra mediante agitación y un agente de suspensión, se pueden alcanzar conversiones altas y este proceso no se utiliza para sintetizar polímeros con bajas temperaturas de transición vítrea.^[7] La baja viscosidad, la buena conductividad del medio acuoso y la gran área superficial de las gotas de monómero hacen que la transferencia de calor



sea eficiente. El producto que se obtiene es un polímero en forma de esferas (comúnmente de 0.1-2 mm), y que puede separarse fácilmente por filtrado o centrifugado.^[7]

I.VI - Polimerización en Emulsión

La polimerización en emulsión comprende la dispersión de un monómero en una fase continua empleando para esto un surfactante, y la reacción comienza con un iniciador soluble en la fase continua.^[6] La fase continua es el medio por el cual se da la transferencia de calor para que se lleve a cabo la reacción, y también a través de esta hay transferencia de monómero desde las gotas de monómero hasta las partículas en crecimiento; en esta fase también existe un intercambio dinámico del surfactante entre los diferentes sitios donde se encuentra adsorbido. En la fase acuosa es donde comienza propiamente la reacción de polimerización ya que el iniciador se descompone en ella y reacciona con las pequeñas cantidades de monómero disuelto para formar los primeros centros de radicales libres.^[9] Las moléculas de surfactante se agrupan con la parte hidrofóbica en el interior del agregado micelar con diámetros que van de 50 a 150 Å, e hinchados con monómero.^[7] El monómero se encuentra en el sistema en forma de grandes gotas, con un tamaño aproximado de 5-10 μm, las cuales son estabilizadas por el surfactante al ser adsorbido en su superficie.^[6] Con la adición del iniciador y por la acción del calor, se forman los radicales libres en la fase acuosa; éstos se propagan para formar oligo-radicales por adición de moléculas de monómero disueltas en la fase continua (una pequeña fracción del monómero total). Cuando estos oligómeros alcanzan una longitud crítica (la cual depende de la naturaleza del monómero) tienden a formar ovillos que se disuelven dentro de la micela. La etapa de nucleación comienza en este punto por medio de diferentes mecanismos, formando las partículas poliméricas, las cuales se hinchan debido a la difusión del monómero que proviene de las gotas de monómero, el surfactante que se encuentra en las micelas que no han sido iniciadas y/o absorbido en las superficies de las gotas de monómero desaparecidas se redistribuye sobre las superficies de las partículas de polímero en crecimiento, manteniendo la estabilidad coloidal del sistema.^{[7][9]} La polimerización se completa cuando todo el monómero ha reaccionado para producir polímero, el producto final lo constituyen las partículas de polímero dispersas en una fase acuosa y que son estabilizadas principalmente por una capa de surfactante adsorbido en la superficie de éstas.^{[3][7]} La polimerización en emulsión se compone de tres etapas: *etapa I* o

nucleación tiene una duración de unos cuantos minutos. Durante este periodo, tanto el número de partículas como la velocidad de polimerización aumentan drásticamente con el tiempo, esta etapa finaliza cuando las micelas desaparecen del sistema, las cuales son la principal fuente de nucleación de partículas (figura 1.2).^{[6][7]}

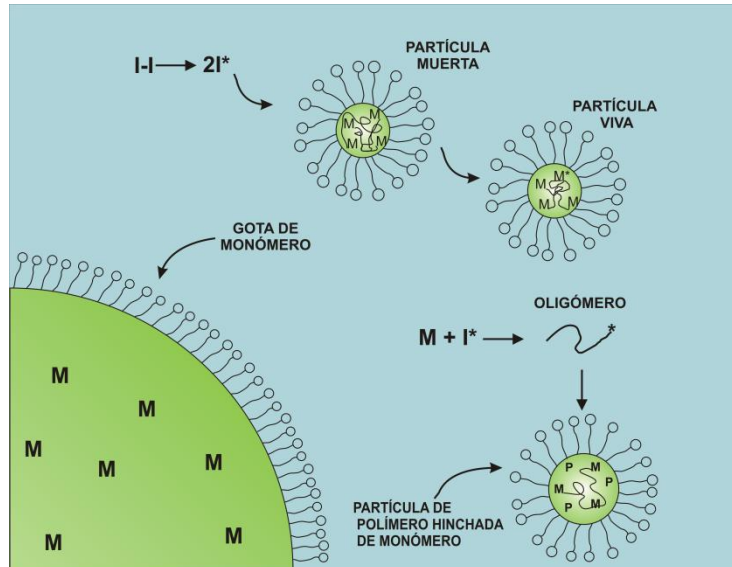


Figura 1.2 - Etapa I de la polimerización en emulsión. Nucleación

Etapa II o *Crecimiento de partículas*, el número de partículas permanece constante y las gotas de monómero permiten el crecimiento de las partículas proporcionando el monómero requerido para mantener el hinchamiento de saturación y la reacción de propagación, la velocidad de polimerización se considera constante (figura 1.3).^[7]

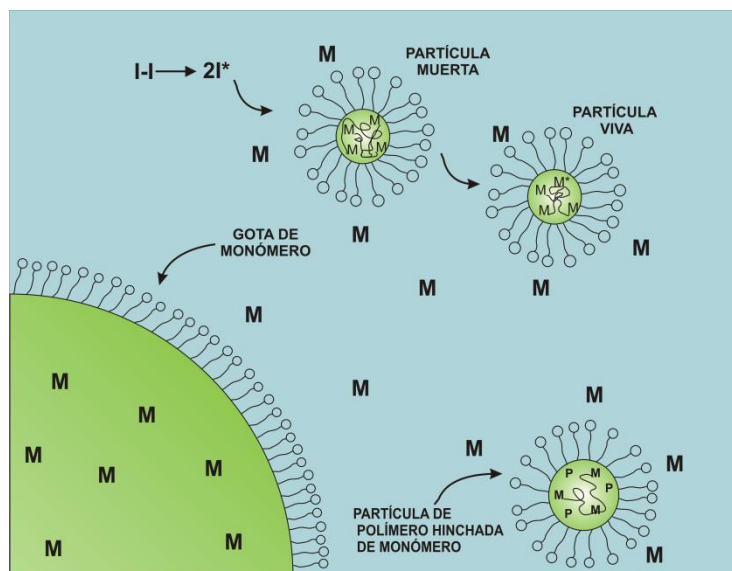


Figura 1.3 - Etapa II de la polimerización en emulsión. Crecimiento de partículas

Durante este periodo se pueden presentar dos fenómenos, en el primero la velocidad de reacción aumenta rápidamente conforme la conversión aumenta debido a que la concentración inicial del monómero es alta, lo que conlleva a que se generen muchos centros activos. En el momento que las cadenas son muy largas y flexibles, tienden a enredarse entre ellas, los centros activos pierden movilidad dentro de la partícula y por ende hay un incremento en la viscosidad interna de éstas, esto ocasiona que el medio pierda estabilidad coloidal; a esto se le conoce como *autoaceleración o efecto Trommsdorf*.^{[3][7]} El segundo fenómeno sucede cuando las cadenas son largas y rígidas, y al igual que en efecto Trommsdorf se enredan entre sí y pierden la movilidad dentro de la partícula, por lo que hay un aumento en el número de radicales en ella y en la viscosidad interna, además la difusión de monómero dentro la partícula se dificulta, por lo que el sistema pierde la estabilidad coloidal, a este fenómeno se le conoce como *efecto vítreo*.^[6]

Por último, la *etapa III* o de *Agotamiento* comienza cuando desaparecen las gotas de monómero. En este momento se da una reducción de la velocidad de polimerización como resultado de la disminución de la concentración de monómero dentro de las partículas de polímero (figura 1.4), y el número de partículas también permanece constante.^[7]

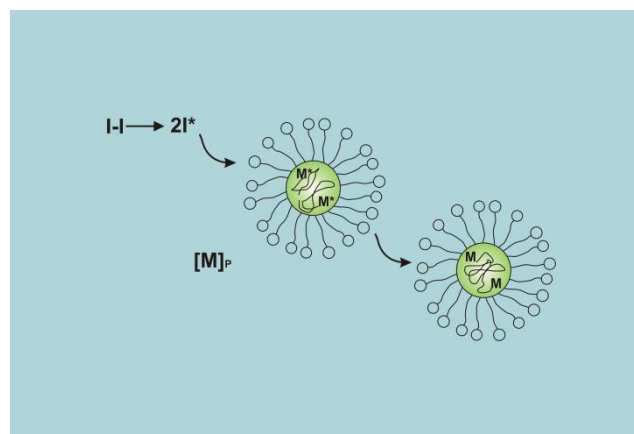


Figura 1.4 - Etapa III de la polimerización en emulsión. Agotamiento

I.VII - Procesos de Síntesis

La polimerización en emulsión es un proceso de gran importancia comercial, puesto que mediante éste se pueden producir coloides poliméricos conocidos comúnmente como látex.^[6]



Los procesos de síntesis se dividen en tres clases: procesos por lotes, semicontinuos y continuos.^{[6][7][10]}

En el proceso por lotes, todos los reactivos se ponen en el reactor, excepto el iniciador y una pequeña cantidad de agua necesaria para disolver el iniciador, una vez hecho esto, se agitan para formar la emulsión y se comienza a calentar hasta la temperatura a la cual se va a llevar a cabo la reacción.^[6] Una vez que se alcanza la temperatura de reacción se agrega la solución del iniciador. La agitación es importante en las reacciones de polimerización en emulsión, ya que permite formar y mantener la emulsión durante la reacción, ayuda a que la transferencia de calor sea adecuada cuando se adiciona o se extrae.

La transferencia de calor es un punto muy importante en los procesos por lotes, puesto que la dificultad con que ésta se lleve a cabo es una de las limitantes por las que no se utiliza este proceso para la producción comercial de látex.^[6] Este problema se puede solucionar o reducir mediante las siguientes técnicas:

- Usar reactores pequeños con una relación superficie-volumen alta.
- Incorporar superficies de transferencia de calor dentro del reactor.
- Aumentar la temperatura durante la reacción.
- Utilizar escalamiento no geométrico con una relación altura-diámetro grande, que preserve parcialmente la transferencia de calor por unidad de volumen de reacción.
- Utilizar velocidades de agitación altas para incrementar la velocidad de transferencia de calor.
- Utilizar materiales que posean una conductividad térmica alta.

Otro aspecto importante es la productividad del proceso por lotes, puesto que para tener un ciclo de proceso se deben tener en cuenta los tiempos muertos como son limpieza, calentamiento para comenzar la reacción, enfriamiento del producto para poder descargarlo, etc. A pesar de lo mencionado anteriormente para incrementar la eficiencia del proceso por lotes, su utilidad a nivel industrial es muy poca, puesto que estas técnicas incrementan los costos, además de que el control de características importantes en los productos (distribución de tamaño de partícula, composición molecular, morfología de la partícula) es más difícil de controlar por este proceso.^[6]



En el *proceso semicontinuo* se pone inicialmente una cierta cantidad de los reactivos (monómero, surfactante, agua, iniciador y buffer) en el reactor, posteriormente durante un tiempo predeterminado o para extender la reacción, se adicionan los reactivos restantes.^[6] Las variables que intervienen en este proceso son:

- Composición inicial de la carga.
- Tiempo o estado de la reacción cuando se comienza la adición de los reactivos restantes.
- Velocidad de adición de los ingredientes.
- Composición del flujo de adición como función del tiempo o condiciones de reacción.

Estas variables influyen y algunas veces se pueden manipular para poder controlar las siguientes características de reacción y producto:

- Velocidad de reacción y por lo tanto el calor que se genera de la reacción.
- Propiedades de las partículas: concentración en número, distribución de tamaño, morfología y características de superficie.
- Contenidos de sólidos que está en relación con el número de partículas y la distribución de tamaño.
- Peso y estructura molecular.

Una de las razones de que el proceso semicontinuo sea el más utilizado para la síntesis de polímeros comerciales, es el control que se puede tener sobre la velocidad de generación de calor y la composición del producto final, la cual se controla por medio de la adición de monómero al reactor.^{[6][7]} Para poder controlar las características antes mencionadas, la polimerización se tiene que llevar a cabo bajo la técnica que lleva por nombre *polimerización por defecto de monómero (staved feed)*, la cual consiste en que la acumulación de monómero dentro del reactor es igual a cero.^{[7][8][12][20]} Otro aspecto importante que se utiliza para controlar las características del producto final es la manipulación de la composición del copolímero, como ya se había mencionado antes. Mediante una adición programada se puede controlar el entorno de la polimerización, en especial por la composición del monómero sin reaccionar en el reactor, como contraste del control del tiempo.^[6]



El número de partículas (N), la distribución del tamaño de partícula (PSD) y la morfología de éstas es un característica muy importante que hay que cuidar en la síntesis de látex, así como también la cantidad de sólidos que está en función de estos parámetros.^[6]

Cuando se utiliza este tipo de proceso normalmente se coloca inicialmente en el reactor del 5 al 10 %p de la cantidad total de monómero y se hace reaccionar hasta completar la conversión, esta primera etapa se le conoce como *semilla*.^[7] El objetivo de utilizar semilla es para tener control sobre el tamaño y la distribución de tamaño de partícula, los cuales pueden tener valores pequeños si la etapa de semilla es corta.^[7] Por otra parte, si la cantidad de surfactante es alta y/o la concentración de la semilla es baja, se pueden formar nuevas partículas durante la adición del monómero dando como resultado un látex polidisperso (distribución del tamaño de partícula muy grande), lo cual se conoce como nucleación secundaria y usualmente es indeseable.^[7] La adición del resto de la formulación (90-95 %p) del monómero se hace directamente en emulsión, el cual permite el crecimiento de las partículas formadas en la primer etapa.

El *proceso continuo* está compuesto por una batería de reactores CSTR (8-15 unidades) dispuestos en serie, este método se utiliza para producir el hule de estireno-butadieno (SBR).^[7]

La principales ventajas que tiene este proceso son:

- Producción económica de volúmenes grandes de polímero.
- Las características del producto final no varía, como sucede en los procesos por lotes y semicontinuo.
- Buena transferencia de calor.
- La coagulación y la formación de polímero en las paredes del reactor es menor que en otros procesos.

Las principales desventajas que presenta este proceso es:

- Es menos flexible en términos de operación.
- Se tiene menor control sobre las características del producto.
- Se genera producto fuera de especificación en el inicio de operación del reactor o cuando se hace cambio de formulación.
- El desarrollo de nuevos procesos de síntesis a partir de información de procesos por lotes o semicontinuo puede ser difícil.



Los tipos de reactores que se utilizan para el diseño de este proceso son el flujo pistón (PFR) y el de mezcla perfecta (CSTR). En el caso del reactor PFR operando en estado estacionario la distribución del tiempo de residencia es un pico representado por la función delta de Dirac:

$$f(t) = \delta(t - \theta) \quad (1.11)$$

Donde t es el tiempo, θ es el tiempo de residencia media de los reactivos en el reactor definido por el volumen de trabajo del reactor (V) dividida entre el flujo de alimentación del reactor (F).^{[6][7]} El reactor PFR sigue la misma cinética que un reactor por lotes con mezcla, donde el tiempo de reacción es igual al tiempo espacial dentro del tubo.^{[6][7]}

En un reactor CSTR ideal se considera que el flujo de alimentación al reactor se mezcla instantáneamente, la composición de la mezcla dentro del reactor es uniforme y es la misma que el flujo de salida. Cuando cierta cantidad de los reactivos que se alimentan al reactor salen inmediatamente con el flujo de salida, el resto no lo hace y permanece por un largo tiempo dentro del reactor.^[6] El tiempo de residencia es muy grande y está dado por la siguiente ecuación:

$$f(t) = \left(\frac{1}{\theta}\right) e^{(-t/\theta)} \quad (1.12)$$

Esta relación también puede dar información de la distribución del tiempo de residencia en el CSTR del efluente, además, a diferencia de los reactores por lotes, semi-lotes o flujo pistón, en el reactor CSTR no se pueden obtener látex con una distribución de tamaño de partícula estrecha (monodisperso).^[6]

I.VIII - Partículas Funcionalizadas

Las partículas funcionalizadas tienen una gran utilidad a nivel industrial en pinturas, resinas de intercambio iónico, son utilizadas en el tratamiento de aguas residuales, adhesivos y aplicaciones biomédicas por mencionar algunas.^{[11][12][13]} Durante los últimos años se han desarrollado métodos de síntesis, permitiendo crear látex estructurados, los cuales tienen una distribución heterogénea de dos o más polímeros de diferente naturaleza.^{[14][15][16][17]} Aunque en

general los métodos de síntesis de estos látex en la actualidad son bien conocidos, el control de sus estructuras y de sus propiedades coloidales sigue siendo un tanto incierto debido a diversos fenómenos que no se han comprendido del todo:

- Los mecanismos de copolimerización (nucleación de partícula), especialmente en presencia de monómeros solubles en agua.
- La distribución del monómero funcional en las diferentes fases de látex.
- El acomodo del polímero dentro de la partícula.

El uso de técnicas de análisis modernas permiten conocer la morfología interna y superficial de las partículas de estos látex, y de esta manera entender el comportamiento coloidal y las propiedades de película que se derivan de su estructura.^[14] En la actualidad, es posible obtener partículas funcionalizadas con diferentes morfologías, desde la núcleo-coraza que es una de las más sencillas, y que ha sido de las más estudiadas, hasta estructuras mucho más complejas (partículas huecas, microgeles, etc.), que algunas veces son irregulares y poco estables (figura 1.5).

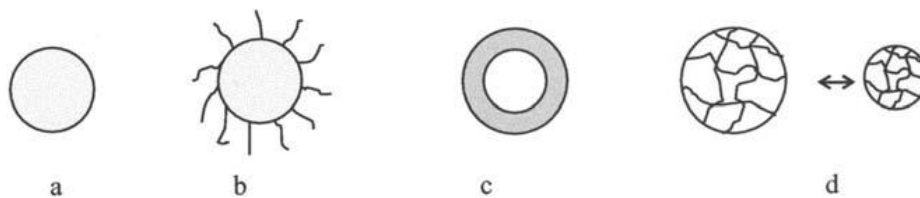



Figura 1.5 - Diferentes morfologías de partículas funcionalizadas: a) homogénea, b) filamentosa, c) núcleo-coraza, d) hidrogel.

Al funcionalizar un látex las propiedades superficiales y coloidales se modifican, lo que trae como consecuencia que las partículas de látex adquieren estabilidad química y mecánica. Al tener mayor estabilidad química permite que las partículas tengan mayor interacción con diferentes tipos de sustratos (celulosa, fibras, pigmentos, metal, etc.). La estabilidad mecánica provee un mejor control e inmovilización de biomoléculas (proteínas, anticuerpos, ácidos nucleicos) para propósitos biomédicos. La funcionalización de un látex se logra cuando se hacen modificaciones de las propiedades superficiales o coloidales de las partículas poliméricas por la adición de grupos químicos (grupos funcionales) que pueden provenir de un iniciador, un surfactante o de un monómero funcional, siendo éste último el más utilizado debido a la gran variedad de monómeros que existen.^{[14][18][19][20][21]} Las ventajas que se tienen al usar un



monómero para funcionalizar en lugar de un surfactante radica en que el monómero se incorpora a la cadena polimérica por medio de enlaces covalentes, se tiene control sobre el tamaño de partícula y la densidad de cargas. Las cantidades de monómero que se utilizan para funcionalizar son muy bajas (0.1-5%p), en la tabla 1.5 se presentan los monómero más utilizados para la funcionalización de látex.

Tabla 1.5 – Monómeros más utilizados para la funcionalización de látex. ^[14]

Grupo Funcional	Monómero	Aplicación
-COOH	Ácido acrílico Ácido metacrílico Ácido itaconico	Acoplamiento covalente de biomoléculas
-NH ₂	Amino etil metacrilato	Acoplamiento covalente de biomoléculas
-CHO	Acroleína	Acoplamiento y gelación
-OH	Hidroximetil metacrilato	Acoplamiento covalente de biomoléculas
	Metacrilato de glicidina	Acoplamiento covalente de tripsina
-CH ₂ Cl	Cloro metil estireno	Acoplamiento covalente de tripsina
-SH	Cloruro de vinil bencil tio- pseudourea	Acoplamiento covalente de fragmentos de anticuerpos
-NCH ₂ OH	N-metil acrilamida	Auto entrecruzamiento en películas
-N(CH ₃) ₃ ⁺ CL ⁻	N-trimetil-N-etil metacrilato de amonio	Sensible al pH Cambio de la propiedades hidrofílicas del látex
Amfoterico (ácido carboxílico + amina)	Ácido metacrílico + p-nitrofenil acrilato	Sensible al pH, formación de microgel en una post-reacción

Aunque el uso de los monómeros funcionales ha traído ventajas como ya se ha mencionado, también presenta nuevos problemas:

- Las propiedades hidrofílicas de este tipo de monómeros favorecen su solubilidad en la fase acuosa, pero también depende del pH del medio, especialmente para monómeros iónico y catiónicos. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en dos sitios (fase acuosa y en las partículas de polímero), lo cual se ve reflejado en el mecanismo de polimerización (número de partículas, cinética de polimerización, conversión, etc.). Por otra parte, la producción de más o menos cadenas poliméricas que sean solubles en el medio acuoso durante la reacción de polimerización puede causar precipitación de éstas



(durante la nucleación), dar estabilidad de las partículas poliméricas durante la etapa de crecimiento o favorecer su floculación.

- Localización de los grupos funcionales cuando termina la reacción; en la interfase agua-partícula polimérica, o dentro de la partícula o en la fase acuosa. La distribución del monómero funcional depende de varios factores, entre los que se encuentran las propiedades hidrofílicas del monómero, la velocidad de neutralización en caso de monómeros con grupos iónicos, la reactividad en caso de copolimerización, pH de la fase acuosa y la forma de adicionar el monómero funcional al reactor.
- La optimización del proceso de funcionalización para favorecer que la mayor concentración del monómero funcional esté en la superficie de las partículas poliméricas, para lo cual se requiere un buen control de los puntos anteriores.

De acuerdo a los diferentes procesos de funcionalización posibles en la actualidad, las propiedades químicas, físicas y la elección del grupo funcional (monómero, tensoactivo o iniciador) se hace en función de donde se quieren que estén los grupos funcionales (en la superficie o dentro de la partícula). Para lograr esto es necesario tener en cuenta las siguientes consideraciones:^[14]

- La naturaleza del monómero funcional es un factor crítico (reactividad, efecto del pH, etc.)
- La naturaleza y concentración del tensoactivo funcional (posibles interacciones con el monómero iónico y su polímero).
- El iniciador (reacciones de transferencia, velocidad de descomposición).

Después de haber realizado la elección del grupo funcional y de donde va a provenir, el siguiente paso es elegir el proceso de reacción bajo el cual se va a llevar a cabo la reacción de polimerización (por lotes o semicontinuo). Entonces siguiendo estos aspectos, si se requiere inmovilizar biomoléculas sobre las partículas poliméricas, los grupos funcionales deben de estar en la superficie de las partículas. Si se utiliza el método de adición de monómero, se puede obtener esta condición si se copolimeriza acrilato de butilo carboxilado y metil metacrilato, utilizando como monómero funcional ácido acrílico o ácido metacrílico. Cuando se adiciona un ácido carboxílico en la presencia de otros monómeros hidrofóbicos, el 70 al 80 % de los grupos carboxílicos tienden a situarse en la superficie de las partículas poliméricas.^[14]



I.IX - Teoría del hinchamiento

Una red polimérica tridimensional, como por ejemplo el hule vulcanizado, es incapaz de dispersarse completamente, sin embargo puede absorber una gran cantidad de un solvente en específico que este en contacto con él.^[24] El fenómeno de hinchamiento ocurre bajo estas condiciones por la misma razón que el solvente se mezcla con un polímero lineal similar cuando se forma una solución de polímero ordinaria.^[24]

El cambio en la energía libre ΔF que se lleva a cabo en la mezcla de un solvente puro con una red polimérica amorfa, sin tensión y de una pureza inicial, está compuesto por dos partes: la energía libre de mezclado ΔF_M , y la energía libre de elasticidad ΔF_{el} suficiente para la expansión de la estructura de la red,^[24] esto se escribe en la ecuación 1.13.

$$\Delta F = \Delta F_M + \Delta F_{el} \quad (1.13)$$

Una expresión alterna para ΔF_M está dada por la ecuación 1.14.

$$\Delta F_M = kT(n_1 \ln(v_1) + x_1 n_1 v_2) \quad (1.14)$$

El proceso de deformación durante el hinchamiento, considerando aparte de la mezcla con el solvente, puede ocurrir sin un cambio significativo en la energía interna de la red estructural. Entonces ΔF_{el} puede ser igualado a $-T\Delta S_{el}$, donde ΔS_{el} representa el cambio de entropía asociado con el cambio en la configuración de la red.^[24]

Si consideramos que α_s es el factor de deformación lineal, entonces por condiciones de isotropía ($\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha_s$) se tiene que:

$$\Delta F_{el} = \left(\frac{kTv_e}{2}\right) (3\alpha_s^2 - 3 - Ln\alpha_s^3) \quad (1.15)$$

Donde v_e es el número efectivo de cadenas en la red.

Entonces el potencial químico de el solvente en la partícula hinchada ésta dado por la ecuación 1.16.



$$\mu_1 - \mu_1^o = N \left(\frac{\partial \Delta F_M}{\partial n_1} \right)_{T,P} + N \left(\frac{\partial \Delta F_{el}}{\partial \alpha_s} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial \alpha_s}{\partial n_1} \right)_{T,P} \quad (1.16)$$

Donde N es número de Avogadro.

Para poder evaluar el término $\left(\frac{\partial \alpha_s}{\partial n_1} \right)$, consideramos que:

$$\alpha_s^3 = \frac{V}{V_o} \quad (1.17)$$

Donde V_o es el volumen de la red sin hinchar y V es el volumen de la red hinchada.

Si consideramos que:

$$v_2 = \frac{V_o}{V} \quad (1.18)$$

Y considerando que el mezclado ocurre sin cambios apreciables en el volumen total del sistema, se obtiene lo siguiente:

$$\alpha_s^3 = \frac{1}{v_2} = \frac{V_o + n_1 V_1}{V_o} \quad (1.19)$$

Sustituyendo en la tercera derivada de la ecuación 1.16 y resolviendo

$$\left(\frac{\partial \alpha_s}{\partial n_1} \right)_{T,P} = \frac{V_1}{3 \alpha_s^2 V_o N} \quad (1.20)$$

Resolviendo las derivadas restantes de la ecuación 1.16 y sustituyendo la ecuación 1.20, se obtiene

$$\mu_1 - \mu_1^o = RT \left[\ln(1 - v_2) + v_2 + x_1 v_2^2 + V_1 \left(\frac{v_e}{V_o} \right) \left(\frac{v_2^{1/3} - v_2}{2} \right) \right] \quad (1.21)$$

Los tres primeros miembros del lado derecho de la ecuación 1.21 representan $\left(\frac{\partial \Delta F_M}{\partial n_1} \right)_{T,P}$, el último miembro introduce la modificación del potencial químico para reacción elástica de la estructura de la red polimérica.^[24]

I.X - Propiedades Termodinámicas Específicas Parciales

La propiedad termodinámica específica parcial se define de la siguiente manera:

$$J_i = \left(\frac{\partial J}{\partial m_i} \right)_{T,P,m_j} \quad (1.22)$$

Donde J es cualquier propiedad termodinámica (volumen, entalpia, entropía, etc.), el subíndice i es el i -ésimo componente, m la masa, P la presión y T la temperatura. Para ejemplificar la ecuación 1.22 consideremos un sistema compuesto por los componentes 1 y 2, donde el componente 1 es el solvente y el componente 2 el soluto. En la figura 1.6 se grafica el volumen de solución contra la masa de soluto.

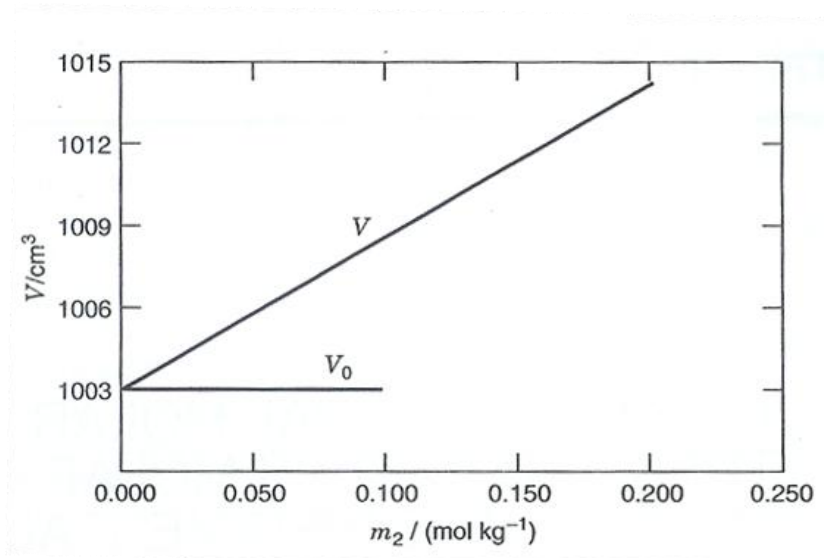


Figura 1.6 – Dependencia lineal del volumen contra la masa de soluto en dilución.

Se puede observar de la figura 1.7 que el volumen es una función lineal de la masa de soluto en un volumen fijo de solvente, el volumen específico parcial del soluto (v_2) es constante e igual a la pendiente de la línea. El volumen específico parcial del soluto (v_2) representa el volumen efectivo que tiene éste al estar en solución, o en otras palabras, el aumento en el volumen total por la cantidad de masa adicionada a la solución.



CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES



En este capítulo se presentan los materiales que se utilizaron para la síntesis y caracterización de los látex funcionalizados con ácido acrílico (AA), así como también los materiales utilizados para el estudio del fenómeno de hinchamiento. También se describen las técnicas y equipos utilizados para la caracterización y estudio del fenómeno de hinchamiento.

II.I- Material

II.I.I-Polimerizaciones

Para las polimerizaciones se utilizaron como monómeros acrilato de butilo (ABu), metacrilato de metilo (MME) y (AA) (National Starch & Chemical), todos en grado industrial. Como iniciador se utilizó persulfato de sodio (Baker) grado reactivo, el dodecilbencensulfonato de sodio grado reactivo se usó como tensoactivo. La fase dispersante fue agua bidestilada.

II.I.II-Electrólitos

Como electrólitos se utilizaron el hidróxido de sodio (NaOH) (Sigma-Aldrich), hidróxido de potasio (KOH) (Sigma-Aldrich), ambos en grado semiconductor (99.99 %p). También se utilizó hidróxido de amonio (NH₄OH), grado reactivo (HM Distribuidores). Se usó agua bidestilada para preparar las disoluciones de dichos electrólitos.

II.II-Proceso por Lotes

Para hacer la síntesis de los látex por medio del proceso semicontinuo, es necesario saber la velocidad de adición de la preemulsión hacia el reactor, puesto que éste se operó en condiciones de defecto de monómero con el fin de obtener partículas monodispersas (distribución de tamaño pequeño), esto significa que:

$$\frac{dm_M}{dt} = 0 \quad (2.1)$$

Donde m_M es la masa de monómero y t es el tiempo. Entonces si se hace un balance de materia con respecto al monómero, se tiene que:

$$F_{M,e} - 0 + 0 - r_p V_{rtx} = \frac{dm_M}{dt} \quad (2.2)$$



Donde $F_{m,e}$ es el flujo de adición, r_p es la velocidad de reacción de la etapa de propagación y V_{rtx} es el volumen de reacción. Reacomodando la ecuación; se tiene que:

$$\frac{F_{M,e}}{V_{rtx}} = r_p \text{ lote} \quad (2.3)$$

Para poder operar en condiciones de defecto de monómero se tiene que:

$$\frac{F_{M,e}}{V_{rtx}} \ll r_p \text{ lote} \quad (2.4)$$

La formulación que se utilizó para obtener la velocidad de reacción del proceso por lotes se muestra en la tabla 2.1. La formulación utilizada para el proceso por lotes y las utilizadas en el proceso semicontinuo se basaron en el trabajo realizado por Corea et al.^[18]

Tabla 2.1 - Formulación empleada para la polimerización mediante el proceso por lotes.

Reactivo	Cantidad (g)
ABu	6
MME	110
AA	4
Tensoactivo	3.6
Iniciador	1
Agua	475.4

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado con una capacidad de 1L. El calentamiento se realizó con un baño térmico y la reacción fue a 70°C. Se colocaron los reactivos descritos en la tabla 2.1 dentro del reactor y se comenzó a agitar para formar la emulsión, con excepción de la solución de iniciador. Una vez que el sistema alcanzó los 70 °C, se agregó el iniciador para que comenzara la reacción. A partir de este momento se comenzaron a tomar muestras para hacer el seguimiento de la conversión de los monómeros con respecto al tiempo. Se tomaron muestras por cuadruplicado a diferentes tiempos, los primeros 15 minutos se tomaron cada 5 minutos, después durante 40 minutos se tomaron cada 10 minutos, y por últimos se tomaron cada 20 minutos hasta que finalizó la reacción. Las muestras se colocaron en charolas de aluminio previamente pesadas, se tomó lectura del peso de la muestra con la charola y se metían en la estufa a 80 °C para que se secase. Una vez seca se volvía a pesar, con esta información se obtenía la tasa de sólidos para construir la gráfica de avance de reacción. La razón por la que se tomaron las muestras a intervalos de tiempo más cortos al inicio que al final de la reacción es porque, como ya se había comentado en el capítulo I la etapa de iniciación transcurre muy rápido. Los cambios de conversión en la etapa de propagación son más drásticos, pero se dan en intervalos de tiempo mayores que los de la etapa de iniciación, y en la etapa de



terminación los cambios en la conversión son muy pequeños conforme transcurre el tiempo. La reacción de polimerización terminó cuando la conversión de los monómeros prácticamente ya no cambió con el tiempo.

II.III-Proceso Semicontinuo

La reacción de polimerización de los látex multicapa se llevó a cabo utilizando las formulaciones de las tablas 2.2 a la 2.7.

Tabla 2.2 - *Formulación 1: síntesis de p(ABu-MMA) sin ácido acrílico, la tasa de sólidos es del 10 %p, para preparar 600g de látex.*

Reactivos	Reactor (g)	Tanque de adición (g)
Tensoactivo 0.5 %p	3.5	----
Tensoactivo 2.21 %p	----	113
MMA	----	54
ABu	6	----
Na ₂ S ₂ O ₈ 2 %p	7	35
Agua destilada	190	191.5

Tabla 2.3 - *Formulación 2: síntesis de p(ABu-MMA-AA) con 5% en peso ácido acrílico, la tasa de sólidos es del 10%p, para preparar 600g de látex.*

Reactivos	Reactor (g)	Tanque de adición 1 (g)	Tanque de adición 2 (g)	Tanque de adición 3 (g)
Tensoactivo 0.5 %p	3.5	----	----	----
Tensoactivo 2.21 %p	----	34	34	45
MMA	----	15	18	18
ABu	6	----	----	----
AA	----	2	1	----
Na ₂ S ₂ O ₈ 2 %p	7	11.5	11.5	12
Agua destilada	190	64	64	64

Tabla 2.4 - *Formulación 3: síntesis de p(ABu-MMA-AA) con 10% de ácido acrílico, la tasa de sólidos es del 10 %p, para preparar 600g de látex.*

Reactivos	Reactor (g)	Tanque de adición 1 (g)	Tanque de adición 2 (g)	Tanque de adición 3 (g)
Tensoactivo 0.5 %p	3.5	----	----	----
Tensoactivo 2.21 %p	----	34	34	45
MMA	----	15	16	17
ABu	6	----	----	----
AA	----	3	2	1
Na ₂ S ₂ O ₈ 2 %p	7	11.5	11.5	12
Agua destilada	190	64	64	64



Tabla 2.5 - Formulación 4: síntesis de p(ABu-MMA-AA) con 15 %p de ácido acrílico, la tasa de sólidos es del 5%p, para preparar 600g de látex.

Reactivos	Reactor (g)	Tanque de adición 1 (g)	Tanque de adición 2 (g)	Tanque de adición 3 (g)
Tensoactivo 0.5 %p	1.75	----	----	----
Tensoactivo 2.21 %p	----	17	17	22.5
MMA	----	6.75	7.75	8
ABu	3	----	----	----
AA	----	2.25	1.25	1
Na ₂ S ₂ O ₈ 2 %p	3.5	5.75	5.75	6
Agua destilada	195.25	86.75	86.75	92.5

Tabla 2.6 - Formulación 5: síntesis de p(ABu-MMA-AA) con 20 %p de ácido acrílico, la tasa de sólidos es del 5%p, para preparar 600g de látex.

Reactivos	Reactor (g)	Tanque de adición 1 (g)	Tanque de adición 2 (g)	Tanque de adición 3 (g)
Tensoactivo 0.5 %p	1.75	----	----	----
Tensoactivo 2.21 %p	----	17	17	22.5
MMA	----	6.75	7.25	7.75
ABu	3	----	----	----
AA	----	3	1.75	1.25
Na ₂ S ₂ O ₈ 2 %p	3.5	5.75	5.75	6
Agua destilada	195.25	86.75	86.75	92.5

Tabla 2.7 - Formulación 6: síntesis de p(ABu-MMA-AA) con 25 %p de ácido acrílico, la tasa de sólidos es del 5%p, para preparar 600g de látex.

Reactivos	Reactor (g)	Tanque de adición 1 (g)	Tanque de adición 2 (g)	Tanque de adición 3 (g)
Tensoactivo 0.5 %p	1.75	----	----	----
Tensoactivo 2.21 %p	----	17	17	22.5
MMA	----	6	6.75	7.5
ABu	3	----	----	----
AA	----	3.75	2.25	1.5
Na ₂ S ₂ O ₈ 2 %p	3.5	5.75	5.75	6
Agua destilada	195.25	86.75	86.75	92.5

Para todas las formulaciones la síntesis de los látex multicapa se realizó de la siguiente manera: la primera etapa fue sintetizar la semilla, para lo cual se colocó inicialmente en el reactor las cantidades de los reactivos que aparecen en la primera columna, se agitó para homogenizar el sistema. Se inyectó un flujo de nitrógeno dentro del reactor para purgar el aire y se mantuvo durante la reacción para mantener una atmósfera inerte. Se calentó hasta 70 °C mediante un

baño térmico y posteriormente se agregó una cantidad del iniciador para comenzar la polimerización, esto se ejemplifica en la figura 2.1.

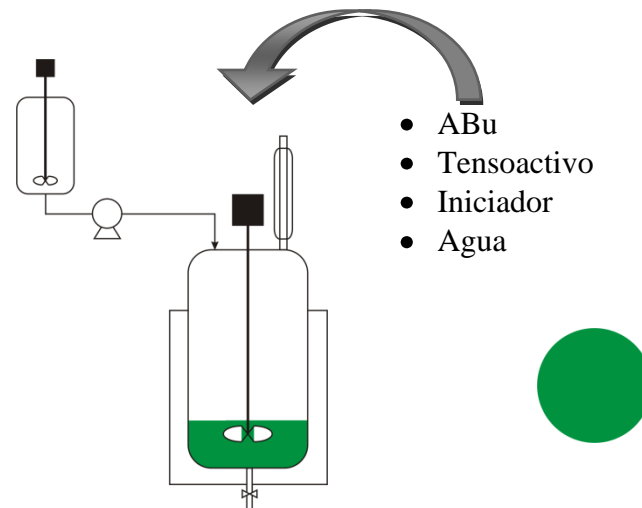


Figura 2.1 – Síntesis de la semilla.

Mientras se sintetizó la semilla, se preparó la primer adición (primera capa) de acuerdo a las cantidades que aparecen en la segunda columna de cada formulación. Se colocaron los reactivos en el tanque de adición y se agitó para formar la preemulsión. Una vez que terminó de reaccionar la semilla (ya no había reflujos de monómero en las paredes del reactor), se comenzó la adición de la preemulsión mediante una bomba peristáltica a una velocidad por debajo de 6.82 mL min^{-1} , que se calculó con los datos obtenidos del proceso por lotes (figura 2.2).

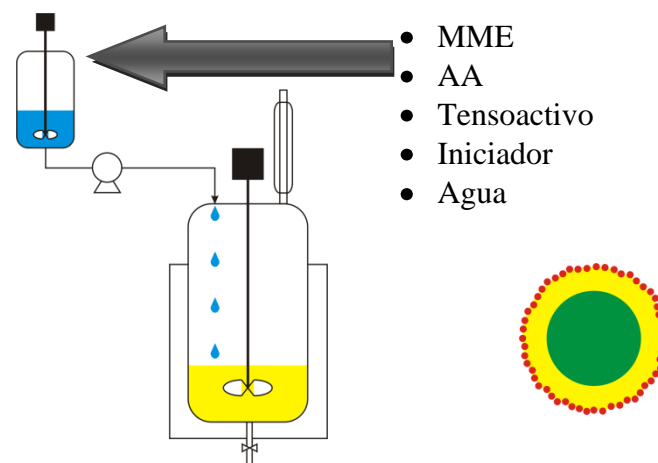


Figura 2.2 – Síntesis de la primer capa.

Mientras se adicionaba la primer capa, se preparó la segunda adición (segunda capa), para lo cual se pesaron las cantidades que aparecen en la tercer columna de cada una de las

formulaciones. Una vez que terminó la adición de la primera capa, se colocaron en el tanque de adición los componentes de la segunda capa, se agitó hasta formar la preemulsión y se comenzó a bombear hacia el reactor (figura 2.3).

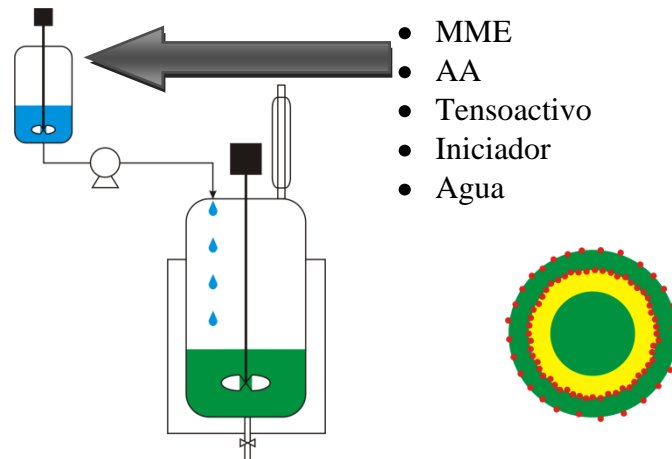


Figura 2.3 – Síntesis de la segunda capa.

Por último, mientras se adiciona la segunda capa, se preparó la última adición (tercera capa), se pesaron las cantidades de los reactivos de la cuarta columna de cada una de las formulaciones. Una vez que terminó la adición de la segunda capa, se colocaron en el tanque de adición los reactivos de la tercera capa y se agitaron hasta formar la preemulsión, una vez hecho esto se comenzó a bombear hacia al reactor (figura 2.4).

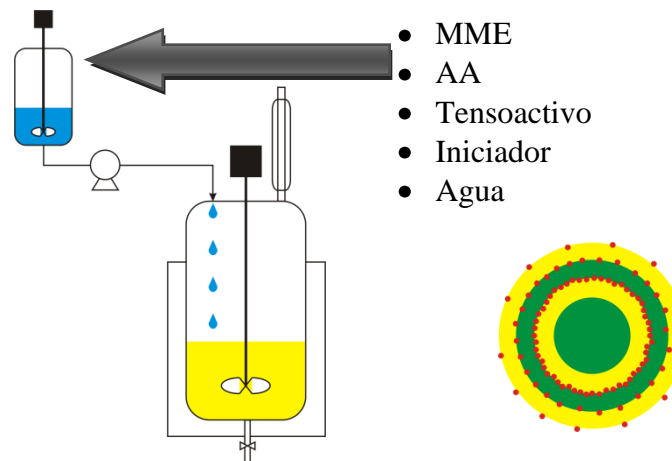


Figura 2.4 – Síntesis de la tercer capa.

Al completar la adición de la tercer capa, se dejaron pasar 30 min para que terminara de reaccionar en su totalidad el monómero, se elevó la temperatura a 75°C y se agregó una cantidad de iniciador para finalizar la reacción.



II.IV-Métodos de Caracterización

II.IV.I-Análisis Gravimétrico

Mediante esta técnica se determinó la tasa de sólidos de la serie de látex sintetizados y se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Se pesaron 10 canastillas de aluminio donde se colocó el látex (w_1).
2. Se pesó cada canastilla más un volumen definido en un intervalo de 0.1 a 1 mL de látex (w_2), con incrementos de 0.1 mL.
3. Se dejó secar a temperatura ambiente.
4. Una vez que se secó el látex, se pesó la cantidad de sólidos que quedó en la canastilla (w_3).
5. Se determinaron las masas de látex y polímero con la ecuaciones 2.5 y 2.6 :

$$m_L = w_2 - w_1 \quad (2.5)$$

$$m_p = w_3 - w_1 \quad (2.6)$$

6. Los datos de las masas de látex y polímero se graficaron y mediante un ajuste lineal se determinó la tasa de sólidos (t_s) del látex, de acuerdo a la ecuación.

$$m_p = t_s \times m_L \quad (2.7)$$

Este procedimiento se repitió para cada formulación de látex.

II.IV.II-Densidad y Velocidad del Sonido

El principio del densímetro de tubo vibrante está basado en el fenómeno en el cual el periodo de vibración de un tubo con forma de U , cambia con la densidad de la muestra que se encuentra dentro del tubo. El equipo está diseñado para medir directamente el periodo de vibración (τ) del tubo en U , el cual se encuentra completamente lleno con la muestra del fluido a analizar.

La forma en que el equipo determina la densidad de una muestra a partir de las frecuencias de resonancia de un tubo vibrante se explica a continuación.^[26] Consideremos una barra flexible, recta y de sección transversal uniforme, también supongamos que el plano que corta la barra a lo



largo es también un plano de simetría. La ecuación que describe los desplazamientos perpendiculares respecto a este plano de cualquier punto de la barra (ondas transversales) es:

$$\left(\frac{\partial^4 y}{\partial x^4}\right) = -\frac{\rho}{Ek^2} \left(\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}\right) \quad (2.8)$$

Donde y es el desplazamiento perpendicular de un punto x de la barra, E es el módulo de elasticidad o módulo de Young de la barra, k es un factor geométrico denominado radio de giro y ρ es la densidad de la barra.

Esta ecuación diferencial tiene solución de la siguiente forma:

$$C \exp \left[2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{\tau} \right) \right] + D \exp \left[-2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (2.9)$$

Siempre que se verifique la siguiente relación:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 = \frac{\rho}{Ek^2} \left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 \quad (2.10)$$

La expresión anterior puede ser manejada de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{k^2 E (2\pi)^2}{\lambda^4} \tau^2 \quad (2.11)$$

Además de verificar la ecuación 2.11, se deben comprobar las condiciones de contorno, es decir que la barra tiene una longitud l y que uno de sus extremos o ambos son fijos.^[26] Con las condiciones anteriores surgen los llamados modos de vibración que definen que valores de la longitud de onda λ son posibles. Estos valores solo dependen de los factores geométricos, por lo que la ecuación anterior puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$m = K\tau^2 \quad (2.12)$$

Donde τ es el periodo de oscilaciones, m es la masa de la barra vibrante y K es una constante que solo depende de la geometría y el módulo de Young de la barra. La ecuación es el punto de partida para obtener la expresión que utiliza el densímetro Anton Paar. En estos densímetros la masa de la barra vibratoria es la suma de la masa de borosilicato con que está hecha la barra

(m_0), y de la masa de la muestra que contiene ($\rho_m V_m$). Entonces la ecuación puede escribirse de la siguiente manera:

$$\rho_m = -\frac{m_0}{V_m} + \frac{K}{V_m} \tau^2 = A + B\tau^2 \quad (2.13)$$

Para un densímetro dado, A y B son constantes que sólo dependen de la geometría de la barra vibrante y de su módulo de Young. Solamente cambiarán cuando uno de estos factores cambie debido a envejecimiento, por cambio de temperatura de trabajo, etc. Si se sustituye la constante A utilizando un dato conocido de densidad (densidad de referencia), entonces la ecuación 2.13 se puede re escribir de la siguiente manera.^[26]

$$\rho_m = \rho_r + B(\tau^2 - \tau_r^2) \quad (2.14)$$

La constante B se ajusta utilizando fluidos de densidad conocida, y se le conoce como calibración de la constante del densímetro.

Las mediciones de densidad y velocidad del sonido de los látex funcionalizados se hicieron utilizando un analizador de densidad y sonido ANTON PAAR modelo DSA5000, el cual se muestra en la figura 2.5.



Figura 2.5 – Analizador de densidad y sonido Anton Paar DSA5000.

La preparación de los látex para las experimentaciones se realizó de la siguiente manera: se diluyeron hasta tener una tasa del 0.4 %p de sólidos (régimen de alta dilución). Antes de realizar las experimentaciones, las muestras se desgasificaron. Las mediciones se realizaron a 30, 50 y

70°C, la temperatura se controló mediante un baño térmico. Se utilizó una jeringa de 10 mL mediante la cual se iba introduciendo el látex al sistema.^{[18][25]} Las experimentaciones se realizaron poniendo la densidad y velocidad del sonido en función de la cantidad de grupos carboxílicos en las partículas poliméricas y manteniendo constante la cantidad de látex, esto se describe en las ecuaciones 2.15 y 2.16.

- Densidad

$$\rho = \rho(t_f, t_{f3}) \quad (2.15)$$

- Velocidad del sonido

$$u = u(t_f, t_{f3}) \quad (2.16)$$

Donde ρ y u son la densidad y la velocidad del sonido del látex respectivamente, t_f es la fracción masa de las partículas poliméricas y t_{f3} es la fracción masa de AA.

II.IV.III-Dispersión de Luz y Potencial ζ

II.IV.III.I-Dispersión de Luz

La dispersión dinámica de luz mide el movimiento Browniano de las partículas y lo relaciona con su tamaño, esto se hace haciendo pasar un haz de luz a través de la muestra, y se analiza las fluctuaciones de luz dispersada.^{[27][28]} Cuando se hace incidir un haz de luz en el seno de una muestra que contiene partículas se da el fenómeno de dispersión de luz, puesto que la luz al chocar con las partículas es reflejada en una dirección diferente (figura 2.6).^{[27][28]}

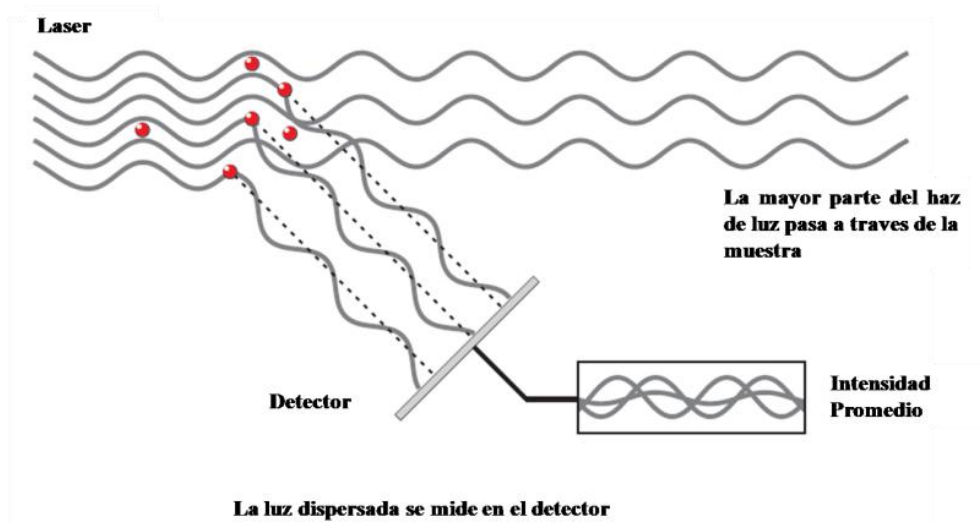


Figura 2.6 – Principio de medición de dispersión de luz.

En una emulsión, las partículas suspendidas en el seno del líquido siempre se encuentran en movimiento, debido al movimiento Browniano. Puesto que las partículas están en constante movimiento, el patrón de interferencia también se mueve, al estar juntas, crean fases constructivas y destructivas que afectan la señal de dispersión de luz, causando de esta manera fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada. Para poder medir estas fluctuaciones, se utiliza un correlador, el cual compara la similitud de dos señales en un periodo de tiempo. El resultado es una función de correlación que se utiliza para calcular la distribución de tamaño.^{[27][28]}

II.IV.III.II-Potencial ζ

El potencial zeta es un parámetro que indica que tan estable es un sistema coloidal, y se obtiene a partir de medidas de la movilidad electroforética, utilizando la ecuación de Henry.^{[28][29]} Si las partículas en el sistema coloidal tienen un valor negativo o positivo alto, nos indica que estas tienden a repelerse entre sí y por lo tanto no se favorece la floculación de las partículas.

La técnica que se utilizó para medir indirectamente el potencial zeta fue la de *velocimetría de Laser Doppler (LDV, de Laser Doppler Velocimetry)*, la cual consiste en poner en una celda de medición con electrodos la muestra, a través de los electrodos se aplica un potencial eléctrico, entonces las partículas del sistema coloidal se mueven hacia los electrodos con carga opuesta a cierta velocidad (figura 2.7).^[28]

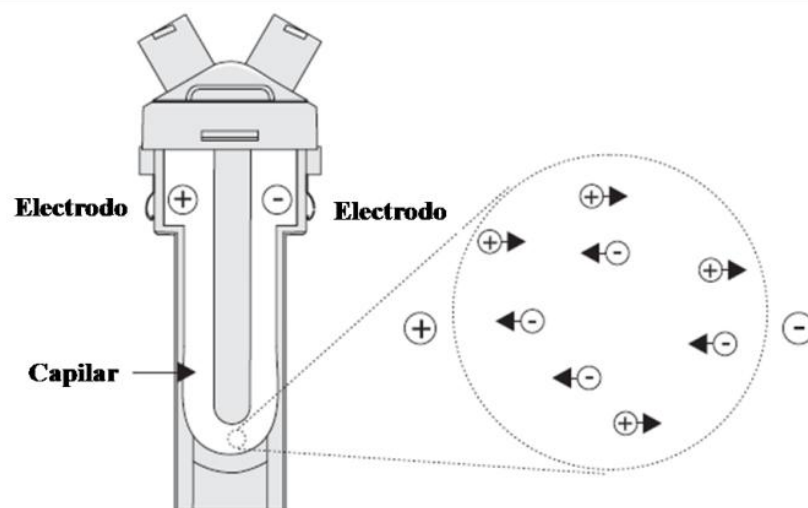


Figura 2.7 – Movimiento de las partículas cuando se aplica un potencial eléctrico.

Esta velocidad se mide mediante la dispersión de luz que producen las partículas al moverse dentro de la celda. La luz dispersada se mide juntamente con un haz de luz de referencia, lo que produce una fluctuación en la señal de intensidad de luz. La velocidad de fluctuación es proporcional a la velocidad de las partículas, esto se ilustra en la figura 2.8.

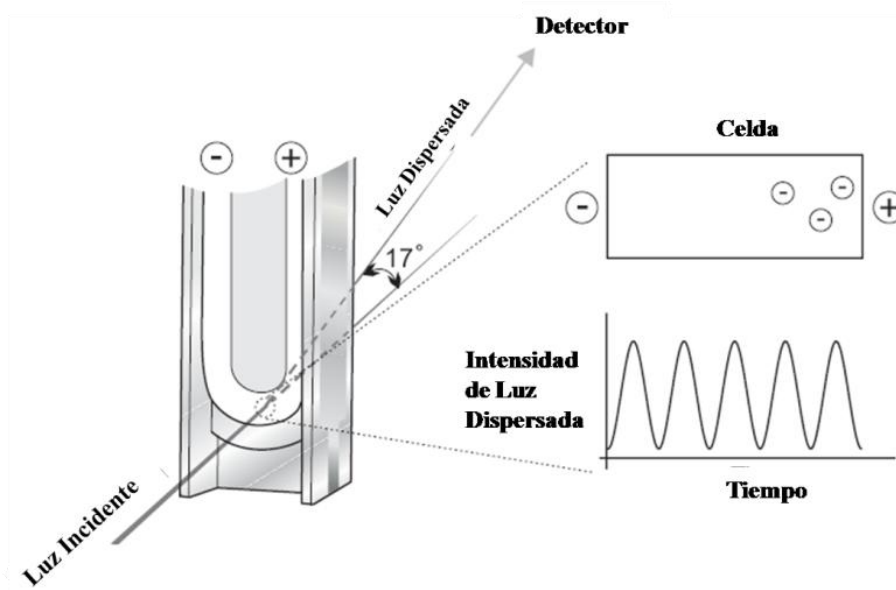


Figura 2.8 – Medición del movimiento de las partículas con LDV.

Para medir el diámetro de partícula y el potencial zeta de los látex titulados con un electrólito, se utilizó un equipo NANO ZETASISER con un titulador MPT 2, ambos de MALVERN INSTRUMENTS, en la figura 2.9 se presenta el equipo.

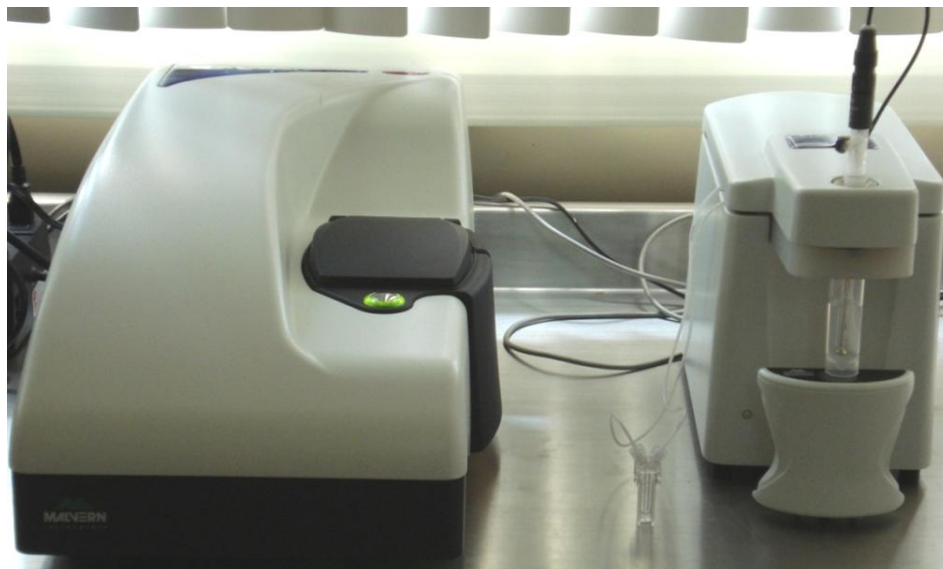


Figura 2.9 – Nano zetasiser y titulador MPT 2 de Malvern Instruments.



Para las experimentaciones, los látex se diluyeron hasta tener una tasa de sólidos de 0.04 %p (región de alta dilución), las muestras se desgasificaron antes de realizar las mediciones. Para poder hacer las titulaciones de los látex con los electrólitos (NaOH, KOH y NH₄OH), a cada látex se le determinó su punto de neutralización con cada uno de los electrólitos mediante titulación volumétrica, esto con el fin de saber la concentración de electrólito que se utilizó en las experimentaciones. Las concentraciones que se utilizaron fueron 30% mayor a las determinadas en el punto de saturación y se presentan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 – Concentración de electrólitos utilizada en la titulación de los látex.

Látex 0.04 %p sólidos	Concentración g/L		
	NaOH	KOH	NH ₄ OH
0%	0.4297	0.7493	3.1521
5%	0.4297	0.7493	3.1521
10%	15.6728	24.9496	8.6460
15%	17.8828	26.5512	38.5565
20%	18.7886	30.4231	41.1530
25%	23.8950	37.0198	46.6846

Las medidas se hicieron a 25, 50 y 70°C, el control de la temperatura lo realizó el equipo. Las mediciones se realizaron haciendo que el diámetro de partícula y el potencial zeta estuvieran en función de la concentración del electrólito, manteniendo constante la concentración de las partículas poliméricas, esto se muestra en las ecuaciones 2.17 y 2.18.

- Diámetro de partícula

$$\theta = \theta(C_{Ele}) \quad (2.17)$$

- Potencial ζ

$$\zeta = \zeta(C_{Ele}) \quad (2.18)$$

Donde θ y ζ es el diámetro de partícula y el potencial zeta respectivamente, C_{Ele} es la concentración del electrólito.

II.IV.IV.-Caracterización por Microscopía

II.IV.IV.I-Microscopía de Fuerza Atómica

El microscopio de fuerza atómica (*AFM*, de *Atomic Force Microscopy*) es un instrumento mecánico y óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Al escanear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica.^{[30][31]} La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . En la figura 2.10 se muestra el principio de operación de este microscopio.

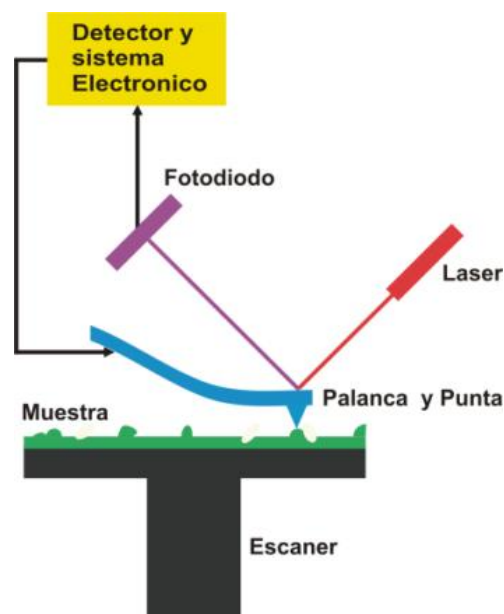


Figura 2.10 – Esquema de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.

El microscopio de AFM puede realizar dos tipos de medidas:

- *Modo de Imagen:* la superficie es barrida en el plano de la superficie (X-Y) por la punta. Durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra provoca una flexión del listón.^[31] Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de retroalimentación. Este último controla un actuador piezoeléctrico que determina la altura (Z) de la punta sobre la muestra de forma que la flexión del listón se mantenga a un nivel constante (Normalmente introducido por el operador). Representando la altura de la punta (Z) frente a su posición sobre la muestra (X,Y) es posible trazar un mapa topográfico de la muestra $Z=Z(X,Y)$, esto se muestra en la figura 2.11.

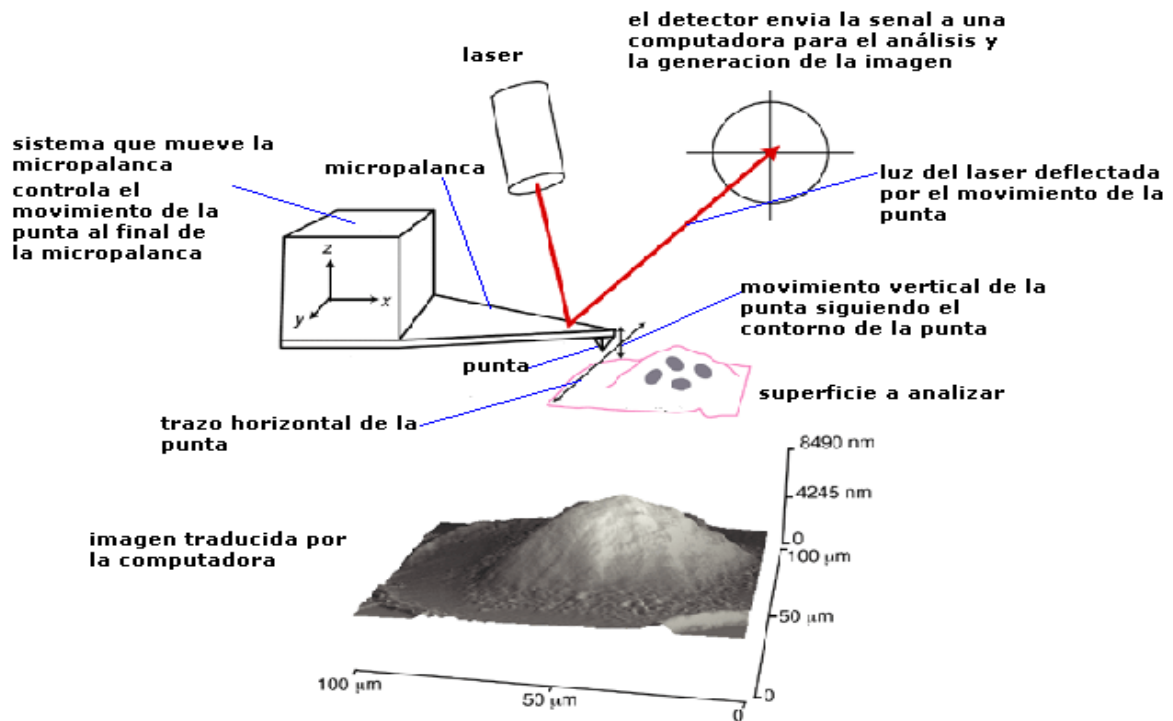


Figura 2.11 – Obtención de imágenes mediante el microscopio de fuerza atómica.

La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra.

- *Medidas de fuerza:* la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón. La medida se expresa entonces representando fuerza (F) frente a altura (Z) sobre la muestra.^[31] Las medidas de fuerza son útiles en estudios de fuerzas de adhesión y permiten estudiar a nivel de una sola molécula interacciones específicas entre moléculas (ej: interacción antígeno-anticuerpo, interacción entre hebras complementarias de ADN) o interacciones estructurales de las biomoléculas (plegado de proteínas) así como caracterizar la elasticidad de polímeros. También es útil en estudios de indentación de materiales blandos (polímeros) que permitan caracterizar propiedades elásticas de la muestra como el módulo de elasticidad o viscoelásticas.

Para obtener imágenes se utiliza el barrido en *modo contacto* (figura 2.12), la fuerza entre la punta y la muestra es invariable, manteniendo una constante de deflexión.^[31]



Figura 2.12 – Barrido en modo de contacto de un microscopio de fuerza atómica.

La deflexión de la punta estática se utiliza como una señal de retroalimentación. La fuerza de adhesión es una fuerza fundamental en el modo contacto, y se determina con la ecuación 2.19:

$$F_{ade} = 4\pi R\gamma L(\cos\theta) \quad (2.19)$$

Donde γL es la tensión superficial del agua, θ es el ángulo del menisco entre punta y muestra, y R hace referencia al radio de la punta y de la muestra.

En condiciones normales, la fuerza de adhesión es de unos 7nN. La fuerza de adhesión es uno de los mayores inconvenientes del modo contacto en aire. En el modelo de Hertz se asume que la superficie es suave y continua, que el área de contacto es pequeña, y que no existen fuerzas de fricción ni adhesión. Sin embargo, la fuerza de adhesión es muy importante a escala nanométrica, afectando especialmente a la resolución lateral.^[31] Para superar este inconveniente, se utiliza el modo *jumping*, una forma de contacto en el que se evitan las fuerzas laterales. El AFM en líquido supera también este problema, pues en líquido no existen fuerzas de adhesión. El principal problema del modo contacto es que las muestras biológicas (blandas y delicadas) pueden dañarse,^[31] de ahí que funcione especialmente bien con muestras fuertemente adheridas a la superficie. En cristales de proteína, por ejemplo, las fuerzas laterales no modifican la muestra, pero sí en moléculas individuales.

Para la caracterización de los látex con microscopia de fuerza atómica, se prepararon cuatro películas del látex con 5 %p de AA de la siguiente manera: la primer película fue de látex sin titular con algún electrólito, la segunda película fue de látex titulado con NaOH, la tercer película fue de látex titulado con KOH y la última fue de látex titulado con NH₄OH. Las muestras fueron analizadas por medio del método de contacto.



II.IV.IV.II-Microscopía Electrónica de Barrido

El *Microscopio electrónico de barrido* (*SEM, de Scanning Electron Microscopy*), es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta resolución.^[30] La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de estos microscopios sólo requieren que éstas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 volts.^[30] Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución.

Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por dos lentes (condensadora y objetiva), cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución).^[30] Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar (figura 2.13).

Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

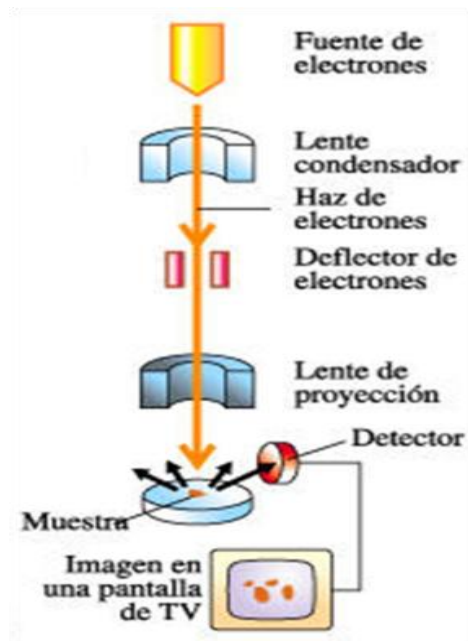


Figura 2.13 – Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

Para la caracterización de los látex mediante la microscopía electrónica de barrido se utilizó la técnica de liofilización, la cual consiste en congelar rápidamente la muestra, después mediante sublimación eliminar el agua que contenga y posteriormente aplicar un recubrimiento con un material conductor para agregar estabilidad y ayude a generar la imagen.

La muestra se coloca en una unidad de evaporación con vacío, la cual cuenta con un dispositivo especial de congelamiento y una trampa fría para atrapar las moléculas de agua durante el proceso de evaporación. Una vez que se eliminó el agua de la muestra se procede a recubrir con un material conductor, que en este caso se utilizó oro. Este recubrimiento tiene un espesor que puede estar entre 0.3 y 1 nm aproximadamente. El oro se evapora sobre la superficie de la muestra, seguido de evaporación por carbono, el metal comienza a nuclear sobre la superficie de la muestra. Una vez formada el recubrimiento con oro la muestra de látex está lista para analizarse en el microscopio electrónico de barrido.



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de los látex funcionalizados con AA, así como también los resultados de la caracterización de estos materiales. Mediante la información del volumen y de la compresibilidad adiabática específica parcial se explica el comportamiento de los grupos carboxílicos dentro de las partículas poliméricas. Las medidas de diámetro de partícula y potencial zeta nos dan información del proceso de hinchamiento de las partículas poliméricas cuando se titulan con un electrólito, este comportamiento se corrobora con las imágenes obtenidas de las técnicas de microscopía.

III.I - Síntesis de Látex Mediante Proceso por Lotes

Se realizó una síntesis utilizando el proceso por lotes para determinar la velocidad de reacción, ésta se llevo a cabo con 10 %p sólidos y a una temperatura de 70°C. Para obtener la velocidad de reacción se tomaron muestras a diferentes tiempos y se determino el avance de la reacción (conversión) mediante gravimetría utilizando la ecuación 2.5, 2.6 y 2.7. Con los datos de tasa de sólidos se calculo la conversión mediante la ecuación 3.1, y se grafica contra el tiempo (figura 3.1).

$$x = \frac{\%t_s}{\%t_s \text{ final}} \quad (3.1)$$

Donde:

t_s : tasa de sólidos al tiempo t.

$t_s \text{ final}$: tasa de sólidos final.

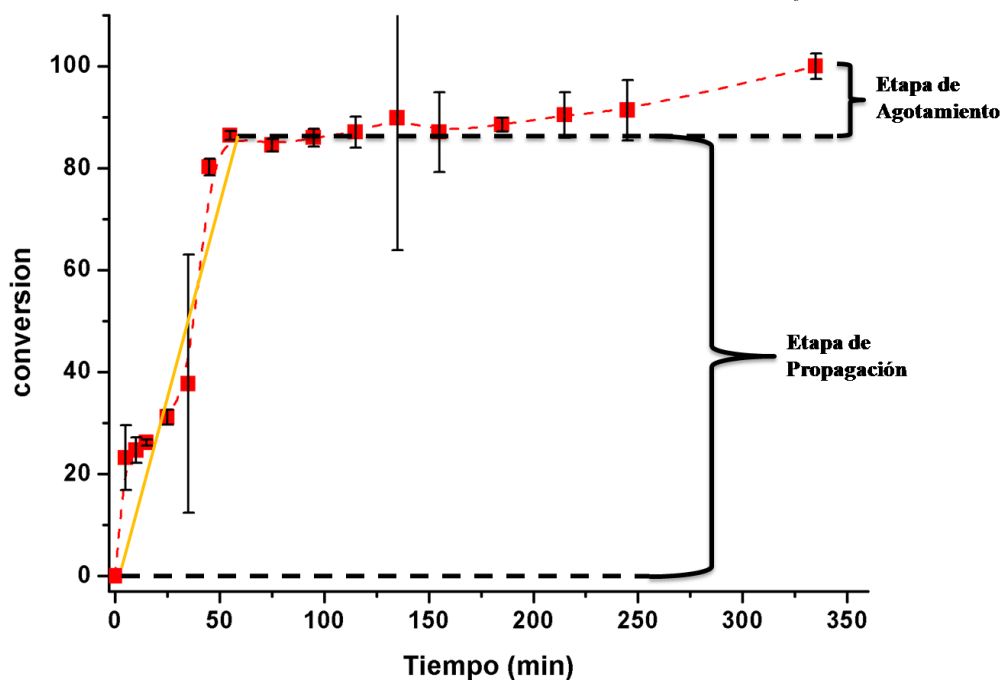


Figura 3.1 – Conversión contra tiempo de la reacción mediante proceso por lotes.



De la figura 3.1 se observa que la etapa de nucleación y propagación se lleva a cabo en la primera hora. La etapa de nucleación tiene una duración de segundos como se mencionó anteriormente, pero en la grafica se puede ver que hay un punto de inflexión aproximadamente a los 5 minutos, esto se puede deber a que los monómeros al ser grado industrial contienen inhibidor lo cual retraso el inicio de la reacción.

III.II - Síntesis de los Látex por Proceso Semicontinuo

La importancia del cálculo de la velocidad de adición para el proceso semicontinuo radica en que este tipo de proceso se opera en condiciones de defecto de monómero (starved feed), esto con el fin de obtener látex monodispersos (distribución de diámetro de partícula pequeña), controlar la morfología de las partículas y la cinética de la polimerización. Consideremos la ecuación del balance de materia general:

$$E - S + P - C = A \quad (3.2)$$

Donde:

E: entrada

S: salida

P: producción

C: consumo

Ahora, haciendo un balance de materia con respecto al monómero, la ecuación 3.2 se reduce a:

$$F_{M,e} - 0 + 0 - r_p V_{rtx} = \frac{dm_M}{dt} \quad (3.3)$$

Donde:

$F_{M,e}$: velocidad de adición de monómero [$L \min^{-1}$].

V_{rtx} : volumen del reactor [L].

r_p reactor: velocidad de reacción [$g_{monómero} g^{-1} \min^{-1}$].

m_M : masa de monómero [$g_{monómero}$].

t: tiempo [min]

Para que el proceso semicontinuo se lleve a cabo en condiciones de defecto de monómero, es necesario considerar que la acumulación de monómero en el sistema de reacción sea igual a cero. Para lograr esto es necesario que se cumpla la relación de la ecuación 3.4.

$$\frac{F_{M,e}}{V_{rtx}} \ll r_p \text{ lotes} \quad (3.4)$$



Para poder utilizar la ecuación 3.4 es necesario calcular la velocidad de reacción del proceso por lotes, para lo cual utilizaremos la figura 3.1. Puesto que la etapa de propagación es donde se consume la mayor parte del monómero, se puede despreciar la velocidad de la etapa de iniciación y de terminación,^[3] entonces mediante la ecuación 3.5 se calcula la velocidad de reacción:

$$-r_p = C_{Mo} \frac{dx}{dt} = C_{Mo} \frac{(x_1-x_0)}{(t_1-t_0)} \quad (3.5)$$

Donde:

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

C_{Mo} = concentración de monómero [$g_{monómero} / g_{látex}$]

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

Sustituyendo valores:

$$-r_p = \frac{120 g_{monomero}}{600 g_{emulsion}} \left(\frac{0.89-0}{(52-0)min} \right) = 3.4231 \times 10^{-3} \frac{g_{monomero}}{g_{emulsion} \text{ minuto}} \quad (3.6)$$

Una vez que se calculó la velocidad de reacción del proceso por lotes, podemos calcular la velocidad de adición para el proceso semicontinuo, esto mediante la ecuación 3.6.

$$q = \frac{-r_p \times V}{C_{j0}} \quad (3.7)$$

Donde:

q = velocidad de adición de la preemulsión [g/min].

V = volumen efectivo de reacción en g.

C_{j0} = Concentración inicial de monómero [$g_{monómero} / g_{pre emulsión}$].

Sustituyendo valores en la ecuación 3.7:

$$q = \frac{\left(3.4231 \times 10^{-3} \frac{g_{monómero}}{g_{látex} \text{ minuto}} \right) \times 600 g_{látex}}{120 g_{monómero} / 320 g_{pre emulsión}} = 5.5 \frac{g_{pre emulsión}}{\text{min}} \quad (3.8)$$

El flujo de adición que se calculó fue de 5.5 $g_{pre emulsión}/\text{min}$, se utilizaron velocidades de adición por debajo de este valor para controlar las características finales de las partículas poliméricas.



Una vez determinada la velocidad de adición para el proceso semicontinuo, se sintetizaron los látex funcionalizados, las reacciones se llevaron a cabo a 70°C, la temperatura se controló mediante un baño térmico. Se mantuvo un flujo de nitrógeno durante el calentamiento y la reacción para tener una atmosfera inerte.

Se logro sintetizar los látex funcionalizados con 0, 5, 10, 15, 20 y 25%p de AA, se generó un gradiente de concentración hacia el interior de la partícula, siendo menor la cantidad de grupos carboxílicos en la superficie (20 %p de AA) que en el interior (50 %p de AA) de éstas. Los látex con 0, 5 y 10 %p de AA se sintetizaron con una tasa de sólidos del 10%p, mientras que los látex con 15, 20 y 25 %p de AA se sintetizaron con un 5 %p de AA. Esta diferencia en la tasa de sólidos de los látex se debe a que al tener una cantidad mayor de AA en las partículas poliméricas, su estabilidad coloidal es menor y al aumentar la cantidad de sólidos comienzan a precipitar, debido a la gran cantidad de cargas que existe en el medio.

III.III – Caracterización de los Látex Funcionalizados

III.III.I – Densidad y Velocidad del Sonido

Mediante medidas de densidad y velocidad del sonido es posible determinar el comportamiento de los grupos carboxílicos dentro de la partícula polimérica y el proceso de hinchamiento que estas sufren, utilizando propiedades termodinámicas específicas aparentes y propiedades específicas parciales,^{[18][25]} las cuales se describirán más adelante.

Para las pruebas los látex se diluyeron hasta llevarlos a una región de alta dilución puesto que en ella la densidad y la velocidad del sonido se comportan de manera lineal, además, de esta manera se eliminan las interacciones partícula-partícula, y solamente quedan las interacciones partícula-solvente.^[25]

En las figuras 3.2 y 3.3 se presentan los valores experimentales de densidad y velocidad del sonido respectivamente de los látex funcionalizados en función de la fracción masa del solvente (t_1) a 30°C.

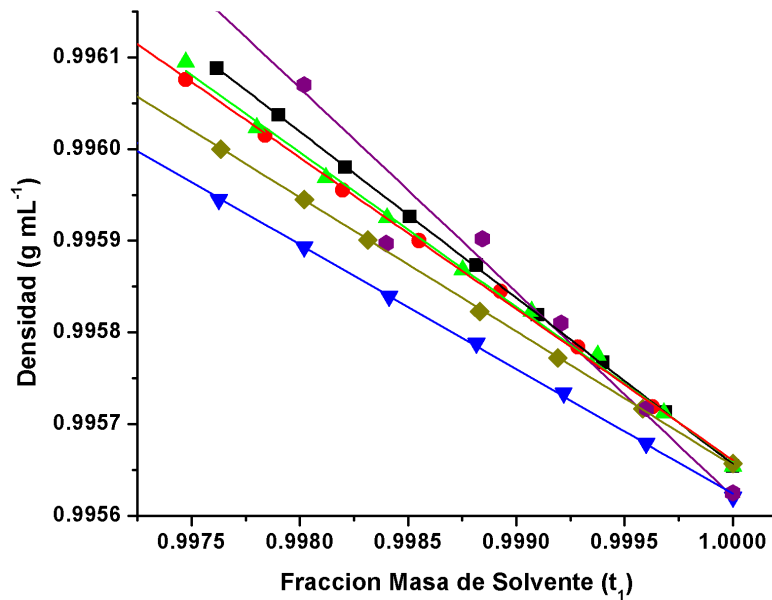


Figura 3.2 – Valores experimentales de densidad en función de la fracción masa del solvente (t_1) a 30°C de los látex: ■ 0 %p AA, ● 5 %p AA, ▲ 10 %p AA, ▼ 15 %p AA, ◆ 20 %p AA, ◆ 25 %p AA.

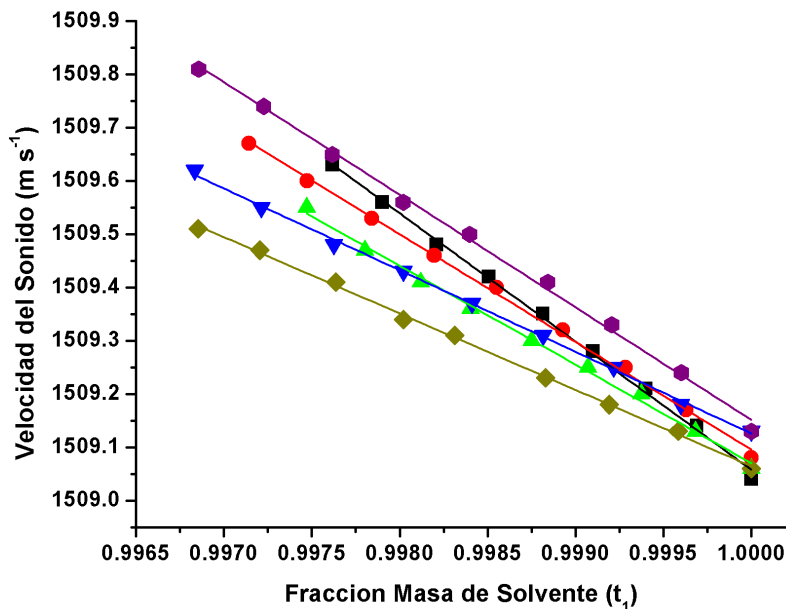


Figura 3.3 – Valores experimentales de velocidad del sonido en función de la fracción masa del solvente a 30°C de los látex: ■ 0 %p AA, ● 5 %p AA, ▲ 10 %p AA, ▼ 15 %p AA, ◆ 20 %p AA, ◆ 25 %p AA.

Se puede observar en la figura 3.2 que la densidad del sistema disminuye conforme aumenta la fracción masa del solvente (t_1) para todos los casos. De la misma manera sucede con la velocidad del sonido, en la figura 3.3, esta disminuye conforme la fracción masa del solvente aumenta. Este comportamiento se observa también para los valores experimentales de densidad

y velocidad del sonido de los látex funcionalizados a 50 °C (figuras 3.4 y 3.5) y 70 °C (figuras 3.6 y 3.7).

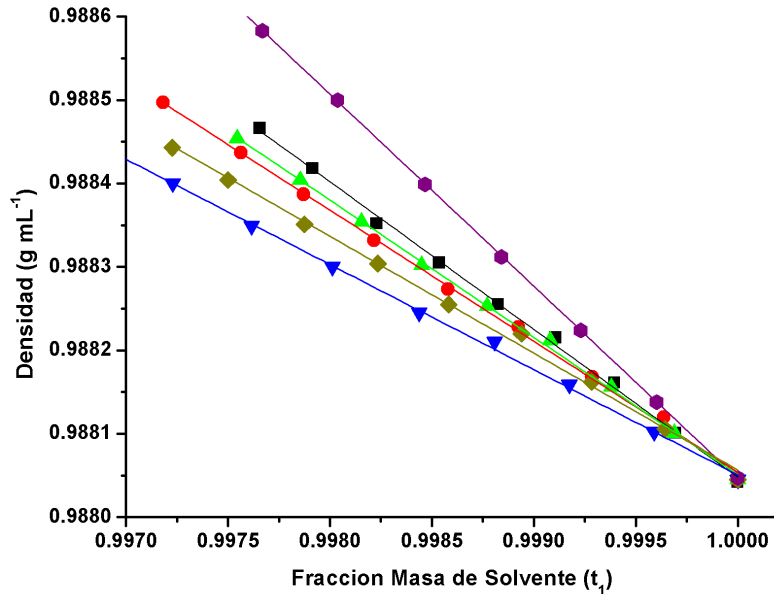


Figura 3.4 – Valores experimentales de densidad en función de la fracción masa del solvente a 50°C de los látex: ■ 0 %p AA, ● 5 %p AA, ▲ 10 %p AA, ▼ 15 %p AA, ◆ 20 %p AA, ● 25 %p AA.

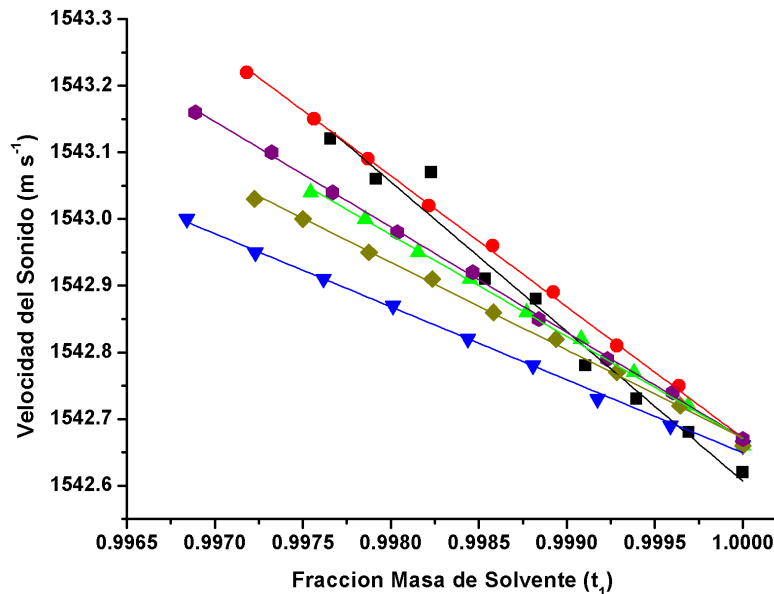


Figura 3.5 – Valores experimentales de velocidad del sonido en función de la fracción masa del solvente a 50°C de los látex: ■ 0 %p AA, ● 5 %p AA, ▲ 10 %p AA, ▼ 15 %p AA, ◆ 20 %p AA, ● 25 %p AA.

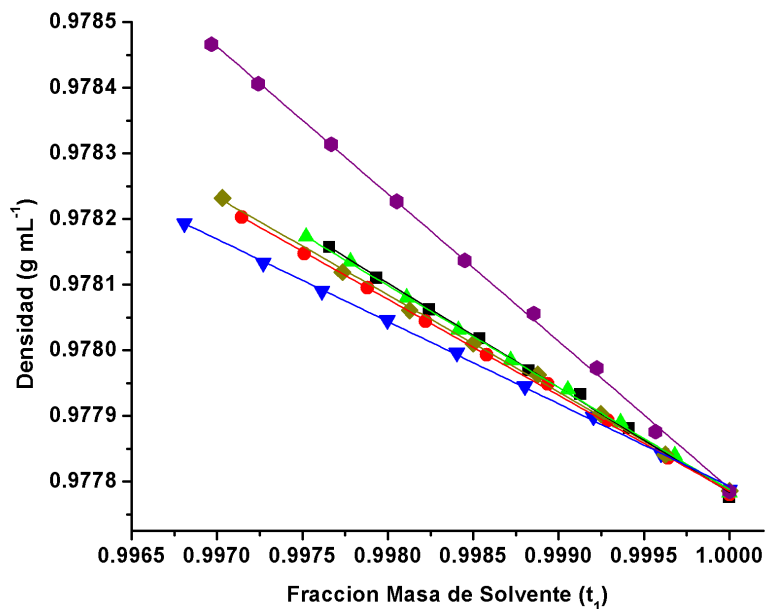


Figura 3.6 – Valores experimentales de densidad en función de la fracción masa del solvente a 70°C de los látex: ■ 0 %p AA, ● 5 %p AA, ▲ 10 %p AA, ▼ 15 %p AA, ◆ 20 %p AA, ◆ 25 %p AA.

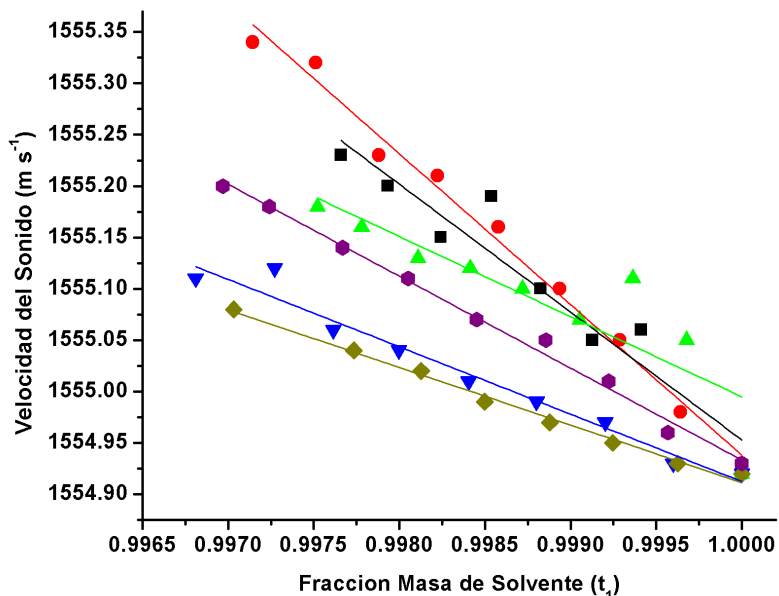


Figura 3.7 – Valores experimentales de velocidad del sonido en función de la fracción masa del solvente a 70°C de los látex: ■ 0 %p AA, ● 5 %p AA, ▲ 10 %p AA, ▼ 15 %p AA, ◆ 20 %p AA, ◆ 25 %p AA.

Con los valores experimentales de densidad y velocidad del sonido se calcularon las propiedades termodinámicas específicas (volumen y compresibilidad adiabática) con las ecuaciones 3.9 y 3.10.^[18]



$$V = \frac{1}{\rho} \quad (3.9)$$

$$k = \left(\frac{1}{\rho u}\right)^2 \quad (3.10)$$

Donde:

V = volumen específico [mL/g]. k = compresibilidad adiabática específica [g/mL bar].
 ρ = densidad del látex [g/mL]. u = velocidad del sonido [m/s].

Las propiedades específicas aparentes se calcularon con las ecuaciones 3.11 y 3.12.

$$\theta_v = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1000}{c_f} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_1}\right) \quad (3.11)$$

$$\theta_k = \frac{1000 \times \rho_1}{c_f} (k - k_1) + k_1 \quad (3.12)$$

Donde:

θ_v: Volumen específico aparente [mL/g]. θ_k: Compresibilidad adiabática específica aparente [g/mL bar].
 ρ₁: Densidad del solvente [g/mL]. ρ: Densidad del látex [g/mL].
 k₁: Compresibilidad adiabática específica del solvente [g/mL bar]. k: compresibilidad adiabática específica del látex [g/mL bar].
 C_f: concentración de la fracción f (látex) [g/L].

Los valores que se calcularon para el volumen específico (v_{f,1}) y volumen específico aparente (φ_v) de los látex a 30°C se presentan en la figura 3.8, la compresibilidad adiabática específica (k_{f,1}) y la compresibilidad adiabática específica aparente (φ_k) se presenta en la figura 3.9.

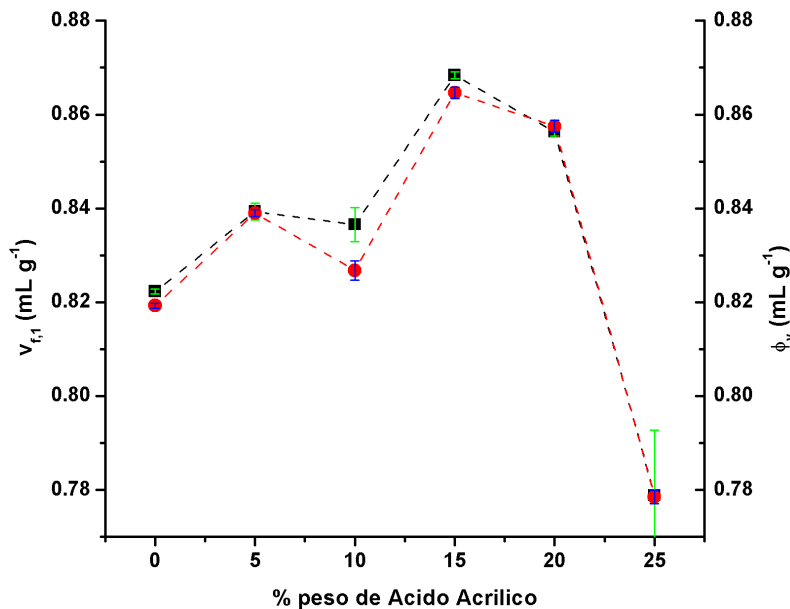


Figura 3.8 – Valores calculados de volumen específico (■) y volumen específico aparente (●) a 30°C.

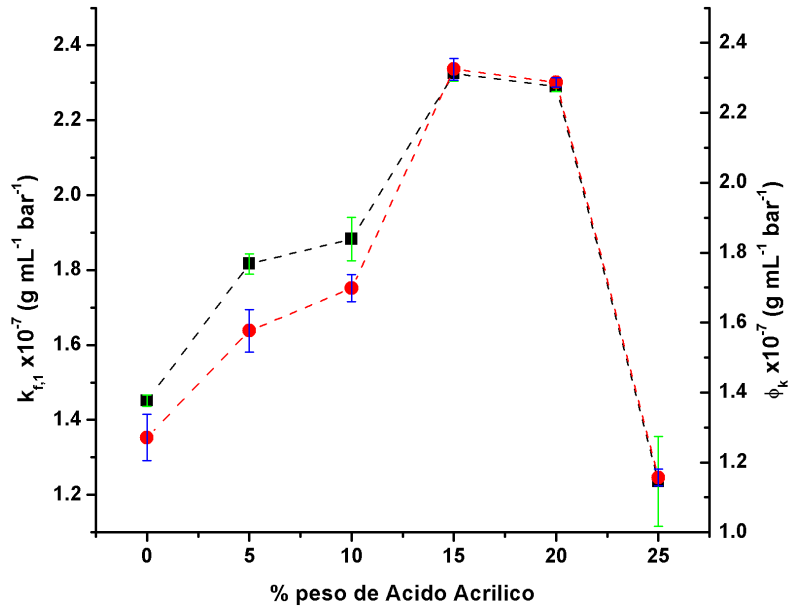


Figura 3.9 – Valores calculados de compresibilidad adiabática específica (■) y compresibilidad adiabática específica aparente (●) a 30°C.

Se puede observar en la figura 3.8 que al aumentar la cantidad de AA hasta un 15 %p, tanto el volumen específico como el volumen específico aparente aumentan, por encima de este porcentaje, hay un drástico cambio de pendiente. Este comportamiento se puede explicar si el volumen específico de las partículas poliméricas a dilución infinita se interpreta en términos de hidratación mediante la ecuación 3.13.^{[18][25]}

$$v_{f;1}^o = v_M + \Delta v_h \quad (3.13)$$

Donde:

$v_{f;1}^o$: volumen específico a dilución infinita de las partículas poliméricas [mL/g].

v_M : volumen de cavidad de las partículas poliméricas [mL/g].

Δv_h : volumen de hidratación [mL/g].

En la ecuación 3.13, el termino v_M es el volumen específico intrínseco de las moléculas de soluto, y corresponde al dominio del soluto donde el solvente no puede penetrar, además de ser una contribución positiva a $v_{f;1}^o$. El termino Δv_h corresponde al volumen específico de hidratación, y se refiere al cambio que induce el soluto en el volumen del solvente, además de ser una contribución negativa a $v_{f;1}^o$.^[18]

El volumen específico intrínseco a su vez está constituido por dos contribuciones:

$$v_M = v_c + v_{cav} \quad (3.14)$$



Donde v_c es el volumen atómico constitutivo específico, que para las macromoléculas es igual a la suma de los volúmenes de Van der Waals de los átomos que las constituyen, y v_{cav} es el volumen debido al empaquetamiento atómico imperfecto.^{[18][25]}

El volumen específico de hidratación se puede interpretar de la siguiente manera:

$$\Delta v_h = n_h(v_{sh} - v_{so}) \quad (3.15)$$

Donde n_h es el número de moléculas de agua en la capa de hidratación, v_{sh} y v_{so} es el volumen específico parcial del agua en la capa de hidratación y en el seno del líquido (propiedad macroscópica).^{[18][25]}

En el intervalo de 0 a 15 %p de AA, v_M tiene una mayor contribución hacia $v_{f;1}^\circ$, esto se debe a que en la superficie de las partículas poliméricas no hay la suficiente cantidad de grupos carboxílicos para que dejen entrar agua hacia el interior de estas. Por encima del 15 %p de AA, Δv_h es mayor y al ser una contribución negativa hacia $v_{f;1}^\circ$ provoca que haya un cambio drástico en la pendiente, haciendo el volumen alcanzara valores negativos. Este cambio de pendiente en el volumen indica que por encima de 15 %p de AA hay la suficiente cantidad de grupos carboxílicos en la superficie de las partículas poliméricas para permitir que penetre agua al interior de éstas y se sitúen en la frontera de cada capa, lo que conlleva a que haya un reacomodo de las cadenas poliméricas. De la misma manera similar ocurre con el volumen específico aparente.

En la figura 3.9 se observa que el comportamiento de las compresibilidades adiabáticas específica y aparente es similar al de los volúmenes, y de la misma manera que se explico el volumen, se puede explicar la compresibilidad adiabática si se ponen en términos de hidratación de acuerdo con la ecuación 3.16.^{[18][25]}

$$k_{f;1}^o = k_M + \Delta k_h \quad (3.16)$$

Donde:

$k_{f;1}^\circ$: compresibilidad adiabática específica a dilución infinita de las partículas poliméricas [g / mL bar].

k_M : compresibilidad adiabática de cavidad de las partículas poliméricas [g / mL bar].

Δk_h : compresibilidad adiabática de hidratación [g / mL bar].

Un comportamiento similar sucede con el volumen específico, volumen específico aparente, compresibilidad adiabática específica y compresibilidad adiabática específica aparente a 50 °C (figuras 3.10 y 3.11) y 70 °C (figuras 3.12 y 3.13), donde la tendencia de los datos no tiene una variación significativa.

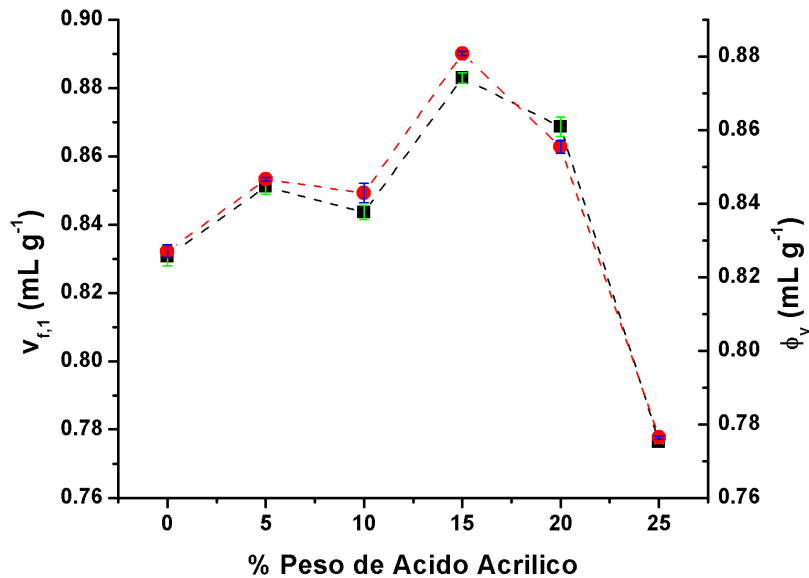


Figura 3.10 – Valores calculados de volumen específico (■) y volumen específico aparente (●) a 50°C.

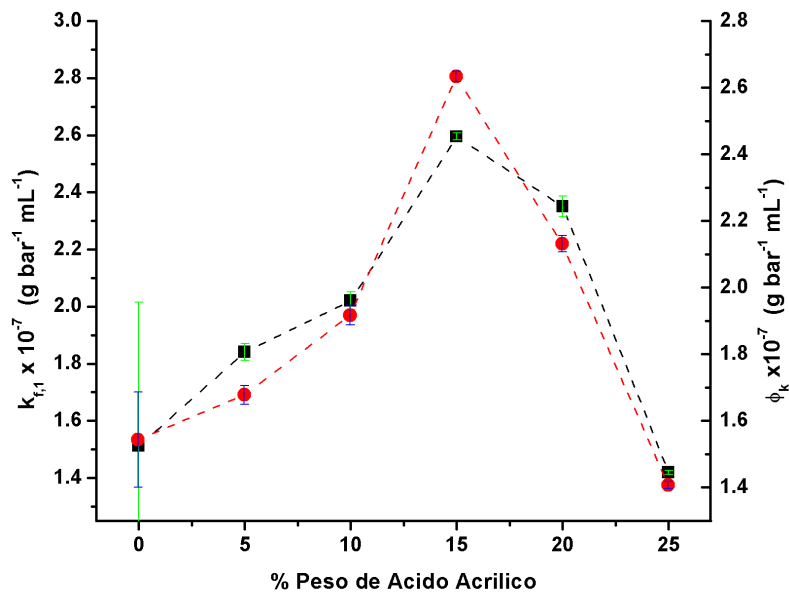


Figura 3.11 – Valores calculados de compresibilidad adiabática específica (■) y compresibilidad adiabática específica aparente (●) a 50°C.

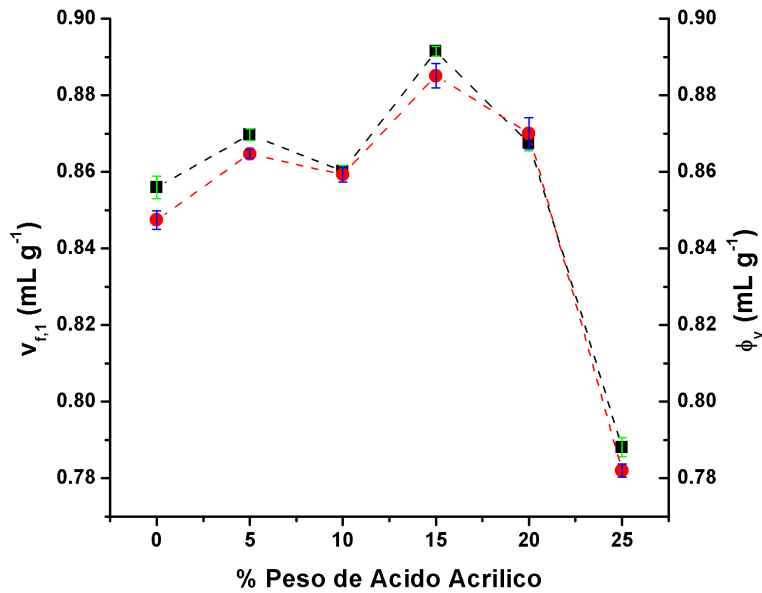


Figura 3.12 – Valores calculados de volumen específico (■) y volumen específico aparente (●) a 70°C.

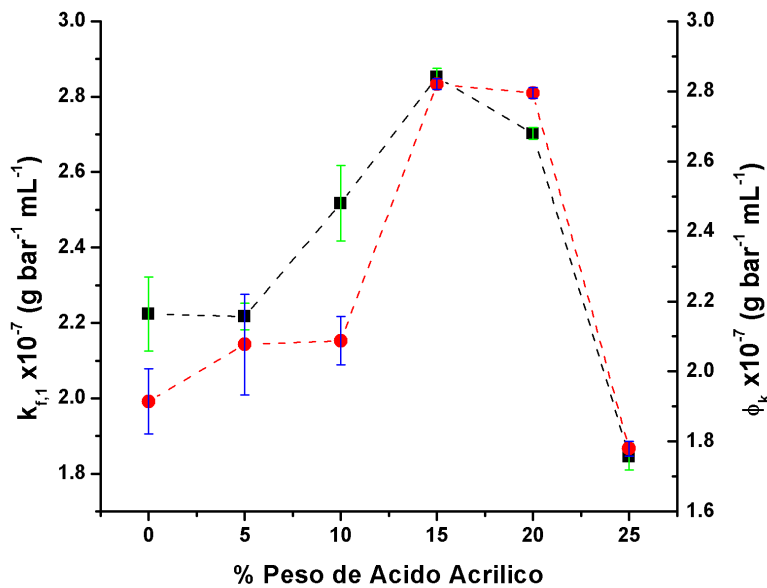


Figura 3.13 – Valores calculados de compresibilidad adiabática específica (■) y compresibilidad adiabática específica aparente (●) a 70°C.

En la figura 3.14 se presenta el volumen específico en función del porcentaje peso de AA a diferentes temperaturas, se puede observar que al aumentar la temperatura, el volumen específico aumenta para todos los látex.

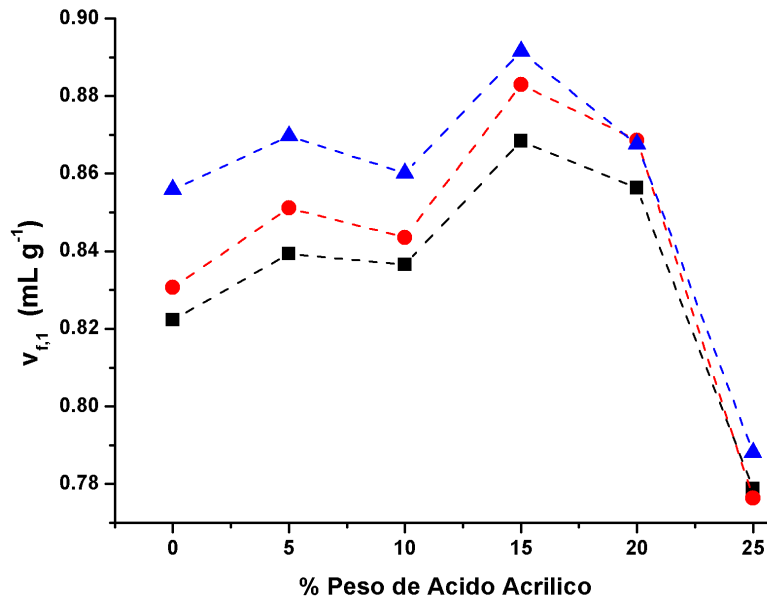


Figura 3.14 – Volumen específico en función de la cantidad de AA a diferentes temperaturas: 30°C (■), 50°C (●) y 70°C(▲).

También se puede apreciar que a 10 %p de AA hay una pequeña disminución del volumen específico, para después aumentar nuevamente. Esta pequeña disminución se puede deber a un mal control de las condiciones de reacción en la síntesis del látex con 10 %p de AA. Corea et. al. sintetizó una serie de látex homogéneos funcionalizados con AA con condiciones de reacción controladas, a los cuales les calculó su volumen específico. Encontró que el volumen específico disminuían para todos los látex.^[18]

En la figura 3.15 se presenta la compresibilidad adiabática específica en función del porcentaje de AA a diferentes temperaturas. Se puede apreciar que la compresibilidad aumenta conforme aumenta la temperatura. De manera similar que con el volumen específico, se puede apreciar que el látex con 10 %p de AA se ve un ligero cambio en la tendencia de los datos, resultado del posible error en la síntesis del látex. Corea et. al. también calculó la compresibilidad adiabática específica de sus látex funcionalizados, encontrando que ésta disminuía de manera gradual para todos los látex.^[18]

Por otra parte, el volumen y la compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares y no polares de las partículas poliméricas se calcularon para las tres temperaturas con las ecuaciones 3.17 y 3.18:^{[18][25]}

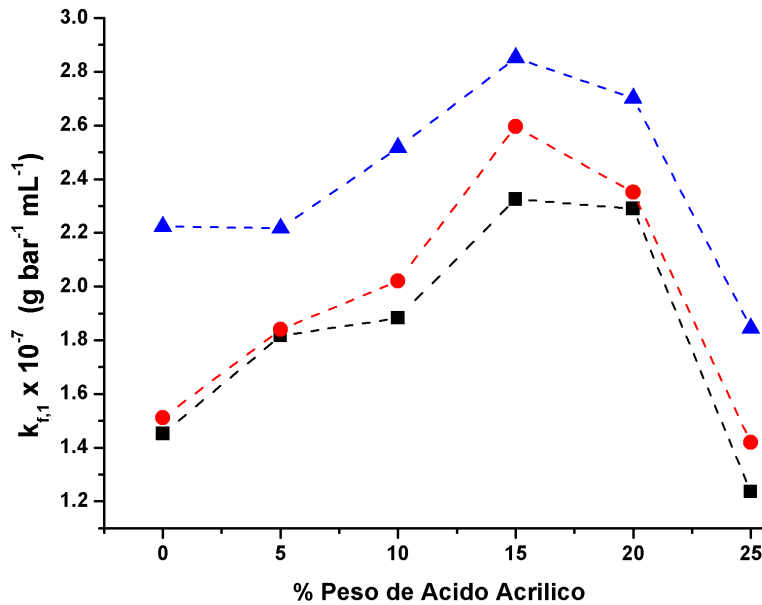


Figura 3.15 – Compresibilidad adiabática específica en función de la cantidad de AA a diferentes temperaturas: 30°C (■), 50°C (●) y 70°C(▲).

$$j_{2;1,3}^{\Delta}(t_{f3}) = j_{f,1}^{\circ}(t_{f3}) - \left(\frac{dj_{f,1}^{\circ}}{dt_{f3}} \right) \times t_{f3} \quad (3.17)$$

$$j_{3;1,2}^{\Delta}(t_{f3}) = j_{f,1}^{\circ}(t_{f3}) + \left(\frac{dj_{f,1}^{\circ}}{dt_{f3}} \right) \times (1 - t_{f3}) \quad (3.18)$$

Donde:

$j_{2;1,3}^{\Delta}$: propiedad termodinámica específica parcial de los grupos no polares de la partícula polimérica.

$j_{3;1,2}^{\Delta}$: propiedad termodinámica específica parcial de los grupos polares de la partícula polimérica.

t_{f3} : fracción masa de los grupos polares en la fracción f del sistema.

En la figura 3.16 se presenta el volumen específico parcial de los grupos polares ($v_{3;1,2}$) y de los grupos no polares ($v_{2;1,3}$) de las partículas poliméricas a 30°C. Se puede observar que en el intervalo de 0 a 15 %p de AA, el volumen específico parcial de la grupos no polares (partícula polimérica) se disminuye ligeramente, por encima del 15 %p de AA el volumen comienza aumentar rápidamente. En el caso de los grupos polares (grupos carboxílicos en las cadenas polimérica) en el intervalo de 0 a 15 %p de AA el volumen específico parcial se mantiene constante, pero a cantidades mayores a 15 %p de AA, el volumen específico parcial de estos grupos disminuye drásticamente.

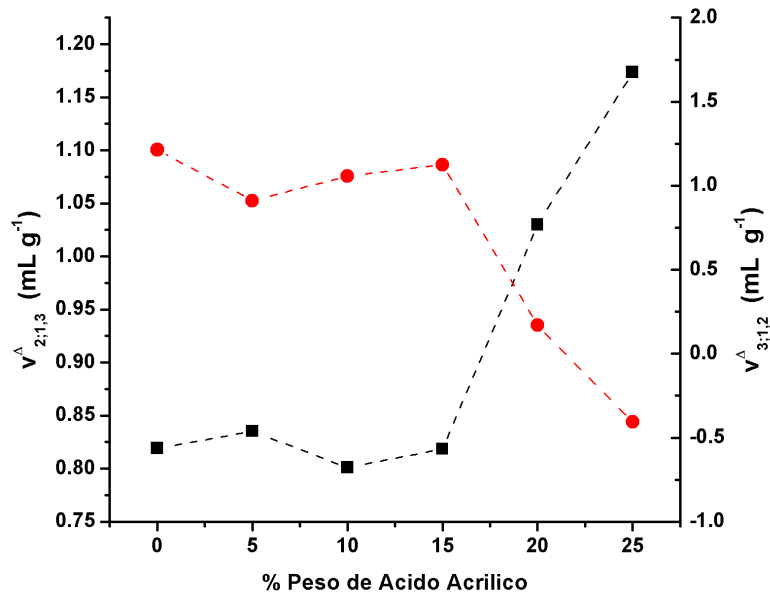


Figura 3.16 – Valores de volumen específico parcial de los grupos polares $v^A_{3;1,2}$ (●) y no polares de las partículas poliméricas $v^A_{2;1,3}$ (■) a 30°C

En la figura 3.17 se presenta la compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares ($k_{3;1,2}$) y de los grupos no polares ($k_{2;1,3}$) de las partículas poliméricas a 30°C.

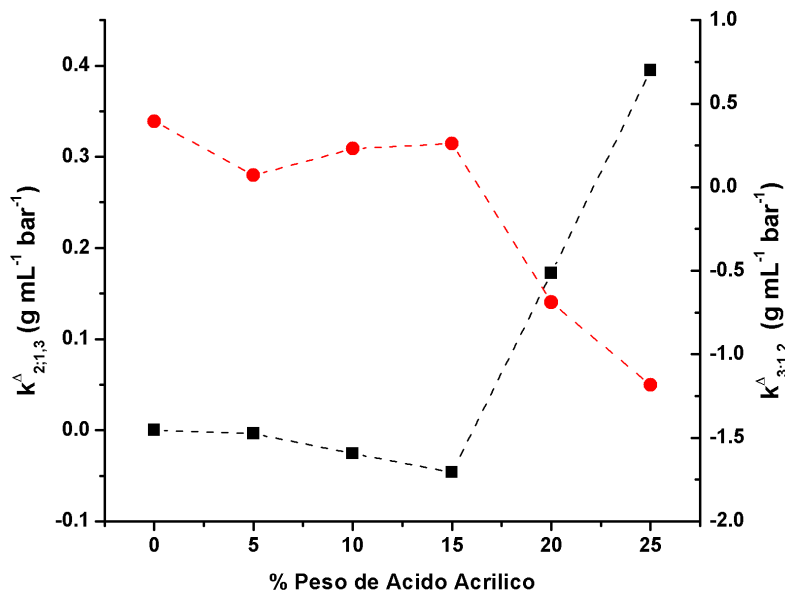


Figura 3.17 – Valores de compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares $k^A_{3;1,2}$ (●) y no polares (■) de las partículas poliméricas $k^A_{2;1,3}$ a 30°C.



Un comportamiento similar presenta la compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares y no polares con respecto al volumen específico, en el intervalo de 0 a 15 %p de AA la compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos no polares (partícula polimérica) disminuye ligeramente, pero a valores mayores de 15 %p de AA, su compresibilidad adiabática específica parcial comienza a aumentar rápidamente. En el caso de los grupos polares (grupos carboxílicos de las cadenas poliméricas) en el intervalo de 0 a 15 %p de AA disminuye lentamente la compresibilidad adiabática específica parcial, a cantidades mayores a 15 %p de AA la compresibilidad comienza a disminuir rápidamente.

Este comportamiento se puede explicar de manera similar a las propiedades específicas y específicas aparentes mencionadas anteriormente. Si el volumen y la compresibilidad adiabática específica aparente de los grupos polares y no polares se ponen en función los términos de hidratación, según las ecuaciones 3.13 y 3.16.

En el intervalo de 0 a 15 %p de AA la contribución del término de volumen específico intrínseco es mayor, esto se debe a que en la superficie de las partículas poliméricas no hay la suficiente cantidad de AA para que deje penetrar agua hacia el interior de estas. A cantidades mayores a 15 %p de AA, el término de hidratación del volumen y la compresibilidad es mayor, lo que significa que hay penetración del agua hacia el interior de las partículas poliméricas, lo que trae como consecuencia que los grupos polares que se encuentran en la frontera de cada capa se hidraten por lo que su volumen y compresibilidad comiencen a disminuir rápidamente.

En el caso del comportamiento de los grupos no polares es diferente, en el intervalo de 0 a 15 %p de AA, la contribución del término de hidratación es mayor, como ya se mencionó anteriormente, la hidratación de los grupos carboxílicos ocasiona que las cadenas poliméricas se alejen de las fronteras de las capas.

Un comportamiento similar se presenta con los valores de volumen y compresibilidad a 50 °C (figuras 3.18 y 3.19) y 70 °C (figuras 3.20 y 3.21).

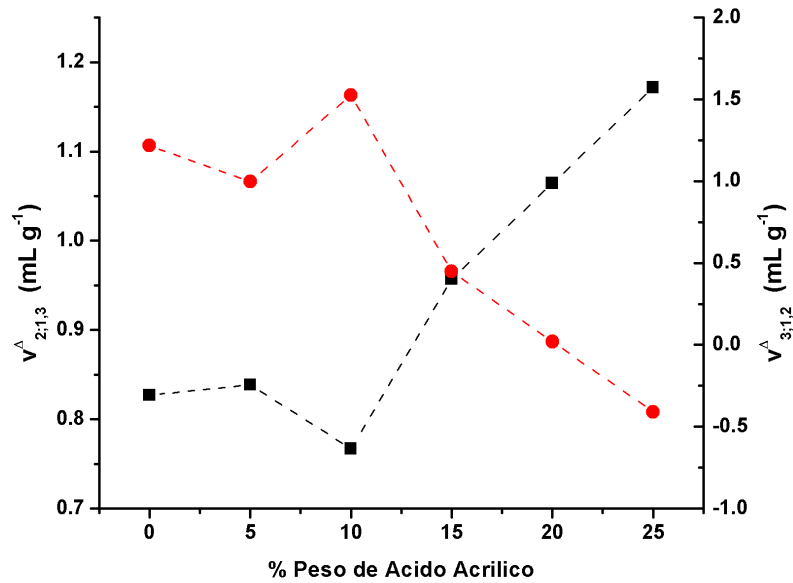


Figura 3.18 – Valores de volumen específico parcial de los grupos polares $v^A_{3;1,2}$ (●) y no polares de las partículas poliméricas $v^A_{2;1,3}$ (■) a 50°C

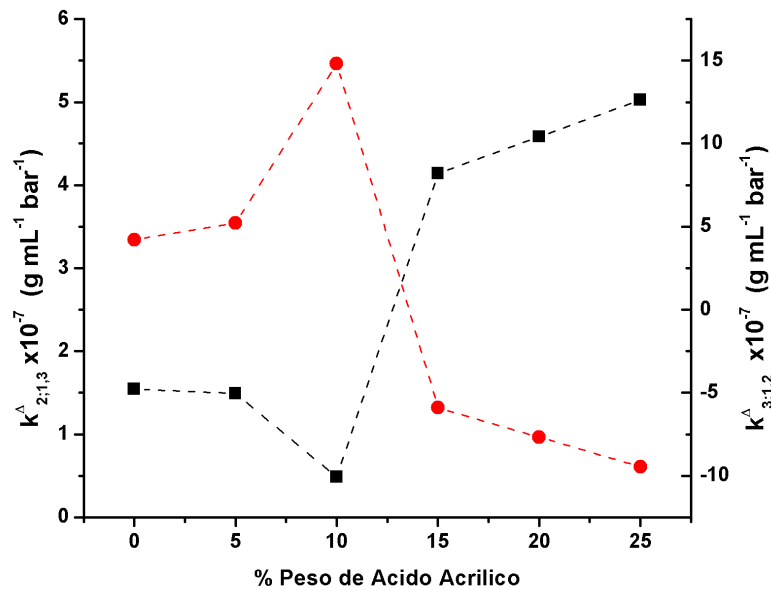


Figura 3.19 – Valores de compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares $k^A_{3;1,2}$ (●) y no polares (■) de las partículas poliméricas $k^A_{2;1,3}$ a 50°C.

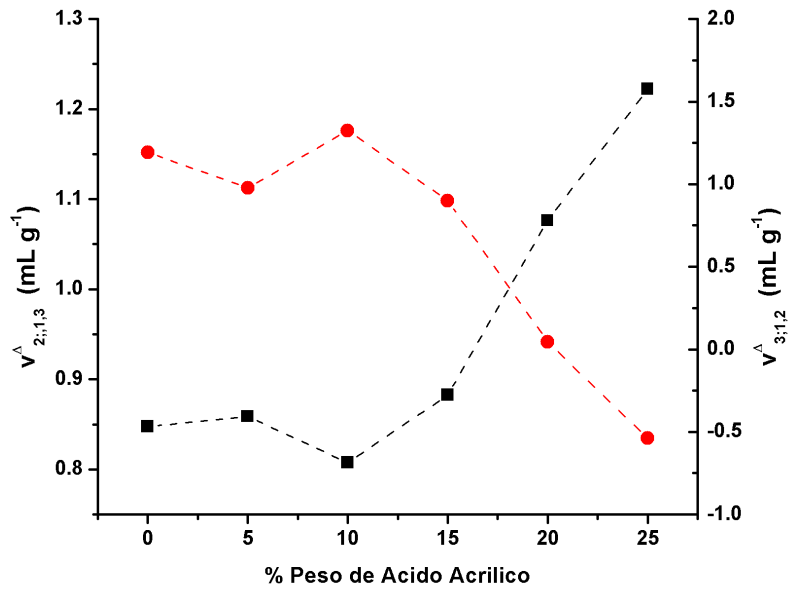


Figura 3.20 – Valores de volumen específico parcial de los grupos polares $v^A_{3;1,2}$ (●) y no polares de las partículas poliméricas $v^A_{2;1,3}$ (■) a 70°C

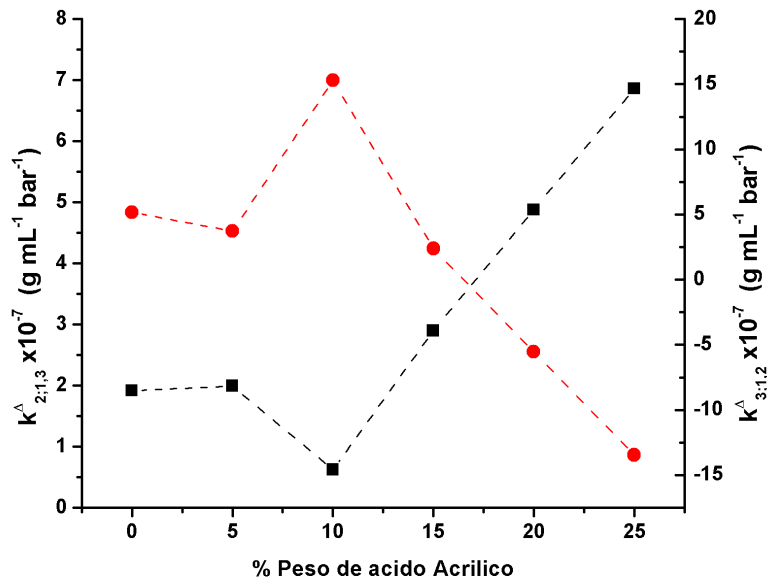


Figura 3.21 – Valores de compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos polares $k^A_{3;1,2}$ (●) y no polares (■) de las partículas poliméricas $k^A_{2;1,3}$ a 70°C.

En la figura 3.22 se presenta el volumen específico parcial de los grupos no polares de las partículas poliméricas en función del contenido de AA a diferentes temperaturas.

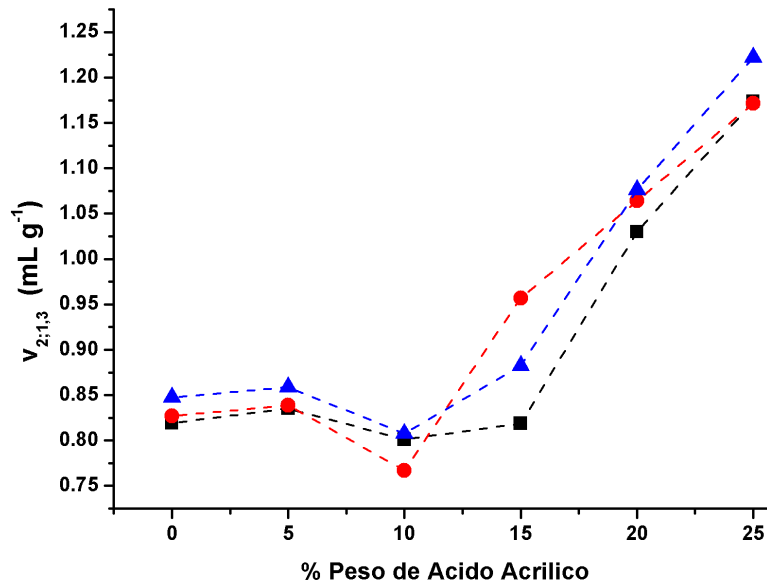


Figura 3.22 – Volumen específico parcial de los grupos no polares de las partículas poliméricas a diferentes temperaturas: 30°C (■), 50°C (●) y 70°C (▲).

Se observa que la temperatura no tiene mayor influencia en el volumen específico parcial de los grupos no polares, pero de la misma manera que sucedió con el volumen específico, hay una ligera disminución en el volumen del látex con 10 %p de AA. Como ya se había comentado anteriormente, a un mal control de las condiciones de reacción puede ser la causa esa disminución. En la figura 3.23 se presenta el volumen de los grupos polares de las partículas poliméricas en función de la cantidad de AA a diferentes temperaturas.

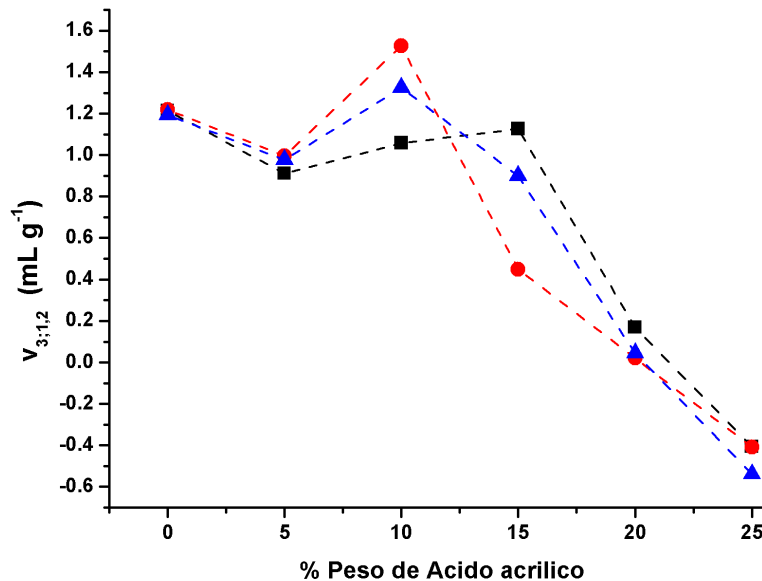


Figura 3.23 – Volumen específico parcial de los grupos polares de las partículas poliméricas a diferentes temperaturas: 30°C (■), 50°C (●) y 70°C (▲).

Se puede apreciar que la temperatura no tiene un efecto considerable sobre el volumen específico parcial de los grupos polares. También se observa que el látex con 10 %p de AA tiene la misma disminución en el volumen que los grupos no polares, y de la misma manera, se debe a la falta de control que se tuvo en la síntesis de este látex.

III.III.II - Diámetro de Partícula y Potencial ζ

III.III.II.I – Efecto del Electrólito en los Látex Funcionalizados

Por medio de la técnica de dispersión de luz se caracterizaron la serie de látex poliméricos funcionalizados con AA. Utilizando esta técnica pudo observar el efecto que tiene un electrólito cuando interacciona con estos materiales, mediante mediciones de diámetro de partícula y potencial zeta. En las figuras 3.24 y 3.25 se presenta los valores experimentales de diámetro de partícula y potencial zeta de los látex funcionalizados con 0, 5, 15 y 25 %p de AA titulados con NaOH a 25°C, cabe mencionar que para poder ver de manera adecuada las tendencias de las curvas, se omitieron los datos de los látex de 10 y 20 %p de AA.

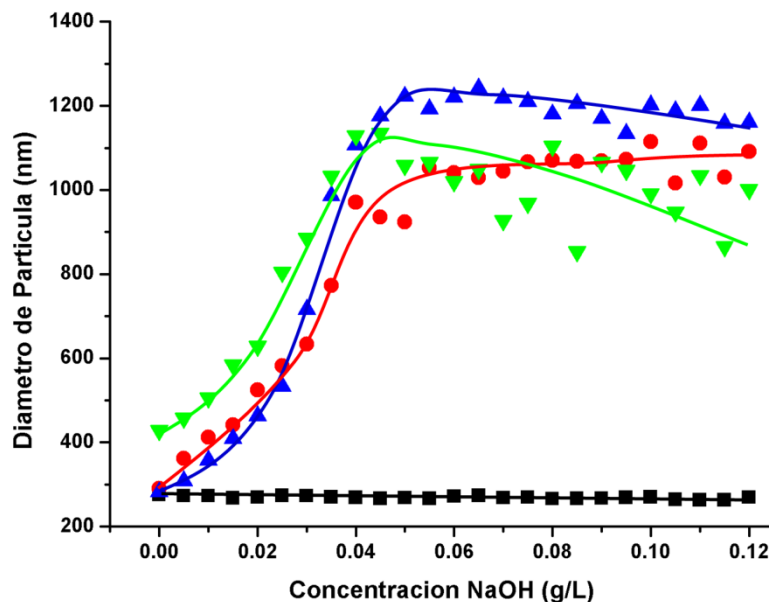


Figura 3.24 – Valores experimentales de diámetro de partícula para los látex de 0(■), 5(●), 15(▲), 25(▼) %p, de AA titulados con NaOH a 25°C.

De la figura 3.24 se puede apreciar que conforme aumenta la concentración de NaOH el diámetro de partícula aumenta para todos los látex, siendo el de 15 %p de AA el que alcanzó los valores de diámetro de partícula más altos. También se puede ver que para todos los látex hay

un rápido aumento del diámetro de partícula hasta un punto donde hay un cambio de pendiente, después de este punto comienza a haber una disminución en el diámetro de partícula para todos los látex excepto el de 5 %p de AA, el cual sigue aumentando su diámetro de partícula pero muy lentamente.

El látex de 0 %p de AA no presentó cambios significativos en el diámetro de partícula debido a la ausencia de grupos carboxílicos que interactúen con el electrólito. Cabe señalar que los látex de 5, 15 y 25 %p de AA el diámetro de partícula inicial está entre los 250 y 400 nm, después de la titulación el diámetro llegó a sobrepasar los 1000 nm, lo que nos habla de un alto grado de hinchamiento debido a la hidratación que sufren los grupos carboxílicos al hacer el intercambio del protón del ácido por el ion sodio. En látex con 25 %p de AA después de alcanzar su diámetro máximo, las lecturas comienzan a ser erráticas además de que tiende a disminuir el diámetro de partícula, esto se puede deber a que las cadenas poliméricas se están desdoblado completamente debido a la hidratación de los grupos carboxílicos dentro de las partículas y comienzan a formar agregados.

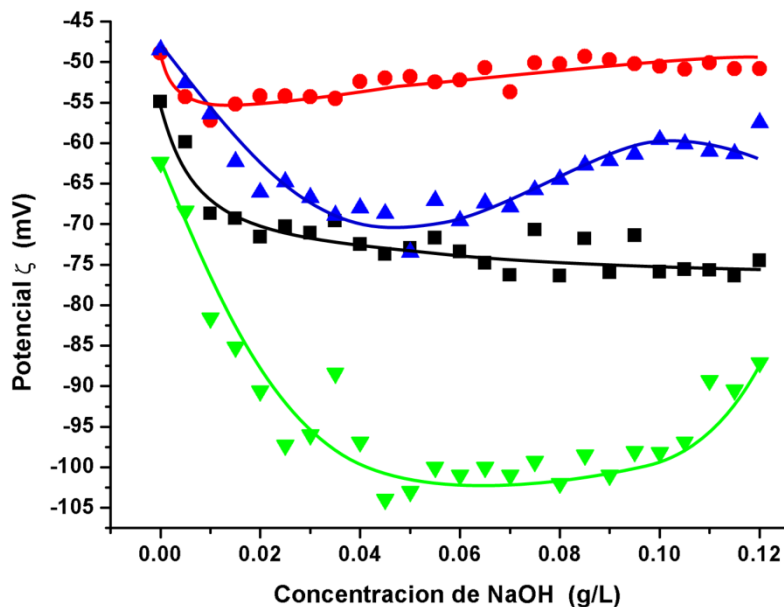


Figura 3.25 – Valores experimentales de potencial ζ para los látex de 0(■), 5(●), 15(▲), 25(▼) %p de AA titulados con NaOH a 25°C.

En la figura 3.25 se puede ver que el potencial zeta inicial para los látex se estuvo por debajo de -30 mV lo que nos indica que son coloidalmente estables. Comúnmente en las mediciones de potencial zeta se maneja un intervalo de inestabilidad de ± 30 mV en el cual la repulsión de las

partículas del sistema coloidal no es lo suficiente para que estas comiencen a formar aglomerados.^[27] También se observa que los látex tienden a disminuir gradualmente su potencial zeta conforme aumenta la concentración de NaOH y el contenido de AA en los látex, siendo el de 25 %p de AA el que alcanza los valores más bajos de potencial zeta. Esto se debe a que el potencial zeta ésta en función de la cantidad cargas que existan en la superficie de las partículas y en este caso en el interior de éstas, por lo que conforme la cantidad de AA aumenta en las partículas los valores de potencial zeta que se miden son más bajos. Por otra parte a concentraciones altas de NaOH y conforme aumenta la cantidad de AA en las partículas, el potencial zeta tiende a aumentar. Esto se puede deber a que las partículas comienzan a perder estabilidad coloidal por que los grupos carboxílicos de las cadenas poliméricas tienden a hidratarse y éstas comienzan a desdoblarse, por lo que las partículas en los látex con 15 y 25 %p de AA alcanzan diámetros de partículas altos, como se mostro en la figura 3.24, y al parecer comienza a desaparecer las partículas y comienzan a formar aglomerados. En el caso del látex con 0 %p de AA, a pesar de que no contienen las partículas grupos carboxílicos, poseen grupos sulfato en los extremos de las cadenas que provienen del iniciador, por lo que le confiere cierta carga a estas partículas.

El segundo electrólito que se utilizo fue el KOH, en los gráficos 3.26 y 3.27 se presentan los valores experimentales de diámetro de partícula y potencial ζ respectivamente.

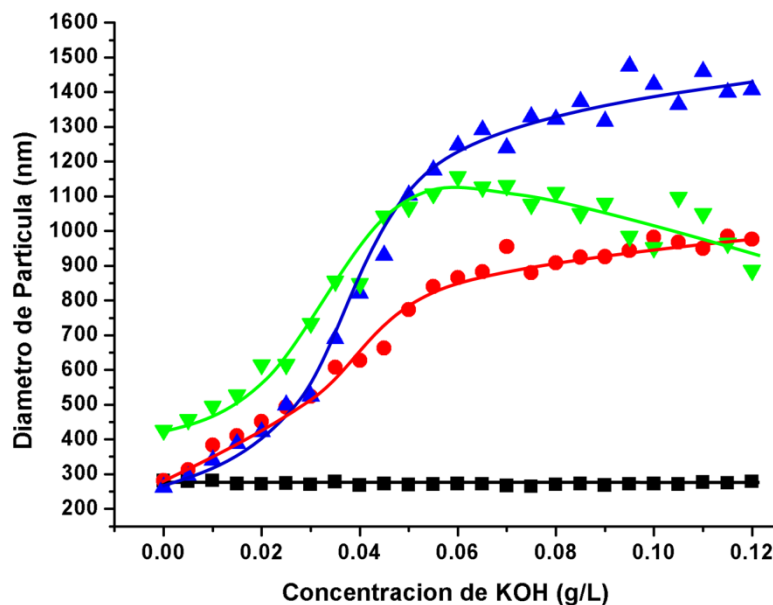


Figura 3.26 – Valores experimentales de diámetro de partícula para los látex de 0(■), 5(●), 15(▲), 25(▼) %p de AA titulados con KOH a 25°C.

En la figura 3.26 se observa que al aumentar la concentración de KOH el diámetro de partícula también aumenta, siendo el látex con 15 %p de AA es el que alcanza los valores de diámetros de partícula más altos. De manera similar que con el NaOH, se puede ver que inicialmente el diámetro de partícula aumenta rápidamente, hasta un punto en donde hay un cambio de pendiente y el diámetro de partícula aumenta muy lentamente para los látex con 5 y 15 %p de AA, mientras que el látex con 25 %p de AA comienza a disminuir, esto se debe a que las partículas comienzan a desintegrarse debido a la hidratación de los grupos carboxílicos presentes en las partículas poliméricas, como sucedió al titular los látex con NaOH. Aunque en la figura 3.26 hay un comportamiento similar en la tendencia del diámetro de partícula con respecto al NaOH, la pendiente inicial es menos pronunciada con KOH.

El látex con 0 %p de AA no tuvo cambios significativos por la ausencia de grupos carboxílicos. De igual manera que con NaOH, los diámetros iniciales de las partículas poliméricas se encuentran entre los 250 y 400 nm, después de ser titulados con KOH alcanzan diámetros por encima de los 1000 nm para el caso de los látex con 15 y 25 %p de AA, el látex con 5 %p de AA alcanza diámetros ligeramente menores a los 1000 nm, esto indica que estos materiales tienen un alto grado de hinchamiento al hacerlo interactuar con estos electrólitos.

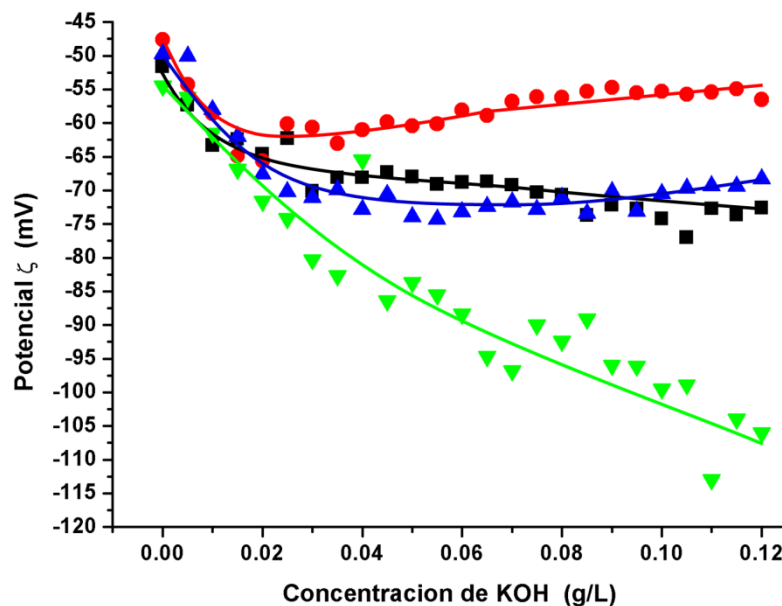


Figura 3.27 – Valores experimentales de potencial ζ para los látex de 0(■), 5(●), 15(▲), 25(▼) %p de AA titulados con KOH a 25°C.

En la figura 3.27 se observa que conforme aumenta la concentración de KOH el potencial disminuye rápidamente, excepto el látex con 5 %p de AA, una tendencia similar a la que presento con el NaOH, pero en este caso los valores que se alcanzan para el potencial zeta son mucho menores con KOH. Los látex con 5 y 15 %p de AA a concentraciones altas de KOH, el potencial zeta comienza a aumentar lentamente. Por otra parte los valores de potencial zeta del látex con 25 %p de AA la tendencia que presenta es una disminución continua, aunque los datos comienza a ser erráticos. Una consecuencia de los datos comienzen a ser erráticos se debe a que las partículas comienzan a deshacerse por el desdoblamiento de las cadena poliméricas.

El tercer y último electrólito que se utilizo fue el NH_4OH , en la figura 3.28 y 3.29 se presentan los valores de diámetro de partícula y potencial ζ respectivamente de los látex cuando se titulan con NH_4OH a 25°C .

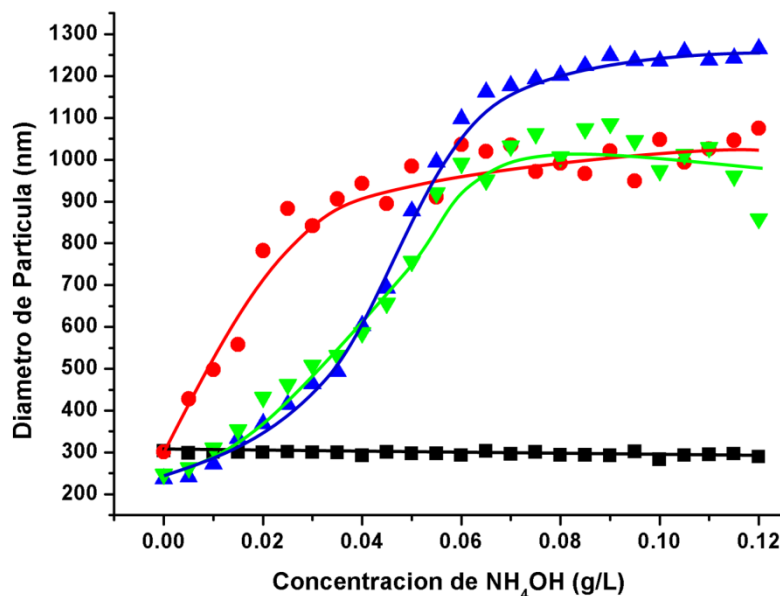


Figura 3.28 – Valores experimentales de diámetro de partícula para los látex de 0(■), 5(●), 15(▲), 25(▼) %p de AA titulados con NH_4OH a 25°C .

En la figura 3.24 se puede observar que de la misma manera que con los otros dos electrólitos, al aumentar la concentración de NH_4OH el diámetro de partícula aumenta con el mismo perfil que se observe con el NaOH y el KOH, pero en este caso el incremento inicial es mucho más lento y después de alcanzar su valor máximo, el diámetro de partícula se mantiene prácticamente constante, con excepción del látex con 25 %p de AA en el cual comienzan a disminuir. Este comportamiento indica que las partículas poliméricas se están hinchando pero las cadenas no

logran desdoblarse completamente, como sucedió con los otros dos electrólitos. De la misma manera que sucedió con el NaOH y el KOH, el látex con 15 %p de AA es el que alcanza los valores más altos de diámetro de partícula. También se puede ver que el diámetro de partícula los látex sobrepasan los 1000 nm, con lo cual también se logra un alto grado de hinchamiento utilizando NH_4OH , aunque se requiere de mayor cantidad para lograr esto.

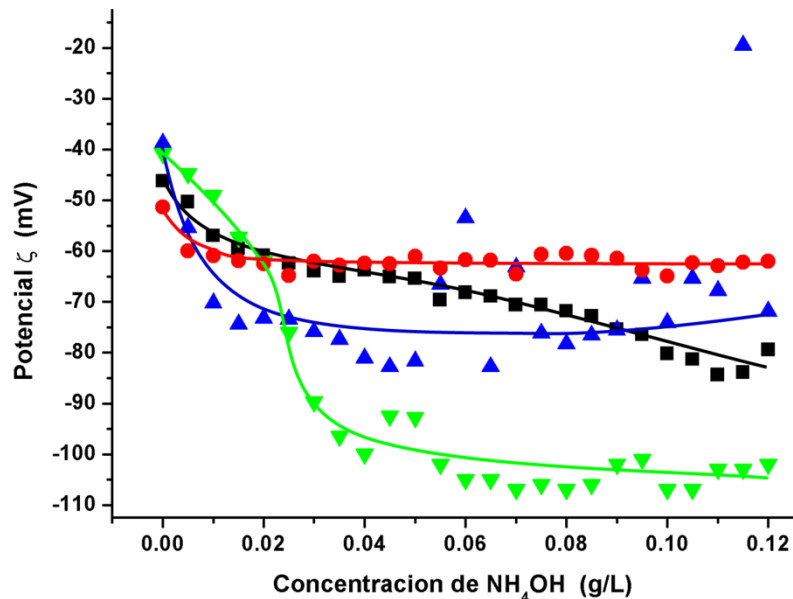


Figura 3.29 – Valores experimentales de potencial ζ para los látex de 0(■), 5(●), 15(▲), 25(▼) %p de AA titulados con NH_4OH a 25°C.

En la figura 3.29 se puede apreciar que los valores de potencial zeta inicialmente decrecen rápidamente, para después comenzar a ser constantes, en contraste con los otros dos electrólitos los cuales a concentraciones altas de electrólito comienzan a ser erráticos para los látex con más cantidad de AA (15 y 25 %p de AA).

III.III.II.II – Influencia de la Naturaleza del Electrólito

En la figura 3.30 se presenta los valores experimentales de diámetros de partícula del látex con 15 %p de AA cuando se titula con NaOH, KOH y NH_4OH a 25 °C. Se observa que cuando se titula el látex con NaOH, el cambio en la pendiente del diámetro de partícula se logra con una concentración de 0.05 g/L, mientras que en el caso del KOH el cambio de pendiente se da a una concentración de 0.06 g/L y para el NH_4OH se da a una concentración de 0.065 g/L.

Este comportamiento se puede explicar si se consideran los radios iónicos efectivos aproximados en soluciones acuosas de los iones sodio (Na^+), potasio (K^+) y amonio (NH_4^+) a 25°C , los cuales tienen valores de 4, 3 y 2.5 \AA respectivamente.^[32]

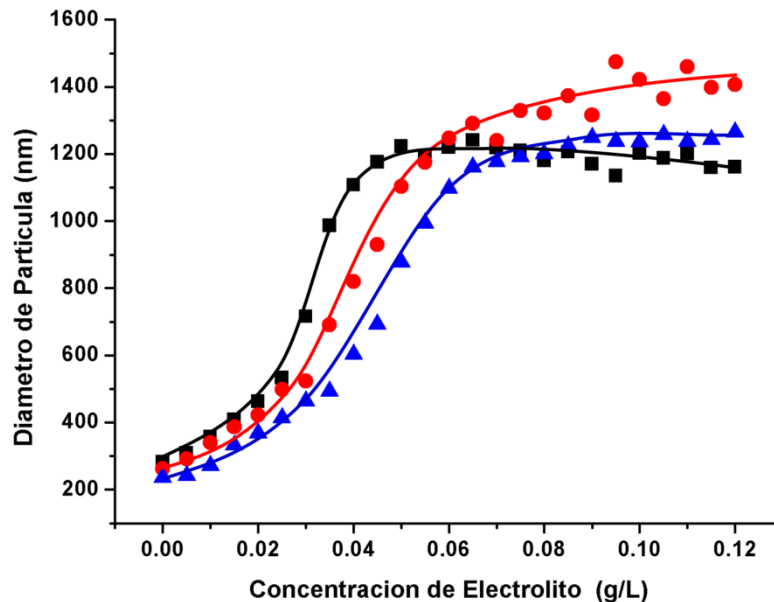


Figura 3.30 – Valores experimentales de diámetro de partícula para el látex de 15 %p de AA titulado con diferentes electrolitos: NaOH (■), KOH (●), NH_4OH (▲), a 25°C .

Al tener el ion sodio un radio iónico mayor que los otros dos electrolitos hace que las cadenas poliméricas se reacomoden y por lo tanto el diámetro de la partícula aumente de manera más rápida cuando el ion sodio interactúa con los grupos carboxílicos. El ion potasio es el que sigue en tamaño de radio iónico efectivo, y como se puede apreciar en la figura 3.30 necesita más cantidad de KOH para alcanzar los mismos valores de diámetro de partícula que con el ion sodio, por lo que, al penetrar el ion potasio dentro de las partículas poliméricas, obliga a las cadena a reacomodarse debido a la presencia de este ion. En tanto que el hidróxido de amonio al ser el ion que tiene menor radio iónico efectivo, es el que mayor cantidad de iones necesita para alcanzar los mismos diámetros de partícula que se alcanzan con los anteriores electrolitos. Esta es la razón por la que los puntos de inflexión para cada uno de los electrolitos se van dando a valores de concentración sucesivos.

En la figura 3.31 se presenta el pH del látex con 15 %p AA titulado con los diferentes electrolitos a 25°C .

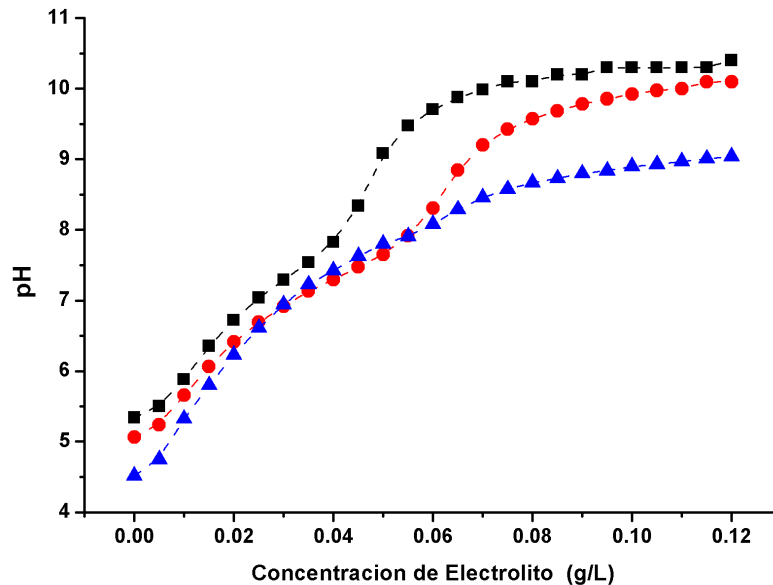


Figura 3.31 – Valores experimentales de pH para el látex de 15 %p de AA titulado con diferentes electrolitos: NaOH (■), KOH (●), NH₄OH (▲), a 25°C.

Se puede observar para todos los electrolitos, la tendencia de los datos es formar una curva sigmoideal, aunque en el caso del NH₄OH casi no se alcanza a apreciar los puntos de inflexión que se notan de manera clara en los otros dos electrolitos. Para el NaOH, en el intervalo de concentración de 0.035-0.06 g/L se encuentra el punto de equivalencia, en el caso del KOH se encuentra entre 0.05 y 0.07 g/L, y para el NH₄OH se encuentra entre 0.025 y 0.06 g/L. Usualmente el punto de equivalencia o de neutralización es difícil determinarlo a simple vista cuando se titula un ácido fuerte con una base fuerte, puesto que el incremento del pH es muy rápido con un mínimo aumento de concentración de electrolito. Pero en la figura 3.31 no sucede esto, el intervalo donde se encuentra el punto de equivalencia se aprecia fácilmente, esto se debe a que el AA es un ácido débil y por tanto el cambio en el pH es menos drástico que en el caso de una titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. En el caso del NH₄OH el cambio en el pH es casi imperceptible, puesto que se utilizó una base débil para titular un ácido débil.

III.III.II.III – Influencia de la Temperatura

En la figura 3.32 se presenta el diámetro de partícula del látex con 15 %p de AA titulado con NaOH a diferentes temperaturas. Se puede ver que para la temperatura de 50 °C hay un aumento en la pendiente del diámetro de partícula, el cual se da a concentraciones de NaOH menores. Al parecer la temperatura hace que el proceso de hinchamiento sea más rápido, por lo que se logran

diametros mayores con menores cantidades de NaOH. Para la temperatura de 70 °C se puede apreciar que los datos se vuelven erraticos a concentraciones bajas de NaOH, esto se debe a que las cadenas de la partículas poliméricas se estan desdoblando rapidamente y comienzan a formar aglomerados, por lo que las lecturas se vuelven erraticas.

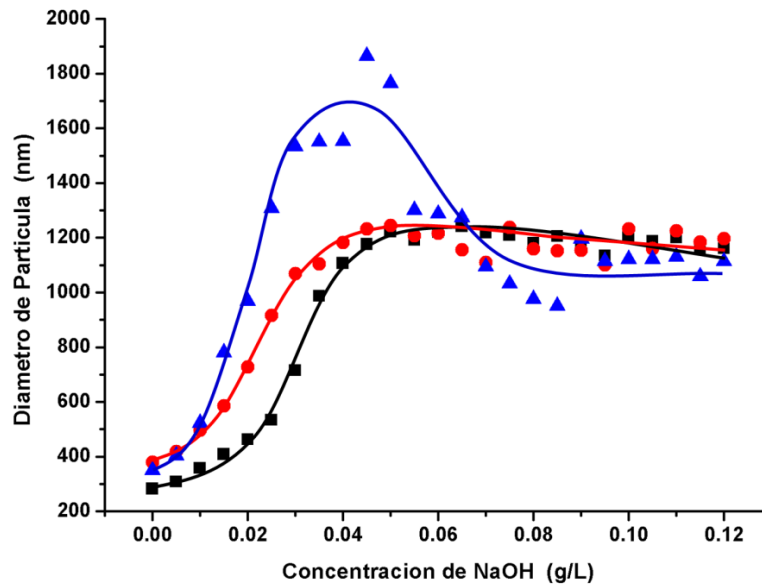


Figura 3.32 – Valores experimentales de Diámetro de partícula para el látex de 15 %p de AA titulado con NaOH a diferentes temperaturas: 25 °C (■), 50 °C (●), 70 °C (▲).

En la figura 3.33 se presenta el potencial zeta del látex con 15 %p de AA en función de la concentración de NaOH a diferentes temperaturas.

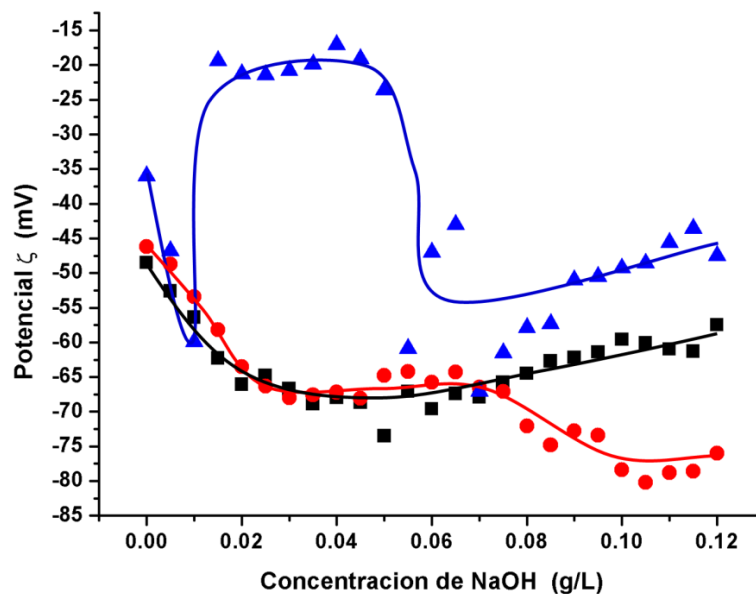


Figura 3.33 – Valores experimentales de Potencial Zeta para el látex de 15 %p de AA titulado con NaOH a diferentes temperaturas: 25 °C (■), 50 °C (●), 70 °C (▲).

Se puede observar en la figura 3.33 que el para las temperaturas de 25 y 50 °C no hay cambios significativos en la tendencia del potencial zeta, pero en el caso de la temperatura de 70 °C, los datos son completamente erráticos, debido a la desaparición de la partículas poliméricas y la formación de aglomerados, como se pudo apreciar con el diametro de partícula, el efecto que tiene la temperatura y la presencia de los iones Na^+ en el medio.

III.III.III – Caracterización por Técnicas de Microscópicas

III.III.III.I – Microscopia de Fuerza Atómica

Se utilizo la microscopia de fuerza atómica para caracterizar los látex antes y después de ser titulados con los electrólitos. En la figura 3.34 se presentan la microscopia del látex con 5 %p de AA sin titular.

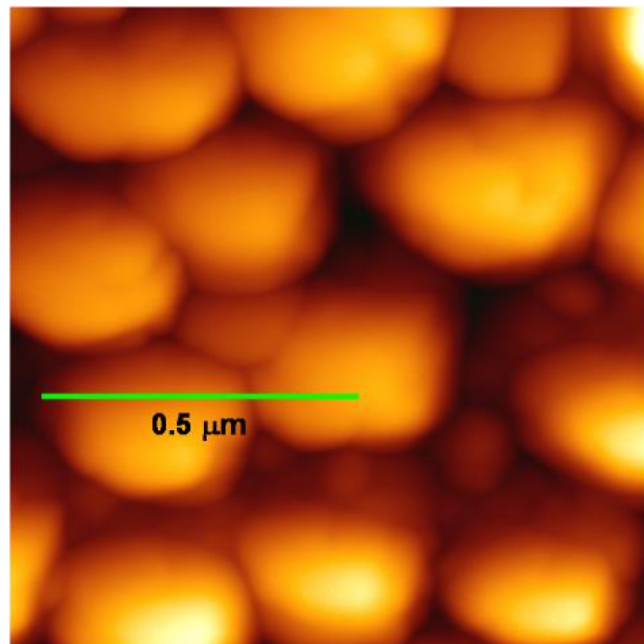


Figura 3.34 – Partículas de látex con 5 %p de AA sin titular.

Se puede observar que las partículas poliméricas tienen aproximadamente el mismo diámetro, y por debajo de los 500 nm. En la figura 3.35 se presenta el látex con 5 %p de AA con la técnica de cambio de fase. Se puede observar que en la imagen que hay zonas más oscuras que otras, esto es un indicativo que las partículas poliméricas están compuestas por más de un material, que en este caso el núcleo está compuesto por p(ABu), y la coraza por p(MME-AA).

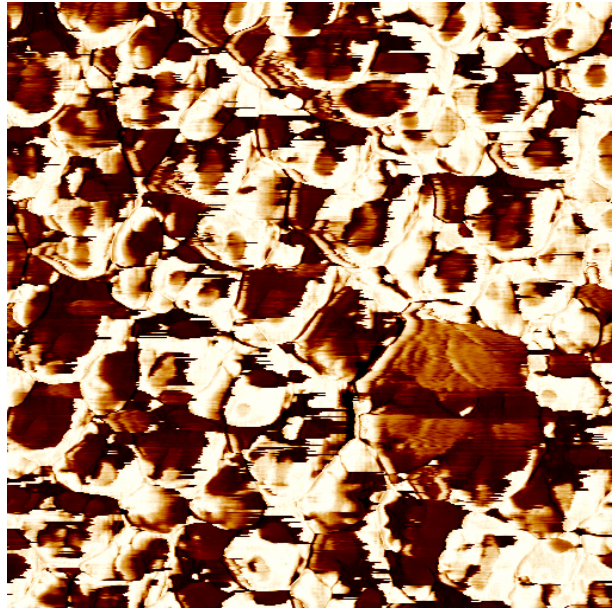


Figura 3.35 – Partículas de látex con 5 %p de AA sin titular, técnica de cambio de fase.

En la figura 3.36 se presenta las partículas de látex con 5 %p de AA titulada con NaOH. Se puede observar que el diámetro de las partículas no es uniforme y comienza a formarse agregados, esto se debe a que los grupos carboxílicos de las partículas se están hidratando.

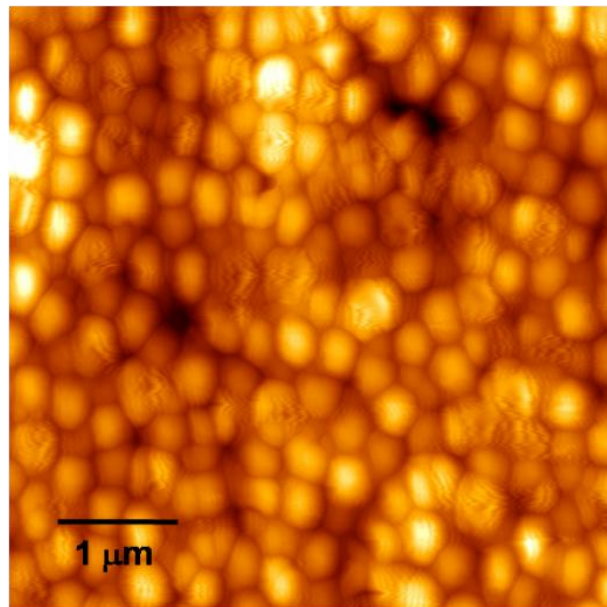


Figura 3.36 – Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con NaOH.

En la figura 3.37 se presenta las partículas de látex con 5 %p de AA titulado con KOH. Se puede observar que se han formado algunos agregados debido al desdoble que están teniendo las cadenas poliméricas, puesto que los grupos carboxílicos están completamente hidratados,

además las partículas han perdido la forma esférica que tenían antes de ser tituladas con el KOH.

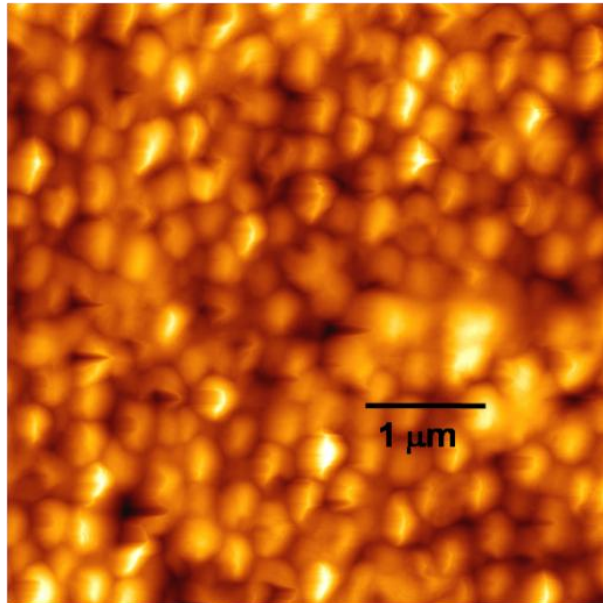


Figura 3.37 – Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con KOH.

En la figura 3.38 se presenta las partículas de látex con 5 %p de AA al ser tituladas con el NH_4OH . Se observa que las partículas han perdido la forma esférica, además que estas comienzan a formar agregados, a diferencia de las anteriores figuras, en esta se aprecia que el tamaño de las partículas es menos uniforme.

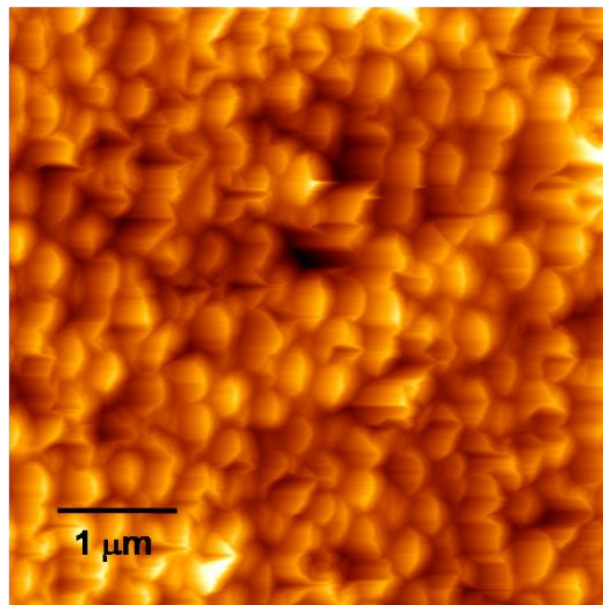


Figura 3.38 – Partículas de látex con 5 %p de AA titulado con NH_4OH .

III.III.III.II – Microscopia de Electrónica de Barrido

En la 3.39 se presenta el látex funcionalizado con 20 %p de AA sin titular.

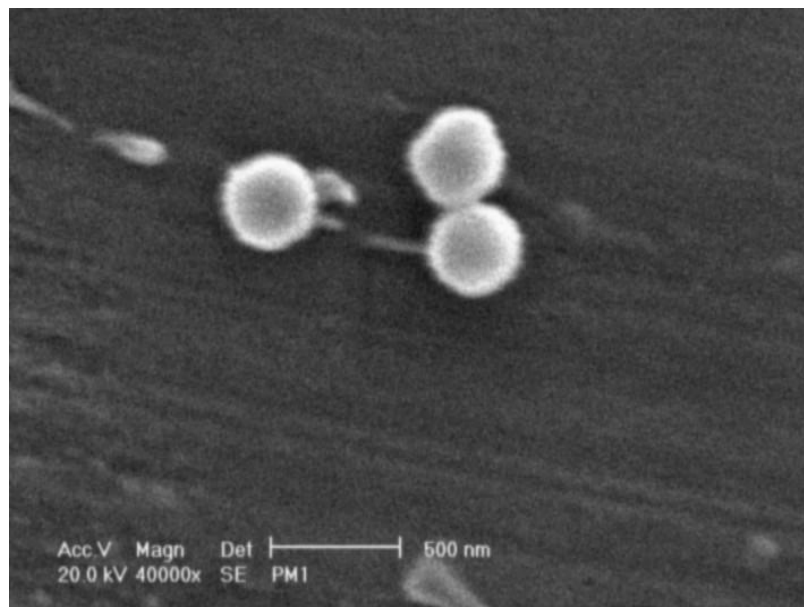


Figura 3.39 – Partículas de látex con 20 %p de AA sin titular.

Se puede observar que tiene aproximadamente el mismo diámetro, además de tener una forma esférica bien definida. También se puede ver que el diámetro de las partículas poliméricas ésta por debajo de los 500 nm lo que concuerda con el diámetro obtenido con la técnica de dispersión de luz.

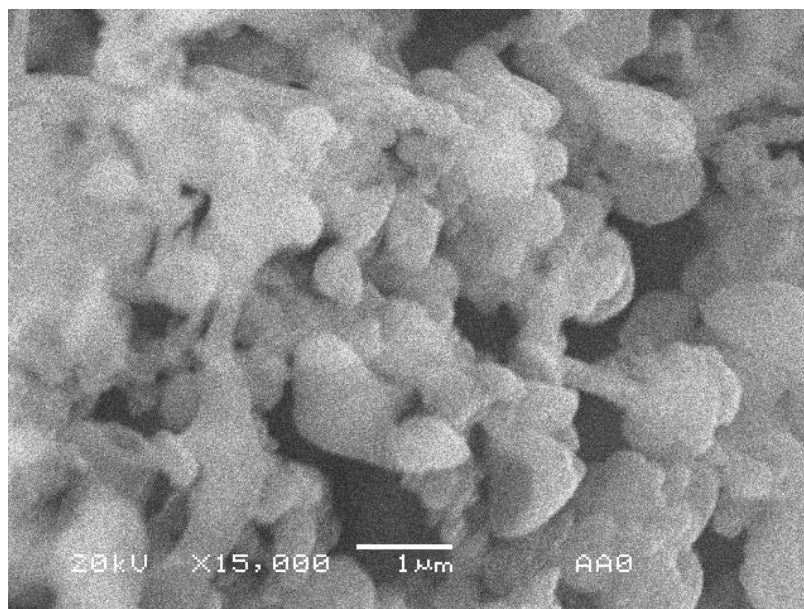


Figura 3.40 - Partículas de látex con 20 %p de AA tituladas con NaOH.



En la figura 3.40 se presenta el látex funcionalizado 20 %p de AA titulado con NaOH. Se puede apreciar la formación de aglomerados que tiene tamaños mayores a una micra. La forma esférica que tenían las partículas se ha perdido completamente, y esta imagen viene a comprobar los resultados obtenidos mediante dispersión de luz y potencial zeta, en las cuales se describió un fenómeno de desdoblamiento de las cadenas poliméricas conforme los látex se titulaban con cualquiera de los electrólitos utilizados en este estudio.



CONCLUSIONES



- 1) Se sintetizó el látex multicapa del copolímero (ABu-co-MME-co-AA) mediante polimerización en emulsión, utilizando un proceso semicontinuo, generando un gradiente de concentración de AA dentro de las partículas. Se obtuvieron partículas núcleo-coraza donde la coraza conto con tres capas.
- 2) A bajas concentraciones de grupos carboxilos (menor a 15%p. AA), el hinchamiento de las partículas poliméricas está en función de la repulsión de cargas que hay dentro de ellas.
- 3) A altas concentraciones de grupos carboxílicos (mayor a 15%p. AA) el hinchamiento de las partículas poliméricas está en función de la hidratación de dichos grupos, por penetración de agua hacia el interior de estas.
- 4) El aumento en el volumen y compresibilidad adiabática específica parcial de las partículas poliméricas se debe al reacomodo de las cadenas poliméricas al aumentar la cantidad de grupos carboxílicos en el interior de ellas y posteriormente a la hidratación que estos grupos sufren.
- 5) La disminución en el volumen y la compresibilidad adiabática específica parcial de los grupos carboxílicos a altas concentraciones de AA (mayores a 15 %p), se deben a la hidratación que éstos sufren dentro de la partícula polimérica.
- 6) El efecto de la temperatura sobre las propiedades específicas parciales no es significativo, pues solamente aumentan ligeramente el volumen específico como la compresibilidad adiabática específica.
- 7) El incremento del diámetro promedio de las partículas poliméricas está en función de la cantidad de grupos carboxílicos presentes en ellas.



- 8) El grado de hinchamiento de los látex funcionalizados está en función de la naturaleza y concentración del electrolito, siendo el ion Na^+ el que más efecto tuvo sobre el diámetro de partícula y el potencial zeta.
- 9) El látex que presenta un grado de hinchamiento mayor es el que contiene 15 %p AA, el cual al ser titulado con los tres electrólitos presentó valores de diámetro de partícula mayores que los demás látex.
- 10) La estabilidad coloidal del los látex depende de la cantidad de AA en las partículas y de la cantidad y naturaleza del electrolito con el cual este interaccionando.
- 11) Los látex con 20 y 25 %p de AA son los que presentaron mayor inestabilidad, pues a concentraciones altas, los valores de diámetro de partícula y potencial zeta se volvían erráticos, debido al desdoblamiento de las cadenas poliméricas, al grado de desaparecer las partículas y formar agregados.
- 12) A mayor temperatura los diámetros de partícula que se obtiene son mayores para un mismo electrolito y favorece el desdoblamiento de las cadenas poliméricas. En el potencial zeta el efecto se ve más claramente a 70°C , puesto que se pierde la estabilidad coloidal del las partículas poliméricas.
- 13) Las imágenes obtenidas por microscopia de fuerza atómica y la microscopia electrónica de barrido comprobaron la formación de agregados después que el látex se tituló con NaOH y KOH, esto debido al hinchamiento que sufren las partículas poliméricas al interactuar los grupos carboxílicos con los iones de los electrólitos.



BIBLIOGRAFIA

1. Robert M. Fitch, *Polymer Colloids: a comprehensive introduction*, Ed. Academic Press, 1997, pag. 1-3.
2. Kirk – Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volumen de suplemento, Ed. John Wiley & Sons, 3^o edición.
3. George Odian, *Principles of Polymerization*, Ed. Wiley-Interscience, 4^o edición, 2004.
4. Krzysztof Matyjaszewski, Thomas P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Ed. Wiley-Interscience, 2002.
5. R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Química Orgánica*, 5^o Edición, Ed. Addison Wesley Longman.
6. Gary W. Poehlein, *Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology*, 35th Annual short course, June 7 to 11, 2004, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA.
7. Peter A. Lovell, Mohamed El-Aasser, *Emulsion Polymerization and emulsion polymers*, Ed. John Wiley & Sons, 1997.
8. Andrea R. Szkurhan and Michael K. Georges, *Stable Free-Radical Emulsion Polymerization*, *Macromolecules* 2004, 37, 4776-4782.
9. Mohamed El-Aasser, *The Role of Surfactants in emulsion polymerization processes*, 35th Annual short course, June 7 to 11, 2004, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA.



10. Brian W. Brooks, *Why are Polymerization Reactors Special?*, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 1158-1162.
11. Do Ik Lee, Yohannes Chonde, *Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology*, 35th Annual short course, June 7 to 11, 2004, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA.
12. Dirk-Jan Voorn, W. Ming, Alex M. Van Herk, *Control of Charge Densities for Cationic Latex Particles*, Macromolecules 2005, 38, 3653-3662.
13. D. C. Szlag, N. J. Wolf, *Recent Advances in Ion Exchange Materials And Processes for Pollution Prevention*, Clean Products and Processes 1 (1999), 117-131, Springer-Verlag.
14. Abdelhamid Elaissari, *Colloidal Polymers: synthesis and characterization*, Ed. Marcel Dekker, primera edición, 2003.
15. Nils Greinert, Walter Richtering, *Influence of polyelectrolyte multilayer adsorption on the temperature sensitivity of poly(N-isopropylacrylamide) (PNiPAM) microgels*, Colloid Polymer Science 2004, 282, 1146-1149
16. David Cummins, Paul Wyman, Christopher J. Duxbury, Jens Thies, Cor E. Koning, Andreas Heise, *Synthesis of functional photopolymerized macroporous polyHIPEs by atom transfer Radical polymerization surface grafting*, Chemistry of Materials 2007, 19, 5285-5292.
17. J. Rubio Retama, B. Lopez-Ruiz, E. Lopez-Cabarcos, *Microstructural modifications induced by the entrapped glucose oxidase in cross-linked polyacrylamide microgels used as glucose sensors*, Biomaterials 2003, 24, 2965-2973.
18. M. Corea, M. J. García, B. Padilla, J. M. del Rió, *Thermodynamics of Fractions and Its Application to the Hydration Study of the Swelling Process in Functionalized Polymer Particles*, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 20310-20321.



19. Yoshimi Inaba, Eric S. Daniels, Mohamed S. El-Aasser, *Film Formation from Conventional and Miniemulsion Latex System Containing Dimethyl Meta-Isopropenyl Benzyl Isocyanate (TMI) – A Functional Monomer Crosslinking Agent*, Journal of Coatings Technology, Vol. 66, No. 833, Pags. 63-74, 1994.
20. T. Fonseca, P. Religio, J. M. G. Martinho, and J. P. S. Farinha, *Preparation and surface characterization of polymer nanoparticles designed for incorporation into hybrid materials*, Langmuir 2007, 23, 5727-5734
21. Pei Li, Jianjun Xu, Qun Wang, Chi Wu, *Surface Functionalization of Polymer Latex Particles: 4. Tailor-Making of Aldehyde-Functional Poly(Methyl-Styrene) Latexes in an Emulsifier-Free System*, Langmuir 2000, 16, 4141-4147.
22. Lars Vorwerg, Robert G. Gilbert, *Electrosteric Stabilization with Poly(Acrylic) Acid in Emulsion Polymerization: Effect on the Kinetics and Secondary Particle Formation*, Macromolecules 2000, 33, 6693-6703.
23. Deborah R. Stutman, Andrew Klein, Mohamed S. El-Aasser, John W. Vanderhoff, *Mechanism of Core-Shell Emulsion Polymerization*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1985, 24, 404-412.
24. Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ed. Cornell University Press, 15th edición, 1992.
25. J. Morgado, M. A. Aquino-Olivos, R. Martínez-Hernández, M. Corea, J.-P. E.-Grolier, J.M. del Río, *Thermodynamic of Multicomponent Systems at the Infinite Dilution Limit*, Biophys.Chem
26. P. M. Morse, *Vibration and Sound*, McGraw-Hill Book Company, Incorporated, segunda edición, 1948.



27. Renliang Xu, *Particle Characterization: Light Scattering Methods*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
28. Wolfgang Schärfl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Ed. Springer, 2007.
29. D. Fennell Evans, Håkan Wennerström, *The Colloidal Domain*, Ed. Wiley-VCH, second edition, 1999.
30. Linda C. Sawyer, David T. Grubb, *Polymer Microscopy*, Ed. Chapman and Hall, First edition, 1987.
31. Pier Carlo Braga, Davide Ricci, *Atomic Force Microscopy*, Ed. Humana Press Inc.
32. John A. Dean, *Lange Manual de Química*, Ed. McGraw-Hill, Tomo II ,Decimotercera Edición.
33. Chia-Fen Lee, Tai-Horng Young, Yao-Huei Huang, Wen-Yen Chiu, *Synthesis and Properties Latex with Carboxylic Acid Functional Groups for Immunological Studies*, *Polymer*, 41 (2000), 8565-8571.
34. Serguei V. Vinogradov, Tatiana K. Bronich, Alexander V. Kabanov, *Nanosized Cationic Hydrogels for Drug Delivery: Preparation, Properties and Interactions with Cells*, *Advanced Drug Delivery reviews*, 54 (2002), 135-147.
35. E. P. Pedraza, M. D. Soucek, *Effect of Functional Monomer on the Stability and Film Properties of Thermosetting Core-Shell Latexes*, *Polymer*, 46 (2005), 11174-11185.